

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202407011



马来松香聚乙二醇酯表面活性剂的制备及性能分析

王翰文^{1,2,3}, 杨斌⁴, 苏江波⁴, 饶小平^{1,2,3}

(1. 华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 先进碳转化技术研究院, 福建 厦门 361021;

3. 华侨大学 生物质低碳转化福建省高校重点实验室, 福建 厦门 361021;

4. 福建南平青松化工有限公司 福建省松节油加工重点实验室, 福建 南平 354299)

摘要: 为了解决农用乳化剂对石油依存度大、环境友好性差等问题,以可再生资源松香为原料,经异构化及 Diels-Alder 加成反应合成了马来松香,然后与聚乙二醇 600 反应,合成马来松香聚乙二醇酯表面活性剂 (SM600);用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 和凝胶色谱仪 (GPC) 对产物的结构进行表征,并对其外观颜色、酸值、水溶液的 pH 值、粘度、浊点、聚合度 (DP) 进行检测,以及对表面张力 (γ)、临界胶束质量分数 (w_{CMC})、泡沫性能 (FP)、乳化性能 (EP) 和亲水亲油平衡值 (HLB) 等表面活性性能进行研究。结果表明:SM600 在室温下呈棕红色液体单相透明,具有酸值低、粘度低及浊点高等特点,其水溶液呈中性,聚合度为 1.81,表面张力和临界胶束质量分数分别为 $36.139 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 0.063%,表现出良好的泡沫性能、乳化性能和亲水性。原料天然可再生,合成工艺简单,产品性能良好,可用于替代烷基酚聚氧乙烯醚乳化剂。

关键词: 马来松香聚乙二醇酯表面活性剂; Diels-Alder 加成反应; 松香; 马来松香; 聚乙二醇

中图分类号: TQ 423

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2024)05-0596-07

Preparation and Performance Analysis of Malay Rosin Polyethylene Glycol Ester Surfactants

WANG Hanwen^{1,2,3}, YANG Bin⁴, SU Jiangbo⁴, RAO Xiaoping^{1,2,3}

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Academy of Advanced Carbon Conversion Technology, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

3. Fujian Provincial Key Laboratory of Biomass Low-Carbon Conversion, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

4. Fujian Provincial Turpentine Processing Key Laboratory,

Fujian Nanping Qingsong Chemical Company Limited, Nanping 354299, China)

Abstract: In order to solve the problems of high dependence on petroleum and poor environmental friendliness of agricultural emulsifiers, rosin, a renewable resource, was utilized as the raw material to synthesize maleic rosin through isomerization and Diels-Alder addition reactions. Subsequently, maleic rosin was reacted with polyethylene glycol 600 to synthesize a malay rosin polyethylene glycol ester surfactant (SM600). The structural characterization of the product was performed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and gel permeation chromatography (GPC). Additionally, the appearance color, acid value, pH value of the aque-

收稿日期: 2024-07-11

通信作者: 饶小平(1978-),男,教授,博士,博士生导师,主要从事松香化学品高值化利用的研究。E-mail: raexp@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省南平市科技计划项目(N2022B005)

ous solution, viscosity, cloud point and degree of polymerization (DP) were measured. Furthermore, surface tension (γ), critical micelle mass fraction (w_{CMC}), foam performance (FP), emulsification performance (EP), and hydrophilic-lipophilic balance (HLB) were studied to evaluate the surface activity performance. The results indicate that SM600 appears as a reddish-brown liquid at room temperature, exhibiting characteristics such as low acid value, low viscosity and high cloud point. Its aqueous solution is neutral with a polymerization degree of 1.81. The surface tension and critical micelle mass fraction are $36.139 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ and 0.063% , respectively, demonstrating excellent foam performance, emulsification performance and hydrophilicity. The raw materials are naturally renewable, the synthesis process is simple, and the product exhibits excellent performance, making it a potential substitute for alkylphenol polyoxyethylene ether emulsifiers.

