综论

清洗剂用烷基糖苷及其衍生物的研究进展

李锦锦[1]，董　勇[1]，徐　媚[2]，张凤山[3]，刘祝兰[1,3*]，曹云峰[1*]

（1. 南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心，江苏 南京　210037；2. 江苏省造纸行业协会，江苏 南京　210000；3. 华泰集团有限公司，山东 东营　257000）

摘要：清洗剂在生产生活中具有重要作用，烷基糖苷（APG）作为新型绿色表面活性剂，具有表面活性高、去污力强、生态毒性低及可生物降解等优点，是用于清洗剂的理想表面活性剂。但长烷基链 APG 水溶性和抗硬水能力差，限制了其应用范围。APG 糖环上的羟基可与多种基团连接生成性能更加优异的衍生物，这些衍生物在克服糖苷缺点的同时又具有各自不同的特点，能够满足不同条件的清洗要求。该文介绍了清洗剂的去污机理和 APG 的合成工艺进展；详细综述了 APG 衍生物的分类、合成及在清洗剂中的应用；并对 APG 及其衍生物在清洗领域未来发展方向进行了展望。

关键词：烷基糖苷；烷基糖苷衍生物；表面活性剂；合成；清洗剂；应用进展

中图分类号：TQ423.9　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1003-5214 (2022) 04-0665-12

Research progress of alkyl glycosides and their derivatives for cleaning agents

LI Jinjin[1], DONG Yong[1], XU Mei[2], ZHANG Fengshan[3], LIU Zhulan[1,3*], CAO Yunfeng[1*]

（1. *Jiangsu Co-innovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Products, Nanjing Forestry University, Nanjing* 210037, *Jiangsu, China*; 2. *Jiangsu Province Paper Industry Association, Nanjing* 210000, *Jiangsu, China*; 3. *Huatai Group Co. Ltd., Dongying* 257000, *Shandong, China*）

Abstract: Cleaning agent plays an important role in industrial production and daily life. As a novel green surfactant, alkyl glycoside (APG) has the advantages of high surface activity, strong decontamination, low ecotoxicity and complete biodegradability and is an ideal surfactant for cleaning agent. However, the poor water solubility and hard water resistance of long alkyl chain APG limit its extensive application. The hydroxyl groups on APG sugar ring can be connected with a variety of groups to form derivatives with better performance. The derivatives overcome the shortcomings of glycosides and increase more functions, thus have broad application prospects. The decontamination mechanism of cleaning agent and the progress of synthesis of APG are introduced. The classification, synthesis, and important applications of APG derivatives in cleaning agents are reviewed in detail. The future development direction of APG and its derivatives in the field of cleaning is also prospected.

Key words: alkyl polyglycoside; alkyl glycoside derivatives; surfactants; synthesis; cleaning agents; application progress

清洗剂在日常生活和工业生产中具有不可或缺的作用。现大多清洗剂以烷基酚聚氧乙烯醚、烷基芳基磺酸盐或壬基酚聚氧乙烯醚等为主要成分，辅以磷酸盐等助洗剂[1]，生产过程对环境有害，洗涤废水难以生物降解，且磷酸盐的使用会造成水体富营养化，因此，开发绿色环保和安全高效的表面活性剂已成为清洗剂发展的必然趋势[2]。烷基糖苷（APG）作为一种生物质基绿色表面活性剂，由天然可再生葡萄糖与脂肪醇在酸催化下脱水缩合而成，原料绿色安全，兼具阴离子型和非离子型表面活性剂的诸多优点，如去污能力强，泡沫丰富细腻，配伍性好，对皮肤刺激性小，较强的广谱抗菌性，

收稿日期：2021-10-26; **定用日期：**2022-01-05; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20211098

基金项目：国家自然科学基金（31670591,31600473）；江苏省自然科学基金（BK20160928）；江苏高校优势学科建设工程资助项目（PAPD）

作者简介：李锦锦（1996—），女，硕士生，E-mail：lijinjin@njfu.edu.cn。**联系人：**刘祝兰（1987—），女，高级实验师，E-mail：liuzhulan6202@ sina.com；曹云峰（1965—），男，教授，E-mail：yunfcao@163.com。

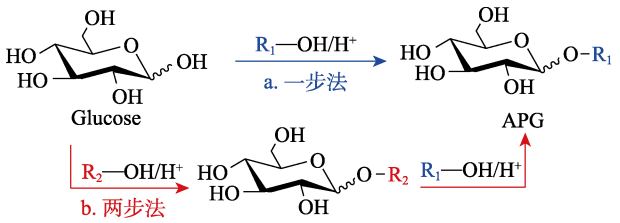
且在强酸强碱或高浓电解质中仍能保持性能稳定，可完全生物降解等，是国际公认的首选绿色功能性表面活性剂，广泛应用于各清洗领域，如个人清洁护理用品、家居清洁用品和工业清洗剂等[3-5]。但 APG 的泡沫性能随水硬度的增加而明显降低；短链 APG 基本无去污作用，长链 APG 虽然去污效果明显，但随着烷基链长度的增加，其水溶性逐渐降低，限制其应用范围[6]。因此，对 APG 衍生化改性受到了广大研究者的关注。APG 结构中有较多羟基，可与其他含功能性官能团的化合物反应而引入新基团，获得性能更加优异的 APG 衍生物[7]，这些衍生物在克服糖苷缺点的同时又具有各自不同的特点，能够满足不同条件下的清洗需求。

本文对 APG 合成方法及其在清洗剂行业中的应用情况进行介绍，着重分析和总结近几十年来 APG 衍生物的种类、合成方法及在清洗剂行业中的应用进展，探讨其所面临的主要问题和未来发展前景，该工作对 APG 及其衍生物在清洗领域的应用发展具有重要参考意义。

1　烷基糖苷

1.1　APG 的合成方法

关于 APG 的研究最早可追溯到 1893 年，德国科学家 FISCHER 首次利用甲醇、乙醇和丙三醇等亲水性醇与糖合成低碳链糖苷[8]，其优良性能受到广泛关注。目前，合成 APG 最主要的方法是 Fischer 法[9]。该法又分为一步法（直接糖苷化法）和两步法（转糖苷化法），其中一步法是指长链脂肪醇与葡萄糖在酸性催化剂催化下直接反应制得 APG[10]，如下所示（路径 a）。两步法是指在酸催化下，先以低碳醇与葡萄糖反应生成低碳糖苷，再与长链脂肪醇发生缩醛交换反应，生成 APG 产物[11]，如下所示（路径 b）。



R_1：长链烷基（C8~C16）；R_2：短链烷基（C8以下）

一步法在生产过程中不需要防爆环境，工艺流程短，副产物少，还可节约生产成本，所得产物色泽浅、无味、品质高，在高端洗涤产品中需求巨大。但该法在反应过程中须对其温度、压力、反应时间和催化剂用量等参数进行严格控制，即对设备和生产过程管理要求较高[12]。黄煜等[13]以辛正醇和葡萄糖为原料，以 HZSM-5 分子筛负载苯并噻唑离子液体（[HBth]HSO_4）为催化剂，一步法合成辛基葡萄糖苷，产率达 148.86%（产率/%=产物质量/葡萄糖质量×100）。由于固体葡萄糖在 C8~C14 天然脂肪醇中的溶解度较小，为获得高品质 APG 产品，在反应过程中需加强固液相传质并及时移除反应生成的水[14]。而两步法解决了葡萄糖和高级脂肪醇相溶性差的问题，避免反应过程中焦糖问题的出现，大大降低反应难度，且耗费时间短，最先实现了工业化[15]。但该法存在生产流程长、副产物残留多、反应后需分离低级醇以及安全防护要求高等问题[16]。

目前，全球主要的 APG 研发供应公司有 BASF、DOW Chemical、Nouryon、Croda 和 LG 等[17]。中国于 20 世纪 80 年代后期开始对 APG 进行探索，虽起步较晚但发展迅速，其中上海发凯有限公司 APG 年产可达 25000 t[18]。但目前工业化生产中仍有许多不足，如工艺流程长，后处理工序繁杂；产品色泽较深、气味不佳；以食源性葡萄糖为原料生产成本较高，导致产品价格高以及市场竞争力小等。因此，优化合成工艺、简化后处理流程、改善产品性状以及寻找廉价易得的生物质原料成为未来 APG 研究的重点。

1.2　合成 APG 原料来源

合成 APG 的原料之一为无水葡萄糖，由于其价格较高，限制了 APG 工业化大规模生产，人们试图寻找可再生、简单易得且成本低廉的新型糖源。CHEN 等[19]以淀粉为原料进行亚临界甲醇水解，制得甲基多糖苷（MG），该反应产率可达 85%且无需催化剂，MG 进一步经转糖苷化法制备得到十二烷基葡萄糖苷（C12APG），制备过程示意如图 1 所示，产物具有良好的表面活性。以沙枣淀粉为原料，经两步法合成 APG，原料转化率接近 100%[20]。以紫甘薯渣作为糖源合成淀粉基 APG，使紫甘薯中富含的淀粉得到了综合利用的同时还避免了废弃残渣对环境造成的污染[21]。将淀粉作为合成 APG 的原料来源，产物具有极佳的生物相容性和降解性。刘蒙稣等[22]采用超声波辅助提取凤眼莲茎叶多糖，作为合成 APG 的原料，总产率约 40%，产物不仅表面活性高，还兼具凤眼莲多糖优异的乳化性与低泡性。

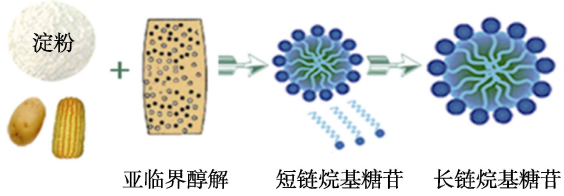


图 1　淀粉亚临界甲醇水解制得 APG[19]

