

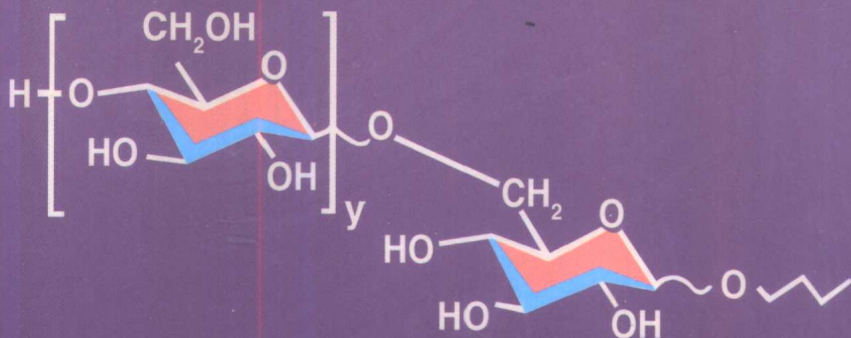
烷基多苷及 衍生物

王军 编著 张高勇 审

WANGJUN BIANZHU

ZHANGGAOYONG SHEN

WANJIDUOGAN JI YANSHENGWU



中国轻工业出版社 ZHONGGUO QINGGONGYE CHUBANSHE

烷基多苷及衍生物

王 军 编著 张高勇 审



中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

烷基多苷及衍生物 / 王军编著. — 北京: 中国轻工业出版社,
2001.1

ISBN 7-5019-2968-8

I. 烷... II. 王... III. 表面活性剂 IV. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第47938 号

责任编辑: 李颖 劳国强 责任终审: 劳国强 封面设计: 张歌明
版式设计: 智苏亚 责任校对: 燕杰 责任监印: 崔科

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010-65241695

印 刷: 北京市卫顺印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2001年1月第1版 2001年1月第1次印刷

开 本: 850 × 1168 1/32 印张: 6.875

字 数: 175千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-2968-8 /TQ · 227 定价: 20.00 元

· 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 ·

序

表面活性剂是一类极易富集于界面，从而改变界面性质，对界面过程产生影响的物质。肥皂是人们最早认识的表面活性剂，且至今表面活性剂仍是洗涤剂的主要活性成分。因此，可以说洗涤剂的发展孕育了表面活性剂，而随着技术进步表面活性剂的发展反过来又促进了洗涤剂工业的发展，并带动了相关行业的发展。随着表面活性剂的发展和整个工业水平的提高，表面活性剂已从日常生活中的家用洗涤剂与个人保护用品，进入了国民经济各个领域和国家支柱产业，如能源工业、新型材料、环境工程、冶金、机械、电子、农业等各个领域，它是一种负载“功能”型化工材料，有效地改进相关行业工艺、提高效率、改善产品质量、节约能源和改善环境，起着被誉为“工业味精”的功能助剂的作用。因此，表面活性剂不仅是洗涤剂工业的重要原料，而且是国家支柱产业的主要功能助剂，与工农业生产息息相关。

表面活性剂工业在国外是化学工业中发展较为迅速的知识密集性行业之一。1996年世界表面活性剂用量除了皂用外，约900万t以上，预计2000年世界表面活性剂总需求为1080万t，2005年将达1250万t。就表面活性剂的应用领域而言，一般发达国家工业用的比例大约为55%（其中工业清洗约占1/4以上），家庭洗涤用品占29%，个人保护用品占16%。

从表面活性剂的发展趋势看，表面活性剂的研究和生产向绿

色化学方向发展。突出表现为三个方面:

(1) 产品的绿色化。主要体现在最大限度地降低有害物质含量,对人体刺激性低,生物降解性能好。例如要求咪唑啉、甜菜碱中氯乙酸钠含量降到 $< 10\text{mg/kg}$, AES中的二噁烷含量 $< 30\text{mg/kg}$, AOS中磺内酯含量 $< 10\text{mg/kg}$, 并逐步限制和淘汰难生物降解的产品等。

