

文章编号 :1009-038X(2000)03-0273-03

聚甘油的折光率与聚合度*

王 彬 , 倪永全

(无锡轻工大学化学与材料工程学院,江苏无锡 214036)

摘 要 :聚甘油折光率在 20 ℃ ~ 70 ℃ 间的温度校正系数为 0.00026/℃. 聚合甘油的羟值(Y)与折光率间的关系式为 $Y = 52480 - 34330 \times n_D^{20}$.

关键词 :聚甘油 ;羟值 ;折光率 ;聚合度

中图分类号 :TQ649.3

文献标识码 :A

Refractive Index and Polymorization Degree of the Polyglycerols

WANG Bin , NI Yong-quan

(School of chemical and material Engineering , Wuxi University of Light Industry , Wuxi 214036)

Abstract : From 20 ℃ to 70 ℃ , the correction of refractive index to temperature for the polyglycerols is 0.00026/℃ . The relative equation for polymorization degree to the refractive index is $Y = 52480 - 34330 \times n_D^{20}$.

Key words : polyglycerol ; hydroxyl value ; refractive index ; polymorization degree

聚甘油脂肪酸酯(PGFE)可广泛地应用于食品、医药、化工、纺织等行业. PGFE 的合成方法有聚甘油与脂肪酸的直接酯化法、聚甘油与油脂的酯交换法及聚甘油与脂肪酸的脂肪酶合成法^[1]. 聚甘油中含有很多亲水性羟基,可以此为原料合成得到从亲水性到亲油性的一系列 PGFE 产品. PGFE 的质量在很大程度上决定于聚甘油的质量. 聚甘油可由甘油、缩水甘油、表氯醇等化合物在碱性或酸性条件下催化缩合而成^[2]. 合成聚甘油时采用碱性催化剂,反应温度较高,反应时间短,制得的聚甘油色泽深、气味重;以酸为催化剂,反应温度低,反应时间短,所得聚甘油质量亦差;以盐为催化剂,反应温度较高,反应时间长,所得聚甘油颜色较浅. 作者筛选出了催化剂 K,用它合成聚甘油,反应时间并不长,但色泽较浅,三聚甘油的 G 值为 1.

聚甘油是由甘油及 2,3,...,n 个甘油分子脱水而得到的具有一定相对分子质量分布的混合物.

聚甘油的聚合度是聚合度为 1 的甘油和聚合度为 2,3,...,n 的甘油缩合物与其含量乘积的加和值,即平均聚合度. 聚甘油的(平均)聚合度一般可通过测定羟值确定. 但测定羟值较费时,而聚甘油的羟值与折光率有一定的对应关系,因此测定聚甘油的折光率后便可按二者间的关系式计算出聚甘油的羟值,按下式便可计算出聚甘油的(平均)聚合度^[3]:

$$n = \frac{56110 \times 2 - 18 \times Y}{74 \times Y - 56110} \quad (1)$$

式中:n—聚合度;Y—羟值

实验中发现不能以文献[4]中的关系式 $Y = 59788 - 39311 \times n_D^{20}$ 来控制产物的聚合度,于是测

* 收稿日期:1999-10-27;修订日期:2000-03-13.

作者简介:王彬(1975年11月生),女,山东莱阳人,工学硕士.

定了一系列自制聚甘油的羟值和折光率,重新建立了羟值、折光率的回归直线方程,并得到了折光率与聚合度间的关系曲线。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

阿贝折光仪 ;501 型超级恒温器 ;SHZ—3 型循环水真空泵 ;电热恒温式水浴锅 ;甘油(工业优级); 催化剂 K ;氢氧化钾(优级纯);吡啶、醋酸酐、正丁醇、氢氧化钠、95%乙醇(均为分析纯);1.5 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液 ;1%酚酞指示剂。

