

روش کلی برای تهیه بیس فنول‌های حاوی گروه کاربو و پلی استرهای آنها با بازدهی بالا

احسان فتح‌الهی^۱، حسین میقانی^{۲*} و موسی قائمی^۳^۱ کارشناسی ارشد شیمی پلیمر دانشگاه گلستان^۲ استادیار شیمی آلی- پلیمر دانشگاه گلستان^۳ استاد شیمی پلیمر و تکنولوژی دانشکده شیمی دانشگاه مازندران

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۸/۴

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۶/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۵/۱۴

چکیده:

در این مقاله از دو روش برای تهیه بیس فنول‌های حاوی گروه کاربو و پلی استرهای آنها استفاده شده است. با مقایسه این روش‌ها، روشی را که دارای بازدهی بالاتر و خلوص بهتری نسبت به سایر روش‌ها است به عنوان یک روش مناسب در جهت تهیه بیس فنول‌ها و پلی استرهای آنها ارائه داده شده است. به منظور رسیدن به این هدف ۱، ۱-بیس (۴-هیدروکسی فنیل) سیکلوهگزان و پلی استر آن تهیه شد که در روش اول، تهیه بیس فنول بر طبق تراکم فنول با سیکلوهگزان در حضور ۲- مرکاپتوپروپیونیک اسید (برای اولین بار) و هیدروکلریک اسید/استیک اسید استفاده شد. این روش نسبت به روش دوم که در آن بیس فنول از تراکم فنول و سیکلوهگزان تحت رفلکس در سیستم هیدروکلریک اسید/استیک اسید تشکیل شد، دارای بازدهی بالاتری بود. به دنبال شناسایی بیس فنول به عنوان منومر با ترفالویل دی کلراید وارد واکنش‌های جدید پلیمریزاسیون انتقال فاز و محلولی شد. ترکیبات حاصل به کمک دستگاه‌های $CHNS$ ، NMR ، IR شناسایی و پلیمر حاصل مورد تست TGA قرار گرفت.

واژگان کلیدی: بیس فنول، ۲-مرکاپتوپروپیونیک اسید، ترفالویل دی کلراید، پلیمریزاسیون انتقال فاز.

۱-مقدمه:

بیس فنول‌ها همواره توجه زیادی را به خود اختصاص داده‌اند زیرا آنها به طور وسیعی به عنوان حدواسط‌های مفیدی برای داروها، رنگ‌ها، لاک‌های الکلی، به عنوان کاهش‌دهنده کلسترول سرم خون در پستانداران، آنتی‌اکسیدان‌ها، روغن‌ها، تولید پلی‌مرهای مقاوم در برابر اشعه ماورابنفش و همچنین از بیس فنول‌های حاوی گروه‌های کاربو در ساخت پلی‌مرهای مقاوم حرارتی با فرایندپذیری بهتر، با حفظ خواص مکانیکی، فیزیکی و کاهش جزئی در خواص حرارتی گرمایی این پلیمرها،... کاربرد دارند [۱-۲]. پلیمرهای مقاوم حرارتی پلیمرهایی هستند که دارای دمای ذوب بالایی می‌باشند و در برابر حرارت‌های بالا خواص فیزیکی و شیمیایی خود را حفظ می‌کنند [۳]. یک نمونه از این پلیمرها پلی‌استرهای آروماتیک می‌باشند که به دلیل داشتن خواص مکانیکی، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی بالا مورد توجه بسیاری از محققین پلیمر قرار گرفته‌اند [۴-۷]. اگرچه بیشتر پلی‌استرهای آروماتیک دارای دمای شیشه‌ای شدن بالا و فرایندپذیری پایین هستند [۸-۹]. به همین دلیل بیشتر پژوهش‌ها در جهت تهیه پلیمرهایی با مقاومت حرارتی

