

031624

# 用贺得木油合成聚甲基丙烯酸十四酯添加剂的研究

云南省热带植物研究所 (化学组)

聚甲基丙烯酸十四酯, 是一种具有增粘降凝双重效能的润滑油添加剂。它对解决我国高寒地区冬季严寒条件下, 车辆、坦克等机械正常起动和运行具有重要作用, 是国防和交通上的急需物资。

在毛主席革命路线指引下, 在所党委的领导下, 我所工人, 革命干部和革命知识分子, 遵照毛主席“备战、备荒、为人民”的教导, 坚持“独立自主, 自力更生”的精神, 在对含十四碳酸植物资源广泛筛选和分析测定的基础上, 采用贺得木油为原料, 进行了聚甲基丙烯酸十四酯的合成研究, 并对甲基丙烯酸十二酯和甲基丙烯酸十四酯的等克分子共聚进行了试制, 所获产品, 聚甲基丙烯酸十四酯, 添加0.5%对-20°C 10#机械油降凝为-42°C, 聚甲基丙烯酸 C<sub>12-14</sub> 酯, 添加0.5%对-25°C 25#变压器油, 降凝为-50°C。

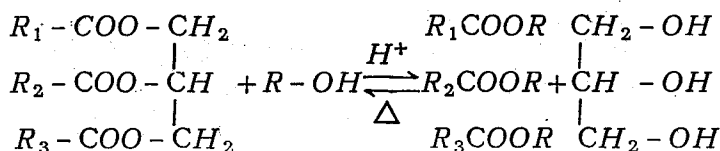
## 实 验 部 份

### 一、贺得木油的制取和精炼:

将贺得木种子脱壳, 粉碎, 经压榨得粗贺得木油。出油率在32—38%之间。将粗制油, 置于180°C下加热三小时, 然后趁热取出施压过滤, 即获精炼贺得木油。油呈淡黄色, 固态, 十四酸占其油脂所含总脂肪酸的78—80%。

### 二、醇解——十四酸酯的制备:

在酸性介质存在下, 使油与醇在一定条件下, 进行醇解, 是制备单一酯的一贯方法, 其反应式为:



醇解产率的高低, 与所用原料(油脂, 醇), 触媒, 以及反应的时间, 反应的温度等有关。本试验是用贺得木油为原料, 硫酸作触媒, 分别与乙醇, 丁醇进行酯交换, 并

对其反应所需时间，反应产率稳定的条件等作了探讨。

原料及其性状：

1. 贺得木油脂，是除去了水份和杂质的精炼油，油呈淡黄色，固态，其十四酸的含量占油中总脂肪酸的78—80%。

2. 乙醇——无水，化学纯。

3. 丁醇——无水，化学纯。

4. 硫酸——浓度98%，化学纯。

操作手续：

分别取1000克贺得木油脂，置于圆底烧瓶中，并注入乙醇1240克（或丁醇2000克）及浓硫酸50克，然后在110°C（若以丁醇为原料，则其浴温为120—125°C）浴锅中加热回流，令其反应，待反应终止后，取出反应物，经水洗涤，直至中性。然后行恒沸脱水干燥，继行分馏，截取十四酸酯（十四酸乙酯在5 mmHg残压下收集约143—148°C，十四酸丁酯在4 mmHg残压下收集约160—165°C）馏份。

试验结果及产品的物理化学性质

乙醇与贺得木油的醇解，其结果见下表1—4。

表1 反应时间与反应产率之关系

序号	反应时间 (小时)	贺得木油 (克)	乙醇 (克)	硫酸 (克)	反应浴 温°C	十四酸乙 酯得量(克)	十四酸乙 酯产率(%)
1	10	1000	1240	50	110	673.5	84.48
2	15	1000	1240	50	110	733.5	92.01
3	18	1000	1240	50	110	790.0	99.09
4	20	1000	1240	50	110	752.0	94.33
5	22	1000	1240	50	110	746.2	93.60
6	25	1000	1240	50	110	805.8	101.07

