

C₂₂ 醇烷基磷酸酯乳化剂的制备与结构表征

王姗姗^{1,2}, 王国平¹, 周武艺²

(1. 南华大学化学化工学院, 湖南衡阳 421001) (2. 华南农业大学理学院, 广东广州 510642)

摘要: 以 C₂₂ 醇和 P₂O₅ 为原料合成一种 C₂₂ 醇烷基磷酸酯乳化剂, 设计正交实验考察了 C₂₂ 醇与 P₂O₅ 的投料摩尔比、酯化温度、酯化时间对产物中双烷基磷酸酯 (DAP)、单烷基磷酸酯 (MAP) 和残余磷酸 (PA) 组成的影响, 对实验条件进行优化, 确立最佳合成条件为: C₂₂ 醇与 P₂O₅ 的投料摩尔比为 5:1, 酯化温度 85 °C, 酯化时间为 6 h。正交实验结果表明在最佳条件得到的产物中 DAP 的含量高于 MAP 的含量, PA 的含量为 0.66%。测试不同 pH 值下乳液的乳化稳定性指数 (ESI) 和乳化活性指数 (EAI), 结果表明在 pH=6~7 之间乳化效果最佳; 以辛酸甘油酯 (GTCC) 和橄榄油为油脂验证产物的乳化能力, 结果表明所得产物的乳化能力强, 并且所得的乳化体系稳定。利用红外光谱和 ³¹P-NMR 对产物结构进行了表征, 红外光谱结果表明 P₂O₅ 与 C₂₂ 醇发生了酯化反应, 生成了 C₂₂ 醇烷基磷酸酯; ³¹P-NMR 结果表明 C₂₂ 醇烷基磷酸酯产物中包含 DAP 和 MAP。

关键词: C₂₂ 醇; 五氧化二磷; 酯化; 烷基磷酸酯; 乳化性

文章编号: 1673-9078(2013)9-2241-2246

Synthesis and Characterization of Behenyl alcohol Alkyl Phosphate Emulsifier

WANG Shan-shan^{1,2}, WANG Guo-ping¹, ZHOU Wu-yi²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

(2. College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Alkyl phosphate, an emulsifying agent, was synthesized with behenyl alcohol and phosphoric anhydride as the starting materials. Effects of the molar ratio of behenyl alcohol and phosphoric anhydride, esterification temperature and esterification time on the product composition were investigated by orthogonal experiments. The optimum molar ratio of behenyl alcohol and phosphoric anhydride, esterification temperature and esterification time were 5:1, 85 °C, 6 h, respectively. Under the optimum conditions, the mass fraction of di-alkyl phosphate (DAP) was higher than mono-alkyl phosphate (MAP), and the residual phosphoric acid (PA) in the product was 0.66%. The results of ESI and EAI of emulsion showed that when pH was 6~7, the emulsifying effect of product was best. The strong capacity and emulsifying stability of product were confirmed by emulsifying test in which oil phase was GTCC and olive oil. The product structure was confirmed through IR and ³¹P-NMR and the results showed that DAP and MAP were included in the product.

Key words: behenyl alcohol; phosphoric anhydride; esterification; alkyl phosphates; emulsifying properties

磷酸酯类表面活性剂做乳化剂一般由单烷基磷酸酯 (MAP)、双烷基磷酸酯 (DAP) 混合组成, 具有良好的乳化、分散、润湿、增溶、洗涤、发泡等性能, 其性能接近天然磷酸酯, 易降解, 刺激性低于烷基磺酸盐和烷基硫酸盐^[1-3], 在日用化工、食品、医药、纺织等领域具有广泛应用。其中双酯具有良好的平滑性和亲油性, 单酯的亲水能力较强、发泡能力强^[4]。由于单、双酯在性能上的差异性, 制得单、双酯比例不同的磷酸酯可以满足市场各方面的需求。在乳化剂的制备过程中, 为了降低乳化剂的起泡性能, 提高其乳化能力,

