

2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 합성

김정혁, 김명희, 김용학

우리는 PP섬유의 수명을 늘이는데서 효과적인 열안정제로 인정되고있는 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 평가하였다.

실험 방법

시약으로는 2-3급부틸-p-크레졸(자체 합성), 포름알데히드(30%), 파라포름알데히드, 메틸알콜(98%), 류산(99%)을 리용하였다.

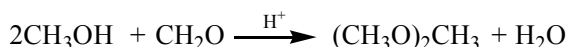
메틸랄합성 반응기에 메틸알콜과 포름알데히드를 넣고 류산촉매의 존재하에서 일정한 시간동안 가열하고 증류하여 생성물을 얻었다.

2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 합성 반응기안에 2-3급부틸-p-크레졸과 메틸랄을 일정한 량 넣고 적은 량의 류산촉매 존재하에서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 CaO를 첨가하여 촉매를 중화시키고 려과한 후 메틸랄을 증류하여 제거하였다. 다음 n-헥산에서 재결정화하였다.

실험결과 및 해석

1) 메틸랄합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

메틸랄합성반응식은 다음과 같다.



류산의 영향 류산농도에 따르는 메틸랄의 거동률변화는 표 1과 같다. 이때 메틸랄의 거동률은 반응이 끝난 후 기체크로마토그래프(《GC-14A》)로 분석하여 결정하였다.

표 1에서 보는바와 같이 류산농도가 짙어짐에 따라 거동률은 증가하며 류산농도 1%이상에서는 거동률이 50%로서 변화가 거의 없다. 그러므로 합리적인 류산농도는 1%이다.

포름알데히드의 영향 포름알데히드농도에 따르는 메틸랄의 거동률변화는 표 2와 같다.

표 2. 포름알데히드농도에 따르는 메틸랄의 거동률변화

포름알데히드농도/%	10	20	30	—
파라포름알데히드/%	—	—	—	100
거동률/%	35	42	50	70
반응온도 60℃, 반응시간 60min, 촉매농도 1%				

표 1과 같다. 이때 메틸랄의 거동률변화는 표 1과 같다.

표 1. 류산농도에 따르는 메틸랄의 거동률변화

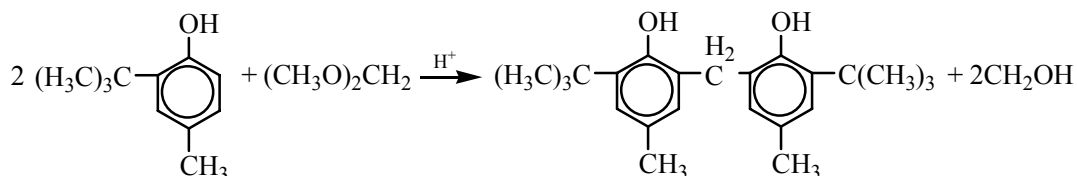
촉매농도/%	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5
거동률/%	39	41	43	45	50	50
반응온도 60℃, 반응시간 60min, 포름알데히드농도 30%						

표 2에서 보는바와 같이 포름알데히드농도가 짙어짐에 따라 거동률은 증가하며 파라포름알데히드인 경우 70%로서 최대된다. 즉 메틸랄의 거동률을 높이는데 포름알데히드를 리용하는것보다 파라포름알데히드를 리용하는것이 반응에 유리하다.

메틸랄의 확인 메틸랄의 적외선 흡수스펙트럼 분석결과 표준스펙트럼과 일치하였으며 끓음점이 42°C로서 선행연구[1]에서와 일치하였다.

2) 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)은 2-3급부틸-p-크레졸과 메틸랄로부터 다음과 같이 합성한다.



촉매의 영향 촉매 농도에 따르는 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 거둬들 변화는 표 3과 같다. 이때 촉매 농도는 2-3

표 3. 촉매농도에 따르는 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 거둬들변화

촉매 농도/%	1	2	3	4
거둬들/%	89	92	95	95

반응 온도 70°C, 반응 시간 4h

급부틸-p-크레졸에 대하여 계산하였다.

표 3에서 보는바와 같이 촉매 농도가 짙어짐에 따라 거둬들은 증가하다가 3% 이상에서는 95%로서 최대에 이른다.

반응 온도의 영향 반응 온도에 따르는 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 거둬들 변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응 온도가 높아짐에 따라 거둬들은 증가하는데 70°C에서 95%로서 최대로 되며 그 이상에서는 거의 변화가 없다. 따라서 적합한 반응 온도는 70°C라고 볼 수 있다.

반응 시간의 영향 반응 시간에 따르는 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 거둬들 변화는 그림 2와 같다.

