

橡塑助剂

苯乙烯化甲酚的合成^{*}

邹东雷¹, 隋振英²

(1. 吉林大学 环境与资源学院, 吉林 长春 130026; 2. 吉林大学 应用技术学院, 吉林 长春 130026)

摘要:以苯乙烯和对甲苯酚为原料,在对甲苯磺酸等催化剂存在下,在120~130℃和常压条件下,发生烷基化反应,生成苯乙烯化甲酚。研究表明:在催化剂作用下, $n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})=1.5\sim 2.0$,反应时间为2 h,苯乙烯化甲酚的收率可以达到90%以上。

关键词:苯乙烯化甲酚;烷基酚;抗氧化剂

中图分类号: O625.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2003)08-0496-02

Synthesis of Styrenated Cresol

ZOU Dong-lei¹, SUI Zhen-ying²

(1. College of Environment and Sources, Jilin University, Changchun 130026, Jilin, China; 2. College of Applied Technology, Jilin University, Changchun 130026, Jilin, China)

Abstract: Styrenated cresol (α -methylbenzylcresol) is a kind of antioxidant and stabilizer of high efficiency, low toxicity and low cost. It is prepared by reaction of styrene and *p*-cresol in the presence of *p*-toluenesulfonic acid as catalyst. The optimal reaction conditions were mole ratio of styrene to *p*-cresol (1.5 - 2.0); reaction temperature 120℃ and reaction time 2 h. Yield of the product is over 90%.

Key words: styrenated *p*-cresol; alkylphenols; antioxidant

苯乙烯化甲酚是一种高效防老剂(抗氧化剂)、热稳定剂,具有高效、低毒、廉价等优点^[1,2]。在合成橡胶过程中,由于不饱和和活性基团的存在,使橡胶在聚合和硫化时出现变硬、变脆、泛白和龟裂等“老化”现象。加入适量的苯乙烯化甲酚就可以有效防止合成橡胶的老化。苯乙烯化甲酚是随生产装置引进的橡胶防老剂,使用后合成橡胶生产成本增加,产品竞争力下降。苯乙烯化甲酚属于烷基酚类,它是酚类防老剂中使用较广泛的品种。因此,苯乙烯化甲酚的合成研究具有现实意义。

作者以苯乙烯和对甲苯酚为原料,在催化剂作用下合成苯乙烯化甲酚。通过实验,确定了反应温度、原料配比和反应所需要的催化剂。

1 实验

1.1 原料

苯乙烯,吉化有机合成厂;对甲苯酚,天津市光复精细化工研究所;对甲苯磺酸,沈阳市新西试剂厂;浓硫酸 [$w(\text{H}_2\text{SO}_4)=98\%$]; AlCl_3 ,以上均为AR。

1.2 设计

采用二次回归正交实验设计,组合实验设计的方法。主要考察温度和物料配比两因子对烷基化反应转化率的影响。变量的可行域范围,见表1。

表1 变量的可行域范围

$\theta/^\circ\text{C}$		$n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})$
Z_2	132	2.0
Z_1	105	1.1
Z_0	120	1.5
Δ	12.35	0.4117

通过计算确定和还原出的实验计划,结果如表2所示。

表2 二次回归正交实验设计

实验号	$\theta/^\circ\text{C}$	$n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})$	实验号	$\theta/^\circ\text{C}$	$n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})$
1	132	2.0	7	120	2.0
2	132	1.1	8	120	1.1
3	110	2.0	9	120	1.5
4	110	1.1	10	120	1.5
5	132	1.5	11	120	1.5
6	105	1.5	12	120	1.5

1.3 合成

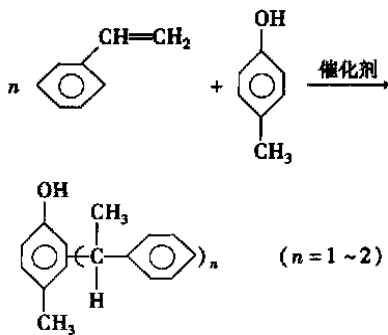
在装有搅拌器、温度计、滴液漏斗的反应器中加

^{*} 收稿日期:2003-01-23

作者简介:邹东雷(1964-),男,吉林长春人,吉林大学副教授,在读博士,1994年北京化工大学研究生毕业,主要从事化学工程和环境工程方面的教学和科研工作,电话:0431-8502609, E-mail: zoudl8502609@163.com。

入 200 g 对甲苯酚及催化剂,催化剂用量为对甲苯酚质量的 0.5 %~3 %。在搅拌下,缓慢加热升温至 70 ℃左右。按 $n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})$ 分别为 2.0、1.5、1.1 将苯乙烯缓慢加入滴液漏斗中,控制滴加时间为 1 h,反应温度 120 ℃左右。滴加完毕 1 h 后,加入终止剂,反应结束。真空抽滤除去杂质。

