

棕榈蜡的组成和热分解特性分析

李桂华, 杨颖, 聂留俊, 王向云

(河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001)

摘要: 实验分析测定了棕榈蜡的基本理化指标、官能团组成和热分解特性等。采用气质联用色谱测定了棕榈蜡的结构组成, 结果表明: 棕榈蜡中可能含有 22C 的蜡和 24C 的醇, 具体的成分结构还不能确定, 还需要进一步研究; 用傅立叶红外光谱仪测定棕榈蜡官能团知: 棕榈蜡中主要含有 C-O、C=O、-OH、-CH₃ 和 -CH₂ 等官能团; 采用差示扫描量热仪 (DSC) 测定棕榈蜡的相变温度, 融化温度和最终分解温度知: 棕榈蜡的融化温度为 25 °C~80 °C、分解温度为 80 °C~375 °C; 根据 TG/DSC 分析棕榈蜡的热稳定性结果表明: 棕榈蜡在 150 °C 以下具有良好的热稳定性, 150 °C~300 °C 有 68.75% 的组分分解气化, 剩余 31.25% 的组分在 300 °C~425 °C 完全分解气化; 由 DTA 分析知, 棕榈蜡在 258.57 °C 时分解速率最大, 332.92 °C 时次之, 450 °C 以后, 完全分解气化。

关键词: 棕榈蜡; 质谱分析; 红外光谱分析; 热分解特性分析

文章编号: 1673-9078(2013)12-2855-2859

Characteristic Analysis of the Composition and Thermal Decomposition of Palm Wax

LI Gui-hua, YANG Ying, NIE Liu-jun, WANG Xiang-yu

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The basic physicochemical properties, functional group compositions and thermal decomposition characteristics of palm wax were analyzed. GC-MS was used to detect the structural composition of palm wax. The results showed that only 22C of wax and 24C of alcohols in palm wax were detected, and further research was needed to make out structures of the particular constituents. FT-IR analysis showed that the main functional groups of palm wax were C-O, C=O, -OH, -CH₃ and -CH₂. The melting temperature and the final decomposition temperature of palm wax were 25~80 °C and 80~375 °C, respectively, which was determined by the differential scanning calorimetry (DSC). Using TG/DSC analyzer test, the thermal stability was analyzed. It was found that the wax had good thermal stability under 150 °C. During 150~300 °C the wax decomposed rapidly with 68.75% components being decomposed. During 300~425 °C, the remaining 31.25% parts were decomposed completely. DTA diagram showed that the decomposition rate of palm wax reached the maximum at 258.57 °C, followed with that at 332.92 °C and completely decomposed after 450 °C.

Key words: palm wax; mass spectrometric analysis; infrared analysis; thermal decomposition characteristics

棕榈蜡是从棕榈树叶上提取的天然植物蜡, 主要是由酸和羟基酸的酯组成的复杂混合物, 部分是脂肪酸酯、羟基脂肪酸酯、p-甲氧基肉桂酸酯、p-羟基肉桂酸二酯, 其脂肪链长度不一, 以 C26 和 C32 醇最为常见。此外还含有酸、氧化多元醇、烃类、树脂样物质和水。熔点大于 56 °C。棕榈蜡熔点高, 硬度大, 属于硬性蜡。主要用作上光剂、抗结剂, 用于胶姆糖、糖霜、糖食制品、肉汤沙司等。

目前, 国内外有关棕榈蜡的研究, 主要是对棕榈蜡的提取、棕榈蜡的基本性质和棕榈蜡的简单应用等方面进行研究。翟宗德^[1]等用高温气相色谱法定性测定了 3 种口香糖和 2 种巧克力豆中的巴西棕榈蜡成分,

