

# 亚磷酸三异癸酯的合成条件研究

黄小冬, 顾慧丹, 黄东平, 杨锦飞

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

**[摘要]** 由异癸醇和三氯化磷反应制得亚磷酸三异癸酯. 通过对比实验确定了以吡啶为缚酸剂、苯为溶剂. 采用正交试验法确定适宜的工艺条件为: 反应温度为 60℃, 溶剂用量约为异癸醇质量的 3 倍, 滴加时间控制在 90 min 反应时间为 1.5 h, 异癸醇和三氯化磷的物质的量之比为 3:1. 在此条件下, 合成产率可以达到 96.8%, 产品质量达到国外同类产品的指标. 产品经红外、核磁共振表征.

**[关键词]** 亚磷酸三异癸酯, 异癸醇, 三氯化磷, 吡啶, 苯, 合成

**[中图分类号]** TQ 225.24 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2005)04-0068-04

## Study on Synthesis Conditions of Triisodecyl Phosphite Ester

HUANG Xiaodong GU Huidan HUANG Dongping YANG Jinfei

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Jiangsu Nanjing 210097, China)

**Abstract** Triisodecyl phosphite ester is synthesized with isodecyl alcohol and  $PCl_3$  by using the direct esterification method. It is determined with the comparison method that pyridine and benzene are used as the HCl acceptor and the solvent respectively. With an orthogonal experiment method, the suitable synthesis conditions are defined as follows: the reaction temperature 60℃, the solvent quantity 3 times the mass of isodecyl alcohol, the dropwise time 90 min, reaction time 1.5 h, the molar ratio of isodecyl alcohol and  $PCl_3$  3:1. Under the above conditions, synthetic productivity can reach 96.8%. The quality of the product can reach the indexes of the overseas products.

**Key words** triisodecyl phosphite ester; isodecyl alcohol; phosphorus trichloride; pyridine; benzene; synthesis

## 0 引言

亚磷酸三异癸酯(TDP)是一种性能优良的抗氧化剂<sup>[1]</sup>、辅助光稳定剂<sup>[2]</sup>, 广泛应用于 ABS、PVC、PET 纤维、聚乙烯对苯二甲酸酯、聚碳酸酯、聚氨酯、涂层、润滑油<sup>[3,4]</sup>. 目前, 虽然该产品在国际市场上已有美国 GE Specialty Chemical 等公司生产, 但国内未见该化合物的研究和生产的报道. 本文采用直接酯化法制备 TDP, 通过正交试验法确定了适宜的工艺条件, 制得样品的质量指标与国外同类产品基本相同.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂: 三氯化磷(上海新亨化工试剂厂), 异癸醇(国药集团化学试剂有限公司), *N,N*-二乙基苯

胺(上海凌峰化学试剂有限公司), 石油醚(沸程: 30~60℃、60~90℃)、吡啶、三乙胺和苯等(上海久亿化学试剂有限公司), 以上试剂均为化学纯.

仪器: VERTEX 70 红外光谱仪(德国 Bruker 公司), Avance400 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司), NDJ-1 型旋转粘度计(上海精科公司), WZS-型折光仪(上海光学仪器厂).

### 1.2 合成步骤

在 250 mL 装有机械搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗、回流冷凝管的四颈烧瓶中加入 70 g 苯、24.5 g (0.155 mol) 异癸醇以及 11.9 g (0.15 mol) 吡啶. 开启搅拌, 升温到 60℃后, 从恒压滴液漏斗中缓慢滴加 6.85 g (0.05 mol) 三氯化磷. 加完后继续在该温度下反应 1.5 h 冷却, 过滤, 母液常压蒸馏出苯得到粗品. 粗品经减压蒸馏得产品 24.3 g 产率 96.8%.

