

亚磷酸三月桂醇酯的合成

黄小冬 杨锦飞* 黄东平 顾慧丹

(南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097)

摘要 采用直接酯化法由月桂醇和三氯化磷来制备亚磷酸三月桂醇酯(TLP)。通过对比实验确定了以吡啶为缚酸剂、苯为溶剂。用正交试验法确定了适宜的合成条件为:反应温度 60 ℃,溶剂用量 70 g,滴加时间控制在 90 min,反应时间为 90 min,三氯化磷 0.05 mol,月桂醇和三氯化磷的摩尔比为 3.1:1,合成产率可以达到 96.2%。

关键词 亚磷酸三月桂醇酯,月桂醇,三氯化磷,吡啶,苯

中图分类号:O632

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2006)05-0576-03

亚磷酸三月桂醇酯(TLP)是一种性能优良的润滑剂、抗磨损剂^[1]、抗氧化剂^[2,3],它作为抗氧化剂广泛应用于聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、尼龙、聚酯等聚合物中。它还是合成三(十二烷基)单硫代磷酸酯的重要中间体^[4]。目前,虽然该产品已有美国 GE Specialty Chemical 等国外公司生产,但国内未见该化合物的研究和生产的报道。而且传统的合成方法多用亚磷酸三苯酯和月桂醇酯交换法^[5],该法使用的原材料为亚磷酸三苯酯,其价格较贵,生产成本较高。因此,本文用直接酯化法制备 TLP,通过正交试验确定了最佳工艺条件,制得样品的质量指标与国外同类产品基本相同。

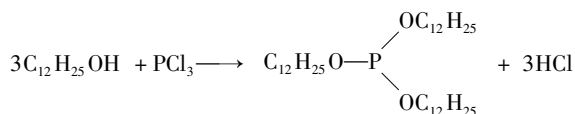
VERTEX 70 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司);Avance400 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司);NDJ-1 型旋转粘度计(上海精科公司);WZS-I 型折光仪(上海光学仪器厂)。

三氯化磷、月桂醇、*N,N*-二乙基苯胺、石油醚(沸程 30~60 ℃、60~90 ℃)、吡啶、三乙胺和苯等均作为化学纯试剂。

在 250 mL 装有机机械搅拌器、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、28.8 g (0.155 mol)月桂醇及 11.9 g 吡啶,搅拌下升温到 60 ℃后,在 90 min 内缓慢滴加 6.85 g (0.05 mol)三氯化磷,然后在 60 ℃恒温反应 90 min,冷却,过滤,母液常压蒸出苯得粗品。粗品在减压(0.93 kPa)下蒸馏出 150 ℃以下的前馏分,得产品 28.2 g,产率 96.2%。在进行正交实验时,条件在正交表中列出。

结果与讨论

用三氯化磷与月桂醇反应可直接制得 TLP:



但反应过程中产生的 HCl 会与产物形成卤代烃和亚磷酸二月桂醇酯^[6,7]。因此,在反应中须添加适当的缚酸剂来吸收反应中产生的 HCl,成盐后与有机层分离。在 70 g 苯溶剂中,三氯化磷为 0.05 mol、月桂醇和三氯化磷的摩尔比为 3.1:1、反应温度为 60 ℃、滴加时间控制在 90 min、反应时间为 90 min 的条件下,用吡啶、三乙胺、*N,N*-二甲基苯胺和 *N,N*-二乙基苯胺 4 种常见的缚酸剂,TLP 的产率分别为 96.2%、82.5%、67.9% 和 77.6%。说明以吡啶做缚酸剂时产率最高,这与它们的碱性强弱次序一致。而且生成的吡啶盐酸盐经中和、分离,可以循环使用。

由于该反应中生成的吡啶盐酸盐不溶于月桂醇以及 TLP,如果不加入溶剂,在反应的后期无法顺利

搅拌,加入适当溶剂还可以有效传导放热反应产生的热。因此,在其它实验条件不变的情况下,比较了沸程为 30~60℃和 60~90℃石油醚及苯作溶剂时 TLP 的产率,它们分别为 92.9%、90.6%和 96.2%。说明以苯为溶剂时,TLP 的产率最高,所以确定以苯为反应溶剂。