一般要控制 DAP 的含量高于 MAP。此外, 随着碳链的增长烷基磷酸酯的乳化能力增强、乳化体系的稳定性提高, 同时发泡能力降低^[5]。在乳化剂的应用中, 高碳醇烷基磷酸酯具有乳化能力强、稳定性高以及用量少等优势, 目前国内大多研究是针对十六个碳原子以下的烷基磷酸酯, 而对十八个碳原子以上的烷基磷酸酯的研究较少^[6], 二十个碳原子以上的烷基磷酸酯少有报道, 国内市场主要依靠进口, 但价格较高, 因此, 研究以 C₂₂ 醇为原料合成高碳醇烷基磷酸酯具有重要的现实意义和经济价值。

以 P₂O₅ 做磷酸化试剂具有反应条件温和, 设备简单、易操作等优点。以过量的 C₂₂ 醇与 P₂O₅ 反应, 其中过量的 C₂₂ 醇一方面可以起到分散 P₂O₅ 的作用、解

收稿日期: 2013-05-23

作者简介: 王姗姗 (1988-), 女, 在读研究生, 从事磷酸酯方面研究

通讯作者: 王国平 (1972-), 男, 博士

决生产中 P₂O₅ 易聚集结块的问题, 另一方面, 一定量的 C₂₂ 醇添加在烷基磷酸酯中, 可以做助乳化剂提高乳化剂的乳化能力, 还能使乳化体系更加温和轻盈 [7-8]。本文设计正交实验考察了 C₂₂ 醇和 P₂O₅ 的投料摩尔比(A)、酯化温度(B)、酯化时间(C)对产物中 DAP、MAP、以及残余磷酸(PA)含量的影响, 确立了最佳的合成条件; 对最佳条件下的产物进行了乳化性能测试和结构表征。

1 材料与方法

1.1 试剂与设备

五氧化二磷, 天津大茂化学试剂厂; 正丙醇, 广州化学试剂厂; 氢氧化钠, 天津大茂化学试剂厂; 十二烷基磺酸钠, 广州化学试剂厂; 氯化钙, 天津大茂化学试剂厂; 氯化钠, 国药集团化学试剂有限公司; 辛癸酸甘油酯, 浙江物美生物科技有限公司; TEA, 广州化学试剂厂; 橄榄油 (进口); C₂₂ 醇 (进口)。

Microbench t12100 ph meter, 上海联曼实业有限公司; 集热式恒温加热搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; RW 20 型数显电动搅拌, 厦门迈凯轮精瑞科仪有限公司; DHG-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海浦东荣丰科学仪器有限公司; 紫外可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; 高速分散机, 德国 IKA。

1.2 实验原理

以 C₂₂ 醇与 P₂O₅ 为原料制备烷基磷酸酯, 条件温和, 设备仪器简单, 由于 P₂O₅ 以二聚分子 P₄O₁₀ 的形态存在, 每个磷原子与四个氧原子形成四面体结构, 该反应机理复杂, 中间产物较多, 产物中有单酯、双酯、残余磷酸以及未反应的醇等, 机理如图 1 所示 [2]:

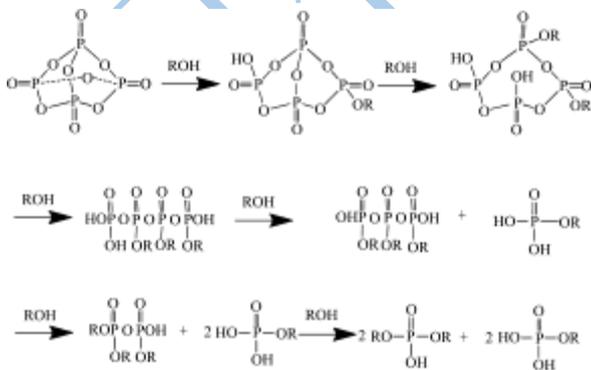


图 1 反应机理

Fig.1 The mechanism of reaction

1.3 实验过程

1.3.1 烷基磷酸酯的制备

在装有温度计和搅拌器的三口烧瓶中加入一定量的 C₂₂ 醇, 水浴加热到 70~75 °C 溶解, 搅拌条件下分批投入 P₂O₅ 粉末, 反应过程中控制反应温度和搅拌速度, 防止 P₂O₅ 粉末聚集结块, 反应结束后, 取出产品, 冷却得到白色固体即为烷基磷酸酯。

