

新一代表面活性剂: Gem in is

赵剑曦

(福州大学化学系 福州 350002)

摘 要 表面活性剂 Gem ini (或称 dimeric) 是由两个单链单头基普通表面活性剂在离子头基处通过化学键联接而成, 因而阻抑了表面活性剂有序聚集过程中的头基分离力, 极大提高了表面活性。与当前为提高表面活性而进行的大量尝试, 如添加盐类、提高温度或将阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂混合相比较, Gem ini 表面活性剂是概念上的突破, 因而被誉为新一代的表面活性剂。

关键词 表面活性剂 gem in is 联接基团 高表面活性

A New Generation of Surfactants: Gem in is

Zhao Jianxi

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract Gem ini (or dimeric) surfactants are made up of two identical amphiphilic moieties covalently connected at the level of the headgroups by a spacer group. By this way the separation between the polar headgroups within gem ini surfactants is strongly decreased when they aggregate and thus the surface activity is greatly enhanced. Introduction of gem ini surfactants is a breakthrough in concept compared with general tests in enhancing surface activity, for example, addition of salt, increasing temperature or mixing anionic/cationic surfactants. Therefore gem ini surfactants were reputed as a new generation of surfactants.

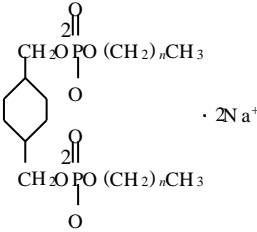
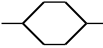
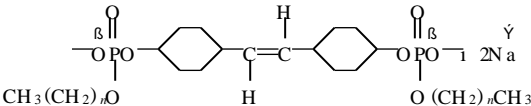
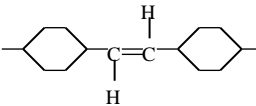
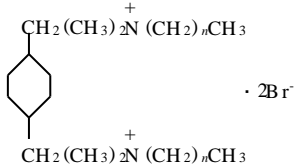
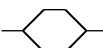
Key words surfactants; gem in is; spacer group; high surface activity

探索并合成具有高表面活性的新型表面活性剂一直是人们感兴趣的课题。1974 年, Deinega 等曾合成了一族新型两亲分子, 其分子结构顺序为: 长的碳氢链、离子头基、联接基团 (spacer)、第二个离子头基、第二个碳氢链 (如图 1 所示)^[1]。1988 年后, 日本 Osaka 大学的 Okahara 和他的同事们合成并研究了柔性基团联接离子头基的若干双烷烃链表面活性剂^[2-6]。然而真正系统开展这类新型表面活性剂研究工作则是从 1991 年开始。该年 Menger 合成了以刚性基团联接离子头基的双烷烃链表面活性剂, 他给这类型顺序排列的两亲分子起了个名字: Gem ini 表面活性剂^[7]。Gem ini 在天文学上意思为双子星座, 借用在

收稿: 1998 年 11 月, 收修改稿: 1999 年 4 月

此形象地表达了这类表面活性剂的分子结构特点, 赵国玺也因此将其译为“双子表面活性剂”^[8]。从分子结构看, 它们又相似于两个表面活性剂分子的聚结, 故有时又称为二聚表面活性剂 (dimeric surfactants)^[9] (从现在看, Gemini 或 dimers 仅是低聚表面活性剂中的一部分, 低聚表面活性剂目前已合成有三聚体和四聚体^[17])。从 1991 年开始, 美国纽约州立大学 Brooklyn 学院的 Rosen 小组采纳了“Gemini”的命名, 并系统合成和研究了氧乙烯或氧丙烯柔性基团联接的 Gemini 表面活性剂, 撰写了一篇综述文章^[10]。同时, 法国 Charles Sadron 研究所的 Zana 小组也以亚甲基链 (—CH₂—)_n 作为联接基团研究了一系列双烷基铵盐表面活性剂^[11- 17]。这些实验结果表明 Gemini 表面活性剂具有较单烷基链和单离子头基组成的普通表面活性剂高得多的表面活性。例如, 和离子头基连接相同碳原子数链的普通表面活性剂相比, 表征其降低表面张力效率的 C₂₀ 值, Gemini 约低 3 个数量级, 而对临界胶团浓度 cmc, Gemini 则低 2 个数量级^[10], 故 Rosen 认为 Gemini 将成为新一代的表面活性剂^[10]。目前对这类新型表面活性剂的研究正引起各主要研究小组的浓厚兴趣(见表 1)。本文综述当前的研究情况。

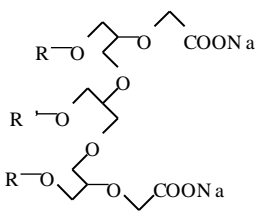
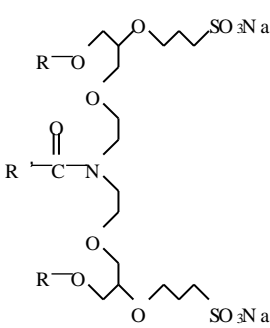
表 1 三个主要研究小组所考察的 Gemini 表面活性剂