以吡啶为缚酸剂、苯为溶剂,对 5 个影响产物收率的反应温度、溶剂用量、滴加速度、反应时间、月桂醇和三氯化磷的摩尔比主要因素进行了 5 因素 4 水平的 $L_{16}4^5$ 正交实验。对结果进行极差分析,上述 5 个因素对反应收率的影响依次为:反应温度>反应时间>原料物质的量之比>溶剂用量>滴加速度。

各因素对产率的影响如图 1~图 3 所示。由图 1 表明,温度在 60℃附近产率最大,因此,反应温度应严格控制在 60℃。溶剂用量对产率的影响不如温度明显,用量为 73 g 左右产率存在最大值,因此选择了 70 g 的溶剂作为最优化反应条件。由图 2 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与反应产物作用形成亚磷酸二月桂醇酯,导致产率下降。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。为此确定 90 min 左右作为最佳滴加时间。滴加完成后继续保温反应 1.5 h 产率最高,但保温反应时间过长,产率反而下降,确定保温反应时间为 90 min 左右。图 5 表明,当月桂醇和三氯化磷的摩尔比约在 3.10 时,TLP 产率最高。当摩尔比小于 3.0 时,易形成亚磷酸二月桂醇酯和亚磷酸单月桂醇酯,不仅导致产率下降,还会使酸值上升。因此该因素的设计水平均不小于 3:1。

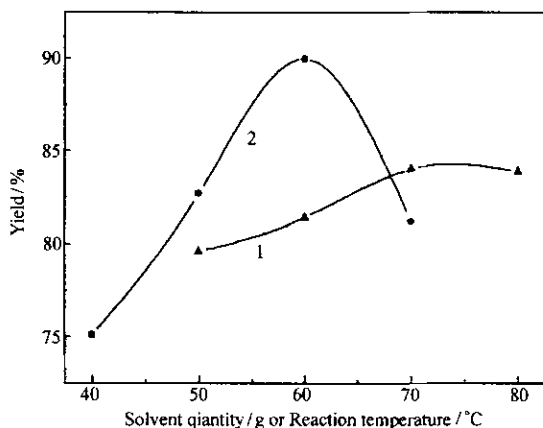


图 1 溶剂用量(1)、反应温度(2)对产率的影响

Fig. 1 The effect of (1)solvent quantity and (2)reaction temperature on the yield

