

# 乙二醇葡萄糖苷产物组成的工艺调控

白 亮, 杨秀全, 杨庆利

(中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001)

**摘要:** 在酸性催化剂存在下, 由葡萄糖和乙二醇经缩醛化制备了乙二醇葡萄糖苷, 运用气相色谱法研究了反应压力、反应温度、催化剂用量及醇糖摩尔比对乙二醇糖苷组成或葡萄糖平均聚合度 (DP) 的影响。结果表明, 在保证产物质量和合成过程的技术经济合理性的前提下, 适当改变反应压力和反应温度对产品组成的影响不大, 而调整催化剂用量和醇糖摩尔比可以达到调控产物组成的目的, 且用于表征产物组成的 DP 值随催化剂用量和醇糖摩尔比增大而减小, 催化剂用量在 0.2% ~ 0.5% 变化时, DP 由 1.39 降低到 1.14; 醇糖摩尔比在 4 ~ 1 : 1 变化时, DP 值由 1.31 上升到 1.95。

**关键词:** 乙二醇葡萄糖苷; 合成; 工艺; 平均聚合度

**中图分类号:** TQ423      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1006-7264(2012)03-0028-04

多元醇葡萄糖苷是具有多种工业用途的多羟基化合物, 可用于制备聚醚、硬质聚氨酯泡沫塑料、醇酸树脂和生物可降解表面活性剂<sup>[1]</sup>等。乙二醇葡萄糖苷是由葡萄糖和乙二醇在酸性催化剂的条件下脱水形成的一类多元醇葡萄糖苷, 与水分子有很强的亲和力。由于其具有很强的亲水性和持水性, 同时又无毒副作用, 是比较理想的保湿剂。乙二醇葡萄糖苷合成方法简单, 合成过程无三废生成, 产品本身符合人们日益增强的环境保护意识的要求<sup>[2]</sup>。乙二醇糖苷的不同组成对其性能有显著的影响, 进而影响其应用, 但有关反应条件对产品组成影响的报道较少。下面系统考察了可用于调控产品组成的条件参数, 为糖苷系列表面活性剂的合成提供参考。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

仪器: SP-2100 气相色谱仪 (北京瑞利公司)。试剂: D-无水葡萄糖 (AR, 河北圣雪医药糖业有限公司)、乙二醇 (AR, 天大化工实验厂)、对甲苯磺酸 (AR)、氢氧化钠 (AR, 北京化工厂)、费林试剂 (自制)。

### 1.2 反应原理

乙二醇和葡萄糖的反应是典型的缩醛化过程, 反应原理为<sup>[3]</sup>:

其产物组成复杂, 是由羟乙基葡萄糖苷 (单苷)、乙二醇二糖苷 (二苷) 和乙二醇三糖苷 (三苷) 等组成的混合物, 由于葡萄糖存在  $\alpha$  和  $\beta$  异构体, 糖苷也存在不同的异构体<sup>[4]</sup>。

### 1.3 实验方法

在装有搅拌器和温度计的四口烧瓶中按比例加入乙二醇和葡萄糖, 加入催化剂对甲苯磺酸, 减压蒸出反应生成的水。用费林试剂检验残糖含量, 确定反应终点。反应到达终点后降温到 80 °C 左右, 用氢氧化钠中和至 pH 值为 7 左右。然后在 150 °C、0.7 KPa 下减压蒸馏除去过量的乙二醇。产品用气相色谱进行定量分析<sup>[5]</sup>。

### 1.4 计算

葡萄糖转化率 = (反应前葡萄糖百分含量 - 反应后葡萄糖百分含量) / 反应前葡萄糖百分含量。平均聚合度 (DP)<sup>[6]</sup> =  $P_{1 \times 1} + P_{2 \times 2} + \dots + P_{i \times i}$ ; 式中  $P_i$  为总苷

收稿日期: 2012-02-07

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划重点项目 (2007BAE52B03)

作者简介: 白 亮 (1982-), 男, 陕西人, 工程师, 硕士。

中葡萄糖单元的个数为  $i$  的糖苷质量百分含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应压力对葡萄糖转化率及产物组成的影响

