

سنتز و شناسایی تترابرموئیس فنول A

Preparation and Characterization of Tetrabromobisphenol A

فرشید ضیایی، اعظم رحیمی، سلوی فرهنگزاده

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۳۹۱۶

دریافت: ۷۸/۸/۱۲، پذیرش: ۷۸/۹/۳۰

چکیده

تترابرموئیس فنول A به عنوان بازدارنده اشتعال در تهیه پلی کربناتهای مقاوم در برابر شعله به همراه بیس فنول A در واکنش پلیمرشدن شرکت می‌کند. در این پژوهش از ماده اولیه بیس فنول A که طی اجرای طرح ملی تهیه نیمه صنعتی بیس فنول A از مواد اولیه صنعتی سنتز شده است، استفاده گردید. تترابرموئیس فنول A از افزایش تدریجی برم به محلول بیس فنول A در اتانول طبق یک برنامه دمایی بین دماهای C ۲۵ تا C ۸۴ تهیه شد. محصول پس از سرد شدن مخلوط جداسازی، شستشو و خشک شد. برای خالص سازی محصول از بین روشهای موجود، تبلور مجدد بکار گرفته شد که بیشترین کارایی را داشت. در مرحله بعد، از بلورهای محصول گرمانگاشت DSC تهیه شد که نتایج، تک جزئی بودن محصول با دمای ذوب C ۱۸۲ را تایید کرد. نتایج طیف سنجیهای IR و NMR و روش EDXA نیز مؤید خلوص محصول بود.

واژه‌های کلیدی: تترابرموئیس فنول A، تهیه، شناسایی، برم، بازدارنده اشتعال

Key Words: tetrabromobisphenol A, preparation, characterization, bromine, flame retardant

مقدمه

شکل گرمایی نسبتاً بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. انواع زیادی از کوپلیمرهای پلی کربنات‌ها بر اساس دی فنولهای دیگر تهیه شده‌اند تا خواص هوموپلیمرها را بهبود بخشند. در بین آنها BA-co-PC هالوزن دار، که خواص مقاومت در برابر اشتعال بهتر و دماهای انتقال شیشه‌ای (T_g) بالاتری دارند بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در نتیجه، امکان تهیه پلی کربناتهای بیس فنول A - تترابرموئیس فنول از راههای گوناگون بر اساس فرایند سطح مشترک استاندارد BAPC از اهمیت تکنولوژیکی قابل توجهی برخوردار است [۳، ۴]. مشتقات تترابرموئیس فنول A در پلی کربناتهای آروماتیک، که از پلاستیکهای مهندسی بر مصرف‌اند، در کاربردهای گوناگون به علت پایداری گرمایی و شیمیایی مناسب نیز کاربرد یافته است [۵].

این مشتقات در تهیه پلی سولفوناتها و پلی فسفاتها که به علت خصوصیات بازدارندگی اشتعال و کاربردهایشان به عنوان پلاستیکهای

اهمیت ترکیبات بیس فنول از اواخر دهه ۱۹۳۰ با رشد صنایع پلیمر پیوسته مورد توجه واقع شده است. این مواد به عنوان واسطه در تهیه گرمانرها و گرماستحهای مرغوب و مواد اولیه مصرفی در لاستیکها، پلاستیکها و روغنهای بکار می‌رود.

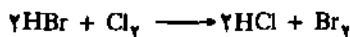
تترابرموئیس فنول A (TBBPA) برای نخستین بار در سال ۱۹۶۲ توسط هنیس [۱] سنتز و معرفی شد. این ماده مهمترین ترکیب در مجموعه بیس فنولهای هالوزن دار است و در ترکیبات پلیمرها به عنوان ماده پایدار کننده گرمایی و بازدارنده اشتعال استفاده می‌شود. ولی بیشترین استفاده آن در پلی کربناتها و رزینهای اپوکسی است.

