

松香类表面活性剂研究进展

韩欢, 蒋丽红*, 王亚明

(昆明理工大学化工学院, 云南 昆明 650500)

摘要:综述了松香及其衍生物合成的一系列松香类表面活性剂, 主要包括4类——阴离子型、阳离子型、两性离子型和非离子型。介绍了各自的合成方法及其应用, 并简单分析了新型双子表面活性剂的优点。最后展望了松香类表面活性剂的研究及应用前景。

关键词:松香; 表面活性剂; 合成; 应用

中图分类号:TQ423

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)05-0011-05

Research progress in synthesis of rosin surfactants

HAN Huan, JIANG Li-hong*, WANG Ya-ming

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: The synthesis of a series rosin surfactants prepared by rosin and its derivatives is reviewed, mainly including anionic, cationic, amphoteric ionic and nonionic surfactants. Their synthesis and applications in various fields are introduced. The advantages of the novel Gemini surfactant are simply analyzed. Some prospects are given in research and application of rosin series surfactant.

Key words: rosin; surfactants; synthesis; application

随着科学技术的发展, 表面活性剂几乎在每一个化学工业行业中扮演着重要的角色, 如洗涤剂、乳化剂、起泡剂、杀虫剂, 全球产量约1 200万 t/a。目前表面活性剂行业有2个明显的发展趋势: 一是从环境保护考虑, 合成产品生态性能良好, 易生物降解; 二是石油价格不断上涨及其资源危机, 要求人们利用新原料来合成新型表面活性剂。

表面活性剂能明显降低溶剂的表面张力, 改变物系的界面状态, 并能够产生乳化、起泡、增溶等一系列作用, 它有2个重要的性质: ①定向吸附于各种界面上; ②在溶液内部可形成胶团。松香类表面活性剂由天然原料松香及其衍生物合成, 因其生态性能良好、原料可再生、符合环境保护及可持续发展要求而备受关注。

1 松香分析

松香产业属于我国的新兴产业, 通过长期努力已建立了比较完整的工业体系, 如采脂基地、化学改性、深度加工等。我国松脂资源极其丰富, 可采脂量150万 t/a, 年产量达50万 t, 松香产量约40万 t/a, 居世界首位。松香作为一种可再生、价格低廉的林产资源, 通过深加工和化学改性赋予了更多的特殊性能而应用广泛, 其中表面活性剂工业就是其应用

的一个重要方面。

松香是一种天然树脂, 颜色呈黄色至黑色, 为透明玻璃状脆性物质。按来源不同分为脂松香、浸提松香和浮油松香。松香是多种树脂酸、少量脂肪酸及中型物质组成的混合物, 其中树脂酸为主要成分。树脂酸主要是一元羧酸, 分子中含有1个菲骨架和20个碳原子, 通过羧基和共轭双键2个化学反应活性中心引入各类亲水基团, 合成一系列性能优良而又独具特色的表面活性剂。

2 松香类表面活性剂

自首例松香基表面活性剂(松香酸钠盐)报道后, 其合成和应用就受到了极大的关注。20世纪20年代起, 来自美国、日本、德国和俄罗斯科学家们纷纷进行了该方面的合成研究。40年代美国开始研究用歧化松香钾盐作为橡胶乳液聚合乳化剂, 60年代开发出聚醚作为清洁剂和缓蚀剂。70年代后, 由于国外松香资源缺乏阻碍了松香类新型表面活性剂的研究, 因而研究重点转移至具体的应用。我国科学家在这一领域做了大量研究并成功合成了众多性能优良的表面活性剂^[1-2], 研制了松香胺^[3]和松香酸聚醚^[4]等产品, 并合成了 Gemini 和 Bora 2种新型的表面活性剂。

收稿日期:2014-11-10; 修回日期:2015-03-06

基金项目:国家自然科学基金项目(21266012); 昆明理工大学分析测试基金(20140781)

