

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, карболовая кислота) ТУ6-09-49-3245-90. Внешний вид - бесцветные игольчатые кристаллы; плотность: 1,0576 (41°C, г/см³); ММ (в а.е.м.) 94,12; Тпл=40,9 °С; Ткип = 181,75°C. Хорошо растворим в ацетоне, диэтиловом эфире, хлорорганических 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 подготовки не более 14,0%. Методика проведения экспериментов Для осуществления синтеза необходимо провести предварительную подготовку катионообменной смолы: катализатор для активации помещают в 50% раствор серной кислоты, затем сушат до остаточной массовой доли влаги не более 14%. Реакция алкилирования фенола тетрамерами пропилена (схема 1) проводится в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой, на масляной бане. Схема 1 – Реакция алкилирования фенола Продукт алкилирования фенола фракцией ТПП (Агидол-21ТТ - $C_{18}H_{30}O$) в присутствии гетерогенного кислотного катализатора представляет собой вязкую маслянистую жидкость от янтарного до коричневого цвета с ММ 262,4 г/моль, Ткип= 313 °С и Тпл ниже 0°C. Целевым компонентом Агидол-21ТТ является п-додецилфенол (моно-АФ). Продукты реакции неизбежно содержат побочный продукт - 2,4-дидодецилфенол (ди-АФ). В требованиях к качеству антиоксиданта Агидол-21ТТ устанавливается лимитированное содержание указанного побочного продукта не более 15% мас. Получаемый продукт характеризуется хорошей растворимостью в углеводородах, 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 газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М». Обсуждение результатов В данной работе варьировалась температура синтеза от 90 до 140 °С с целью выявления зависимости влияния температуры на выход побочных продуктов, а также соотношение исходных реагентов - фенол : тетрамеры пропилена. В ходе проведенных экспериментов были получены результаты, представленные в таблице 1. Таблица 1 - Результаты исследований

алкилирования фенола тетрамерами пропилена Соотношение фенол: тетрамеры пропилена, моль:моль Катализатор ТТ, °С Время реакции, час Содержание в реакционной массе, % мас. Моно- АФ Ди-АФ 1:0,3 Пьюро- 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 низкой температуре (90 °С) способствует образованию побочных продуктов - ди-АФ (содержание в реакционной массе 23%). Повышение температуры до 150 °С и более приводит к снижению активности катионита за счет десульфирования, т.е. потери активной сульфогруппы, после чего катализатор регенерации не подлежит. Избыток олефинового компонента также способствует увеличению выхода диАФ. Рис. 1 - Хроматограмма продукта, полученного в результате алкилирования фенола фракцией тетрамеров пропилена На рисунке 1 изображена типичная хроматограмма реакционной массы, полученной при алкилировании фенола ТТП на сульфокатионите Пьюролайт СТ-275. На хроматограмме, помимо целевого продукта моно-АФ, присутствуют побочный продукт ди-АФ, непрореагировавшие ТТП и фенол. В результате исследований установлены оптимальная температура и соотношение исходных реагентов: в синтезе фенольного антиоксиданта Агидол-21ТТ в качестве катализатора целесообразно использовать катионообменную смолу Пьюролайт СТ-275, мольное соотношение исходных реагентов - фенол : ТТП равное 1:0,3; температура синтеза 120 °С, т.к. при данных условиях наблюдается меньшее образование побочных ди-АФ