

磺酸盐型 Gemini 表面活性剂合成研究进展

周 明^{a,b,*} 赵金洲^{c,d} 刘建勋^e 杨 燕^a

(^a 西南石油大学材料学院 成都 615000; ^b 塔里木油田公司博士后流动站 库尔勒 841000;

^c 西南石油大学石油工程学院 成都; ^d 油气藏地质及开发国家重点实验室 西南石油大学 成都;

^e 塔里木油田公司 库尔勒)

摘 要 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂是一类新型的阴离子表面活性剂,它由联结基团通过化学键将2个或多个单体磺酸盐型表面活性剂连接在一起,由此产生高表界面活性,低临界胶束浓度值,增强了洗涤能力,与传统的阴离子表面活性剂有较好的复配性,奇异的流变特性和良好的抗盐性等一系列的性质,从而具有广泛的应用前景。本文以原料来源不同分类,综述了一系列磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成方法,展望了合成磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的研究方向。

关键词 磺酸盐, Gemini 表面活性剂, 合成, 进展

中图分类号: O647.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)08-0855-09

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00544

近年来,由联接基通过化学键将2个传统表面活性剂分子联接起来的 Gemini 表面活性剂^[1-2]研究很活跃。与传统的表面活性剂相比, Gemini 表面活性剂具有更高的表面活性,很低的 Krafft 点和良好的水溶性,其分子量通常介于传统表面活性剂与高分子表面活性剂之间,被誉为新一代表面活性剂。

Gemini 表面活性剂分子一般由2个单独的表面活性剂单元和1个联接基3部分组成。 Gemini 表面活性剂的分子结构顺序为:长的疏水链,亲水头基,联接基团,第二个亲水基团,第二个疏水链。 Gemini 表面活性剂具有2个两亲成分,因此也被称为二聚表面活性剂(Dimeric surfactant)^[3]。而同时具有3个或4个两亲成分的三聚体(Trimeric)^[4]和四聚体(Tetrameric)^[5]表面活性剂,亦具有和 Gemini 表面活性剂类似的性质,也称为三联表面活性剂和四联表面活性剂。这类 Gemini 表面活性剂在表面活性剂的概念上有所突破,结构和性质独特新颖。由于三联四联表面活性剂合成难度较大,目前这类表面活性剂研究得较少。

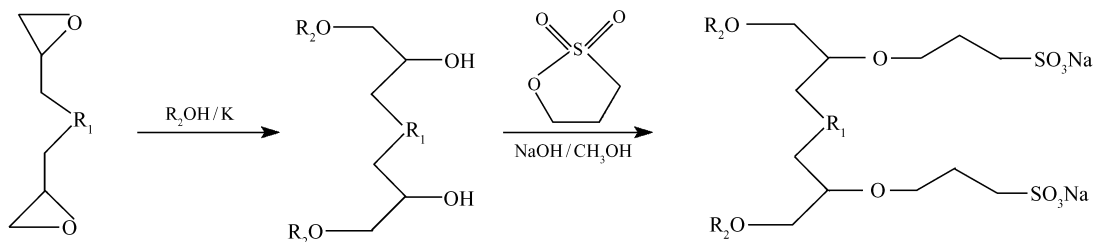
按照亲水基的不同, Gemini 表面活性剂分为阳离子型、阴离子型、非离子型及两性型。阳离子型主要是季铵盐类;阴离子型 Gemini 表面活性剂又分为磺酸盐型、硫酸盐型、羧酸盐型和磷酸盐型;非离子型一般是从糖类化合物衍生而来;两性型主要是由阴离子型基团和阳离子型基团组成的,而离子型基团和非离子型基团组成的报道很少。由于磺酸盐型 Gemini 表面活性剂活性高,热稳定性好,且有较好的抗盐性,在岩石(岩石常带负电性)上的吸附比季铵盐型阳离子表面活性吸附量小,因而在原油开采领域具有较好的应用前景。为此,本文综述了磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成研究进展。

磺化前 Gemini 表面活性剂前体的合成大致有以下4种方法:1)疏水链与头基连在一起,在其间引入联接基团;2)联接基团先与2个头基连接,在其两端加上疏水链;3)联接基团与疏水链连在一起,再在其两端加入头基;4)先合成一端的疏水链与头基,引入联接基团后再加上另一端的头基与疏水链。

为了叙述方便,下面按磺化前 Gemini 表面活性剂前体合成原料分类,介绍磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成研究进展。