1.2 聚合甘油的制备

在四口瓶中加入一定量的甘油和催化剂,加热,搅拌,通入 N₂,调节真空度至一定数值,将反应温度维持在一定值,至 n_D^{20} 达到一定数值后停止反应。

1.3 聚甘油的分析

羟值的测定参照 GB 13481~13482-92。

2 结果与讨论

2.1 聚甘油与甘油的温度校正曲线

甘油聚合度增加,其粘度增大。室温下由于聚甘油的粘度较大,在折光仪上的分布不易均匀。而高温下,其粘度较低,在折光仪玻璃板上涂布均匀,折光率测定较为准确。为此,测定了一系列自制聚甘油及甘油在不同温度下的折光率,其数值列于表 1 和图 1。

表 1 聚甘油在不同温度下的折光率

Tab.1 The refractive index of the polyglycerol at different temperature

temperature		n_D^{20}					
聚甘油的 聚合度(n)	温 度/℃						
	21	31	41	51	61	71	
5.07	1.4990	1.4966	1.4940	1.4916	1.4891	1.4867	
3.69	1.4964	1.4940	1.4917	1.4894	1.4870	1.4844	
2.70	1.4934	1.4911	1.4884	1.4860	1.4836	1.4812	
2.63	1.4921	1.4897	1.4874	1.4843	1.4818	1.4794	
1.87	1.4879	1.4853	1.4828	1.4800	1.4776	1.4751	

注 :系列折光率的测定方法 :先测得高温下的折光率,然后通入冷却水逐渐测得低温下的折光率。

由图 1 知 :甘油、聚甘油的折光率与温度间呈线性关系,温度越高,折光率越小,且各不同聚合度聚甘油的关系曲线斜率基本相同。在 20~70℃ 范围内聚甘油的折光率温度校正系数及换算公式为 :

万方数据

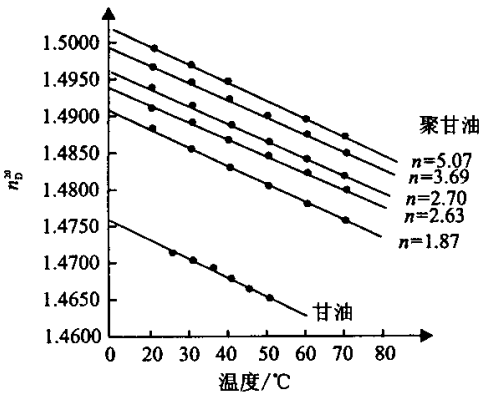


图 1 聚甘油、甘油的折光率-温度关系图

Fig.1 The corresponding figure of the refractive index to the temperature for the glycerol and polyglycerol

$$k_1 = \frac{1.4990 - 1.4900}{20 - 55} = -0.00026$$

$$n_D^{20} = n_D^t + 0.00026(t - 20) \tag{2}$$

甘油的温度校正系数及换算公式为 :

$$k_2 = \frac{1.4713 - 1.467}{26 - 41} = -0.00027$$

$$n_D^{20} = n_D^t + 0.00027(t - 20) \tag{3}$$

比较 k_1, k_2 发现,两值很接近,因而甘油在聚甘油中含量的高低对聚合度的测定影响不大,故不同聚合度的聚甘油在不同温度下的换算公式可采用方程式(2)。测定高温下聚甘油的折光率,由式(2)即可得到 n_D^{20} 值。

2.2 折光率与羟值的关系

分别测定了一系列样品的羟值与折光率,结果列于表 2 图 2。

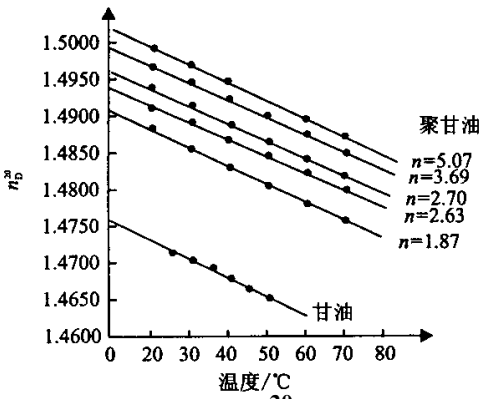


图 2 聚甘油的折光率(n_D^{20})与羟值对应关系图

Fig.2 The corresponding figure of the refractive index(n_D^{20}) to the hydroxyl value for the polyglycerol

