

УДК 66.092.513+547.562.(34+1)

А.И. БАЛАБАНОВИЧ, В.П. ПРОКОПОВИЧ

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДЕБРОМИРОВАНИЕ БРОМСОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛОВ*

They can be debrominated to phenol, alkylphenols and HBr using polypropylene (PP), poly(vinyl alcohol) (PVA) or poly(vinyl amine) (PVAm) as reductive media. Relevant pyrolysis experiments have been carried out with Tetrabromobisphenol A in encapsulated ampoules. The temperature required for the reductive debromination reaction has been found to depend on the polymer media and decreases in the series PP (340 °C) – PVA (300 °C) – PVAm (240 °C). The reaction mechanism has been discussed in terms of radical hydrodebromination.

Бромсодержащие фенолы находят применение в качестве замедлителей горения для полимерных материалов, например, тетрабромбисфенол А (ТББА) – наиболее значимый на мировом рынке бромсодержащий антипирен. ТББА вводится в эпоксидные смолы, акрилонитрил-бутадиен-стирольный терполимер, поликарбонат, ударопрочный полистирол, которые используются в электро- и электронной технике. Поэтому по истечении срока службы полимерных материалов ТББА неизбежно становится частью отходов электрического и электронного оборудования.

В последнее десятилетие возросло применение пиролиза для их переработки, поскольку этот метод является эффективным при рециклинге материалов на основе реактопластов (печатных плат). Кроме того, продукты пиролиза возможно утилизировать для получения

* Авторы статьи – сотрудники НИИФХП БГУ.

энергии и/или тепла. Основными веществами пиролизного масла, получаемого при переработке печатных плат, являются поддерживающие горение фенол и алкилфенолы, а также ядовитые бромсодержащие фенолы. Однако последние затрудняют утилизацию, при их горении образуется бромоводород. Более того, бромфенолы служат источником образования токсичных полибромированных дибензодиоксинов и -фуранов [1]. Поэтому актуальной задачей должна быть разработка эффективных методов дегалогенирования бромсодержащих фенолов.

Одним из таких перспективных методов является пиролиз бромфенолов в среде полипропилена (ПП) – донора водорода [2]. Эффект давления газовой фазы на процесс дебромирования 2,4-дибромфенола описан в [3]. Цель данной работы – исследование влияния виниловых полимеров и температуры на формирование продуктов пиролиза ТББА, используемого в качестве антипирена полимерных материалов.

Методика эксперимента

Пиролиз проводили в стеклянных герметичных ампулах (1,7 мл), используя в качестве доноров водорода для ТББА (Aldrich) ПП, поливиниловый спирт (ПВС, Aldrich) и поливиниламин (ПАМ, MP® 1256, зарегистрированная торговая марка фирмы БАСФ, Германия) в соотношении 3:5:1. Для этого навеску реагентов вносили в стеклянную трубку, которую оплавляли после продувания азотом. Полученную ампулу взвешивали, помещали в трубчатую печь, нагретую до требуемой температуры, и оставляли в изотермических условиях в течение 20 мин. После этого ее вскрывали и определяли потерю массы после улетучивания газообразных продуктов пиролиза (в основном HBr). Остаток промывали дихлорметаном, высушивали и находили массу вымытых веществ, представляющих собой маслообразные продукты.

Их раствор в дихлорметане анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (HP 6890/5972A), используя 60-метровую колонку HP-1, которую нагревали по следующей программе: 2 мин при 50 °С, затем увеличивали температуру до 290 °С при скорости нагрева 10° /мин и 40 мин при 290 °С. Продукты идентифицировали с помощью библиотеки масс-спектров NBS и данных [4].

Для анализа газообразных продуктов ампулы вскрывали в герметичной трубке, заполненной гелием, отбирали пробу с последующим анализом на хромато-масс-спектрометре. При этом колонку выдерживали 5 мин при 40 °С и нагревали до 250 °С.

Твердые продукты пиролиза анализировали методом ИК-спектроскопии на приборе ASI/Mettler-Toledo ReactIR-1000 FT-IR System.

