การสังเคราะห์สารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทไดเอสเทอร์จากกรดไขมัน

นางสาวขนิษฐ พานชูวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-132-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19323165

SYNTHESIS OF SYNTHETIC DIESTER LUBRICATING AGENT FROM FATTY ACID

Miss Khanit Panchoowong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Prtrochemistry and Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1999
ISBN 974-333-132-8

Thesis Title	SYNTHESIS OF SYNTHETIC DIESTER LUBRICATING AGENT FROM FATTY ACID
By	Miss Khanit Panchoowong
Department	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Associate Professor Amorn Petsom, Ph. D.)

..... Member
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

..... Member
(Nattaya Ngamrojnavanich, Ph.D.)

ขนิษฐ พานชูวงศ์ : การสังเคราะห์สารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทไดเอสเทอร์จากกรดไขมัน (SYNTHESIS OF SYNTHETIC DIESTER LUBRICATING AGENT FROM FATTY ACID) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. อมร เพชรสม, 100 หน้า. ISBN 974-333-132-8.

เตรียมสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทไดเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชั่นของกรดไขมัน ได้แก่ กรดลอริค, กรดไมริสติค, กรดปาล์มมิติค และกรดสเตียริค กับ 1,2-อีเทนไดออล และ 1,2-โพรเพนไดออล โดยใช้กรดซัลฟุริกเข้มข้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไดเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นของแข็งยกเว้นไดเอสเทอร์ที่ได้จากกรดลอริค กับ 1,2-โพเพนไดออล ซึ่งไดเอสเทอร์ที่เป็นของแข็งจะมีลักษณะตามธรรมชาติเหมือนกับไข และมีคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่ดี เช่น จุดวาบไฟ และความเสถียรต่อความร้อนและการถูกออกซิไดซ์ได้ดี ไดเอสเทอร์ประเภทนี้เหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น ในกระบวนการผลิตพอลิเมอร์, เครื่องสำอาง, ยา, และน้ำมันหล่อลื่น เป็นต้น โดยใช้เป็นตัวอีมัลซิไฟเออร์, ตัวลดฟอง และตัวลดแรงเสียดทาน

ภาควิชา -
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิสิต ขนิษฐ พานชูวงศ์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

3970167323 : MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD: DIESTER / ESTERIFICATION
KHANIT PANCHOOWONG : SYNTHESIS OF SYNTHETIC DIESTER LUBRICATING AGENT FROM FATTY ACID. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. AMORN PETSOM, Ph.D. 100 pp. ISBN 974-333-132-8.

Synthetic diester lubricating agents were prepared by esterification reaction of fatty acid such as lauric acid, myristic acid, palmitic acid and stearic acid with 1,2-ethanediol and 1,2-propandiol using concentrated sulfuric acid as catalyst. Most of the diester products were solid except diester form lauric acid with 1,2-propanediol. The solid products were wax-like nature, and had good chemical and physical properties, i.e., high flash point and good thermal and oxidation stabilities. These types of diester could be possible to use in various industrial applications, for example, as emulsifier, antifoaming agent and friction modifier in processing polymer, cosmetic, pharmacy and lubricating technology.

ภาควิชา - ลายมือชื่อนิสิต ชนิษฐ พานชวงศ์

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

พลสมุทกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

The author sincerely thanks to her thesis advisor, Associate Professor Dr. Amorn Petsom for his helpfulness, encouragement, kindness and understanding through out the period of her research, and gratefulness to Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran for his guidance and suggestions.

She wish to thank the thesis chairman and members of committee for their valuable comments.

Thanks are due to the Petroleum Authority of Thailand and National Metal and Material Technology Center as well as their staffs for their help in permitting usage of some instruments.

The special thanks are due to Vicchi International Co.,Ltd. And Henkel Thai for their support of the reagents.

Finally the author would like to express inmost gratitude to her family for their love, kindness and support through out her graduate study.

CONTENTS

Page

ABSTRACT IN THAI.....iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....v
ACKNOWLEDGEMENTS.....vi
CONTENTS.....vii
LIST OF TABLES.....x
LIST OF FIGURES.....xi
ABBREVIATIONS.....xiii

CHAPTER I : INTRODUCTION.....1
1.1 Introduction.....1
1.2 Objectives.....2
1.3 The Scope of Investigations.....2
1.4 The Advantages of the Research.....3

CHAPTER II : THEORETICAL CONSIDERATION.....4
2.1 Waxes.....4
2.2 Methods of Processing.....6
2.3 The Major Classes of Waxes.....6
2.3.1 Vegetable Waxes.....7
2.3.2 Animal Waxes.....9
2.3.3 Petroleum Waxes.....11
2.3.4 Mineral Waxes.....12
2.3.5 Synthetic Waxes.....13
2.4 The Test Methods.....15
2.4.1 Color.....15
2.4.2 Melting Point.....16
2.4.3 Hardness or Penetration.....17
2.4.4 Acid Number.....18