بیس فنول A پلی کربناتها (BAPC) از گرمانرهای مهندسی به مصرف اند که به دلیل شفافیت نوری، چقرمگی زیاد و دمای تخریب

جدول ۱ - روشهای مختلف تولید صنعتی TBBPA.

نام تولید کننده	زمان واکنش (h)	دمای واکنش (°C)	حلال	واکنشگرها
Chemische Fabrik Kalk	۳-۵	۱۵-۲۵	استیک اسید	بیس فنول A، برم و کلر
Dow Chemical Company	۶-۷	۳۹-۴۲	متانول	بیس فنول A، برم
Chemische Fabrik Kalk	۷۲ ساعت در دمای معمولی	۲۵ و ۸۰	بنزن و آب	بیس فنول A، برم
Dow Chemical Company	گزارش نشده است	۲۳-۲۵	پس از واکنش آب و متانول اضافه می شود	بیس فنول A، برم
Dow Chemical Company	۱-۱/۲ در ۲۵°C و ۱/۲ در ۸۳°C	۲۵ و ۸۳	اتیل الکل و آب	بیس فنول A، برم
Dow Chemical Company	۳۵۲	۵۰-۵۶	۲- اتوکسی اتانول	بیس فنول A، برم
Lunevals Products Limited	گزارش نشده است	۲۵ تا ۱۰ و ۸۵ تا ۸۰	اتیل الکل و آب	بیس فنول A، برم و کلر

استفاده شد. در کلیه روشهای صنعتی تهیه ترابرمویس فنول A از مواد اولیه بیس فنول A و برم مایع استفاده می شود، ولی فرایندهای سنتز و خالص سازی آن با هم متفاوت است. افزون بر این، تفاوتی از نظر نوع واکنش و نوع حلال یا حلالهای مورد استفاده نیز وجود دارد. به علت گران بودن برم، معمولاً گاز کلر را به صورت حباب وارد سیستم کرده و گاز HCl حاصل را جمع آوری می کنند:



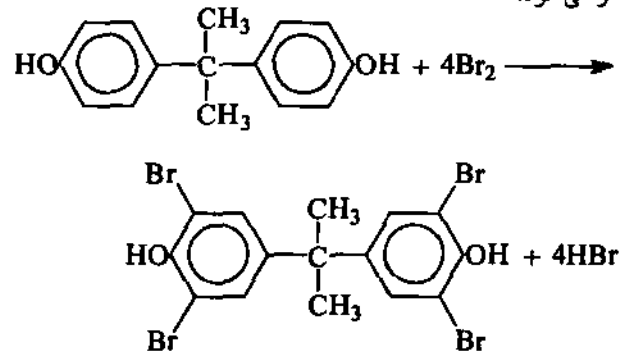
طرح راکتور مورد استفاده تهیه صنعتی ترابرمویس فنول A در شکل ۱ نشان داده شده است. در این طرح بیس فنول A به کمک یک خوراک دهنده، که بر مبنای وزن کار می کند، وارد راکتور می شود. اتانول یا حلالهای دیگر نیز برای وجود آوردن فاز مایع پس از ورود بیس فنول A به سیستم تزریق می شود. آن گاه، برم به وسیله پمپ پیمانه ای به صورت تدریجی طی زمان واکنش وارد راکتور می شود. راکتور ژاکت دار و مجهز به همزن بوده و در زیر آن محلی برای ورود حبابهای گاز کلر تعبیه شده است. گاز کلر از ابتدای واکنش از محلی ویژه در پایین راکتور وارد فاز مایع می شود و تا لحظه ای که دما به حد بالایی خود نرسیده است قطع نمی شود.