1.3.2 烷基磷酸酯组成的测定

准确称量 0.5 g 样品在加热条件下溶于 50 mL 正丙醇和 12 mL 水中, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行电位滴定 [9-10], 滴定过程中记录消耗 NaOH 溶液的体积 V 和样品溶液的 pH 值, 做 pH 与 V 的变化曲线如图 2。

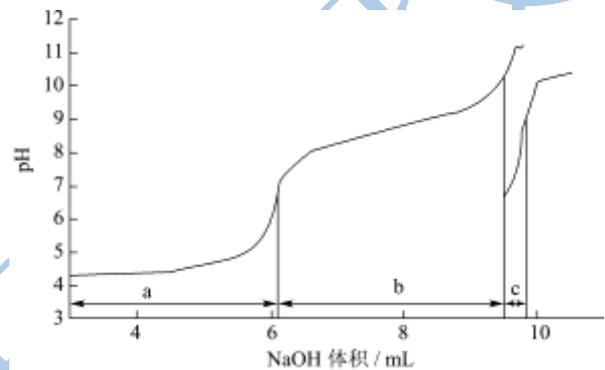


图 2 电位滴定曲线

Fig.2 The curve of potentiometric titration

根据电位滴定曲线计算出各组分的含量 (质量分数) 如下:

$$DAP = \frac{(a-b) \cdot C \cdot M_1}{W \cdot 1000} \times 100\%$$

$$MAP = \frac{(b-a) \cdot C \cdot M_2}{W \cdot 1000} \times 100\%$$

$$PA = \frac{c \cdot C \cdot M_3}{W \cdot 1000} \times 100\%$$

注: M₁、M₂、M₃ 分别代表 DAP、MAP、PA 的分子量, W 为样品质量, C 为 NaOH 溶液的摩尔浓度。

1.3.3 烷基磷酸酯乳化性能测试

1.3.3.1 乳化性测试方法 (浑浊度法) [11]

将水相和油相加热到 80 °C 左右, 保证水相温度高于油相, 在高速均质条件下将油水两相混合, 均质 3 min, 搅拌降温到室温, 即得到乳液, 分别在 0 min 和 10 min 取 1 mL 新制备的乳液, 用 99 mL 蒸馏水进行稀释, 然后取 1 mL 稀释的乳液加 9 mL 0.1% 的十二烷基磺酸钠(SDS)溶液稀释, 用 0.1% 的 SDS 溶液做空白对照在 500 nm 下测吸光值, ESI 和 EAI 按如下公式计算:

$$ESI = \frac{A_0 \times t}{A_0 - A_{10}}$$

注: ESI: 乳化稳定指数; A₀: 均质后迅速稀释的乳液的吸

光值; A₁₀:静置 10 min 后乳化液的吸光值; t: 时间。

$$EAI = 2 \times 2.303 \times \frac{A_0 \times N}{C \times \theta \times 10000}$$

注, EAI:乳化活性指数; N:稀释倍数; C:均质前水相产物的浓度(g/mL); θ :乳化液中油相的体积分数。

1.3.3.2 乳化性能验证实验

以 GTCC 和橄榄油做油相, 所得产物做乳化剂, 将水相和油相加热到 80 °C 左右, 保证水相温度高于油相, 在高速均质条件下将油水两相混合, 均质 3 min 以后搅拌降温到室温, 即得到乳化体系。将乳化体系分别在室温和 45 °C 条件下静置观察。