Fig. 1　Preparation of APG by subcritical methanolysis of starch[19]

以葡萄糖或淀粉作为合成 APG 的原料，虽然反应条件温和且产率高，但其本身属于食品原料，价格较高。因此，有研究者提出以纤维素为原料合成 APG。纤维素与葡萄糖或淀粉不同，不会对食物供应产生任何负面影响[23]，且成本更加低廉。纤维素在酸催化下转糖苷化反应机理如图 2 所示。路径 1：糖基化始于纤维素的还原端并释放水，接着水解纤维素的糖苷键，再重新生成下一个糖基化还原端，最终形成 α/β-D-烷基葡萄糖苷；路径 2：纤维素的糖苷键与醇之间的糖苷化反应[24]。

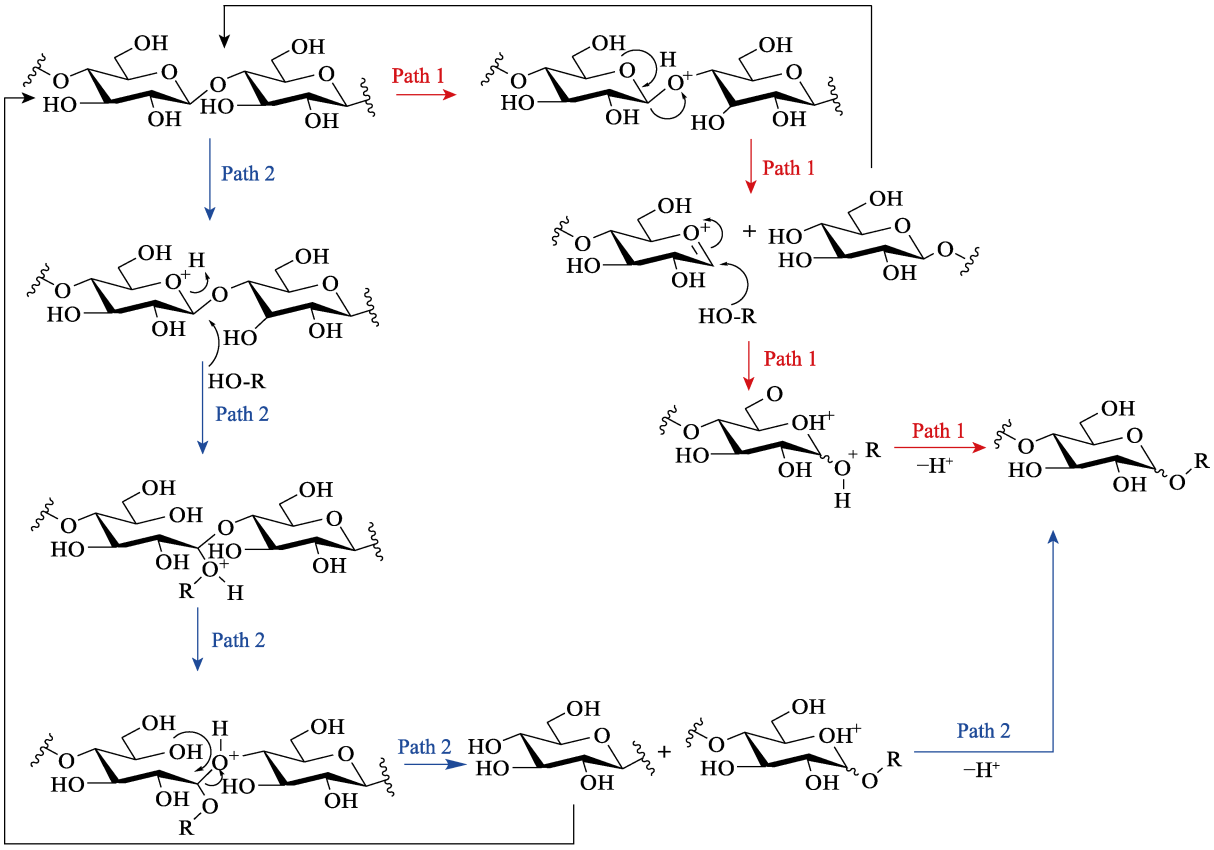


图 2　酸催化纤维素转糖基化反应机理[24]

Fig. 2　Mechanism of acid catalyzed transglycosylation of cellulose[24]

孙健[25]采用微晶纤维素和甲醇为原料，以自制酸性离子液体（十二胺聚氧乙烯醚/磷钨酸二氢根）为催化剂，90 ℃下反应 3 h 合成 MG。该反应条件温和，MG 最终收率为 37.5%。KISHIMOTO 等[26]直接以日本雪松木、野生樱桃木和稻草为原料，球磨处理后在微波辅助和酸催化下，于甲醇中 180 ℃醇解反应 10 min，原料中多糖直接转化生成 MG，最终收率分别为 39.5%、38.8%和 32.7%。SAITO 等[27]研究发现，离子液体和微波辐射对纤维素转化为 APG 的反应过程具有协同促进作用，在两者共同作用条件下，微晶纤维素转化为 MG 的产率为 42%，而在没有离子液体或微波辐射的条件下，产率分别为 5%或 21%。PUGA 等[28]在接近常压下，以均相 Brønsted 酸在脂肪醇中催化纤维素直接生成 APG，反应历程见图 3。该反应时间短、效率高，但副产物较多，如 5-(烷氧甲基)糠醛（C_mMF）、左旋葡聚糖（LG）、烷基乙酰丙酸（C_mL）和烷基甲酸（C_mF）。

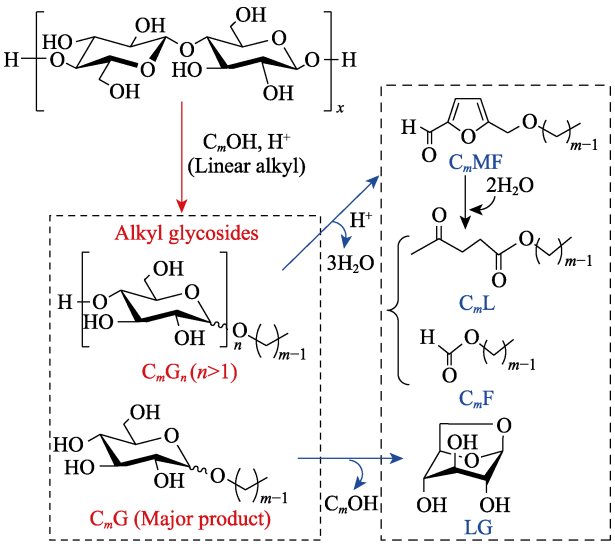


图 3　纤维素转化为 APG 反应过程[28]

Fig. 3　Conversion process of cellulose to APG[28]

由于纤维素自身的高结晶度和强氢键作用的超

分子聚集态结构，以纤维素为原料合成 APG 需要较为严苛的反应条件，如高温高压和强酸性催化剂，且对设备要求较高，因此，进一步探索绿色高效催化剂，利用物理或化学处理等手段增加纤维素反应可及度，实现温和条件下纤维素向 APG 的转化是未来研究的主要方向。

1.3　APG 在清洗行业中的应用

APG 分子由亲水性糖基和疏水性脂肪烷基链组成，其疏水基吸附于油性污垢表面，通过渗透作用增大待洗物体表面与油污之间的铺展系数，见图 4a 和 b。油污在 APG 分子作用下乳化分散成微粒，且 APG 分子还可阻止油污再度凝结沉积在物体表面，见图 4c 和 d。再借助高压水射流、空气扰动、超声波或电脉冲等清洗手段，使油污更快脱离物体表面，从而达到清洗的目的[29-31]。

临界胶束浓度（CMC）、γ_{CMC}、C_{20}（将水溶液表面张力降低 20 mN/m 所需的浓度）、Krafft 点和 HLB 值是评价表面活性剂的重要指标，对其在清洗剂中的应用具有指导意义。表 1 比较了不同碳链长度 APG 与其性能间的关系及应用特点。对于不同碳链长度的 APG 而言，其 CMC 随着烷基链长度的增加呈指数下降，γ_{CMC} 也会随之降低到一个极限值[32]。因此，不同碳链长度 APG 各有其特点，可应用于不同清洗环境。

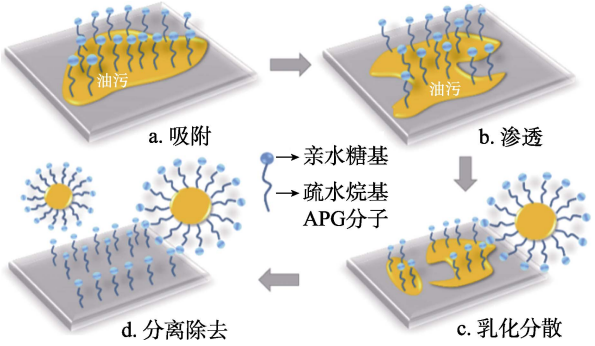


图 4　APG 的去污历程

Fig. 4　Decontamination process of APG

表 1　不同烷基链长度 APG 性能及应用

Table 1　Performance and application of APG with different alkyl chain lengths

APG	CMC/(mmol/L)	γ_{CMC}/(mN/m)	Krafft 点/℃	C_{20}/(mmol/L)	HLB	特点	应用
APG06(25 ℃)[35-36]	226.7±15.3	36.4±0.3	—	21±1	—	溶解度高；能有效增溶多种无机助剂；耐强碱、耐强电解质；无泡或低泡	特种助剂
APG07(25 ℃)[32,35]	72.3±3.2	33.2±0.15	—	9.2±0.1	—		
APG08(50 ℃)[32,34]	15.5±0.5	30.7±0.3	—	2.2±0.1	19	表面张力低；去污性能好；泡沫丰富细腻；配伍性强，协同效应显著；无浊点、无凝胶现象，易于稀释，使用方便	洗发露、沐浴露和洗衣液等个人清洁用品；餐具或蔬果清洗剂等家居清洁产品；重油重垢的石油化工和金属机械行业
APG09(25 ℃)[35]	6.9±0.1	29.6±0.1	—	0.61±0.01	—		
APG10(25 ℃)[33,35]	1.9±0.1	28.6±0.05	22±0.4	0.172±0.001	16		
APG12(50 ℃)[9,35]	0.17±0.015	26.2±0.07	37.5±0.3	0.014±0.001	9		
APG16~22[34]	—	—	—	—	<5	乳化性好；安全性高	作为乳化剂应用于膏霜或乳液类化妆品中

