

常压一锅法合成聚乙二醇 400 葡糖苷松香酸酯



TANG Shi-hua

唐世华, 张柯, 雷福厚

(广西民族大学 化学与生态工程学院, 广西 南宁 530006)

摘 要: 常压下,以聚乙二醇 400(PEG 400)、松香、淀粉为原料,对甲苯磺酸为催化剂一锅法合成了聚乙二醇 400 葡糖苷松香酸酯。最佳反应条件为: $n(\text{PEG 400}):n(\text{淀粉}):n(\text{松香})4.5:1.5:1$,催化剂用量 10% (以松香质量计),反应温度 200 °C,反应时间 7 h。粗产品酸值低于 5 mg/g,利用 CaO 精制后的产物酸值小于 1 mg/g。红外光谱和元素分析表明得到的产物为目标产物。所合成的产物

具有较好的乳化性能。

关键词: 一锅法;松香;淀粉;聚乙二醇 400 葡糖苷松香酸酯;氧化钙

中图分类号:TQ 351.471

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2010)02-0067-05

One-pot Synthesis of Polyethylene Glycol 400 Glucoside Rosin Ester under Atmospheric-pressure

TANG Shi-hua, ZHANG Ke, LEI Fu-hou

(College of Chemistry and Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China)

Abstract: Polyethylene glycol 400(PEG 400) glucoside rosin ester was synthesized with ethylene glycol 400, rosin and starch as raw material and *p*-toluene sulfonic acid as catalyst using one-pot method under atmospheric pressure. The optimum synthesis conditions were obtained as follows: ratio of $n(\text{PEG 400}):n(\text{glucose unit of starch}):n(\text{rosin})4.5:1.5:1$, mass of catalyst 10% (based on rosin mass), reaction time 7 h, reaction temperature 200 °C and acid value was less than 5 mg/g. The acid value of the product refined by CaO was less than 1 mg/g. The prepared sample was identified using infrared spectroscopy and elemental analysis. The synthesized product possesses good emulsifying performance.

Key words: one-pot synthesis; rosin; starch; PEG 400 glucoside rosin ester; calcium oxide

松香和淀粉是来源丰富、价格便宜的再生型天然化工原料,松香的主要成分为二萜树脂酸,其分子结构中的三环菲骨架与高级脂肪酸的长链烃基一样具有疏水性;淀粉属于天然多糖高分子化合物,由多个葡萄糖单元组成,常用 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 来表示淀粉的分子式,淀粉及其降解产物具有亲水性质。因此二者可作为合成表面活性剂的理想原料。在当前表面活性剂原料短缺和环保要求更高的条件下,在我国开展以松香和淀粉为原料合成表面活性剂的研究,不仅具有资源优势,而且具有重要的应用价值。目前所合成的淀粉类表面活性剂中,以脂肪酸为亲油基者较多,而以松香为亲油基者少见报道;在合成方法上,以二步法较多,即先制得多元醇葡糖苷,再以多元醇葡糖苷为母体与脂肪酸发生酯化反应得到目的产物,并且实验过程中多采取减压抽水、通氮气带水或加入乳化剂等附加措施^[1-3],而一锅法较少。基于一锅合成方法具有工艺简单和生产成本低等优点,作者尝试以聚乙二醇 400(PEG 400)、淀粉和松香为原料,对甲苯磺酸作催化剂,常压一步合成了一种非离子型表面活性剂 PEG 400 葡糖苷松香酸酯,该表面活性剂未见文献报道。按 4 因素 3 水平的正交试验设计方案,并进行了单因素的考察,确立了最佳合成工艺条件。研究结果为松香和淀粉资源的综合开发利用探索了新的途径。

收稿日期:2009-06-01

基金项目:广西省自然科学基金资助项目(0728056);广西林产化学品开发与应用重点实验室开放基金(GXFC08-11);广西民族大学重点资助项目(民大[2006]24号)

作者简介:唐世华(1954-),男(回族),河南汝南人,教授,硕士,硕士生导师,主要从事胶体与界面化学研究;

E-mail: shtang5@sohu.com.