收稿日期: 2013-07-11

作者简介: 李桂华 (1952-), 男, 教授, 研究方向: 油脂蛋白的综合研究

并对样品中的棕榈蜡含量进行了粗略估计。丛玉凤^[2]等用石蜡和微晶蜡混合进行氧化反应, 然后加以物理调和, 来合成天然巴西棕榈蜡替代品。Ottof Ungnade^[3]对棕榈油中的长碳链脂肪醇以及甾醇的提取进行了研究。Klare s Markley^[4]对棕榈树以及从棕榈叶上提取棕榈蜡进行了研究等。Erin Ryantin Gunawan^[5]等研究了在脂肪酶 (Lipozyme IM) 的催化作用下棕榈仁油与油醇发生醇解反应来制取棕榈蜡的最佳工艺条件。M Tapanwong 等^[6]以大孔树脂 15 为催化剂, 使棕榈油中的脂肪酸与油醇发生反应合成棕榈蜡, 并采用了 RSM 和 CCD 的方法找出了最佳工艺条件。Bhuvnesh Rajamony^[7]等探讨了用棕榈蜡与其它一些材料混合来替代石油工业用蜡应用于模型材料的研究。由此可见, 国内外目前对棕榈蜡的研究主要集中在棕榈蜡的提

取、合成棕榈蜡替代品以及棕榈蜡的添加应用上,对棕榈蜡的结构以及热特性的研究方面还比较少,使其应用受到了限制。为了能更清楚的了解棕榈蜡的性质结构,扩大应用范围,本文作者对棕榈蜡进行了傅立叶红外色谱、质谱以及热特性分析,从官能团、结构和热力学性质等方面对棕榈蜡进行分析研究。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

棕榈蜡,浙江永联民爆有限公司;正己烷,色谱纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;正己烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;异丙醇,色谱纯,山东禹王实业有限公司,等。

1.2 仪器设备

SYD-2801C 针入度试验器,上海昌吉地质仪器有限公司;SYD-265B 石油产品运动粘度测定器,上海昌吉地质仪器有限公司;SYD-270A 润脂滴点试验器,上海昌吉地质仪器有限公司;Prestige-21 傅立叶红外光谱仪,岛津有限公司;热重分析仪 SDT Q600,美国 TA 仪器公司;HP-6890GC/5973MS 气质联用仪,美国安捷伦公司。

1.3 棕榈蜡分析测定方法

1.3.1 棕榈蜡理化指标的测定

针入度测定参照 GB/T 4509-2010,粘度测定参照 GB/T 265-1988,滴点测定参照 SH/T 0800-2007,酸值测定参照 GB/T 5530-2005,碘值测定参照 GB/T 5532-2008,皂化值测定参照 GB/T 5534-2008,过氧化值测定参照 GB/T 5538-2005,折光率测定参照 GB/T 5527-2010。

1.3.2 红外光谱测定方法

取大约 400 mg 干燥的 KBr,在玛瑙研钵中充分磨细,取出约 10 mg,压制成透明薄片后,在其表面滴加少许液体样品,铺展均匀,扫描,得出其红外图谱。

1.3.3 棕榈蜡相变温度测定

将样品置于 Al_2O_3 坩埚中,在一定压力、温度条件下,用氮气预先清洁 10 min,流速为 25 mL/min。然后保持氮气流量在 25 mL/min 的条件下,以 10 °C/min 的升温速率从室温加热到温度 600 °C,并记录 DSC 升温曲线。在相同的条件下,保持氮气流量在 25 mL/min 的条件下,以 10 °C/min 的升温速率从室温加热到温度 600 °C,并记录 DTA 升温曲线。

1.3.4 棕榈蜡热稳定性的测定

样品置于带盖的 Al_2O_3 坩埚中,参比物为空的 Al_2O_3 坩埚;升温速率控制在 0~10 °C/min,气氛为氮气,流量为 20 mL/min;样品用量为 0.5~1.0 mg,开始测试温度为 30 °C,升温范围为 30 °C~600 °C。

1.3.5 棕榈蜡的气质联用色谱分析方法^[8]

样品经色谱柱分离后进入质谱仪,在离子源被电离成离子,离子经过质量分析和检测器之后,形成质谱信号进入计算机。样品源源不断的进入质谱仪,经质量分析和检测器之后不断的得到质谱,只要设定好分析器的扫描范围和扫描时间,就可以得到一个个质谱。

