

## Synthesis of Ethylene Bis-stearamide for Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymer

M.A. Sayyadnejad\*<sup>1</sup>, H.R. Ghaffarian<sup>1</sup>, M. Saeidi<sup>1</sup>, and S. Farajpoor<sup>2</sup>

1. Chemistry and Petrochemical Division, Research Institute of Petroleum Industry, P.O.Box: 14665-137, Tehran, Iran
2. SPEC Co., P.O.Box: 15815-3688, Tehran, Iran

Received 25 August 2009, accepted 1 March 2010

### ABSTRACT

Ethylene bis-stearamide is one of the important acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymer additives, which is used as lubricant, slip agent and mold release agent. In this research, ethylene bis-stearamide for ABS application was synthesized using stearic acid and ethylene diamine under reflux condition. Refluxing prevented ethylenediamine from evaporation and thus the initial molar ratio was maintained unchanged. The other role of refluxing was to prevent the oxidation of ethylene diamine by removal of oxygen which might have been present inside the reactor. The synthesized samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), total acid number and melting point. The total acid number of the synthesized samples in the lab, bench scale (1 kg) and pilot scale (30 kg) were 6.5, 8.7 and 8.6 mg<sub>KOH</sub>/g, respectively, and their melting points were in 141-144 °C range. It was found that total acid number values of samples are inversely proportional with reaction time. The longer the reaction time, the higher was the total acid number and sample purity. Compounding was carried out using ABS containing synthesized and reference ethylene bis-stearamide and the physical-mechanical properties of the samples were measured. The obtained results showed that, the measured properties such as melt flow index, impact resistance, softening temperature, heat deflection temperature, tensile strength and hardness for the compound prepared using synthesized ethylene bis-stearamide match very well with those of reference compound.

### Key Words

ethylenebis-stearamide,  
lubricant,  
synthesis, ABS,  
slip agent

(\*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sayyadnejadma@ripi.ir

## سنتز اتیلن بیس استئارامید ویژه پلیمر آکریلونیتریل- بوتادی ان- استیرن

محمدعلی صیادنژاد\*<sup>۱</sup>، حمید رضا غفاریان<sup>۱</sup>، محبوبه سعیدی<sup>۱</sup>، صادق فرچپور<sup>۲</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، صندوق پستی ۱۳۷-۱۴۶۶۵

۲- تهران، شرکت طراحی مهندسی و تامین قطعات و مواد شیمیایی صنایع پتروشیمی،

صندوق پستی ۳۶۸۸-۱۵۸۱۵

دریافت: ۸۸/۶/۳، پذیرش: ۸۸/۱۲/۱۰

### چکیده

اتیلن بیس استئارامید (EBS) یکی از افزودنی‌های مهم به پلیمر آکریلونیتریل-بوتادی ان-استیرن (ABS) است و به عنوان روان ساز، عامل لغزش یا رهاساز از قالب به کار می‌رود. در این پژوهش، EBS با استفاده از استئاریک اسید و اتیلن دی آمین در شرایط بازروانی طوری سنتز شد که ویژگی‌های کاربرد در پلیمر ABS را داشته باشد. بازروانی باعث شد تا اتیلن دی آمین در اثر گرما از محیط واکنش خارج نشود و در نتیجه نسبت مولی مواد اولیه در واکنش حفظ شود و نیاز به اتیلن دی آمین اضافی نباشد. اثر دیگر بازروانی، خارج کردن اکسیژن احتمالی از فضای راکتور واکنش و جلوگیری از اکسایش اتیلن دی آمین است. ساختار نمونه‌های سنتز شده با ارزیابی عدد اسیدی کل، دمای ذوب و طیف بینی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) معین شد. عدد اسیدی کل نمونه‌های سنتز شده در مقیاس آزمایشگاهی، رومیزی (۱ kg) و نیمه صنعتی (۳۰ kg) به ترتیب برابر ۶/۵، ۸/۷ و ۸/۶ mg<sub>KOH</sub>/g و دمای ذوب نمونه‌ها در محدوده ۱۴۴-۱۴۱ °C بوده است. نتایج نشان می‌دهد، عدد اسیدی کل نمونه‌ها رابطه معکوس با زمان واکنش دارد و هر چه زمان واکنش افزایش یابد، عدد اسیدی کل نمونه‌ها کاهش می‌یابد و نمونه سنتز شده خالص‌تر است. برای آزمایش کاربردی، آمیزه‌هایی با پلیمر ABS بدون مواد افزودنی، EBS تولید شده و نمونه مرجع تهیه شد و خواص فیزیکی-مکانیکی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، کمیت‌های اندازه‌گیری شده نظیر شاخص جریان مذاب، مقاومت در برابر ضربه، دمای نرمی، دمای واپیچش گرمایی، سختی و هم چنین استحکام کششی برای آمیزه تهیه شده با اتیلن بیس استئارامید تولیدی مطابقت خوبی با کمیت‌های اندازه‌گیری شده با آمیزه مرجع دارد.

