

文章编号:1007-6492(1999)02-0077-03

## 新型表面活性剂烷基多苷制备方法研究进展

马 烽<sup>1</sup>, 王 芬<sup>1</sup>, 刘先桥<sup>1</sup>, 刘诗飞<sup>1</sup>, 黄健平<sup>2</sup>

(郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南省化工研究所, 河南 郑州 450052)

**摘 要:** 烷基多苷是新一代非离子表面活性剂, 它与其他表面活性剂配伍性好, 对皮肤刺激性低, 生物降解性好, 毒性低. 自 80 年代以来, 烷基多苷的生产工艺研究一直倍受关注. 介绍了烷基多苷的主要合成方法, 分析其后处理工艺, 展望其发展趋势, 并重点阐述以淀粉为主要原料在酸性催化剂存在下合成烷基多苷方法的研究进展.

**关键词:** 烷基多苷; 制备; 淀粉; 催化剂

**中图分类号:** TQ 423.2 **文献标识码:** A

烷基多苷(简称 APG), 是 80 年代末 90 年代初由来源于植物再生资源的淀粉、油脂及其衍生物葡萄糖和脂肪醇合成的新一代温和性“绿色”表面活性剂, 是继 LAS, AES, AEO 之后真正称得上“世界级”表面活性剂的唯一品种<sup>[1]</sup>.

从 60 年代开始, 国外一些公司就已经致力于烷基多苷工业化合成的研究, 80 年代后期, Rohm and Hass 公司及 Horizon 化工公司开始了烷基多苷的工业化生产, 1992 年 Henkel 公司建成了第一套年产烷基多苷 2.5 万吨的生产装置. 目前主要有美国、德国、日本等国家生产烷基多苷, 我国也开始建立了一些小规模生产烷基多苷的工厂. 烷基多苷不仅具有表面活性高、起泡能力强、去污性能优良、配伍性极好的优点, 而且具有无毒、无刺激性、保湿性、增溶性、易生物降解性等特征, 因而在日化、生化、食品加工领域具有广泛的用途, 被誉为新一代世界级表面活性剂<sup>[1]</sup>.

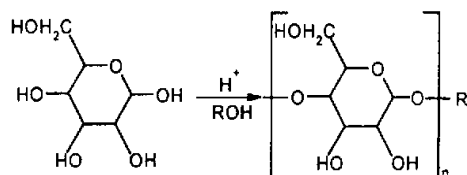
### 1 合成烷基多苷的主要方法

烷基多苷是由糖的半缩醛羟基与醇羟基在有机催化剂的条件下脱去一个水分子而得到, 多为烷基单苷、烷基二苷、烷基三苷等的混合物. 目前工业上合成烷基多苷主要有以下几种方法.

#### 1.1 一步法<sup>[2]</sup>

该法是采用脂肪醇和葡萄糖在酸的催化作用下, 直接生成所需碳链的烷基多苷, 因而也称为直

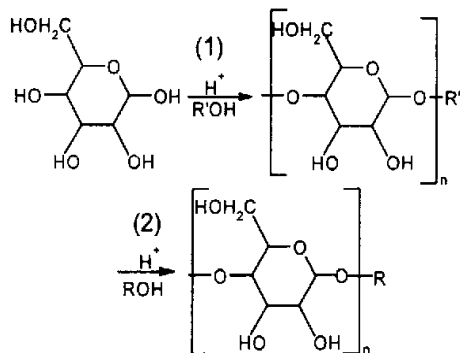
接法, 其反应简式如下:



R 为 C<sub>8</sub> 以上的烷基

#### 1.2 二步法<sup>[2]</sup>

该法也称转糖苷法, 是采用低碳脂肪醇和葡萄糖在酸的催化作用下, 先生成低碳链的烷基多苷, 然后该产物继续与高碳链的脂肪醇进行取代反应生成高碳链的烷基多苷. 其反应式如下:



R' 为 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 的烷基, R 为 C<sub>8</sub> 以上的烷基

收稿日期:1999-01-02; 修订日期:1999-03-19

基金项目:河南省科技攻关项目(981090301)

作者简介:马 烽(1967-), 男, 河南省光山县人, 郑州工业大学硕士研究生.

反应步骤(1)与一步法基本相同,只是一步法采用的一般是  $C_8$  以上的高碳醇,而二步法采用的是低碳醇,多数为丁醇.反应步骤(1)属于非均相反应,步骤(2)为均相反应.一步法和二步法是目前工业生产中普遍采用的方法.除以上 2 种方法外,合成烷基多苷的方法还有保护基团法、酶催化法、原酯法等.