1.4 数据处理

图谱信息由 Prestige-21 傅立叶红外光谱仪,热重分析仪 SDT Q600 和 HP-6890 GC/5973 MS 气质联用仪自带的计算机数据库检索进行分析计算。最终根据所出图谱信息对棕榈蜡的成分和热分解特性做出分析与讨论。

2 结果与讨论

2.1 棕榈蜡的理化特性分析

分别取熔化后混合均匀的棕榈蜡试样,按所述国标方法测其理化特性指标,测定结果如表 1 所示。

表 1 棕榈蜡理化特性指标

Table 1 The physical and chemical characteristic parameters of

plam wax	
项目	性能指标
粘度/(mm ² /s ²)	5.11±0.54
针入度/mm	1.95±0.62
熔程/°C	50±0.50~80.00±0.50
酸值/(mg KOH/g)	2.52±0.01
碘值/(g I ₂ /100 g)	1.52±0.10
皂化值/(mg KOH/g)	32.41±0.003
过氧化值/(mmol/kg)	4.87±0.01
折光率/nD	1.45±0.10

由表 1 知:棕榈蜡粘度相对较小,硬度大,滴熔点也相对较高。游离脂肪酸和甘三酯成分含量比较少,密度较大。根据这些指标我们可以根据需要把棕榈蜡应用到更多领域。

2.2 棕榈蜡官能团红外图谱分析

红外光谱的采集:扫描区间 0~4000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数为 8 次。红外光谱中横坐标为波数,

纵坐标为透光率。谱图中的谱峰代表着主要分子结构和官能团信息，下图为棕榈蜡的红外分析光谱。

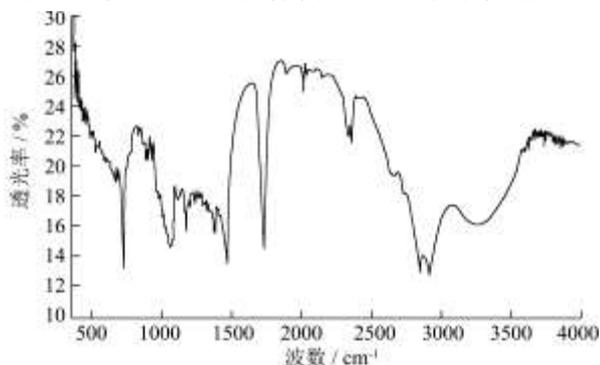


图1 棕榈蜡的红外图谱

Fig.1 Palm wax infrared spectrum

由图1可以看出，在1250~1050 cm⁻¹有吸收峰，为C-O键；在1650~1900 cm⁻¹有最强吸收峰且比较尖锐，为C=O。2850 cm⁻¹附近有-CH₂-吸收，2960 cm⁻¹附近的吸收峰为-CH₃，在3300 cm⁻¹附近由于形成分子间氢键或分子内氢键，峰形宽而钝，但强度大，吸收比较强，为-OH。通过分析我们可以得出棕榈蜡中主要含有C-O键、C=O键、甲基和亚甲基键，另外还含有-OH键。

