

# 化学改性米糠蜡 BIO-R 在汽车护理行业的开发应用

邱三明<sup>1</sup>, 邱汀远<sup>1</sup>, 蒋秋<sup>1</sup>, 陈鹏<sup>1</sup>, 胡运华<sup>2</sup>, 余斌<sup>2</sup>

(1. 重庆合才化工科技有限公司, 重庆, 402660; 2. 江西车仆实业有限公司, 江西南昌, 330000)

**摘 要:** 介绍了利用稀硫酸和红矾钠溶液对粗米糠蜡共同作用, 通过化学反应将粗米糠蜡水解以及进一步氧化而得到不同于传统米糠蜡结构的氧化米糠蜡 BIO-R (米糠蜡酸), 碳链长度及官能团的改变, 赋予米糠蜡全新的化学性能, 其中明显改变了和有机溶剂 D40 的相容性, 由于和有机溶剂 D40 相容性的提高, 可以为汽车蜡生产厂提供一个可以代替目前市场上不能正常供货的德国生产的氧化蒙旦蜡, 用于生产溶剂型固体汽车抛光蜡。

**关键词:** 化学改性米糠蜡 BIO-R; 溶剂型固体汽车抛光蜡; 汽车护理

**作者简介:** 邱三明, 重庆合才化工科技有限公司董事长, 经济师, 长期从事蜡产品开发及市场营销工作。研发的非粮生物化学改性米糠蜡, 获得化学改性米糠蜡发明专利, 此项目荣获中国轻工业联合会技术发明二等奖。E-mail: qiusanming@aliyun.com。



## 1. 化学改性米糠蜡

米糠蜡存在于稻谷的果皮、种皮、外胚乳、糊粉层和胚中, 由 24 碳为主的混合长碳链脂肪酸和 30 碳为主的混合长碳链脂肪醇结合的天然长碳链脂肪酸酯<sup>[1]</sup>。米糠提取米糠毛油的时候米糠蜡随着米糠油一起被溶剂从米糠中提取出来, 随后在米糠毛油精制脱杂过程中被当作杂质以米糠蜡糊形式脱除。米糠蜡糊是由包括米糠蜡和残留米糠油及少量有色物质和胶状树脂组成的混合物, 其中残留米糠油一般占米糠蜡糊质量的 40%~70%。由于大量残留米糠油以及其它杂质的存在, 米糠蜡糊需要进一步脱油和脱杂质后得到含残留米糠油低于 10% 的固体粗米糠蜡后才具备工业应用条件。

### 1.1 物理精制米糠蜡

#### 1.1.1 粗米糠蜡

米糠蜡的生产是将米糠蜡糊中的米糠油和少量有色物质及胶状树脂从米糠蜡糊中脱除。传统方法都采用物理精制工艺。1958 年前后我们国家试制出粗米糠蜡, 并进行分析以及应用开发研究。1972 年长沙油脂化工厂用压榨皂化法开始生产粗米糠蜡<sup>[2]</sup>。压榨皂化法虽然能得到可以工业应用的粗米糠蜡。但是在实际应用中存在三大问题;

(1) 洗涤过程需要大量水并产生大量含化学物质的废水, 影响环境。

(2) 皂化法对有色物质及胶类杂质脱除效果有限。

(3) 少量米糠蜡参与皂化反应, 影响得率。

为了克服压榨皂化法存在的问题, 发明了压榨溶剂法。用压榨溶剂法生产粗米糠蜡的特点是用溶剂将米糠蜡饼中的残留米糠油及胶类杂质脱除, 1982 年浙江省粮食科学研究所和湖州粮油蒸谷厂首先研究成功用溶剂乙酸乙

酯提取米糠蜡饼中的残留米糠油。后期有山东济宁安康药业用溶剂丙酮提取米糠油。这两种方法对脱米糠油效果明显, 但是不能有效脱除米糠蜡糊中影响使用效果的有色物质及胶类物质。目前已经发展到用不同溶剂分步脱油及胶类杂质的工艺。粗米糠蜡达到; 水分及挥发物小于 0.5%, 含油量小于 5.0%, 胶杂质含量小于 5.0%, 熔点 77~80℃, 见表 1。

