

SC₉-4 和棕榈油的比较分析研究

廖学焜 郭慧然 李兆伦 李用华

(中国科学院华南植物研究所, 广州)

摘要 SC₉-4 是以植物油为原料研制成功的一种高速冷轧工艺润滑油。经武钢高速冷轧机轧制性能鉴定, 它的高速轧制性能优于棕榈油。我们使用高效液相色谱比较分析鉴定了 SC₉-4 和棕榈油的甘油三酯组成。分析结果: SC₉-4 的主要甘油三酯是 POP (42.8%) 和 PPP (14.6%), 而棕榈油的主要甘油三酯是 POP (31.3%)、POO (20.1%)、PLP (12.2%) 和 PLO (11.6%)。我们初步探讨甘油三酯组成与轧制性能关系认为, SC₉-4 的高速轧制性能优于棕榈油, 可能是和 SC₉-4 含 PPP、PPS 和 PSS 的含量 (18.8%) 高于棕榈油 (9.9%) 有关。

关键词 乌柏脂; 茶叶子油; 野漆蜡; 棕榈油; 甘油三酯组成; 冷轧工艺润滑油

我国从西德引进一台五机架冷轧机组 (亦称一米七轧机)。该机组在生产 0.4mm 以下极薄板时, 轧制速度高达 1800m/min, 需要配用相适应的一种润滑油 (代号 C₉)。国外生产这种薄板时, 主要是使用天然棕榈油或牛油等动、植物油为原料的润滑剂。由于我国天然棕榈油或牛油均极紧缺, 远不能满足轧钢生产的需要。因此, 我们依据理化性质和轧制性能的要求, 结合我国资源情况, 利用我国富有的非食用油为主要原料, 研制代号为 SC₉ 类的冷轧工艺润滑油。

SC₉-4 是以国产乌柏脂、茶叶子油和野漆蜡为主要原料研制的高速冷轧工艺润滑油。经武钢冷轧厂一米七高速冷轧机组生产性试用鉴定, 它的高速轧制性能优于进口棕榈油, 其它如冷却性能和脱脂清洗性都与进口棕榈油无差异, 完全符合一米七高速冷轧机组生产镀锡板的要求。

棕榈油是天然的优质工艺润滑油。国外进行过许多有关棕榈油代用品或其它脂质轧制润滑油的研制^[4], 都是依据原料油脂的理化性质和脂肪酸成分, 结合轧制性能试验进行选择 and 配制而成的。但是, 在研制过程中单以油脂的理化性质和脂肪酸成分为依据所配制的试样往往不能达到预期的目的。我们在研制 SC₉-4 轧制油的实践中也遇到这种情况, 用不同配方配制的试样在理化性质和脂肪酸成分上均相近似, 但在轧制性能上却差异很大。因为轧制过程中, 直接产生功能特性的是油脂的甘油三酯分子, 所以, 为了探求润滑油的性质与轧制性能之间的关系, 我们在 SC₉-4 高速冷轧工艺润滑油研制成功后, 进一步就其甘油三酯组成进行研究。

一、实验与结果

1、材料来源和油样提取

致谢: 本研究获得贾良智教授的支持和指导, 潘广方和孙碧霞同志分别协助高效液相色谱和气相色谱分析工作, 均此致谢。

乌柏(阳山乌柏)、茶和野漆的试验材料采自广州地区栽培种或野生。

刨取乌柏和野漆的中果皮,剥取茶叶子的种仁。三者分别捣碎后,用石油醚(沸程30—60℃)浸提(室温),浸出液经过滤,减压蒸除溶剂,得到乌柏脂、茶叶子油和野漆蜡的分析样品。

2、甘油三酯的分离

采用硅胶柱分离方法^[1],洗脱剂为含5%乙醚的石油醚,分别得到3个样品的甘油三酯。

3、脂肪酸成分分析

气相色谱分析条件,SP 2305 型气相色谱仪,不锈钢柱,柱长3 m,内径4 mm,固定液为氰基硅酮(GP 10%SP2300 on 80/120Supelcort),检测器为氢火焰离子检测器。操作条件:气化温度220℃,柱温190℃,检测温度200℃,载气为氮气。各脂肪酸成分的百分含量,按色谱峰面积归一化法计算,分析结果见表1。

从表1看出,乌柏脂和野漆蜡的棕榈酸含量均很高;茶叶子油主要含油酸和亚油酸。由这3种油脂按一定比例配制而成的SC₀-4,同棕榈油相比较,两者均以棕榈酸和油酸为主要成分。因为棕榈酸和油酸均富有良好的润滑性,这表明选用以乌柏脂、茶叶子油和野漆蜡作SC₀-4的基础原料是基本合理的。

4、甘油三酯组成的分析

采用反相高效液相色谱进行进一步分析。高效液相色谱仪为 Beckman 344型,

Ultrasphere ODS (十八烷基键合相超微球硅胶)