### واژه‌های کلیدی

اتیلن بیس استئارامید،  
روان ساز،  
سنتز، ABS،  
عامل لغزش

## مقدمه

از اواسط دهه ۱۹۴۰، تولید پلیمر آکریلونیتریل - بوتادی ان - استیرن به منظور ساخت پلاستیک‌های ضدگلوله برای کاربرد در جنگ جهانی دوم آغاز شد [۱]. این پلیمر از اوایل دهه ۱۹۶۰ در صنایع پایین دستی برای ساخت قطعات و مصنوعات مختلف نظیر تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی [۲]، نظامی [۳]، لوازم خانگی، ساختمانی و حمل و نقل مورد استفاده قرار گرفته است [۴].

به علت نیاز روزافزون به پلیمر ABS، این پلیمر در اکثر فرایندهای پایین دستی از قبیل اکستروژن، قالب‌گیری تزریقی، دمشی، فشاری و چرخشی به کار می‌رود که عملیات قالب‌گیری تزریقی بیشترین سهم را در تهیه مصنوعات ABS دارد. پدیده چروکیدگی و ایجاد حباب‌های کوچک از نقاط ضعف عملیات قالب‌گیری تزریقی ABS است که در نقاط تماس جریان پلیمر مذاب با سطوح فلزی روی می‌دهد. این حباب‌ها به راحتی می‌ترکند و حالت حفره پیدا می‌کنند که موجب کاهش استحکام مکانیکی پلیمر می‌شوند. از طرفی، ABS تمایل زیادی به تجمع در سطوح فلزی در حالت فشرده و مذاب دارد و این تجمع موجب سوختگی و عدم انتقال گرما به کل پلیمر می‌شود. برای رفع این مشکلات از مواد افزودنی روان‌ساز استفاده می‌شود.

مهم‌ترین روان‌سازهای مورد استفاده در پلیمرها صابون‌های فلزات سنگین نظیر کلسیم یا منیزیم استئارات، اسیدهای چرب، موم‌های پارافینی، استر و آمیدهای اسیدهای چرب هستند [۵،۶]. در انتخاب سامانه روان‌ساز برای پلیمر ABS باید نکات زیر را در نظر گرفت: - وجود بخار آب و سایر مواد فرار در روان‌سازها باعث ایجاد حباب در دمای ذوب می‌شود. بنابراین، روان‌سازها باید فاقد رطوبت و مواد فرار بوده و دمای جوش آنها نباید کمتر از دمای ذوب پلیمر باشد.

- یکی از عوامل تعیین‌کننده کیفیت پلیمر ABS رنگ آن است. وجود عوامل اکسیدشونده در روان‌سازها به ویژه عوامل آمینی آزاد، به سهولت موجب تولید ان-اکسیدهای رنگین در دمای بالا و در نتیجه تغییر رنگ پلیمر می‌شوند.

- ABS پلیمری دوفازی است [۷]. بنابراین، روان‌ساز انتخابی برای آن باید قابلیت پخش یکسان در هر دو فاز رزین و الاستومر را داشته باشد تا یکنواختی بیشتری حاصل شود.

با در نظر گرفتن نکات مزبور اتیلن بیس استئارامید می‌تواند موثرترین روان‌ساز استفاده شده در پلیمر ABS باشد. حداقل دمای ذوب این موم سنتزی برای استفاده در ABS تولیدی پتروشیمی تبریز  $138^{\circ}\text{C}$  و حداکثر مقدار اسید آزاد آن معادل  $10 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  از

روان‌ساز یاد شده است.

اتیلن بیس استئارامید در آمیزه‌سازی پلیمرهای گرمانرم کاربرد فراوانی دارد و برای آسان کردن فرایند اکستروژن نیز به کار می‌رود. این موم باعث حرکت آسان، کاهش گرانشی مذاب و دمای ذوب شده و در نتیجه خواص فیزیکی پلیمر در محدوده دمایی حفظ می‌شود، تجزیه و چروکیدگی قطعات نهایی اکستروژن یا قالب‌گیری شده روی نمی‌دهد، ضمن آن که مصرف انرژی نیز کاهش می‌یابد. این روان‌ساز با عمل روی سطح قالب یا اکستروژر، موجب آسانی خروج رشته‌های پلیمر از سوراخ‌های سامانه تزریق می‌شود. این امر باعث حفظ جلای پلیمر به دلیل جلوگیری از خراشیدگی سطحی می‌شود که روی خواص محصول اثرگذار است.

