

# 失水山梨醇单(叁)油酸酯的结构分析

倪永全 喻敏 周勤奋

(无锡轻工大学化学工程系, 无锡, 214036) (上海制皂厂, 上海, 200090)

**摘要** TLC 和 HPLC 分析表明, Span-80, 85 的组成复杂。HPLC 法可用来测定 Span-80, 85 中单酯、双酯和多酯的相对含量, 其结果可用来指导产品的合成。

**关键词** 薄层色谱法; 高效液相色谱法; 甘油酯; 单甘酯; 失水山梨醇脂肪酸酯

**中图分类号** TQ 649·5

## 0 引言

失水山梨醇油酸酯是以山梨醇为原料, 分子内失水成失水山梨醇, 然后与油酸酯化的产物<sup>[1, 2, 3]</sup>。失水山梨醇单油酸酯(Span-80)合成时醇与酸的摩尔比为1·1.3~1.5。失水山梨醇叁油酸酯(Span-85)合成时醇与酸的摩尔比为1·3。山梨醇在催化剂的作用下失去一分子或二分子水, 生成单失水山梨醇和二失水山梨醇(异山梨醇)<sup>[3]</sup>。单失水山梨醇主要为1, 4-失水山梨醇, 其次为3, 6-失水山梨醇。1, 5-失水山梨醇也有少量存在。

在催化剂的作用下失水山梨醇与脂肪酸酯化, 生成 Span 类表面活性剂。单失水山梨醇的4个羟基均有可能被酯化, 产物为单酯、二酯和多酯的混合物。异山梨醇中的2个羟基很容易被酯化。失水山梨醇中尚存在一定量的山梨醇, 它在酯化时会生成直链的山梨醇油酸酯。这种酯的存在会影响到产物的透明度<sup>[1]</sup>。

由醚化和酯化反应历程可知, 产物组成复杂。产物的几项化学指标, 如酸值、羟值和皂化值相同, 但由于合成方法不同, 产物的内部结构差异甚大。采用合适方法, 分析产物组成, 对改进合成方法具有指导作用。

## 1 实验

### 1.1 样品

高纯油酸 自制, 含量 96%; 高纯油酸单甘酯 自制;

Span-80进口样品 广州市化玻批发部经销; A 厂和 B 厂样品 食品级, 市场上购得;

其余样品 采用先醚化、后酯化的方法合成; Span-85样品 ICI 公司产品;

C 厂样品 市场上购得; 小试样品 一步法合成。

## 1.2 分析用仪器及方法

### 1.2.1 薄层色谱(TLC)法<sup>[4]</sup>

硅胶板 采用硅胶 G+ 4% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>制备。Span-80, Span-85 配制成10%的乙醇乙醚(1:1)溶液; 失水山梨醇 配制成10%乙醇溶液点样。展开剂 Span-80, Span-85采用苯·乙醚·甲醇 = 75:20:5混合溶剂; 失水山梨醇 采用苯·甲醇 = 60:40的混合溶剂。显色剂 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+ 40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

### 1.2.2 高效液相色谱(HPLC)法<sup>[5]</sup>

紫外分光光度计 UV-1050型。测试样品为高纯油酸单甘酯、Span-80和 Span-85, 溶剂为异丙醇, 最大吸收波长为207nm。

高效液相色谱仪 SY-5000型, 采用反相 C-18 10 $\mu$ m 150 $\times$ 4mm 不锈钢柱, 流动相为异丙醇·水 = 88:12。样品溶解于异丙醇中, 浓度为5%, 进样量3~5 $\mu$ l/次, 酯相对含量用自动积分仪求得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TLC 分析

Span-80, Span-85和失水山梨醇的薄层色谱图见图1。

参照文献[4], 由图1可知, Span-80的分离效果较好, Span-85有拖尾现象, 失水山梨醇中有异山梨醇分出; Span-80, Span-85中均含有单酯、双酯和多酯; 比较图1中的样品3和4可知, 小试 Span-80的组成与进口样品基本相同。