Результаты и их обсуждение

Как известно [5], ТББА (1, схема) генерирует свободные радикалы, начиная с 250 °С. Механизм их формирования обусловлен распадом термически менее стабильной таутомерной формы циклогексадиенона 2 на атом брома и феноксильный радикал (3, реакция I) [5, 6]. Полученные радикалы инициируют разложение ТББА (реакция II), в результате образуются HBr, моно-, ди- и трибромсодержащие фенолы и твердый остаток [7]. Последний формируется за счет меж- и внутримолекулярной конденсации бромфенолов (реакция III), а также полимеризации фенола 5 [7]. Выход продуктов реакции и их качественный состав зависят от температуры пиролиза и приведены на рис. 1 а, 1 в, 2 а, 2 б.

Поскольку одной из основных реакций свободных радикалов является отрыв атома водорода (при его наличии), то можно ожидать, что пиролиз ТББА в среде доноров водорода может восстановить атом брома и феноксильные радикалы до бромоводорода и фенола, что и подтверждается данными, представленными на рис. 1 г – м, на примере ПП, ПВС и ПАМ.

Влияние температуры на пиролиз ТББА в среде ПП показано на рис. 1 г – е, где приведены газовые хроматограммы пиролизного масла. Исходный ТББА идентифицирован в пиролизате, полученном при 300 °С, что свидетельствует о замедлении скорости его разложения полимером (рис. 1 в и 1 г). Этот эффект может быть связан с обрывом цепи развития первичных радикалов, возникающих при иницировании пиролиза ТББА. Увеличение температуры до 320 °С (рис. 1 д) или 340 °С (рис. 1 е) приводит к образованию двух основных соединений – фенола и 4-изопропилфенола, являющихся продуктами реакции гидродебромирования соответствующих моно- и дибромзамещенных фенолов. Анализ газовых

хроматограмм показал, что при 320 °С не наблюдается полного превращения, так как обнаружены следы 2-бромфенола, 2-бром-4-изопропилфенола и 2,6-дибром-4-изопропилфенола в пиролизном масле. Эта реакция наиболее полно протекает лишь при 340 °С (рис. 1 е). Механизм дебромирования выделяющихся из ТББА бромфенолов включает в себя, по-видимому, разложение таутомерной формы циклогексадиенона (по аналогии с реакцией I) с последующим взаимодействием выделившихся радикалов с ПП, заключающемся в отрыве атомов водорода, как показано на первой стадии реакции III.