1 反应原理

在酸性催化剂作用下,松香酸和淀粉在聚乙二醇中一锅反应得到目标产物(见图1):

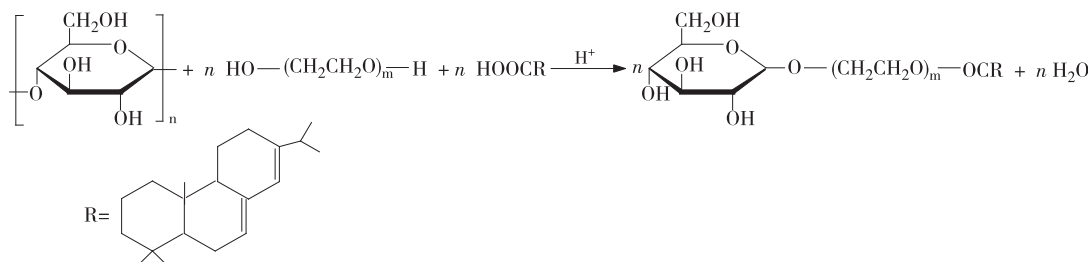


图1 PEG 葡糖苷松香酸酯的合成反应方程式

Fig. 1 Synthesis reaction of PEG glucoside rosin esters

2 实验部分

2.1 药品与仪器

聚乙二醇 400(PEG 400), CP; 对甲苯磺酸、淀粉、无水乙醇、丙酮、苯、氧化钙, 均为 AR; 松香(酸值 141.85 mg/g), 广西梧州松脂厂。

MAGNA-IR 550 型傅立叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet; Vario EL III 元素分析仪, 德国 Elementar; Delta 320 酸度计。

2.2 PEG 400 葡糖苷松香酸酯的制备

在带有温度计、冷凝弯管的 250 mL 三口烧瓶中, 加入一定比例的 PEG 400、松香和淀粉, 加热至完全溶解, 加入一定量的对甲苯磺酸, 反应一定时间; 反应结束前 30 min 抽真空(0.3 MPa)以除去反应中生成的水。产物在 60~80 °C 搅拌下用 5% NaCl 水溶液多次洗涤至水相 pH 值近中性, 以除去过量的 PEG 400 和未反应的糖苷, 有机相干燥即得粗产品, 为深棕色黏稠液体。

在反应条件下, 松香溶于 PEG 400, 而淀粉开始时悬浮于 PEG 400 中, 但随着反应的进行逐渐变为均相, 这一方面说明淀粉与 PEG 400 反应生成了易溶于 PEG 400 的糖苷, 另外也表明所设计的反应为均相反应。

2.3 酸值测定和转化率的计算

称取 0.50 g 样品, 用 20 mL 1:1 的无水乙醇和丙酮混合溶剂溶解, 用 0.500 mol/L KOH 标准溶液滴定至 pH 值 9.00(用酸度计指示终点)。同时做空白实验, 按下式计算样品酸值^[4]:

$$V_A = 56.1 \times (V_a - V_0) \times c/m$$

式中: V_A —酸值, mg/g; V_a —试样所消耗的 KOH 溶液的体积, mL; V_0 —空白所消耗 KOH 溶液的体积, mL; c —KOH 溶液的浓度, mol/L; m —试样质量, g。

$$\text{转化率} = (\text{松香酸值} - \text{产品酸值}) / \text{松香酸值} \times 100\%$$

2.4 产品精制

取一定量的粗产品溶于无水乙醇和丙酮混合溶剂中, 加入定量的 CaO, 在 50 °C 下搅拌反应一段时间, 过滤, 滤液蒸出溶剂干燥得纯化产物, 为深棕色黏稠液体。

2.5 红外光谱和元素分析

精制产物分别用 MAGNA-IR 550 型傅立叶变换红外光谱仪和 Vario EL III 元素分析仪测定其红外光谱和元素含量。

2.6 产物乳化能力的测定^[5]

移取一定浓度的样品溶液放入具塞刻度量筒中, 加入一定量的苯, 用手捏紧玻璃塞, 上下猛烈振动 5 次, 静置 1 min, 如此重复 5 次, 再静置观察其分层时的时间。

3 结果与讨论

3.1 PEG 400 葡萄糖苷松香酸酯的合成

3.1.1 PEG 400 用量对产物酸值的影响 在研究中,扣除淀粉中的水分、溶解物、蛋白质、灰分和油脂等物质后,按葡萄糖单元的相对分子质量把淀粉换算成含葡萄糖物质的量,计为淀粉物质的量。

为使淀粉和松香酸均有高的转化率,合成过程中采用 PEG 400 过量,以利于传质和传热。取 $n(\text{松香}):n(\text{淀粉})$ 1:2,催化剂用量 5% (以松香质量计,下同),反应温度 170 °C,反应时间 7 h,以酸值作为衡量反应进程的指标。改变 PEG 400 的用量考察其对产物酸值的影响,结果见表 1。