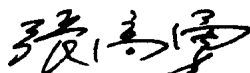
(2) 反应过程绿色化。主要体现在提高反应选择性,采用“绿色”催化剂和溶剂,采用“原子经济”反应等。如脂肪胺的生产由酸法向醇法转移,而醇法的反应方式又由釜式间歇法向喷射环路、向固定床连续化过渡。

(3) 在产品与反应过程绿色化的同时,进一步利用可再生资源,开发原料绿色化的工艺。如国外在20世纪80年代产业化的烷基多苷(APG)、葡萄糖酰胺(MGPA)等。

随着环境保护意识日益加强,产品的生物降解性和与环境的相容性成为产品开发的首先考虑条件。作为以天然可再生资源为原料生产的烷基多苷,完全符合上述表面活性剂绿色化学的发展趋势,是一个性能优良的“绿色”表面活性剂。国内经过10年的研究和宣传,日化行业的许多同仁已认识到了烷基多苷的优点和特点。一些研究所和企业对烷基多苷的合成和应用做了相当多的工作,使得烷基多苷有望成为21世纪中国表面活性剂发展最快的品种之一。

本书对烷基多苷及衍生物的合成、分析、性能及应用进行了比较全面的介绍,将有助日化行业的同仁对烷基多苷深入地了解,也将促进烷基多苷在国内的发展。

中国工程院院士



2000/8/15

目 录

第一章 烷基多苷发展简述·····	1
参考文献·····	6
第二章 烷基多苷合成技术·····	7
2.1 烷基多苷的合成化学·····	7
2.2 烷基多苷的合成工艺·····	10
2.2.1 两步法·····	10
2.2.2 直接法·····	15
2.2.3 催化剂·····	19
2.2.4 催化剂中和试剂的选择·····	22
2.3 烷基多苷的精制·····	23
2.3.1 水溶性烷基多苷·····	23
2.3.2 水不溶性烷基多苷·····	26
参考文献·····	27
第三章 烷基多苷衍生物的合成·····	29
3.1 阴离子型烷基多苷衍生物·····	31
3.1.1 烷基多苷硫酸酯·····	31
3.1.2 烷基多苷磺基琥珀酸酯二钠盐·····	32
3.1.3 烷基多苷柠檬酸酯二钠盐·····	37
3.1.4 烷基多苷酒石酸酯二钠盐·····	38

3.1.5 烷基多苷磷酸酯·····	40
3.1.6 羧甲基化烷基多苷·····	42
3.2 非离子型烷基多苷衍生物·····	43
3.2.1 烷基多苷乙氧基化物·····	44
3.2.2 烷基多苷甘油醚·····	45
3.2.3 烷基多苷碳酸酯·····	49
3.2.4 烷基多苷丁基醚·····	52
3.2.5 烷基醚多苷·····	53
3.3 阳离子型烷基多苷衍生物·····	54
参考文献·····	55
第四章 烷基多苷及衍生物的分析·····	57
4.1 气相色谱法分析烷基多苷·····	57
4.1.1 烷基多苷组成分析·····	57
4.1.2 产品中游离脂肪醇的测定·····	60
4.1.3 产品中烷基链长的测定·····	61
4.1.4 残留葡萄糖含量的分析·····	61
4.2 高效液相色谱法分析烷基多苷·····	62
4.2.1 烷基多苷的组成分析·····	62
4.2.2 残留脂肪醇的分析·····	65
4.2.3 烷基多苷中多苷含量的分析·····	65
4.2.4 烷基单苷马来酸酯的分析·····	66
4.3 薄层色谱法分析烷基多苷·····	67
4.3.1 正相TLC分析烷基多苷的组成·····	67
4.3.2 正相TLC分析配方产品中的烷基多苷·····	69
4.3.3 反相TLC分析烷基多苷的烷基链长度·····	70
4.4 溶剂萃取法分析烷基多苷中的多糖含量·····	71
4.5 气相色谱-质谱仪分析烷基多苷衍生物·····	72

