

3, 3-二氯-4, 4-二氨基二苯基甲烷合成条件优化

高辉¹, 陈茁², 刘扬¹, 邓宇³

(1. 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457; 2. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072;
3. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 通过在硫酸水溶液和邻氯苯胺(A)的体系中加入多聚甲醛(B), 研究硫酸质量分数、反应时间、反应升温时间等条件对 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的合成产率的影响. 通过单因素与正交实验确定了当硫酸的质量分数为 40%, 反应时间为 150 min, 升温时间为 100 min 时为合成 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的最佳工艺条件. 在最佳条件下, 其产率可达到 90%.

关键词: 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷; 合成; 邻氯苯胺

中图分类号: Q636.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2012)03-0046-04

Optimization of the Synthesis Method of 3, 3-dichloro-4, 4'-diamino-diphenyl methane

GAO Hui¹, CHEN Zhuo², LIU Yang¹, DENG Yu³

(1. College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
3. College of material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: 3,3-dichloro-4,4'-diamino-diphenyl methane was synthesized from the system of sulfuric acid aqueous solution and o-chloroaniline by adding paraformaldehyde. The effects of the concentration of sulfuric acid, reaction time, and heating rate on yield were studied. The best technological conditions of synthesis of 3,3-dichloro-4,4'-diamino-diphenyl methane have been observed. The sulfuric acid concentration was 40%, the reaction time was 150 min, and the heating time 100 min. In the best conditions, its yield was 90%.

Key words: 3,3-dichloro-4,4'-diamino-diphenyl methane; synthesize; o-chloroaniline

聚氨酯弹性体扩链剂从结构上主要分为二元醇和二元胺两大类. 传统常用的二元醇有 1,4-丁二醇、己二醇、丙二醇等. 二元胺类如 3,3-二氯-4,4-二苯基甲烷二胺(MOCA)和二乙醇胺等. 其中聚氨酯弹性体用量最多的是 MOCA. 扩链剂从物理性状上来说有固体和液体之分. 固体扩链剂如 MOCA、氢醌双羟乙基醚(HQEE)等; 液体扩链剂如 1,4-丁二醇、二甲硫基甲苯二胺(DMTDA)等. 此外, 还有一些功能化的扩链剂, 如扩链剂具有一定阻燃、催化、生物相容性等作用. 聚氨酯弹性体扩链剂种类繁多, 研究开发成本低廉、性能优异、操作方便的扩链剂是其

发展趋势^[1-5]. 本实验以具本植^[6]合成 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的方法为基础, 通过正交实验确定合成 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的最佳工艺条件, 旨在提高产率, 为工业生产提供依据.

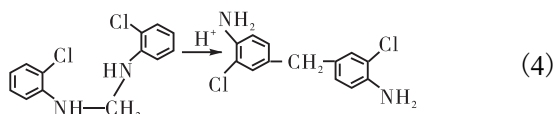
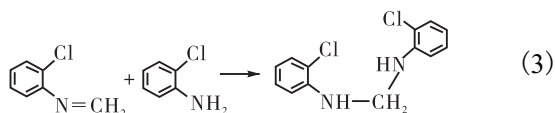
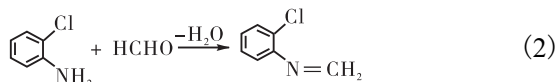
1 材料与方法

1.1 材料

邻氯苯胺, 化学纯, 上海化学试剂厂; 浓硫酸, 分析纯, 北京化工厂; 多聚甲醛, 分析纯, 天津傲然精细化工研究所.

DK-98-1 电热恒温水浴锅,天津泰斯特仪器有限公司;WH8401-50 多功能搅拌器,天津威华仪器有限公司.