PEG 400 在该反应体系中兼具反应物和溶剂的双重作用,PEG 400 用量过少,不利于传质和传热,用量增多,糖苷和松香酸之间的碰撞频率降低,均导致酸值增大。由表 1 数据看出,当 $n(\text{PEG 400}):n(\text{淀粉})$ 3:1 时酸值最低。因此,正交试验选取 $n(\text{PEG 400}):n(\text{淀粉})$ 3:1。

3.1.2 正交试验结果分析 固定 $n(\text{PEG 400}):n(\text{淀粉})$ 3:1,常压下,正交试验的条件、产物酸值以及反应结果的极差分析见表 2。

表 1 PEG 400 用量对产物酸值的影响

Table 1 Effect of PEG 400 amount on acid value of the product

$n(\text{PEG 400}):n(\text{淀粉})$ $n(\text{PEG 400}):n(\text{starch})$	酸值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) acid value
1:1	23.56
2:1	14.71
3:1	11.60
4:1	19.68
5:1	29.01

表 2 产物酸值的正交分析表

Table 2 Orthogonal analysis on acid value of the product

序号 No.	A $n(\text{松香}):n(\text{淀粉})$ $n(\text{rosin}):n(\text{starch})$	B 反应温度/°C reaction temperature	C 反应时间/min reaction time	D 催化剂用量/% catalyst amount	酸值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) acid value
1	1:1	150	5	3	51.31
2	1:1	170	7	5	31.82
3	1:1	190	9	8	24.03
4	1:1.5	150	7	8	30.10
5	1:1.5	170	9	3	43.96
6	1:1.5	190	5	5	29.69
7	1:2	150	9	5	62.51
8	1:2	170	5	8	37.89
9	1:2	190	7	3	44.10
k_1	35.72	47.97	39.63	46.46	
k_2	34.58	37.89	35.34	41.34	
k_3	48.17	32.61	43.50	30.67	
R	13.59	15.36	8.16	15.79	

由极差值可知,各因子对指标的影响力大小顺序为:D > B > A > C。即催化剂用量对反应结果的影响最大,而反应时间的影响较小。从初步分析所得各因子不同水平对产物酸值的影响来看,可能的最优试验条件为 $A_2B_3C_2D_3$,即 $n(\text{淀粉}):n(\text{松香})$ 1.5:1,催化剂用量 8%,反应温度 190 °C,反应时间 7 h。但考虑到在正交试验所考察的水平之外有可能出现更好的实验结果,需进一步考察催化剂用量、反应温度和反应时间对反应结果的影响。

3.1.3 反应时间对产物酸值的影响 固定 $n(\text{PEG 400}):n(\text{淀粉}):n(\text{松香})$ 4.5:1.5:1,催化剂用量 8%,反应温度 190 °C 的条件下,反应时间对产物酸值的影响见图 2(a)。由图可知,7 h 酸值最低,实验反应时间选取 7 h。7 h 后酸值增大的可能原因是:反应体系中主要发生的转糖基反应和酯化反应均有水生成,由于仅在反应结束时除水(为利于工业生产和降低成本考虑),故反应时间过长体系中水量积累过多,导致逆反应发生酸值增大;作者在一锅法制备乙二醇淀粉糖苷松香酸酯的实验中亦发现此现象。

3.1.4 反应温度对产物酸值的影响 适宜的反应温度对反应体系中的转糖基反应和酯化反应非常重

要。在 $n(\text{PEG 400}) : n(\text{淀粉}) : n(\text{松香}) 4.5 : 1.5 : 1$, 催化剂用量 8%, 反应时间 7 h, 常压下产物酸值与反应温度的关系见图 2(b)。由图可知, 200 °C 时酸值较低, 且发现在 210 °C 时有焦化现象, 综合考虑, 选取反应的适宜温度为 200 °C。