填充柱,柱长25cm,内径4.6mm;ALTEX 156 示差折光检测器;ALTEX C-R1A 积分仪。流动相为丙酮—乙腈(63.6:36.4, V/V),流量0.8ml/min;试样溶于氯仿,浓度10%。甘油三酯标准样品购自 Supelco 公司。

甘油三酯分析鉴定:在反相高效液相色谱中,各甘油三酯的保留时间与其本身的当量碳原子数、双键数成线性关系^[3,5],所以有一定的出峰规律:当量碳原子数低的甘油三酯较容易洗脱,出峰较早;当量碳原子数相同的甘油三酯,双键数多的较容易洗脱,每增加1个双键近似于减少2个碳原子数。

表1 甘油三酯的脂肪酸组成(%)

Table 1 The fatty acid composition of triglycerides (%)

脂 肪 酸 Fatty acid	乌柏脂 Sapium fat	野 漆 蜡* Toxicodendron wax	茶叶子油 Camellia oil	轧制油 SC ₀ -4	棕榈油 Palm oil
月桂酸 lauric acid	0	tr.	0	0	0
肉豆蔻酸 myristic acid	0.1	0.3	0	tr.	1.5
棕榈酸 palmitic acid	68.8	66.9	14.4	43.1	46.2
硬脂酸 stearic acid	tr.	9.6	2.2	tr.	3.6
油 酸 oleic acid	30.8	15.1	42.2	43.4	40.6
亚油酸 linoleic acid	0.3	1.2	36.8	13.5	8.1
花生酸 arachidic acid	0	1.6	4.4	tr.	0

* 尚有亚麻酸(linolenic acid)1.4%, 山萘酸(behenic acid)0.5%, 廿碳二酸(eicosane dibasic acid)1.7%, 廿二碳二酸(docosane dibasic acid)1.1%, 其它酸(other acid)0.6%。

采用甘油三酯标准样品加入法, 鉴定试样中的甘油三酯; 缺乏标准甘油三酯的, 选用已知甘油三酯组成的油样进行辅助检定; 对疑难的甘油三酯, 采用制备性高效液相色谱〔吉尔森 (Gilson) 高效液相色谱仪, Ultraspere ODS 填充柱, 柱长25cm, 内径10mm〕进行制备分离, 收集各个馏份, 制备成脂肪酸甲酯, 用气相色谱分析其脂肪酸成分, 确定其甘油三酯分子。

甘油三酯的含量由积分仪按峰面积归一化法运算, 自动打印出各甘油三酯的百分含量。分析结果见表2, 甘油三酯色谱图(略)。

二、讨 论

从 SC₉-4 和棕榈油的比较分析可以看出, 一种油脂在生物合成过程中, 脂肪酸与甘油结合的形式不同, 形成各种不同的甘油三酯组成往往比其脂肪酸成分更为复杂, 甘油三酯组成的差异比其脂肪酸成分差异更为明显。

1、SC₉-4 配方用油的甘油三酯组成

从反相高效液相色谱分析结果可以看出, SC₉-4 配方中的茶叶子油的主要甘油三酯是 OOO, 其次为 POO、LOO 和 PLO。乌柏脂和野漆蜡在脂肪酸组成上虽然都是以棕榈酸为主(占66—68%)。但两者在甘油三酯组成上有着明显的区别: 乌柏脂的甘油三酯组成中最高含量的是 POP (78.2%), 其次是 PPP (15.6%), 而野漆蜡中最高含量的是 PPP (51.9%), 其次为 POP

表2 甘油三酯组成 (Areas, %)

Table 2 The triglyceride composition (Areas, %)

甘油三酯 Triglyceride	茶叶子油 Camellia oil	乌柏脂 Sapium fat	野漆蜡 Toxicodendron wax	棕榈油 Palm oil	轧制油 SC ₉ -4
LLO	10.2	tr.	tr.	tr.	3.1
PLL	4.1	0	0	2.1	2.2
LOO	17.3	0	0	1.7	4.6
PLO	12.7	0.2	0.9	11.6	5.0
PLP	1.7	2.2	0.5	12.2	2.2
MOP	0	0	tr.	0.7	0.3
OOO	24.5	0	0	2.6	7.4
POO	18.9	0	1.5	20.1	6.5
POP	3.4	78.2	23.5	31.3	42.8
PPP	0	15.6	51.9	8.4	14.6
ALO	0.6	0	0	0	0
SOO	5.1	0	0.7	2.3	2.7
POS	1.5	2.4	4.1	5.4	3.4
PPS	0	1.4	10.4	1.5	2.9
SOS	0	0	1.2	0	1.0
PSS	0	0	3.8	0	1.3
未鉴定 (unidentified)	0	0	1.4	0	tr.
三不饱和的甘油酯 GU ₃	52.0	0	0	4.3	15.1
二不饱和的甘油酯 GU ₂ S	41.4	0.2	3.1	36.1	16.4
二饱和的甘油酯 GUS ₂	6.6	82.8	29.3	49.6	49.7
三饱和的甘油酯 GS ₃	0	17.0	66.1	9.9	18.8

