

Н. С. Глазкова, А. Г. Ликумович, Л. З. Захарова,
Л. М. Юнусова, Т. М. Богачева

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ

Ключевые слова: алкилирование, стабилизатор, антиоксидант, Агидол-21ТТ.

В результате алкилирования фенола тетрамерами пропилена получен стабилизатор для латексов и жидких каучуков Агидол-21ТТ, который также может быть использован как сырье для получения стабилизаторов Октофора-N, ВС-1, ВС-12, АФА-1. Установлено, что наиболее высокая конверсия фенола 98% достигается при использовании в качестве катализатора Пьюролайт СТ-275.

Key words: alkylation, stabilizer, antioxidant, Agidol-21TT.

As a result of alkylation of phenol by propylene tetramers stabilizer for latex and liquid rubber Agidol-21TT was received, which can also be used as a raw material for production of stabilizers like Oktofor-N, SU-1, SU-12, AFA-1. It was established that the most high conversion phenol 98% can be with using catalyst Purolite-275.

Введение

Недостатками многих высокомолекулярных соединений является склонность к старению и, в частности, к деструкции – процессу уменьшения длины цепи и размеров молекул. Деструкция может быть вызвана механическими нагрузками, действием света, теплоты, воды и особенно кислорода и озона. Процесс уменьшения цепи идёт за счёт разрушения связей С-С и образования радикалов, которые в свою очередь, способствуют дальнейшему разрушению полимерных молекул. Для предотвращения старения в полимерные материалы вводят различные добавки (стабилизаторы) в качестве ловушек свободных радикалов, образующихся при деструкции полимерных материалов. Фенольные стабилизаторы более эффективны, так как, улавливая свободные радикалы, образуют более устойчивые связи с ними, предотвращая дальнейшую деструкцию углеродной цепи. Кроме того, они обладают комплексным защитным действием (например, предотвращают разрушающее действие кислорода и высоких температур, или кислорода и радиации). Фенольные стабилизаторы выгодно отличаются от других добавок тем, что не изменяют цвет полимерных материалов, в состав которых вводятся [1].

Известны фирмы-производители химикатов-добавок, такие как «Chemtura» (США), «Songwon Industrial Co» (США), «Sumitomo» (Япония). Между тем фактическое отсутствие производства фенольных антиоксидантов (ФАО) в России только обостряет проблему зависимости полимерной промышленности от производителей добавок. Исходя из выше сказанного, можно утверждать, что развитие работ по созданию отечественных производств и технологий получения ФАО на базе доступного сырья является актуальным.

Особый интерес в плане возможностей синтеза ФАО представляет метод, заключающийся в алкилировании фенола олефинами [2]. Путем алкилирования фенола получают простейшие стабилизаторы этого класса – одноядерные моноалкилфенолы (моно-АФ), а также диалкилфенолы (ди-АФ), являющиеся промежуточными продуктами в синтезе

фенольных стабилизаторов более сложного строения. Для получения стабилизатора в ароматическое кольцо вводят алкильные группы, разветвленные на α -атоме углерода; наибольшее практическое значение имеют реакции алкилирования фенолов олефинами и циклоолефинами в присутствии кислотных катализаторов [3].

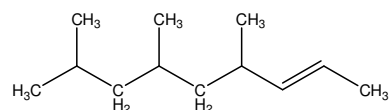
Алкилирование фенола олефинами с использованием ионообменных катализаторов в отличие от используемых ранее кислотных катализаторов обладает рядом преимуществ:

- исключает коррозию оборудования, стадию нейтрализации, сточные воды;
- процесс алкилирования имеет высокую селективность и скорость образования алкилфенола.

В силу экологических и технологических преимуществ гетерогенных катализаторов наметилась общая тенденция отказа от жидких кислотных систем и перевода процессов алкилирования фенола на твердые кислотные катализаторы. В последние годы все большее применение в качестве катализатора алкилирования фенолов находят катионообменные смолы. Как и с другими катализаторами, при алкилировании фенолов в присутствии катионитов образуются моно-АФ и ди-АФ, однако благодаря избирательной сорбции катионитами более полярных по сравнению с олефинами фенолов, выход моно-АФ в данном случае всегда выше [4].

Характеристика исходных веществ

1. Тетрамеры пропилена (ТПП) $C_{12}H_{24}$. Продукт олигомеризации концентрированного пропилена на фосфорнокислом катализаторе (ТУ 2211-044-05766801-95) завода олигомеров ОАО «Нижекамскнефтехим». Основной изомер тетрамеров пропилена – 4,6,8-триметил-нонен-2 – отвечает структурной формуле:



По внешнему виду представляет собой прозрачную жидкость от бесцветного до бледно-желтого цвета;

2. Фенол C_6H_5OH (гидроксibenзол, карбо-
ловая кислота) ТУ6-09-49-3245-90.

Внешний вид – бесцветные игольчатые кри-
сталлы; плотность: 1,0576 (41°C, г/см³); ММ (в
а.е.м.) 94,12; $T_{пл}$ =40,9 °С; $T_{кип}$ = 181,75°C. Хорошо
растворим в ацетоне, диэтиловом эфире, хлорорга-
нических растворителях, спиртах; плохо растворим
в воде.

3. Сульфокатионит Пьюролайт СТ-275
представляет собой сферические зерна светло-
серого цвета; статистическая обменная емкость не
менее 1,9 мг-экв/см³; насыпная масса 0,77-0,81 г/см³;
массовая доля влаги после предварительной подго-
товки не более 14,0%.