Keywords: Malay rosin polyethylene glycol ester surfactant (SM600); Diels-Alder addition reaction; rosin; maleic rosin; polyethylene glycol

表面活性剂是一类既含有亲油基团又含有亲水基团的双亲性物质,可显著降低表面或界面张力^[1]。由于其分子结构的特殊性,会自发地在油水界面吸附而形成不同类型的聚集体,这使得表面活性剂在日化、涂料、造纸、农药等领域都有着广泛地应用^[2-3]。在农业领域,农用乳化剂由于具有特殊的分子结构和一系列应用功能,被应用于农业工程、农药助剂及其他相关领域中^[4-5],是配制乳油、微乳剂等农药剂型所不可缺少的成分之一。尤其是国内目前广泛应用的乳油、可湿性粉剂、胶悬剂和水溶剂等用水稀释的剂型,都必须依靠乳化剂对农药的有效组分起乳化、稳定、润湿、分散、展着及渗透等作用^[4,6]。农用乳化剂在农药剂型的配制和赋予有效成分最佳效力等方面起了重要的作用^[5]。我国作为一个农业大国,对农用乳化剂的需求量大,绝大部分农药乳化剂产品是以石化资源为原料的,存在对石油依存度大、环境友好性差等问题^[7]。常用的乳化剂已不能满足性能上的要求,需要制备低毒、安全、高效和环保及功能型的乳化剂以满足农药中不同功能的需要,因而开发乳化能力强、分散性能好、吸附能力更强和安全性好的功能性乳化剂成为主要研究方向^[8-9]。

20 世纪 90 年代,国内外学者开始关注天然植物油、脂肪酸等天然资源作为农用乳化剂原料的可行性^[10-11]。松香因其具有丰富、广泛分布和可再生等特点^[12-15],且具有三环二萜刚性疏水结构,逐渐成为一种备受关注的乳化剂原料^[14,16]。松香基农用乳化剂具有良好的乳化性能和分散性能^[17],可以将水溶性或油溶性农药、肥料等液态物质与水混合均匀,并提高其粘附性和渗透性,从而增强其在植物表面的吸附和渗透能力,促进农药和肥料的吸收和利用效果^[18]。相比于传统的石油基农用乳化剂,松香基农用乳化剂具有更好的环保性和生物降解性,对环境和人体健康的影响更小。松香三环二萜刚性结构与烷基酚的刚性结构类似,有望替代毒性较强的烷基酚制备乳化剂,同时其三环二萜刚性结构对植物有较好的附着力和润湿性,能够增加农药对植物的附着时间,从而增加药效。因此,本研究通过对天然松香的结构进行改性,从而制备出性能较优良的农用乳化剂。

1 实验部分

1.1 原料、试剂和仪器

湿地松香,工业级(纯度),广东威斯达新材料有限公司;马来酸酐,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;聚乙二醇 600(相对分子质量为 600),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;抗氧剂 1010,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;烷基酚聚氧乙烯醚乳化剂(农乳 600#),工业级,福建南平青松化工有限公司;无水乙醇、氢氧化钾等试剂均为分析纯,厦门晨泓环保科技有限公司。

ZNCL-T 型智能磁力(电热套)搅拌器,巩义市宏华仪器设备工贸有限公司;Sigma 701 型表面张力仪,瑞典百欧林科技有限公司;Thermo Scientific Nicoletis10 型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞公司;凝胶渗透色谱仪,美国沃特世公司。

1.2 合成方法

第一步,按照文献[19]的方法制备马来松香。称取 150 g 的湿地松香加入四口烧瓶中,在电加热套上加热到 120 ℃,使其完全熔融,过程中通入氮气保护;然后,称取 27.5 g 的马来酸酐加入四口瓶,开启机械搅拌,缓慢升高温度到 190 ℃,反应 4 h。

第二步,称取 615 g 的聚乙二醇 600,缓慢加热到 270 ℃,保温反应 6~8 h,过程中进行酸值监控,直至酸值小于 20 mg·g⁻¹;然后降温到 120 ℃以下,称取 1.5 g 的抗氧化剂 1010 加入四口烧瓶中,搅拌均匀后出料,得到产品马来松香聚乙二醇酯(SM600)。

1.3 合成路线

天然松香是松树类树木分泌的一种可再生树脂,其主要成分是松香树脂酸,质量分数达 90%^[13]。松香树脂酸含有独特的三环二萜刚性骨架结构,在一定条件下发生异构化,转化为以枞酸为主的含有共轭双键结构的化合物^[13-14,17]。该化合物能与马来酸酐发生 Diels-Alder 加成反应生成马来松香,然后与聚乙二醇 600 进行酯化反应得到马来松香聚乙二醇酯(SM600)。马来松香聚乙二醇酯表面活性剂的合成线路,如图 1 所示。