Page

2.4.5 Flash Point.....19
2.4.6 Viscosity.....19
2.4.7 Oxidation and Thermal Stability.....20
2.5 Economic Aspects.....22
2.6 Esterification.....22
2.7 Literature Review.....23

CHAPTER III : EXPERIMENTAL.....26
3.1 Chemicals.....26
3.2 Apparatus and Instruments.....27
3.3 Experimental Procedure.....27
3.3.1 Preparation of Diester Products 27
3.3.2 Preparation of Lubricants.....28
3.3.3 Determination of Chemical Properties of Diester Products.....29
3.3.4 Determination of Physical Properties of Diester Products.....29
3.3.5 Determination of Physical Properties of Lubricants.....29

CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSION.....30
4.1 Esterification of Lauric Acid with 1,2-Ethanediol.....31
4.2 Esterification of Myristic Acid with 1,2-Ethanediol.....33
4.3 Esterification of Palmitic Acid with 1,2-Ethanediol.....34

Page

4.4 Esterification of Stearic Acid with
1,2-Ethanediol.....35
4.5 Esterification of Lauric Acid with
1,2-Propanediol.....36
4.6 Esterification of Myristic Acid with
1,2-Propanediol.....38
4.7 Esterification of Palmitic Acid with
1,2-Propanediol.....39
4.8 Esterification of Stearic Acid with
1,2-Propanediol.....40

CHAPTER V : CONCLUSION.....44

REFERENCES.....46
APPENDICES.....48
APPENDIX A.....49
APPENDIX B.....64
APPENDIX C.....79
APPENDIX D.....88
VITA.....100

LIST OF TABLES

Table Page

2.1 Some common wax acid and alcohol.....5

2.2 Chemical and physical properties of commercial natural waxes.....5

2.3 Physical properties of commercial vegetable waxes.....7

2.4 Properties of beeswax and of wool wax.....10

2.5 Physical properties of petroleum waxes.....11

2.6 Properties of some mineral waxes.....13

2.7 Waxes : Quantity of import.....22

4.1 The physical and chemical properties of diester products.....32

4.2 The yield of synthetic diesters.....33

4.3 The properties of the lubricants.....42

D1 Antifoaming agents.....89

LIST OF FIGURES

Figure Page

2.1 The penetrometer.....17
2.2 Comparison between typical model curves for both TG thermal and thermooxidation stabilities.....21
A1 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of 1,2-ethanediol.....50
A2 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of 1,2-propanediol.....51
A3 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of lauric acid.....52
A4 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of myristic acid.....53
A5 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of palmitic acid.....54
A6 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of stearic acid.....55
A7 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of 1,2-ethanedilaurate.....56
A8 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of 1,2-ethanedimyristate.....57
A9 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of 1,2-ethanedipalmitate.....58
A10 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of 1,2-ethanedistearate.....59
A11 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of 1,2-propanedilaurate.....60
A12 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of 1,2-propanedimyristate.....61
A13 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of 1,2-propanedipalmitate.....62
A14 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) spectrum of 1,2-propanedistearate.....63
B1 IR spectrum of 1,2-ethanediol.....65
B2 IR spectrum of 1,2-propanediol.....66
B3 IR spectrum of lauric acid.....67
B4 IR spectrum of myristic acid.....68
B5 IR spectrum of 1,2-palmitic acid.....69
B6 IR spectrum of stearic acid.....70
B7 IR spectrum of 1,2-ethanedilaurate.....71
B8 IR spectrum of 1,2-ethanedimyristate.....72
B9 IR spectrum of 1,2-ethanedipalmitate.....73

Figure Page

B10 IR spectrum of 1,2-ethanedistearate.....74
B11 IR spectrum of 1,2-propanedilaurate.....75
B12 IR spectrum of 1,2-propanedimyristate.....76
B13 IR spectrum of 1,2-propanedipalmitate.....77
B14 IR spectrum of 1,2-propanedistearate.....78
C1 Thermogram of 1,2-ethanedilaurate.....80
C2 Thermogram of 1,2-ethanedimyristate.....81
C3 Thermogram of 1,2-ethanedipalmitate.....82
C4 Thermogram of 1,2-ethanedistearate.....83
C5 Thermogram of 1,2-propanedilaurate.....84
C6 Thermogram of 1,2-propanedimyristate.....85
C7 Thermogram of 1,2-propanedipalmitate.....86
C8 Thermogram of 1,2-propanedistearate.....87

ABBREVIATIONS

P	=	para
α	=	alpha
β	=	beta
ω	=	omega
°C	=	celsius degree
sCt	=	centistoke unit
%wt	=	percent by weight
mg	=	milligram
ml	=	millilitre
kg	=	kilogram
g	=	gram
TGA	=	Thermogravimetric analyzer
NMR	=	Nuclear magnetic resonance
ppm	=	part per million
cm^{-1}	=	wavenumber unit
FTIR	=	Fourire transform infrared spectroscopy
ASTM	=	The American Society for Testing and Materials