4.6 毛细超临界流体色谱分析烷基多苷组成·····	72
4.7 酶催化法分析烷基多苷的含量·····	73
4.8 蒽酮比色法分析烷基多苷含量·····	74
参考文献·····	74
第五章 烷基多苷的物化性能·····	76
5.1 物理性状·····	76
5.2 表面张力和临界胶束浓度·····	79
5.2.1 表面张力·····	79
5.2.2 临界胶束浓度·····	83
5.3 油/水界面张力·····	85
5.4 相行为·····	90
5.5 流变性质·····	98
5.6 泡沫·····	100
5.7 润湿力·····	103
5.8 微乳相·····	104
5.9 固体表面的吸附·····	109
5.10 HLB值·····	113
5.11 抗菌活性·····	114
参考文献·····	115
第六章 烷基多苷与其他表面活性剂的复配性能·····	118
6.1 临界胶束浓度和表面性质·····	118
6.1.1 烷基多苷/阴离子表面活性剂体系·····	118
6.1.2 烷基多苷/阳离子表面活性剂体系·····	120
6.1.3 烷基多苷/两性表面活性剂体系·····	122
6.2 润湿力和接触角·····	122
6.2.1 烷基多苷/阴离子表面活性剂体系·····	122
6.2.2 烷基多苷/阳离子表面活性剂体系·····	123

6.2.3 烷基多苷/两性表面活性剂体系·····	124
6.2.4 烷基多苷/非离子表面活性剂体系·····	125
6.3 发泡力·····	125
6.3.1 烷基多苷/阴离子表面活性剂体系·····	125
6.3.2 烷基多苷/两性表面活性剂体系·····	126
6.3.3 烷基多苷/阳离子表面活性剂体系·····	127
6.4 去污力·····	127
6.5 粘度·····	129
6.5.1 增加粘度·····	129
6.5.2 降低粘度·····	132
6.6 乳化力·····	133
6.7 皮肤温和性·····	135
6.8 烷基多苷与其他表面活性剂复配专利保护情况·····	137
参考文献·····	139
第七章 烷基多苷的安全性和环境相容性·····	141
7.1 烷基多苷的毒性·····	141
7.1.1 口服毒性·····	141
7.1.2 皮肤吸收毒性·····	142
7.2 对动物皮肤刺激性·····	143
7.2.1 体外试验·····	143
7.2.2 体内试验·····	143
7.3 眼睛刺激性·····	145
7.3.1 体外试验·····	145
7.3.2 体内兔眼刺激性·····	145
7.4 皮肤敏感性·····	146
7.5 烷基多苷的诱变性·····	147
7.5.1 基因变种·····	147

7.5.2 染色体变种·····	147
7.6 毒性动力学和新陈代谢·····	148
7.7 亚慢性毒性·····	148
7.8 对人体皮肤的刺激性·····	149
7.8.1 敞开式表皮涂敷·····	149
7.8.2 遮闭式表皮涂敷·····	149
7.9 生物降解性·····	152
7.9.1 生物降解性定义·····	152
7.9.2 喜氧生物降解性·····	154
7.9.3 在废水处理厂模拟试验中的生物降解性·····	156
7.9.4 厌氧生物降解性·····	156
7.10 生态学评价·····	156
7.10.1 急性水生物毒性·····	157
7.10.2 慢性水生物毒性·····	157
7.10.3 陆栖生物毒性·····	158
7.11 环境危害分析·····	158
7.12 烷基多苷的生命周期分析·····	160
7.12.1 烷基多苷生命周期研究考虑的范围·····	160
7.12.2 烷基多苷生产消耗·····	161
7.12.3 污染物排放量·····	162
7.12.4 与其他表面活性剂生命周期分析的比较·····	165
参考文献·····	166
第八章 烷基多苷在日化产品中的应用·····	168
8.1 烷基多苷在香波中的应用·····	168
8.2 烷基多苷在皮肤清洗产品中的应用·····	172
8.3 烷基多苷在餐具洗涤剂中的应用·····	174
8.4 烷基多苷在洗衣剂中的应用·····	178