2.3 棕榈蜡的气质图谱分析

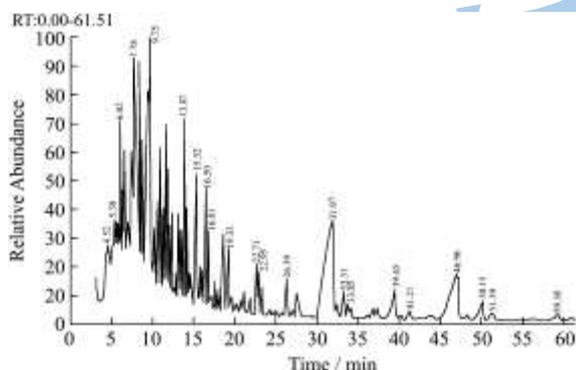


图2 棕榈蜡总离子流色谱图

Fig.2 The total ion current chromatogram of palm wax

参照气质分析条件为：色谱条件：色谱柱 RTX65-TG: 30 m×0.32 mm(i.d.), 0.25 m; 载气为氮气; 进样口温度 260 °C; 进样量 1 μL; 分流比 20:1; 柱前压 15 psi; 程升条件：初始柱温为 200 °C, 然后以 20 °C/min 速率升至 370 °C, 保持 20 min, 运行 37 min; 进样口温度为 370 °C; 检测器温度为 370 °C; 氢气流量 40 mL/min, 空气流量 400 mL/min。质谱条件：电离方式 EI; 离子源温度 150 °C; 电离能量 70 eV; 传输线温度 280 °C; 溶剂延迟 7 min; 扫描范围 30~150 m/z。从气质谱图中我们可以了解到物质的主要成分结构信息^[9]。

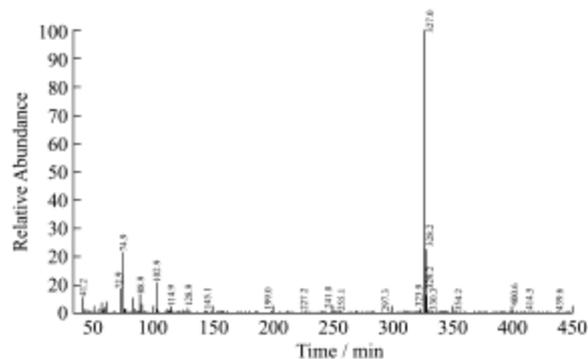


图3 7.78 min时的质谱图

Fig.3 Mass spectrogram at 7.78 min

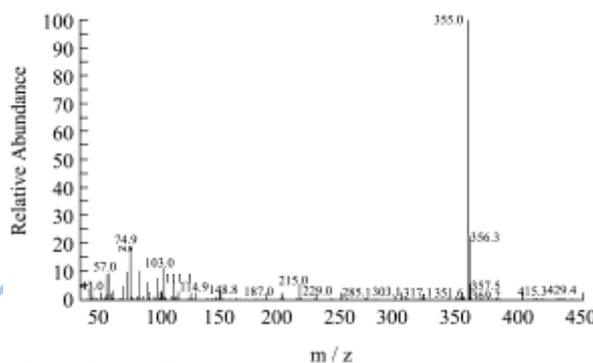


图4 9.46 min时的质谱图

Fig.4 Mass spectrogram at 9.46 min

图2为总离子流质谱图，由于分离柱是靠极性分离的，而棕榈蜡的主要成分是蜡，极性相对较弱，所以出峰比较早，在7.78 min出现的峰，峰高且宽，峰面积比较大，据分析应为棕榈蜡的主要成分，由7.78 min的一级质谱图，主要是分子量为327的物质，经推测分析可能为21个C原子的蜡，具体结构还需要进一步的实验研究。在9.46 min时主要分子量为355，经推测分析可能为24个C原子的醇。在31.97 min时也有特征峰出现。具体是什么物质和结构，还需要进一步的研究。

表2 棕榈蜡质谱定性分析表

Table 2 Palm wax mass spectrometry analysis

序号	名称	分子量	保留时间	碳原子数
1	蜡	327	7.78	21
2	醇	355	9.46	24

2.4 棕榈蜡的热力学分析

2.4.1 棕榈蜡的相变图分析

DTA即差热分析，是测定试样在受热（或冷却）过程中，由于化学变化或物理变化所产生的热效应来研究物质转化及化学反应的一种分析方法，即在程序温度下，测量物质与参比物的温度差值ΔT与温度的函数关系。ΔT向上为放热反应，向下为吸热反应。