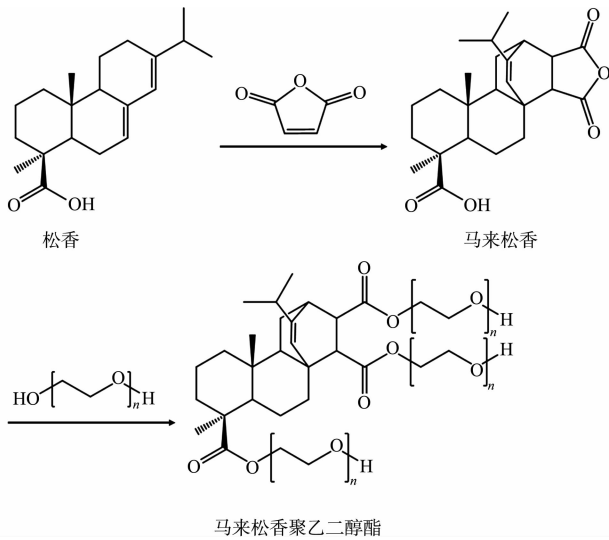


图 1 表面活性剂马来松香聚乙二醇酯的合成路线

Fig. 1 Synthesis of malay rosin polyethylene glycol ester

1.4 结构表征和性能分析

1.4.1 红外光谱(FT-IR)测试 采用 Thermo Scientific Nicolet IS50 型傅里叶变换红外光谱仪对产物进行表征,采用衰减全反射 ATR 测试。

1.4.2 凝胶色谱(GPC)测试 将产品溶解于四氢呋喃中,测试前样品通过孔径为 0.45 μm 的过滤器过滤,以四氢呋喃为流动相,流速为 1 mL·min⁻¹,用凝胶渗透色谱仪测定样品的相对分子质量,检测器为 Water 2487 型紫外检测仪和 Water 2414 型折光指数测定仪,色谱柱为 Styrag HR1 和 HR2(300 mm×7.8 mm,两根串联);采用单分散聚苯乙烯(相对分子质量为 580~196 000,分散系数为 1.02~1.11)作为标准样品,计算聚合物的相对分子质量及其分布,相关数据由 Water Breeze GPC Software Verson 5.3.1.4 计算获得。

1.4.3 外观颜色分析 采用国家标准 GB/T 3776.3—1983《农药乳化剂乳化性能测定方法》,通过目测观察法来鉴定松香农用乳化剂的外观形貌。

1.4.2 酸值和 pH 值的测定 采用国家标准 GB/T 8146—2003《松香试验方法》的滴定法测试松香农用乳化剂的酸值。预先配制好一定浓度的用邻苯二甲酸氢钾溶液标定的氢氧化钾标准溶液和 10 g·L⁻¹的酚酞指示剂,称取试样 2 g(精确至 0.001 g),放置于 250 mL 锥形瓶中;加入 50 mL 中性乙醇溶解,超声辅助溶解,待试样完全溶解,加入 10 g·L⁻¹的酚酞指示剂 3~5 滴,然后用 0.5 mol·L⁻¹的氢氧化钾标准溶液滴定至微红色,并保持 30 s 不褪色。根据酸值计算公式得出酸值,在同等条件下进行两次平行试验,按下式计算试样的酸值(单位:mg·g⁻¹)。即

$$\text{酸值} = (V - V_1)c \cdot 56.1/m。$$

式中: m 为试样质量,g; V, V_1 分别为滴定试样和滴定空白消耗氢氧化钾标准溶液的体积,mL; c 为氢氧化钾标准溶液的浓度,mol·L⁻¹。

采用国家标准 GB/T 1601—1993《农药 pH 值的测定方法》的测定方法,测试松香农用乳化剂的 pH

值。称取 1 g 试样于 100 mL 烧杯中，加入 100 mL 水，剧烈搅拌 1 min，并静置 1 min；用校正好的 pH 计测其 pH 值，至少平行测定三次，测定结果误差的绝对值小于 0.2，取平均值即为该试样的 pH 值。