2 结果与讨论

2.1 正交实验

表 1 L₉(3³) 正交实验的因素和水平

Table 1 Factors and levels of L₉(3³) orthogonal experiments

水平	因素		
	A [n(C ₂₂ OH): n(P ₂ O ₅)]	B (酯化温 度/°C)	C (酯化时 间/h)
1	4	75	4
2	5	85	5
3	6	95	6

在烷基磷酸酯的制备中, 影响烷基磷酸酯组成的因素主要有磷酸化试剂的选择、投料配比、酯化温度和时间等。在 P₂O₅ 做磷酸化试剂的条件下, 以 C₂₂ 醇和 P₂O₅ 的投料摩尔比 (A)、酯化温度 (B)、酯化时间 (C) 为因素设计三因素三水平 L₉(3³) 正交实验, 表 1 列出了正交实验各因素和水平, 表 2 列出了正交实验的结果, 分别考察三因素对 C₂₂ 醇烷基磷酸酯合成产物中双烷基磷酸酯 (DAP)、单烷基磷酸酯 (MAP) 和残余磷酸含量 (PA) 的含量的影响, 对合成条件进行优化, 确立了制备 C₂₂ 醇烷基磷酸酯的最佳条件。

2.1.1 各因素对 DAP 含量的影响

C₂₂ 醇双烷基磷酸酯具有良好的乳化和润湿性能, 可以乳化多种油脂, 同时能提供乳化体系持久的稳定性。所以烷基磷酸酯做乳化剂使用, 以 DAP 高含量作为较优水平。

由表 2 可以看出 C₂₂ 醇与 P₂O₅ 的摩尔比在 4~6 之间, DAP 含量随着摩尔比的增大而降低, 但产物中 DAP 的含量大于 MAP 含量, 这是由于 P₂O₅ 做磷酸化试剂的磷氧键活性较大, 易于生成 DAP; 酯化时间在 4~6 h 之间, DAP 含量随着时间的延长而增大, 5 h 以后随着反应基本达到平衡, DAP 含量增加的趋势变缓; 酯化温度对 DAP 含量贡献很小, 随着酯化温度

在 75 °C~95 °C 增加, DAP 含量先降低后增大, 但是波动幅度不大。

表 2 L₉(3³) 正交实验结果

Table 2 Result of L₉(3³) orthogonal experiments

No.	A	B	C	w(DAP) /%	w(MAP) /%	w(PA) /%
1	1	1	1	28.72	24.67	0.90
2	1	2	2	28.03	24.83	0.81
3	1	3	3	29.24	24.62	0.74
4	2	1	2	25.87	22.32	0.69
5	2	2	3	26.99	22.41	0.63
6	2	3	1	24.69	22.78	0.73
7	3	1	3	22.76	20.46	0.67
8	3	2	1	20.53	21.31	0.67
9	3	3	2	23.15	20.82	0.54
K ₁	28.66±0.61	25.78±2.98	24.65±4.09			
K ₂	25.85±1.15	25.18±4.06	25.68±2.45			
K ₃	22.15±1.41	25.70±3.17	26.33±3.29			
R ₁	6.51	0.60	1.68			
K ₁ '	24.71±0.11	22.48±2.10	22.92±1.68			
K ₂ '	22.50±0.24	22.85±1.80	22.66±2.03			
K ₃ '	20.86±0.43	22.74±1.90	22.50±2.08			
R ₂	3.84	0.37	0.42			
K ₁ "	0.83±0.08	0.75±0.13	0.77±0.12			
K ₂ "	0.68±0.05	0.70±0.09	0.68±0.14			
K ₃ "	0.63±0.08	0.67±0.11	0.68±0.06			
R ₃	0.20	0.08	0.09			

注: DAP: di-alkyl phosphate; MAP: mono-alkyl phosphate; PA: phosphoric acid. K_i 为各水平的平均值, R₁、R₂ 和 R₃ 分别为对 DAP、MAP 和 PA 做极差分析得到的极差结果。