注：“—”代表无数据。

APG 对人体温和，具有低毒和低刺激性的特点，添加在沐浴露中能显著提高配方温和性，降低阴离子型表面活性剂对人体皮肤的刺激。将质量分数 25%的 APG 与 75%月桂醇醚硫酸钠（AES）复配，可大幅降低 AES 的刺激性[33]。将 APG 与椰油酰胺丙基甜菜碱和司盘 20 等复配后可应用于婴童沐浴液“无泪配方”中[34]。图 5 为 APG 与几种常见的表面活性剂的刺激性比较数据。可以看出，APG 的眼刺激平均指数（MIOI）较低，即 APG 较其他表面活性剂更温和。

APG 配伍性能良好，与阴离子型表面活性剂复配时具有协同去污效应[35]。且 APG 可产生细腻泡沫[36]，能减少衣物之间的摩擦，在去污的同时保护衣物。此外，APG 与阳离子型表面活性剂复配后具有明显的抗静电能力[37]。APG 还具有广谱抗菌性，能够增加假单胞菌细胞壁的渗透性，降低其代谢活性[38]。其抗菌活性随疏水链长度的增加而增大，其中烷基链长度为 C12 的各种糖苷抗菌活性最好[39]。长链 APG 可作为一种抗生素治疗的替代方案[40]。在洗手液或洗衣液中应用可增加产品的抗菌性，使产品性能更加丰富全面。

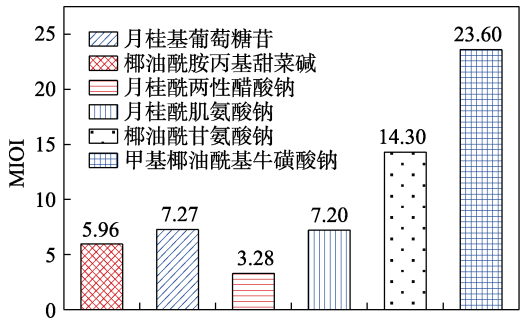
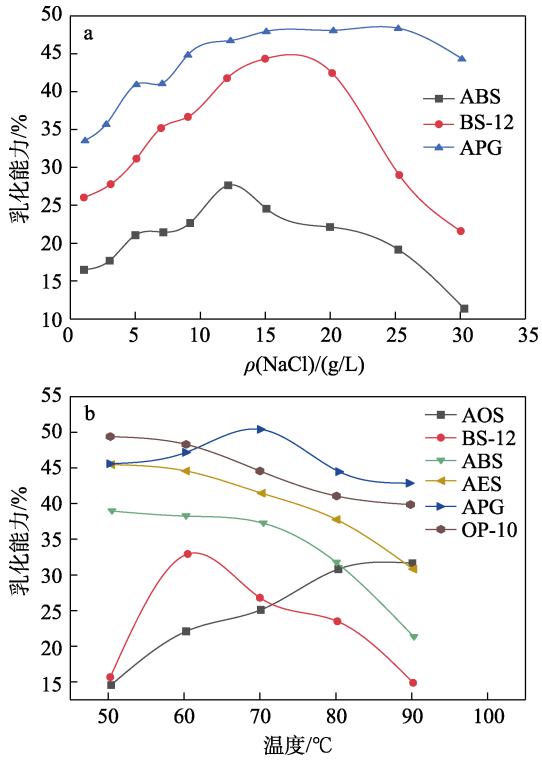


图 5　APG 与常见表面活性剂的 MIOI 比较[38]

Fig. 5　Comparison of MIOI of APG and some common surfactants[38]

APG 的分散作用有助于油垢或蜡垢乳化分散成细小粒子，在机械等重油清洗行业去除油垢和蜡垢作用显著[41]。在高温高盐环境中，APG 的界面活性和乳化性能几乎没有下降（图 6），甚至随温度或盐度的升高而有所改善[42]，因此，APG 可用作高温高盐油藏条件下普通稠油的驱油剂。



α-烯烃磺酸盐（AOS）、十二烷基苯磺酸钠（ABS）、烷基糖苷（APG）、辛基酚乙氧基化物（OP-10）、十二烷基甜菜碱（BS-12）和脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐（AES）

图 6　NaCl(a)和温度(b)对不同表面活性剂乳化能力的影响[46]

Fig. 6　Effect of NaCl(a) and temperature(b) on emulsifying ability of different surfactants[46]

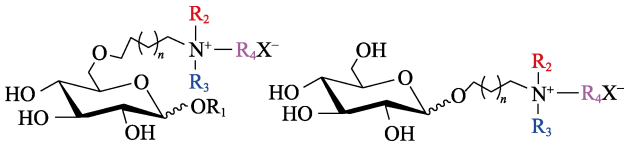
尽管 APG 是应用于清洗剂的理想表面活性剂，但其抗硬水性能不足，长链 APG 水溶性差，导致其应用范围受到限制。通过对其进行接枝改性，在羟基上连接新的基团，得到性能更加优异的衍生物，能满足特殊条件下的清洗需求，可提高 APG 利用价值并降低其使用成本。

2　烷基糖苷衍生物

1939 年，美国陶氏化学通过醚化淀粉首次制备出 APG 系列衍生物[43]。中国日用化学研究院于 1999 年首次合成了烷基多苷磺基琥珀酸酯二钠盐，其水溶性和硬水发泡性相较于 APG 显著提高[44]。之后，APG 磺酸盐、硫酸酯盐、柠檬酸酯盐和季铵盐等一系列衍生物被相继合成，新的衍生物也在不断地被开发，极大拓展了 APG 在清洗领域的应用范围，促进其在高端清洗领域和特殊环境下的清洗应用。

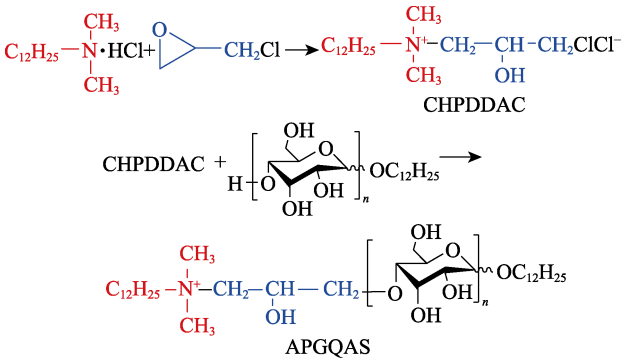
2.1　烷基糖苷季铵盐

烷基糖苷季铵盐可通过糖苷化和季铵化反应在 APG 分子中引入季铵阳离子而合成，通常由叔胺与烷基化试剂反应得到[45-46]。季铵化结构一般存在于葡萄糖 C1 或 C6 位置上，其化学结构式如下所示。

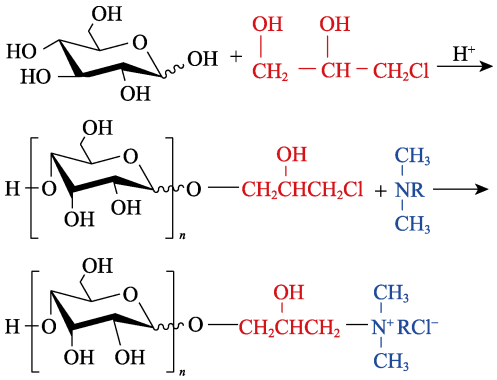


a—季铵化位置在C1　　b—季铵化位置在C6

合成糖苷基季铵盐（CAPG）的一般工艺是以环氧氯丙烷为桥连接糖苷和叔胺。牛华等[47]以十二烷基二甲基叔胺盐酸盐、环氧氯丙烷和 APG 为原料合成 CAPG，反应路径如下所示（其中，n=1.2~1.4，为葡萄糖单元的平均聚合度，下同）。产物与 AES 复配稳定性好，6 d 后生物降解率达 90%以上。但泡沫性能一般，且生产中使用环氧氯丙烷会带来安全隐患。



王金涛等[48]以葡萄糖为原料，依次与 3-氯-1,2-丙二醇和叔胺反应合成 CAPG，反应路线如下所示。产品泡沫性能一般，但抗硬水性好，与十二烷基硫酸钠（SDS）复配体系在较大范围内均具有较好的稳定性。该过程不使用环氧氯丙烷，且以水为媒介，无需使用有机溶剂。此外，反应以 3-氯-1,2-丙二醇自身水解产生的 HCl 为催化剂，无需另外添加催化剂，节约成本，适合工业化生产。



R为烷基链

蒋立英[49]将丁基葡萄糖苷和辛基葡萄糖苷分别与 3-氯-2-羟基丙基二甲基十六烷基铵盐复配，复配体系表面张力、泡沫性能、去污性能和乳化性能等相较于 APG 均有较大提升（图 7）。当 APG 质量分数为 80%时，复配体系的表面性能最佳。