پس از قطع شدن گاز کلر، گاز نیتروژن وارد راکتور شده تا HBr، HCl باقیمانده، اتیل برمید و اتیل کلرید موجود در سیستم را با خود به خارج از راکتور حمل کند. سپس، عملیات جداسازی و تخلیص انجام می گیرد. پس از انجام واکنش در راکتور، مخلوط سرد و تخلیه می شد. از نکات مهم در سنتز ترابرمویس فنول A برنامه دمایی خاص،

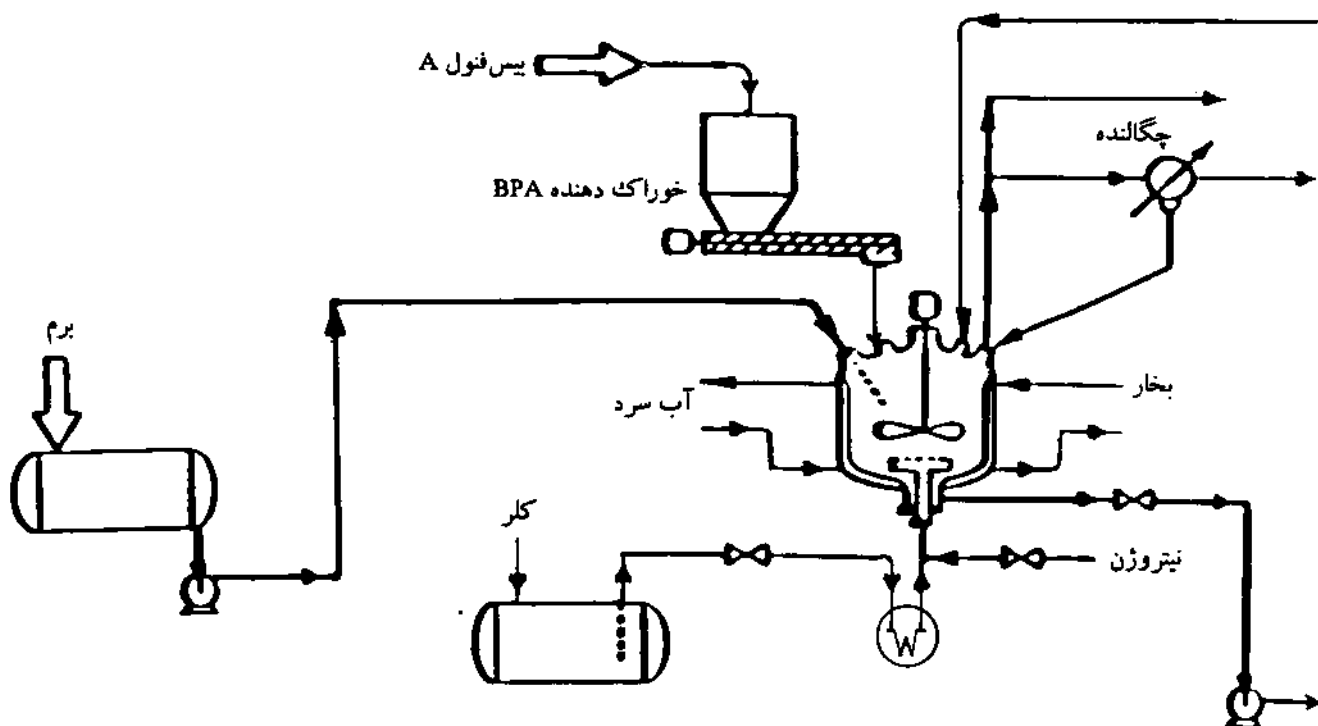
بسیار کارآمد از نظر تجارتي مورد توجه قرار گرفته اند، نیز بکار گرفته می شود [۶].

از آنجاکه اهمیت انواع بیس فنول A با رشد صنعت گرمازمازهای مهندسی بویژه پلی کربناتها رو به فزونی نهاده است، تهیه این ترکیبات مورد توجه قرار گرفت. به همین جهت، تولید نیمه صنعتی این ماده در سال ۱۳۷۷ به عنوان یکی از طرحهای ملی در پژوهشگاه پلیمر ایران آغاز شد. در فاز اول این طرح برای نخستین بار در کشور، بیس فنول A با استفاده از مواد اولیه صنعتی موجود در بازارهای داخلی سنتز و خالص سازی گردید [۷]. همان طور که قبلاً اشاره شد و با توجه به اهمیت ترابرمویس فنول A و عدم تولید داخلی آن، این ماده با استفاده از بیس فنول A سنتز شده تهیه و خالص سازی شد.