1.4.4 粘度的测定 采用 NDJ-8S 型数字式粘度计测试松香农用乳化剂的粘度。当转子在液体中旋转时，液体会产生作用在转子上的粘度力矩，液体的粘度越大，粘性力矩也越大；反之，液体的粘度越小，粘性力矩也越小。作用在转子上的粘性力矩由传感器检测出来，经计算机处理后得出被测液体的粘度。每个样品测试 3 次，取其平均值。

1.4.5 浊点的测定 浊点通常使用 1% 的表面活性剂水溶液测量。浊点范围是 0~100 ℃，受水的冰点和沸点限制。随着温度的升高会出现浑浊现象，表面活性剂由完全溶解转变为部分溶解，其转变时的温度即为浊点温度。配制 1% 的乳化剂水溶液于烧杯中，温度计探头置于烧杯液面以下，将烧杯置于水浴锅中，缓慢升高温度，直至溶液变浑浊，记录此时温度计读数，即为该乳化剂浊点。

1.4.6 聚合度(DP)的测定 马来松香聚乙二醇酯是马来松香与聚乙二醇发生酯化反应脱水生成的，马来松香相对分子质量为 400，聚乙二醇相对分子质量为 600，所以单体相对分子质量为 982。因此，通过 SM600 的重均相对分子质量可以计算聚合度。即

$$\text{聚合度(DP)} = \text{重均相对分子质量} / \text{单体相对分子质量}。$$

1.4.7 表面张力和临界胶束质量分数(w_{CMC})的测定 配制不同质量分数的松香农用乳化剂水溶液，通过吊环法，采用 Sigma 701 型表面张力仪测试其表面张力(γ)并得出临界胶束质量分数(w_{CMC})。将样品配置成一系列不同质量分数的水溶液，测定该样品的表面张力值，每个质量分数平行测试三次，取其平均值，测试温度为(25±0.5) ℃，实验所用水为超纯水(18.2 MΩ·cm)。

1.4.8 泡沫性能(FP)的测定 在 25 ℃ 条件下，配制质量分数为 0.1% 的待测样品水溶液，移液器移取 20 mL 待测样品水溶液置于 50 mL 具塞量筒中，盖紧塞子，以 2 次·s⁻¹ 的速率上下剧烈振荡 30 次，立即记录此时泡沫的发泡高度；然后，水平放置 5 min 后，记录此时泡沫剩余高度^[20]。重复操作三次，计算求取其平均值。

1.4.9 乳化性能(EP)的测定 配制质量分数为 0.1% 的待测样品水溶液，并取两份 40 mL 的待测样品溶液于 100 mL 的具塞量筒中，再分别加入 40 mL 重油，上下剧烈震荡 50 次，静置；记录分出 10 mL 水相所需时间，即为目标产物的相对乳化力。该过程重复 3 次，取其平均值^[20]。

1.4.10 亲水亲油平衡值(HLB)的测定 称取 0.2 g 的待测样品，溶于 20 mL 的 1,4-二氧六环-苯中(体积比为 90:4)；然后用蒸馏水滴定至溶液出现明显浑浊，记录蒸馏水所用量 V。所有 HLB 值均在 25 ℃ 下测量，HLB 值计算式为

$$HLB = 23.64 \lg V - 10.16。$$

2 实验结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

原料及产物的红外光谱图，如图 2 所示。图 2 中： T 为透过率； σ 为波数。

从图 2 可知：波数在 3 469.51 cm⁻¹ 处为羟基的伸缩振动特征峰，在 945.69, 846.70 cm⁻¹ 处为不饱和和双键中 C—H 的弯曲振动特征峰，在 2 865.16 cm⁻¹ 处为亚甲基—CH₂—的吸收峰，在 1 720.75 cm⁻¹ 处为酯基中 C=O 的特征吸收峰，在 1 686.48 cm⁻¹ 处为羧基中 C=O 的伸缩振动峰，在 1 386.2 cm⁻¹ 处为环的特征吸收峰，而在 1 096.97 cm⁻¹ 处为醇醚键—C—O—C—的吸收峰。

将马来松香聚乙二醇酯与马来松香进行比较，在 1 840.30, 1 771.16 cm⁻¹ 处的酸酐特征吸收峰和在 1 686.48 cm⁻¹ 处的羧基特征吸收峰均消失，出现了 1 720.75 cm⁻¹ 处酯的特征吸收峰，以及 1 096.97