作者简介:韩欢(1988-), 女, 硕士生; 蒋丽红(1968-), 女, 博士, 教授, 研究方向为精细化工及相关领域, 通讯联系人, jlh65@163.com。

以松香为原料合成的表面活性剂,按照在水中的电离情况分为 4 类,阴离子型、阳离子型、两性离子型和非离子型。

2.1 松香类阴离子表面活性剂的合成

2.1.1 松香酸合成的阴离子表面活性剂

松香酸是松香的主要成分,由松香酸合成的阴离子表面活性剂包括 3 类,松香碱金属盐、松香磺酸盐及硫酸盐和松香酸-*N*-酰基氨基酸类表面活性剂。

松香碱金属盐是松香酸类最简单也是最早应用的一种表面活性剂,其中以由松香酸中和碱制备树脂酸钠为最早,广泛应用于洗衣皂生产,具有改变肥皂泡沫,增加边缘透明性的性能。

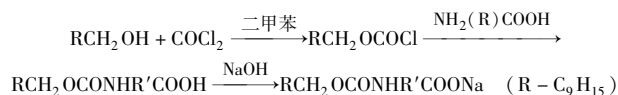
氯磺酸酯化由松香合成相应羟烷基酯的剩余羟基,然后用碱中和生成磺酸盐,若换用硫酸酯化,可得到硫酸盐类表面活性剂。良好的分散性和表面润湿性使它们在洗涤剂中作为主要成分。

由歧化松香与谷氨酸、肌氨酸以及多肽合成一系列松香酸-*N*-酰基氨基酸类表面活性剂,在硬水、重碱、重油污的条件下,仍具有良好的洗涤效果,因而适用于配制软性洗涤用品。

2.1.2 松香醇和松香胺合成的阴离子表面活性剂

松香醇聚氧乙烯醚和松香胺聚氧乙烯醚可用于合成琥珀酸单酯磺酸盐类阴离子表面活性剂。由松香醇与光气合成氯碳酸酯,再与氨基酸反应,合成最

早的 *N*-酰基氨基酸类阴离子表面活性剂。反应如下:



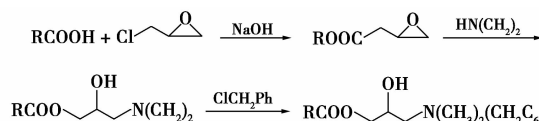
该类表面活性剂的溶解性能好且比较温和,有保护头发光泽、防止皮肤粗糙的功效。

2.2 松香类阳离子表面活性剂的合成

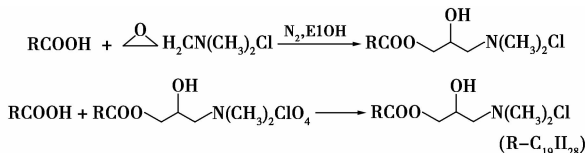
2.2.1 松香酸合成的阳离子表面活性剂

松香酸阳离子表面活性剂基本上都是季铵盐^[5]化合物,具有易降解、污染小等特点,属于一类“绿色”的表面活性剂。

(1) 松香酸与环氧氯丙烷在 150℃ 下生成松香缩水甘油酯,然后胺化、季铵化后制得季铵盐,反应如下:



(2) 松香酸经缩水甘油季铵盐直接酯化制备,反应如下:



以上表面活性剂可用作纺织工业的柔顺剂, PVC 塑料等的抗静电剂,有较强的抗菌、杀菌作用。

(上接第 10 页)

(2) 经济可行性分析

本产业链正常年销售收入 590 770.60 万元,年销售税金及附加 31 361.09 万元,年利润总额 151 894.18 万元,年税后利润 101 769.10 万元,财务内部收益率(所得税后)27.24%,投资回收期(所得税后)4.59 年,投资利润率 31.28%,投资利税率 37.74%,国内贷款偿还期 3.49 年。本产业链财务内部收益率(所得税后)27.24% 高于行业基准收益率 13%,因此,磷肥副产氟硅酸与氯碱产业结合生产有机氟化工产品在经济上是可行的。