8.4.1 液体洗涤剂·····	178
8.4.2 粉状洗涤剂·····	181
8.5 烷基多苷在硬表面清洗剂中的应用·····	182
8.5.1 通用清洗剂·····	184
8.5.2 卫生间清洗剂·····	185
8.5.3 窗户玻璃清洗剂·····	186
8.5.4 其他·····	187
参考文献·····	187
第九章 烷基多苷在工农业中的应用·····	189
9.1 烷基多苷在工业中的应用·····	189
9.1.1 食品工业用助剂和清洗剂·····	189
9.1.2 造纸工业用助剂和清洗剂·····	190
9.1.3 纤维和纺织工业·····	190
9.1.4 塑料工业添加剂·····	190
9.1.5 其他工业·····	191
9.2 烷基多苷在农业用化学品中的应用·····	191
参考文献·····	195
第十章 烷基多苷国内外生产情况简介·····	196
10.1 烷基多苷国外生产情况简介·····	196
10.1.1 德国Henkel公司·····	196
10.1.2 法国SEPPIC公司·····	199
10.1.3 德国BASF公司·····	200
10.1.4 意大利Cesalpinia Chemicals公司·····	200
10.1.5 其他公司·····	201
10.2 烷基多苷国内生产情况简介·····	202
10.2.1 中国日用化学工业研究所·····	202
10.2.2 金陵石化研究院·····	203

10.2.3	广宁中南精细化工厂·····	203
10.2.4	湖北美华化工股份有限公司·····	204
10.2.5	河南开普化工股份有限公司·····	204
10.2.6	河南群益精细化工有限公司·····	205
10.2.7	深圳市嘉彩精细化工有限公司·····	205
10.2.8	长春康博精细化工有限公司·····	206
10.2.9	其他公司·····	206

第一章

烷基多苷发展简述

烷基多苷是由葡萄糖的半缩醛羟基和脂肪醇羟基，在酸的催化下失去一分子水而得到的产物。由于该产物并非一个单纯化合物，而是糖聚合度不同的烷基糖苷，如烷基单苷、烷基二苷、烷基三苷和烷基多苷的混合物（图 1-1），一般称之为烷基多苷（Alkyl Polyglycosides，缩写为 APG）或烷基多甙。

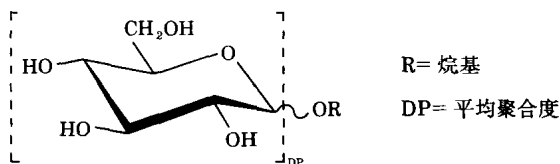


图 1-1 烷基多苷的结构式

虽然早在 1893 年，德国的 Emil Fischer 就报道了甲基糖苷的制备技术^[1]，但直到 40 多年后人们才认识到长链烷基多苷具有表面活性，递交了烷基多苷在洗涤剂中应用的第一份专利申请^[2]。由于烷基多苷的合成比甲基糖苷要困难，而且经济上可行的工业性开发亦需要漫长的历程。因此，又过了 40~50 年，一些公司的研究小组才把他们的注意力重新放在烷基多苷上。

第一个认识到烷基多苷潜力的是美国 P&G 公司。在 20 世纪 80 年代初期，该公司在几个月内申请了约 30 个专利，并获得了

数个基本专利。几乎在同时，德国 Henkel 公司开始了烷基多苷研究。从 1984—1988 年，Henkel 公司每年约申请 10 个有关烷基多苷工艺的专利。在优化了生产工艺和决定建立生产厂后，Henkel 公司的专利申请数扩大，现在每个月为 5~10 个专利。在 Henkel 公司研究烷基多苷的同时，日本花王公司也把注意力转向这类表面活性剂，到目前为止也已申请了约 200 份专利。可是，这些专利只有一部分在日本以外进行了申请，在欧洲申请的约 25 个专利中，也有数个基本专利，特别是烷基多苷在化妆品领域中的应用。Huls AG 公司和 SEPPIC 公司在接近 80 年代末时也开始积极地申请专利（见图 1-2）。Huls 公司是一个潜在的供应商，而 SEPPIC 公司到目前为止，在市场上只是一个名副其实的烷基多苷辅助供应商。因而，它们被接受的专利申请很少，并且一般局限于它们的保护范围。