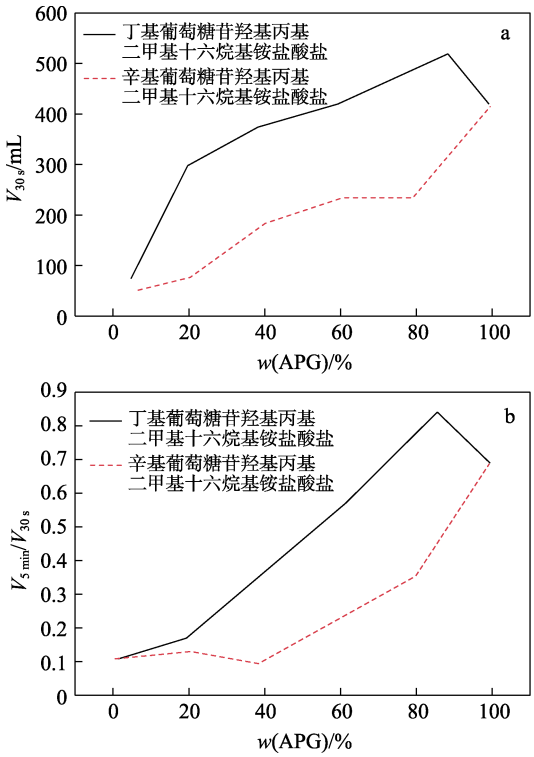


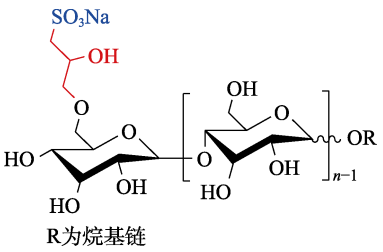
图 7　两种复配体系的起泡性(a)和稳泡性(b)[53]

Fig. 7　Foamability(a) and foaming stability(b) of two combination systems[53]

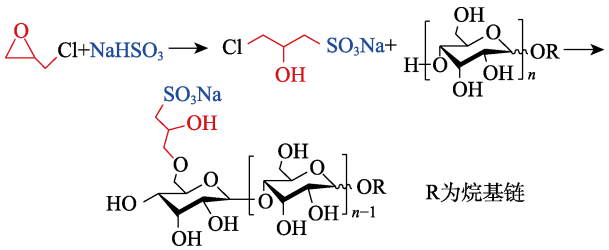
将季铵盐亲水基引入糖苷分子中，解决了长链 APG 水溶性差和耐硬水性差等问题的同时还兼具季铵盐型阳离子表面活性剂杀菌抑菌作用[50]。其结构中含有多羟基和季铵盐，亲水基吸附于头发表面，疏水烷基远离头发表面并排列形成保护膜，消除头发静电，是一种优良的调理剂[51]，还可解决洗涤剂产品中阴、阳离子型表面活性剂复配体系稳定性的问题，具有一剂多效的特点。深入开发 APG 季铵盐与阴离子型表面活性剂复配体系，扩展产品应用范围将是未来研究的重点。

2.2　烷基糖苷磺酸盐

APG 可与磺化试剂反应生成 APG 磺酸盐。目前研究较多的是 APG 羟丙基磺酸盐（APGHPS），其结构式如下所示。



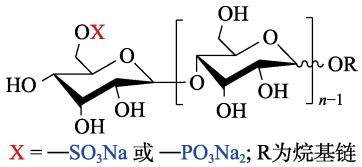
王丰收等[52]将 APG 与环氧氯丙烷和亚硫酸氢钠反应生成 APGHPS，反应式如下所示。该法工艺简单，操作方便，所得 APGHPS 水溶性好，可克服长链 APG 水溶性差及低温易析出的缺点。产物与咪唑啉（IMD）复配体系稳定性较好，增效作用明显，泡沫体积相较于 APGHPS 提高近 50%，润湿性能和耐硬水性能均较单一组分有所提高[53]。SEWERYN 等[54]将 APG 磺酸盐替代烷基磺酸盐应用于手洗洗碗液配方中，可大大降低洗碗液对皮肤的刺激性。



磺酸基具有较强的水溶性，不易与阳离子发生反应且不易电解，因此，在 APG 分子上接枝磺酸基团后，可显著提高其在硬水中的溶解性、稳定性和发泡性等性能。APG 磺酸盐应用在洗涤用品中，泡沫丰富细腻，尤其在高硬度水质中发泡性依旧良好，可适用于硬水环境下的清洗。其性能温和对皮肤无刺激，安全性高，且去污力强，在个人洗护用品和贴身衣物清洗剂中有较大应用潜力。未来应更加深入开发 APGHPS 与两性离子型表面活性剂复配体系，使清洗剂拥有更加优越的性能。

2.3　烷基糖苷无机酸酯

APG 结构中的羟基可与无机酸反应生成酯类衍生物，主要有 APG 硫酸酯和磷酸酯，结构通式如下所示。



宋波等[55]以硫酸分别与 APG12 和 APG14 反应合成 APG 硫酸酯盐，产品的亲水性、润湿力、耐酸和耐硬水性较 APG 均有所提高。丁立明等[56]以 APG 和氯磺酸为原料，15 ℃下在氯仿中经尿素催化反应 2.5 h 后获得 APG 硫酸酯。该反应温度低、工艺简单、适合小型生产。仲惟[57]以不同碳链长度的 APG 与氨基磺酸为原料，反应合成一系列 APG 硫酸酯盐（C*n*APGs），其中 C12APGs 泡沫性能最好，且具有较强的抗硬水性能；C14APGs 乳化性能最为优异；C14APGs 和 C16APGs 溶液钙皂分散指数（LSDP）低，分散性能好（图 8），可应用于需要强分散剂场合。

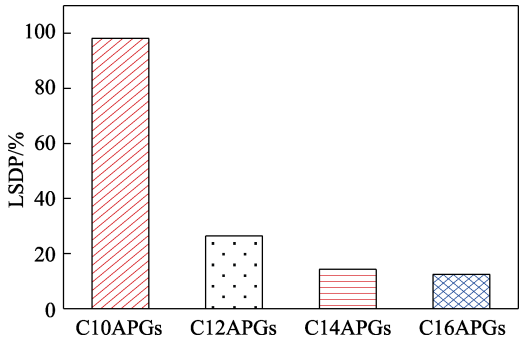


图 8　质量分数为 0.25% C*n*APGs 溶液的 LSDP[61]

Fig. 8　LSDP of concentration of 0.25% C*n*APGs solution[61]

上述合成 APG 硫酸酯盐的方法中均需使用硫酸、氯磺酸或氨基磺酸等磺化试剂，且需在有机溶剂中进行。钟剑霞等[58]以含硫酸酯基的坛紫菜为原料，与 APG 反应得到 APG 硫酸酯盐，无需额外添加磺化试剂，为制备 APG 衍生物提供一条新途径。李庆晨[59]以未经完全脱醇的 APG 粗产物为原料，以其残留的脂肪醇为溶剂，P_2O_5 为磷酸化试剂，制备 APG 与脂肪醇复合磷酸酯阴离子型表面活性剂。该方法避免了额外使用有机溶剂及后续溶剂回收等问题，可降低成本。

APG 硫酸酯盐乳化性能和润湿性能优良，可应用在化妆品和个人护理品中[60]。短碳链 APG 磷酸酯盐具有良好的润湿力和优良的降低表面张力效能，在强碱、强酸及高温环境中均能保持良好的稳定性和表面活性[61]。在工业化生产过程中可选择含硫酸酯基的天然原料为磺化试剂来源，避免额外添加磺化试剂，降低成本并减轻对环境造成的负担。

2.4　烷基糖苷有机酸酯

APG 有机酸酯主要包括烷基糖苷磺基琥珀酸酯盐（APG-SS）、烷基糖苷柠檬酸酯盐（APG-EC）和烷基糖苷酒石酸酯盐（APG-ET），结构通式如图 9 所示。

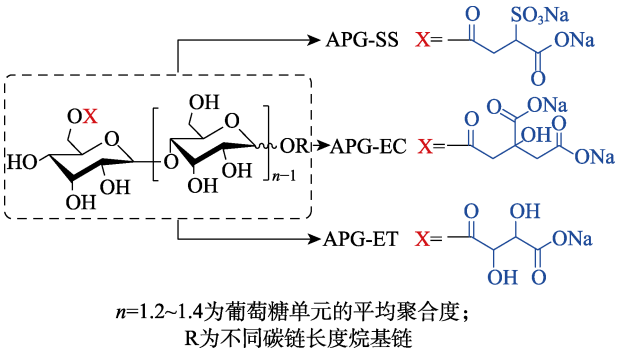
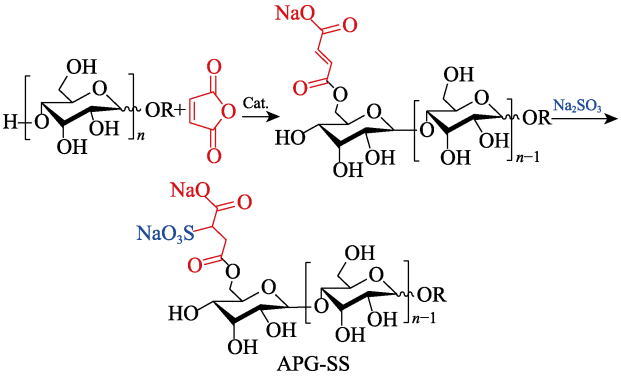