ترابرمویس فنول A از واکنش بین بیس فنول A و برم مایع تحت یک برنامه دمایی خاص در حالت محلول مطابق با واکنش زیر سنتز می شود:



روشهای مختلف تولید صنعتی این ترکیب در جدول ۱ خلاصه شده است که در این پژوهش از روش پنجم در مقیاس آزمایشگاهی



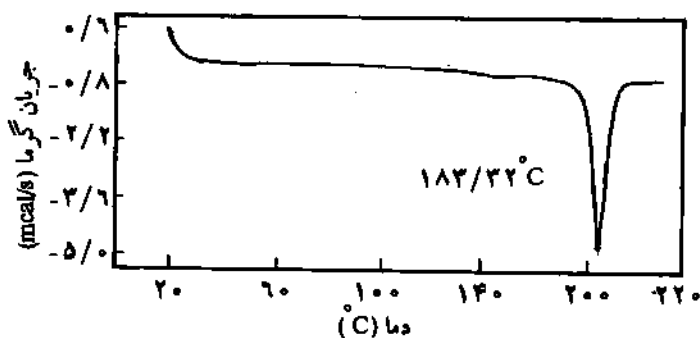
شکل ۱ - طرح راکتور مورد استفاده در تهیه صنعتی تترابرومیس فنول A.

تجزیه

در این بخش مواد مصرفی، دستگاههای مورد استفاده در تجزیه و شناسایی و روش تهیه تترابرومیس فنول A ارائه می شود.

مواد

در این پژوهش، از بیس فنول A سنتز شده در پژوهشگاه پلیمر ایران استفاده شد. ماز شرکت مرک والکل طبی اصطلاح از بازارهای داخلی تهیه شد.



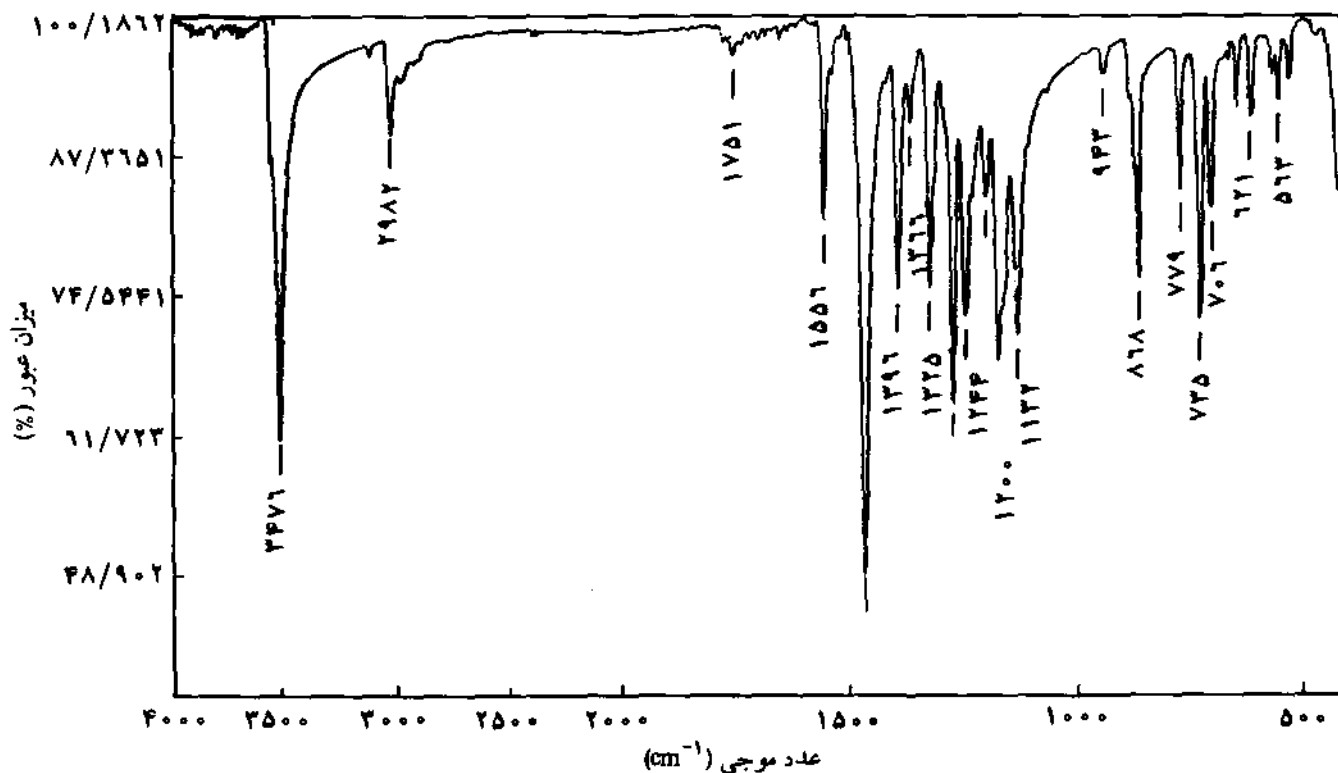
شکل ۲ - گرمانگاشت DSC نمونه محصول.