از اتیلن بیس استئارامید می‌توان در مستریج به عنوان رها‌ساز قالب، عامل ضدکلوخه، عامل لغزش، اصلاح‌کننده دمای ذوب، پراکنده‌ساز مواد شیمیایی و رنگ‌دانه‌های افزودنی نیز استفاده کرد. این موم سنتزی به عنوان روان‌ساز داخلی یا خارجی می‌تواند در تمام عملیات پایین دستی مانند اکستروژن، پرس، آسیاب، قالب‌گیری بادی و تزریقی به کار گرفته شود. اتیلن بیس استئارامید نه تنها در آسان کردن عملیات فراورش پایین دستی پلیمر ABS بلکه در فراورش پلاستیک‌های پلی‌استیرن، پلی‌وینیل کلرید (PVC)، رزین‌های گرمانرم نظیر ملامین، پلی‌یورتان‌ها، پلی‌آمیدها، پلی‌اولفین‌ها و نیز به عنوان روان‌ساز و عامل کنترل‌کننده عملیات در صنایع فلزکاری نیز به کار می‌رود [۸-۱۱].

این موم سنتزی در برابر اکسیژن هوا و نور فرابنفش مقاوم است و به دلیل قطبیت نسبی گروه آمیدی، قابلیت جذب و پخش شونده‌گی در اکثر پلیمرهای گفته شده را دارد. درجه خلوص، محدوده دمای ذوب، عدم وجود عوامل آمینی آزاد و همچنین عدم وجود اسید آزاد بیشتر از  $10 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  در EBS از جمله ویژگی‌های این روان‌ساز برای استفاده از آن در پلیمر ABS است که به طور مستقیم روی کیفیت و قیمت محصول اثر می‌گذارد.

اگرچه روش‌های مختلفی برای سنتز آمیدها از جمله واکنش اسیدها، آسیل کلریدها، استرها و انیدرید اسیدهای آلی با آمین‌ها وجود دارد [۱۵-۱۰]، اما روشی باید انتخاب شود که ضمن ساده بودن فرایند، صنعتی شدن روش با درجه خلوص زیاد محصول نیز امکان‌پذیر باشد.

به عنوان مثال، در واکنش آسیل کلرید با آمین،  $1 \text{ mol}$  آمین به شکل نمک از واکنش خارج می‌شود که نه تنها به عملیات جداسازی و خالص‌سازی محصول امید نیاز دارد، بلکه بازیافت آمین از این نمک به منظور استفاده مجدد در واکنش، فرایندی اضافی و هزینه‌بر

به دورسنج، هم زن، سامانه کنترل دما و نمایش گر فشار برای انجام واکنش های زیر فشار استفاده شده است.

## روش ها

### سنتز

در یک بالن شیشه ای چهاردهانه مجهز به هم زن مکانیکی، چگالنده، دماسنج و قیف افزاینده آمین مقدار  $89/40 \text{ g}$  ( $0/3 \text{ mol}$ ) استتاریک اسید ریخته شد. پس از ذوب اسید، دمای مذاب تا  $110-100^\circ\text{C}$  افزایش داده و سرعت هم زن روی  $150 \text{ rpm}$  تنظیم شد. چگالنده به وسیله سیرکولاتور با مایع گردشی اتیلن گلیکول سرد شد تا بخارهای احتمالی آمین بازروانی شده و به مذاب واکنش برگردانده شود.

$10/5 \text{ mL}$  ( $0/15 \text{ mol}$ ) اتیلن دی آمین به آهستگی به اسید افزوده شد. گرمازا بودن واکنش باعث شد تا دما به  $135-130^\circ\text{C}$  افزایش یابد. در این مرحله از واکنش، نمک اتیلن دی آمونیوم دی استتارات تشکیل می شود که با کف کردن مخلوط واکنش همراه است. برای ادامه واکنش، دما به  $160^\circ\text{C}$  رسانده شد.

کاهش کف و ایجاد عمل بازروانی آب در چگالنده نشان دهنده پیش رفت واکنش به سمت تشکیل اتیلن بیس استتارامید است. پس از پایان واکنش، از نمونه در خلاء آب گیری شد. برای دست یابی به محصول با کیفیت بهتر، زمان انجام واکنش  $11 \text{ h}$  در نظر گرفته شد. ساختار نمونه های سنتز شده با روش طیف بینی زیرقرمز تبدیل فوریه و ارزیابی عدد اسیدی کل و دمای ذوب معین شد.