图 9　APG 有机酸酯的结构通式

Fig. 9　General structural formula of alkyl glycoside organic ester salts

2.4.1　烷基糖苷磺基琥珀酸酯（APG-SS）

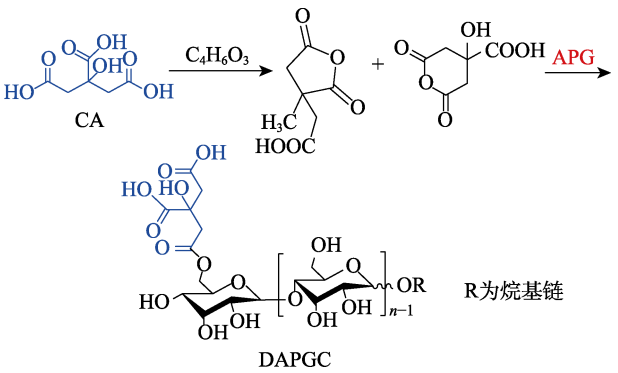
在 APG 分子上引入亲水性羧基和磺酸基即可获得 APG-SS。亲水基团的引入可改善 APG 水溶性差和耐硬水性差的缺点，同时润湿和发泡性能也有所提升[62]。袁浩等[63]以对甲苯磺酸催化 APG 与亚硫酸和顺丁烯二酸酐反应制备 APG-SS，产率为 45.64%，产物水溶性和在硬水中的发泡性及稳泡性均有所提升。GAO 等[64]以 APG12、亚硫酸钠和马来酸酐为原料合成 APG-SS，反应历程如下所示。该反应不使用任何卤素原料和有机溶剂，更节能环保。



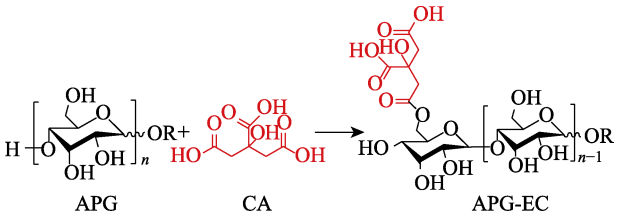
周媛等[65]将 APG-SS 与 APG 进行复配，复配体系的 CMC 明显降低，且在蒸馏水和硬水中的起泡性能和泡沫稳定性均有所提升。当 *n*(APG-SS)：*n*(APG)=2：8 时，表面性能最优，协同效应显著。

2.4.2　烷基糖苷柠檬酸酯（APG-EC）

将柠檬酸与 APG 反应可制得 APG-EC。张飞龙等[66]以红薯淀粉烷基多苷和柠檬酸为原料制备 APG-EC，发现使用单一无机酸或有机酸催化效果差，副产物较多。而以十二烷基苯磺酸、氢氟酸和磷酸复配的三元酸作为催化剂，催化效果好，产物 APG-EC 产率可达 73%，且产品发泡能力好，色泽浅，抗硬水稳定性好。ZHOU 等[67]报道了一种合成 APG 柠檬酸二钠（DAPGC）的方法，即先用柠檬酸和乙酸酐制备柠檬酸酐，再加入 APG 通过酯化反应生成 DAPGC，反应路线如下所示。产率可达 96% 以上，产物表现出对油酸良好的乳化稳定性、良好的泡沫能力和优异的抗硬水性能，适用于在硬水环境下的清洗。但该法所需成本较高，未见工业化生产。



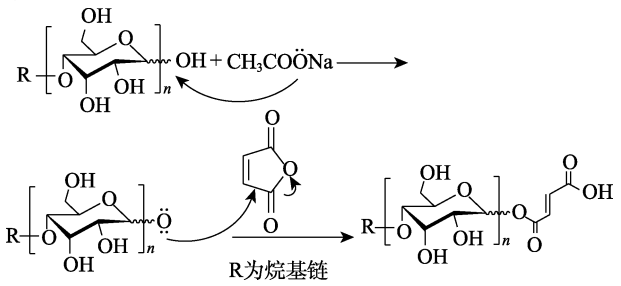
张潇瀚等[68]以 APG、无水柠檬酸为原料，以醋酸酐、过氧化氢和乙二胺四乙酸作为复合催化剂催化合成 APG-EC，反应式如下所示。该反应条件温和、所需时间短（40 min）、产品酯化率达 99.5%以上。将产物与糖基酰胺季铵盐和青蒿素提取液等复配制备新型洗衣液。该洗衣液对人体亲和性好、无刺激性、易漂洗且杀菌效果好，适用于婴幼儿衣物和贴身衣物的洗涤。

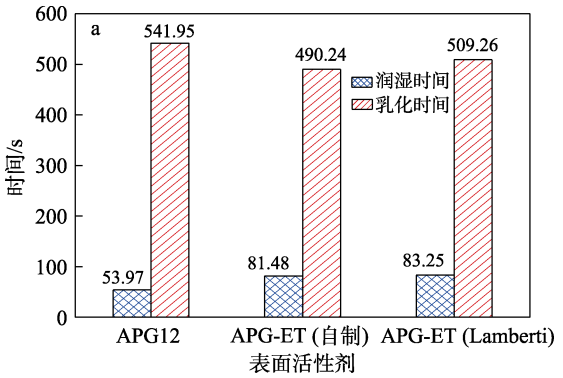


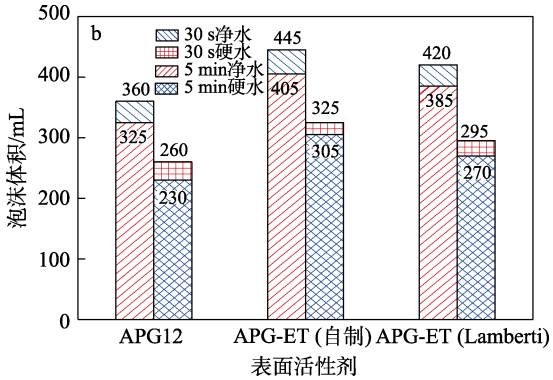
与 APG 相比，APG-EC 的水溶性得到提升，同时还保留了 APG 与柠檬酸酯低刺激性、良好的生态安全性和相容性等特点，在清洗领域应用前景广阔[69]。APG-EC 性能温和，在质量分数达 30%时对皮肤和黏膜仍无刺激，是高端洗护产品的理想表面活性剂[70]。

2.4.3　烷基糖苷酒石酸酯（APG-ET）

目前，APG-ET 已在国外实现工业化生产，如意大利 Lamberti 公司在销售相关产品。国内对 APG-ET 的研究方兴未艾，吴志宇[71]采用两步法合成 APG-ET，先以乙酸钠催化 APG12 与马来酸酐反应得到中间体 APG 琥珀酸单酯，再通过中间体水解开环得到产物 APG-ET，反应机理如下所示。其表面性能和泡沫性能的比较如图 10 所示。与 APG12 相比，自制 APG-ET 表面张力明显降低，泡沫性能有较大提升，且与 Lamberti 在售产品在各项性能数据接近。







a—表面性能；b—泡沫性能

图 10　APG12、自制 APG-ET 和 Lamberti 在售 APG-ET 性能对比[71]

Fig. 10　Properties comparison of APG12, homemade APG-ET and Lamberti's APG-ET[71]

与其他有机酸酯衍生物类似，APG-ET 性能温和，对皮肤基本无刺激。通过向 APG 分子中引入更多的羟基和羧基等亲水基团，长链 APG 水溶性得以极大改善。因生产成本高等问题，APG-ET 在国内尚未实现工业化，未来可将研究重点放在深入优化 APG 衍生化过程，研究化学法和酶法相结合的生产方式，进一步降低生产成本，实现工业化生产。

2.5　支链烷基糖苷

采用支链醇为原料可制得带支链的 APG。表 2 比较了不同结构 APG 的表面性质及去污性能。正、仲、异辛基葡萄糖苷因其亲水基团和疏水链中碳原子数相同，故三者 CMC 相差较小；带支链糖苷表面疏水基覆盖率较直链糖苷大，其表面张力也相对较低；仲辛基葡萄糖苷的结构会形成更大的空间位阻，故其表面张力高于异辛基葡萄糖苷；由于表面活性剂的吸附性随着疏水链增长而增强，相同疏水链碳数的直链糖苷去污性能最佳，其起泡性和泡沫稳定性也更好，而支链糖苷在润湿渗透方面更胜一筹[72]。

表 2　不同碳链结构辛基葡萄糖苷的表面性质及去污性能[73]

Table 2　Surface properties and decontamination properties of octyl-glucosides with different carbon chain structures[73]

表面活性剂类型	CMC×10^4/(mol/L)	γ_{CMC}/(mN/m)	白布读数	洗前读数	洗后读数	去污值/%
正辛基葡萄糖苷	1.08	35.597	82.6	22.7	63.8	68.61
仲辛基葡萄糖苷	1.01	31.793	82.6	22.8	56.7	56.68
异辛基葡萄糖苷	1.19	27.056	82.6	22.8	52.6	49.83

白亮等[74]将葡萄糖分别与 2-丙基庚醇和支链 C0810 醇反应生成不同聚合度的支链 APG。发现随着平均聚合度的增加，支链 APG 的润湿力逐渐降低，CMC 略有升高，在蒸馏水和硬水中的泡沫稳定

性均低于直链 APG0810。这是因为支链疏水基降低了分子间相互作用，表观呈现出泡沫稳定性降低。刘兵等[75]以对甲苯磺酸催化 2-丙基-1-庚醇与葡萄糖反应合成 2-丙基-1-庚基糖苷（IAPG10），产品较 APG10 具有泡沫低和消泡快等特点，适用于要求低泡清洗的环境，比较结果如图 11 所示。

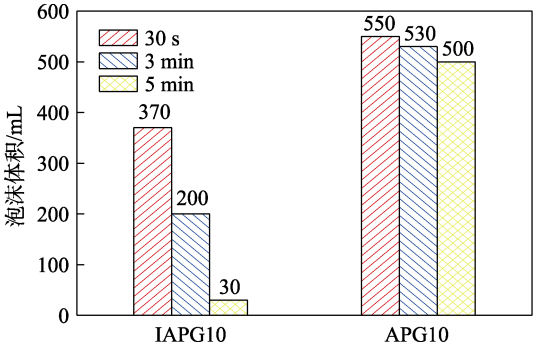


图 11　IAPG10 与 APG10 的泡沫性能[78]