表 1 粗米糠蜡质量指标

检测项目	熔点 /℃	酸值 (mgKOH/g)	含油量 /%	水分挥发物 /%	胶杂 /%
质量指标	≥ 76	≤ 12	≤ 5	≤ 0.5	≤ 0.5

#### 1.1.2 精制米糠蜡

压榨皂化法和压榨溶剂法的目的是通过脱除米糠蜡糊中的残留米糠油以制得粗米糠蜡, 对于米糠蜡糊中的有色物质和胶类物质没有比较有效的脱除, 将粗米糠蜡中的有色物质和胶类物质进行进一步脱除, 可以得到纯度高, 颜色浅的精制米糠蜡。针对压榨皂化法米糠蜡的特点, 早在 20 世纪 80 年代, 由上海庄臣公司工程师周劲风研发成功了利用无水乙醇和 120# 溶剂油混合溶剂处理粗米糠蜡, 可以基本脱尽粗米糠蜡中的有色物质和胶类物质, 得到一种商品名称为 DR 蜡的精制米糠蜡, 可以代替川蜡和德国蒙旦蜡用于光亮剂。针对压榨溶剂法生产的粗米糠蜡的精制溶剂一般改为异丙醇结合双氧水漂白, 米糠蜡的纯度更高, 应用扩展到化妆品、食品、医药、热转印油墨。见表 2。

表 2 精制米糠蜡质量指标

检测项目	熔点 /℃	酸值 (mgKOH/g)	含油量 /%	水分挥发物 /%	胶杂 /%
质量指标	≥ 76	≤ 12	≤ 3	≤ 0.5	≤ 0.5

## 1.2 化学改性米糠蜡

### 1.2.1 米糠蜡的化学结构

粗米糠蜡和精制米糠蜡的加工目的都是将米糠蜡和米糠油等杂质的分离，米糠蜡的天然结构并没有发生改变。通过气相色谱分析，米糠蜡是由长碳链脂肪酸和长碳链脂族一元伯醇结合的酯，其中脂肪酸碳数分布范围为  $C_{16}$ – $C_{32}$ ，偶碳数约占95%，并以  $C_{24}$  酸含量最高，约占40%以上。脂肪醇碳数分布范围为  $C_{24}$ – $C_{38}$ ，偶碳醇约占95%，并以30醇含量最高。见表3。

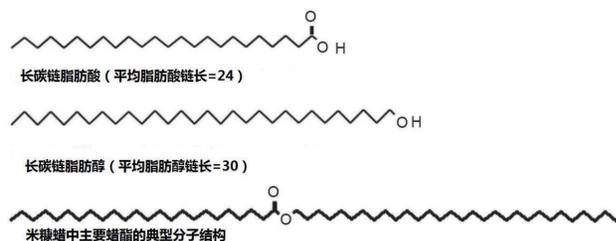


表3 米糠蜡成分碳链长度

碳链长度	脂肪酸wt. /%	脂肪醇wt. /%
16	3.6	—
18	2.3	—
20	5.3	—
22	26.1	—
24	40.5	3.5
26	11.5	8.4
28	6.6	14
30	3.1	26.4
32	1.0	19.6
34	—	16.5
36	—	9.2
38	—	2.4

### 1.2.2 米糠蜡的化学改性

米糠蜡的化学结构比较简单，主要是长碳链脂肪酸和长碳链脂肪醇的单酯，而且酯在碳链中间位置，蜡的极性比较弱。为了开发米糠蜡的应用领域，可以通过化学反应方式改变米糠蜡的碳链长度，官能团类型和数量及位置，赋予不同的化学结构和化学性能。

利用脂肪酸酯在酸性条件下可以发生水解，生成相应的脂肪酸和脂肪醇，脂肪醇又可以被氧化成脂肪酸的原理，可以将米糠蜡水解并氧化得到比原来米糠蜡碳链短的，在碳链端位是羧基的氧化米糠蜡（米糠蜡酸），这种结构提高了米糠蜡的活性和极性，为直接工业应用或进一步的化学改性提供了条件。

### 1.2.3 米糠蜡的化学改性生产工艺

主要原料为粗米糠蜡，氧化剂为硫酸、重铬酸钠，生产工艺主要分为氧化、酸洗和水洗。

氧化工序主要目的是，用重铬酸钠和硫酸做强氧化剂

将粗米糠蜡中含有的长链脂肪酸酯经水解后产生的长链脂肪醇氧化成长链脂肪酸。

具体工艺：将粗米糠蜡加入到搪瓷反应釜中，缓慢加入浓硫酸，加热使温度升至  $90^{\circ}\text{C}$  ~  $100^{\circ}\text{C}$  左右，米糠蜡发生融化和乳化，然后缓慢加入一定比例的重铬酸钠溶液进行氧化，保持  $90^{\circ}\text{C}$  ~  $100^{\circ}\text{C}$  不停搅拌，在强氧化剂的作用下，粗米糠蜡中的深色物质被氧化为二氧化碳和水，粗米糠蜡中的长链脂肪酸酯水解成长链脂肪酸和长链脂肪醇，然后长链脂肪醇被氧化成长链脂肪酸。反应后米糠蜡颜色由褐色变为浅黄色，自然冷却并静置 1 ~ 2 小时后蜡和铬浆发生分层，蜡漂浮在液面上层。反应后反应釜下层的铬浆进入残液釜回收。

