

高单酯含量蔗糖酯的无溶剂制备

李延科 张淑芬 杨锦宗

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要:通过把微细蔗糖和硬脂酸甲酯制成粗分散体系(粒径小于 10 μm),用无溶剂法制备出了单酯含量高达 79.8% 的蔗糖酯。与其他典型的方法不同,该方法仅用 4% 的皂就可使硬脂酸甲酯转化率超过 99%,大大减少了皂的用量。而且用相同量的皂就可制备出不同单酯含量的蔗糖酯,产率最高可达 62.4%。考察了这种新反应体系的温度、催化剂量、皂的量和反应时间等不同条件下硬脂酸甲酯的转化率,还测定了不同单酯含量蔗糖酯的亲水亲油平衡(HLB)值、表面张力、界面张力和临界胶束浓度,揭示了它们之间的相互关系。

关键词:蔗糖酯;无溶剂制备;蔗糖单酯;精制

中图分类号:TQ281

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)10-0040-03

Solvent-free preparation of sucrose esters with higher proportion of monoesters

LI Yan-ke, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong

(State key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The sucrose esters containing about 80% monoester were prepared with free of solvent by dispersing fine sucrose in methyl stearate to form dispersion with particle size less than 10 μm . In contrast with other typical methods, the conversion of methyl stearate in the disperse system could exceed 99% with only 4% of soap (mass ratio) which decreased greatly. The sucrose esters containing different amount of monoesters can be prepared by using equal quantity of soap, and the yield can reach up to 62.4%. For a new method for synthesizing sucrose esters with a higher proportion of monoesters, the effects of temperature, catalysts, soap quantity and reaction time on the conversion of methyl stearate were studied. After purification, the HLB value, surface tension, interfacial tension and CMC of sucrose esters with different monoesters were examined, and their relations among them were discovered.

Key words: sucrose esters; solvent-free preparation; monoester; purification

蔗糖酯是由蔗糖的一个或多个羟基与脂肪酸酯化而成,可在食品中作为乳化剂、稳定剂、润滑剂、调节剂以及抗细菌和抗真菌剂,在化妆品和洗涤剂中作为乳化剂和保湿剂,在医药中作为药物和辅剂,以及在农业中作为植物生长促进剂和水果保鲜剂,蔗糖酯应用广泛,合成和应用研究一直都备受人们关注。

自从 1956 年以二甲基甲酰胺为溶剂通过酯交换合成蔗糖酯以来^[1],又先后出现了微乳法^[2]、水溶剂法^[3]、无溶剂法^[4]和酶合成^[5-6]等方法,至今蔗糖酯的合成专利已超过 100 个^[7]。在蔗糖酯的各种合成方法中,溶剂法产物中残留的二甲基甲酰胺、二甲亚砷等高沸点有毒溶剂较难分离,已很少使用;微乳

法缺点是需大量的皂作乳化剂,产品精制困难,丙二醇及其酯的副作用也阻碍了该法在合成蔗糖酯中的应用;水溶剂法缺点是产率较低(30%~35%),产品颜色深,皂的用量大,产品需经脱皂和脱色精制;酶催化合成因成本问题,很难实现工业化。现有的无溶剂法虽然不需要溶剂,但需大量的皂(占总投料量的 15%~25%),且产率低,另外更重要的一点是该法较难合成高单酯含量的蔗糖酯,而单酯含量高的蔗糖酯在食品、医药、化妆品等领域应用最广、市场最大,所以限制了这种方法的推广应用。笔者通过对现有无溶剂法的改进,在使用很少皂的情况下,合成出了高单酯含量、高产率的蔗糖酯。

收稿日期:2002-05-28

作者简介:李延科(1972-),男,博士生;张淑芬(1960-),女,博士,教授,博导,主要从事光敏化合物与材料、生物质化学品及精细化工合成方面的研究,通讯联系人,0411-3631333-3297, zhangshf@chem.dlut.edu.cn;杨锦宗(1932-),男,教授,博导,中科院院士,主要研究领域为生态染料、生物质化学品及专用化学品组成及构效关系等。

1 实验部分

1.1 试剂

蔗糖,纯度 99%,工业品;硬脂酸甲酯(MS),纯度为 99%,工业品,上海千为化工公司;皂体,自制;硬脂酸,AR;蔗糖酯 S-1570、S-1170,日本三菱化工公司。

1.2 样品合成和精制

加入处理好的蔗糖(粒径 5 μm)、硬脂酸甲酯(酯糖摩尔比为 1:1)、质量分数 6% 的催化剂及 4% 的混合皂,分散 1~3 h,然后取 100 g 分散液加入三口瓶中,在 155 $^{\circ}\text{C}$ 、2 660~3 990 Pa 的真空度下反应 1~2 h,得 97 g 深棕色蜡状固体。取 0.2 g 粗产物进行分析。