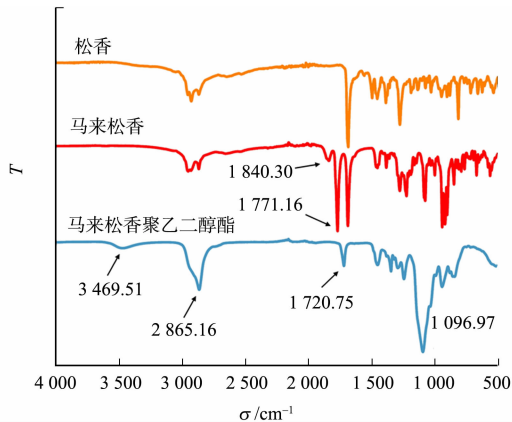


图 2 原料及产物的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of raw materials and products

cm^{-1} 处醇醚键—C—O—C—的吸收峰。以上分析说明已经合成马来松香聚乙二醇酯,产物结构正确。

2.2 相对分子质量和聚合度

根据凝胶色谱仪(GPC)测试得到,表面活性剂 SM600 的数均相对分子质量(M_n)为 807,重均相对分子质量(M_w)为 1 463,聚合度(DP)为 1.8。

M_n 往往体现小分子物质在材料中的情况,因为分子量越小会导致分子数据越多;而 M_w 更多是体现大分子物质在材料中的情况,因为分子量越大则单个分子会更重;聚合度(DP)则体现了大分子与小分子的分布情况,系数越接近 1,就代表着聚合物聚合程度越低,分子量分布越小,分子量越集中,所有的分子分子量都在一个比较窄的范围内^[9]。

2.2 基本物理性质分析

2.3.1 外观颜色 在室温下,松香农用乳化剂为棕红色液体,用水稀释 2 倍后,期外观形貌呈浅棕红色单相透明,说明样品不是浑浊的,只是颜色偏深。在农业应用领域中,产品具有颜色会给农户更加直观的感受。

2.3.2 酸值和 pH 值 天然的松香树脂酸结构中含有羧基基团具有一定的酸值^[13,17],其与马来酸酐发生加成反应生成马来松香后,酸值增大,而聚乙二醇结构中含有羟基基团可与马来松香发生酯化反应,使其酸值显著降低。因此,可通过酸值滴定的方式初步判定反应进行的程度。所测得松香农用乳化剂的酸值为 $13.83 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,低于 $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,其 pH 值为 7.0,呈中性。将其应用于农业领域中,由于低酸值且中性的乳化剂不易水解,对与其复配的农药副作用小,对农作物不会造成伤害,使农业生产的安全性得到保证。

2.3.3 粘度和浊点 根据测试得到松香农乳 SM600 和市售农乳 600# 的粘度和浊点,如表 1 所示。

表 1 两种表面活性剂的粘度和浊点

Tab. 1 Viscosity and cloud point of two surfactants

表面活性剂	粘度/ $\text{mPa} \cdot \text{S}$	浊点/ $^{\circ}\text{C}$
松香农乳 SM600 (马来松香聚乙二醇酯)	646.9	73
市售农乳 600# (烷基酚聚氧乙烯醚)	7 363	66

由表 1 可以知道:室温下松香农乳 SM600 的粘度较小且远低于市售农乳 600#,表明松香农乳 SM600 的流动性很好,更容易均匀分散于溶剂当中;而松香农乳 SM600 的浊点高于市售农乳 600#,说明自制的松香农用乳化剂使用条件较市售农乳更耐高温。

2.4 表面活性性能分析

2.4.1 表面张力及临界胶束质量分数 将松香农乳 SM600 配制成不同质量分数的水溶液,使用 Sigma 701 型全自动表面张力仪,通过吊环法逐个测试表面张力,并作出表面张力(γ)-溶液质量分数(w)的曲线,如图 3 所示。

由图 3 可见,室温下松香农乳 SM600 的表面张力(γ)随着溶液质量分数的增大而减小。当溶液的质量分数达到一定值时,即使再增加,溶液的表面张力也几乎不再降低,此时即为松香农乳 SM600 的表面张力值,对应的质量分数即为其临界胶束质量分数(w_{CMC})。

由图 3 还可知,松香农乳 SM600 的临界胶束质量分数(w_{CMC})为 0.063%,对应的表面张力(γ)为 $36.139 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。这表明松香农用乳化剂有显著降低液体表面张力的能力^[12],可以增加农作物与复配液之间的附着力,在农药喷洒作业中具有积极作用,并且较低的临界胶束质量分数(w_{CMC})表

