

二酚基甲烷的合成与表征*

盘毅¹ 胡芸¹ 宋威²

(1. 国防科技大学 航天与材料工程学院 湖南 长沙 410073; 2. 四川亭江科技股份有限公司 四川 什邡 610025)

摘要 利用正交实验,研究了苯酚和甲醛在酸性催化剂的作用下合成二酚基甲烷的反应。探讨了合成各条件对产物的收率、双核比例的影响,并对产物的分子量、熔点、双核含量进行了分析表征。

关键词 二酚基甲烷;合成;双酚 F

中图分类号:TQ325 文献标识码:A

The Synthesis and Characterization of Bi-phenolic Methane

PAN Yi¹, HU Yun¹, SONG wei²

(1. College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Sichuan Tingjiang Science and Technology Stock Company, Shifang 610025, China)

Abstract Bi-phenolic methane is synthesized by the reaction of phenol and formaldehyde solution in the presence of acid catalyst. Through orthogonal design experiments, the effective regularities of synthetic conditions on the yield rate and bi-nucleus ratio of bi-phenolic methane are discussed. The properties of bi-phenolic methane, such as molecular weight, melting point and bi-nucleus ratio are analyzed and their characteristics expounded.

Key words bi-phenolic methane; synthesis; bi-phenol F

二酚基甲烷,俗名双酚 F,是由苯酚和甲醛在酸性催化剂作用下缩合而成的双酚型化合物,有 2,2',4,4',4,4' 三种异构体,其中特性最佳的是对位的 4,4'-二羟基二苯基甲烷。

二酚基甲烷是 20 世纪 80 年代以来开发的一种新型化工原料,主要用于低粘度环氧树脂、特种聚酯的原料及信息记录纸的添加剂等^[1,2]。如它参与制成的聚碳酸酯(PC)树脂,易溶于低沸点有机溶剂,软化点低,加工成型性好,耐热性和力学性能有明显提高,同时受外力破坏时具有伸缩性,比双酚 A 型 PC 树脂具有更好的综合性能,适于制造成型材料和薄膜等。而双酚 F 作为酚醛树脂的改性剂和稳定剂^[3,4],可大大改善酚醛树脂的加工性能、力学性能和电性能,扩大了其应用领域。

由双酚 F 参与制造的成品,其耐热、耐水、绝缘性,特别是加工性能和力学性能都会有显著的提高,能满足高固体成份涂料、电子级环氧树脂、铸塑及浇铸成型、阻燃性材料等特殊性能的要求,所以双酚 F 产品具有较好的开发和应用前景。

近五年来的 CA 文献检索表明,国外对双酚 F 的合成研究已较为少见,而对双酚 F 的应用研究却不断深入,表明双酚 F 已从实验室研究阶段,进入双酚 F 的市场开拓阶段。在国内很少有具体的双酚 F 的合成研究报告,一些机构虽进行研究^[6],但仍存在高酚/醛比(10:1)、低收率(50%~60%,以甲醛计)等问题,使产品生产过程中能耗大,产品成本偏高,难以工业化生产。而进口双酚 F 价格过高,目前在国内市场尚无双酚 F 的商品出售。