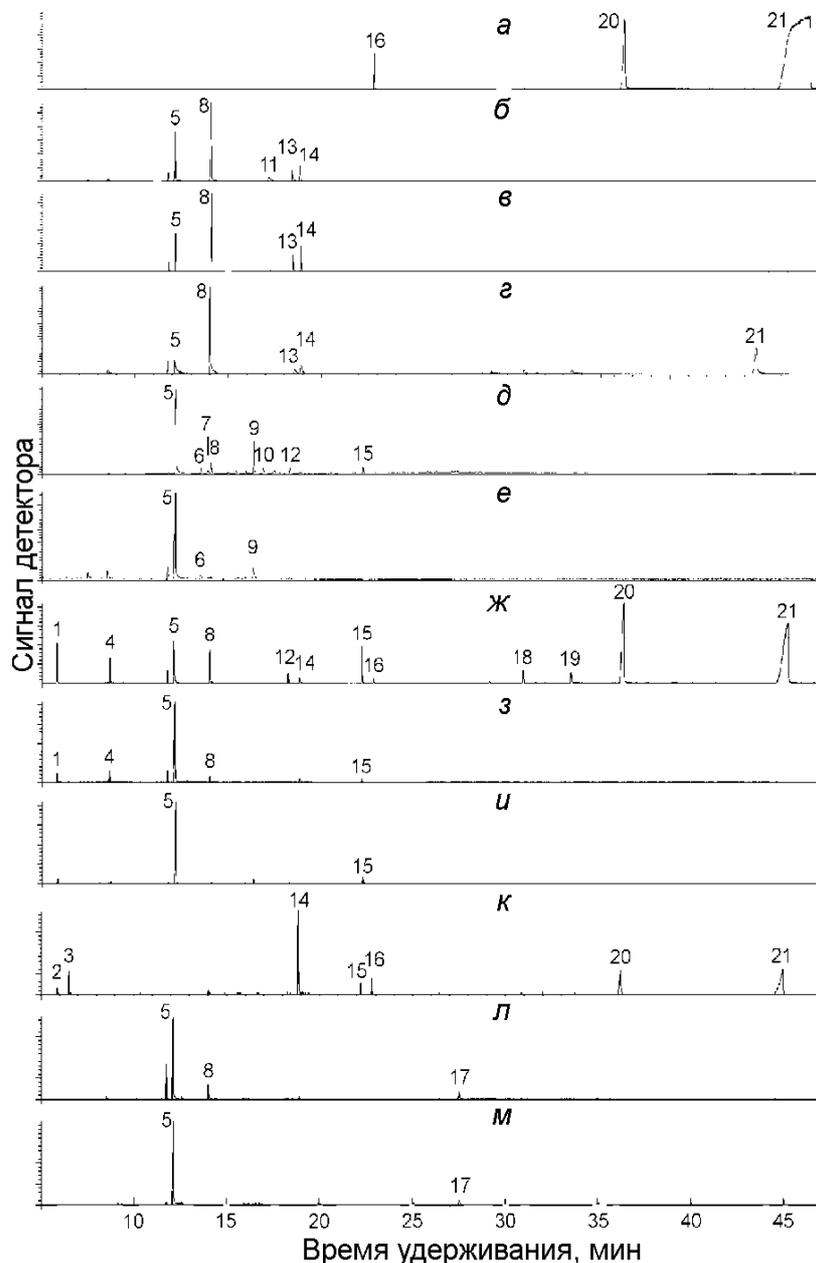
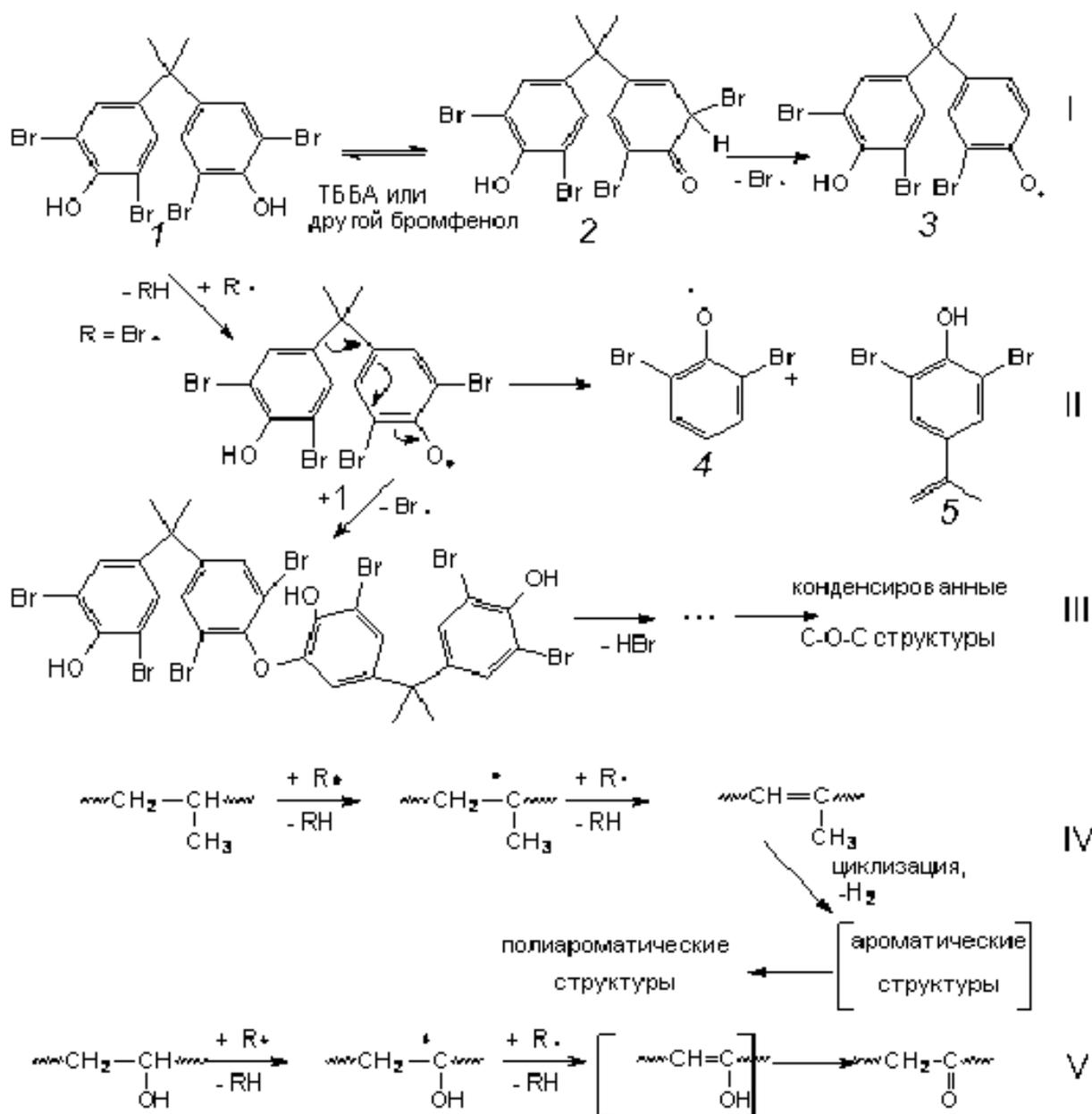