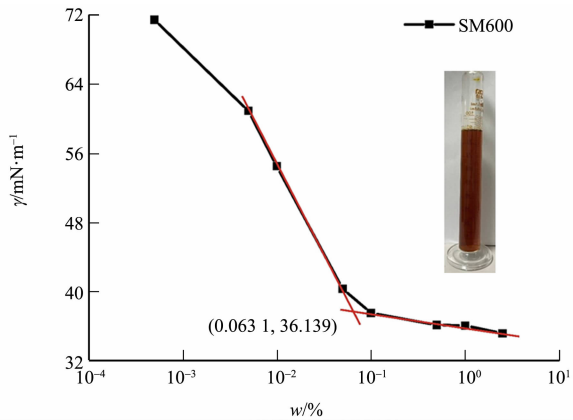


图 3 松香农乳 SM600 的 γ - w 曲线图

Fig. 3 γ - w curves of rosin agricultural milk SM600

明低剂量的松香农乳 SM600 即可起作用,可降低经济成本。

2.4.2 乳化性能、泡沫性能和亲水亲油平衡值 松香农乳 SM600 和市售农乳 600 号的乳化性能(EP)、泡沫性能(FP)、亲水亲油平衡值(HLB),如表 2 所示。

表 2 两种表面活性剂的表面活性
Tab. 2 Surface activity of two surfactants

表面活性剂	$w_{CMC}/\%$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	EP 值/s	FP 值/mm		HLB 值
				0 min	5 min	
松香农乳 SM600 (马来松香聚乙二醇酯)	0.063	36.139	225	35	25	16.71
市售农乳 600 号 (烷基酚聚氧乙烯醚)	0.032	42.500	165	32	18	15.61

表面活性剂能够降低液体之间的界面张力,使得油滴或水滴能够更容易地分散在另一种液体中,从而形成稳定的乳液。由于表面活性剂在界面吸附形成界面膜,使得界面膜强度越大,乳状液越稳定,分水时间越长,乳化能力越强^[21]。由表 2 可知:松香农乳 SM600 的乳化性能相比于市售农乳 600 号更好,可以达到 225 s。

表面活性剂之所以具有泡沫性能,是因为它们能够降低液体表面的张力,并在液体表面形成一层薄膜,当形成这样的表面膜时,表面活性剂分子能够将液体表面张力降低到足以容纳气泡形成的程度,并保持泡沫的稳定性^[21]。松香农乳 SM600 的泡沫性能略好于市售农乳 600 号,起泡高度达到 35 mm,在 5 min 后,其对应的泡沫高度为 25 mm。

HLB 值是来定量描述表面活性剂的亲水亲油性。HLB 值越大,亲水性越强,HLB 值越小,亲油性越强^[22]。由表 2 可知:松香农乳 SM600 和市售农乳 600 号的亲水亲油平衡值(HLB)分别为 16.71 和 15.61,两者的亲水性相当。

3 结论

1) 以天然松香为原料,先合成马来松香,再与聚乙二醇 600 反应,合成了马来松香聚乙二醇酯表面活性剂(SM600),并用红外光谱仪和凝胶色谱仪对结构进行了确证。

2) 室温下,松香农乳 SM600 为红棕色液体单相透明,具有较低酸值且水溶液呈中性,粘度低流动性好,浊点为 73 ℃,较市售农乳 600 号更耐高温。

3) 松香农乳 SM600 具有很好的表面活性性能,其 w_{CMC} 和 γ 值分别为 0.063% 和 36.139 mN · m⁻¹,相对乳化力达到 225 s,起泡高度达到 35 mm,5 min 后泡沫高度为 25 mm,且其 HLB 值为 16.71,具有较好的亲水性。

参考文献:

[1] 崔正刚. 表面活性剂、胶体与界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.

[2] 裴鸿, 张利国. 2017 年中国表面活性剂原料及产品产销统计分析[J]. 日用化学品科学, 2018, 41(4): 1-6. DOI:10.13222/j.cnki.dc.2018.04.001.

[3] 黄旭娟, 刘鹤, 王磊, 等. 聚合植物油脂表面活性剂的制备及其结构与性能[J]. 化工进展, 2016, 35(2): 575-580. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2016.02.037.