4 结语

我国是世界上最大的磷肥消费市场。据中国磷肥工业协会统计:2013 年我国磷肥产量(以 P_2O_5 计)达 1 632.87 万 t,磷矿石每年消耗量在 1 亿 t 以上。磷矿的主要成分为氟磷灰石,含有 2% ~ 3.5% 的氟^[3],在湿法磷酸和磷肥生产过程中将副产大量

的氟硅酸,从中大约可回收 120 万 t 氟,磷肥企业如将传统氟硅酸钠产品转化成各种高性能、高附加值的有机氟化工产品,将有效提高磷矿中氟资源的利用率,降低企业生产成本,延伸产业链,提高企业的抗风险能力,使我国的基础磷化工产业逐步向精细化、高附加值方向发展。通过本产业链的可行性研究,证明磷肥副产氟硅酸与氯碱产业结合生产有机氟化工产品技术上和经济上是可行的,对我国磷化工发展循环经济起到了良好的示范作用,并带动氯碱等传统产业的持续、健康发展。

参考文献

- [1] 杜璐杉,李艳平. 磷肥副产氟硅资源综合利用现状及发展思路[J]. 磷肥与复肥,2013,28(1):66-69.
- [2] 管凌飞,张海燕. 我国磷矿伴生氟资源回收利用制无水氟化氢的发展现状及前景[J]. 有机氟化工,2014,(1):17-21.
- [3] 王贺宇,李建敏,刘晓红,等. 磷肥副产氟硅酸的发展现状及展望[J]. 江西化工,2005,(1):27-29. ■

Liang 等^[6]通过对松香改性合成了丙烯海松酸季铵盐。实验证明,它与市售季铵盐类杀菌剂相比,对于抵抗密褐褶菌有更好的生物活性,因而可广泛应用于木材防腐方面。

Atta 等^[7]用松香与马来酸酐反应生成低成本、高纯度的表面活性剂中间体,并与草酰氯、2-二乙醇胺反应制备出松香酯,季铵化后得到高表面活性的阳离子表面活性剂季铵型松香基二乙胺乙酯,可作为缓蚀剂应用于石油与天然气井中。

2.2.2 松香胺合成的阳离子表面活性剂

松香胺与环氧乙烷生成松香酸聚氧乙烯醚,继续与氯甲胺反应得到季铵盐或松香胺直接用 $R'SO_4$ 等季铵化,得到季铵盐型阳离子表面活性剂。季铵盐与铵盐的不同之处在于它不受 pH 变化的影响。除表面活性外,季铵盐溶液有很强的杀菌能力,产品水溶性好,广泛应用于工业清洗剂和石油工业的抗蚀剂。此外,松香胺聚氧乙烯醚的盐酸盐可用作废水处理中管道的抗蚀剂、浮选剂、破乳剂等。

蒋福宾等^[8]以脱氢枞胺为原料,制备了二(*N*-脱氢枞基-*N,N*-二基)-*N,N'*(1,3-亚丙基)溴化二铵和二(*N*-脱氢枞基-*N,N*-二甲基)-*N,N'*-对二亚甲基苯基溴化二铵 2 种松香基双季铵盐阳离子表面活性剂。产品部分溶于水,能溶于丙酮、甲醇、氯仿等极性有机溶剂;与阴离子表面活性剂有较好的相容性。该表面活性剂的成功合成,对于丰富松香类表面活性剂产品种类和产品“绿色化”具有重大意义,为我国松香资源的深加工寻找了一条新途径。

Pei 等^[9]利用 DHA 与环氧氯丙烷合成了一类阳离子表面活性剂——3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢松香胺氯化物(CHPDMHA),分析表明产品质量分数大于 98%,应用范围广阔。