由表 2 的极差分析(R₁)得到各影响因素对 DAP 含量的影响顺序为 A>C>B, 以高 DAP 含量为较优水平时, 可能好的水平组合为 A₁C₃B₁。

2.1.2 各因素对 MAP 含量的影响

C₂₂ 醇单烷基磷酸具有较强的起泡能力和亲水性能, 从降低乳化剂泡沫性的角度考虑, 以低 MAP 含量作为较优水平。

由表 2 可以得出 C₂₂ 醇与 P₂O₅ 的摩尔比在 4~6 之间, 投料比越大, MAP 的含量越低, 但降低幅度随着摩尔比增大而变缓, 这是由于摩尔比在 5 以后 P₂O₅ 基本反应完全, 再增加醇的量, 使各组分的百分含量降低; 酯化时间在 4~6 h 之间, 延长酯化时间, MAP 的含量降低, 降低幅度较小; 酯化温度在 75 °C 升高到 95 °C 变化过程中, MAP 含量出现先增加后降低的趋势, 从整体角度分析, 温度升高会导致 MAP 含量

增加。

由表 2 的极差 (R_2) 分析得到: 各影响因素对 MAP 含量的影响顺序为 $A>C>B$, 以低 MAP 含量为较优水平, 可能好的水平组合为 $A_3C_3B_1$ 。

2.1.3 各因素对 PA 含量的影响

烷基磷酸酯做乳化剂使用在配方中, 残余的磷酸会影响乳化剂的效果具有一定刺激性, 而且还可能与乳化体系中的其他组分反应形成盐析出沉淀^[2], 因此在制备烷基磷酸酯过程中要尽量降低残余磷酸的含量。

由表 2 得到 C_{22} 醇与 P_2O_5 的摩尔比在 4-5 之间, 随着摩尔比的增大, 过量的 C_{22} 醇能更好的起到分散 P_2O_5 的作用, 防止 P_2O_5 粉末因温度高而聚集结块, 使得 P_2O_5 反应充分, 降低了残余磷酸的含量; 酯化时间在 4 h 以内由于反应进行的不彻底, 残余磷酸含量较高, 随着酯化时间的增长, 酯化反应逐渐达到平衡, 反应 5 h 以后酯化反应基本达到平衡再增加酯化时间残余磷酸的含量基本不变; 酯化温度对残余磷酸的含量贡献较小, 在 $75\text{ }^\circ\text{C}\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 残余磷酸的含量随着温度的升高降低, 这是由于高温能增大反应速率, 加快反应进程。

由表 2 的极差分析 (R_3) 得到各影响因素对 PA 含量的影响顺序为 $A>C>B$ 。以低 PA 含量为较优水平时, 可能好的水平组合为 $A_3C_3B_3$ 或 $A_3C_2B_3$ 。

综合以上因素和水平对产物组成影响的分析可以得出: 在 C_{22} 醇烷基磷酸酯的合成中, 投料比对产物组成的影响最大, 酯化时间影响次之, 酯化温度对产物组成的影响较小。由正交实验结果可以看出, 随着 C_{22} 醇与 P_2O_5 的摩尔比在 4~6 之间增大, DAP 和 MAP 的含量都降低, DAP 的降低趋势由缓变快, MAP 的降低趋势由快变缓, 摩尔比在 4~5 之间: DAP 的含量明显高于 MAP 含量, 摩尔比等于 5 时, MAP 含量较低; 综合从提高烷基磷酸酯产物中 DAP 含量、降低 MAP 和 PA 含量、确保 DAP 含量大于 MAP 含量考虑, 选正交实验 No.5 为最佳方案, 即最优条件为 $A_2C_3B_2$ 。

2.2 最优条件下的重复实验

表 3 重复实验结果

Table 3 Results of repeatability test

No.	w(DAP)/%	w(MAP)/%	w(PA)/%
1	25.96	22.45	0.63
2	26.87	22.34	0.68
3	27.32	22.15	0.66
平均	26.72±0.69	22.31±0.15	0.66±0.03