بالا و فرایندپذیری بهتر می‌باشند از جمله این تحقیقات بر روی پلیمرهای حاوی گروه‌های کاردو می‌باشد که علاوه بر افزایش فرایندپذیری پلیمر، مقاومت حرارتی آن را تا حدود زیادی حفظ می‌کند، البته وجود ساختارهای آلیفاتیک نسبت به ساختارهای آروماتیک در زنجیره‌ی این پلیمرها تاثیر بیشتر بر روی فرایندپذیری و انحلال‌پذیری بهتر آنها دارد اما مقاومت حرارتی را کاهش می‌دهد [۱۰-۱۲]. این مقاله به دنبال ارائه‌ی یک روش کلی برای تهیه پلی‌استر از ترکیبات بیس فنولی حاوی گروه‌های کاردو با بازده‌ی بالا و بررسی خواص حرارتی آن می‌باشد که برای این هدف به شکل انتخابی ۱، ۱- بیس (۴-هیدرکسی فنیل) سیکلوهگزان تهیه و پلی‌استر آن در طی واکنش با ترفتالویل دی‌کلراید به عنوان یک دی‌اسید هالاید آروماتیک بدست آمد در این کار برای تهیه بیس فنول و پلی‌استر آن روش‌های مختلفی آورده شده و در بین این روش‌ها بهترین روشی که دارای بازده‌ی بالاتر و خلوص بیشتری است انتخاب شده و ارائه می‌شود.

۲- بخش تجربی:

۲-۱- مواد و دستگاه:

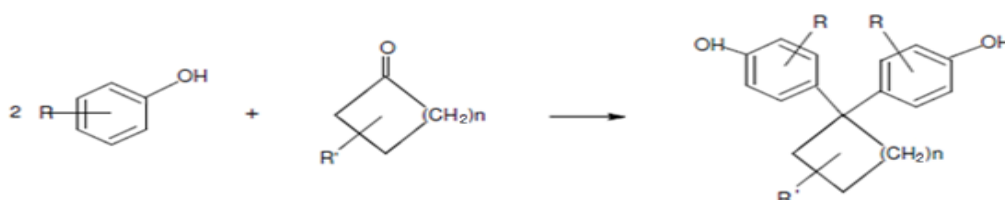
سیکلوهگزانون، ۲-مرکاپتوپروپیونیک‌اسید و فنول از نمایندگی شرکت سیگماآلدریج و ترفتالویل دی‌کلراید و سایر مواد از نمایندگی شرکت مرک خریداری شد. برای خالص‌سازی حلال‌ها از روش‌های استاندارد استفاده شد. از دستگاه NMR نوع Bruker Avance Dpx-400 MHz، دستگاه CHNS-Rapid Heraeus به منظور آنالیز عنصری و دستگاه IR نوع FT-IR Spectrometer Spectrum RXI برای شناسایی ترکیبات محصول استفاده شد. داده‌های آنالیز گرمایی با دستگاه آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) نوع PL-TGA برای پلیمر در جو نیتروژن و سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بدست آمده‌اند.

۲-۲- تهیه مونومر:

بیس فنول مورد نظر در جهت مقایسه و بدست آوردن روشی با بازده‌ی بالاتر به دو روش تهیه شد:

روش اول: در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری مجهز به چرخاننده مغناطیسی، مخلوط سیکلوهگزانون ۰/۰۶۱ مول (۶ گرم)، فنول ۰/۱۶۵ مول (۱۵،۵ گرم)، ۲-مرکاپتوپروپیونیک‌اسید ۰/۰۳۳ مول (۰/۳۵ گرم) و مخلوط از قبل تهیه شده‌ی هیدروکلریک‌اسید (۶۰ میلی‌لیتر) و استیک‌اسید (۳۰ میلی‌لیتر) ریخته شد. بعد از ۴۸ ساعت چرخش در دمای اتاق، جامد به دست آمده در اتیل‌استات (۱۰۰ میلی‌لیتر) حل و با سدیم‌بی‌کربنات آبدار محلول در آب (دو مرتبه) شسته شد، سپس بر روی لایه آلی جدا شده منیزیم‌سولفات خشک اضافه و بعد از صاف کردن، حلال توسط روتاری خارج شد. محصول به مدت یک شبانه در دمای اتاق خشک شده و برای جداسازی فنول مازاد در شرایط تقطیر بخار آب قرار گرفت، سپس در جهت افزایش درصد خلوص با تولوئن تحت تبلور قرار داده شد. ترکیب فوق با راندمان ۷۰ درصد و دمای ذوب ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد بدست آمد.