نوع حلال یا حلالهاست که در صورت رعایت نکردن موارد یاد شده محصول بدست آمده به صورت رزینی و تیره رنگ خواهد شد.

بلورهای تترابرومیس فنول A به وسیله سرد کردن مخلوط واکنش و استفاده از ضد حلال جدا می شوند. آن گاه، با صاف کردن و حل کردن مجدد، تبلور، شستشو، سانتریفوژ و خشک کردن می توان به محصول خالص دست یافت.

رنگ محصول بسته به درجه خلوص آن از قهوه ای کم رنگ تا سفید مایل به زرد تغییر می کند. تترابرومیس فنول A مصرفی در سنتز پلیمرها بویژه پلی کربناتها باید از درجه خلوص قابل قبولی برخوردار باشد. بنابراین، عملیات خالص سازی برای تولیدکنندگان از اهمیت زیادی برخوردار است. ناخالصی در تترابرومیس فنول A باعث کدر یا رنگی شدن محصولات پلی کربنات می شود که مطلوب نیست. دمای ذوب TBBPA پس از خالص سازی به روشهای گوناگون معمولاً بین ۱۸۱ تا ۱۸۳°C متغیر است و انحلال پذیری آن در حلالهای قطبی بویژه استون، الکلهای اتانول و متانول بسیار زیاد است.

در این مقاله، نتایج حاصل از سنتز و شناسایی آزمایشگاهی تترابرومیس فنول A با اشاره به روشهای تهیه صنعتی ارائه خواهد شد.



شکل ۳- طیف FTIR نمونه محصول.

معین محصول واکنش بطور ناگهانی سرد می‌شود تا رسوب تترابروم بیس فنول A در مخلوط واکنش ظاهر شود. آن گاه، مخلوط صاف و محصول پس از جداسازی شسته و خشک می‌شود.

خالص سازی

محصول بدست آمده در این مرحله دارای بوی شدید برم و به رنگ قهوه‌ای کم رنگ است. برای خالص سازی محصول از روش تبلور مجدد استفاده می‌شود. پس از آزمودن حلالهای مختلف الکل مناسب انتخاب شد که بلورهای تترابروم بیس فنول A به صورت کاملاً شفاف با ته رنگ زرد از آن بدست می‌آید.