表2 在不同反应时间下，所得十四酸乙酯的物理化学性状

序号	反应时间 (小时)	十四酸乙 酯产率 (%)	比重 $D_4^{24}$	折光 $n_D^{31}$	皂化值	游离酸 (%)	酯含量 (%)
1	10	84.48	0.8622	1.4348	222.5	0.12	99.43
2	15	92.01	0.8624	1.4339	217.6	0.83	98.20
3	18	99.09	0.8620	1.4341	221.2	0.67	99.96
4	20	94.33	0.8662	1.4340	218.0	0.62	98.70
5	22	93.60	0.8625	1.4342	217.9	1.55	97.70
6	25	101.07	0.8663	1.4344	218.4	0.68	98.90

表3 反应18小时其反应产率的稳定情况

序号	反应时间 (小时)	贺得木油 (克)	乙醇 (克)	硫酸 (克)	反应浴 温度℃	十四酸乙 酯得量(克)	十四酸乙 酯产率(%)
1	18	1000	1240	50	110	818.5	102.00
2	18	1000	1240	50	110	765.0	95.96
3	18	1000	1240	50	110	773.5	97.03

表4 在反应18小时下, 所得反应产物的物理化学性状

序号	反应时间 (小时)	十四酸乙 酯产率 (%)	比重 $D_4^{24}$	折光 $n_D^{24}$	皂化值	游离酸 (%)	酯含量 (%)
1	18	102.00	0.8624	1.4369	218.6	1.99	97.70
2	18	95.96	0.8625	1.4368	219.1	2.98	98.63
3	18	97.03	0.8616	1.4364	220.5	1.00	99.87

丁醇与贺得木油的醇解, 其结果见下表5—8。

表5 反应时间与反应产率之关系

序号	反应时间 (小时)	贺得木油 (克)	丁醇 (克)	硫酸 (克)	反应浴 温度℃	十四酸丁 酯得量(克)	十四酸丁 酯产率(%)
1	1	1000	2000	50	120—125	757.5	85.65
2	3	1000	2000	50	120—125	803.5	90.85
3	5	1000	2000	50	120—125	865.5	97.86
4	8	1000	2000	50	120—125	825.5	93.34
5	10	1000	2000	50	120—125	843.5	95.38
6	15	1000	2000	50	120—125	822.5	93.75
7	30	1000	2000	50	120—125	848.5	95.94

表6 在不同反应时间下, 所得十四酸丁酯的物理化学性状

序号	反应时间 (小时)	十四酸丁 酯产率 (%)	比重 $D_{4}^{25}$	折光 $n_D^{25}$	皂化值	游离酸 (%)	酯含量 (%)
1	1	85.65	0.8590 <sup>29.5</sup>	1.4391	202.20	1.52	100.35
2	3	90.85	0.8598 <sup>27</sup>	1.4395	202.50	2.33	99.45
3	5	97.86	0.8603	1.4391		0.95	
4	8	93.84	0.8607	1.4392	200.10	2.43	97.81
5	10	95.38	0.8620	1.4390	200.30	2.77	97.97
6	15	93.75	0.8646	1.4391	200.40	1.67	98.22
7	30	95.94	0.8607	1.4392	198.00	1.28	98.54

表7 反应5小时其反应产率的稳定情况

序号	反应时间 (小时)	贺得木油 (克)	丁醇 (克)	硫酸 (克)	反应浴 温度℃	十四酸丁 酯得量(克)	十四酸丁 酯产率(%)
1	5	1000	2000	50	120—125	877.5	99.22
2	5	1000	2000	50	120—125	868.5	98.20
3	5	1000	2000	50	120—125	867.6	98.09

表8 在反应5小时下, 所得反应产物的物理化学性状

序号	反应时间 (小时)	十四酸丁 酯产率 (%)	比重 $D_{4}^{26}$	折光 $n_D^{25}$	皂化值	游离酸 (%)	酯含量 (%)
1	5	99.22	0.8616	1.4391	198.60	1.30	99.04
2	5	98.20	0.8589	1.4395	198.70	0.54	100.00
3	5	98.09	0.8587	1.4397	198.80	0.79	100.09