روش دوم: در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به چرخاننده مغناطیسی، مخلوط سیکلوهگزانون ۰/۰۶۱ مول (۶ گرم)، فنول ۰/۱۲۲ مول (۱۱،۵ گرم) و مخلوط از قبل تهیه شده‌ی هیدروکلریک اسید : استیک اسید با نسبت ۲:۱ ریخته شد. سپس مخلوط در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد تحت رفلکس قرار داده شد. بعد از پایان واکنش مخلوط صورتی رنگ بدست آمده صاف، و با آب جوش شسته شد، سپس رسوب در محلول سدیم هیدروکسید، ۲ نرمال ریخته، و به دنبال صاف کردن آن با سولفوریک اسید رقیق اسیدی شد. در پایان محصول بدست آمده چند بار با آب شسته و با مخلوط آب و متانول تحت تبلور قرار گرفت. ترکیب فوق با راندمان ۴۰ درصد و دمای ذوب ۱۸۵ درجه سانتی گراد بدست آمد.



شکل ۱. تهیه بیس فنول‌های حاوی گروه کاردو.

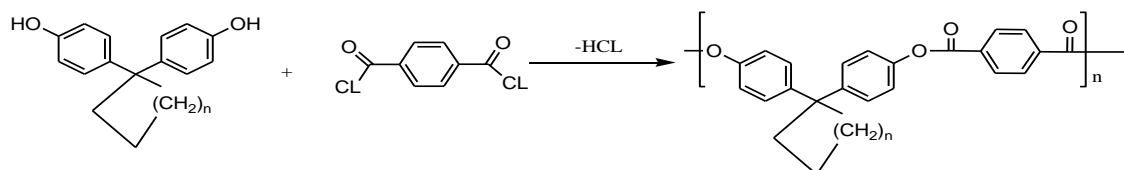
۲-۳- تهیه پلی استر:

پلی استر به دو روش بسپارش محلولی و انتقال فاز تهیه شد:

روش اول: پلیمریزاسیون انتقال فاز: برای تهیه پلی استر حدود ۵ میلی مول از ۱،۱-بیس (۴-هیدروکسی فنیل) سیکلوهگزان در یک محلول سدیم هیدروکسید (۱۰ میلی مول) در آب (۱۰ میلی مول)، حل و در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد سپس بشر در حمام آب سرد (در دمای ۱۰ درجه سانتی گراد) قرار گرفت و توسط همزن، به هم زده شد. بعد از گذشت یک ساعت، حدود ۳۰ میلی گرم تترائیل آمونیوم کلراید به محلول در حال هم زدن اضافه شد، سپس محلول ترفتالویل دی کلراید (۵ میلی مول) حل شده در ۲۰ میلی لیتر دی کلرومتان به شکل یکباره به آن اضافه و مخلوط با سرعت، به مدت دو ساعت به هم زده شد. مخلوط بدست آمده در آب داغ ریخته و رسوب پلیمری آن بعد از صاف شدن چندین بار مورد شستشو قرار گرفت. محصول در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شبانه روز در آون خلا قرار گرفت تا به طور کامل خشک شد. راندمان تعیین شده واکنش ۸۰ درصد بود.

روش دوم: پلیمریزاسیون محلولی: برای تهیه پلی استر در یک بالن دو دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به مگنت و گاز نیتروژن، مقدار ۲ میلی مول از ۱،۱-بیس (۴-هیدروکسی فنیل) سیکلوهگزان حل شده در ۲۰ میلی لیتر دی متیل فرم آمید ریخته شد و سپس بالن در حمام آب یخ قرار گرفت. بعد از پایین آمدن دمای محلول در حال چرخش، حدود ۰/۷ میلی لیتر تری اتیل آمین اضافه و سپس محلولی از ۲ میلی مول ترفتالویل دی کلراید حل شده در ۱۰ میلی لیتر دی متیل فرم آمید به صورت قطره قطره به آن اضافه شد. با گذشت یک شبانه روز چرخش ترکیب در دمای اتاق، به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد تحت رفلکس قرار گرفت.

بعد از پایان واکنش برای تشکیل رسوب به محلول متانول اضافه، و به دنبال جداسازی رسوب چند بار با متانول شسته شد. در پایان ترکیب حاصل به کمک آون خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شب خشک شد. راندمان واکنش در حدود ۵۴ درصد بود.