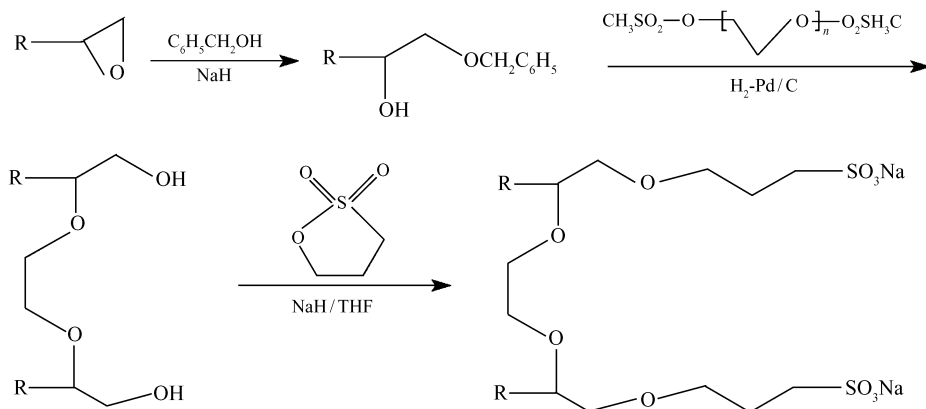
1 以长链脂肪醇与环氧化物为原料

磺酸盐类 Gemini 表面活性剂的合成始于 20 世纪 90 年代初。日本大阪大学的 Okahara 研究小组最早合成的一系列阴离子型 Gemini 表面活性剂中,就有磺酸盐类 Gemini 表面活性剂^[6-7]。合成方法之一是先相转移催化法制备出二环氧化合物,再用长链脂肪醇与二环氧化合物反应生成 Gemini 二醇,然后在一定条件下,Gemini 二醇与丙磺内酯反应生成磺酸盐型 Gemini 表面活性剂(见 Scheme 1)。用环氧化合物作反应物的合成路线其合成条件容易达到,产率较高,但产物提纯较难。



Scheme 1 Synthetic route of sulfonate Gemini surfactants with diepoxide compound, long chain fatty alcohol and 1,3-propane sultone^[6]

1999 年,Renouf 等^[8]报道了一系列磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成及性质研究。与 Okahara 研究小组的合成路线相似,也是以长链环氧化合物为原料先生成联接基由醚键构成的双长烃链双羟基化合物,然后用丙磺内酯磺化引入 2 个亲水基磺酸基,合成路线见 Scheme 2。



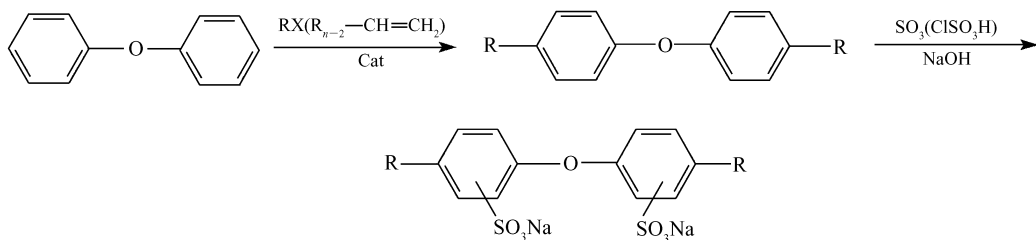
Scheme 2 Synthetic route of sulfonate Gemini surfactants with long chain epoxide compound, benzalcohol, methylsulfonyl-capped polyoxyethylene ether and 1,3-propane sultone^[8]

谭中良等^[9]也采用系列长链环氧化合物与不同短链二醇在 75 ~ 80 °C、NaH 作用下合成了系列中间体李连长链二醇,此中间体再与 1,3-丙烷磺酸内酯在 THF、NaH 中反应得到了疏水链长度和连接基长度不同的 7 种磺酸盐 Gemini 表面活性剂。

2 以二苯醚(二苯甲烷)与烯烃(长链卤代烃)为原料

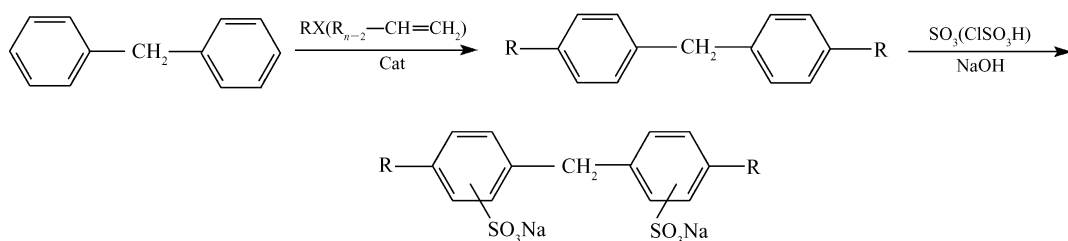
二烷基二苯醚双磺酸盐是 DOW 化学公司已工业化的产品。该产品以二苯醚和烯烃或长链卤代烃为主要原料,先烷基化,再经磺化、中和制得^[10-11]。在合成过程中,会产生多种烷基异构体的取代二苯醚,因此要控制反应条件,选用合适的催化剂和反应设备,才能得到较纯的产品,合成路线见 Scheme 3。

二烷基二苯醚双磺酸盐具有稳定性好、水中易溶、抗氧化及抗热分解的特点,适合油田及特殊行业使用。苏瑜等^[12]以二苯醚和溴代十二烷为原料,利用发烟硫酸和氯磺酸为磺化剂合成了十二烷基二苯醚二磺酸钠。刘祥等^[13]以二苯醚与长链 α -烯烃为原料,用强质子酸 H_2SO_4 和 HF 或者固体超强酸 Lewis 酸、 $AlCl_3$ 或 $ZnCl_2$ 为催化剂,先烷基化再磺化中和得到双烷基二苯醚磺酸盐 Gemini 表面活性剂。于