### 2.2 HPLC 分析

2.2.1 高纯油酸单甘酯、Span-80和 Span-85的分析

高纯油酸单甘酯、Span-80和 Span-85的 HPLC 分析结果见图2, 图3, 表1。

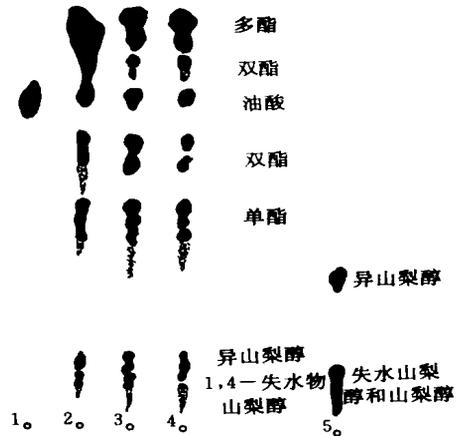


图1 Span-80, Span-85和失水山梨醇薄层色谱图

1. 高纯油酸 2. 小试 Span-85 3. 进口 Span-80  
4. 小试 Span-80 5. 失水山梨醇

表1 Span-80和 Span-85 HPLC 分析结果

样 品	不同 R 值(min) 下的峰面积积分 (%)					酯含量 (%)			化学分析值(mg/g)		
	2.4	2.8	3.8	4~6	> 7	单酯	双酯	多酯	酸值	皂化值	羟值
进口样	34.24	8.85	36.95	1.03	18.80	37.62	41.73	20.65	6.2	153.8	199.3
小 试	35.80	4.43	43.06	7.90	8.30	37.47	53.34	9.19	1.8	141.0	197.0
Span-80 生产试验	37.58	/	59.33	1.97	0.89	37.66	61.44	0.90	2.0	145.4	215.0
Span-80 生产试验	28.73	13.32	32.64	8.70	16.52	33.18	47.75	19.05	7.7	147.8	208.3
Span-80 A 厂	27.67	14.07	46.65	2.70	8.85	32.21	57.48	10.31	7.2	154.6	216.7
Span-80 B 厂	13.89	10.57	38.53	/	37.01	15.54	43.08	41.38	6.2	168.7	173.6
Span-80 ICI	7.45	16.80	19.69	9.40	45.65	8.95	36.20	54.80	11.6	172.1	51.6
Span-85 小 试	7.00	15.95	18.45	13.80	44.50	8.33	38.30	52.90	12.0	170.4	68.0
Span-85 C 厂	6.30	21.20	17.58	10.59	44.32	8.40	35.60	56.00	11.2	172.7	62.2

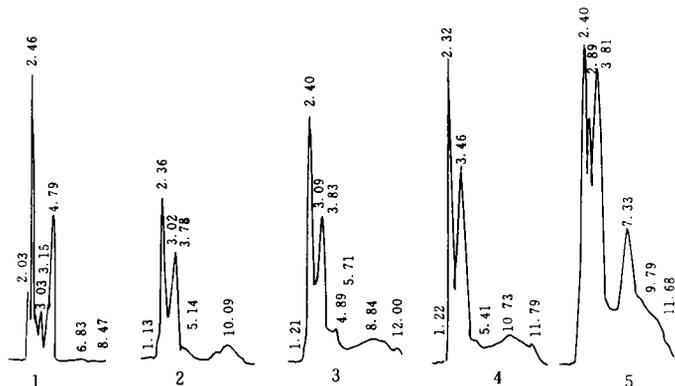


图2 油酸单甘酯和 Span-80 的 HPLC 谱图

1. 油酸单甘酯 2. 进口 Span-80 3. 小试 Span-80 4. 生产试验 I 5. B 厂样品

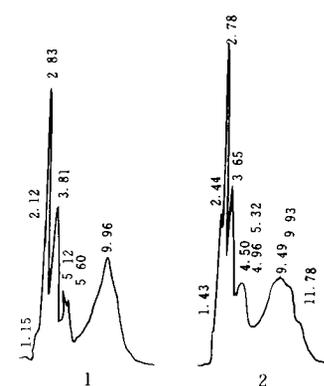


图3 Span-85 的 HPLC 谱图

1. ICI 样品 2. 小试样品

据图2和表1高纯油酸单甘酯(柱层析分析值 单甘酯·二甘酯·三甘酯= 62.46·24.70·3.63)的HPLC分析值,可认为 $R = 2.4\text{min}$ 为Span-80和Span-85的单酯峰。对照图2中的样品1~5,可认为 $R = 3.7\text{min}$ 为Span-80和Span-85的双酯峰。对照图3中Span-85出峰情况, $R = 8\text{min}$ 以后,峰面积渐渐增大,故可将 $R = 8 \sim 12\text{min}$ 间的物质考虑为多酯峰。样品中会存在异山梨醇双酯,它的极性应介于单失水物的双酯与多酯之间,因此在 $R = 4 \sim 6\text{min}$ 之间会存在异山梨醇的双酯峰。分析结果表明, $R = 2.8\text{min}$ 的峰面积值与样品酸值的高低有关。将高纯油酸掺入样品中后发现, $R = 2.8\text{min}$ 处的峰面积明显增大。高纯油酸单独进样后,主峰的 $R$ 值为 $2.8\text{min}$ ,采用峰面积归一化处理,油酸纯度达96.9%。因此,可以认为 $R = 2.8\text{min}$ 处为油酸峰。由高纯油酸单甘酯的面积积分值可知,其中的单甘酯·二甘酯= 68·30.2,与柱层析的比值62.46·24.7接近。此外,甘油酯的极性与失水山梨醇酯的不同,因此甘油酯的响应系数不能用来校正失水山梨醇酯。表1中酯含量数据是采用扣除 $R = 2.8\text{min}$ 处峰面积后对其余峰面积归一化后的结果,可用来比较样品中单、双、多酯含量的高低。