从表1、3说明用乙醇与贺得木油进行醇解, 反应18小时, 即可完成。其反应产物得量较为稳定, 产率可达95%以上。

从表2、4看出, 所获产品性能, 都较相近, 酯含量均在98%以上。

表5、7是丁醇与贺得木油进行醇解的数据, 从表中看出, 其反应仅需5小时, 即可完成, 得量稳定, 产率达98%左右。产品的物理化学性状, 亦颇相近似, 酯含量在99%以上。

十四酸乙酯和十四酸丁酯的制备问题上, 二者相比较, 后者分馏所需温度较高, 且热时遇空气, 则激烈氧化分解, 如不注意则易于发生爆炸, 但后者反应时间不到前者三分之一, 这对于缩短生产周期, 是具有重要意义的。

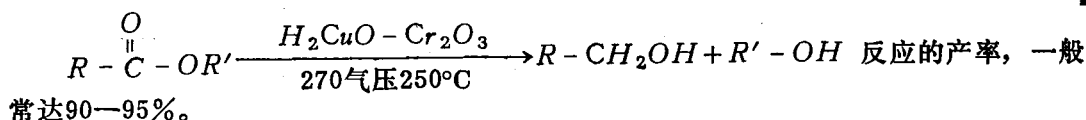
制备十四酸丁酯的适宜条件:

1. 贺得木油: 丁醇: 硫酸 = 1 kg : 2 kg : 0.05kg
2. 反应浴温: 120—125°C。
3. 反应时间: 5 小时。
4. 分馏纯制十四酸丁酯时, 其残压在 5 毫米以下为佳。

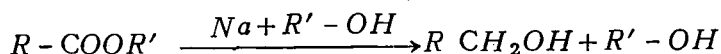
### 三、氢化——十四醇的合成

用高级脂肪酸及其酯为原料, 合成相应的伯醇, 一般是采用两种方法:

一是高压催化加氢, 即用氧化铬铜作催化剂, 在 250°C 左右的温度与 250—270 大气压下, 酯即被还原为相应的醇, 反应式为:



一是化学氢化法, 本法最常用的是包维尔特——布郎克还原 (*Bouveault - Blanc reduction*)



根据我们的实验室条件, 采用了后一方法, 在试验过程中是用 *Hansley* 改进过的 *Bouveault - Blanc reduction*, 即将十四酸酯同相应的醇混合, 与在甲苯中融熔状态的金属钠作用, 而制得十四醇。我们主要研究了十四酸丁酯与不同量的钠和醇反应, 以及投料方式等与十四醇产量的关系。其次作了十四酸乙酯的不同条件的试验。

原料及其性状:

十四酸丁酯——浅黄色透明液体, 无水, 酯含量在 98% 以上。

丁醇——无色透明液体, 无水, 沸点 116.5—118.5°C。

甲苯——无色透明液体, 无水, 沸点 110—111°C。

金属钠——化学纯试剂。

硫酸——化学纯试剂。

操作手续:

将金属钠置于适量甲苯 (配料 1) 中, 加热制成钠砂, 继续维持浴温 140°C 左右, 在不断的搅拌下, 徐徐加入十四酸丁酯与丁醇所配成的混合物 (配料 2), 令其反应, 嗣后再分次加入适量丁醇 (配料 3、4), 待金属钠消失后 (约 1.5 小时), 加水 (400ml) 分解 (约半小时), 然后取出, 分去浓碱液, 依次以热水洗涤, 中和, 并洗至中性, 蒸出甲苯丁醇混合物, 再行减压蒸馏, 在残压 5 毫米汞柱下截取 137—141°C 馏份的十四醇。

试验结果见表 9。

从表 9 可看出:

1. 序号 1—8 是以十四酸丁酯为原料与丁醇—钠作用者, 共分四组试验, 在十四酸丁酯用量不变的情况下, 钠用量 1—4 号是 8 克原子, 5—8 号是 6 克原子, 丁醇用量 1—6 号是 8 克分子, 7—8 号是 6 克分子; 配料 4 是为了加速反应而外加的反应物——丁

表9 十四酯氢化的原料配比, 十四醇产率及其物理化学性状,

序号	原料及其配比				十四醇得量及产率		十四醇性状		
	配料1	配料2	配料3	配料4	十四醇得量(克)	十四醇产率(%)	折光 $n_D^{45}$	凝固点 $^{\circ}C$	醇含量%
1	甲苯300ml Na184克	甲苯300ml 丁醇284克 丁醇594克	—	丁醇74克	126.5	59.11	1.4391	33.3	91.50
2	"	"	"	"	132.5	61.91	1.4393	33.4	95.40
3	甲苯300ml Na184克	甲苯300ml 丁醇284克 丁醇297克	丁醇 297克	丁醇74克	160.5	75.00	1.4392	33.5	98.20
4	"	"	"	"	158.5	74.06	1.4392	33.6	96.70
5	甲苯300ml Na138克	甲苯300ml 丁醇284克 丁醇297克	丁醇 297克	丁醇74克	140.5	65.65	1.4392	33.6	99.60
6	"	"	"	"	148.5	69.39	1.4392	33.6	99.70
7	甲苯300ml Na138克	甲苯300ml 丁醇284克 丁醇222克	丁醇 222克	丁醇74克	154.0	71.96	1.4392	33.7	98.80
8	"	"	"	"	146.0	68.22	1.4400	32.9	99.20
9	甲苯400ml Na136克	十四酸乙酯 300克 乙醇355克	乙醇 325克	—	143.0	57.20	1.4391	31.4	89.60
10	十四酸乙酯 300克 乙醇825克	Na136克	—	—	123.6	49.40	1.4394	33	100.20

醇。9—10号是用十四酸乙酯为原料, 以两种不同投料方式而与乙醇—钠进行作用的试验结果。

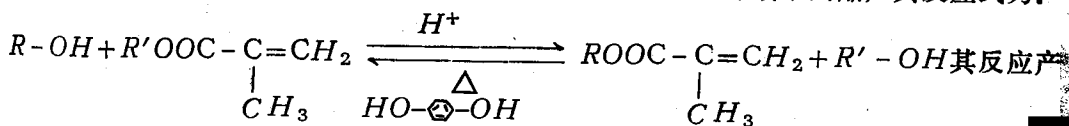
2. 作为氢化的原料, 十四酸丁酯在参与反应时, 较十四酸乙酯易于控制, 因其所用相应醇的沸点较高, 损失量也较小, 且反应物产率亦较高。

3. 从操作方法讲, 在我们的试验过程中共用了三种, 在表9中1—8号试验为一种方法, 9号和10号试验是分别以两种方法进行的, 前者反应容易控制, 操作方法简便, 十四醇得量经多次比较都较为稳定, 且产率亦较高。而后两者与前者相反。

4. 从表9中看出3、4号和7、8号二组试验, 所获十四醇量较高, 且其操作方法简便, 产率稳定, 7、8号组试验所耗原料量均较他组为低, 因此7、8号组的原料配比, 试验操作, 是用十四酸丁酯合成十四醇的较好条件与方法。

#### 四、甲基丙烯酸十四酯的合成

在甲基丙烯酸十四酯的合成工作中, 我们仅采用了酯交换方法, 即在浓硫酸和氢醌的存在下, 用甲基丙烯酸甲酯与十四醇相互作用形成甲基丙烯酸十四酯, 其反应式为:



率可达90%以上, 我们除了制备甲基丙烯酸十四酯外, 还进行了十二酯的合成。

## 原料及其性状

1. 十四醇, 是自贺得木油, 经醇解, 再行氢化而制得的, 为白色固体, 凝固点 $33.8^{\circ}\text{C}$ , 沸程 $137-141^{\circ}\text{C}/5\text{ mmHg}$ ,  $n_D^{45} 1.4391$ 醇含量 $98.90\%$ 。

2. 甲基丙烯酸甲酯, 是无色透明液体, 易燃, 有微毒, 受外界条件影响而易发生本体聚合成有机玻璃, 一般都加入 $0.1-0.3\%$ 的氢醌为稳定剂, 贮存在不大于 $10^{\circ}\text{C}$ 的阴冷暗处。沸点 $94-95^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} 0.9380$ ,  $n_D^{20} 1.4142$ 。

3. 硫酸, 化学纯, 浓度为 $98\%$ 。

4. 氢醌, 化学纯, 熔点为 $171-173^{\circ}\text{C}$ , 化学纯。

5. 氢氧化钾, 化学纯。

6. 无水氯化钙, 化学纯。

7. 十二醇, 为无色透明液体, 沸程 $116-124^{\circ}\text{C}/5\text{ mmHg}$ 。

### 操作手续:

1. 将熔化的1克分子十四醇, 注入装有分馏柱, 分液漏斗和温度计的四口瓶中, 再加入含 $1.2\%$ 氢醌的甲基丙烯酸甲酯 $1.5$ 克分子, 搅拌混合, 并逐渐升温至 $90^{\circ}\text{C}$ 时, 从分液漏斗中逐滴加入浓硫酸(其量为十四醇和甲基丙烯酸甲酯重量和之 $1\%$ )反应时间从加完 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 开始计。再继续缓慢升温, 反应约1小时, 其副产物甲醇与甲基丙烯酸甲酯形成共沸物进入精馏柱蒸出, 此时反应物的温度 $98^{\circ}\text{C}$ 左右, 随反应的不断进行, 副产物逐渐蒸出, 此时, 再令其反应9小时, 直至 $120^{\circ}\text{C}$ 时反应即行停止, 稍冷取出反应物, 进行减压蒸馏, 首先蒸除残余的甲醇, 甲基丙烯酸甲酯, 和未反应的十四醇等杂质, 然后再行减压分馏, 在 $4\text{ mmHg}$ 残压下, 截取 $151-154^{\circ}\text{C}$ 馏份即甲基丙烯酸十四酯。

2. 如此所获得的甲基丙烯酸十四酯尚含有微量的硫酸和氢醌等杂质, 需予除去之, 方能应用。其方法是以 $5\% \text{KOH}$ 水溶液与甲基丙烯酸十四酯, 在常温下共荡而分出之, 氢氧化钾水溶液每次用量为酯的 $10\%$ , 共处理三四次即可除尽, 然后用蒸馏水洗涤, 直至中性, 再以无水 $\text{CaCl}_2$ 干燥之, 经过滤, 即得甲基丙烯酸十四酯, 其产率在 $75\%$ 左右, (甲基丙烯酸十二酯产率 $82.65\%$ )。

表10 甲基丙烯酸酯的物理化学性状

名称	折光 $n_D^{26.1}$	比重 $d_4^{26.1}$	皂化值	酸值	酯含量%
$\text{C}_{14}$	1.4461	0.8661	189.1	0	95.19
$\text{C}_{12}$	—	—	212.3	0	96.29

## 五、聚甲基丙烯酸十四酯合成

作为润滑油增粘降凝的甲基丙烯酸正烷基酯的聚合, 一般是在有机溶剂中进行。常用的聚合溶剂有:  $\text{CCl}_4$ , 苯, 溶剂汽油和矿物润滑油等。

单体聚合的转化率，聚合物分子量大小，是由：

1. 溶剂组成及其分子的结构。
2. 溶剂的用量。
3. 引发剂的性质及其用量。
4. 聚合的温度。

等诸因素所决定。

根据几种增粘降凝添加剂，聚甲基丙烯酸酯试制与研究（石油工业技术丛刊，35炼油，中国工业出版社）内部资料指出：欲得收率高，分子量，稠化能力高的聚合体的适宜聚合条件是：