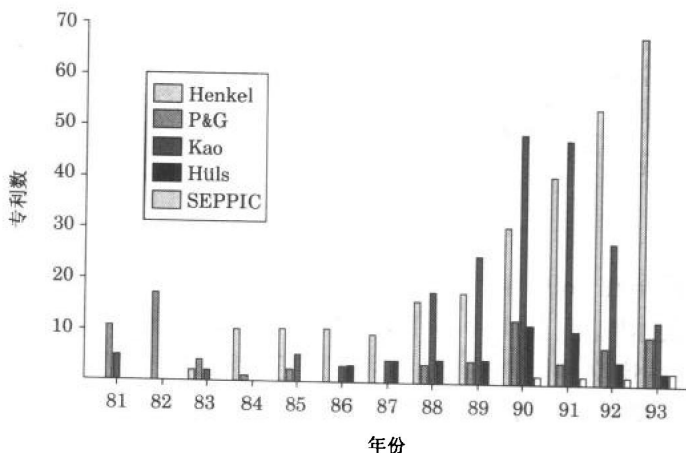


图 1-2 烷基多苷领域的主要专利申请者 and 专利申请数

从 19 世纪末，Emil Fischer 报道了甲基葡糖苷的性质到现在，已发表了 2000 多份有关烷基多苷生产、性质和应用的文献

和专利。图 1-3 描述了自从 1980 年以来有关烷基多苷文献和专利的发表情况^[3]。

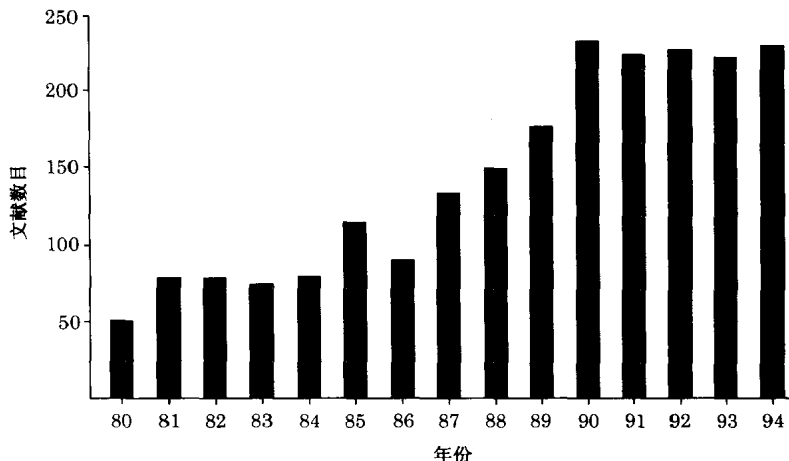


图 1-3 从 1980 年以来有关烷基多苷的文献发表数目

1980 年以前每年发表的文献和专利不足 50 份，而现在几乎是那时数量的四倍。在表面活性剂化学中，很少有其他表面活性剂像烷基多苷一样引起人们如此大的兴趣，现在可以预见到今后的文献和专利发表数目不会减少。

在 20 世纪 70 年代后期，Rohm & Haas 公司首先使 C_{8-10} APG 工业化，产品投放市场。随后是 BASF 公司，再后来是 SEPPIC 公司也将同类产品商品化。可是，由于这种短碳链烷基多苷作为表面活性剂时有一定的局限性。加上产品的色泽比较差，使得这种产品的应用限制在某些工业和公共设施清洗等狭小的范围里。在后来的两三年里，这种短碳链产品的质量得到了改善，从而包括 BASF、SEPPIC、Akzo Nobel、ICI 和 Henkel 公司在内的一些公司，现在生产和供应这种新型的 C_{8-10} APG 产品。