其主要反应过程^[3]如下:



1.4 产品分析

采用液相色谱对合成苯乙烯化甲酚产品进行分析。分析色谱柱为 250 mm 碳十八醇烷基柱。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

依据正交实验设计进行实验,即在常压、催化剂存在下,进行苯乙烯化甲酚合成实验,结果见表 3。

表 3 以对甲苯酚计的实验结果

序号	θ / ℃	$n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})$	反应物收率 / %	一取代物 / %	二取代物 / %
1	132	2.0	93.34	30.00	63.33
2	132	1.1	87.31	67.02	20.29
3	110	2.0	84.98	61.73	23.25
4	110	1.1	78.43	69.47	8.96
5	132	1.5	92.17	35.73	56.44
6	105	1.5	76.59	62.96	13.63
7	120	2.0	90.47	47.54	42.93
8	120	1.1	85.82	67.12	18.70
9	120	1.5	89.53	54.31	35.22
10	120	1.5	90.64	52.57	38.07
11	120	1.5	92.01	56.53	35.48
12	120	1.5	90.41	53.19	37.22

结果表明:随着温度和原料中 $n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})$ 增加,苯乙烯化甲酚的收率增加,反应产物中二取代物的含量也增加。这可能是由于当 $n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})$ 增加时,反应体系中苯乙烯的含量增加,促使反应向对甲苯酚减少的方向发展,增加了对甲苯酚的转化率。苯乙烯过量,也使反应生成的一取代产物有机会和过量的苯乙烯发生反应,生成二取代产物。

2.2 催化剂的选择

常用的烷基化催化剂为 AlCl_3 ,但是,在本实验条件下,苯乙烯和对甲苯酚转化率非常低。硫酸作为催化剂时,反应较为剧烈,产物色泽较深,对乙丙橡胶产品的色度有影响,对设备腐蚀严重,因此,硫酸不是最佳催化剂。

对甲苯磺酸作为催化剂的优点在于其反应过程平稳,反应温度易控制,产品色泽较浅,对设备腐蚀较小,收率较高。故对甲苯磺酸是苯乙烯化甲酚合成过程最佳催化剂。表 4 是催化剂用量对收率的影响。

表 4 催化剂用量对收率的影响

反应收率 / %	$w(\text{催化剂}) / \%$				
	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
	35.62	57.34	79.58	89.24	90.41

注:对甲苯磺酸为催化剂; $n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})=1.5$;反应温度 120 ℃;反应时间 2 h。

结果表明:随着催化剂用量的增加,苯乙烯化甲酚的收率逐渐增加。但是,当催化剂的用量增加到一定程度时,苯乙烯化甲酚的收率增加速度逐渐下降。根据实验结果确定催化剂用量约为原料对甲苯酚质量的 1 %~2 %。

2.3 苯乙烯与对甲苯酚的量比和反应温度对反应的影响

苯乙烯与对甲苯酚的量比是影响产品收率的最重要参数之一。表 5 为不同温度和量比条件下的实验结果。

表 5 不同苯乙烯与对甲苯酚量比对产品收率的影响

θ / ℃	$n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})$		
	2.0	1.5	1.1
132	93.34	92.17	87.31
120	90.47	90.64	85.82
110	84.98	78.21	78.43

在苯乙烯与对甲苯酚量比不同的条件下,随着反应温度升高,苯乙烯化甲酚收率均有增加。苯乙烯与对甲苯酚量比越大,即苯乙烯过量越多,产物收率越高。特别是反应温度和量比同时增加时,苯乙烯化甲酚收率均增加。当反应温度进一步增加时,产品色泽加深。这是由于温度升高,苯乙烯聚合产物增加;反应时间延长和反应温度升高,这些聚合物将出现结焦所致,不利于工业化生产。

3 结论

(1) 对甲苯磺酸可作为苯乙烯和对甲苯酚反应的催化剂,其最佳用量为对甲苯酚质量的 1 %~2 %。

(2) 苯乙烯化甲酚反应控制条件为:常压、120~130 ℃、 $n(\text{苯乙烯})/n(\text{对甲苯酚})=1.5\sim2.0$,苯乙烯化甲酚的收率可以达到 90 %以上。

参考文献:

[1] 毛培坤,陈夫宜. α 甲基苯酚聚氧乙烯醚[J]. 日用化学工业, 1995, (5): 9 - 13.

[2] 兀新养,邹忠良,黄捷. 矿物质催化合成 SP 及 SP - C[J]. 山西化工, 1997, (9): 19 - 20.

[3] Kozlikovskii Ya B, Chernyaev B V, Litvin A L, et al. Reaction of σ , m , p -cresol with styrene in the presence of catalyst[J]. Zh Org Khim, 1986, 22 (7): 1469 - 1474 (Russian).