收稿日期: 2005-06-07

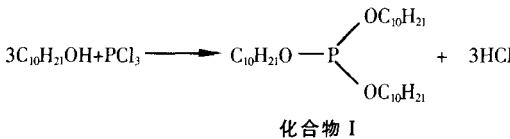
作者简介: 黄小冬(1978-), 硕士研究生, 主要从事有机合成与阻燃剂方向的学习和研究. E-mail: reatum@126.com

通讯联系人: 杨锦飞(1965-), 教授, 主要从事有机化学和阻燃剂及药物中间体合成的教学与研究. E-mail: yangjinfei@njjnu.edu.cn

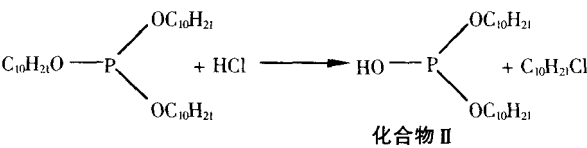
2 结果和讨论

2.1 缚酸剂的选择

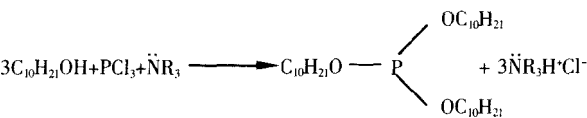
理论上三氯化磷可和异癸醇反应制得 TDP



但由于反应过程中有大量 HCl 形成, 在形成化合物 I 的同时, 化合物 I 也会在 HCl 的作用下形成卤代烃和亚磷酸二异癸酯<sup>[5]</sup>:



如果不能够使生成的 HCl 立刻从体系中除去, 那么最后几乎得不到 TDP. 因此, 在反应中必须添加适当的缚酸剂来吸收反应中形成的 HCl 成盐后与有机层分离.



有机反应的缚酸剂通常采用有机碱, 试验选用了吡啶、三乙胺、N, N-二甲基苯胺、N, N-二乙基苯胺 4 种常见的缚酸剂, 进行了对比实验, 结果如表 1 所示.

表 1 缚酸剂对反应产率的影响

缚酸剂	三乙胺	N, N-二甲基苯胺	吡啶	N, N-二乙基苯胺
产率 (%)	83.6	70.2	96.8	76.3

从表 1 中可以看出采用吡啶做为缚酸剂时产率最高. 这与它们的碱性强弱次序是一致的. 而且吡啶盐酸盐经过中和、分液比较容易回收, 可以循环套用.

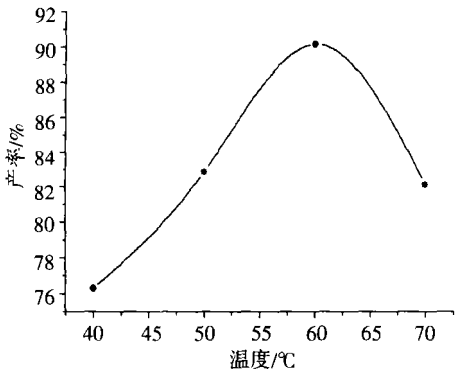


图 1 反应温度对产率的影响

2.2 溶剂的选择

由于该反应中生成的吡啶盐酸盐不溶于异癸醇以及 TDP, 如果不加入溶剂, 在反应的后期基本上无法保证搅拌的顺利进行. 并且由于反应放热较明显, 加入适当的溶剂可以稀释反应物的浓度, 使得反应易于控制. 因此, 在其它实验条件不变的情况下, 研究了 3 种不同溶剂对反应产率的影响, 发现 3 种溶剂中, 以苯为溶剂时产品的产率较高 (如表 2 所示). 由于石油醚的挥发性比较大, 损耗也较大, 安全性较低, 因此, 最终确定以苯为溶剂.