2.3 松香类两性表面活性剂的合成

两性表面活性剂是 20 世纪 40 年代中期由 H. S. Mannheimer 首次提出的,虽品种较少,但也是表面活性剂的重要组成部分。按官能团不同可分为氨基酸型、甜菜碱型、咪唑啉型和氧化铵型。

松香类两性表面活性剂的合成分为松香酸合成氨基乙酸盐和氨基羟丙磺酸盐、松香胺合成的氨基羧酸盐和氨基磺酸盐。

从产量来讲,两性表面活性剂远不如阴离子、阳离子和非离子表面活性剂,但它仍有许多优异的性能,如去污性好、耐硬水、对酸碱稳定,并具有杀菌、防腐、抗静电等性能,因而促进了这类表面活性剂的

快速发展。

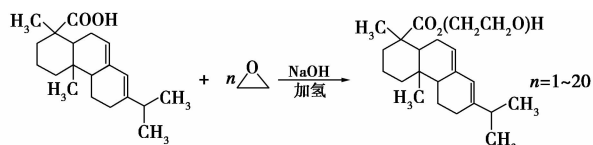
赵银凤等^[10]用脱氢松香酸经过季铵盐化和磺化两步反应,合成了脱氢松香基两性表面活性剂,测定其理化性质和表面性能,并研究了该表面活性剂的合成与技术开发,拓宽了脱氢松香的应用范围。

2.4 松香类非离子表面活性剂

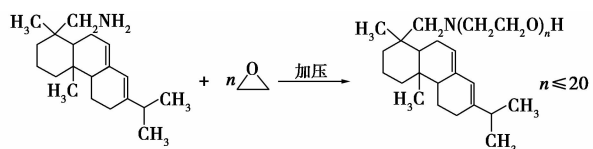
与离子型表面活性剂不同的是,含有酯基或醚基的非离子表面活性剂在水中的溶解度随温度不断升高而降低,水溶液表面张力低,临界胶团浓度也低,胶团聚集数大,增溶作用较强,并具有优良的乳化和洗涤作用。

由于松香易于氧化,常以松香改性产品为原料合成非离子表面活性剂。

1951 年美国的 DeGroot 发明了以松香为原料合成的非离子表面活性剂,利用松香与环氧乙烷在加压和氢氧化钠催化下,合成了树脂酸聚氧乙烯酯^[11],反应式如下:



由于树脂酸酯不易分解,在较宽的 pH 范围内此类表面活性剂能与各种类型的表面活性剂复配使用,同时分子结构中含有的 3 个氢化菲环能够与石油沥青质混溶得很好,且长链乙氧基又具有一定的水溶性,因此在石油开采中作为分散剂,在农药中作为乳化剂。同年,美国的 A·B·Edward 也合成了 *N,N* 聚氧乙烯松香胺,反应式如下:



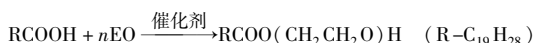
这类表面活性剂可在表面形成一层保护膜,有效防止氧对金属的腐蚀,常用于皮革、染色助剂和金属表面的清洗。

2.4.1 松香酸合成的非离子表面活性剂

由松香酸可合成聚氧乙烯类、多元醇酯类和醇胺型 3 类非离子表面活性剂。

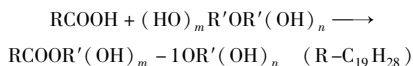
(1) 聚氧乙烯类

松香酸聚氧乙烯类表面活性剂用途广泛,复配性能好。松香酸与环氧乙烷加成合成的松香聚氧乙烯酯可作为洗涤剂、颜料分散剂、抗泡沫剂等。反应如下:



(2) 多元醇酯类

松香、改性松香和多元醇酯化合成非离子表面活性剂,如松香蔗糖酯、酒石酸酯等,可作为乳化剂、缓蚀剂、助染剂使用。反应如下:



Atta 等^[12]由松香马来酸酐/松香丙烯酸的合成物与聚乙二醇反应生成一类非离子表面活性剂——松香酯加成物的衍生物。实验证明,该类表面活性剂具有极好的吸附性能,可作吸附剂。该团队^[13]通过一系列酯化反应由松香酸-甲醛合成了基于松香酸的水溶性表面活性剂,实验测定,该表面活性剂分散效率良好,可作石油溢油分散剂。

Atta 等^[14]还用分子质量不同的聚乙二醇将松香酯化后与马来酸酐反应,并与二氨基丁烷/三乙烯四胺作用生成松香酰亚胺,最后用聚乙二醇(600, 2 000)进行醚化,得到终产物松香酰亚胺 ERID-1、ERID-2、ERIT-1 和 ERIT-2。将它们作为污泥分散剂在污泥原油混合物中进行多次黏性测量,结果在无该类表面活性剂时污泥不溶于原油,且随着表面活性剂量的增多,污泥在原油中的溶解度呈上升趋势。其中,ERID-1 显示出更有效的低黏度值,分散性更好,可作优良的沥青稳定剂。

Atta 等^[15]利用天然产物——马来酸酐改性的松香酸合成了 RIMA-PEG,研究了在 1 mol/L 盐酸溶液中其对抑制碳钢腐蚀的有效性,结果表明,RIMA-PEG 作为缓蚀剂对碳钢的腐蚀有着强劲的抑制作用。后来,Atta 等^[16-17]用聚乙二醇单甲基醚酯化改性松香酸,得到一种水溶性松香非离子表面活性剂,同样研究了其对碳钢腐蚀的抑制作用。综上所述,可再生的松香原料有望取代成本高、性能较差的石油化工材料,作为性能更加良好的缓蚀剂。

Chen 等^[18]制备了乳化性能良好的聚丙烯酸酯/聚合松香复合乳化剂,且热分析结果表明,其具有良好的相容性和热稳定性,在日常生活中可用作洗涤剂、乳化剂等。

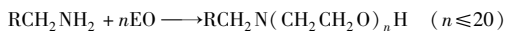
(3) 醇胺类

20 世纪 70 年代末,苏联和日本相继合成了无毒、刺激性小、润湿性良好的松香缩水甘油乙醇胺。此外,氢化松香与甘油缩水后同乙醇胺反应,可得氢化松香缩水甘油乙醇胺表面活性剂。

2.4.2 松香醇和松香胺合成的非离子表面活性剂

松香醇及松香胺与环氧乙烷加成可得到聚氧乙

烯松香醇及聚氧乙炔松香胺,能够防止大气腐蚀和金属电解,可应用于清洗金属表面;还可用于钻井液洗涤剂、颜料分散剂、皮革染色助剂等。反应如下:



2.5 新型松香基 Gemini 表面活性剂

传统表面活性剂由 1 个亲油基和 1 个亲水基构成,Gemini 表面活性剂^[19-23]一般是 2 个传统表面活性剂被 1 个间隔基团连接起来的一种新型表面活性剂。Gemini 表面活性剂的特殊结构恰好克服了传统表面活性剂在界面或分子聚集体中因难以紧密排列会造成表面活性偏低的缺陷,大大促进了“单体”离子型表面活性剂在界面或分子聚集体中排列的紧密程度。

贾卫红等^[24]以脱氢枞胺、 α,ω -二溴代烷和 2-溴乙基磺酸钠为原料制备了 N,N' -二乙基磺酸钠、 N,N' -二脱氢枞基、 α,ω -二胺松香基磺酸盐 3 种松香基磺酸盐 Gemini 表面活性剂。通过 FTIR、NMR 来表征产物结构,结果表明均具有良好的润湿性能。

Jia 等^[25]以脱氢枞胺为原料,通过微波辅助合成了一种高乳化能力的新型阳离子 Gemini 表面活性剂。该表面活性剂作为一种良好的绿色化学品具有很大的应用潜力。