在反应温度为 95 °C, 催化剂用量为 0.3% (投料量总重的质量分数, 下同),  $n$  (乙二醇) :  $n$  (葡萄糖) = 4 : 1 的条件下考察压力对反应的影响, 结果见图 1 和表 1。

图 1 反应压力对糖转化率的影响

Fig1. Effect of pressure on the conversion of glucose

表 1 反应压力对产品组成的影响

Tab1. Effect of pressure on the component

压力 / kPa	单苷 / %	二苷 / %	三苷 / %	四苷 / %	DP
2.00	75.17	19.90	4.74	0.19	1.30
4.00	73.97	21.16	4.60	0.27	1.31
5.33	76.49	19.83	3.56	0.12	1.27
6.67	77.18	18.59	4.08	0.15	1.27
8.00	78.15	17.48	4.17	0.20	1.26

注: 各组分的含量均指质量百分比, 下同。

乙二醇与葡萄糖的缩醛化反应为可逆过程, 维持一定的真空度有利于及时移除反应生成水, 使反应向生成糖苷正向进行, 提高葡萄糖的转化率。由图 1 可以看出, 随着反应压力的增大, 糖的转化率达到相同值时所需的反应时间延长。在 4 kPa, 5.33 kPa 和 6.67 kPa 的压力下, 3 h 时糖的转化率均可达 99.5% 以上, 而在 8 kPa 下, 5 h 后糖的转化率只有 97%。由表 1 可以看出, 5 个压力条件下得到的产物组成相近, DP 值均在 1.3 附近, 可见反应压力不能用于调

控产物组成。

### 2.2 反应温度对糖的转化率及产物组成的影响

在反应压力为 4 kPa, 催化剂用量为 0.3%,  $n$  (乙二醇) :  $n$  (葡萄糖) = 4 : 1 的条件下考察温度对反应的影响, 结果见表 2 和图 2。

表 2 反应温度对产品组成的影响

Tab2. Effect of reaction temperature on the component

反应温度 / °C	单苷 / %	二苷 / %	三苷 / %	四苷 / %	DP
90	74.21	21.82	3.88	0.10	1.30
95	73.97	21.16	4.60	0.27	1.31
100	70.41	24.45	4.92	0.21	1.35

图 2 反应温度对糖转化率的影响

Fig2. Effect of reaction temperature on the conversion of glucose

由图 2 可知, 随着温度的升高, 糖达到相同转化率所需的时间缩短, 反应速率加快。由表 2 可知, 随着温度的升高, 单苷的质量比略有下降, 说明升高反应温度有利于提高多苷产率。当乙二醇和单苷同时竞争与糖基碳正离子反应时, 从动力学角度考虑, 升高反应温度会更有利于活化能较大的反应<sup>[7]</sup>。从多苷质量比升高可推断, 生成多苷的活化能较高。但反应温度由 90 °C 升高到 100 °C 时, DP 值变化范围较窄, 说明通过改变反应温度调节产物组成不可取。

### 2.3 催化剂用量对糖的转化率及产物组成的影响

在反应压力为 4 kPa, 反应温度 95 °C,  $n$  (乙二醇) :  $n$  (葡萄糖) = 4 : 1 的条件下考察催化剂用量对反应的影响, 结果见图 3 和表 3。

由图 3 可知, 催化剂为 0.2% 时, 反应速度慢, 反应 5 h 后糖的转化率也不理想, 由于生成糖苷的缩

图 3 催化剂用量对糖转化率的影响

Fig5. Effect of the amount of catalyst on the conversion of glucose

表 3 催化剂用量对产品组成的影响

Tab3. Effect of the amount of catalyst on the component

催化剂量 / %	单苷 / %	二苷 / %	三苷 / %	四苷 / %	DP
2	68.92	24.2	6.01	0.87	1.39
3	73.97	21.16	4.60	0.27	1.31
4	75.05	20.93	3.92	0.097	1.29
5	71.68	23.27	4.81	0.24	1.14