本氧化工序分两步完成，第一步为水解反应。第二步为氧化反应。

酸洗和水洗工序是将氧化工序获得的氧化蜡投入搪瓷釜中后，加热到  $90^{\circ}\text{C}$  ~  $100^{\circ}\text{C}$  使其变为液体，投入稀硫酸搅拌 0.5 ~ 1 小时，静置 1 ~ 2 小时使蜡和稀硫酸溶液分层，反应釜下层的酸洗液返回氧化工序。加水至反应釜中对氧化蜡进行水洗，升温至  $90^{\circ}\text{C}$  ~  $100^{\circ}\text{C}$  至蜡融化，持续搅拌一段时间后，静置使得蜡和水洗液分层，反应釜下层的水洗液用去和浓硫酸一起配制稀硫酸，上层的蜡冷却后得到酸化蜡。

经过水解氧化的米糠蜡显著的特点是酸值的大幅度提升，由原来粗米糠蜡酸值的小于12提升到氧化米糠蜡的55–65，甚至酸值达到90。通过红外光谱比较可以明显看到在  $1712\text{cm}^{-1}$  处羧酸的羰基峰的出现。

## 2. 化学改性米糠蜡在汽车护理行业的开发应用

### 2.1 汽车上光蜡的用蜡要求

随着我国汽车工业的发展和汽车的普及，汽车护理行业从产品种类到数量都得到了极大地发展，其中汽车抛光蜡是最早发展起来的汽车护理产品之一。

作为汽车抛光蜡要同时符合4个条件：

(1) 做成蜡膏后蜡膏涂布到汽车表面后，经过打磨后形成的蜡膜有硬度，擦得亮，滑爽耐磨，且光泽持久<sup>[3]</sup>。

(2) 对溶剂吸收性能好或吸油量。要求抛光蜡膏体有一定的硬度，并且能经受住各种不同要求的耐热试验而不渗油。

(3) 对溶剂的结合力和亲油性好。以保证凝结的抛光蜡膏体有一定的硬度和膏体不粗糙。

(4) 对溶剂保持性或保油性好。以减慢汽车抛光蜡内溶剂的挥发, 避免抛光蜡在储存期间干硬收缩。

市场上能够同时符合上述4个条件, 被汽车护理品生产工厂普遍使用的蜡是德国科莱恩公司生产的蒙旦蜡, LICOWAX S蜡。这是一个由粗蒙旦蜡经过水解以及氧化得到的长碳链脂肪酸混合物, 脂肪酸碳链在24-32之间。由于蒙旦蜡只能从富含褐煤蜡的褐煤中提取, 目前只有德国 ROMONTA 公司的褐煤矿具备开采利用价值, 也是目前唯一在开挖并且提取蒙旦蜡的褐煤矿, 经过近百年的开采后德国 ROMONTA 公司的褐煤矿即将因枯竭而停产, 同时由于德国政府逐年提高涉煤碳的碳排放税, 成本不断上涨, 市场上急需一个可以代替德国蒙旦蜡的新蜡出现, 经过多年的研发, 以粗米糠蜡为原料生产的氧化产米糠蜡 BIO-R01 已经成功代替蒙旦蜡 S 蜡应用于汽车上光蜡。

## 2.2 几种典型蜡在有机溶剂 D40 中冷凝实验

蜡完全或绝大部分不溶于冷的溶剂, 随着温度升高蜡在溶剂中的溶解度提高, 当温度升高到一定温度时, 蜡可以完全溶解于溶剂, 形成蜡溶液。溶解的蜡溶液在降温过程中会凝固成固体或半固体, 这些固体或半固体或多或少包含有溶剂, 冷却后包含有溶剂的固体或半固体被称为蜡膏, 日常生活中很多上光剂就是蜡膏形式存在, 如汽车抛光蜡, 铁盒鞋油, 固体地板蜡。