表 2 溶剂对反应产率的影响

溶剂	石油醚 (沸程: 30~ 60℃)	石油醚 (沸程: 60~ 90℃)	苯
产率 (%)	92.0	90.1	96.8

注: 产率 = 实际产品质量 / 理论产品质量 (以三氯化磷计)

2.3 正交实验

在确定缚酸剂、溶剂的基础上, 根据合成实验的一般规律和上述实验的经验, 确定 5 个主要的影响因素, 分别为反应温度、溶剂用量、滴加速度、反应时间、异癸醇和三氯化磷的物质的量之比, 并设计了正交实验水平表, 如表 3 所示. 在此基础上, 进行了 L<sub>4</sub>4<sup>5</sup> 正交实验设计和有关的合成实验, 并进行了极差分析, 有关的数据如表 4 所示. 由表 4 可看出, 上述 5 种因素对反应的影响是不同的, 影响大小依次为: 反应温度 > 反应时间 > 原料物质的量之比 > 溶剂用量 > 滴加速度.

表 3 TDP 合成实验水平表

序号	1	2	3	4	5
因素名称	反应温度 / °C	溶剂用量 / g	滴加时间 / min	反应时间 / h	物质的量之比 / mol
水平 1	40	50	45	1.0	3.00: 1
水平 2	50	60	60	1.5	3.05: 1
水平 3	60	70	75	2.0	3.10: 1
水平 4	70	80	90	2.5	3.15: 1

由表 4 得到的各个因素对产率的影响情况如图 1~ 图 5 所示. 由图 1 可见, 温度大约在 60℃ 的

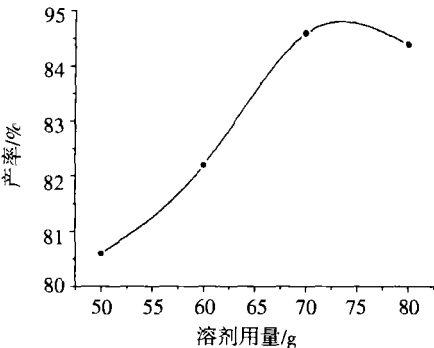


图 2 溶剂用量对产率的影响

时候, 产率存在最大值, 因此, 反应温度应严格控制在 60℃. 由图 2 可见, 溶剂用量对产率的影响不如温度那样明显, 在 75 g 左右产率存在最大值. 但从回收的角度出发, 不宜用大量的溶剂, 因此选择了 70 g 的溶剂作为最优化反应条件. 由图 3 可看出, 滴加速度快不利于反应的高效进行, 这是由于生成的 HCl 来不及与缚酸剂反应而使副产物化合物生成, 导致产率的下降. 因此, 在反应过程中应适当延长滴加时间, 以保证不易生成副产物, 实验确定, 最佳滴加时间为 90 min 左右. 由图 4 可看出, 滴加

完成以后继续保温反应有利于产率的增加, 但继续保温反应时间过长, 反而使得产率下降, 因此, 继续保温反应时间宜控制在 1.5 h 左右. 由图 5 可见, 当异癸醇和三氯化磷的物质的量之比大约在 3. 10: 1 的时候, TDP 的产率达到最大, 所以选择最佳物质的量之比为 3. 1: 1. 当物质的量之比小于 3. 0: 1 的时候, 易形成化合物 和亚磷酸单异癸酯, 不仅导致产率下降, 还会使酸值急剧上升. 因此设计正交实验时, 没有考虑物质的量之比小于 3: 1 的情况.

表 4 L<sub>16</sub>4<sup>5</sup> 正交实验表

序号	1	2	3	4	5	产率
因素	反应温度 /℃	溶剂用量 /g	滴加时间 /min	反应时间 /h	物质的量之比 /mol	
试验						/%
1	1	1	1	1	1	72.0
2	1	2	2	2	2	78.1
3	1	3	3	3	3	81.0
4	1	4	4	4	4	74.2
5	2	1	2	3	4	77.6
6	2	2	1	4	3	82.3
7	2	3	4	1	2	85.7
8	2	4	3	2	1	86.2
9	3	1	3	4	2	85.3
10	3	2	4	3	1	89.6
11	3	3	1	2	4	92.3
12	3	4	2	1	3	93.7
13	4	1	4	2	3	87.3
14	4	2	3	1	4	78.7
15	4	3	2	4	1	79.2
16	4	4	1	3	2	83.6
均值 1	76.325	80.550	82.550	82.525	81.750	
均值 2	82.950	82.175	82.150	85.975	83.175	
均值 3	90.225	84.550	82.800	82.950	86.075	
均值 4	82.200	84.425	84.200	80.250	80.700	
极差	13.900	4.000	2.050	5.725	5.375	

注: 反应时间是指从滴加完三氯化磷到反应结束的时间.