醛化反应为 SN1 反应，要求必须有足够的 H<sup>+</sup> 形成糖基碳正离子。催化剂用量愈大，反应愈快，催化剂用量为 0.3% 时 3 h 糖的转化率可达 99.5% 以上，再增加催化剂用量对反应速率影响不大；但由表 3 数据可知，改变催化剂用量对产品组成有明显影响。这是由于在催化剂用量较大时，反应速度很快，在乙二醇大大过量的情况下，生成单苷的几率占绝对优势，而不利于糖和糖苷进一步聚合生成多苷，产物的 DP 值较低。

#### 2.4 醇糖摩尔比对糖的转化率及产物组成的影响

在反应压力为 4 kPa，催化剂用量为 0.3%，反应温度为 95 °C 的条件下考察醇糖摩尔比对反应的影响，结果见图 4 和表 4。

由图 4 和表 4 可知，投料摩尔比对反应速率无明显影响，但对最终产品的组成有显著影响。随着醇糖摩尔比降低，DP 值呈上升趋势，这是由于醇糖摩尔比的降低增大了糖及糖苷在体系中的浓度，提高了糖与糖苷间进行的缩合反应的几率，使产物中单苷含量降低，而多苷含量提高，DP 值增大。

图 4 醇糖摩尔比对糖转化率的影响

Fig4. Effect of mole ratio of glycol to glucose on the conversion of glucose

表 4 醇糖摩尔比对产品组成的影响

Tab4. Effect of mole ratio of glycol to glucose on the component

醇糖摩尔比	单苷 / %	二苷 / %	三苷 / %	四苷 / %	DP
4 : 1	73.97	21.16	4.60	0.27	1.31
3 : 1	63.46	26.74	8.17	1.64	1.48
2 : 1	53.08	29.27	12.67	4.99	1.70
1 : 1	43.25	28.96	17.24	10.56	1.95

### 3 结论

1) 在催化缩醛化合成乙二醇葡糖苷的过程中，随着反应压力的增大，反应速率降低；随着反应温度升高，反应速率加快；催化剂用量越大，反应越快，催化剂用量大于 0.3% 时对反应速率影响不大；投料摩尔比对糖的最终转化率影响不大，3 h 时糖的转化率均可达 99.8%。

2) 适当改变反应压力和反应温度对产品组成的影响不大，而调整催化剂用量和投料摩尔比可以达到调控产物组成的目的，且用于表征产物组成的 DP 值随催化剂用量和醇糖摩尔比增大而减小，催化剂用量在 0.2% ~ 0.5% 之间变化时，DP 由 1.39 降低到 1.14；醇糖摩尔比在 4 ~ 1 : 1 之间变化时，DP 值由 1.31 上升到 1.95。

#### 参考文献：

- [1] Wiham C A, Mcguire T A, Mehlretter C L, et al. Surfactants from fatty esters of polyalkoxylated polyol glycosides [J]. J Am Oil Chem Soc, 1973, 50 (5): 155-158. (下转第 35 页)

膜的延展性差,不能很好与眼部贴和的缺点,具有使用方便、工艺简单和性价比高等特点。该产品的开发亦有广阔的市场前景。

#### 参考文献:

- [1] 邳楠, 王海涛, 董银卯, 等.天然抗敏植物功效成分在化妆品中的应用[J].北方园艺, 2009(9): 119-121.
- [2] 舒子斌, 张铭让. 21世纪的化学——绿色化学[J].四川师范大学学报, 2000, 23(2): 202-203.
- [3] 陈德文, 金训伦.化妆品的安全性及其有害物质的分析研究进展[J].分析实验室, 2010, 29(S1): 238-242.
- [4] 杜惠蓉, 王碧.魔芋葡甘聚糖在生物材料领域的应用研究进展[J].化学世界, 2000(2): 571-573.
- [5] 祁黎, 李光吉.植物聚多糖葡甘聚糖的性质与应用[J].高分子通报, 2004(6): 73-79.
- [6] 莫耽, 黄行健, 段雅庆.辐照对大豆分离蛋白功能特性影

响[J].食品科学, 2011, 32(1): 52-55.