1 实验部分

1.1 合成实验方法

本实验确定以苯酚和甲醛为基本原料,选择以弱酸为催化剂的合成路线。合成工艺流程如图 1 所

* 收稿日期 2004-06-22

作者简介:盘毅(1960—),男,高级工程师。

示。

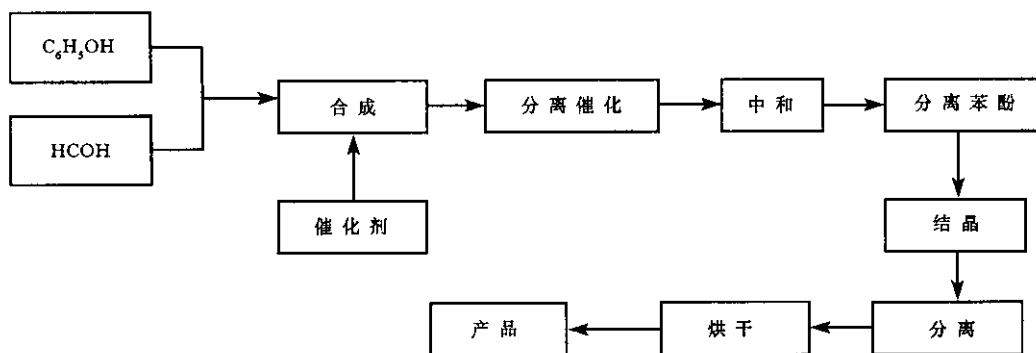


图1 双酚F的合成工艺流程图

Fig.1 Synthesis flow chart of Bisphenol F

1.2 熔点测试

理学 DTA/TG 热分析仪, DTA $\pm 100\mu V$, 升温速度为 $10^\circ C/min$, 走纸速度为 $5mm/min$, 记录仪温度量程为 $0 \sim 200^\circ C$ 。

1.3 高压液相色谱(HPLC)^[6]

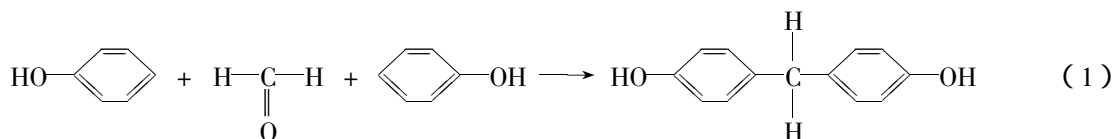
所用仪器为日本岛津 LC-6A 高压液相色谱仪(带 CR-3A 数据处理仪)。色谱条件: C8 柱为固定相, 检测波长 $\lambda = 275nm$, 灵敏度 $AuF3 = 0.02$, 流动相: 甲醇: 水 = 47:53。温度为 $25^\circ C$, 纸速度 F 为 $1mm/min$ 。进样量为 $20\mu L$ 。

1.4 GPC 分子量的测定

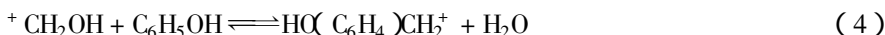
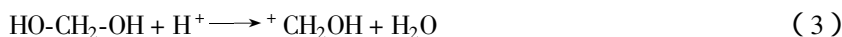
仪器为凝胶渗透色谱仪, 美国 Waters 公司生产。

2 反应原理

二酚基甲烷是由苯酚与甲醛在酸性催化剂的作用下缩合反应而来, 其理想的化学反应方程式如下:



此反应为亲电取代反应, 其基本反应机理如下: 甲醛与水结合生成二甲醇, 在酸性介质中生成羟甲基正离子 $+CH_2OH$, 它进攻苯酚对位的 C 原子, 生成羟甲基苯酚, 再在氢离子的作用下, 脱去一分子水, 生成中间体 $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2^+$, 再与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 的对位 C 的 C 原子反应, 最终生成 $4,4'-[\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{CH}_2$ 。过程如下:



但在实际的反应过程中, 亲电试剂不仅进攻对位, 同时有可能进攻电荷密度较大的邻位, 形成 $2, 2'$ -和 $2, 4'$ -异构体。另外, 由于苯酚和甲醛在酸性条件下具有较强的缩聚反应倾向, 在生成双核产物后, 亦可能继续反应, 生成三酚、四酚等多酚产物或其低聚物, 若反应条件控制不当, 还会缩聚而生成线形的大分子产物——酚醛树脂。

这样, 在苯酚和甲醛反应合成双酚 F 的过程中, 存在着许多的副产物。其中 $2, 2'$ -及 $2, 4'$ -结构与 $4, 4'$ -结构的双酚 F 在分离上有一定的难度, 但它对双酚 F 的应用影响不大, 因此, 在一般应用的工业

级双酚 F 双核异构体及三元酚化合物的存在是允许的,双酚 F 成品实际上是大部分二元酚异构体和小部分的三元酚的混合物。

3 结果与讨论

3.1 工艺条件的正交实验

根据在催化剂 F 的条件下苯酚与甲醛的反应历程及副反应的可能性,可以得知,影响制备二酚基甲烷的主要因素分别为:苯酚与甲醛配比、反应温度、催化剂用量和反应时间。考虑反应过程中各因素之间的相互作用,将各因素的最佳点结合起来,找到最优化条件,本实验采取以收率和双核比例为指标进行正交实验的方法。

根据实验合成的初步结果,实验中固定反应时间为 6h,采用三因素三水平的正交实验,实验的各项因素及对应的水平见表 1,对实验结果进行极差分析的结果见表 2 和表 3。