Fig. 11　Foaming property of IAPG10 and APG10[78]

HASHIM 等[76]利用葡萄糖与乙酸酐反应生成五乙酰基葡萄糖，在 BF_3 或 $SnCl_4$ 催化下与具有独特支链结构的 Guerbet 醇反应，再以强碱水解乙酰基而得到多种构型的支链糖苷，合成路径见图 12。其中，产物 a（α-D-吡喃型支链葡萄糖苷）和 b（β-D-吡喃型支链葡萄糖苷）的产率分别在 35%~50%和 20%~30%。该法虽工艺流程长，但产物纯度高，可阻止葡萄糖自聚而仅得到单糖苷。

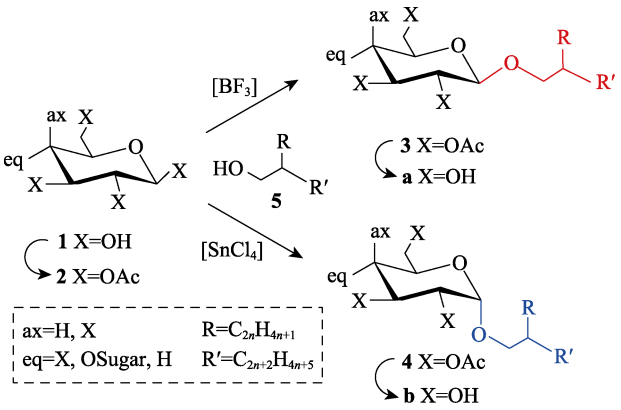


图 12　支链糖苷的合成路线[76]

Fig. 12　Synthesis route to branched chain glycosides[76]

支链 APG 在较高浓度下也能保持液体状态，具有良好的流动性，疏水碳链长度小于 C12 的支链 APG 具有耐高浓强碱、高浓电解质和耐高温等特殊功能。因此，可深入开发支链 APG 的应用范围，作为耐极端环境的特种功能助剂使用[73,77]。

2.6　Gemini 型烷基糖苷

通过连接基将两个或两个以上传统表面活性剂分子在亲水基或接近亲水基处连接在一起即可构成 Gemini 型表面活性剂[78]，结构式示意图见图 13。

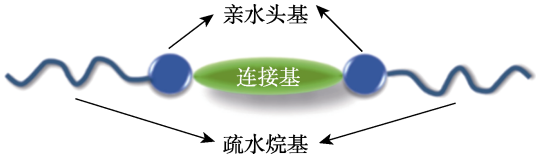
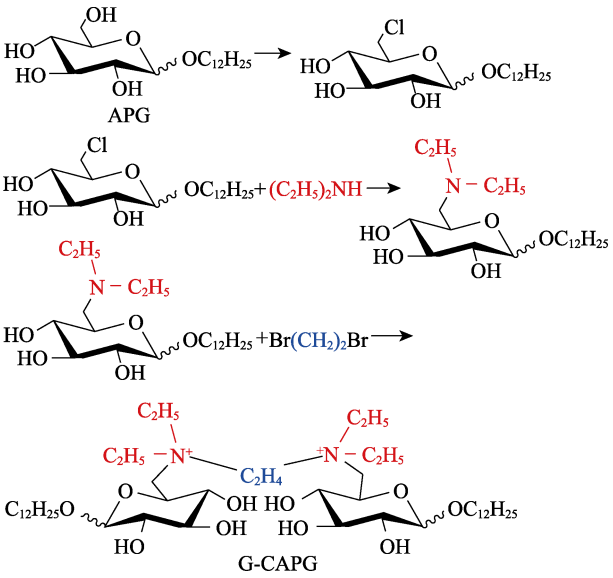


图 13　Gemini 表面活性剂的分子结构式示意图

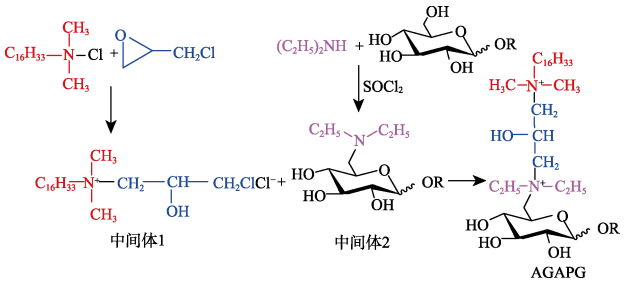
Fig. 13　Schematic diagram of molecular structure of Gemini surfactant

Gemini 型烷基糖苷（G-CAPG）可通过极性头基加入法来合成，即在连接基上先连接两条疏水烷基链，再插入两个糖苷。该反应步骤多，工艺流程长且需要对某些官能团进行预保护[79]。朱红军等[80]对 APG 进行氯代反应制得氯代糖苷，再与二乙胺反应生成糖苷基叔胺，最后通过季铵化与 1,2-二溴乙烷反应制得 G-CAPG，反应历程如下所示。该反应所需时间长（17 h），产物 CMC 为 3.16×10^{-3} mol/L，且 Krafft 点小于 0 ℃，与十二烷基三甲基氯化铵和 APG 相比有更好的表面活性和亲水性。以 n(G-CAPG)：n(LAS)=0.5：1 进行复配，去污率达到 66.01%，复配体系具有较好的抑菌性，在低浓度下即可显著抑制大肠杆菌繁殖，且环境相容性好，在 10 d 内生物降解率可达 94.8%以上[81]。



SALMAN 等[82]以长链咪唑衍生物和二溴丙基糖苷为原料，通过烷基化反应制备一系列 Gemini（烷基咪唑）糖苷表面活性剂，该产品完全以胶束形式聚集，具有较高水溶性。产物可与阴离子型表面活性剂产生强相互作用，导致层状聚集，因此可将其与阴离子型表面活性剂混合制备药物封装用囊泡。陈霏羽等[83]以 C12APG、十六烷基二甲基叔胺及环氧氯丙烷为主要反应物，通过氯代、取代及季铵化反应，制备出不对称 Gemini 烷基糖苷

（AGAPG），合成路径如下所示。总产率达 51.3%，产物乳化性能优于大多数常见表面活性剂，略次于 Tween 80，但润湿性能不佳。



G-CAPG 结合了 Gemini 型表面活性剂的高效性和 APG 的高生态相容性，去污力强，表面性能几乎不受水硬度的影响，其独特的结构赋予其更高的表面活性和更低的 CMC 值[84-85]。其润湿性、渗透性、乳化性和低温水溶性相较于常见表面活性剂也更加优异，发展潜力巨大。

2.7　其他类型 APG 衍生物

APG 衍生物种类众多，且仍在不断研究发展中。除上述衍生物外，还有 APG 羧酸盐、APG 有机硅[86]和烷基化 APG 等。李素荣等[87]以 APG 和氯乙酸为原料，经羧甲基化反应合成烷基多苷乙酸钠，产物结合了 APG 和羧酸盐的优点，展现出优良的表面活性。SANI 等[88]以糖基化丙炔醇与烷基叠氮化物进行环加成反应，合成一系列不同链长和异位构型的葡萄糖基表面活性剂（ATGs），偶联过程中使用过量的丙炔基葡萄糖苷，确保烷基叠氮化物的完全转化。长链 ATGs 与相应 APGs 的表面行为大致保持一致，且后期通过萃取即可去除残留反应物，产物纯度高。为解决长链 APG 在水中溶解度低的问题，NGO 等[89]在漆酶/TEMPO 体系中，直接以空气中的氧为氧化剂，将 β-D-吡喃葡萄糖苷（OG）选择性地氧化成相应的糖醛酸。产物不仅水溶性大大增强，还具有低泡特性，可应用于清洗剂和乳化剂中，且可在较宽 pH 范围（1.5~10.0）内应用。SEWERYN 等[90]制备了具有不同烷基链长度（C4、C8、C10 和 C12）的 APG 磷衍生物，替代 SDS 应用于沐浴露配方中，新配方对皮肤刺激作用显著降低，避免皮肤洗后干燥。这些衍生物在解决 APG 性能不足的同时又具备各自的特点，在不同清洗领域应用前景广阔。

3　结束语与展望

APG 由可再生生物质资源制备，表面活性高且生态相容性好，具有其他表面活性剂难以媲美的优势。但其抗硬水能力差，长链 APG 水溶性差等缺点限制了其应用范围。以 APG 为原料经接枝改性后可合成各种衍生物，这些衍生产品在保留 APG 诸多优点的同时还具有更多的功能，使 APG 在清洗剂中的应用范围得到了极大拓展。综合来看，APG 季铵盐具有阳离子型表面活性剂优异的抗菌性能；APG 磺酸盐由于磺酸根的引入，其水溶性得到大幅提升；APG 无机酸酯在强酸强碱环境中也能保持良好的稳定性和表面活性；APG 有机酸酯性能温和，在较高浓度下对皮肤和黏膜仍无刺激；支链 APG 在高浓度下也可保持液体状态和流动性；G-CAPG 可以通过调整其结构而达到特定的功能。

中国清洗剂行业起步晚，如今正在蓬勃发展中，工业和日化市场对清洗剂需求庞大。在“双碳”目标引导下，对清洗行业的要求也日渐提高，未来清洗剂行业研究和应用的重点主要有以下几点：

（1）探索绿色无污染生产过程。在清洗剂生产过程中提高原子经济性，降低能耗，减少污染；实现清洗后洗涤废水易降解且降解产物对环境无污染的目标。

（2）开发新型生物质可再生基础原料。中国植物资源丰富，但利用率不高。利用廉价易得且可再生生物质资源作为合成 APG 的原料，如农作物秸秆中的纤维素和水生植物资源中的植物多糖等，并探索合适的前处理手段和高效催化技术，完成温和条件下生物质原料向 APG 的绿色转化，在降低 APG 及其衍生物生产成本的同时还可实现植物资源的高附加值利用。