可用于测定物质在热反应时的特征温度及吸热或放出的热量,包括物质相变、分解、化合、凝固、脱水、蒸发等。

在热谱图上,由峰的位置可确定发生热效应的温度,由峰的面积可确定热效应的大小,由峰的形状可了解有关过程的动力学特性。下图5为棕榈蜡的DSC和DTA相变图。

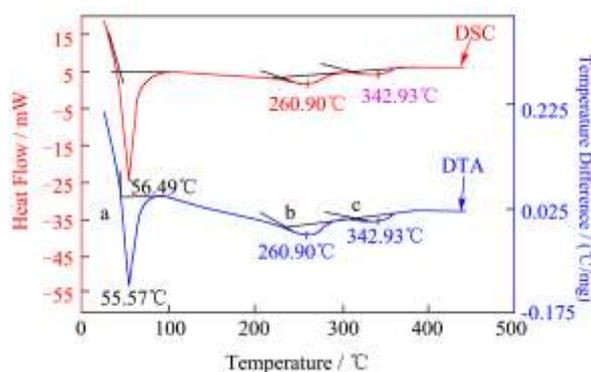


图5 DSC和DTA相变图

Fig.5 DSC and DTA phase change diagrams

由图5的DSC和DTA曲线图可以看出,整个DTA曲线处于 $\Delta T < 0$,说明在升温过程中,棕榈蜡一直处于吸热状态。在25°C~80°C之间有一个向下的峰,且峰面积比较大,说明在这个温度范围内,棕榈蜡由固态向液态转变,且相变速度比较快,棕榈蜡在熔化过程中吸热效应比较大。由图可以看出,在a点45.5°C左右时,达到一个热力学平衡温度,即由固态到液态的临界温度,样品处于一个固液共存的状态。在80°C时,棕榈蜡完全从固态转变成液态。在80°C~375°C之间,棕榈蜡由液态向气态转化,在b点206°C和c点310°C附近有两个吸热峰,在375°C以后吸热处于平衡。206°C左右时,棕榈蜡有一部分组分气化,这部分组分处于液气共存状态,并达到一个平衡。同样,在310°C左右,棕榈蜡的另外一部分也气化达到一个临界状态。这说明所检测的棕榈蜡组分不单一,是一个混合物。图中棕榈蜡气化过程中峰面积较小,峰型较钝,产生的热效应不大。总之,从DSC和DTA图中可以看出,随着加热的进行温度的升高,从25°C开始熔化,在45.5°C左右棕榈蜡熔化达到临界状态,80°C时完全熔化成为液态。棕榈蜡中含有的长碳链的脂肪酸和长碳链的脂肪醇导致其熔点较高。在206°C和310°C左右时混合物达到气液临界状态,在375°C以后完全气化,不再产生热效应。

2.4.2 棕榈蜡的热稳定性分析

热重法是在程序控温下,测量物质的质量与温度(或时间)关系,即 $m=f(T)$ 。热重法得到的是在温度程序控制下物质质量与温度关系的曲线,即热重曲线。

从热重曲线上可以看出聚合物的组成、热稳定性以及某些化学反应动力学等。下图6为棕榈蜡的热稳定性图。

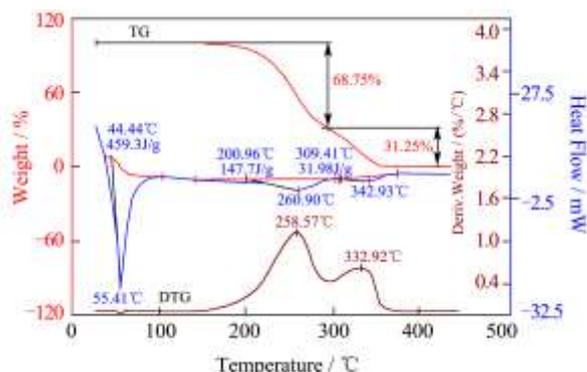


图6 棕榈蜡的热稳定性图

Fig.6 The thermal stability of palm wax

从TG图中可以看出,在30°C~150°C之间,重量没有变化,棕榈蜡处于熔化状态,结构稳定。150°C~300°C之间,重量开始急剧减少,减少了68.75%,说明混合物中有一部分组分开始分解气化。在300°C~425°C,棕榈蜡剩余的部分31.25%完全分解气化,由DTG图可以看出,在258.57°C时分解速率达到最大,332.92°C时次之,450°C以后,完全分解气化。也即是,棕榈蜡在30°C~150°C处于熔化状态,在150°C~450°C时分解气化,450°C以后完全分解。