花生酰基 A, (Arachidyl) 亚油酰基 L, (Linoleyl)
肉豆蔻酰基 M, (Myristyl) 油酰基 O, (Oleyl) 棕榈酰基 P, (Palmityl)
硬脂酰基 S, (Stearyl)

(23.5%)和PPS(10.4%)。

由于上述3种油脂的甘油三酯组成的差异,故在它们的性状结构上也不同:茶叶子油主要是由三不饱和的甘油酯(52.0%)和二不饱和的甘油酯(41.4%)所组成,所以在常温下呈液态;乌柏脂的甘油三酯主要是二饱和的甘油酯(82.8%),故呈质地疏松、晶粒粗大的固体;野漆蜡的甘油三酯主要是三饱和的甘油酯(66.1%)和二饱和的甘油酯(29.3%),呈结构紧密、晶粒较细致、表面光滑的固体。乌柏脂和野漆蜡均为固体,棕榈酸的含量也接近,因它们的甘油三酯组成不同,在性状和质地结构上呈现差异。说明一种油脂的性状特性,虽然与其脂肪酸成分有关,但是更重要的是有赖于脂肪酸和甘油的结合形式,和各甘油三酯的组成比例。

2、SC₉-4 与棕榈油的甘油三酯组成

SC₉-4 和棕榈油在脂肪酸成分上都比较简单,主要成分都是棕榈酸和油酸,差异较大的是亚油酸含量。但从甘油三酯组成来看,它们的甘油三酯组成都比脂肪酸成分较为复杂:SC₉-4 主要甘油三酯是 POP 和 PPP,而棕榈油的主要甘油三酯则是 POP、POO、PLP和PLO;SC₉-4含有少量的SOS

和PSS,但在棕榈油中没有出现,两者在甘油三酯组成上出现的差异比在脂肪酸组成上的差异较为明显。虽然两者的甘油三酯组成中均以二饱和的甘油酯为主,但是棕榈油中的二饱和的甘油酯含量(36.1%)明显大于SC₉-4的(16.4%),而SC₉-4中的三饱和的甘油酯和三不饱和的甘油酯含量明显高于棕榈油的。由于这两者在甘油三酯组成中的差异,可能也就引起在轧制性能方面的某些差距。

3、甘油三酯组成与轧制性能的关系

从SC₉-4和进口棕榈油在上钢十厂高速冷连轧机组(国产)上轧制试验中,截取15m/s和18m/s两种轧制速度试验记录数,整理求得的能耗曲线见图1,2。

从能耗曲线可看出,在总压下量较低($\lambda-1$ 较小)时,SC₉-4的能耗比进口棕榈油的高,而在总压下量较高($\lambda-1$ 较大)时,SC₉-4的能耗比进口棕榈油的低,两者的轧制能耗曲线产生交点。这个交点随着轧制速度的增加而往左移动,说明SC₉-4有较好的高速轧制性能。这可以从2种轧制油的甘油三酯组成得到解释。SC₉-4中三饱和的甘油酯(PPP、PPS和PSS)含量(18.8%)高于棕榈油的(9.9%)。这些甘油三酯的熔点比较高(56—65℃)