单一蜡的溶解液冷却后变成固体或半固体的过程中可以吸附溶剂的能力就是该蜡的溶剂吸收能力。很多时候蜡产品往往由两个以上不同特点的蜡组成。多种蜡混合后的蜡溶液冷却后形成固体或半固体的蜡膏时吸收溶剂的能力叫膏体形成能力。蜡的溶剂吸收能力和蜡的膏体形成能力都可以用膏体的硬度来衡量。

抛光蜡常用溶剂油为加氢精制的 D40, 我们通过几种常用的蜡和有机溶剂 D40 分别以 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:30 的质量比, 进行形成膏体实验, 观察不同蜡和不同比例溶剂形成膏体的情况。具体方法参照铁盒鞋油和汽车蜡实际生产工艺, 先称取5克蜡投入烧杯, 然后称取设定比例质量的有机溶剂 D40 并加入盛有蜡的烧杯, 烧杯在水浴上慢慢加热升温至蜡完全熔化并溶解在溶剂中, 保持温度搅拌5分钟, 然后烧杯移离水浴放置, 常温条件下自然冷却, 观察是否出现浑浊现象, 以及出现浑浊现象的速度和温度, 出现浑浊后是否进一步会有蜡凝固, 凝固的程度、速度和温度。

(1) 化学改性米糠蜡 BIO-R01 同一种蜡在不同溶剂比

例下的成膏体进行比较。1份米糠蜡和5份有机溶剂 D40 和 30份 D40 形成膏体进行比较, 熔化后冷却都可以形成稳定的膏体, 没有游离的溶剂油, 膏体也不渗出溶剂油, 但是开始出现浑浊现象和成膏体的速度和温度都不一样。当1份蜡和5份有机溶剂 D40 相溶时, 出现浑浊现象和完全冷凝成固体蜡的时间比较少, 温度比较高, 随着溶剂油比例增加到 1:30 时, 蜡凝固的速度减缓, 成膏体的温度降低。如表4。

表4 R01与有机溶剂D40在不同比例下熔化和冷凝的对比

比例	完全熔化时间/min	完全熔化温度/℃	冷却至浑浊时间/min	冷却至浑浊温度/℃	冷却至成膏状时间/min	冷却至成膏状温度/℃
1:5	6	69	2	63	7	44
1:30	3	69	7	46	20	35

(2) 不同的蜡和不同比例的有机溶剂 D40 熔化后的形成膏体实验。我们选择目前普遍使用的德国科莱恩公司的蒙旦蜡 S 蜡, FONCEPI 的 3# 巴西棕榈蜡, 壳牌的费托蜡 SX105, 丰益油脂的硬脂酸 1838, 湖州圣涛的物理精制米糠蜡, 重庆合才化工科技有限公司的氧化米糠蜡 BIO-R02 和 BIO-01 进行实验。实验情况表现出很大差异。精制米糠蜡, 巴西棕榈蜡和硬脂酸熔化在几种比例溶剂油 D40 后, 都不能形成完整的蜡膏体, 都有半固体的蜡和溶剂油分界。其余的蜡在低含量溶剂油 D40 中熔化后可以形成完整无游离溶剂油的稳定膏体, 并且无溶剂油析出。当提高溶剂油 D40 比例时, 开始有游离溶剂油和溶剂油析出现象。当溶剂油 D40 提高到 1:15 时, 硬脂酸完全溶解在 D40 中, 没有浑浊现象和蜡析出。当溶剂油 D40 提高到 1:30 时, 化学改性米糠蜡 BIO-R01 仍然可以和 S 蜡一样形成完整且稳定的蜡膏体, 没有溶剂油析出。见表5。

表5 几种蜡和不同比例的有机溶剂 D40 的形成膏体实验

名称	比例					
	1:05	1:10	1:15	1:20	1:25	1:30
硬脂酸						
精致米糠蜡						
巴西棕榈蜡						
SX105						
Bio-R02						
Bio-R01						
S蜡						

备注: 1) “○”表示没有蜡析出凝固;  
2) “●”表示凝固的半固体蜡膏和溶剂有明显分界线;  
3) “⊙”表示整体基本上成为半固体的蜡膏, 有少量游离溶剂油;  
4) “⊗”表示整体形成没有流动性的蜡膏体, 没有流动溶剂油, 没有溶剂油从蜡膏体渗出。