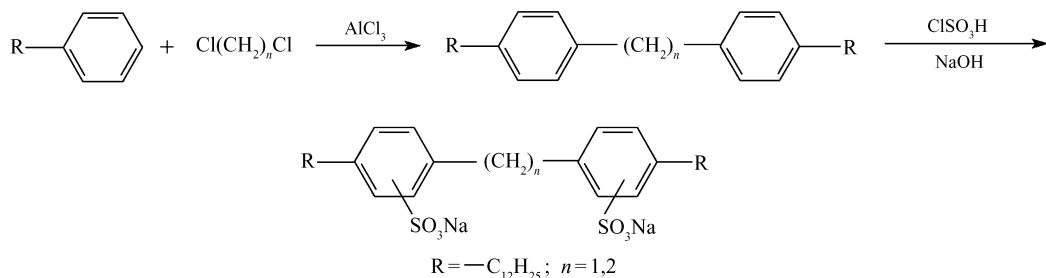
Scheme 3 Synthetic route of sodium dialkyl diphenyl ether disulfonate with diphenyl ether, long chain halohydrocarbon (or olefin) and chlorosulfonic acid (or SO_3 or oleum) ^[11]

涛^[14]用二苯甲烷代替了二苯醚,合成了双烷基二苯甲烷磺酸盐型 Gemini 表面活性剂(见 Scheme 4)。



Scheme 4 Synthetic route of sodium dialkyl diphenyl methane disulfonates with diphenyl methane, long chain halohydrocarbon (or olefin) and chlorosulfonic acid (or SO_3 or oleum) ^[14]

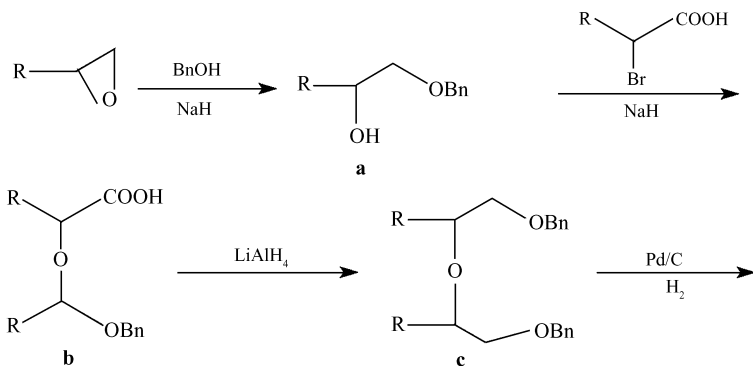
蔡明建等^[15]采用十二烷基苯和 1,2-二氯烷烃为原料经傅-克烷基化反应,再用氯磺酸磺化及中和,制备了几种不同结构的烷基苯磺酸盐型 Gemini 表面活性剂异构体(见 Scheme 5)。

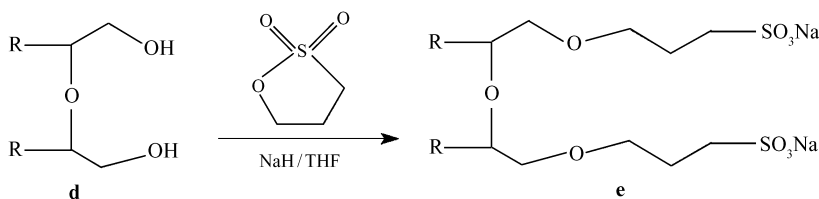


Scheme 5 Synthetic route of sodium dialkyl diphenyl methane disulfonates with long chain alkyl benzene, methylene chloride (or ethylene chloride) and chlorosulfonic acid (or SO_3 or oleum) ^[15]

3 以长链环氧化物和长链卤代烃为原料

20 世纪 90 年代末, Renouf 等^[8]按 Scheme 6 合成了一系列磺酸盐 Gemini 表面活性剂: 1) 1,2-二环氧长链烷烃与苯甲醇反应生成化合物 **a**; 2) 化合物 **a** 与 α -溴代十二酸反应生成化合物 **b**; 3) 化合物 **b** 被 LiAlH_4 还原为化合物 **c**; 4) 化合物 **c** 在 Pd/C 存在下氢解脱苯制得化合物 **d**; 5) 化合物 **d** 与丙磺酸内酯作用生成二聚体磺酸盐 Gemini 表面活性剂 **e**。

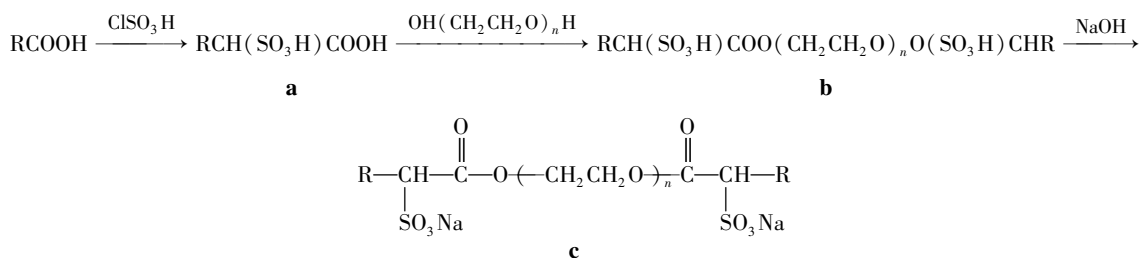




Scheme 6 Synthetic route of sodium dialkyl diphenyl methane disulfonates with long chain epoxide alkane, butanol, 2-chloride fatty acid and 1,3-propane sultone^[8]

4 以长链脂肪酸和聚乙二醇为原料

20 世纪 90 年代中期, Tomomichi 等^[16]以长链脂肪酸、氯磺酸和聚乙二醇等为主要原料, 采用先磺化合成 α -磺酸基脂肪酸中间体, 再用聚乙二醇酯化, 制得二 α -磺酸基脂肪酸聚乙二醇酯, 合成路线见 Scheme 7。