Chen 等^[26]用富马酸改性松香与乙醇反应得松香乙酯,并与环氧树脂季铵盐(三乙胺与环氧氯丙烷反应)生成松香双季铵盐新型 Gemini 表面活性剂。通过测试木材腐烂或霉菌而知该产物具有良好的抗真菌活性。

Han 等^[27]用松香与环氧氯丙烷反应生成 3-松香酰氧基-2-羟基丙基氯化铵,再与三乙烯二胺合成了松香基季铵盐 Gemini 表面活性剂——松香羟基丙基氯化三乙烯二胺,其表现出强劲的发泡能力,可作发泡剂使用。

以上研究表明,松香基 Gemini 表面活性剂具有比普通表面活性剂更低的临界胶束浓度,表面性能更加优越,被誉为“新一代表面活性剂”。可应用于石油开发、油田循环和相转移催化化学反应等领域^[28],发展前景极好。

3 松香类表面活性剂应用前景和趋势

松香是一种产量高且价廉的可再生资源,利用松香羧基和双键特征,引入不同链长的亲水基,可制备出品种烦多、性能优良的表面活性剂。非离子型表面活性剂复配范围广,对人体温和,应用领域较广。探索简易的合成方法及 Gemini 表面活性剂与

传统表面活性剂的复配性能是今后研究的重点^[29]。

由于石油等不可再生资源的逐渐枯竭,迫切需要开发新型绿色表面活性剂^[30]。一方面,原料的“绿色化”,即利用天然产物来合成;另一方面,保证合成过程的“环保型”,使用工艺简单的改性剂对松香进行优化具有重大的研究意义和价值。