- [7] 吴铭, 徐珍珍, 孙旻, 等.胶原蛋白在化妆品中的应用及研究进展[J].日用化学品科学, 2011, 34(2): 19-23.
- [8] 任俊莉, 付丽红, 邱化玉.胶原蛋白的应用及其发展前景(续)[J].中国皮革, 2004, 33(1):36-38.
- [9] 罗发兴, 薛新顺, 罗志刚.酸溶液对猪皮中胶原蛋白溶出率的影响[J].中国酿造, 2006(3): 9-11.
- [10] 周玉惠, 叶正涛, 肖立芳, 等.猪皮胶原蛋白的提取及其结构表征[J].湖北大学学报, 2008, 30(3): 287-289.
- [11] 金勇, 徐社阳, 刘宗惠, 等.猪皮提取胶原的研究[J].精细化工, 2001, 18(5): 302-304.
- [12] 舒子斌, 袁礼军, 胡建芳, 等.胶原蛋白保湿面膜的研制[J].四川师范大学学报, 2008, 31(6): 739-741.
- [13] 张露, 马庆一, 陈玉璇, 等.魔芋葡甘聚糖及其与大豆蛋白复合成膜的研究[J].食品科技, 2003, 31(10): 29-32.

## Study of the composite eyes film

PAN Ting-tiao, ZHANG Jun-ming, PAN Zhen-hua, SUN Chen-fan, PANG Jie

(College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

**Abstract:** In this work, konjac glucomannan (KGM), soy protein isolate (SPI) and collagen were used as the main materials to study on and produce composite eyes film. The optimal processing parameters of composite eyes film were determined through the orthogonal test choosing such factors as concentration of KGM / SPI, pH, the dosage of glycerol and that of dihydroxypropyl octadecanoate as the optimizing factors and the membrane gel strength, water loss rate and transparency as the inference index. It showed that the optimal processing parameters were as following: concentration of KGM / SPI at 0.95%, pH = 8, dosage of glycerol at 2.5%, dihydroxypropyl octadecanoate at 0.1%. Under these conditions, we can produce composite eyes film with nice membrane and water-retaining, which is safe and can be used conveniently with non-toxic side effects.

**Key words:** composite eyes film; konjac glucomannan; soy protein isolate; collagen

(上接第30页)

- [2] 金征宇, 刘学民, 丁霄霖.乙二醇葡糖苷用作化妆品保湿剂的研究[J].精细化工, 1995, 12(1): 2-6.
- [3] 恽愧宏.有机化学[M].北京:高等教育出版社, 1990, 554-562.
- [4] 宋晓锐, 陈妍, 邓淑华, 等.烷基葡糖苷合成工艺研究[J].现代化工, 1995(11): 32-331.

- [5] 周卯星, 黄利群.烷基糖苷的气相色谱分析[J].日用化学工业, 1991(6): 40-44.
- [6] 肖翠玲, 丁伟.十二烷基葡萄糖苷的合成及其表面性能[J].精细石油化工, 2000, 1(1): 18-20.
- [7] 傅献彩, 沈文霞, 姚天杨.物理化学(第4版)下册[M].北京:高等教育出版社, 1990, 746-753.

## Control of the composition of glycol glucoside

BAI Liang, YANG Xiu-quan, YANG Qing-li

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan, Shanxi 030001, China)

**Abstract:** Glycol glucoside was prepared from glucose and ethylene glycol in the presence of acid catalyst. The effects of reaction pressure, reaction temperature, amount of catalyst employed and mole ratio of glycol to glucose on the composition of glycol glucoside or the degree of polymerization (DP) were investigated by Gas chromatography (GC). The results show that: under the premise of ensuring product quality and the economic and technical rationality in the synthesis process, appropriate changes in pressure and reaction temperature have little impact on the composition of products; while adjusting the amount of catalyst and the ratio of raw materials can control the proportion of the products. DP decreased with the increase of the amount of catalyst and the ratio of glycol to glucose. DP reduced from 1.39 to 1.14 when the amount of catalyst ascended from 0.2% to 0.5%; on the other hand, DP increased from 1.31 to 1.95 when the ratio of glycol to glucose descended from 4:1 to 1:1.

**Key words:** glycol glucoside; preparation; process; degree of polymerization