## 2 淀粉为主要原料合成烷基多苷的研究

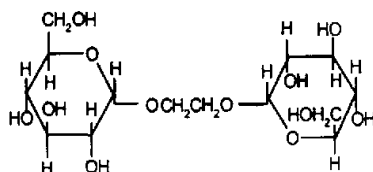
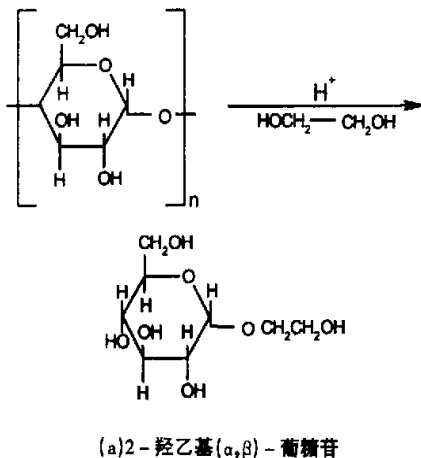
美国 70 年代末期推出淀粉糖苷化合成表面活性剂商品,并将其作为乳化剂,性能优良.由于石油资源日近枯竭,迫使人们去寻找表面活性剂的新原料,淀粉无疑是廉价、可再生的化工原料资源.更为重要的是,这类由淀粉而得到的表面活性剂结构中含有葡萄糖单元,从而具有易生物降解的特点.目前,我国已经实现了直接法和间接法合成烷基多苷的小型化工业生产,但使用的主要原料是葡萄糖.至今还未见有淀粉糖苷类表面活性剂问世.

近年来,采用以淀粉为原料制备烷基多苷新工艺研究已为广大科技工作者所重视,此工艺旨在开发一类性能优良,原料易得且价格低廉、无毒、易生物降解的新型非离子表面活性剂.

### 2.1 由淀粉合成低碳链烷基多苷<sup>[3,4,5]</sup>

淀粉与低碳醇反应可制得低碳链烷基多苷,其中与多元醇反应,制得的多元醇烷基多苷可进一步与脂肪醇或脂肪酸反应,制得各种酯类或醚类的非离子表面活性剂.

淀粉与多元醇反应,可制得多元醇烷基多苷,反应简式如下(以与乙二醇反应为例):



(b) 乙烯基二( $\alpha$ -D-葡萄糖苷)

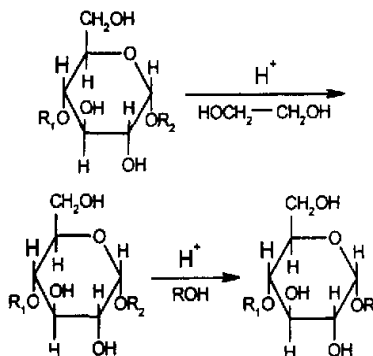
为增加产品的水溶性,调节最终葡萄糖苷酯类或醚类的 HLB 值,提高烷基多苷的反应活性,常使烷基多苷与环氧乙烷或环氧丙烷反应生成不同链长的聚氧乙烯或聚氧丙烯葡萄糖苷.

### 2.2 由淀粉合成高碳链烷基多苷

淀粉是多个葡萄糖单元( $C_6H_{10}O_5$ )由  $\alpha$ -1,6 糖甙和  $\alpha$ -1,4 糖甙键连接成大分子( $C_6H_{10}O_5$ ),在酸、热等因素作用下,可降解为多糖和葡萄糖,葡萄糖单元上有 3 个活性羟基,可以和脂肪醇发生苷化反应.

由于选用淀粉为原料,淀粉在酸性条件下水解成葡萄糖,而葡萄糖与高碳醇在反应温度下不相溶,因而采用酯交换法.在反应体系中先引进低碳醇,就可大大增加二者的相溶性,使反应能较快进行,而且使烷基多苷的收率提高.又因低碳醇与糖反应的速率常数远远大于长链醇与糖反应的速率常数,所以合成烷基多苷的较理想工艺为在酸催化剂作用下及适宜工艺条件,淀粉与混合醇反应,实现淀粉的降解,同时进一步完成转糖苷化.