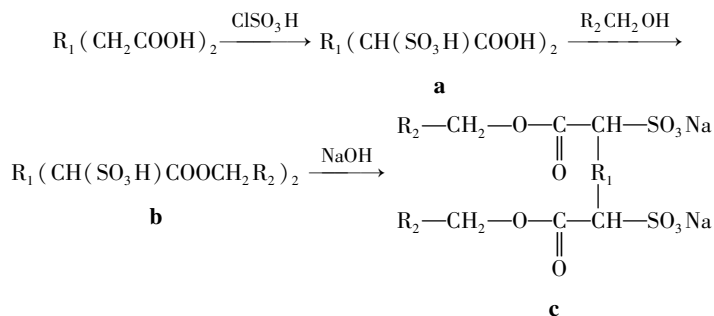


Scheme 7 Synthetic route of α -sulfonated fatty acid polyethylene glycol esters with fatty acid, chlorosulfonic acid, polyethylene glycol and sodium hydroxide^[16]

首先长链脂肪酸与氯磺酸以 1:1.5 的摩尔比 90 °C 进行 α -磺酸化反应, 再用丙酮和水反复冲洗得到产物 **a**; 将产物 **a** 与聚乙二醇以 2:1 摩尔比在一定温度下进行酯化反应, 生成双酯, 再用无水乙醚冲洗得到产物 **b**; 得到的产物 **b** 用 10% NaOH 中和后, 用乙醚析出浅黄色磺酸盐型 Gemini 表面活性剂 **e**。

5 以长链二元脂肪酸、氯磺酸和长链脂肪醇为原料

本世纪初, Alargova 等^[17]以长链二元脂肪酸和氯磺酸为原料, 首先制备出长链二元脂肪酸的双 α -磺酸, 再用长链脂肪醇对羧酸进行酯化, 最后用 NaOH 将磺酸基按下面路线成盐, 制成了新型磺酸盐酯类 Gemini 表面活性剂, 其合成路线见 Scheme 8。

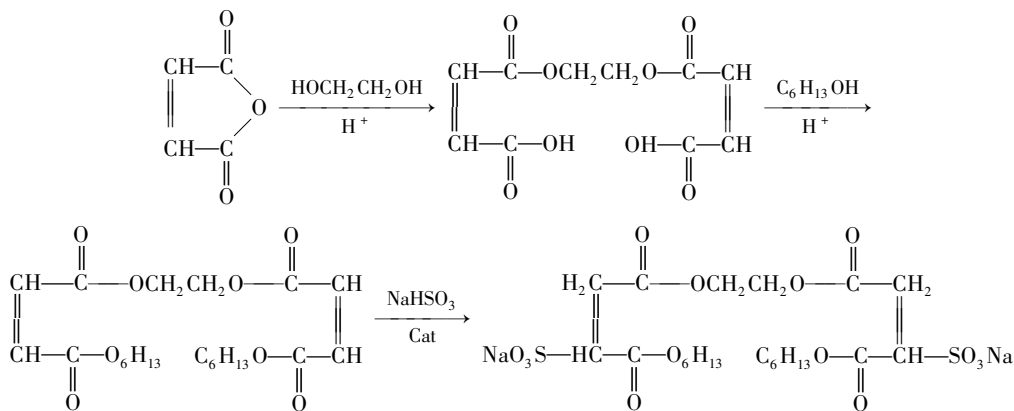


Scheme 8 Synthetic route of sulfonate Gemini surfactants containing ester group with dicarboxylic acid, chlorosulfonic acid, long chain fatty alcohol and sodium hydroxide^[17]

6 以马来酸酐、乙二醇及长链脂肪醇为原料

用马来酸酐和乙二醇以及长链脂肪醇等经过单酯化、双酯化及最后用 NaHSO_3 磺化合成一种酯类磺酸盐类 Gemini 表面活性剂磺基琥珀酸型盐 Gemini 表面活性剂。它具有合成工艺简单、无废物、价格

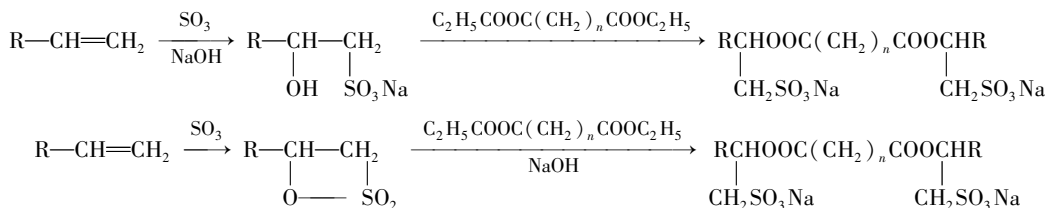
低、产物的生物降解性好和抗硬水能力强等优点,是近几年的研究热点^[18]。其合成路线见 Scheme 9。



Scheme 9 Synthetic route of sulfonate Gemini surfactants containing ester group with maleic anhydride, ethylene glycol, hexanol and sodium hydrogen sulfite via a series of chemical reaction such as monoesterization, diesterization and sulfonation^[18]