نتایج و بحث

همان طور که اشاره شد و از معادله شیمیایی واکنش نیز پیداست تترابروم بیس فنول A از واکنش برم و بیس فنول A در حلال اتانول تهیه می‌شود. برای تشکیل یک مول از این ترکیب، یک مول بیس فنول A و چهار مول برم لازم است. از عوامل موثر بر سرعت واکنش علاوه بر نسبت مواد واکنش دهنده‌ها و برنامه دمایی، شیوه افزودن مواد به راکتور

دستگاهها

از طیف سنجهای زیرقرمز (IR) فیلیپس مدل PU9712 و رزونانس مغناطیسی هسته (HNMR) ژول مدل 60 PMX گرماسنج پوشی تفاضلی DSC ساخت پلیمر لاب مدل STA125 و دستگاه تجزیه انرژی تفکیکی پرتو ایکس (EDXA) ساخت کمبریج مدل S360 برای شناسایی نمونه‌ها استفاده شد.

روشها

سنتر تترابروم بیس فنول A

بیس فنول A از واکنش فنول و استون صنعتی در مجاورت کاتالیزور کلریدریک اسید سنتر شد [7] که پس از خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

سنتر تترابروم بیس فنول A

ابتدا 114 g (5/0 مول) بیس فنول A به راکتور شیشه‌ای مجهز به همزن منتقل و سپس مقدار معینی اتانول و آب به آن اضافه می‌شود. افزودن تدریجی برم به کمک یک قیف شیردار انجام می‌پذیرد، بطوری که برم قطره قطره وارد راکتور شد. واکنش در دمای 25°C به مدت 1 تا 1/5 ساعت ادامه و سپس دما به 83°C افزایش می‌یابد. پس از گذشت زمان

می‌شود که سطوح زیر منحنی پیکها با نسبت پروتونهای موجود در مولکول تترابرومیس فنول A مطابقت دارد.

تجزیه انرژی تفکیکی پرتو ایکس نمونه‌های محصول وجود عناصر برم، کربن و اکسیژن را در ساختار تترابرومیس فنول A تایید می‌کند.

از آنجا که در واحد تولید پلی‌کربنات، استفاده از این ماده به عنوان بازدارنده اشتعال به همراه بیس فنول A امری ضروری است، بدست آوردن دانش فنی تولید این ماده در مقیاس نیمه صنعتی هدف نهایی را تشکیل می‌دهد. رسیدن به این هدف مستلزم عملی کردن مراحل زیر است:

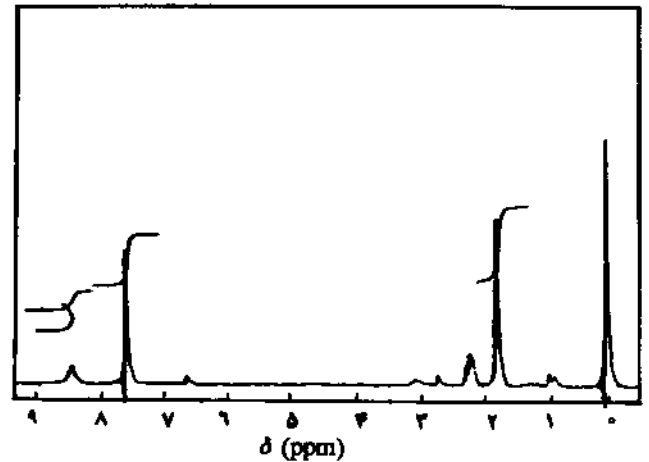
- ۱- بررسی اثر پارامترهای مختلف بر بهره واکنش،
- ۲- استانداردسازی محصول،
- ۳- مطالعه و بدست آوردن خواص فیزیکی تترابرومیس فنول A،
- ۴- مطالعه سینتیک واکنش این ترکیب و
- ۵- تهیه نیمه صنعتی تترابرومیس فنول A

نتیجه‌گیری

با توجه به موجود بودن ماده اولیه تهیه پایدار کننده تترابرومیس فنول A و اهمیت استفاده از این پایدار کننده همراه با بیس فنول A در واکنش پلیمر شدن برای تهیه پلیمرهای مقاوم به گرما بویژه پلی‌کربناتها، این ماده سنتر شد. ضمن انجام آزمایشهای مختلف معلوم شد که بهترین شرایط برای سنتر این ماده دمای ۲۵ و ۸۳ °C در حلال اتانول و بهترین روش خالص‌سازی، تبلور مجدد از نوعی الکل است. شناسایی ماده خالص به کمک روشهای FTIR، DSC، HNMR و EDXA انجام گرفت و نتایج ساختار و خلوص محصول را تایید کرد.