由表 3 双酚 F 产率的正交分析得出,当反应条件为酚/醛(mol)=6:1,反应温度 50℃,苯酚/催化剂 F(mol)=3:1 时,得到的 BPF 的产率最高,从各影响因素对结果的作用大小来看,三种影响因素排序为 A > B > C,即酚醛比对 BPF 的产率影响最大,其次是反应温度,最后是催化剂的比例。

表 1 正交实验参数

Tab.1 Parameter of orthogonal design experiment

项目	酚/醛比(mol)	温度(℃)	苯酚/催化剂 F(mol)
	A	B	C
水平 1	1:4.0	40	4.0:1
水平 2	1:5.0	45	3.5:1
水平 3	1:6.0	50	3.0:1

表 2 双酚 F 正交实验结果

Tab.2 Results of orthogonal design experiment

实验号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
BPF 收率	80.7	83.1	83.4	86.8	86.5	88.0	88.5	88.2	87.9
双核比例	76.6	77.0	78.1	78.4	79.6	78.0	80.6	79.3	80.3

表 3 双酚 F 正交分析

Tab.3 Analyse of orthogonal design experiment

项目	产率*(%)			双核比例(%)		
I	82.4	85.3	85.6	77.2	78.5	78.0
II	87.1	85.9	85.9	78.7	78.6	78.6
III	88.2	86.4	86.1	80.1	78.8	79.4
△ I	5.8	1.1	0.5	2.9	0.3	1.4
	A3	B3	C3	A3	B3	C3
Effect sequence	A > B > C			Effect sequence A > C > B		

* 产率以甲醛的转化率计算

对于双酚 F 双核比例的正交分析得到的结论是:当反应条件为酚/醛(mol)=6:1、反应温度 50℃、苯酚/催化剂 F(mol)=3:1 时,得到的 BPF 的双核比例最高。从影响因素来看 A > C > B,即酚醛比对 BPF 的双核比例影响最大,其次是催化剂的比例,而反应温度的影响较小。

由于苯酚与甲醛比例决定了羟甲基正离子 + CH₂OH 离子进攻 C₆H₅OH 分子反应成双核的几率, C₆H₅OH 分子数量越多,羟甲基正离子 + CH₂OH 离子进攻 C₆H₅OH 分子反应成双核的几率就越大。因

此,无论是对双核比例还是对于双酚 F 的产率而言,酚醛比均是最重要的影响因素。温度主要影响反应的速度,在相同的反应时间下,温度越高,反应越完全,收率也越高,但温度如果太高,则双酚 F 继续反应生成油状的多核产物,会导致收率的下降。从机理来看,催化剂主要提供 H,生成碳正离子,直接影响到双核异构体的生成和进一步反应的趋势,因此,对双核比例这个指标而言,它的影响是大于温度的。