7 以长链烯烃、三氧化硫和短链二元酸酯为原料

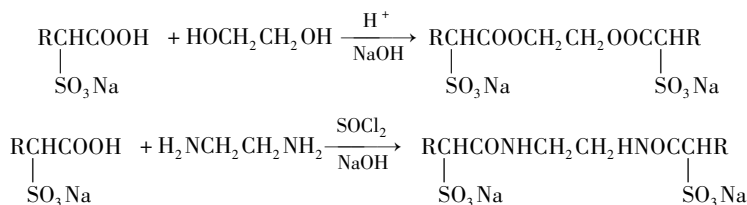
首先用长链烯烃与配体 SO_3 反应制得 α -磺酸脂肪醇,再与长链二元脂肪酸乙酯进行酯交换反应,制得含酯基的磺酸盐型 Gemini 表面活性剂^[19-20]。合成路线见 Scheme 10。



Scheme 10 Synthetic route of sulfonate Gemini surfactants containing ester group with long chain olefin, SO_3 and dicarboxylic acid diethyl ester via transesterification reaction and sulfonation^[19-20]

8 以 α -磺酸基脂肪酸(甲酯)与乙二醇或乙二胺为原料

采用 α -磺酸基脂肪酸(甲酯)与乙二醇或乙二胺为主要原料,通过二酯化或二酰胺化反应可合成带酯基或酰胺基的磺酸盐型 Gemini 表面活性剂^[21],合成线路见 Scheme 11。

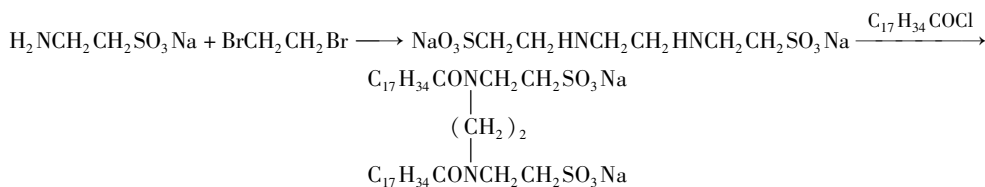


Scheme 11 Synthetic route of sulfonate Gemini surfactants containing ester group (or amid) with α -sulfonated carboxylic acid, ethylene glycol (or ethylenediamine) via a series of reaction such as esterification (or amidation) and neutralization^[21]

由于结构中含有酰胺基和酯基,所以容易水解,易生物降解。

9 以牛磺酸钠与二溴乙烷为原料

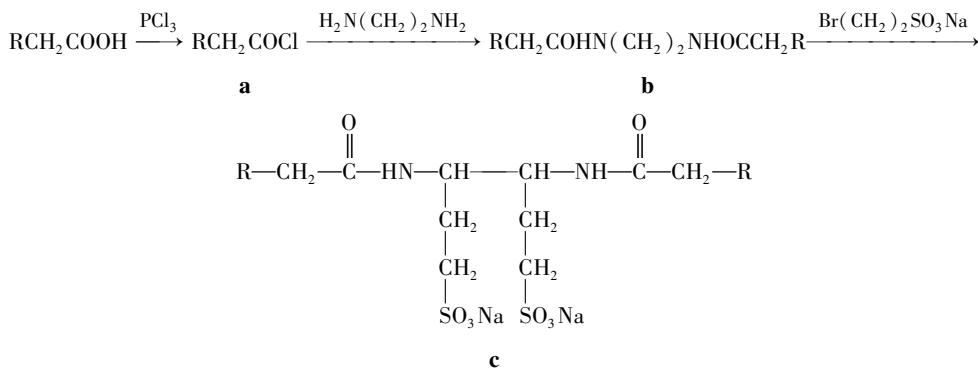
姚志钢等^[22]将牛磺酸钠与二溴乙烷反应首先得到乙二胺交联的二乙磺酸钠,再将其与油酰氯反应得到 N,N -双油酰基乙二胺二乙磺酸钠,合成路线见 Scheme 12。



Scheme 12 Synthetic route of sodium *N,N'*-bisoleic acid amide ethylenediamine diethylenesulfonate with α -sulfonated carboxylic acid, ethylene glycol(or ethylenediamine) *via* a series of reaction such as esterification(or amidation) and neutralization^[22]

10 以乙二胺、2-溴乙基磺酸钠和脂肪酸为原料

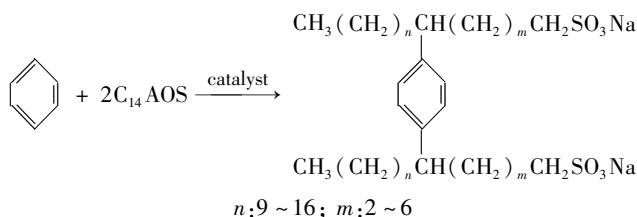
2006 年,胡星琪等^[23]以乙二胺、2-溴乙基磺酸钠和月桂酸为原料合成了 *N,N*-乙撑双[(*N*-乙磺酸钠)十二酰胺],其合成过程如下:1)月桂酸与三氯化磷在 70 °C 左右的水浴中反应,得到产物 **a**;2)产物 **a**与乙二胺以甲苯和三乙胺为溶剂在冰水浴中反应约 8 h 后,用水-丙酮溶液洗涤,得到淡黄色产物 **b**;3)产物 **b**与 2-溴乙基磺酸钠用碳酸钠溶液调节 pH 值,在室温下反应 4 h,并且在水浴中放置一定时间,用乙醇洗涤,过滤,烘干,得到最终产物 **c**。其合成路线见 Scheme 13。



Scheme 13 Synthetic route of ethylene-(*N,N'*-bis-sodium ethylene sulfonate dodecylamide) with ethylenediamine, sodium 2-bromoethylene sulfonate and lauric acid *via* a series of reaction^[23]