（3）深入开发 APG 衍生化工艺和产品。扩展 APG 衍生物种类及功能，突破 APG 在清洗剂中抗硬水性能差、水溶性差等应用局限，满足不同环境条件下的清洗需求。

（4）开发高效复配体系。针对清洗剂功能单一的问题，探索 APG 及其衍生物与其他类型表面活性剂的复配，并辅以性能丰富全面的洗涤助剂，更好地实现清洗剂功能的多样化。

参考文献：

[1] LI C L (李超林). Stainless steel cleaning agent: CN105297047A [P]. 2016-02-03.
[2] LI B (李波), MAN R L (满瑞林), MI X (秘雪), *et al*. Research status and development trend of water-based cleaning agents[J]. Cleaning World (清洗世界), 2017, 33(6): 30-38.
[3] LUKIC M, PANTELIC I, SAVIC S. An overview of novel surfactants for formulation of cosmetics with certain emphasis on acidic active substances[J]. Tenside Surfactants Detergents, 2016, 53(1): 7-19.
[4] DAZ G, RASHMI T. Alkyl poly glucosides (APGs) surfactants and their properties: A review[J]. Tenside Surfactants Detergents, 2012, 49(5): 417-427.
[5] LI G, CHEN L, RUAN Y, *et al*. Alkyl polyglycoside: A green and efficient surfactant for enhancing heavy oil recovery at high-temperature and high-salinity condition[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2019, 9(4): 2671-2680.
[6] FAN Y L (范玉林). Synthesis and properties of alkoxy ethoxyethyl

and alkyl-triethoxy-β-D-glucopyranosides surfactants[D]. Xiangtan: Xiangtan University (湘潭大学), 2020.

[7] ZOU X Y (邹新源), LUO W L (罗文利), ZHOU X Y (周新宇). Synthesis and application development of alkyl glucoside derivatives[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2015, 44(10): 1916-1920.

[8] KARLHEINZ H, WOLFGANG V R, STOLL G. Alkyl polyglycosides:Technology, properties and applications[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1996: 12.

[9] DU Z J (杜择基), CHANG C (常春), LI H L (李洪亮), *et al*. Preparation and application of alkyl polyglycoside surfactants based on biomass[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2019, 39(4): 45-48.

[10] RYBINSKI W V, HILL K. Alkyl polyglycosides-properties and applications of a new class of surfactants[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 1998, 37(10): 1328-1345.

[11] LUDOT C, ESTRINE B, LE BRAS J, *et al*. Sulfoxides and sulfones as solvents for the manufacture of alkyl polyglycosides without added catalyst[J]. Green Chemistry, 2013, 15(11): 3027-3030.

[12] CHEN X M (陈学梅). Optimization of the technical process for the amplification experiments of preparing dodecyl glycoside[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2013, 30(2): 139-143.

[13] HUANG Y (黄煜), ZHOU X W (周贤威), FANG L S (房连顺), *et al*. Catalytic synthesis of alkyl glycosides by HZSM-5 supported ionic liquid and its kinetics[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(11): 2312-2321.

[14] ZHANG Y S (张永昭), GUO X (郭霞). Study on analytical method used in alkyl polyglycosides synthesis kinetics[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2018, 46(21): 43-45.

[15] WU W, GAO H, HAI B, *et al*. Synthesis of alkyl polyglycosides using SO_3H-functionalized ionic liquids as catalysts[J]. RSC Advances, 2021, 11(24): 14710-14716.

[16] WANG D R (汪多仁). Development and use of alkyl polyglycoside[J]. China Cleaning Industry (中国洗涤用品工业), 2019, (11): 52-65.

[17] PANG H Y (庞红宇). Potential application of glycosyl-surfactant in pesticide industry[J]. World Pesticides (世界农药), 2020, 42(8): 12-19, 46.

[18] LIU Y (刘洋), ZHANG C F (张春峰), WANG F S (王丰收), *et al*. The latest research progress of alkyl polyglycosides[J]. Detergent & Cosmetics (日用化学品科学), 2016, 39(4): 25-29.

[19] CHEN J, LI J, LIU K, *et al*. Subcritical methanolysis of starch and transglycosidation to produce dodecyl polyglucosides[J]. ACS Omega, 2019, 4(15): 16372-16377.

[20] KANG W S (康文术), WANG Q N (王青宁). Preparation and property of alkyl polyglucosides of oleaster starch[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2004, 21(10): 723-725.

[21] LIU W (刘玮). Study on the methods for comprehensive utilization of anthocyanins and starch in purple sweet potato[D]. Changsha: Hunan Agricultural University (湖南农业大学), 2018.

[22] LIU M S (刘蒙稣). Preparation of alkyl polyglucoside (APG) by polysaccharide extracted from eichharnia crassipes and the correspongding surface performance[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2018.

[23] MARINKOVIC S, BRAS J L, NARDELLO-RATAJ V, *et al*. Acidic pretreatment of wheat straw in decanol for the production of surfactant, lignin and glucose[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2012, 13(1): 348-357.

[24] JÉRÔME F, MARINKOVIC S, ESTRINE B. Transglycosylation: A key reaction to access alkylpolyglycosides from lignocellulosic biomass[J]. ChemSusChem, 2018, 11(9): 1395-1409.

[25] SUN J (孙健). Reseacrh on conversion of cellulose to alkyl glycoside under mild condition[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University (大连工业大学), 2012.

[26] KISHIMOTO T, SAITO M, SUZUKI S, *et al*. Microwave-assisted direct transformation of lignocellulose into methyl glycopyranoside in ionic liquid[J]. Holzforschung, 2020, 74(3): 313-320.

[27] SAITO M, KISHIMOTO T, HAMADA M, *et al*. A synergetic effect of ionic liquid and microwave irradiation on the acid-catalyzed direct conversion of cellulose into methyl glucopyranoside[J]. Holzforschung, 2018, 72(12): 1025-1030.

[28] PUGA A V, CORMA A. Direct conversion of cellulose into alkyl glycoside surfactants[J]. ChemistrySelect, 2017, 2(8): 2495-2508.

[29] NIU S Y (牛世阳), SHI Y S (石燕松), LIU Z X (刘志祥), *et al*. Experimental study of awater-based metal cleaning agent[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2020, 47(5): 56-57.

[30] CAO H D (曹华东), JIANG L J (蒋刘杰), TIAN M Z (田谧哲), *et al*. Progress of cleaning agents for electronic assembly[J]. Journal of Netshape Forming Engineering (精密成形工程), 2021, 13(1): 146-152.

[31] HU L (胡磊). Formula design for industrial detergent-surfactants[J]. China Cleaning Industry (中国洗涤用品工业), 2020, (5): 77-81.

[32] GAUDIN T, LU H, FAYET G, *et al*. Impact of the chemical structure on amphiphilic properties of sugar-based surfactants: A literature overview[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2019, 270: 87-100.

[33] FANG Y (方云), XIA Y M (夏咏梅). Safety and mildness of surfactants[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 1998, (6): 24-29.

[34] QIAN J (钱洁), JIANG C P (姜春鹏). Study of mild surfactants for baby bath products[J]. China Cleaning Industry (中国洗涤用品工业), 2019, (12): 48-53.

[35] TANG W Y (唐伟月), GENG T (耿涛), JIANG Y J (姜亚洁), *et al*. Surface activities and application performances of dodecyl trimethyl ammonium hydroxide and alkyl polyglycoside surfactant mixtures[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(11): 1208-1211.

[36] WEN Y, LAI N, LI W, *et al*. Factors influencing the stability of natural gas foam prepared by alkyl polyglycosides and its decay rules[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 196 (2021): 1-27.

[37] JING P W (靳鹏伟), SHI R Y (石荣莹), WANG X C (王小淳). The research progress of laundry detergent with fabric care function[J]. China Cleaning Industry (中国洗涤用品工业), 2019, (2): 75-80.

[38] RAUTER A P, LUCAS S, ALMEIDA T, *et al*. Synthesis, surface active and antimicrobial properties of new alkyl 2, 6-dideoxy-L-arabino-hexopyranosides[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340(2): 191-201.

[39] CHEN Y S (陈严双). Summary of preparation and application of starch-based surfactant alkyl glycoside[J]. Modern Chemical Research (当代化工研究), 2021, (14): 157-158.

[40] SMUŁEK W, BURLAGA N, HRICOVíNI M, *et al*. Evaluation of surface active and antimicrobial properties of alkyl D-lyxosides and alkyl L-rhamnosides as green surfactants[J]. Chemosphere, 2021, 271(6): 129818.

[41] TANG Y (陶源), ZHANG W (张威), WANG F S (王丰收). Applications and development of alkyl polyglucosides in water-based metal cleaning agents[J]. Cleaning World (清洗世界), 2018, 34(1): 25-32.

[42] LI G, CHEN L F, RUAN Y, *et al*. Alkyl polyglycoside: A green and efficient surfactant for enhancing heavy oil recovery at high-temperature and high-salinity condition[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2019, 9(4): 2671-2680.

[43] WHITE E V. Glucosidic compounds and process of making them: US2258168 [P]. 1939-09-13.

[44] WANG J (王军), ZHANG J (张剑), CHENG Y M (程玉梅). The study of the physico chemical properties of disodium alkyl (glucoside) sulfosuccinate[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 1999, (2): 3-6.

[45] WANG J Q (王洁琼). Synthesis and application of methvl glucoside quaternary ammonium[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2015.