表 2 聚甘油折光率(n_D^{20})与羟值对应关系表

Tab.2 The corresponding table of the refractive index (n_D^{20}) to the hydroxy valne for the polyglycol

序号	折光率 X	羟值 Y	序号	折光率 X	羟值 Y
1	1.4891	1341.08	13	1.5001	979.37
2	1.4909	1310.11	14	1.4964	1119.50
3	1.4923	1243.74	15	1.4951	1166.84
4	1.4925	1261.54	16	1.4873	1415.16
5	1.4927	1237.21	17	1.4958	1129.19
6	1.4887	1383.84	18	1.4891	1358.50
7	1.4913	1288.99	19	1.4993	1002.36
8	1.4933	1223.55	20	1.5030	8885.10
9	1.4963	1115.20	21	1.4923	1221.16
10	1.4973	1071.26	22	1.4937	1169.50
11	1.4958	1121.99	23	1.4972	1098.83
12	1.4961	1126.26	24	1.4921	1234.41

由图 2 可看出,本实验测定得到的直线 I 与文献 4 的直线 II 偏离较大,文献 5 中的值落在本实验所得直线旁.本实验中将聚甘油中游离的甘油脱除后,其值也落在直线 I 附近.直线 I 的回归方程为 $Y=52480-34\,330\times$ 即 $Y=52480-34330\times n_D^{20}$ 相关系数 $\gamma=0.9962$ 取显著水平 $\alpha=1\%$,查相关系数表,得 $\gamma_{\min}=0.5150<0.9962$,故线性关系显著.这表明采用直线 I 可用来控制产品的合成.由折光率与羟值间的关系式可得到产物的羟值,再由羟值通过公式(1)便可得到聚甘油的聚合度,折光率与聚合度的关系见图 3.

参考文献

[1]山下政续,名坂基.聚甘油脂肪酸酯的开发和工业化

[2]松下和男 盐山浩.聚甘油脂肪酸酯的现状[J].油化学,1986,33(2):1~9

[3]MATSUSHITA KAZUO. Polyglycerin compositions and their manufactur[P].日本专利:JP 90172938,1990.

[4]洪有声,陆盛有.用折射法测定聚甘油羟值[J].化学世界,1991,32(9):408~410

[5]JAKOBSON GERALD S. Diglycerin und hohere Oligomere des Glycerins als Synthesebaustein[J]. Fette Seifen Anstrichmittel, 1986,88(3):101~106

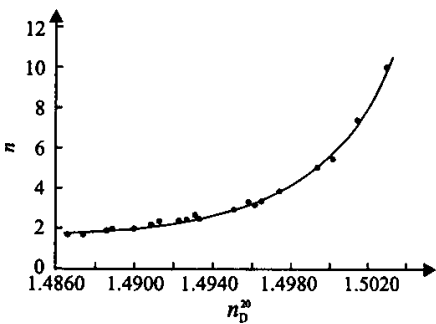


图 3 聚甘油的聚合度与折光率(n_D^{20})的对应关系图

Fig.3 The corresponding figure of the polymerization to the refractive index for the polyglycerol

由图 3 可知,测得样品的折光率后,便可由图 3 确定产物的聚合度.

3 结 论

- 1)在 20~70 ℃ 范围内,聚甘油折光率的温度校正系数为 0.00026/℃,校正公式为 $n_D^{20}=n_D^t+0.00026(t-20)$.
- 2)聚甘油折光率与羟值的回归直线方程为 $Y=52480-34330\times n_D^{20}$,它比文献[4]中的更切合实际,可供合成参考.
- 3)建立了聚甘油的聚合度与折光率(n_D^{20})的关系曲线,由折光率(n_D^{20})查阅曲线即可确定聚甘油的聚合度.

(责任编辑 朱 明)