反应原理(以低碳醇乙二醇为例):



$R = C_{12}H_{25}$  或  $C_{16}H_{33} \sim C_{18}H_{37}$

郑州工业大学精细化工研究所研究了由葡萄糖直接法合成烷基多苷工艺及其溶解反应动力学.在此研究基础上,又新开发了由淀粉和混合醇一步完成转糖苷化合成烷基多苷新工艺,此工艺采用将低碳醇、高碳醇混合与淀粉反应,控制适宜的醇糖比,以酸性阴离子表面活性剂作催化剂,并

加入自制的助催化剂,反应过程中通过蒸馏不断将低碳醇抽出,从而成功地合成出了一种色泽与气味均良好的烷基多苷产品。

### 2.3 合成烷基多苷的催化剂<sup>[6,7]</sup>

合成烷基多苷的反应,一般用酸性物质作催化剂,包括无机酸、有机酸、Lewis 酸、酸性树脂等。无机酸如盐酸、氢氟酸、硫酸等强酸;有机酸为膦酸或磺酸的烷基、芳基、杂环衍生物,如对甲苯膦酸;Lewis 酸如  $\text{BF}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$  等。

酸性树脂也可用作催化剂,这些树脂一般含有磺酸或膦基团,树脂的使用可克服强酸性物质对设备的腐蚀性<sup>[8]</sup>。

具有乳化性能的酸性催化剂,有助于糖苷化<sup>[9]</sup>,例如阴离子表面活性剂烷基硫酸、烷基苯磺酸和烷基磺酸等。Vander Burgh 等人<sup>[10]</sup>在合成高碳链烷基多苷时,向反应体系中加入少量烷基单苷,可以促进低碳醇糖苷更有效地与高级醇进行醇交换,提高产率。

### 3 结束语

作为一种新型的表面活性剂,烷基多苷已日益受到重视。由于烷基多苷易于生物降解,并与皮肤相容,且在功能特性上,表现出诸如稳定性好,泡沫高稳定性,与其它洗涤剂的增效作用,与其它表面活性剂的增稠作用,以及完善工业净洗剂的配方等独特性质,因此较理想地满足了表面活性

剂发展趋势的要求,将作为新的世界级的表面活性剂取代传统产品,并对表面活性剂工业发展产生巨大的推动作用。

### 参考文献

- [1] 宋启煌. 精细化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 73-74.
- [2] 张利鲜. 新型表面活性剂——烷基糖苷[J]. 湖南化工, 1994(1): 20.
- [3] MACCURREY E. Manufacture of alkyl polyglucosides using partially sulfated fatty alcohol catalysts[P]. US Patent: 5478930, 1995-12-26.
- [4] YU Guang-yuan, YANG Jing-zong, ZENG Qing-lin. Preparation and application of alkyl glucosides[J]. Hua Xue Yu Nian He, 1994(1): 46-52.
- [5] 于光远, 杨锦宗. 烷基糖苷的合成技术进展[J]. 杭州化工, 1995, 26(2): 23-25.
- [6] BORSOTTI G. Process for preparing alkyl polyglucosides[P]. EP Patent: 05700561, 1993-11-18.
- [7] 赵德丰, 杨锦宗. 新型淀粉乳化剂的研究[J]. 精细化工, 1992, 5(9): 10-12.
- [8] KOKAI K. Preparation of alkyl glucosides[P]. JP Patent: 04295490, 1992-10-20.
- [9] BERGFELD M J. Preparation of alkyl glycosides using perfluoroalkanesulfonic acid catalysis[P]. EP Patent: 615973, 1994-09-21.
- [10] VANDER B, LENARD F. Preparation of a fatty glycoside mixture[P]. EP Patent: 092 355A1, 1983-10-04.

### Progress of Research on the Preparation of Alkyl polyglucosides

MA Feng<sup>1</sup>, WANG Fen<sup>1</sup>, LIU Xian-qiao<sup>1</sup>, LIU Shi-fei<sup>1</sup>, HUANG Jian-ping<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Henan Institute of Chemical Technology, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** Alkyl polyglucosides belong to the group of nonionic surfactants. The advantages of APG are: synergistic effects with other surfactants giving the possibility of reduction of surfactants; low skin-irritation; favourable ecotox data. Since 1980s, the study on production has been paid attention to all the time. The paper introduces main methods of preparation of alkyl polyglucosides, reviews methods of aftertreatment, forecasts further developments of methods of preparation, and especially expounds research progress in the preparation of alkyl polyglucosides from starch in the presence of acidic catalysts.

**Key words:** polyglucosides; preparation; starch; catalyst