用乙酸乙酯作溶剂对蔗糖酯粗产物进行精制,除去皂、蔗糖及少量残余的硬脂酸甲酯,经过脱色得到白色的高纯蔗糖酯粉末。

1.3 样品的分析与表征

样品用薄层色谱(TLC)进行定性和定量^[8-9]分析。蔗糖酯和硬脂酸甲酯分别展开,对于蔗糖酯,展开剂为甲苯、乙酸乙酯、甲醇和水的混合液(体积比为 12:5:4.5:0.2);对于硬脂酸甲酯,展开剂为正己烷和乙醚的混合液(体积比 9:1)。溶剂为三氯甲烷、甲醇、水混合液(体积比 1:1:0.2)。

蔗糖酯显色剂的配制及显色:把 1 g 脲溶于 4.5 mL 质量分数为 85% 磷酸和 48 mL 水饱和的正丁醇混合溶液中制成显色剂,然后喷在已展开的硅胶板上,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘 0.5 h,蔗糖酯显蓝色。

硬脂酸甲酯显色剂的配置及显色:配制质量分数 8% 的磷酸水溶液,然后加入醋酸铜配制成质量分数 3% 的溶液,显色条件为 160 $^{\circ}\text{C}$,0.5 h;展开剂为正己烷、乙醚、醋酸混合液(体积比 70:20:2);所用标样为已知含量的蔗糖酯 S-1570、S-1170,以及硬脂酸及硬脂酸甲酯等;硅胶板为 5 cm \times 20 cm 硅胶 G 板(青岛海洋化工厂分厂),用 CS-910 型薄层扫描仪(日本岛津公司)进行定量分析;脲/磷酸/水饱和和正丁醇显色后的扫描波长为 610 nm,醋酸铜/磷酸显色后的扫描波长为 410 nm。

粒径及其分布用 SA-CP3 型离心式粒度分析仪(日本岛津公司)进行测试。

表面和界面张力用 k12 Processor Tensionmeter 进行测试。

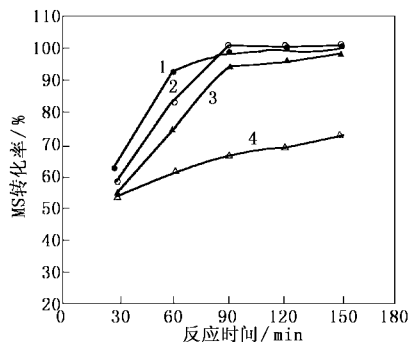
2 结果与讨论

在经初步正交试验后,笔者确定的最佳反应条件为:155 $^{\circ}\text{C}$,催化剂用量为 6% (质量分数,下同),皂

的用量为 4% (质量分数,下同),真空度为 3 990 Pa。在以下讨论中如不特殊说明,反应时都为此条件。

2.1 皂的用量、反应时间对转化率的影响

蔗糖和硬脂酸甲酯借助一定量的混合皂成为相对稳定的粗分散体系。与微乳法和其他无溶剂法不同,该分散体系反应制备蔗糖酯所用的皂分散剂并非越多越好,分散剂用量过大反应物料黏度过大,使反应难以进行,达到 8% 时反应物黏度特别大,导致反应很难继续进行。从图 1 中可看出,分散剂皂的用量为 4% 时,反应 90 min,硬脂酸甲酯的转化率为最大,可超过 99%。如此少的皂,分散剂硬脂酸钠的催化作用已不明显。这种方法克服了以往蔗糖酯无溶剂合成需要大量脂肪皂分散剂使糖和酯相溶的缺点,简化了条件并降低成本。

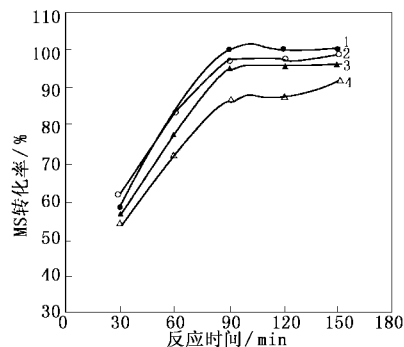


皂量:1—6%;2—4%;3—2%;4—8%

图 1 皂量和反应时间与 MS 转化率的关系

2.2 催化剂和反应时间对转化率的影响

糖酯的合成是酯交换反应,催化剂的用量决定酯交换的速率,从而影响硬脂酸甲酯的转化率。从图 2 中看出,在相同的条件下,脂肪酸甲酯的转化率随催化剂用量的增加,先增后减,催化剂的用量为 6% 达到最大,而后又减小。催化剂用量过大会使反应速率过快,造成局部过热,使糖焦化,影响到硬脂酸甲酯的转化率。



催化剂用量:1—6%;2—8%;3—4%;4—2%

图 2 催化剂和反应时间与 MS 转化率的关系

2.3 反应温度和反应时间对转化率的影响

蔗糖的熔化温度为 185℃, 分解温度为 160 ~ 186℃, 所以在酯交换反应时, 温度应控制在 160℃ 以内。为了获得高单酯含量的蔗糖酯, 笔者用了较高的糖醇比, 所以反应体系黏度较大。温度低于 140℃ 时, 反应很难进行。为了使反应进行下去, 温度需在 145℃ 以上, 但又不可超过 160℃。从图 3 中可以看出, 随着温度的升高, 硬脂酸甲酯的转化率也在增大, 在 90 min 后, 转化率已超过 99%。