Методика проведения экспериментов

Для осуществления синтеза необходимо
провести предварительную подготовку катионооб-
менной смолы: катализатор для активации помеща-
ют в 50% раствор серной кислоты, затем сушат до
остаточной массовой доли влаги не более 14%.

Реакция алкилирования фенола тетрамера-
ми пропилена (схема 1) проводится в трехгорлой
колбе, снабженной мешалкой, термометром и ка-
пельной воронкой, на масляной бане.

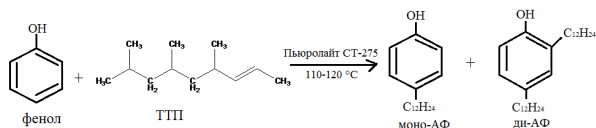


Схема 1 – Реакция алкилирования фенола

Продукт алкилирования фенола фракцией
ТПП (Агидол-21ТТ – $C_{18}H_{30}O$) в присутствии гете-
рогенного кислотного катализатора представляет
собой вязкую маслянистую жидкость от янтарного
до коричневого цвета с ММ 262,4 г/моль, $T_{кип}$ = 313
°С и $T_{пл}$ ниже 0°С.

Целевым компонентом Агидол-21ТТ явля-
ется *n*-додецилфенол (моно-АФ). Продукты реакции
неизбежно содержат побочный продукт – 2,4-
дидодецилфенол (ди-АФ). В требованиях к качеству
антиоксиданта Агидол-21ТТ устанавливается лимити-
рованное содержание указанного побочного про-
дукта не более 15% мас. Получаемый продукт ха-
рактеризуется хорошей растворимостью в углеводо-
дах, спиртах, не растворяется в воде.

Методы анализа

Массовую долю фенола и алкилфенолов в
реакционной массе Агидола-21 ТТ определяют с
помощью газожидкостной хроматографии методом
нормализации. Состав определяют с помощью газо-
вого хроматографа «Кристаллюкс-4000М».

Обсуждение результатов

В данной работе варьировалась температура
синтеза от 90 до 140 °С с целью выявления зависи-
мости влияния температуры на выход побочных
продуктов, а также соотношение исходных реаген-
тов – фенол : тетрамеры пропиленов.

В ходе проведенных экспериментов были
получены результаты, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследований алкилиро-
вания фенола тетрамерами пропиленов

Соотношение фе- нол: тетрамеры пропиленов, моль:моль	Катализатор	Т, °С	Время реакции, час	Содержание в реакционной массе, % мас.	
				Моно- АФ	Ди- АФ
1:0,3	Пью- ро- лайт СТ- 275	90	3	77	23
1:0,3		120	3	85	15
1:0,3		150	3	75	25
1:0,8		120	3	81	19

Проведение экспериментов при более низ-
кой температуре (90 °С) способствует образованию
побочных продуктов – ди-АФ (содержание в реак-
ционной массе 23%). Повышение температуры до
150 °С и более приводит к снижению активности
катионита за счет десульфирования, т.е. потери ак-
тивной сульфогруппы, после чего катализатор реге-
нерации не подлежит. Избыток олефинового компо-
нента также способствует увеличению выхода
диАФ.

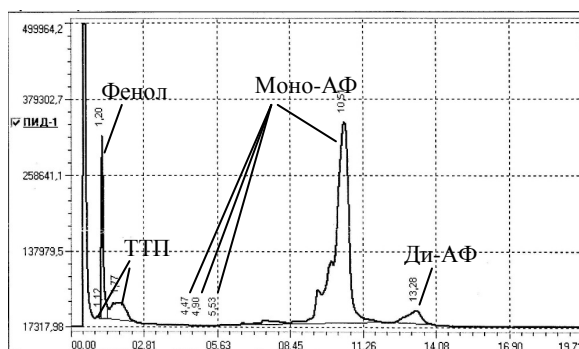


Рис. 1 – Хроматограмма продукта, полученного в
результате алкилирования фенола фракцией
тетрамеров пропиленов

На рисунке 1 изображена типичная хрома-
тограмма реакционной массы, полученной при ал-
килировании фенола ТПП на сульфокатионите Пью-
ролайт СТ-275. На хроматограмме, помимо целевого
продукта моно-АФ, присутствуют побочный про-
дукт ди-АФ, непрореагировавшие ТПП и фенол.

В результате исследований установлены оп-
тимальная температура и соотношение исходных
реагентов: в синтезе фенольного антиоксиданта
Агидол-21ТТ в качестве катализатора целесооб-
разно использовать катионообменную смолу Пью-
ролайт СТ-275, мольное соотношение исходных реа-
гентов – фенол : ТПП равное 1:0,3; температура син-
теза 120 °С, т.к. при данных условиях наблюдается
меньшее образование побочных ди-АФ.

Литература

1. Д.Н.Земский, Ю.Н.Чиркова *Вестник Казан. технол. ун-та*, **16**, 12, 143-145 (2012)
2. Б.Н.Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова, *Химия и технологии стабилизаторов полимерных материалов*. Химия, Москва, 1981. 191 с.
- 3 О.И. Лефтерова *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 16, 103-105 (2012)
4. Г.Д Харлампович, Ю.В.Чуркин, *Фенолы*, Москва, 1980. 16 с.

© **Н. С. Глазкова** - магистрант каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, natali.glazckowa2010@yandex.ru;
А. Г. Ликумович – д.т.н., проф. той же кафедры; **Л. З. Захарова** - к.т.н., ст. препод. каф. химии и химической технологии СФ БашГУ; **Л. М. Юнусова** – к.т.н., доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; **Т. М. Богачева** – м.н.с. той же кафедры.