11 以 α -烯烃磺酸钠(AOS)和芳香烃为原料

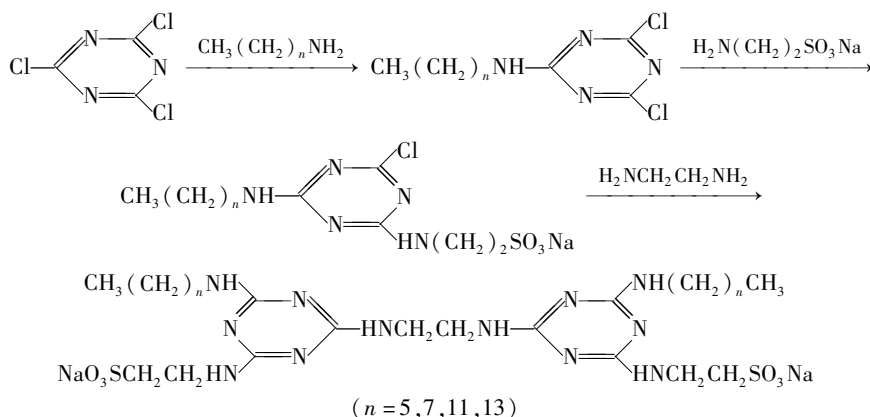
2005 年,李再军等^[24]以 C_{14} AOS 和苯(甲基萘)按摩尔比 2:1、150 °C 催化反应 4 h 制得双十四烷基苯磺酸盐(或甲基萘磺酸盐)。与苯的反应式见 Scheme 14。



Scheme 14 Synthetic route of dialkylaryl disulfonate gemini surfactant with α -olefin sulfonic acid and benzene in the condition of reaction time 5 h and reaction temperature 150 °C^[24]

12 以氰尿酰氯、脂肪胺和乙二胺为原料

2010 年,李欣和薛转茹等^[25-26]首先由氰尿酰氯与脂肪胺反应制得 2-烷基胺-4,6-双氯代-1,3,5-三嗪,将其提纯后再与 α -胺乙基磺酸钠反应制得(4-氯代-6-烷基胺-1,3,5-三嗪基)-2-胺乙基磺酸钠;最后用乙二胺偶联制得 2,2'-(6,6'-(乙基-1,2-二亚胺基,二(4-烷基胺)-1,3,5-三嗪-2,6-二烷基)二亚胺基)双乙基磺酸钠($2\text{C}_n\text{-SCT}$)。其合成路线见 Scheme 15。



Scheme 15 Synthetic route of a series of novel dialkyl disulfonate geminisurfactants (2Cn-SCT where n is the carbon number of the hydrophobic chain) with cyanuric chloride, aliphatic amine and taurine^[25]

13 展 望

磺酸盐型 Gemini 表面活性剂具有高表界面活性^[27-28]和比羧酸盐型和磷酸盐型的 Gemini 表面活性剂更低的临界胶束浓度 (cmc) 值^[29], 能提高传统非离子表面活性剂的浊点和增强洗涤能力^[30], 与传统的阴离子表面活性剂有较好的复配性^[31], 奇特的流变特性^[32-33]和良好的抗盐性^[34-35], 而具有广阔应用前景。但其合成过程复杂、原料昂贵, 阻碍了大规模工业化生产^[36]。因此, 今后应注重: 1) 开发合成步骤少、成本低廉及环境友好型的制备工艺; 2) 加强 Gemini 表面活性剂与其它表面活性剂之间的相互作用研究, 开展工业化应用研究; 3) 加强三聚体和四聚体等多聚磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成技术研究, 制备出性能更加优良的 Gemini 表面活性剂; 4) 加强磺酸盐 Gemini 表面活性剂在新材料、水污染^[37]和石油开采中化学驱油、压裂和稠油降粘等方面^[38]的应用研究。

参 考 文 献

- [1] Zana R, Xia J. Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-phase Behavior, and Applications [M]. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [2] ZHAO Jianxi. Oligomeric Surfactants—Controlling Order-aggregate on the Level of Molecular Structure [J]. *China Surfactant Deterg Cosmet*, 2002, **32**(3): 39-42 (in Chinese).
- 赵剑曦. Gemini 表面活性剂——从分子结构水平上调控有序聚集体 [J]. *日用化学工业*, 2002, **32**(3): 39-42.
- [3] Menger F M, Keiper J S. Gemini Surfactants [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, **39**: 1906-1920.
- [4] Tomokazu Yoshimuraa, Nobuhiro Kimurab, Emika Onitsukab, et al. Synthesis and Surface-Active Properties of Trimeric Type Anionic Surfactants Derived from Tris(2-aminoethyl) Amine [J]. *J Surfactants Deterg*, 2004, **7**(1): 67-74.
- [5] Menger F M, Migulin V. Synthesis and Properties of Multiarmed Geminis [J]. *J Org Chem*, 1999, **64**(24): 8916-8927.
- [6] Zhu Y P, Masuyana A, Okahora M. Preparation and Surface Active Properties of Amphipathic Compounds with Two Sulfate Groups and Two Lipophilic Alkyl Chains [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1990, **67**(7): 459-463.
- [7] Zhu Y P, Masuvama A, Kirito Y. Preparation and Properties of Double- or Triple-chain Surfactants with Two Sulfonate Groups Derived from N-acryldiethanamines [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1991, **68**(7): 539-543.
- [8] Renouf P, Hebrault D, Desmurs J R. Synthesis and Surface-active Properties of a Series of New Anionic Gemini Compounds [J]. *Chem Phys Lipids*, 1999, **99**(1): 21-32.
- [9] TAN Zhongliang, YUAN Xiangchun. Synthesis of New Anion Gemini Surfactants [J]. *Fine Chem* [J], 2006, **23**(10): 945-949.
- 谭中良, 袁向春. 新型阴离子季连表面活性剂的合成 [J]. *精细化工*, 2006, **23**(10): 945-949.
- [10] Li R X, Tracy D J. Anionic Gemini Surfactants and Methods for Their Preparation: US, 5952290 [P], 1999-09.
- [11] Du X, Lu Y, Li L, et al. Synthesis and Unusual Properties of Novel Alkylbenzene Sulfonate Gemini Surfactants [J]. *Colloids Surf A*, 2007, **290**: 132-137.
- [12] SU Yu, MA Defu, XUE Zhonghua. Synthesis of Sodium Alkyl Diphenyl Ether Disulfonate [J]. *Fine Chem*, 2002, **19**(8):