[46] QUAGLIOTTO P, VISCARDI G, BAROLO C, *et al*. Synthesis and properties of new glucocationic surfactant: Model structures for marking cationic surfactants with carbohydrates[J]. J Org Chem, 2005, 70(24): 9857-9866.

[47] NIU H (牛华), LOU P J (娄平均), DING H (丁徽), *et al*. Synthesis and characterization of alkyl polyglucosides quaternary ammonium salt[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2010, 27(11): 1055-1059.

[48] WANG J T (王金涛), WANG F S (王丰收), WANG W X (王万绪), *et al*. Synthesis and properties of glucoside quternary[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2009, 26(3): 235-238, 265.

[49] JIANG L Y (蒋立英). Study on compound properties of alkyl

glycoside quaternary ammonium surfactant[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2020, 50(3): 171-176.
[50] DMOCHOWSKA B, PELLOWSKA-JANUSZEK L, SAMASZKO-FIERTEK J, *et al*. Efficient synthesis and antifungal investigation of nucleosides'quaternary ammonium salt derivatives[J]. Turkish Journal of Chemistry, 2019, 43(1): 157-171.
[51] SI X Q (司西强), WANG Z H (王中华), WEI J (魏军), *et al*. Quaternized reaction in the synthesis process of cationic alkyl glucoside[J]. Advances in Fine Petrochemicals (精细石油化工进展), 2012, 13(10): 1-4.
[52] WANG F S (王丰收), DONG Q W (董庆文), ZHANG W (张威), *et al*. Alkyl glycoside hydroxypropyl sulfonate and preparation method thereof: CN105646607B[P]. 2019-01-04.
[53] DONG Q W (董庆文), ZHANG W (张威), FAN W (樊伟), *et al*. Performance of blend systems based on alkyl hydroxypropyl polyglucoside sulfonates and imidazoline[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2016, 46(6): 324-327.
[54] SEWERYN A, KLIMASZEWSKA E, OGORZAŁEK M. Improvement in the safety of use of hand dishwashing liquids through the addition of sulfonic derivatives of alkyl polyglucosides[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2019, 22(4): 743-750.
[55] SONG B (宋波), ZUO L (左琳), ZHOU T (周婷). Synthesis of alkyl polyglucoside sulfates with different alkyl groups[J]. Journal of Science of Teachers' College and University (高师理科学刊), 2009, 29(2): 74-76.
[56] DING L M (丁立明), SHI H (史浩), LI H X (李寒旭). Synthesis of alkyl-polyglycoside sulfaction with chlosulfonic method[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2005, (8): 39-41.
[57] ZHONG W (仲惟). Study on properties of alkyl glucoside sodium sulfate[J]. Technology & Development of Chemical Industry (化工技术与开发), 2013, 42(5): 3-5, 51.
[58] ZHONG J X (钟剑霞), XIE M (谢苗), GAN C J (甘纯玑). Preparation and properties of alkyl polyglycosides sulfate of porphyra[J]. Journal of Fishery Sciences of China (中国水产科学), 2006, (6): 980-989.
[59] LI Q C (李庆晨). Preparation and properties of compound phosphate ester of alkyl indican and fatty alcohols[J]. Hebei Chemical Industry (河北化工), 2012, 35(6): 48-50.
[60] DING L M (丁立明), LI H X (李寒旭). Synthesis and properties of ammonium sulfate of alkylpolyglycoside[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2005, 22(12): 891-894.
[61] LI Q (李倩), YANG J (杨静), FU M Q (傅明权). Study on the relation between the construction of the alkyl glucoside phosphate and its resistance to alkali[J]. Detergent & Cosmetics (日用化学品科学), 2000, (S1): 31-34, 58.
[62] ZHOU Q P (赵秋萍), WANG Q N (王青宁), ZHANG F L (张飞龙), *et al*. Study on preparation and property of surfactant alkyl polyglycosides disodoum sulfosuccinate monoester[J]. Science & Technology in Chemical Industry (化工科技), 2010, 18(1): 16-19, 59.
[63] YUAN H (袁浩), ZHANG P (章平), WANG X S (王贤书), *et al*. Synthesizing of disodium alkyi polyglycoside sulfosuccinate[J]. Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition) (贵州工业大学学报: 自然科学版), 2006, (5): 15-18.
[64] GAO Y, YANG X, BAI L, *et al*. Preparation and physiochemical properties of disodium lauryl glucoside sulfosuccinate[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2014, 17(4): 603-608.
[65] ZHOU Y (周媛), YANG X Q (杨秀全), ZHANG J (张军). Performance and phase behavior of the mixture of alkyl polyglycoside sulfosuccinate and alkyl polyglycoside[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2020, 50(1): 20-25.
[66] ZHANG F L (张飞龙), WANG Q N (王青宁), LI L (李澜), *et al*. Synthesis and properties of starch alkyl polyglycoside citric acid ester salt[J]. Science & Technology in Chemical Industry (化工科技), 2009, 17(4): 1-4.
[67] ZHOU Z C, YANG X Q, YANG Q L , *et al*. Study on the synthesis and surface activities of disodium alkyl polyglucoside citrate[J]. Tenside Surfactants Detergents, 2008, 45(6): 330-333.
[68] ZHANG X H (张潇瀚), ZHANG J J (张建军). Preparation of alkyl polyglycoside citrate and study on the properties of its detergent[J]. Modern Chemical Research (当代化工研究), 2018, (6): 171-174.
[69] WANG J (王军). Alkyl polyglycosides and derivatives[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2001: 37-38.
[70] ZHOU Z C, YANG X Q, SUN G J, *et al*. Study on the synthesis and surface activities of disodium of mono-alkyl polyoxyethylene ethercitrate[J]. Tenside Surfactants Detergents, 2007, 44(5): 287-290.
[71] WU Z Y (吴志宇). Preparation and physiochemical properties of alkyl glycoside tartrate[D]. Taiyuan: China Research Institute of Daily Chemical Industry (中国日用化学工业研究院), 2019.
[72] QIU C C (邱成成), HUA P (华平), YU H M (喻红梅), *et al*. Synthesis and properties of octyl glucoside[J]. Textile Auxiliaries (印染助剂), 2020, 37(3): 20-24, 30.
[73] YANG X Q (杨秀全), ZHANG J (张军), ZHOU Y (周媛), *et al*. Technological progress of alkyl polyglycosides and its derivatives[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2012, 42(3): 213-219.
[74] BAI L (白亮), YANG X Q (杨秀全）, WU Z Y (吴志宇), *et al*. Preparation and performance of branched chain glycoside[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2015, 45(10): 557-560.
[75] LIU B (刘兵), ZHANG W (张威), WANG F S (王丰收). Synthesis and properties of 2-propyl-heptylglycosides[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2021, 50(6): 1522-1525.
[76] HASHIM R, HASHIM H H A, RODZI N Z M, *et al*. Branched chain glycosides: Enhanced diversity for phase behavior of easily accessible synthetic glycolipids[J]. Thin Solid Films, 2006, 509(1/2): 27-35.
[77] NGUAN H S, HEIDELBERG T, HASHIM R, *et al*. Quantitative analysis of the packing of alkyl glycosides: A comparison of linear and branched alkyl chains[J]. Liquid Crystals, 2010, 37(9): 1205-1213.
[78] ZANA R. Gemini Surfactants: Synthesis, interfacial and solution-phase behavior and applications[M]. New York: Marcel Dekker, 2004: 56.
[79] WANG J (王娟), WANG D (王丹), SHANG S B (商士斌). Research progress in Gemini surfactants from natural products[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2012, 31(12): 2761-2765, 2796.
[80] ZHU H J (朱红军), DING W (丁徽), NIU H (牛华), *et al*. Synthesis and property study of gemini cationic alkyl polyglucosides surfactant[J]. Speciality Petrochemicals (精细石油化工), 2011, 28(5): 13-16.
[81] WU L (吴磊), WANG Y L (王莹利), ZHU H J (朱红军), *et al*. Study on properties of cationic alkyl polyglucosides surfactant[J]. Henan Chemical Industry (河南化工), 2013, 30(13): 31-34.
[82] SALMAN A A, GOH E W, HEIDELBERG T, *et al*. Bis-(alkylimidazolium)-glycosides-promising materials for easy vesicle preparation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 222: 609-613.
[83] CHEN F Y (陈霏羽), LIU M S (刘蒙酥), DU J (杜鹃), *et al*. Preparation and properties of novel asymmetric Gemini alkyl polyglucosides[J]. Dyeing & Finishing (印染), 2016, 42(6): 22-26.
[84] ZHAO T, DONG Z, PENG G, *et al*. Synthesis and properties of quaternary ammonium Gemini surfactants with hydroxyl groups[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, 89(4): 650-662.
[85] WU J, MEI P, WU J, *et al*. Surface properties and microemulsion of anionic/nonionic mixtures based on sulfonate Gemini surfactant in the presence of NaCl[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 317: 1-9.
[86] O'LENICK J R ANTHONY J, O'LENICK KEVIN A. Silicone functionalized alkyl polyglucoside surfactants: US6762289[P]. 2004-07-13.
[87] LI S R (李素荣), CHEN M Q (陈明强), WANG J (王君). Synthesis and properties of sodium acetic acid of alkylpolyglycoside[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2010, 37(1): 10-11, 26.
[88] SANI F A, HEIDELBERG T, HASHIM R, *et al*. Alkyl triazole glycosides (ATGs)-A new class of bio-related surfactants[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 97: 196-200.
[89] NGO N T N, GREY C, ADLERCREUTZ P. Chemoenzymatic synthesis of the pH responsive surfactant octyl β-D-glucopyranoside uronic acid[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2019, 104(3): 1055-1062.
[90] SEWERYN A, BUJAK T. Application of anionic phosphorus derivatives of alkyl polyglucosides for the production of sustainable and mild body wash cosmetics[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(12): 17294-17301.