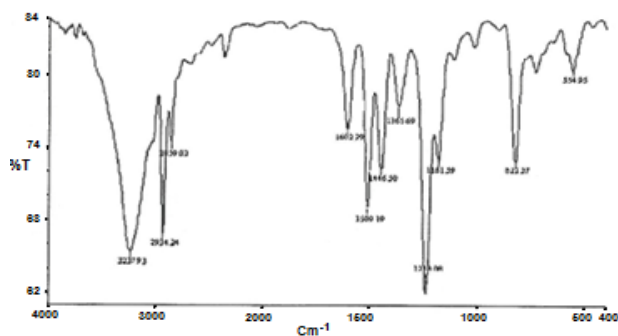


شکل ۲. سنتز پلی‌استرهای حاوی گروه کاربو.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- سنتز و شناسایی منومر:

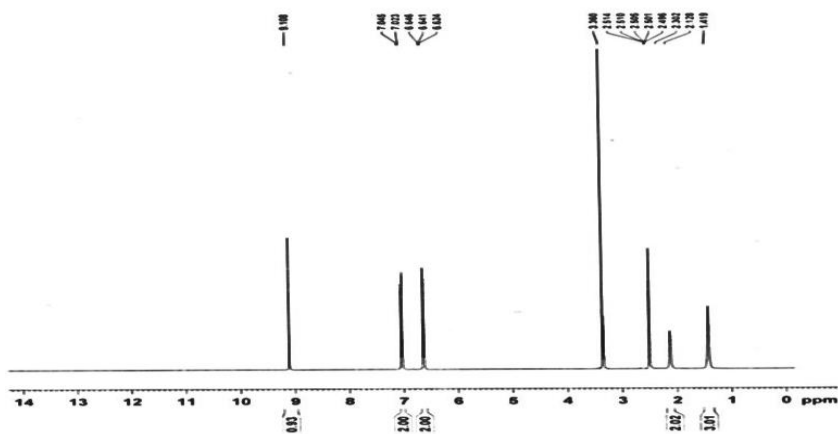
برای ارائه یک روش کلی در تهیه بیس فنول‌ها از دو روش استفاده شد که با توجه به بازدهی و خلوص بهتر بدست آمده از طریق TLC برای روش اول، این روش را به عنوان یک روش بهتر در تهیه بیس فنول‌ها می‌توان به کار برد. منومر مورد نیاز برای مرحله‌ی بعد نیز از این روش تهیه شد. استفاده از ۲-مرکاپتوپروپیونیک اسید در سنتز بیس فنول‌ها، در این مقاله، برای اولین بار بکار گرفته شده که با ارائه این روش محدوده‌ی روش‌های سنتزی بیس فنول‌ها افزایش یافته است. حضور این ترکیب باعث شد مقدار فنول مازادی که برای تهیه بیس فنول‌های با درصد خلوص و بازدهی بالا استفاده شده، به مقدار ۲ الی ۳ برابر کمتر از میزان فنول بکار برده شده در پژوهش‌هایی با حضور ۳-مرکاپتوپروپیونیک اسید باشد. به طور کلی اساس تهیه بیس فنول در این روش واکنش الکتروفیلی بین فنول و سیکلوهگزانون می‌باشد. در طیف FT-IR وجود پیک در ناحیه 3237 Cm^{-1} مربوط به گروه OH، پیک ناحیه 1233 Cm^{-1} دال بر وجود گروه C-O و پیک‌های نواحی 1602 Cm^{-1} و 1509 Cm^{-1} مربوط به C=C می‌باشد (شکل ۳).



شکل ۳. طیف IR ترکیب بیس فنول.

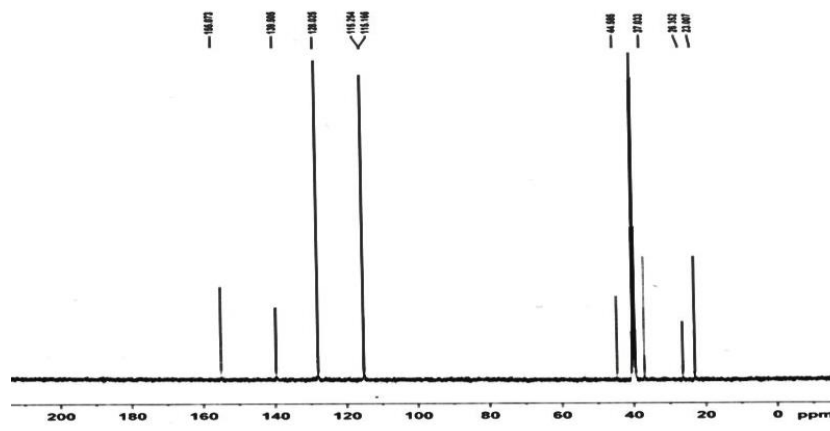
داده‌های طیف $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ این ترکیب به صورت زیر می‌باشند:

در طیف $^1\text{H NMR}$ پروتون‌های ناحیه آلیفاتیک سیکلوهگزانی در $2/12$ ppm و $2/02$ ppm، پروتون‌های حلقه فنیل در $6/62-6/64$ و $7/02-7/04$ ، پروتون‌های گروه هیدروکسی در $9/10$ ppm تشکیل شده است (شکل ۴).