Рис. 1. Газовые хроматограммы растворимых в дихлорметане продуктов пиролиза ТББА, полученных в герметичных ампулах при температурах (°С): а – 260, б – 280, в – 300; ТББА + ПП = 3:1: г – 300, д – 320, е – 340; ТББА + ПВС = 3:1: ж – 260, з – 280, и – 300; ТББА + ПАМ= 3:1: к – 220, л – 240, м – 260. Продолжительность пиролиза – 20 мин. 1 – НВг; 2 – N-(1-метилэтил)-2-пропанамин; 3 – N-(1-метилэтилиден)-2-пропанамин; 4 – 1,2-дибромэтан; 5 – фенол; 6 – 2-метилфенол; 7 – 4-метилфенол; 8 – 2-бромфенол; 9 – 4-изопропилфенол; 10 – 4-пропилфенол; 11 – 4-бромфенол; 12 – 2-бром-4-изопропилфенол; 13 – 2,4-дибромфенол; 14 – 2,6-дибромфенол; 15 – 2,6-дибром-4-изопропилфенол; 16 – 2,6-дибром-4-изопропенилфенол; 17 – бисфенол А; 18 – 2,2-бис(3-бром-4-гидроксифенил)-пропан; 19 – 2-(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2-(4-гидроксифенил)пропан; 20 – трибромбисфенол А; 21 – тетрабромбисфенол А



Из полученных результатов следует, что оптимальными условиями восстановительного дебромирования ТББА в среде ПП являются время реакции 20 мин и температура 340 °С.

Аналогичный эффект гидродегалогенирования вызывают также ПВС и ПАМ. Так, при пиролизе смеси ПВС+ТББА фенол выделяется уже при 260 °С (рис. 1 ж), и его выход растет с увеличением температуры до 280 °С (рис. 1 з) и 300 °С (рис. 1 и).

Газовая хроматограмма пиролизного масла, полученного из смеси ТББА + ПАМ, приведена на рис. 1 и и 1 к. В этом случае смесь бромсодержащих фенолов образуется при 220 °С, а при 240 °С зафиксированы только остаточные следы 2-бромфенола, которые исчезают при повышении температуры до 260 °С. Соответственно возрастает и выход фенола. Бисфенол А, продукт полного гидродебромирования ТББА, образуется лишь при невысоких температурах (240÷260 °С, рис. 1 л и 1 м), при которых ТББА термически стабилен.

Таким образом, результаты пиролиза показали, что ПВС и ПАМ, как и ПП, являются удобными средами для проведения реакции гидродебромирования. Восстановительная ак-