1.2 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的反应机理



1.3 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的合成^[6]

在装有搅拌器和 100 °C 温度计的 100 mL 的四口瓶中,依次加入 25% 的硫酸水溶液 50 mL, 12.75 g (10.5 mL, 0.1 mol) 的邻氯苯胺. 此时产生大量的白色结晶状固体邻氯胺硫酸盐,同时放热. 冷却至室温,加入 1.58 g (0.05 mol) 95% 的多聚甲醛,室温下搅拌 1 h,生成的白色晶状固体逐渐溶解,反应液呈亮黄色. 然后在 1 h 内慢慢升温到 80 °C,在 80 °C 下搅拌 2 h. 反应完毕后向反应液加入 1 L 蒸馏水稀释并加热到 75 °C. 用 20% 氢氧化钠水溶液中和,当 pH 为 2 时,首先析出少量的树脂状固体(呈棕红色),滤出树脂状物质继续中和至 pH 为 5 时,产生大量的白色沉淀即 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷. 过滤,水洗,干燥,得到白色固体产物.

1.4 合成条件的优化

1.4.1 硫酸的质量分数对产率的影响

邻氯苯胺(A)和多聚甲醛(B)物质的量比为 2 : 1,升温时间为 1 h,反应时间为 2 h,测定硫酸的质量分数分别为 15%、20%、25%、30%、35%、40%时,3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的产率.

1.4.2 邻氯苯胺与多聚甲醛物质的量比对产率的影响

硫酸的质量分数为 25%,升温时间为 1 h,反应时间为 2 h,测定邻氯苯胺(A)与多聚甲醛(B)物质的量比为 1 : 1、1.8 : 1、2 : 1、2.2 : 1、3 : 1 时,3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的产率.

1.4.3 升温时间对产率的影响

硫酸的质量分数为 25%,邻氯苯胺与多聚甲醛物质的量比为 2 : 1,反应时间为 2 h,测定无搅拌升温到 80 °C 的时间分别为 30、45、60、90、120 min 时,3-

3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的产率.

1.4.4 反应时间对产率的影响

硫酸的质量分数为 25%,邻氯苯胺(A)与多聚甲醛(B)物质的量比为 2 : 1,在 1 h 内升到 80 °C,测定搅拌的反应时间分别为 1、1.75、2、2.5、3 h 时,3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的产率.

1.4.5 合成条件的正交实验分析

将上述单因素条件中各最佳条件进行正交实验分析,并对最佳正交实验结果工艺条件进行验证.

1.5 红外光谱分析

将产物与预先干燥并磨好的 KBr 以质量之比为 1 : 100 混合,在玛瑙研钵中研磨均匀,压片后进行红外光谱分析,扫描范围为 500 ~ 4 000 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,扫描分辨率为 4 cm^{-1} .

1.6 熔点分析

将少量产品压片至尽可能薄,置于熔点仪下测熔程,在熔点附近升温速度应尽可能慢,以免超过熔点.

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 硫酸的质量分数对产率的影响

用浓硫酸配成质量分数为 15%、20%、25%、30%、35%、40% 的硫酸水溶液. 控制其他因素不变,硫酸的质量分数对产率的影响如图 1 所示.

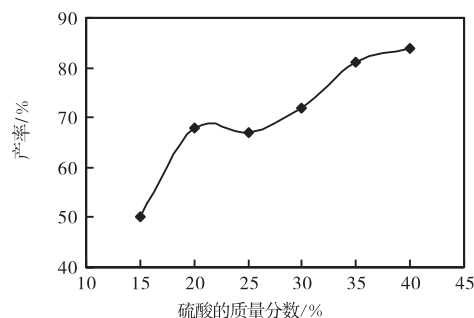


图 1 硫酸的质量分数对产率的影响

Fig. 1 Effect of the mass fraction of sulfuric acid on yield

由图 1 可知,随着硫酸浓度的增加,其产率也逐渐增加. 这可能与邻氯苯胺硫酸盐的溶解程度有关,在实验过程中可以明显看到,当硫酸质量分数达到 30% 以上时,在室温搅拌 1 h 后发现反应液中不再有固体物质,从而进行充分的反应,使产率得以提高. 当质量分数达到 35% 以上时,产率增幅已不再明显,因为硫酸浓度已经足够使中间产物充分溶解,已不再成为主导反应产率的主要因素.