443-445 (in Chinese).

苏瑜,马德福,薛仲华. 十二烷基二苯醚二磺酸钠的合成[J]. 精细化工,2002,**19**(8):443-445.

- [13] LIU Xiang. Synthesis of Dodecyl Diphenyl Ether Disulfonate with Solid Superacid[J]. *Sichuan Chem*,2004,**7**(2):10-13 (in Chinese).
- 刘祥. 固体超强酸催化合成十二烷基二苯醚磺酸盐[J]. 四川化工,2004,**7**(2):10-13.
- [14] YU Tao, HU Longjiang, DING Wei. A New Surfactant-synthesis and Properties of Dialkyl Disulfonate Diphenyl Dethane [J]. *J Daqing Pet Inst*,2004,**28**(1):35-38 (in Chinese).
- 于涛,胡龙江,丁伟. 新型表面活性剂—双烷基双磺酸钠基二苯甲烷的合成与性能[J]. 大庆石油学院学报,2004,**28**(1):35-38.
- [15] CAI Mingjian, ZHANG Mingjie, MA Penggao. Synthesis and Surface Properties of Alkylbenzenesulfonate Salts Gemini[J]. *Prog Chem*,2009,**28**(9):1635-1638 (in Chinese).
- 蔡明建,张明杰,马朋高. 烷基苯磺酸盐 Gemini 的合成与性能[J]. 化学进展,2009,**28**(9):1635-1638.
- [16] Tomomichi O, Naoyuki E, Masami F, et al. α -Sulfonated Fatty Acid Esters: Solution Behavior of α -Sulfonated Fatty Acid Polyethylene Glycol Esters[J]. *J Am Oil Chem Soc*,1996,**73**(1):31-37.
- [17] Alargova R G, Kochijashky I, Sierra M L. Mixed Micellization of Dimeric (Gemini) Surfactants and Conventional Surfactants[J]. *J Colloid Interface Sci*,2001,**235**:119-129.
- [18] JIN Ruidi, WU Donghui, ZHANG Haijun. Synthesis and Properties of Gemini Sulfosuccinate Surfactant[J]. *Chem World*, 2007,**48**(6):353-356 (in Chinese).
- 金瑞娣,吴东辉,张海军. Gemini 型磺基琥珀酸酯盐表面活性剂的合成与性能[J]. 化学世界,2007,**48**(6):353-356.
- [19] Van Zon A, Bouman J T, Deuling H H. The Synthesis and Performance of Anionic Gemini Surfactants [J]. *Tenside Surfactant Deterg*,1999,**36**(2):84-86.
- [20] Sakatani T, Okano T. Deterg Composition;JP,07-011289[P],1995-01.
- [21] Okano T, Tanabe J, Egawa N. Deterg Composition;JP,06-172784[P],1994-06.
- [22] YAO Zhigang, ZHOU Kai. Synthesis of sodium *N,N'*-Bisoleic Acid Amide Ethylenediamine diethylenesulfonate [C]// Symposium of Surfactant Technology and Economy. Dalian:Dalian Press,2005:83-87 (in Chinese).
- 姚志钢,周楷. *N,N'*-双油酰基乙二胺二乙磺酸钠的合成[C]//表面活性剂技术经济文集. 大连:大连出版社,2005:83-87.
- [23] HU Xingqi, ZHAO Tianhong. Synthesis and Characterization of an Anionic Gemini Surfactant;CN,200610021918. x[P], 2007-03 (in Chinese).
- 胡星琪,赵田红. 一种阴离子型双子表面活性剂的合成与表征:中国,200610021918. x[P],2007-03.
- [24] Li Zaijun, Yuan Rui, Liu Zhongyun. Synthesis of a Novel Dialkylaryl Disulfonate Gemini Surfactant[J]. *J Surfactants Deterg*,2005,**8**(4):337-340.
- [25] LI Xin, HU Zhiyong, ZHU Hailin, et al. Synthesis and Properties of Novel Alkyl Sulfonate Gemini Surfactants[J]. *J Surfactants Deterg*,2010,**13**:353-359.
- [26] XUE Zhuanru, HU Zhiyong, ZHU Hailin, et al. Synthesis and Surface Activity Properties of Cleavable s-Triazine Fatty Sulfonate Surfactants[J]. *China Surfactant Deterg Cosmet*,2008,(3):151-155 (in Chinese).
- 薛转茹,胡志勇,朱海林,等. 可断键均三嗪脂肪磺酸盐型表面活性剂的合成与表面活性[J]. 日用化学工业,2008,(3):151-155.
- [27] Cao Xulong, Li Zhenquan, Song Xinwang. Effects of Spacers on Surface Activities and Aggregation Properties of Anionic Gemini Surfactants[J]. *J Surfactant Deterg*,2009,**12**:165-172.
- [28] Du X G, Li L, Yang Z Y. Fluorescence Investigation of Aggregation Behaviors of Novel Anionic Gemini Surfactants[J]. *Phys Chem*,2007,**221**:873-879.
- [29] Masuyama A, Yokota M, Zhu Y P. Their Surface-active Properties, Ozonolysis, and Biodegradability[J]. *Langmuir*,2000,**16**:368-377.
- [30] NIU Jinping, DONG Wantian, HAN Xiangli. Multifunction and Application of Alkyldiphenyl Oxide Disulfonates[J]. *Deterg Cosmet*,2002,**25**(3):17-19 (in Chinese).
- 牛金平,董万田,韩向丽. 烷基二苯醚双磺酸盐类表面活性剂的多功能性和应用前景[J]. 日用化学品科学,2002,