شکل ۴. طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب بیس فنول.

در $^{13}\text{C NMR}$ باندهای ناحیه آلیفاتیک در 23 ppm، 26 ppm، 37 ppm، 44 ppm ناحیه آروماتیک در نواحی 115 ppm، 128 ppm، 139 ppm قابل تشخیص است (شکل ۵).

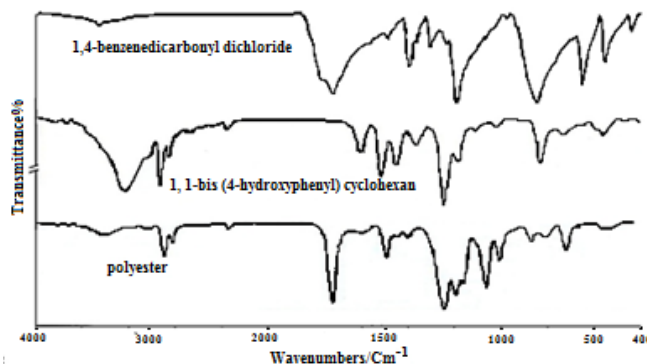


شکل ۵. طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب بیس فنول.

۲-۳- سنتز و شناسایی پلی‌استر:

برای تهیه پلی‌استر از ترکیبات بیس فنولی دو روش جدید ارائه داده شد که روش اول براساس بسپارش انتقال فاز و روش دوم بر پایه محلولی بود و با توجه به بازدهی واکنش روش اول را می‌توان یک روش بهتر برای تهیه این پلیمر در نظر گرفت. از واکنش تراکمی ۱،۱-بیس(۴-هیدروکسی فنیل)سیکلوهگزان با ترفتالویل دی‌کلراید به عنوان یک آسیل هالید آروماتیک در جهت تشکیل پلی‌استر استفاده شد. در طیف FT-IR پیک‌های مشخص در ناحیه 1738 Cm^{-1} برای گروه C=O ، ناحیه 1258 Cm^{-1} و 1158 Cm^{-1}

۱۲۰۴ نشان‌دهنده گروه C-O و پیک ناحیه 2932 Cm^{-1} مربوط به گروه‌های C-H آلیفاتیک می‌باشند که با توجه به مقایسه این طیف با طیف FT-IR بیس فنول و ترفتالویل دی‌کلراید می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب، پلیمر مورد نظر می‌باشد زیرا پیک گروه هیدروکسی بیس فنول، در طیف پلی‌استر آن دیده نمی‌شود و یا پیک 852 Cm^{-1} که مربوط به گروه C-CL در ترفتالویل دی‌کلراید می‌باشد در پلیمر وجود ندارد و همچنین وجود پیک گروه کربونیل استری که در دو ترکیب اولیه دیده نمی‌شود (شکل ۶).



شکل ۶ طیف IR منومرها و پلی‌استر.

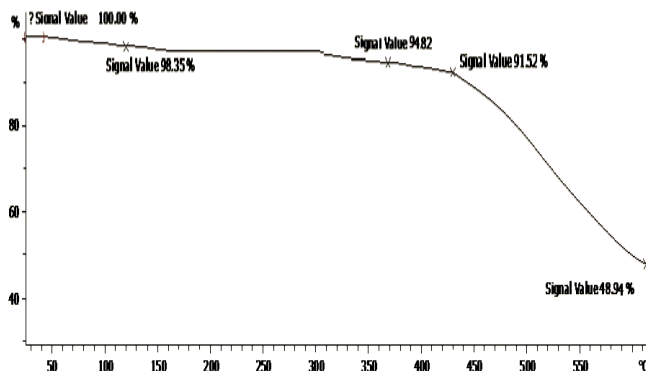
داده‌های مربوط به آنالیز عنصری که نشان‌دهنده درصد عناصر موجود در پلیمر می‌باشد خود نشان‌دهنده روش درستی برای تهیه پلی‌استر مربوطه می‌باشد (جدول ۱).