[4] FAN Yaxun, WANG Yilin. Deposition and spread of aqueous pesticide droplets on hydrophobic/superhydrophobic surfaces by fast aggregation of surfactants[J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2023, 39(16): 5631-5640. DOI:10.1021/acs.langmuir.3c00282.

[5] BAO Zhenping, WU Yanling, SONG Ridan, *et al.* The simple strategy to improve pesticide bioavailability and minimize environmental risk by effective and ecofriendly surfactants[J]. Science of The Total Environment, 2022, 851(Pt 1), 158169. DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.158169.

[6] 汪侠. 表面活性剂研发现状及未来发展前景研究[J]. 化工设计通讯, 2023, 49(4): 55-57. DOI:10.3969/j.issn.1003-6490.2023.04.020.

[7] JOHNSON P, TRYBALA A, STAROV V, *et al.* Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2021, 288: 102340. DOI: 10. 1016/j. cis. 2020. 102340.

[8] REBELLO S, ASOK A K, MUNDAYOOR S, *et al.* Surfactants: Toxicity, remediation and green surfactants[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12(2): 275-287. DOI: 10. 1007/s10311-014-0466-2.

[9] 王翔, 代加林, 杨梦. 高分子表面活性剂的发展及应用现状[J]. *塑料工业*, 2007(增刊 1): 22-24, 35. DOI: 10. 3321/j. issn: 1005-5770. 2007. z1. 006.

[10] 唐胜男, 张安琪. 绿色表面活性剂分类综述[J]. *中国化妆品*, 2023(4): 104-108.

[11] PRADHAN A, BHATTACHARYYA A. Quest for an eco-friendly alternative surfactant: Surface and foam characteristics of natural surfactants[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 150: 127-134. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2017. 03. 013.

[12] 叶圣丰, 翟兆兰, 饶小平, 等. 松香基表面活性剂研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2022, 56(3): 67-74. DOI: 10. 3969/j. issn. 1673-5854. 2022. 03. 010.

[13] 宋湛谦. 松香化学与应用[J]. *化工时刊*, 1990(7): 11-18.

[14] 宋湛谦. 松香的精细化工利用(Ⅰ): 松香的组成与性质[J]. *林产化工通讯*, 2002(4): 29-33. DOI: 10. 3969/j. issn. 1673-5854. 2002. 04. 009.

[15] WANG Hanwen, ZHANG Hangyuan, WU Qian, *et al.* Pickering emulsions and viscoelastic solutions constructed by a rosin-based CO₂-responsive surfactant[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2023, 39(44), 15653-15664. DOI: 10. 1021/acs. langmuir. 3c02085.

[16] 周永红, 宋湛谦. 松香的精细化工利用(Ⅳ): 松香类表面活性剂的合成与应用[J]. *林产化工通讯*, 2003(1): 28-32. DOI: 10. 3969/j. issn. 1673-5854. 2003. 01. 008.

[17] 任天瑞, 李永红. 松香化学及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[18] 郑建强, 刘莉, 饶小平, 等. 松香基胆碱季铵盐表面活性剂的合成及抑菌活性研究[J]. *林产化学与工业*, 2015, 35(5): 98-104. DOI: 10. 3969/j. issn. 0253-2417. 2015. 05. 016.

[19] YAN Xinyan, ZHAI Zhaolan, XU Ji, *et al.* CO₂-responsive pickering emulsions stabilized by a bio-based rigid surfactant with nanosilica[J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(41), 10769-10776. DOI: 10. 1021/acs. jafc. 8b03458.

[20] 王丽艳, 杨佳, 李云晴, 等. 含多官能团 Gemini 表面活性剂的合成及性能[J]. *化工进展*, 2020, 39(8): 3278-3286. DOI: 10. 16085/j. issn. 1000-6613. 2019-1570.

[21] KAIZU K, ALEXANDRIDIS P. Effect of surfactant phase behavior on emulsification[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 466: 138-149. DOI: 10. 1016/j. jcis. 2015. 10. 016.

[22] 王早贻. 表面活性剂的亲水亲油平衡(HLB)及其在农药制剂研究中的应用[J]. *精细化工*, 1986(2): 7-22. DOI: 10. 13550/j. jxhg. 1986. 02. 002.

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 刘源岗)