采用极差分析所得的优化条件进行重现性实验,所得的产率和双核比例平均值分别为 93.3% 和 85.2% 结果见表 4。

表 4 重现性实验结果表
Tab.4 Results of repetitive experiment

编号	产率(%)	双核(%)
1	92.3	84.6
2	93.4	85.2
3	94.2	85.9
平均	93.3	85.2

综上所述,在双酚 F 的合成中,其最佳工艺参数为:酚/醛比(mol)=6:1;反应温度 50℃;苯酚/催化剂 K(mol)=3:1。

3.2 双酚 F 的熔点

利用差示扫描热分析进行熔点测定,分析图谱见图 2。

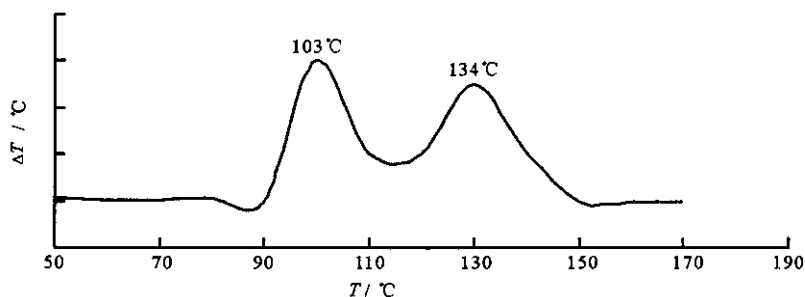


图 2 双酚 F 的热分析曲线

Fig.2 Thermoanalysis curve of bisphenol F

双酚 F 在合成反应过程中,由于苯环上各 C 原子的电子云密度不同,在与 HCOH 的反应过程中形成 2,2'-、2,4'-、4,4'- 三种双核异构体及三核、四核物质。因此合成的双酚 F 在热分析曲线上表现为不同的熔融吸热峰,第一个峰的起始温度在 80℃,峰温在 103℃,是少量的三核、四核和 2,2'- 双核物质的作用,第二个峰的起始温度在 115℃,峰温在 134℃,起始温度是 2,4'- 双核物质的熔点,峰温主要由 2,4'-、4,4'- 两种双核异构体共混物的作用决定^[6]。

3.3 双酚 F 组成分析

在高压液相色谱(HPLC)上对双酚 F 样品的分析结果见图 3。

图中首先出现的第一个小峰归属单核分子苯酚含量为 0.1%,第二个高峰归属于双核成分,含量为 85.3%,第三个峰归属三核成分,含量为 7.5%,第四个峰归属于四核成分,含量为 7.1%。

从 HPLC 双酚 F 的分析结果分析可知,在最佳条件下的合成过程中,也不可避免有三、四核物质的产生,证明了双酚 F 产品最终是双核、三核、四核的共混物,这也是其环氧树脂具有较低粘度的原因之一。

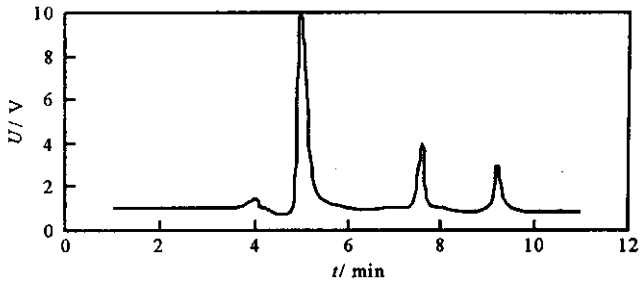


图3 双酚 F 高压液相色谱流出曲线

Fig.3 HPLC curve of bisphenol F

3.4 双酚 F 的分子量

如果产物的分子量均一,则多分散系数 d 应为 1。由表 5 双酚 F 的 GPC 分析结果表明,双酚 F 产品的 $d = Mw/Mn = 1.1$ ($Mz/Mw = 1.13$)。这也就说明了所合成的双酚 F 并不是单一的物质。但 d 值偏离 1 也较小,说明了合成的双酚 F 产品分子量分布范围较窄,即其中的三、四核成分含量低。

表 5 双酚 F 的 GPC 分析数据

Tab.5 GPC analytical result of bisphenol F

Mn	Mw	Mp	Mz	$Mz + 1$	Polydispersity	Mz/Mw	$(Mz + 1)/Mw$
196	216	197	245	288	1.11	1.13	1.33

4 结论

利用正交实验探讨合成各条件对产物的收率、双核比例影响的大小,并对产物的分子量、熔点、双核含量进行了分析,得到了最佳工艺参数为:酚/醛比(mol)=6:1;反应温度 50℃;苯酚/催化剂 R(mol)=3:1。对 BPF 的产率而言,三种影响因素排序:酚醛比对 BPF 的产率影响最大,其次是反应温度,最后是催化剂的比例。对双核比例来说,影响最大的因素仍为酚醛比,其次为催化剂的比例,最后为反应温度。

经过本实验的探索,在保证双酚 F 收率和质量的前提下,反应条件中的酚醛比已可降低到 6,相应地降低了物料损耗和能耗,同时也减少了废水的排放量。

参考文献:

- [1] 孙勤良. 日本环氧树脂的最新发展概况[J]. 热固性树脂, 1995(10):13-16.
- [2] Finn S R, et al. Epoxy resin[J]. J Soc Chem Ind, London, 1950(2):69.
- [3] 黄文清,等. 世界精细化工产品手册续编[M]. 化工部科技情报研究所, 1986.
- [4] 颜茵,等. 中国化工产品大会上卷[M]. 北京:化学工业出版社, 1994.7:124.
- [5] JP05,163,416,93,163,416,29 P,Jun, 1993.
- [6] 黄恩奖. BPF 及 BPF 型环氧树脂[J]. 环氧树脂应用技术, 1997(4):45-48.