جدول ۱. داده‌های آنالیز عنصری پلی‌استر.

Calculation				Found			
C	H	N	S	C	H	N	S
۷۸/۳۹	۵/۵۳	-	-	۷۷/۶۱	۵/۷۶	-	-

۳-۳- بررسی حرارتی:

پلیمرهای آروماتیک پایداری حرارتی بالایی دارند. در پلی‌استرهای تهیه شده از بیس فنول‌ها و ترفتالویل دی‌کلراید به خاطر ساختار آروماتیکی دارای پایداری حرارتی بالایی می‌باشند. که با توجه به اینکه پایداری حرارتی پلیمر در اتمسفر نیتروژن و با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد/دقیقه بوسیله آنالیز گرماوزن سنجی بررسی شد، کاهش وزن اولیه (T_0) این پلیمر به علت تخریب حرارتی در دماهای پایین‌تر از ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شده که مربوط به از دست دادن آب جذب شده توسط پلیمر می‌باشد. ۱۰ درصد افت وزنی (T_{10}) در ناحیه نزدیک ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد بدست آمده است. همچنین مقدار باقی‌مانده از پلیمر در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۴۹ درصد است. که این خود نشان‌دهنده پایداری حرارتی بالای پلی‌استر تهیه شده می‌باشد (شکل ۷).



شکل ۷. طیف TGA از پلی استر.

۴- نتیجه گیری:

هدف این تحقیق، بررسی و مقایسه روش‌های تهیهی بیس فنول‌های حاوی گروه‌های کاربو و پلی‌استرهای آنها و انتخاب یک روش کلی در بین این روش‌ها براساس بازدهی بالاتر و خلوص بهتر می‌باشد. برای این مقایسه از تهیه ترکیب ۱،۱-بیس(۴-هیدروکسی فنیل)سیکلوهگزان بر طبق دو روش استفاده شد و به دنبال آن این ترکیب وارد بسپارش به روش‌های جدید با ترفتالویل دی‌کلراید شده سپس با توجه به راندمان واکنش بهترین روش انتخاب شد. در پایان پلی‌استر حاصل از دیدگاه حرارتی مورد بررسی قرار گرفت.

۵- مراجع:

- [1] V. V. Korshak, V. A. Sergeev, V. K. Shitikov and A. A. Severov, *Polymer Sci. U.S.S.R.* **9** (1967) 2202.
- [2] V. V. Korshak, V. A. Sergeev, V. K. Shitikov, A. A. Severov, I. Kh. Nazmutdinova, S. G. Zheltakova, V. F. Burlutskii, B. A. Kiselev and V. V. Yaremenko, *Polymer Sci. U.S.S.R.* **10** (1968) 1258.
- [3] F. Akutsu, M. Inoki, K. Sunouchi, Y. Sugama, Y. Kasashima, K. Naruchi and M. Miura, *Polymer*. **39** (1998) 1637.
- [4] P. Zhang, W. Linbo and L. Bo-Geng, *Polym Degrad Stab.* **94** (2009) 1261.
- [5] M. Arroyo In: Olabisi O, editor. Handbook of thermoplastics. New York: Marcel Dekker Inc p. (1997) 599.
- [6] L. M. Maresca, L. M. Robeson. In: Margolis JM, editor. Engineering thermoplastics: properties and applications. New York: Marcel Dekker Inc p. (1985) 255.
- [7] P. W. Morgan, *Macromolecules*. **3** (1970) 536.
- [8] G. S. Liou, S. H. Hsiao, H. M. Huang, C. W. Chang and H. J. Yen, *J. Polym. Res.* **14** (2007) 191.
- [9] G. S. Liou, S. H. Hsiao, H. M. Huang and C. W. Chang, *Polym. J.* **39** (2007) 448.
- [10] G. S. Liou, H. J. Yen, Y. T. Su and H. Y. Lin, *J. Polym. Sci part A: Polym. Chem.* **45** (2007) 4352.
- [11] M. D. Joshi, A. Sarkar, O. S. Yemul, P. P. Wadgaonkar, S. V. Lonikar and N. N. Maldar, *J. Appl. Polym. Sci.* **64** (1997) 1329.
- [12] G. Latha, M. Natarajan, K. Balaji and S. C. Murugavel, *High Performance Polymers*. **25** (2013) 1.