با استفاده از داده های به دست آمده و تکرارپذیری آنها در مقیاس آزمایشگاهی، نمونه در مقیاس رومیزی به مقدار  $1 \text{ kg}$

است. آزاد شدن کلریدریک اسید در این روش نیز مشکلات خوردگی را در سامانه تولید به وجود می آورد. به طور طبیعی، برای سنتز آمیدها از واکنش اسیدهای کربوکسیلیک و آمین ها استفاده می شود [15].

صنعتی شدن فرایند تولید و دست یابی به محصولی با درجه خلوص زیاد با روش های گفته شده پیچیده است و نیاز به عملیات اضافی نظیر جداسازی و تخلیص محصول دارد.

در این پژوهش، سنتز اتیلن بیس استتارامید با استفاده از استتاریک اسید و اتیلن دی آمین در شرایط بازروانی انجام شد. فرایند انتخاب شده طوری طراحی شد که افزون بر قابلیت صنعتی شدن، ساده و اقتصادی بودن آن، محصول به دست آمده بدون نیاز به خلص سازی با درجه خلوص زیاد و ویژگی های یک روان ساز مناسب برای پلیمر مهندسی ABS باشد.

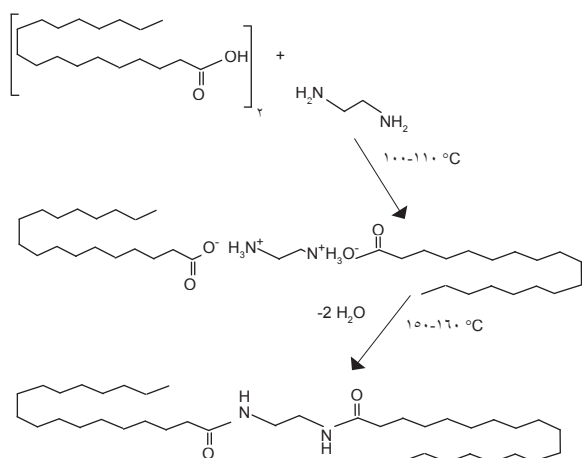
## تجربی

### مواد

در این پژوهش، برای سنتز EBS از استتاریک اسید محصول شرکت Eadoner با درجه خلوص 99 درصد و اتیلن دی آمین (EDA) محصول شرکت BASF با درجه خلوص 98 درصد استفاده شد. برای ارزیابی EBS سنتز شده از پلیمر ABS نوع SD-150 محصول پتروشیمی تبریز بدون روان ساز و هم چنین EBS با دمای ذوب  $146/5-138^\circ\text{C}$  به عنوان مرجع و منیزیم استتارات، محصول شرکت Kao، نیز استفاده شد.

### دستگاه ها

از طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل IFS 88 ساخت شرکت Bruker آلمان برای شناسایی نمونه های سنتز شده، دستگاه اندازه گیری دمای ذوب مدل SMP3 شرکت Stewart Scientific انگلیس، سختی سنج ساخت شرکت Zwick/Roell آلمان، دستگاه اندازه گیری دمای واپیچش گرمایی، دستگاه های اندازه گیری دمای نرمی و تعیین شاخص جریان مذاب پلیمر مدل 8841/048 ساخت شرکت Ceast ایتالیا، دستگاه تعیین مقاومت در برابر ضربه به روش ایزود از شرکت Frank آلمان، دستگاه آمیزه ساز مدل PL200 ساخت شرکت Plasticorder، دستگاه اندازه گیری گرانیروی مدل DV-III ساخت شرکت Brookfield آمریکا برای اندازه گیری گرانیروی مراحل مختلف واکنش و هم چنین راکتور از جنس فولاد زنگ نزن  $600 \text{ mL}$  مدل 4842 ساخت شرکت Paar آمریکا مجهز



طرح ۱- مراحل سنتز اتیلن بیس استتارامید از واکنش استتاریک اسید با اتیلن دی آمین.