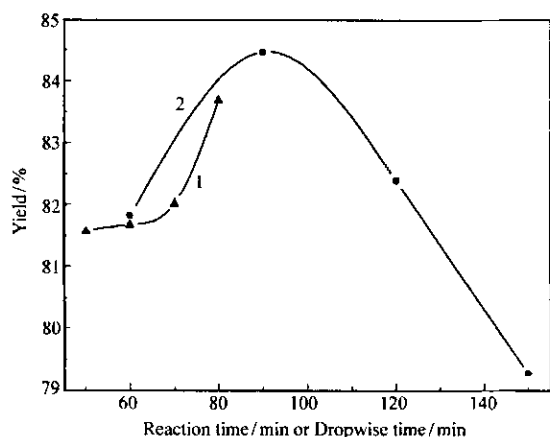


图 2 滴加速度(1)、反应时间(2)对产率的影响

Fig. 2 The effect of (1)the dropwise speed and (2)the reaction time on the yield

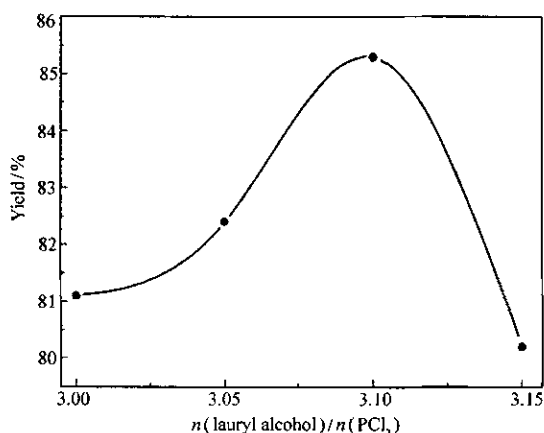


图 5 月桂醇和三氯化磷的摩尔比对产率的影响

Fig. 5 The effect of the molar ratio of lauryl alcohol to PCl_3 on the yield

按正交实验确定的最佳反应条件为反应温度 60℃、溶剂用量 70 g、滴加时间 90 min、保温反应时间 90 min、三氯化磷 0.05 mol、月桂醇和三氯化磷的摩尔比为 3.1 时,5 次重复实验产率的平均值为 95.9%。

产物 TLP 的红外光谱中 2953 、 2942 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动峰, 2926 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰, 1462 、 1362 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动, 1007 、 968 和 955 cm^{-1} 为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动, 719 cm^{-1} 峰表明烷基的 C 原子数目大于 4。在 $3700\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 处无 $-\text{OH}$ 峰,与标准 TLP 的红外光谱相同。产品的 ^1H NMR 谱数据为 δ 0.970(t, 9H), 1.287~1.336(m, 54H), 1.491(m, 6H), 3.533(t, 6H), H 的总数和不同位置处的 H 的数目与 TLP 的分子式相符。证明化合物的结构与预期的结构相符。

表 1 是合成产品和国外同类产品的主要质量指标比较。表中可见 ,合成产品的质量指标与国外同类产品基本相同。

表 1 合成 TLP 和国外 TLP 主要质量指标比较
Table 1 The main quality indexes of the prepared and overseas TLP

Sample	Acid Number/(mg · g ⁻¹ *) (* KOH)	Refractive Index (25 ℃)	Specific Gravity (25 ~ 15.5 ℃)	Viscosity/(CPS) (25 ℃)
Doverphos®53TLP	≤0.1	1.454 5 ~ 1.459 5	0.872 ~ 0.882	20
Weston®TLP	≤0.1	1.453 0 ~ 1.458 0	0.866 ~ 0.881	21
Prepared TLP	≤0.1	1.456 7	0.871/18 ℃	20

参 考 文 献

1 Phillips W D. WO 096 959[P] 2004
2 Deforth T ,Mignani G ,Pusineri C. WO 006 381[P] 2002
3 Stevenson D R ,Jennings T C ,Harr M E , *et al.* US 183 054[P] 2004
4 KUANG Yi-Jiu(匡奕九) ,LUO Yuan-Xiu(骆远秀) ,FU Xi-Sheng(伏喜胜). CN 1 066 851[P]
5 Blosser R C ,Guresik J F ,White C E Jr. EP 553 984[P]
6 Kosolapoff G M ,Maier L. Organic Phosphorus Compound[M] ,Vol. 5. New York :John Wiley and Sons ,1972 23
7 SHI Hong-Chang(石鸿昌) ,ZHANG Xiao-Xia(张晓霞). *Chin J Synth Chem*(合成化学 [J]) 2000 8 238

Synthesis Conditions of Trilauryl Phosphite Ester

HUANG Xiao-Dong , YANG Jin-Fei* , HUANG Dong-Ping , GU Hui-Dan
(College of Chemistry and Environmental Science ,Nanjing Normal University ,Nanjing 210097)

Abstract Trilauryl phosphite ester was synthesized *via* the direct esterification reaction of lauryl alcohol and PCl₃. When pyridine and benzene were used as the binding reagent of HCl and the solvent , respectively , from the orthogonal experiments , the suitable synthetic conditions were determined as follows : the reaction temperature was 60 ℃ , the solvent quantity was 70 g , the dropwise time was 90 min , reaction time was 1.5 h , and the molar ratio of lauryl alcohol to PCl₃ 3. 1:1. Under the above conditions , the yield was 95. 9% . The quality of the product is as good as one of the overseas.

Keywords trilauryl phosphite ester , lauryl alcohol , phosphorus trichloride , pyridine , benzene , synthesis