مراجع

1. Hennis H. E.; Process Development of Tetra-bromobisphenol A; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*; 2, 2, 140-2, June 1963.
- ۲- حسن دبیری اصفهانی، اعظم رحیمی، سلوی فرهنگ‌زاده، نوشین سجادی، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، شماره سوم، مجله بیست و پنجم، صفحه ۱۹۱، آبان ۱۳۷۳.
3. Marks M. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 52, 467-81, 1994.
4. Marks M. J.; Brewster S. L., and Sekinjer J. K.; *J. Appl.*



شکل ۴- طیف HNMR نمونه محصول.

است. ابتدا، واکنش در دمای ۲۵ °C انجام می‌شود و سپس دما تا ۸۳ °C افزایش می‌یابد تا ترکیب پایدارتر تترابرومیس فنول A در مقایسه با مشتقات دی‌برم و تری‌برم آن بدست آید [۸].

علاوه بر این، چون گروه هیدروکسیل به علت الکترون دهندگی جهت دهنده موقعیت اورتو و پاراست و به علت اشغال بودن موقعیت پارا برهما در موقعیت پارا قرار می‌گیرند که ترکیب پایدار تترابرومیس فنول A بدست می‌آید. پس از سرد کردن مخلوط واکنش، محصول جداسازی، شستشو و خشک می‌شود. روشهای مختلفی برای خالص سازی محصول با استفاده از حلالهای مختلف، حلال و ضد حلال و تبلور مجدد در حلال مناسب وجود دارد که در آزمایشهای انجام شده روش اخیر نتیجه بهترین را بدست داد. محصول خالص به صورت بلورهای قهوه‌ای بسیار کم رنگ به دست می‌آید که گرمانگاشت DSC آن در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج DSC نشان می‌دهد که نمونه دارای دمای ذوب ۱۸۳ °C و از درجه خلوص بالای برخوردار است.

طیف زیر قرمز نمونه در شکل ۳ نشان داده شده است. در این طیف نوارهای جذبی ناحیه 3476 cm^{-1} مربوط به OH فنول، ناحیه 3100 cm^{-1} متعلق به CH آروماتیک و ناحیه 2982 cm^{-1} مربوط به گروه متیل است. ناحیه اثر انگشت این طیف نیز بر طیف مرجع کاملاً منطبق است [۹].

طیف رزونانس مغناطیسی هسته بلورها به صورت محلول در استون دوتریم‌دار نیز برداشت شد. در این طیف که در شکل ۴ نشان داده شده است، پیک دارای جابه‌جایی شیمیایی مربوط به پروتون فنولی در ۸/۴ ppm و پیک مربوط به Hهای باقیمانده روی حلقه آروماتیک در ۷/۵ ppm و پیک متعلق به پروتون گروه متیل در ۱/۶ ppm ظاهر

8. Liver L. D.; *Stanford Research Institute*; 50A, SRI, Sep. 1975.
9. *The Sadtler Handbook of Infrared Spectra*; Sadtler Research Laboratories, 1978.

Polym. Sci.; 52, 1809-14, 1994.

5. Der-Jang Liaw and Ping Chang; *Polymer*, 38, 22, 1997.

6. Der-Jang Liaw; *J. Appl. Polym. Sci.* ; 65, 1-3, 1997.

۷- اعظم رحیمی، سلوی فرهنگزاده، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال هشتم، شماره دوم، تابستان ۱۳۷۴، صفحات ۱۰۳-۹۷.