3.1.5 催化剂用量对反应的影响 在 $n(\text{PEG 400}) : n(\text{淀粉}) : n(\text{松香}) 4.5 : 1.5 : 1$, 反应时间 7 h, 反应温度 200 °C, 常压下对甲苯磺酸用量对产物酸值的影响见图 2(c)。由图可以看出, 催化剂用量 10% 时酸值最低。因此实验选取催化剂用量为 10%。

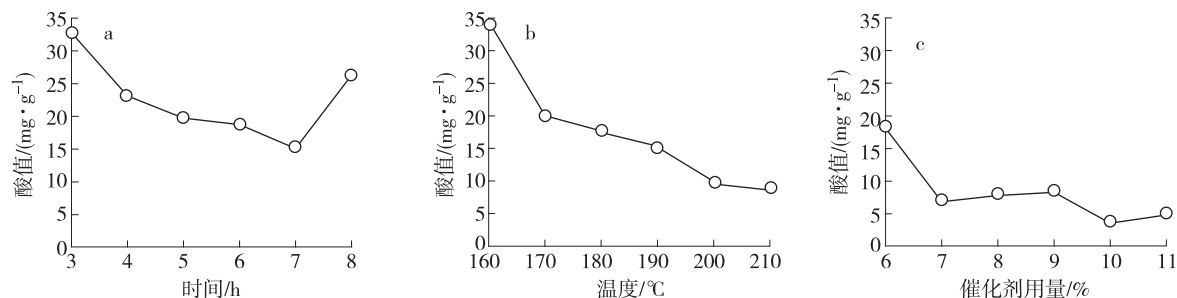


图 2 不同反应条件对产物酸值的影响

Fig. 2 Effects of different reaction conditions on acid value of the product

3.1.6 实验结果的可重复性考察 根据实验结果, 常压下一锅法合成 PEG 400 葡糖苷松香酸酯的最优化条件为: $n(\text{PEG 400}) : n(\text{淀粉}) : n(\text{松香}) 4.5 : 1.5 : 1$, 催化剂用量 10%, 反应时间 7 h, 反应温度 200 °C。按此条件进行 4 次重复实验, 结果见表 3。

表 3 重复实验的产物酸值和收率

Table 3 Acid value and yields of the product in repeated experiments

重复次数 repetitions	酸值/(mg·g ⁻¹) acid value	转化率/% conversion	收率/% yield
1	3.98	97.19	107.47
2	5.42	96.18	96.08
3	4.82	96.60	100.49
4	5.42	96.18	109.07

由表 3 结果可知, 实验结果的可重复性好。松香酸转化率达 96.54% 以上, 产物平均收率为 103.3%。粗产物酸值低于 GB 10617 - 2005 对蔗糖脂肪酸酯(丙二醇法)酸值($\leq 6.0 \text{ mg/g}$)的要求, 且合成和后处理过程均不涉及有毒溶剂, 有望直接作为食品添加剂使用。

3.2 产物的精制

取酸值为 21.12 mg/g 的粗产品 1 g 溶于 20 mL 1:1 的无水乙醇和丙酮混合溶剂中, 加入不同质量的 CaO, 50 °C 下搅拌反应 1 h, 趁热过滤, 蒸除滤液中的溶剂, 干燥即得纯化产物。由表 4 可知, 产品的酸值可降到 1 mg/g 以下, 说明 CaO 对产品的精制效果很理想。

3.3 红外光谱分析

PEG400 葡糖苷松香酸酯的 IR 分析结果见图 3。在红外谱图中可清楚地看到: 3340.9 cm⁻¹ 处的强吸收峰说明结构中含有多个羟基; 2874.9 cm⁻¹ 为甲基和亚甲基的伸缩振动峰; 1721.7 和 1247.9 cm⁻¹ 处是酯基中 C=O 和 C—O—C 的特征吸收; PEG 400 醚键的强吸收峰位于 1105.9 cm⁻¹ 处^[6]; 948.1 cm⁻¹ 处是 D-吡喃葡萄糖糖环振动的特征峰; 834.1 cm⁻¹ 处为 α -吡喃糖苷的特征峰^[7]。IR 分析

表 4 CaO 用量对产物酸值的影响(以粗产品计)

Table 4 Effect of CaO amount on acid value of the product (based on crude product)

CaO 用量/% CaO amount	酸值/(mg·g ⁻¹) acid value
0.00	21.12
0.86	16.11
1.27	15.30
2.03	12.10
3.01	10.41
3.41	9.64
3.69	4.20
4.11	2.97
6.18	1.34
8.07	0.85