2.1.2 邻氯苯胺与多聚甲醛物质的量比对产率的影响

邻氯苯胺(A)与多聚甲醛(B)物质的量比为 1 : 1、1.8 : 1、2 : 1、2.2 : 1、3 : 1(多聚甲醛 B 物质的量为 0.05 mol), 实验结果如图 2 所示.

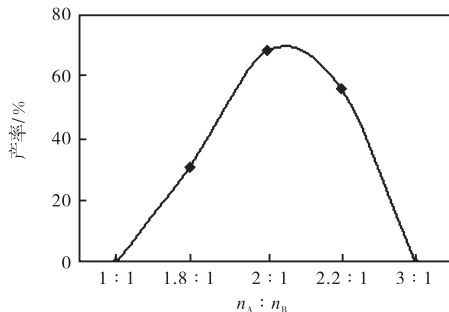


图 2 反应物料比对产率的影响

Fig. 2 Effect of reaction material proportion on yield

由图 2 可知, 当邻氯苯胺与多聚甲醛物质的量比为 2 : 1 时产率最大. 而当物质的量比为 1 : 1 或 3 : 1 时, 没有产物生成. 并且在实验过程中发现, 当物质的量比为 1 : 1 时, 多聚甲醛过剩, 在中和过程不断析出大量的胶状物质, 随着 pH 的上升, 胶状物质的颜色变化由泥黄色变为粉色直至暗黄色. 主要原因可能是由于发生了副反应, 过剩的多聚甲醛发生胶合, 连同产物胶合在一起. 而当物质的量比为 3 : 1 时, 邻氯苯胺过剩, 随 pH 的增加没有物质的析出, 当 pH 增到 7 以上, 溶液呈碱性时, 未反应的邻氯苯胺逐渐析出. 由于邻氯苯胺大大过量, 使得主反应受到抑制, 而发生了未知的副反应.

2.1.3 无搅拌升温时间对产率的影响

取 25% 的硫酸, 邻氯苯胺与多聚甲醛物质的量比为 2 : 1, 反应时间为 2 h, 把无搅拌升温到 80 °C 的时间作为变量, 结果如图 3 所示.

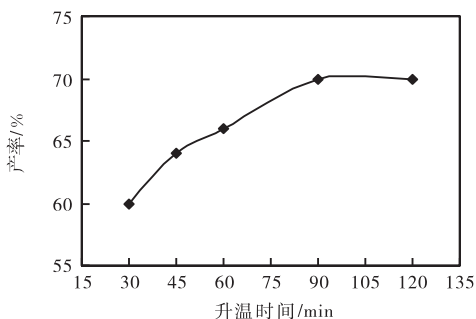


图 3 升温时间对产率的影响

Fig. 3 Effect of heating rate on yield

由图 3 可知, 升温时间对产率的影响不是很大, 当升温 90 min 时产率最大, 然后随时间的延长对产

率的贡献几乎可以忽略. 考虑到能源和综合效益问题, 升温时间没必要过多地延长, 控制在 60 ~ 90 min 即可.

2.1.4 反应时间对产率的影响

取 25% 的硫酸溶液, 邻氯苯胺与多聚甲醛物质的量比为 2 : 1, 在 60 min 内升到 80 °C, 搅拌的反应时间分别为 60、105、120、150、180 min, 结果如图 4 所示.

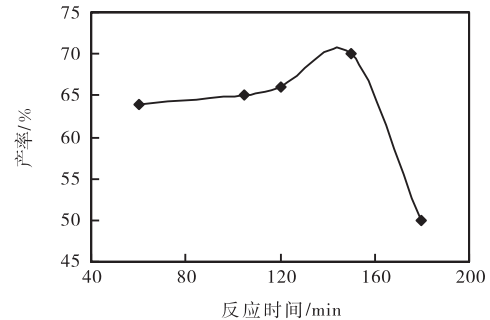


图 4 反应时间对产率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on yield

由图 4 可知, 一开始随着反应时间的增加, 产率上升, 但是当反应时间超过某一值, 产率大幅下降. 在 150 min 的时候达到最大值, 当反应时间为 180 min 时, 产率骤降为 50.3%, 可能是由于反应时间过长, 发生了副反应, 使产率大降. 考虑到经济效益和产率的问题, 反应时间不易过长. 控制在 120 ~ 150 min 为最佳.