جدول ۲- مشخصات اتیلن بیس استنارامید سنتز شده در مقیاس آزمایشگاهی، رومیزی و نیمه صنعتی.

| مقیاس سنتز  | زمان (h) | فشار (psi) | عدد اسیدی کل (mg KOH/g) | دمای ذوب (°C) |
|-------------|----------|------------|-------------------------|---------------|
| آزمایشگاهی* | ۳        | ۱۱۵        | ۲۴/۲                    | ۱۲۹-۱۳۳       |
| آزمایشگاهی  | ۱۱       | محیط       | ۶/۵                     | ۱۴۱/۵-۱۴۴     |
| رومیزی      | ۱۱       | محیط       | ۸/۷                     | ۱۴۲/۵-۱۴۴     |
| نیمه صنعتی  | ۱۱       | محیط       | ۸/۶                     | ۱۴۱/۵-۱۴۳/۵   |

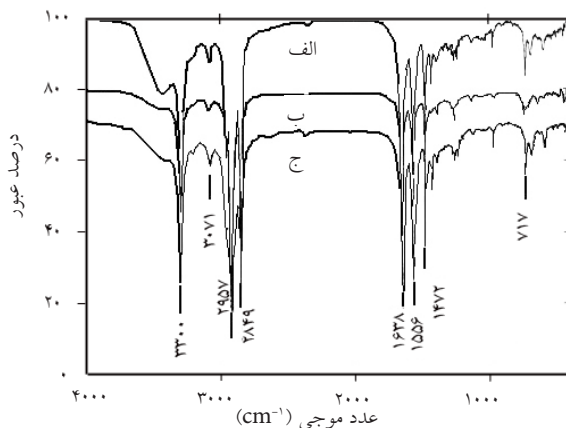
\* زیر فشار

استنارامید و رسیدن به محصول نهایی مورد نظر برای کاربرد در پلیمر ABS هستند. عدد اسیدی کل و دمای ذوب نمونه هایی که در زمان های مختلف از راکتور واکنش در مقیاس آزمایشگاهی نمونه برداری شده اند در جدول ۱ آمده است.

همان طور که در این جدول مشخص است، دمای ذوب نمونه ۱ در محدوده ۱۳۶-۱۲۸°C قرار دارد که می تواند دلیل بر وجود ناخالصی هایی نظیر نمک اتیلن دی آمونیوم دی استنارات، مونوآمید یا استناریک اسید در محصول باشد. به عبارت دیگر، مدت زمان ۳ h برای تشکیل EBS کافی نیست.

اصولاً واکنش آمین ها با اسیدهای آلی کند بوده و پس از تشکیل نمک اسید و با اعمال گرما، عمل آب گیری شروع شده و آمید مربوط تشکیل می شود. طبق جدول ۱ برای ساخت EBS با عدد اسیدی کمتر از ۱۰ mg KOH/g حداقل زمان لازم برای انجام واکنش ۹ h است. هرچه زمان واکنش افزایش یابد، واکنش به سمت محصول دی آمید پیش رفته و عدد اسیدی کل کاهش می یابد.

برای کاهش زمان سنتز EBS، واکنش در مقیاس آزمایشگاهی در راکتور Paar زیر فشار نیتروژن به مقدار ۱۱۵ psi و مدت



شکل ۱- طیف FTIR نمونه هادر مقیاس های مختلف: (الف) آزمایشگاهی، (ب) رومیزی و (ج) نیمه صنعتی.

سنتز و عوامل اثرگذار روی شرایط واکنش بهینه شد. سپس، اتیلن بیس استنارامید در شرایط بازروانی در مقیاس نیمه صنعتی (۳۰ kg) به مقدار ۱۵۰ kg تهیه و آزمایش کاربردی روی آن انجام شد.

## نتایج و بحث

در این پژوهش، اتیلن بیس استنارامید از واکنش استناریک اسید و اتیلن دی آمین در شرایط بازروانی در مقیاس آزمایشگاهی، رومیزی و نیمه صنعتی تهیه شد. مراحل سنتز به طور خلاصه در طرح ۱ نشان داده شده است. همان طور که در این طرح مشخص است، در اثر واکنش استناریک اسید با EDA ابتدا نمک اتیلن دی آمونیوم دی استنارات تشکیل شده و سپس با افزایش دما تا ۱۶۰°C و عمل آب گیری از نمک، EBS حاصل می شود. وجود نمک اتیلن دی آمونیوم دی استنارات باعث ایجاد کف در محلول می شود. با تبدیل این نمک به EBS به تدریج مقدار کف کاهش یافته و در نهایت محو می شود. واکنش در شرایط بازروانی ادامه یافته و محصول EBS به دست می آید. بازروانی دو نقش مهم را ایفا می کند. اول این که باعث می شود تا اتیلن دی آمین در اثر گرما از محیط واکنش خارج نشود و نسبت مولی مواد حفظ شود که در نتیجه واکنش نیاز به آمین اضافه نداشته باشد. اثر دوم بازروانی آن است که بخارهای موجود در فضای راکتور، اکسیژن احتمالی را از محیط واکنش خارج کرده و باعث جلوگیری از اکسایش آمین موجود در محوطه واکنش می شود.