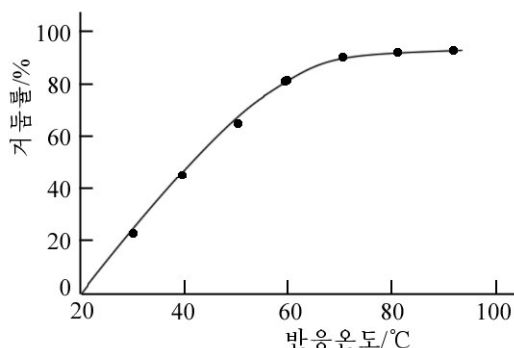


그림 1. 반응 온도에 따르는 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 거둬들변화
촉매 농도 3%, 반응 시간 4h

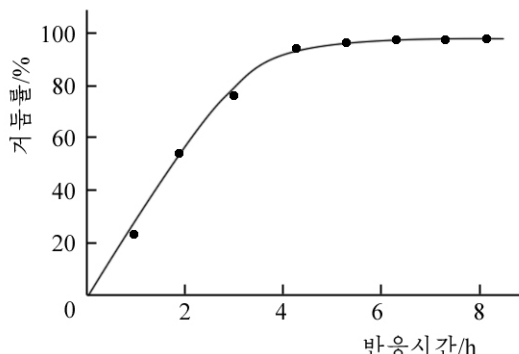


그림 2. 반응 시간에 따르는 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 거둬들변화
반응 온도 70°C, 촉매 농도 3%

그림 2에서 보는바와 같이 반응 시간이 길어짐에 따라 거둬들은 증가하다가 4h에서 최대에 이르며 그 이상에서는 변화가 거의 없다. 그러므로 합리적인 반응 시간은 4h이다.

2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 확인 합성한 생성물을 n-헥산에서 재결정화하여 분석시료로 리용하였다.

2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 적외선 흡수 스펙트럼은 그림 3과 같다.

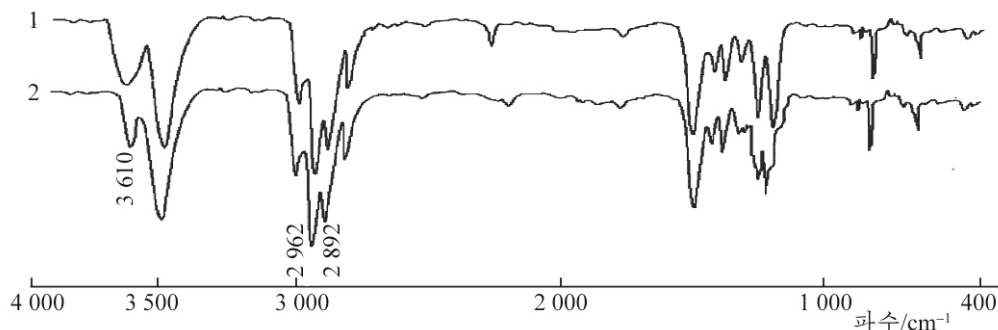


그림 3. 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 적외선 흡수 스펙트럼
1-표본, 2-생성물

그림 3에서 보는바와 같이 2892cm^{-1} 에서 CH의 신축진동 흡수띠가, 3610cm^{-1} 에서 페놀성 OH의 특성 흡수띠가, 2962cm^{-1} 에서 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 기의 특성 흡수띠가 나타났으며 이것은 표준 스펙트럼과 일치한다.

합성한 물질의 녹음점은 129°C 로서 선행연구[1-3]에서와 일치한다.

따라서 합성한 물질이 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)이라고 볼수 있다.

맺는 말

메틸랄 합성에서 합리적인 촉매의 농도는 1%이며 포름알데히드보다 파라포름알데히드를 리용할 때 거둬들이는 수율이 높을 수 있다.

메틸랄을 리용한 2, 2'-메틸렌-비스(6-3급부틸-p-크레졸)의 합성에서 합리적인 촉매 농도는 3%, 반응 온도는 70°C , 반응 시간은 4h이다.

참고 문헌

- [1] 화학사전 1, 과학원출판사, 719, 1969.
- [2] 张卫东 等; CN 1506345A, 2004.
- [3] 黄葆同 等; 茂金属催化剂及其烯烃聚合物, 化学工业出版社, 120, 2000.

주제 104(2015)년 3월 5일 원고접수

Synthesis of 2, 2'-Methylene-Bis(6-Tert-Butyl-p-Cresol)

Kim Jong Hyok, Kim Myong Hui and Kim Yong Hak

The effects of several factors on the synthesis of 2, 2'-methylene-bis-(6-tert-butyl-p-cresol) were examined.

Rational concentration of catalyst is 3% and temperature 70°C , reaction time is 4h in synthesis of 2, 2'-methylene-bis(6-tert-butyl-p-cresol) by method of methylal.

Key word: antioxidant