在 C_{22} 醇和 P_2O_5 的投料摩尔比为 5:1, $85\text{ }^\circ\text{C}$ 反应

6 h 条件下进行 3 组重复性实验, 结果见表 3。

由表 3 可以得出在最优条件下的重复结果稳定, 产物中 DAP 的含量大于 MAP 的含量, 且 PA 的残余量较低, 因此, 确定 C_{22} 醇和 P_2O_5 的投料摩尔比为 5:1、酯化温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、酯化时间为 6 h 为 C_{22} 醇烷基磷酸酯乳化剂合成的最佳条件。

2.3 产物乳化性能测试

2.3.1 pH 对乳化性的影响

考察 pH 对乳化性的影响, 按照混浊度法对不同 PH 值下的乳液测定吸光度 A_0 、 A_{10} , 通过计算得到 ESI 和 EAI 的值, 结果见图 3。

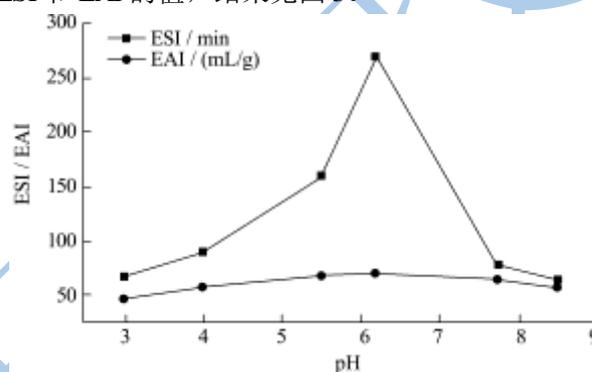


图 3 PH 对产物乳化性的影响

Fig.3 Effects of PH on emulsification properties of product

由图 3 可以得出乳液的 ESI 和 EAI 都在 $\text{pH}=6\sim 7$ 时达到最大, 说明此 pH 范围得到的乳液较稳定、乳化能力较强、乳化效果最佳; 由图 3 还可以得出 pH 对乳液稳定性影响较大, $\text{pH}>7$ 或 $\text{pH}<6$ 时 ESI 值降低幅度很大, 说明乳液稳定性较差。所以在制备乳液时要尽量调节体系的 $\text{pH}=6\sim 7$ 得到的乳化体系最稳定, 乳化效果最佳。

2.3.2 乳化性能验证实验

乳化剂自身具有亲水亲油性, 在发挥乳化作用时, 亲水基伸向水相, 亲油基伸向油相, 通过乳化剂将水相和油相联系起来, 降低水油界面张力, 提高系统的稳定性。分别以辛癸酸甘油酯(GTCC)和橄榄油为油相, 考察产物的乳化能力和乳化体系的稳定性。乳化实验的参考配方和结果分别见表 4 和表 5。

表 4 参考配方

Table 4 Reference of formula

	成分	质量/g
A	磷酸酯产物	3
	GTCC/橄榄油	10~40
B	水	To 100
	TEA	0.26

由表 5 结果可以得出, 3% 的 C_{22} 醇烷基磷酸酯能

乳化 40% 的 GTCC 或橄榄油, 说明 C₂₂ 醇磷酸酯乳化油脂的能力较强; 乳化得到的膏体在常温下静置 90 天无分层、出油和出水现象, 在 45 °C 恒温箱静置 90 天回温到室温无分层、出油和出水现象, 可知 C₂₂ 醇磷酸酯做乳化剂得到的乳化体系稳定性良好。

表 5 乳化实验结果

Table 5 Results of emulsifying test

m(GTCC/橄榄油) /g	稳定时间/d			
	常温		45°C	
	GTCC	橄榄油	GTCC	橄榄油
10	>90	>90	>90	>90
20	>90	>90	>90	>90
30	>90	>90	>90	>90
40	>90	>90	>90	>90