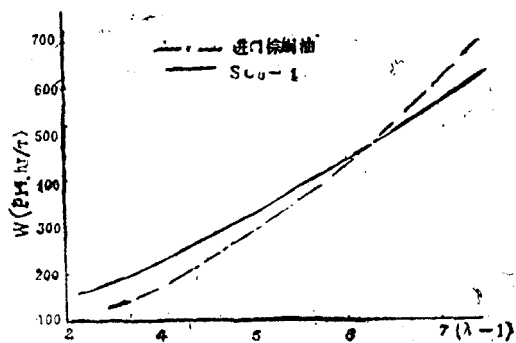


图1 15m/s速度下的能耗曲线
Fig. 1 The curves of energy consumption at 15m/s

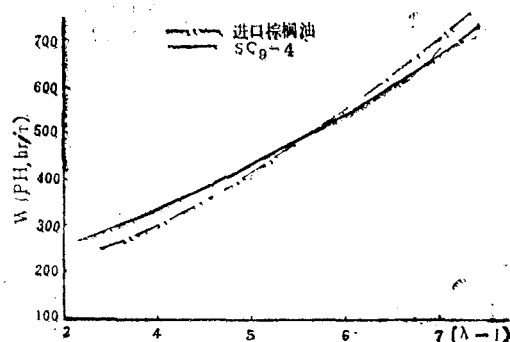


图2 18m/s速度下的能耗曲线
Fig. 2 The curves of energy consumption at 18 m/s

[2], 在高速轧制和总压下量较大的情况下, 能承受较高的金属变形热和摩擦热, 有较稳定的油膜强度和润滑性, 所以在总压下量大和高速轧制时, SC₉-4显示出在轧制性能方面优于进口棕榈油。但是, 在总压下量较小和轧制速度较低时(两者能耗曲线交点之前), 棕榈油的轧制能耗低于SC₉-4, 这可以从棕榈油中二不饱和的甘油酯含量(36.1%)高于SC₉-4(16.4%)得到解释。因为二不饱和的甘油酯的粘度和熔点都比较低, 在低压下量和较低的轧制速度下, 能保持良好的润滑性能; 但在高压下量和高速轧制的条件下, 低粘度低熔点的甘油三酯承受不了较高温的金属变形热和摩擦热的破坏, 而失去或降低其润滑性能。

在武钢五机架冷连轧机组上进行连续36小时生产性试验中, 由于轧制机组设备先进, 轧制速度高, SC₉-4的高速轧制性能则明显地显示出来。它和进口棕榈油一样, 在轧制速度20 m/s, 和最高轧制速度超过28m/s时, 轧制情况良好, 而且经对它们的轧制参数计算, 分别回归出能耗曲线(见图3)对照表明: SC₉-4轧制时的能耗低于进口棕榈油。

通过对SC₉-4和棕榈油的甘油三酯组成的分析研究, 探讨其甘油三酯组成与轧制性能关系, 可以认为: 利用几种各具功能特性的油脂为原料, 根据脂肪酸成分和甘油三酯组成, 经加工处理, 可以配制成功能完整的轧制工艺润滑油。

本文仅初步从分析甘油三酯组成角度, 探讨甘油三酯组成与轧制性能的关系。有关油脂的甘油三酯与轧制性能关系的机理, 有待进一步研究。

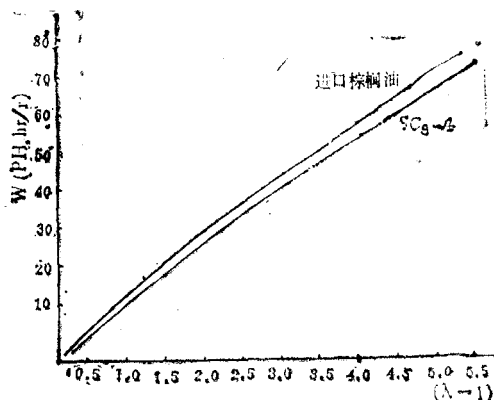


图3 武钢高速冷轧机20—28m/s速度下的能耗曲线
Fig. 3 The curves of energy consumption at 20—28m/s on the high speed rolling mill of Wuhan Iron and Steel Works

参 考 文 献

- (1) 廖学焜等, 1987: 几种山茶属植物种子油的甘油三酯组成的研究。植物学报, 29: 629—635.
- (2) Bessler, T. R., et al., 1983: Providing lubricity in the food fat systems. J. Amer. Oil Chem. Soc. 60: 1765—1768.
- (3) Plattner, R. D., et al., 1979: Triglyceride separation by reverse high performance liquid chromatography. J. Amer. Oil Chem. Soc. 54: 511—515.
- (4) Roberts, W. L., et al., 1962: Lubrication in cold strip rolling. J. of the American Society of Lubrication Engineer. 18: 362—368.
- (5) Takahushi, K., et al., 1984: A new concept for determining triglyceride composition of fats and oils by liquid chromatography. J. Amer. Oil Chem. Soc. 61: 1226—1229.

A STUDY ON THE COMPARATIVE ANALYSIS OF SC₉-4 AND PALM OIL

Liao Xuekun, Guo Huiran, Li Zhaolun and Li Yonghua
(South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou)

Abstract SC₉-4, a technical lubricating oil for high speed cold strip rolling, is made from vegetable oils. After the test in the high speed rolling mill of Wuhan Iron and Steel Works, it was confirmed that SC₉-4 was better than palm oil for high speed rolling. The triglyceride compositions of SC₉-4 and palm oil were analysed by HPLC. The main triglycerides of SC₉-4 were POP (42.8%) and PPP (14.6%), while those of palm oil were POP (31.3%), POO (20.1%), PLP (12.2%) and PLO (11.6%). The relationship between triglyceride composition and the property of lubricating oil was discussed. The authors explained that the better property of SC₉-4 was due to its higher content of saturated triglyceride (18.8%), whereas the content of saturated triglyceride of palm oil was 9.9%.

Key words Sapium fat; Camellia oil; Toxicodendron wax; palm oil; technical lubricating oil for cold strip; triglyceride