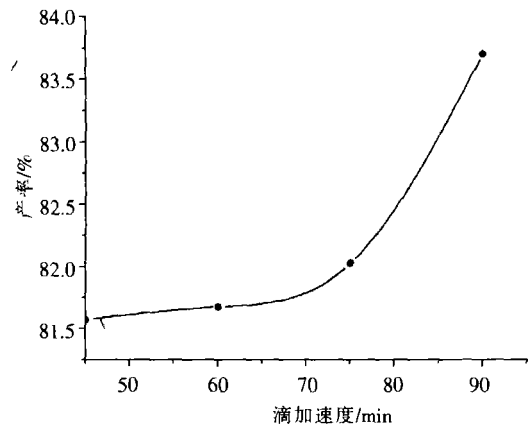


图 3 滴加速度对产率的影响

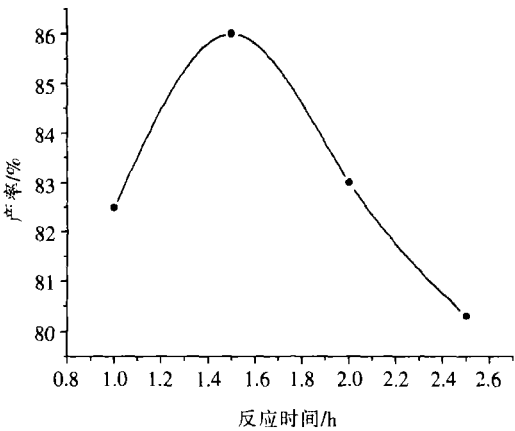


图 4 反应时间对产率的影响

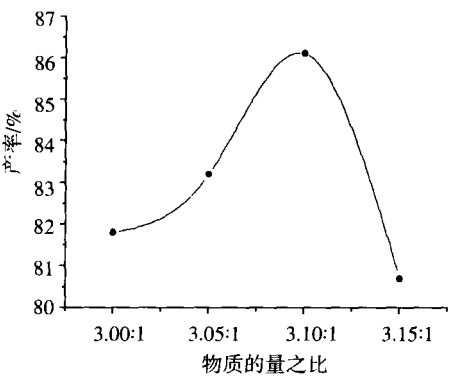


图 5 异癸醇和三氯化磷的物质的量之比对产率的影响

在由正交实验确定的最佳反应条件, 即反应温度为 60℃、溶剂用量约为异癸醇质量的 3 倍、滴加时间为 90min, 继续保温反应时间为 1.5 h, 异癸醇和三氯化磷的物质的量之比为 3.1:1 下, 进行了 5 批重现性实验, 产率的平均值为 96.2%, 表明正交实验确定的反应条件是可靠的。

2.4 产品表征

图 6 为 TDP 的红外光谱。其中 2923 cm<sup>-1</sup>处为—CH<sub>3</sub>伸缩振动峰, 2853 cm<sup>-1</sup>处为—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰, 1466、1378 cm<sup>-1</sup>处为—CH<sub>3</sub>的弯曲振动, 1001、923 cm<sup>-1</sup>处为 P—O—C 的伸缩振动, 720 cm<sup>-1</sup>处出现的峰表明烷基的 C 原子数目大于 4。在 3700~3200 cm<sup>-1</sup>处无—OH 峰, 这与标准 TDP 的红外光谱相同。