高级酯：溶剂（重量比）=1:0.6

过氧化苯甲酰（对高级酯）0.2%

聚合时间（小时） 8

聚合温度°C（液相） 85±2

我们以此条件进行了聚甲基丙烯酸十四酯的合成和甲基丙烯酸十二酯同甲基丙烯酸十四酯二者等分子共聚的试研。

原料及其性状

1. 甲基丙烯酸十四酯——为无色透明液体，沸点 151—154°C/4 mmHg,  $D_4^{26.1}$  0.8661,  $n_D^{26.1}$  1.4461。

2. 过氧化苯甲酰——为白色粉末结晶，熔点103—106°C（分解）。

3. 含10%苯80—120°C汽油。

操作手续：

将甲基丙烯酸十四酯200份，和含10%苯80—120°C汽油100份，置于装有回流冷凝管、分液漏斗和带有搅拌器的四口瓶中，在搅拌下，升温至70°C时，逐渐加入由过氧化苯甲酰0.4份与含10%苯的80—120°C汽油20份配成的引发剂溶液，约10分钟加完，反应经短时间的引发，维持反应液相温度82—84°C，聚合液相的粘度随时间的延长而急剧增加，直至聚合溶液的粘度保持不变，说明聚合反应已告完成，约需8小时。

当聚合反应结束后，在常压下蒸出聚合溶剂，继而在减压下蒸除残余溶剂及未聚合的高级酯，瓶中剩余物即为淡黄色，透明粘稠状的聚甲基丙烯酸十四酯。

试验结果见下表所述：

表11 聚甲基丙烯酸酯的蒸馏条件及其产率

项 目	残压(mmHg)	液相温度°C	收 率 %
C <sub>14</sub> 酯	3.5	小于180°C	95.50
C <sub>12-14</sub> 酯	2.5	小于180°C	97.17



表12 聚甲基丙烯酸酯的性状

项 目	外 观	稠化能力%	低温性能℃	闪点(开口)	杂 质 %	分 子 量	剪 切
C <sub>14</sub> 酯	淡黄色透明 粘状液态	28.2	-66	175	合 格	9775	29.16
C <sub>12-14</sub> 酯	"	22	-68	166	合 格	9362	29.68

上表中,分子量是按上炼厂相对分子量,即取聚异丁烯分子量中常数。剪切按上炼厂12#液压油分析方法进行。

表13 聚甲基丙烯酸酯对不同油品的降凝效果\*

基础名称 凝 固 点 聚 酯	-6℃30#机械油	-20℃10#机械油	-7℃10#机械油	-25℃25#变压器油
	(上炼)	(上炼)	(上炼)	(石油五厂)
聚甲基丙烯酸C <sub>14</sub> 酯	-12	-42	-21.5	-41
聚 甲 基 丙 烯 酸 C <sub>12-14</sub> 酯	-11	-24.5	-8	-50
上炼厂聚甲基丙烯酸 C <sub>14</sub> 酯	-28	-41	-	-
上炼厂聚甲基丙烯酸 C <sub>12-14</sub> 酯	-	-42	-8.5	接近-50

\* 上表中每种基础油用聚酯的添加量为0.5%。

\* 聚甲基丙烯酸酯的性状和对不同油品的降凝效果,是由上海炼油厂帮助鉴定的。

## 小 结

1. 本文叙述了采用国产贺得木种仁油进行了聚甲基丙烯酸十四醇酯的合成研究提出了合成各步骤的适宜条件。

2. 用贺得木种仁油为原料能够合成理化性质和使用性能合乎标准的聚甲基丙烯酸十四醇酯的润滑油添加剂,在添加量为0.5%时,对-20℃ 10#机械油降凝为-42℃;聚甲基丙烯酸C<sub>12-14</sub>酯,添加0.5%,对-25℃ 25#变压器油,降凝为-50℃。