2.4 产物结构鉴定

2.4.1 红外光谱

用红外光谱对所得产物进行了表征, 结果如图 4 所示, 根据文献^[12], 图中各峰归属如下: 波数为 3384 cm⁻¹ 处有 O-H 伸缩振动吸收峰, 1630 cm⁻¹ 处有 P-OH 伸缩振动吸收峰, 1209 cm⁻¹ 处有 P=O 伸缩振动吸收峰, 1018 cm⁻¹ 处有 P-O-C 伸缩振动吸收峰, 1467 cm⁻¹、1398 cm⁻¹、2850 cm⁻¹、2918 cm⁻¹ 处有长碳链-CH₂ 吸收峰。由红外光谱可以推断: C₂₂ 醇与 P₂O₅ 发生了酯化反应, 生成产物为烷基磷酸酯。

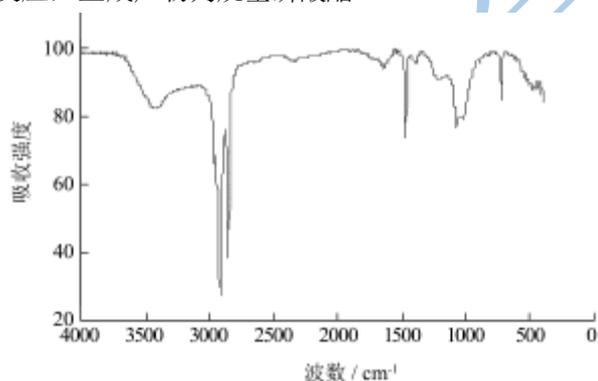


图 4 产物的红外光谱图

Fig.4 IR spectrum of the product

2.4.2 ³¹P-NMR

将烷基磷酸酯产物转化为烷基磷酸酯钠盐进行 ³¹P-NMR 波谱测试, 采用 NaOH 调节 pH=9~10, 所得结果见图 5。根据文献^[13]可得: δ=3.91 ppm 是单烷基磷酸酯钠盐的 ³¹P-NMR 吸收峰, δ=0.58 ppm 是双烷基磷酸酯钠盐的 ³¹P-NMR 吸收峰。由 ³¹P-NMR 结果可知 C₂₂ 醇与 P₂O₅ 酯化得到的烷基磷酸酯中含有 DAP 和 MAP。

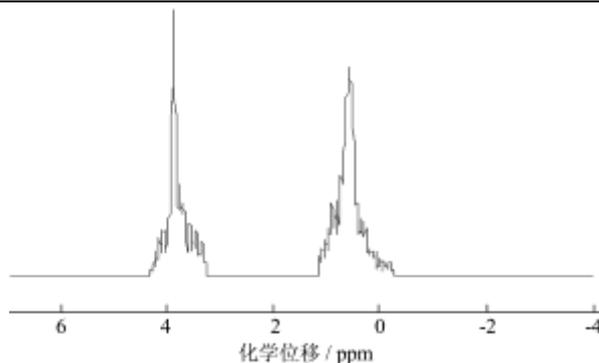


图 5 产物的 ³¹P - NMR 波谱

Fig.5 ³¹P-NMR of the product

3 结论

3.1 以 C₂₂ 醇和 P₂O₅ 为原料合成了 C₂₂ 醇烷基磷酸酯乳化剂, 其中 DAP 的含量高于 MAP 的含量, 正交实验得到的最佳条件为: C₂₂ 醇与 P₂O₅ 的摩尔比为 5:1, 酯化温度为 85 °C, 酯化时间为 6 h。

3.2 乳化实验结果表明: 以 C₂₂ 醇烷基磷酸酯做乳化剂所得的乳化液的 pH 在 6~7 之间时, 乳化液的乳化稳定性和乳化活性最佳; 并且 C₂₂ 醇烷基磷酸酯具有较强乳化油脂的能力, 乳化体系的稳定性良好。