25(3):17-19.

- [31] Zhu S, Cheng F, Wang J. Anionic Gemini Surfactants: Synthesis and Aggregation Properties in Aqueous Solutions[J]. *Colloids Surf A*, 2006, **281**:35-39.
- [32] NIU Jinping, WANG Jun. The Structural Feature and Physicochemical Property of the New Generation of Surfactants[J]. *Deterg Cosmet*, 2000, **23**(2):1-3 (in Chinese).
牛金平, 王军. 新型表面活性剂的结构特点与物化性能[J]. 日用化学品科学, 2000, **23**(2):1-3.
- [33] XU Xiaoming, WU Zhangfeng, CHEN Liangtan, *et al.* Influence of Spacer Chain Length on the Rheological Properties of Gemini Surfactant[J]. *Chemistry*, 2004, **6**:444-448 (in Chinese).
徐晓明, 吴章锋, 陈良坦, 等. 联接基长度对 Gemini 表面活性剂流变性质的影响[J]. 化学通报, 2004, (6):444-448.
- [34] MENG Jun, LU Yao, WU Huijue, *et al.* Effect of NaCl on the Properties of Alkylbenzene Sulfonate Gemini Surfactant[J]. *Chemistry*, 2009, (10):942-945 (in Chinese).
孟君, 路遥, 吴会觉, 等. NaCl 对烷基苯磺酸盐 Gemini 表面活性剂水溶液性质的影响[J]. 化学通报, 2009, (10):942-945.
- [35] TAN Zhongliang. Study on Characteristics and Salt – endurance Activity of Gemini Surfactant[J]. *Fine Spec Chem*, 2006, **14**(11):50-54 (in Chinese).
谭中良. Gemini 表面活性剂的特性及耐盐活性研究[J]. 精细与专用化学品, 2006, **14**(11):50-54.
- [36] TAN Zhongliang, HAN Dong, YANG Puhua. The Properties and Application Prospect in Enhanced Oil Recovery of Gemini Surfactants[J]. *Oilfield Chem*, 2003, **20**(2):187-191 (in Chinese).
谭中良, 韩冬, 杨普华. 李连表面活性剂的性质和三次采油中应用前景[J]. 油田化学, 2003, **20**(2):187-191.
- [37] ZHANG Qingshan, GUO Bingnan, ZHANG Huimiao. Development and Application of Gemini Surfactants[J]. *Prog Chem*, 2004, **16**(3):343-348 (in Chinese).
张青山, 郭炳南, 张辉森. 双子表面活性剂研究进展和应用[J]. 化学进展, 2004, **16**(3):343-348.
- [38] YANG Yan, LIU Yongbing, PU Wangfen, *et al.* Study Advances of Gemini Surfactants[J]. *Pet Geol Recovery Efficiency*, 2005, **12**(6):67-70 (in Chinese).
杨燕, 刘永兵, 蒲万芬, 等. 双子表面活性剂的研究进展[J]. 油气地质与采收率, 2005, **12**(6):67-70.

Progress in the Synthesis of Sulfonated Gemini Surfactants

ZHOU Ming^{a, b *}, ZHAO Jinzhou^{c, d}, LIU Jianxun^e, YANG Yan^a

(^aCollege of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500;

^bTarim Oilfield Postdoctoral Scientific Research Workstation, CNPC, Korla 841000;

^cCollege of Petroleum Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu;

^dState Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation
Engineering & Southwest Petroleum University, Chengdu;

^eTarim Oilfield, CNPC, Korla)

Abstract As one of the new anionic surfactants, sulfonated Gemini surfactants are formed by combining two or more sulfonated surfactants monomer *via* space groups through covalent bonds. They show potential applications in industry due to their improved properties such as higher surface activity, less critical micelle concentration (cmc), better washing ability, excellent blending performance with conventional anionic surfactants, unique rheologic behavior, good anti-salinity and so on. In this paper, the synthetic methods of a series of sulfonated Gemini surfactants are briefly reviewed according to the origin of the raw materials and the research direction on the synthesis of sulfonated Gemini surfactants is speculated.

Keywords sulfonate, Gemini surfactants, synthesis, progress