### 2.2.1 蜡的酸值和蜡的成膏体性能关系

在生产光亮剂行业普遍认为蜡的酸值越高，蜡的吸油性越强，生产的蜡膏体越稳定。上述实验发现，硬脂酸的酸值很高，但是吸油性很差。费托蜡没有酸值，但是吸油性和形成膏体能力也可以。所以蜡的酸值和形成膏体能力没有相关性。见表6。

表6 几种实验用蜡酸值

单位: mg KOH/g						
硬脂酸	S蜡	Bio-R01	Bio-R02	巴西棕榈蜡	精制米糠蜡	SX105
216	135	60	78	10	5.3	0

### 2.2.2 蜡的硬度和蜡的形成膏体性能关系

在完全形成膏体的情况下，一般同一种蜡溶解到溶剂油中，溶剂油比例越低，所形成的蜡膏体越硬，但是不同的蜡在相同比例溶剂油中冷却形成的膏体硬度和蜡本身的硬度是否成正相关？我们进行比较，通过对所做实验的蜡进行了针入度检测，如表7所示：巴西棕榈蜡和费托蜡SX105都比S蜡硬，但是在D40中形成膏体能力和膏体硬度没有S蜡好。所以蜡的硬度和蜡在溶剂中形成膏体的能力和形成的膏体硬度没有相关性。

表7 几种实验用蜡针入度

单位: mg KOH/g						
精制米糠蜡	硬脂酸	Bio-R01	S蜡	Bio-R02	SX105	巴西棕榈蜡
3.7	1.98	1.4	1.3	1.3	1.05	1

## 3. 总结

化学改性米糠蜡代替S蜡用于汽车上光蜡，S蜡是德国企业对粗蒙旦蜡进行水解氧化得到的混合长碳链脂肪酸及未水解的原始蒙旦蜡组成的混合物，化学改性米糠蜡BIO-R02是利用加工蒙旦蜡的工艺氧化水解粗米糠蜡得到的混合长碳链脂肪酸及未水解的原始粗米糠蜡组成的混合物，两者和大部分其他蜡一样是一种混合物。当混合物加热溶解于有机溶剂D40以后，在冷却过程中大分子及熔点相对高的部分率先冷凝析出，最后冷凝析出的是熔点低的组分。S蜡的优异形成膏体性能不是它的酸值最高，也不是硬度最高，而是组分比较接近。

我们对蜡和D40在1:30不能完全形成膏体的氧化米糠蜡BIO-R02减少氧化程度，以减少小分子组分的增加，生产出低酸值氧化米糠蜡BIO-R01，熔化在有机溶剂D40后冷却形成和S蜡一样稳定的，比较硬的蜡膏体，涂布到汽车表面后，经过打磨后形成的蜡膜有硬度，擦得亮，滑爽耐磨，且光泽持久。成功代替S蜡应用于汽车上光蜡。

### 参考文献

- [1]汪云, 雕鸿荪, 倪佩德. 米糠蜡的组成分析[J]中国油脂, 1998,23(6).
- [2]崔杨棣. 米糠蜡的应用开发[J]. 油脂科技, 1984(S2).
- [3]王明娟. 上光剂用蜡原料[J]. 精细与专用化学品, 2000(20).

## Development and Application of Chemically Modified Rice Bran Wax BIO-R In the Car Care Industry

Qiu San-ming<sup>1</sup>, Qiu Ting-yuan<sup>1</sup>, Jiang Qiu<sup>1</sup>, Chen Peng<sup>1</sup>, Hu Yun-hua<sup>2</sup>, Yu Bin<sup>2</sup>

(1.China United Chemical International Company Ltd. Chongqing, 402660;

2.Jiangxi Chief Industrial Co.,Ltd. Jiangxi, NanChang, 330000)

**Abstract :** This paper introduces the combination of dilute sulfuric acid and sodium alumite solution to hydrolyze and further oxidize the crude rice bran wax through chemical reactions, thus obtaining oxidized rice bran wax BIO-R (rice bran wax acid) that is different from the traditional rice bran wax structure. Changes in carbon chain length and functional groups endow rice bran wax with new chemical properties. Specially, the compatibility with the organic solvent D40 is obviously changed. Due to the improved compatibility with the organic solvent D40, it can provide automobile wax manufacturers with a substitute for the oxidized Montan wax produced in Germany, which is not currently available on the market. It can also be used to produce solvent-based solid car polishing wax.

**Keywords :** chemically modified rice bran wax BIO-R; solvent-based solid car polishing wax; car care