3.3 红外光谱表明: 最终产品中有 P-OH 伸缩振动吸收峰和 P-O-C 伸缩振动吸收峰, P₂O₅ 与 C₂₂ 醇发生了酯化反应, 生成了烷基磷酸酯产物。用 ³¹P-NMR 进一步分析结果表明 C₂₂ 醇烷基磷酸酯产物中包含 DAP 和 MAP。

参考文献

- [1] Qiang Tao Tao, Wang Xue Chuan, Ren Long Fang. Study on production of lanonol phosphates by a sustained-release method [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2007, 6(10): 9-12
 - [2] David J Tracy, Robert L Reiersen. Commercial synthesis of monoalkyl phosphates [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2002, 5(2): 169-172
 - [3] 蒋平平. 国内外磷酸酯表面活性剂合成与应用研究现状及发展趋势 [J]. 日用化学工业, 1997, 3: 32-37
 - [4] 魏玉娟, 师伟力. 磷酸酯类表面活性剂的现状及发展 [J]. 河北化工, 2004, 1(1): 1-5
- Jiang P P. Domestic and international research status and development trend of phosphate ester surfactant synthesis and application [J]. 1997, 3: 32-37
- Wei Y J, Shi W L. The development and status quo of phosphate ester surface activated reagent [J]. Hebei Chemical

- Industry, 2004, 1(1): 1-5
- [5] 周学元,郑炯,韩辉.长碳链 Gemini 磷酸酯表面活性剂结构与性能的关系[J].天津工业大学学报,2009,28(4):49-52
Zhou X Y, Zheng G, Han H. Relationship between structure and properties of long chain Gemini phosphate surfactant [J]. Journal of Tianjin polytechnic university, 2009, 28(4):49-52
- [6] 兰云军,黄秀娟,鲍利红.磷酸酯的合成及其在皮革加脂剂中的应用[J].中国皮革,2001,30(1):29-31
Lan Y J, Huang X J, Bao L H. Synthesize of phosphate and it's application in leather currying [J]. China Leather, 2001, 30(1): 29-31
- [7] Joseph Oreste Carnali, Kavssery Parameswaran Ananth apsdmanabhan. Personal care compositions comprising alkyl phosphate surfactants and selected auxiliary surfactants. US, 7241724B2 [P]. 2007-7-10
- [8] Abel G Pereira, Patrick Obukowho, Manuel Gamez, et al. Fatty alcohol phosphate ester emulsifier compositions. US, 6117915 [P]. 2000-9-12.
- [9] 赵丽萍,赵丽杰.电位滴定法测定十二烷基磷酸酯[J].广西化工,2000,29(2):46-49
Zhao L P, Zhao L J. Determination of dodecyl phosphate by potentiometric titration [J]. Guangxi Chemical Industry, 2000, 29(2):46-49.
- [10] 田欣,董文增.烷基磷酸酯中单、双酯含量的测定[J].印染助剂,2000,17(3): 29-30
Tian X, Dong W Z. Determination of monoester and diester contents in alkyl phosphate [J]. Textile Auxiliaries, 2000, 17(3): 29-30
- [11] Udchavan Dbmckenzie Fshaidi. Functional properties of protein isolates from beach pea (*LathyrusMaritimus* L) [J]. Food Chemistry, 2001, 74(2):177-187
- [12] Qingguo Ye, Shuyun Yan. Synthesis of high purity mono-alkyl phosphate using cyclic polyphosphoric acid [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2010, 13: 349-352
- [13] 杨毓莹,戴伊萍,舒建生,等.高碳脂肪醇磷酸酯合成的³¹P-NMR波谱研究[J].精细化工,2002,19(2):102-104
Yang Y Y, Dai Y P, Shu J S, et al.³¹P-NMR Study of the synthesis of high fatty alcohol phosphates [J]. Fine Chemicals. 2002, 19(2): 102-104