由图2,图3和表1结果可知;实验室中合成的Span-80样品,其单酯含量接近或达到进口样品水平,试样中双酯含量较高,多酯含量较低;B厂样品中多酯含量高,单酯含量低;生产试验样品,酸价低、羟价较高,多酯含量低、双酯含量高;生产试验样品的单酯含量与A厂样品接近,但双酯含量较A厂的低,多酯含量较A厂的高;Span-85的3个产品的分析值接近,小试样品的三酯含量略低。

2.2.2 冷却速度对产物质量的影响 合成Span-80时酯化温度通常控制在 $210^\circ\text{C}$ ,酯化产物冷却速度会使产物的组成发生变化,表2中列出了一组数据。

表2 冷却速度不同时的产物组成

冷却方式	不同 $R$ 值(min) 下的峰面积积分(%)					
	2.35	2.83	3.63	4.80	5.46	> 8
迅速冷却	35.38	/	34.99	13.09	/	16.54
缓慢冷却	28.97	5.26	40.15	3.10	4.09	18.37

由表2可知,产物缓慢冷却,单酯峰面积的积分所占的比例较小,而多酯的较大。这同单

甘酯的合成一样,产物迅速冷却,可防止产物的歧化,提高产物中的单酯含量<sup>[6]</sup>。

实验中还发现,酯化催化剂、酯化时的升温速度、酯化温度、酯化时间均会影响到产物的组成。

Span-80样品采用 Waters 510 高效液相色谱仪, 10 $\mu$ m 反相 C-18 300  $\times$  4.6mm 不锈钢柱,将样品溶于光谱纯异丙醇(浓度约5%)中,流动相为异丙醇·水=85·15,进样量10 $\mu$ l/次,在 Waters 484 紫外检测器 220nm 处的检测结果见图4。

由图可见,产物的组成较为复杂。基于酯化产物的复杂性, HPLC 法测定 Span 类产物组成的研究仍在继续中。

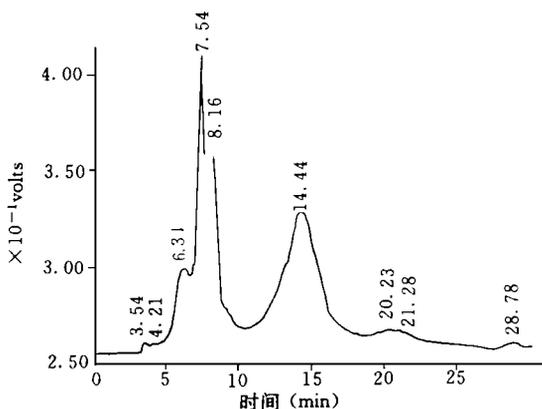


图4 进口 Span-80 谱图

### 3 结 论

TLC 和 HPLC 分析表明, Span-80 和 Span-85 的组成较为复杂。采用 HPLC 法可比较 Span-80 和 Span-85 产品中的单酯、双酯和多酯的含量。采用先醚化、后酯化的工艺并使酯化产物迅速冷却, Span-80 中的单酯含量较高。

#### 参 考 文 献

- 1 王建武等. 表面活性剂工业, 1992, (2): 20~24
- 2 谢银保等. 精细化工, 1994, (12): 8~12
- 3 倪永全等. 日用化学工业, 1996, (2): 1~4, 8
- 4 Sahasrabudhe M. R. JAOCS, 1969, 46(1): 8~12
- 5 Garti N. JAOCS, 1983, 60(6): 1151~1154
- 6 倪永全等. 无锡轻工大学学报, 1995, 14(2): 143~148

## Structural analyses of sorbitan mono-(tri-) oleate

Ni Yongquan Yu Min

Zhou Qinfen

(Dept. of chem. Eng, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036) (Shanghai Soap Factory, Shanghai, 200090)

**Abstract** The analyses of TLC and HPLC shows that the inner structures of Span 80, 85 are very complicated. The amount of mono-, di-, polyester of Span 80, 85 can be determined by HPLC technique. The result can be used to directed the product synthesis.

**Key-words** TLC; HPLC; glycerin ester; glycerin monooleate; sorbitan fatty acid ester  
(责任编辑: 秦和平)