参考文献

- [1] 曾华辉,宋永卫,王颖,等. 盐酸介质中松香基季铵盐 Gemini 表面活性剂对碳钢的缓蚀性能[J]. 北京师范大学学报:自然科学版,2011,47(1):44-48.
- [2] 韩世岩. 松香基双子表面活性剂合成及纳米材料制备[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2012.
- [3] 雷茜,冯少波,张业,等. 两类脱氢松香胺 Schiff 碱类衍生物的合成及其离子识别性能[J]. 有机化学,2011,31(9):1468-1474.
- [4] 王海卫,王红华,周光远,等. 松香基聚酯弹性体的制备及表征[J]. 应用化学,2011,28(9):1093-1095.
- [5] Li S J, Chen Z J, Jin Y, *et al.* Synthesis of quaternary ammonium salt from rosin and its inhibition to some wood decayfungi[J]. Materials Science Forum,2011,685:291-297.
- [6] Liang T, Zhang Y, Li S, *et al.* Synthesis, characterization, and bioactivity of rosin quaternary ammonium salt derivatives[J]. Bio Resources,2012,8(1):735-742.
- [7] Atta A M, El-Mahdy G A, Dyab A K F, *et al.* Application of highly surface active cationic surfactants based on rosin as corrosion inhibitor for tubing steel during acidization of petroleum oil and gas wells [J]. Int J Electrochem Sci,2013,8:9629-9643.
- [8] 蒋福宾,曾华辉,杨正业,等. 松香基双季铵盐阳离子表面活性剂的合成与性能[J]. 精细化工,2008,24(11):1074-1079.
- [9] Pei Lijun, Cai Zhaosheng, Song Zhanqian, *et al.* 3-Chloro-2-hydroxypropyl dimethyl dehydroabietyl ammonium chloride: Synthesis, characterization, and physicochemical properties[J]. Journal of Surfactants and Detergents,2014,17(3):493-499.
- [10] 赵银凤,方桂珍,艾青,等. 脱氢松香基两性表面活性剂的合成[J]. 东北林业大学学报,2010,38(2):88-90.
- [11] DeGroot. Processes for breaking petroleum; US, 2541990 [P]. 1951-02-20.
- [12] Atta A M, El-Kafrawy A F, Abdel-Rauf M E, *et al.* Surface and thermodynamic properties of nonionic surfactants based on rosin-maleic anhydride and acrylic acid adducts[J]. Journal of Dispersion Science and Technology,2010,31(4):567-576.
- [13] Atta A M, Abdel-Rauf M E, Maysour N E, *et al.* Water-based oil spill dispersants based on rosin formaldehyde resins[J]. Journal of Dispersion Science and Technology,2010,31(5):583-595.
- [14] Atta A M, Elsaed A M. Use of rosin-based nonionic surfactants as petroleum crude oil sludge dispersants[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011,122(1):183-192.
- [15] Atta A M, El-Mahdy G A, Ismail H S, *et al.* Effects of water soluble rosin on the corrosion inhibition of carbon steel[J]. Int J Electrochem Sci,2012,7(7):11834-11846.
- [16] Atta A M, El-Mahdy G A, Al-Azhary A A, *et al.* Experimental investigation and theoretical approach on water soluble rosin as corrosion inhibitors [J]. Int J Electrochem Sci,2013,8(1):1295-1307.
- [17] El-Mahdy G A, Atta A M, Al-Lohedan H A. Water soluble nonionic rosin surfactants as corrosion inhibitor of carbon steel in 1 M HCl [J]. Int J Electrochem Sci,2013,8:5052-5066.
- [18] Chen P, Zeng X, Li H, *et al.* Preparation and characterization of polyacrylate/polymerized rosin composite emulsions by seeded semicontinuous emulsion polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,124(6):4694-4701.
- [19] Chen Z J, Li S J, Tian B, *et al.* Synthesis and characterization of a rosin Gemini surfactant [J]. Materials Science Forum,2011,685:285-290.
- [20] 韩世岩,宋湛谦,余方丹,等. 双子表面活性剂为模板纳米二氧化钛的制备及光催化活性[J]. 功能材料,2011,42(11):2064-2067.
- [21] 赵少静,程发,陈宇,等. Gemini 表面活性剂的合成及性能[J]. 天津大学学报,2012,45(1):81-86.
- [22] 吴晓娜,邹文生,赵剑曦. Gemini 表面活性剂乙烷基- α,ω -双十四烷基二甲基溴化铵产生的高稳定泡沫[J]. 物理化学学报,2012,28(5):1213-1217.
- [23] Sekhon B S. Surfactants; Pharmaceutical and medicinal aspects [J]. Management,2014,1:11-36.
- [24] 贾卫红,宋湛谦,饶小平,等. 松香基磺酸盐 Gemini 表面活性剂的合成及性能[J]. 石油化工,2009,38(6):651-655.
- [25] Jia W, Rao X, Song Z, *et al.* Microwave-assisted synthesis and properties of a novel cationic gemini surfactant with the hydrophenanthrene structure[J]. Journal of Surfactants and Detergents,2009,12(3):261-267.
- [26] Chen Z, Li S, Tian B, *et al.* Synthesis of a rosin gemini surfactant and its properties [J]. Environmental Engineering Science,2012,29(7):606-610.
- [27] Han Shiyun, Song Zhanqian, Fang Guizhen, *et al.* Chemistry and industry of forest products [A]. Synthesis and analysis of rosin-based Quaternary ammonium gemini surfactant [C]. Nanjing: Editorial Board of Chemistry and Industry of Forest Products,2009,29(s1):110-112,116.
- [28] 赖璐,梅平,郑延成,等. 羧酸盐型 Gemini 表面活性剂的吸附性能研究[J]. 油田化学,2012,29(2):216-219.
- [29] 王娟,王丹,商士斌. 天然产物基 Gemini 表面活性剂研究进展[J]. 化工进展,2012,31(12):2761-2765.
- [30] Liu B, Yan S, Liang Q, *et al.* Progress in research work with respect to synthesis of green gemini surfactants [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics,2010,5:369-376. ■