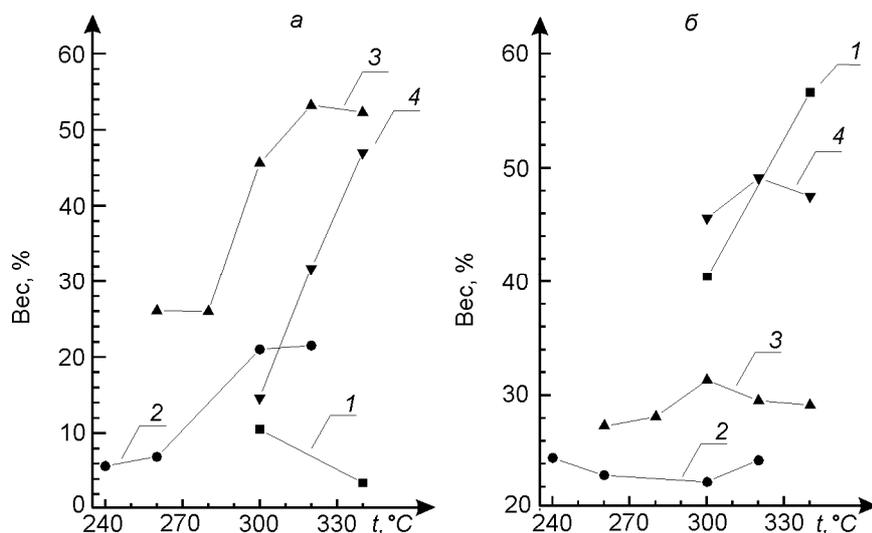


Рис. 2. Температурная зависимость выхода маслообразных – а и газообразных – б продуктов пиролиза на 100 г ТБА. Продолжительность пиролиза – 20 мин. 1 – ТБА; 2 – ТБА + ПАМ = 3:1; 3 – ТБА + ПВС = 3:1; 4 – ТБА + ПП = 5:1

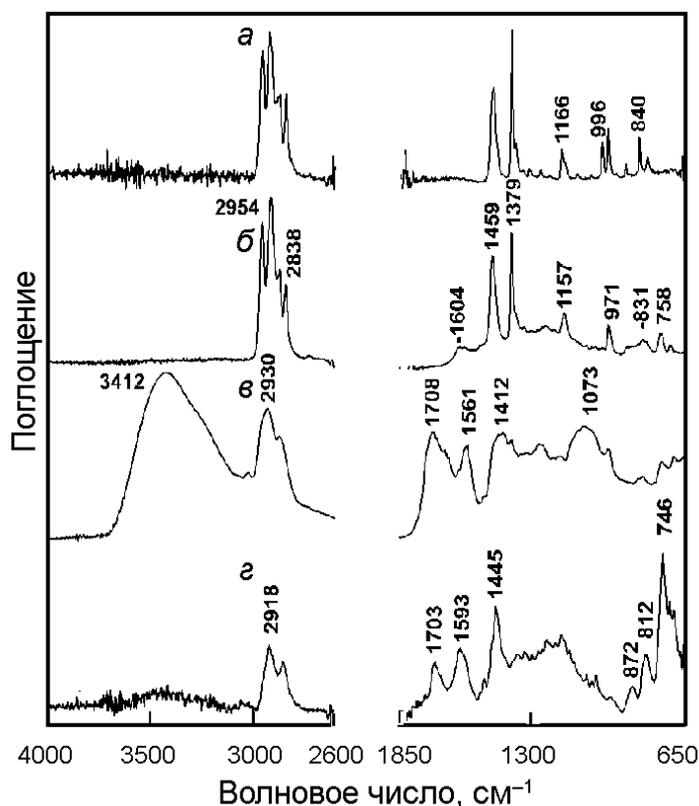


Рис. 3. ИК-спектры твердых продуктов пиролиза ПП – а и ПП + ДБФ = 1:5 – б, а также ПВС – в и ПВС + ДБФ = 1:3 – г

в полимерах под действием бромсодержащих фенолов, были сняты ИК-спектры полимерных остатков. Поскольку полосы поглощения продуктов пиролиза ТБА маскируют важные полосы поглощения полимеров, то был изучен эффект 2,6-дибромфенола (ДБФ) – продукта пиролиза ТБА – на ПП, ПВС и ПАМ.

При нагревании смеси ДБФ+ПП=3:1 при 340 °С получается черная воскообразная масса. После вымывания фенолов в ее ИК-спектре наблюдаются новые полосы поглощения полиароматических структур при 1604, 831 и 758 см⁻¹ (рис. 3 б) [9], чего нет в ИК-спектре прогрее-

тивность полимеров в этой реакции возрастает в ряду ПП – ПВС – ПАМ, что следует из понижения температуры пиролиза, необходимой для протекания реакции.