قابل ذکر است، اتیلن دی آمین در اثر اکسایش تغییر رنگ داده و باعث کدر شدن محصول نهایی اتیلن بیس استنارامید و در نتیجه منجر به تغییر رنگ نامطلوب پلیمر ABS می شود. عدد اسیدی کل و دمای ذوب دو پارامتر مهم در کنترل واکنش تهیه اتیلن بیس

جدول ۱- عدد اسیدی کل و دمای ذوب نمونه ها در زمان مختلف نمونه برداری از راکتور واکنش.

| شماره نمونه | زمان نمونه برداری (h) | عدد اسیدی کل (mg KOH/g) | دمای ذوب (°C) |
|-------------|-----------------------|-------------------------|---------------|
| ۱           | ۳                     | ۱۸/۳                    | ۱۲۸-۱۳۶       |
| ۲           | ۶                     | ۱۲/۲                    | ۱۴۱-۱۴۳       |
| ۳           | ۸                     | ۱۰/۳                    | ۱۴۱-۱۴۳       |
| ۴           | ۹                     | ۹/۰                     | ۱۴۱-۱۴۳       |
| ۵           | ۱۰                    | ۸/۰                     | ۱۴۱-۱۴۳       |
| ۶           | ۱۱                    | ۶/۵                     | ۱۴۱/۵-۱۴۴     |

جدول ۳- فرمول بندی آمیزه‌ها با استفاده از نمونه EBS مرجع و EBS سنتز شده.

| نمونه   | ABS بدون مواد افزودنی (%) | EBS مرجع (%) | EBS سنتز شده (%) | منیزیم استئارات (%) |
|---------|---------------------------|--------------|------------------|---------------------|
| آمیزه ۱ | ۹۹/۲                      | -            | ۰/۴              | ۰/۴                 |
| آمیزه ۲ | ۹۹/۲                      | ۰/۴          | -                | ۰/۴                 |

زمان ۴h انجام شد. در جدول ۲ مشخصات فیزیکی محصول به دست آمده زیر فشار و نیز مشخصات محصول نهایی در مقیاس آزمایشگاهی، رومیزی و نیمه صنعتی در شرایط بازروانی آمده است.

مقایسه زمان واکنش و عدد اسیدی کل نمونه ۱ در جدول ۱ (۱۸/۳ mg<sub>KOH</sub>/g) با نمونه سنتز شده زیر فشار از جدول ۲ (۲۴/۲ mg<sub>KOH</sub>/g) نشان می‌دهد، واکنش زیر فشار به علت بسته بودن سامانه و عدم انجام بازروانی برای سنتز EBS مناسب نیست. دمای ذوب نمونه در محدوده ۱۲۹-۱۳۳°C دلیل بر کامل نشدن واکنش و وجود ناخالصی‌ها در محصول است.

شکل ۱ به ترتیب طیف FTIR نمونه سنتز شده در مقیاس آزمایشگاهی، رومیزی و نیمه صنعتی را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی در نواحی ۳۲۹۶ و ۱۵۵۶ cm<sup>-1</sup> هر سه طیف به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی پیوند نیتروژن-هیدروژن (N-H) و نوار جذبی در ناحیه ۳۰۷۱ cm<sup>-1</sup> مربوط به بالاتر ارتعاشات خمشی پیوند N-H در آمیدهای نوع دوم است. نوار جذبی در ناحیه ۱۶۳۸ cm<sup>-1</sup> نشان دهنده ارتعاشات کششی پیوند کربن-اکسیژن (C=O) گروه آمیدی است.

نوار جذبی در ناحیه ۲۹۵۴ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی کربن-هیدروژن گروه متیل و نوارهای جذبی در نواحی ۲۹۱۷ و ۲۸۴۹ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن کربن-

هیدروژن در گروه متیلن است.

مطابقت طیف‌های زیرقرمز نمونه‌های سنتز شده در مقیاس رومیزی و نیمه صنعتی با طیف نمونه سنتز شده در مقیاس آزمایشگاهی نشان می‌دهد، فرایند طراحی شده برای سنتز اتیلن بیس استئارامید در مقیاس‌های بیشتر از مقیاس آزمایشگاهی نیز تکرارپذیر است.