3 结论

3.1 从红外图谱可以看出,棕榈蜡中主要含有C-O、C=O、-OH、-CH₃和-CH₂等官能团,通过对这些官能团的了解,我们能够分析棕榈蜡的结构组成和在棕榈蜡的应用中分析它的应用特性。

3.2 从质谱图中分析出来的棕榈蜡中可能有22C的蜡和24C的醇,不过具体的成分和结构还需要进一步的分析,通过对这些成分的了解,我们可以更明确棕榈蜡的成分,进而扩大其应用范围。

3.3 从DSC和DTA相变图中可以分析出棕榈蜡的相变温度和相变化过程,随着加热的进行和温度的升高,棕榈蜡从25°C开始熔化,在45.5°C左右棕榈蜡熔化达到临界状态,80°C时完全成为液态;在206°C和310°C左右时混合物达到气液临界状态,在375°C以后完全气化,不再产生热效应。

3.4 从TG和DTG图中可以看出,棕榈蜡在30°C~150°C之间,重量没有变化,棕榈蜡处于熔化状态,结构稳定。150°C~300°C之间,重量开始急剧减少了68.75%,说明混合物中有一部分组分开始分解气化;在300°C~425°C,剩余的31.25%的棕榈蜡完全

分解气化。由 DTG 图可以看出, 在 258.57 °C 时分解速率达到最大, 332.92 °C 时次之, 450 °C 以后, 完全分解气化。

参考文献

- [1] 翟宗德, 宁啸俊, 等. 高温气象色谱法定性检测粒状口香糖和巧克力豆中的巴西棕榈蜡[J]. 农产品加工. 学刊, 2010, 9: 95-97
Zong de Zhai, Xiao jun Ning, et al. High meteorological chromatography detection granular chewing gum and choc-olate beans camauba wax [J]. Agro-processing Journal, 2010, 9: 95-97
- [2] 丛玉凤, 黄玮, 廖克俭. 天然巴西棕榈蜡替代品的合成[J]. 辽宁石油化工大学学报. 2007, 27(1): 27-33
Yufeng Cong, Wei Huang, Kejian Liao. Natural carnauba wax substitutes synthesis [J]. Liaoning Shihua University, 2007, 27(1): 27-33
- [3] Otto F Ungnade. The Presence of Long Chain Aliphatic Alcohols in the African Palm [J]. Oil & Soap, 1939, 5: 60-63
- [4] Klare S Markley. A source of plam wax [J]. Economic Botany, 1955, 9(1): 39-52
- [5] Erin Ryantin Gunawan, Dedy Suhendra. Four-factor response surface optimization of the enzymatic synthesis of wax ester from palm kernel oil [J]. Indo. J. Chem., 2008, 8 (1): 83-90
- [6] M Tapanwong, V Punsuvon. Optimization of Wax Esters Production from Palm Fatty Acid Distillate and Oleyl Alcohol over Amblyst15 [J]. Journal of Environmental Science and Enginerring, 2011, 5: 1427-1434
- [7] Bhuvnesh Rajamony, Nabil Khalil Mohd, Faizal Hamid Mohd. Development of Palm Oil Based Bio- product Industrial Wax and Its Application Performance Study [J]. Journal of Life Sciences, 2010, 4(4): 23-27
- [8] 王艳萍, 薛兴亚, 章飞芳, 等. 正相液相-气相-质谱联用技术分离分析金银花挥发油化学成分[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2008, 10(6): 45-55
Yanping Wang, Xingya Xue, Feifang Zhang, et al. Normal phase liquid-vapor-mass spectrometry separation and analysis of volatile components honeysuckle [J]. World Science and Technology-Modernization of Traditional Chinese Medicine, 2008, 10(6): 45-55
- [9] 孙秀燕, 李文, 宋爱华. 有机波谱在新药结构确认中的应用 [M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2003
Xiuyan Sun, Wen Li, Ai-Hua Song. Organic spectroscopy confirmed the structure of the new drug application [M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 2003