Зависимость количественного состава продуктов пиролиза от температуры приведена на рис. 2. Видно, что выход пиролизного масла увеличивается в смесях ТБА с исследованными полимерами и, в отличие от пиролиза чистого ТБА, при повышении температуры. Наибольший скачок в увеличении выхода фенолов наблюдается при 300 °С для ПВС и ПАМ и при 320 °С для ПП, т. е. в области температур, при которых ТБА термически нестабилен. В случае ПВС и ПАМ продукты гидродебромирования начинают выделяться при более низких температурах (220 и 260 °С соответственно, при которых ТБА не разлагается), по видимому, за счет инициирования разложения ТБА продуктами пиролиза полимеров (например, в случае ПАМ аммиаком [8]). Так, по данным термогравиметрического анализа (2,5°/мин, в токе азота), потери веса для ПВС и ПАМ наблюдаются при 250 и 130 °С соответственно. Для сравнения: ПП начинает разлагаться при 370 °С.

Для исследования процессов, протекающих в

того образца исходного ПП (рис. 3 а). Наиболее вероятной схемой возникновения этих структур является образование двойных связей в макромолекулах за счет отрыва атомов водорода свободными радикалами, как показано на схеме (реакция IV).

При пиролизе смеси ПВС с ДБФ при 300 °С образуется коксообразный остаток, в ИК-спектре которого отсутствуют полосы поглощения O–H и C–OH связей при 3281, 1420, 1324 и 1090 см⁻¹ (рис. 3 з) по сравнению с образцом ПВС, обработанного при той же температуре (рис. 3 в). Одновременно появляются новые полосы поглощения при 3058, 1593, 872 и 812 см⁻¹, характерные для ароматических и полиароматических структур. Полосу поглощения при 1703 см⁻¹ можно отнести к поглощению валентных колебаний карбонила. Эти данные свидетельствуют об окислении гидроксильной группы в карбонильную (схема, реакция V) и частичной дегидратации ПВС с последующим превращением ненасыщенных фрагментов в ароматические и полиароматические соединения.

Полиароматические структуры также зафиксированы в коксообразных продуктах пиролиза смеси ПАМ+ДБФ=1:3 при 260 °С. Кроме того, в его ИК-спектре обнаружены полоса поглощения замещенных иминов C=NR при 1663 см⁻¹ и полосы поглощения диалкиламмониевой соли при 3021, 2794, 1616 см⁻¹ и аммониевой соли при 3118 и 1394 см⁻¹ [10], которые возникают в случае реакции диалкиламина и аммиака с бромоводородом. Образованием этих солей можно объяснить меньший выход газообразных продуктов в данной смеси по сравнению с их выходом при пиролизе ТББА + ПП (см. рис. 2).

Таким образом, на основании результатов газовой хроматографии показано, что для утилизации бромсодержащих фенолов, применяемых в качестве антипиренов в полимерных композициях, могут быть использованы полипропилен, поливиниловый спирт или поливиниламин и установлены оптимальные температуры пиролиза. Реакционная способность полимеров увеличивается в ряду полипропилен – поливиниловый спирт – поливиниламин. Предложена схема реакции гидродегалогенирования бромсодержащих фенолов.

1. Balabanovich A.I., Luda M.P., Operti L. // J. Fire Sci. 2004. Vol. 22. P. 269.
2. Hornung A., Donner S., Balabanovich A., Seifert H. // J. Clean Prod. 2005. Vol. 13. P. 525.
3. Balabanovich A.I., Hornung A., Luda M.P., Koch W., Tumiatti V. // Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39. P. 5469.
4. Balabanovich A.I., Luda M.P., Operti L. // J. Fire Sci. 2005. Vol. 23. P. 227.
5. Wang C.-S., Lin Y.-S., Fritz D.B. // Angew. Makromol. Chem. 1992. Vol. 198. P. 51.
6. Mulder P., Arends I.W.C.E., Santoro D., Korth H.-G. // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68. P. 4247.
7. Luda M.P., Balabanovich A.I., Hornung A., Camino G. // Polym. Adv. Technol. 2003. Vol. 14. P. 741.
8. Brebu M., Sakata Y. // Green Chemistry. 2006. Vol. 8. P. 984.
9. Costa L., Avantaneo M., Bracco P., Brunella V. // Polym. Deg. & Stab. 2002. Vol. 77. P. 503.
10. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. London, 1990.

Поступила в редакцию 27.11.06.

Александр Иванович Балабанович – кандидат химических наук, научный сотрудник.

Владимир Петрович Прокопович – кандидат химических наук, заведующий сектором.