### آمیزه‌سازی و آزمایش کاربردی

آزمایش کاربردی و آمیزه‌سازی در یکی از خطوط واحد صنعتی تولید ABS مجتمع پتروشیمی تبریز انجام و تأیید شد. اتیلن بیس استئارامید و منیزیم استئارات به کمک قیف، طبق فرمول بندی مورد استفاده در مجتمع به دستگاه آمیزه‌ساز حاوی ABS وارد و به مدت ۱۰ تا ۲۰ min مخلوط شدند.

مخلوط پس از ذوب در اکسترودر در دمای ۱۸۰-۲۲۰°C به شکل الیاف از سامانه تزریق خارج شده و پس از سرد شدن در حوضچه آب خنک، به وسیله دستگاه به دانه‌هایی با قطر چند میلی‌متر تبدیل می‌شوند. عملیات آمیزه‌سازی برای نمونه EBS تولید شده در مقیاس نیمه صنعتی و مرجع در دو خط موازی در شرایط یکسان انجام شد. جدول ۳ فرمول بندی آمیزه‌های تهیه شده با EBS مرجع و سنتز شده را نشان می‌دهد.

روی آمیزه‌های تهیه شده از مون‌های فیزیکی-مکانیکی شامل اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب [۱۶]، مقاومت در برابر ضربه [۱۷]، دمای نرمی [۱۸]، دمای واپیچش گرمایی [۱۹]، استحکام کششی [۲۰] و هم‌چنین سختی [۲۱] به عمل آمد. نتایج این آزمون‌ها در جدول ۴ آمده است.

نتایج این جدول نشان می‌دهد، کمیت‌های اندازه‌گیری شده برای آمیزه ساخته شده با EBS تولیدی و مرجع مطابقت خوبی با یک دیگر دارند. شاخص زردی روی ورقه‌های تهیه شده از آمیزه‌های مزبور بر اساس ارزیابی کیفی به طور چشمی انجام و تأیید شد. در ضمن، طی انجام فرایند آمیزه‌سازی، فشار سامانه تزریق در حد قابل

جدول ۴- نتایج آزمون‌های فیزیکی-مکانیکی انجام شده روی آمیزه‌ها.

| روش استاندارد | آمیزه ۲ | آمیزه ۱ | آزمون   |
|---------------|---------|---------|---|
| ASTM 1238     | ۲/۲۰    | ۲/۱۶    | شاخص جریان مذاب (g/۱۰ min)                    |
| ASTM D256     | ۵۸/۵    | ۵۱/۱    | مقاومت در برابر ضربه الف (kJ/m <sup>۲</sup> ) |
| ASTM 1525     | ۱۰۰/۹   | ۹۹/۶    | دمای نرمی ب (°C)                              |
| ASTM D648     | ۸۷/۳    | ۸۱/۲    | دمای واپیچش گرمایی (°C)                       |
| ASTM 2240     | ۱۰۲     | ۹۸      | سختی (Shore D)                                |
| ASTM D638     | ۴۳۳     | ۴۳۱     | استحکام کششی (kg/cm <sup>۲</sup> )            |

(الف) بدون شکاف در شرایط ۲۰۰°C و ۵ kg<sub>f</sub> و (ب) میانگین ۵ اندازه‌گیری است.

قبول بوده است.

عدد اسیدی کل و دمای ذوب دو پارامتر مهم در کنترل واکنش سنتز EBS هستند. برای ساخت EBS با مشخصات مورد نظر برای پلیمر ABS حداقل زمان لازم برای واکنش ۹ h است. با افزایش زمان واکنش، عدد اسیدی کاهش و محدوده دمای ذوب افزایش یافته و محصول با کیفیت بهتر به دست می آید. به طوری که عدد اسیدی نمونه سنتز شده در مقیاس آزمایشگاهی پس از مدت زمان ۳ h و ۱۱ h به ترتیب ۱۸/۳ و ۶/۵ mg<sub>KOH</sub>/g و دمای ذوب به ترتیب در محدوده ۱۳۶-۱۲۸ °C و ۱۴۴-۱۴۱/۵ °C بوده است.

عدد اسیدی کل، محدوده دمای ذوب و هم چنین نتایج آزمون‌های فیزیکی - مکانیکی انجام شده روی آمیزه‌های ساخته شده با EBS تولید شده و مرجع دلیلی بر تأیید روش طراحی شده برای ساخت اتیلن بیس استئارامید ویژه پلیمر آکریلونیتریل - استیرن - بوتادی ان است. دست یابی به دانش فنی بومی ساخت EBS از دیگر دستاوردهای این طرح است.