可证实 PEG 400 葡萄糖苷松香酸酯的生成。

3.4 元素分析结果

目标产物 PEG 400 葡萄糖苷松香酸酯的分子式为 $C_{44}H_{75}O_{16}$, 元素分析结果如下: C 61.62%, H 8.15%; 理论值: C 61.62%, H 8.73%。二者数据较吻合, 结合红外光谱推断为目标产物。

3.5 乳化性能的测定

在 50 mL 具塞量筒中加入 20 mL 0.110% 的样品水溶液和 30 mL 苯, 上下猛烈振动 5 次, 静置 1 min, 如此重复 5 次, 静置观察分出 5 mL 水相所需的时间。所制备样品的乳化性能与 Tween-80(聚氧乙烯 20 失水山梨醇单油酸酯) 和 Span-80(失水山梨醇单油酸酯) 进行比较, 结果分别为 48.5、49.3 和 9.05 min。

数据表明, 所合成的 PEG 400 葡萄糖苷松香酸酯的乳化性能与 Tween-80 相近且优于 Span-80。从分子结构上比较: 文献[8]报道松香 PEG 400 酯对甲苯不产生乳化; Span-80 分子结构中不含聚氧乙烯链, 乳化性能较差; 而 PEG 400 葡萄糖苷松香酸酯与 Tween-80 相似(葡萄糖或山梨醇与疏水基团之间有聚氧乙烯链连接), 故乳化性能较好且相近。

4 结论

以松香(以松香酸计)、淀粉(以葡萄糖单元计)和聚乙二醇 400 为原料, 对甲苯磺酸为催化剂, 常压下一锅法合成了聚乙二醇 400(PEG 400)葡萄糖苷松香酸酯, 并用 IR 和元素分析对其进行了表征。正交试验和单因素试验给出优化条件为: $n(\text{PEG 400}) : n(\text{淀粉}) : n(\text{松香}) = 4.5 : 1.5 : 1$, 对甲苯磺酸用量为松香质量的 10%, 温度 200 °C, 反应时间 7 h。用 CaO 精制粗产物后其酸值可降到 1 mg/g 以下。产物的乳化性能与 Tween-80 相近。合成和后处理过程均不涉及有毒物质。研究结果为松香和淀粉资源的综合利用探索了一条新途径, 也为实现聚乙二醇葡萄糖苷松香酸酯的工业化生产提供了技术基础数据, 新产品有望在食品等相关领域中得到应用。

参考文献:

- [1] 金欣, 张淑芬, 杨锦宗, 等. 聚乙二醇葡萄糖苷脂肪酸酯合成及性质研究[J]. 大连理工大学学报, 2003, 43(1): 37-41.
- [2] 刘学民, 吕春绪, 于双民, 等. 甘油葡萄糖苷棕榈酸酯的合成[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(2): 1-4.
- [3] JIN Xin, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong, et al. Analysis of the polyethylene glycol glucosides and FA esters thereof by atmospheric-pressure ionization MS[J]. J Am Oil Chem Soc, 2003, 80(6): 519-524.
- [4] ZB B 72002 - 1984, 歧化松香[S].
- [5] 梁梦兰, 叶建峰. 松香衍生物的季铵盐阳离子表面活性剂的合成与性能测定[J]. 化学世界, 2000, 41(3): 138-141.
- [6] 翁诗甫. 傅立叶变换红外光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 251-258.
- [7] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 77-78.
- [8] 梁梦兰, 孙宝国. 松香聚氧乙烯表面活性剂的合成与性能研究[J]. 精细化工, 1999, 16(3): 1-4.

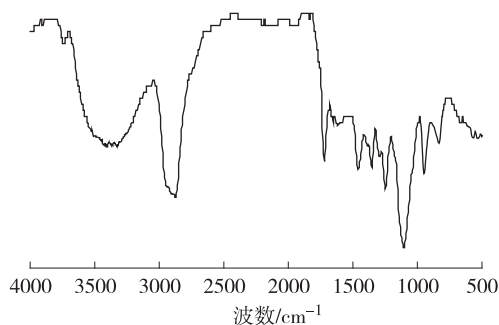


图3 产物的红外光谱图

Fig.3 IR spectrum of product