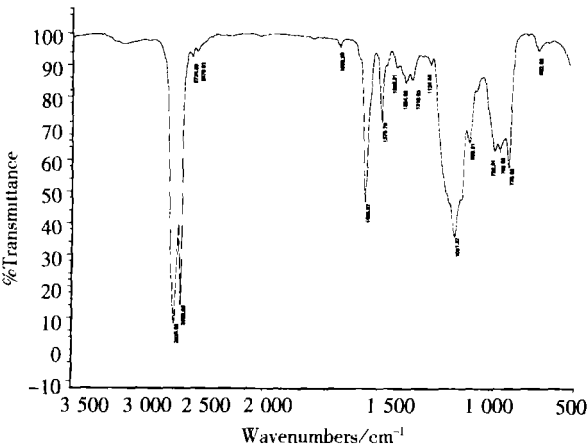


图 6 TDP 红外图谱

产品的 HNMR 图谱数据为 0.970 (t, 9H), 1.210 (d, 9H), 1.387~1.430 (m, 42H), 3.390 (m, 3H), 证明化合物的结构与预期的结构相符。

表 5 列出了合成产品和国外同类产品的主要质量指标。由表可见, 合成的产品质量指标与国外同类产品基本相同。

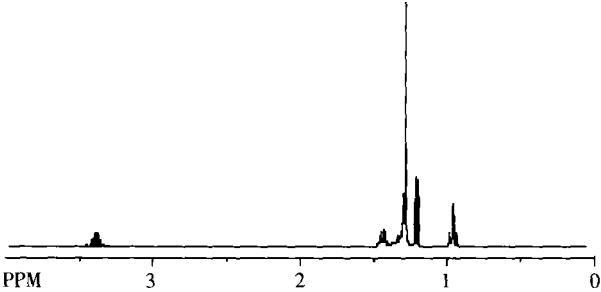


图 7 TDP 的 HNMR 图谱

表 5 TDP 主要质量指标比较

项目	酸值 / (mgKOH / g)	25℃时 折光率	25~ 15.5℃ 时比重	粘度 /Cps
Dovephos 6	0.1 max	1.4530 ~ 1.4610	0.884 ~ 0.904 (25℃)	15
Weston TDP	0.1 max	1.4530 ~ 1.4610	0.884 ~ 0.904 (38℃)	11.6
自制样品	0.1 max	1.4570	0.871 /18℃	15.6 (25℃)

从表 5 中可以看出, 合成的产品质量指标与国外同类产品基本相同。

3 结论

(1) 通过对比实验确定了异癸醇和三氯化磷合成 TDP 的溶剂和缚酸剂分别为: 苯、吡啶。

(2) 优选了异癸醇和三氯化磷合成 TDP 的最佳反应条件: 反应温度为 60℃, 溶剂用量为异癸醇质量的 3 倍, 滴加时间控制在 1.5 min, 保温反应时间为 1.5 h, 异癸醇和三氯化磷的物质的量之比为 3.1:1。

(3) 在上述条件下, 异癸醇和三氯化磷合成 TDP 的产率可以达到 96.8%, 产品质量达到国外同类产品的指标。

[参考文献]

[1] William David Phillips Lubricant compositions containing sulfur and phosphorus WO, 2004096959 [P]. 2004-11-11.

[2] Thomas Deforth, Gerard Mignani, Christian Pusineri Use of polysiloxanes having antioxidant groups for stabilizing of polymers WO, 2002006381 [P]. 2002-03-21.

[3] Donald R Stevenson, Thomas C Jennings, Mark E Harr et al Phosphite ester additive compositions US 2004183054 [P]. 2004-09-23

[4] Robert C Blosser, John F Gurecik, Charles E White Process for making phosphite esters from triphenyl phosphite and alcohols in the presence of sodium phenate catalyst EP, 553984 [P]. 1993-08-04

[5] Kosolapoff G M, Maier L Organic Phosphorus Compounds [M]. New York: John Wiley and Sons, 1972 23-27.

[责任编辑: 严海琳]