在 80 年代初期，国际上几个大的公司开始研究开发长链

($C_{12\sim 14}$)烷基多苷,以便向化妆品和洗涤剂工业提供新的表面活性剂。这些公司包括,位于德国杜赛尔多夫的 Henkel KGaA 公司和位于美国伊利若斯州的 A.E.Staley 制造公司的分部 Horizon。

随后 Henkel KGaA 公司利用 Horizon 取得的技术诀窍和自己的研究开发经验,在美国得克萨斯州的克罗斯比建立了一个生产烷基多苷的中试车间。中试车间的能力为 5000t/a, 1988/1989 年进行了中试试车运转,中试的主要目的是取得工艺参数、优化工业生产条件下的产品质量和为这种新型表面活性剂培育市场。

在 1990—1992 年间,包括德国的 Chemische Werke Hüls、澳大利亚的 ICI、日本的 Kao 和法国的 SEPPIC 在内的其它公司,也先后宣布打算生产 $C_{12\sim 14}$ APG。

Henkel 公司在美国于 1992 年建立了 25000t/a 生产厂生产烷基多苷表面活性剂,德国的 Henkel KGaA 于 1995 年开始了第二个同样能力的烷基多苷生产厂的运转,使得烷基多苷的商业化开发达到了新的高峰^[4]。1994 年全世界烷基多苷的产量为 3.4 万 t, 预计 2000 年欧洲烷基多苷的生产能力可达 7.5 万 t。

基于可再生植物原料的烷基多苷,在生态安全性方面,几乎没有任何其它表面活性剂可与其媲美。并且,烷基多苷具有一系列优异的性能。因而,开创了只在几年内从一个特殊产品发展到一个基本表面活性剂的美好前景。这些原因足以使所有生产商对这类表面活性剂刮目相看。

我国对烷基多苷的研究始于 20 世纪 80 年代后期,中国日用化学工业研究所率先在国内进行了两步法生产烷基多苷的研究,并且申请了中国专利^[6],于 1992 年初通过了轻工业部组织的小试技术鉴定。进入 90 年代后,烷基多苷的研究进入高潮,数个院校开始了烷基多苷的研究^[7]。1991 年由中国日用化学工业研究所承

担的两步法制备烷基多苷的研究,被列入国家“八五”重点科技攻关项目。经过近五年的扩试和中试研究,该技术于1996年元月通过了由中国轻工总会组织的1000t/a中试技术鉴定。并利用此技术,于1994年和1995年分别在广宁中南精细化工厂和湖北美华化工股份有限公司,建成了1000t/a烷基多苷生产装置,使烷基多苷首次在国内实现了工业化。大连理工大学化工学院研究开发的烷基多苷小试技术于1992年通过鉴定。小试技术先后转让给鞍山化工一厂和金陵石化公司研究院,这两个单位利用此技术先后进行了约500t/a中试研究。吉林大学化学系研究的烷基多苷项目于1993年通过了小试鉴定,1996年在长春康博精细化工有限公司进行了1000t/a的中试。天津界面与胶体科学研究所,采用丁醇、葡萄糖和脂肪醇一起加入共同反应制备烷基多苷,天津市科委于1994年4月对此项目进行了鉴定。

由于两步法存在产品质量不高、工艺流程长和能耗高等缺点,中国日用化学工业研究所于1993年就开始了直接法制备烷基多苷的小试研究工作。在完成小试研究的基础上,1996年11月开始直接法制备烷基多苷的研究,被列为国家“九五”重点科技攻关项目。中国日用化学工业研究所在通过扩试和500t/a中试研究,顺利完成了直接法制备烷基多苷的研究工作,于2000年6月通过了国家验收。在此期间,河南开普化工公司也对直接法制备烷基多苷进行了研究。

目前,国内先后采用两步法和直接法建成了中试装置和生产装置数套,装置能量约5000t/a,初步使烷基多苷实现了国产化。烷基多苷在国内已被逐渐所认识和应用,预示着烷基多苷在国内将有大的发展。