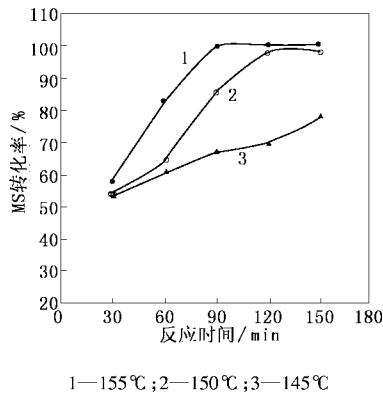
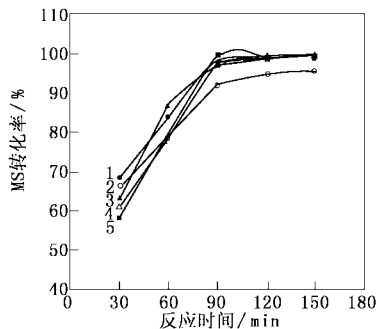


图 3 反应温度和反应时间与 MS 转化率的关系

2.4 酯糖比、反应时间与转化率的关系

严格来讲, 酯糖比同硬脂酸甲酯的转化率没有直接的关系, 对于任何比例的酯糖比, 只要反应条件适当, 都能使硬脂酸甲酯尽可能地转化完全。在温度 155℃, 催化剂用量为 6%, 皂的用量为 4%, 真空度为 3 990 Pa 的反应条件下, 考察了不同酯糖比的硬脂酸甲酯的转化率。实验发现, 即使在其他条件相同的情况下, 除了 1:3 以外, 其他酯糖比不同的体系, 硬脂酸甲酯的转化率都能达到很高的转化率, 见图 4。酯糖比为 1:3 时, 硬脂酸甲酯的转化率低的原因是体系黏度大, 使反应难以进行彻底。



酯糖摩尔比: 1—1:2.5; 2—1:3; 3—1:2; 4—1:1.5; 5—1:1

图 4 酯糖比、反应时间及 MS 转化率

2.5 蔗糖酯的性能指标

用本文方法合成的蔗糖酯, 通过提纯以后, 单酯

含量可高达 79.8%。通过水数法^[10]对不同蔗糖酯的亲水亲油平衡(HLB)值进行了测定, 具体数值见表 1。从表 1 可以看出, 随着单酯含量的增大, HLB 值也随之升高。虽然随着二酯和多酯等水溶性差的成分的增加, 蔗糖酯的疏水性增大, 表面张力似应增大, 但因蔗糖酯的溶解度较差, 所以疏水性的作用在表面张力和界面张力中并没有表现出来, 而是体现在临界胶束浓度(CMC)上。

表 1 蔗糖酯的性能指标

n (甲酯): n (蔗糖)	单酯质 量分 数/%	多酯质 量分 数/%	得率/ %	HLB 值	表面 张力/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	界面 张力/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	CMC/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1:10	50.4	49.6	62.4	12.4	43.59	12.76	0.25
1:1.5	57.2	42.8	50.3	13.0	43.20	12.03	0.30
1:20	64.7	35.3	44.7	14.2	40.42	11.32	0.50
1:2.5	75.4	24.6	40.1	15.8	39.23	6.54	0.75
1:30	79.8	20.2	38.2	16.0	37.15	6.08	0.80

注: 得率为精制后所得蔗糖酯纯品的产率; 表面张力和界面张力为质量浓度 0.5 g/L 时的测量值。

3 结语

通过把细微蔗糖分散在硬脂酸甲酯中, 制成粗分散体系, 使体系中硬脂酸甲酯的转化率超过 99%; 在精制后, 得到单酯含量高达 79.8% 的高纯蔗糖酯, 转化率最高可达 62.4%。对所得蔗糖酯的 HLB 值、表面和界面张力等物化性能进行了测定, 揭示了它们相互之间的关系。

参考文献

- [1] Osipow I., Snell F D., York W C., *et al.* [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1956, 48(9): 1459 - 1462.
- [2] Osipow I., Rosenblatt W., Snell F D. [J]. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 1967, 44(5): 307 - 309.
- [3] Fumiaki Yamagishi, Fumio Endo, Hideki Ooi, *et al.* *Process for synthesizing sucrose esters of fatty acids* [P]. US 3792041, 1974.
- [4] Feuge R O., Zeringue H J., Weiss T J., *et al.* [J]. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 1970, 47(2): 56 - 60.
- [5] Hajime Seino, Tsuyoshi Uchibori. [J]. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 1984, 61(11): 1761 - 1765.
- [6] Rich J O., Bedell B A., Dordick J S. [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1995, 45(5): 426 - 434.
- [7] Garti N., Clement V., Leser M., *et al.* [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 1999, 80: 253 - 296.
- [8] Zeringue H J., Feuge R O. [J]. *JAOCs*, 1976, 53(12): 719 - 721.
- [9] Sojic Z., Eskinja I. [J]. *J Serb Chem Soc*, 1987, 52(2): 105 - 110.
- [10] Gupta R K., James K., Smith F J. [J]. *JAOCs*, 1983, 60(4): 862 - 869.