## نتیجه گیری

برای دست یابی به درجه خلوص زیاد محصول ویژه پلیمر ABS سامانه واکنش طوری طراحی شد که نیازی به خالص سازی محصول نبوده و با عمل بازروانی مقدار ناخالصی‌ها کاهش می یابد. بازروانی از ورود اکسیژن به محوطه واکنش ممانعت به عمل می آورد و از اکسایش اتیلن دی آمین به ان - اکسیدها که رنگی بوده و باعث عدم کیفیت محصول می شوند، جلوگیری می کند. نقش دیگر بازروانی جلوگیری از خروج EDA از راکتور واکنش است، در نتیجه واکنش به طور استوکیومتری انجام می شود و مقدار ناخالصی‌هایی نظیر مونوآمید به حداقل می رسد.

## مراجع

1. Wilks E.S., *Industrial Polymers Handbook Products, Process, Applications*, Wiley-VCH, New York, **2**, 816-864, 2001.
2. Arnold J.C., Alston S., and Holder A., Void Formation due to Gas Evolution During the Recycling of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS) from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 693-700, 2009.
3. Singh R.P., Das C.K., and Mustafi S.K., *Polymer Blends and Alloys: An Overview*, 1st ed., Asian Books Private, New Delhi, 179-189, 2002.
4. Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., and Menges G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, **1**, 388-426, 1985.
5. Gaudin K., Ho-Sung H., Bleton J., Joseph-Charles J., Dallet P., Puig P., and Dubost J.P., Determination of N,N'-Ethylene Bisstearamide Additive in Polymer by Normal Phase Liquid Chromatography with Evaporative Light Scattering Detection, *Polym. J. Chromatogr., Part A*, **1167**, 27-34, 2007.
6. Wang F.C.Y. and Buzanowski W.C., Polymer Additive Analysis by Pyrolysis-Gas Chromatography: III. Lubricants, *J. Chromatogr., Part A*, **891**, 313-324, 2000.
7. Hu K.H., Kao C.S., and Duh Y.S., Studies on the Runaway Reaction of ABS Polymerization Process, *J. Hazard. Mater.*, **159**, 25-34, 2008.
8. Lyu S., Grailer T., Belu A., Schley J., Bartlett T., Hobot C., Sparer R., and Untereker D., Nano-adsorbents Control Surface Properties of Polyurethane, *Polymer*, **48**, 6049-6055, 2007.
9. Poskrebyshev G.A., Baum M.M., Moss J.A., and Apelian D., Catalytic Effect of Fe/C Powder on the Formation of Gas-Phase Products of Vacuum Pyrolysis of N,N'-Ethylene Bisstearamide, *Appl. Catal., Part A: General*, **327**, 52-65, 2007.
10. Bermudez M.D., Carrion F.J., and Rodrigues J.A., Influence of Milling Conditions on the Wear Resistance of Mechanically Alloyed Aluminum, *Wear*, **258**, 906-914, 2005.
11. Yang X., Guo S., and Akhtar F., Lubrication Effectiveness of Composite Lubricants During P/M Electrostatic Die Wall Lubrication and Warm Compaction, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, **13**, 528-531, 2006.

12. Norman O.V., Manufacture of Fatty Acid Amide, *US Pat.*, 3,244,734, 1966.
13. Speranza G.P. and Su W.Y., Fatty Amides Prepared by Reacting Dicarboxylic Acids, Polyoxyalkylene Amine Bottoms Products and Fatty Acids of Esters Thereof, *US Pat.*, 5,139,706, 1992.
14. Bailey III B.R. and Richmond G.M., Method of Preparing Low Color Fatty Amides, *US Pat.*, 4,897,492, 1990.
15. Srivastava R.M., Neves Filho R.A.W., Da Silva C.A., and Bortoluzzi A.J., First Ultrasound-mediated One-Pot Synthesis of N-substituted Amides, *Ultrasound. Sonochem.*, **16**, 737-742, 2009.
16. Standard Test Method for Melt Flow Rate of Thermoplastics by Extrusion, Annual Book of ASTM Standard, **08.01**, D1238-01, 2002.
17. Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, Annual Book of ASTM Standard, **08.01**, D-256, 2002.
18. Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics, Annual Book of ASTM Standard, **08.01**, D-1525, 2002.
19. Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics under Flexural Load in the Edgewise Position, Annual Book of ASTM Standard, **08.01**, D-648-01, 2002.
20. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic, Annual Book of ASTM Standard, **08.01**, D-638-01, 2002.
21. Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness, Annual Book of ASTM Standard, **08.02**, D-2240-86, 1991.