2.2 合成条件的优化

根据单因素实验结果, 选择主要影响因素硫酸质量分数、反应时间、升温时间进行 3 因素 3 水平 $L_9(3^3)$ 正交实验分析, 结果见表 1.

表 1 正交实验结果

Tab. 1 Orthogonal test results

编号	质量分数/%	反应时间/min	升温时间/min	产率/%
1	40	150	80	89.1
2	30	120	100	80.7
3	40	100	100	86.7
4	30	150	90	80.5
5	35	150	100	88.9
6	40	120	90	84.1
7	35	120	80	78.2
8	35	100	90	76.5
9	30	100	80	72.5
k_1	86.6	86.2	85.4	
k_2	81.2	81.0	80.4	
k_3	77.9	78.6	79.9	
R	8.7	7.6	5.5	

由表 1 可以看出,合成 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的最佳工艺条件:硫酸的质量分数为 40%,反应时间为 150 min,升温时间为 80 min. 对产率影响次序为硫酸的质量分数 > 反应时间 > 升温时间.

2.3 验证 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的最佳合成工艺条件

合成 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的最佳工艺条件:硫酸的质量分数为 40%,反应时间为 150 min,升温时间为 80 min. 在此条件下重复实验 3 次,其产率均为 90%左右.

2.4 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的熔点检测

取少量的产品,压片,置于熔点仪下. 测得熔程为 107~109 °C,因此推测可能为 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷.

2.5 红外光谱分析法

取干燥并磨成粉末状的 KBr 压片作为底本,然后取微量产品与预先干燥并磨好的 KBr 混合,在玛瑙研钵中研磨均匀,压片后进行红外光谱分析,其红外光谱图如图 5 所示.

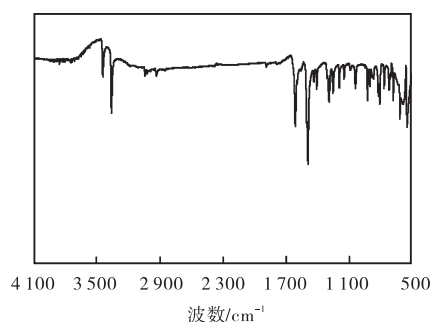


图 5 3,3-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷的红外图谱

Fig. 5 Infrared spectrum of 3,3-dichloro-4,4'-diaminodiphenyl methane

从图 5 中可以明显地看到在 3400 cm^{-1} 处有氨基的尖锐的吸收峰,在 3030 cm^{-1} 及 1450~1600 cm^{-1} 处附近有苯环的吸收带.

3 结 论

硫酸的浓度对产率的影响很大,主要是在反应过程中,使邻氯苯胺硫酸盐充分溶解,使反应充分进行,提高产率. 在室温下搅拌 60 min 左右可使邻氯苯胺和多聚甲醛得到充分的反应. 合成 3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷的最佳工艺条件:硫酸的质量分数为 40%,反应时间为 150 min,升温时间为 80 min. 在此条件下,其产率可达到 90%.

参考文献:

- [1] 李雪莲,陈大俊. 芳香族聚脲的合成与表征[J]. 化学世界,2005,46(5):274-275.
- [2] 郝敬梅,邓宇,甘灰炉,等. 改性二胺合成新型芳香族聚脲弹性体的研究[J]. 新型建筑材料,2008,35(11):57-60.
- [3] 宋蔚,郝敬梅,邓宇. 扩链剂间苯二胺酰基化改性对聚脲性能的影响[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2009,36(2):14-16.
- [4] 宋蔚,邓宇,郝敬梅. 扩链剂改性对聚脲凝胶时间和力学性能的影响[J]. 合成树脂及塑料,2009,26(3):23-25.
- [5] 宋蔚,郝静梅,邓宇. 聚脲扩链剂乙二胺的酰基化改性研究[J]. 天津理工大学学报,2009,25(3):23-25.
- [6] 具本植. 3,3-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷合成[J]. 辽宁化工,1997,26(3):89-90.

责任编辑:郎婧