研究小组	Gemini 表面活性剂	联接基团	参考文献
Menger FM	<p>A 类</p>  <p>$\text{CH}_2\text{OPO}(=\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$</p> <p>$\cdot 2\text{Na}^+$</p> <p>$n = 8, 12, 16$</p> <p>$n = 7, 11, 15$</p>		<p><i>J. Am. Chem. Soc.</i></p> <p>1991, 113, 1451</p> <p>1993, 115, 10083</p>
	<p>B 类</p>  <p>$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}$</p> <p>$\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$</p> <p>$n = 12, 16, 20$</p> <p>$n = 11, 15, 19$</p>		<p><i>J. Am. Chem. Soc.</i></p> <p>1991, 113, 1451</p> <p>1993, 115, 10083</p>
	<p>C 类</p>  <p>$\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$</p> <p>$\cdot 2\text{Br}^-$</p> <p>$n = 8, 12, 16, 18$</p>		<p><i>J. Am. Chem. Soc.</i></p> <p>1993, 115, 10083</p>

续表

研究小组	Gemini 表面活性剂	联接基团	参考文献
Zana R	$ \begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \text{---} (\text{CH}_2)_s \text{---} \text{N}^+ (\text{CH}_3)_{21} \text{ } 2\text{Br}^- \\ \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \quad \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \end{array} $ <p> $m = 8, s = 6,$ $m = 12, s = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 16$ $m = 16, s = 2, 3, 4, 6, 8$ </p>	$\text{---}(\text{CH}_2)_s\text{---}$	<i>Langmuir</i> 1991 , 7, 1072 1993 , 9, 940 1993 , 9, 1465 1994 , 10, 1140 1995 , 11, 1448 1997 , 13, 5552 <i>Colloids Surf.</i> 1997 , 127, 229
Rosen M J	<p>A 类</p> $ \begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{CH}_2 \text{N}^+ (\text{CH}_3)_{21} \text{ } 2\text{Br}^- \\ \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \quad \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \end{array} $ <p> $m = 8, 10, 12, 14, 16, 18$ </p> <p>B 类</p> $ \begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \text{CH}_2 \text{CH}(\text{OH}) \text{CH}_2 \text{N}^+ (\text{CH}_3)_{21} \text{ } 2\text{Cl}^- \\ \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \quad \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \end{array} $ <p> $m = 8, 10, 12, 14, 16, 18$ </p> <p>C 类</p> $ \begin{array}{c} \text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{Na} \\ \text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{Na} \\ \text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{Na} \end{array} $ <p> a: R = C₈H₁₇, R' = CH₃ b: R = C₁₀H₂₁, R' = CH₃ c: R = C₈H₁₇, R' = C₈H₁₇ d: R = C₁₀H₂₁, R' = C₈H₁₇ e: R = C₈H₁₇, R' = C₁₀H₂₁ f: R = C₁₀H₂₁, R' = C₁₀H₂₁ </p> <p>D 类</p> $ \begin{array}{c} \text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{Na} \\ \text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{Na} \\ \text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{Na} \end{array} $ <p> R = C₁₀H₂₁, R' = C₁₀H₂₁ </p>	$\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_{10}\text{---CH}_2\text{---}$ $\text{---CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{---}$	<i>Langmuir</i> 1996 , 12, 1149 <i>J C I S</i> 1996 , 179, 261 <i>Langmuir</i> 1996 , 12, 1149 <i>J C I S</i> 1996 , 179, 261 <i>J A O C S</i> 1992 , 69, 626 <i>J A O C S</i> 1992 , 69, 626

续表

研究小组	Gemini 表面活性剂	联接基团	参考文献
E 类			<i>JA OCS</i> 1992 , 69, 626
	$R = C_{10}H_{21}, R' = C_{10}H_{21}$		
F 类			<i>JA OCS</i> 1991 , 68, 539
	a: $R = C_8H_{17}, R' = CH_3$ b: $R = C_8H_{17}, R' = C_9H_{19}$ c: $R = C_8H_{17}, R' = C_{11}H_{23}$ d: $R = C_{10}H_{21}, R' = CH_3$ e: $R = C_{10}H_{21}, R' = C_9H_{19}$ f: $R = C_{10}H_{21}, R' = C_{11}H_{23}$		

一、Gemini 表面活性剂分子结构的特点

低聚表面活性剂 (oligomeric surfactants) 可视作是由两个或两个以上的同一或几乎同一的两亲成分, 在其头基或靠近头基处由联接基团 (spacer groups) 通过化学键将两亲成分联接在一起而成^[18]。联接基团常见的有聚亚甲基 (polymethylene)^[11- 17, 19]、聚氧乙烷基 (polyoxyethylene) 和聚氧丙烯基 (polyoxypropene)^[20], 也有刚性的^[7]或杂原子的基团^[19]。Gemini 是其中的二聚表面活性剂 (分子结构示意图 1)。

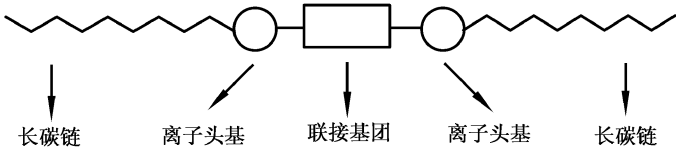


图 1 Gemini 表面活性剂分子结构示意图

离子型表面活性剂的碳氢链在水中处于不合适的高自由能状态,从而产生逃离水相的倾向,这使得水溶液中的表面活性剂离子自发吸附到气-水界面上,当体相中表面活性剂离子浓度达到一定值(即临界胶团浓度 cmc)后,气-水界面吸附达到饱和,溶液中的表面活性离子通过扩散接触而聚集在一起,形成碳氢链包裹在内、亲水头基环绕在外层且形状尺寸均一的聚集体,称为胶团,以此来降低体系的自由能。上述这种自发吸附和自发聚集的驱动力来自碳氢链间的疏水相互作用。然而,表面活性剂具有相同电性的离子头基间静电斥力以及头基水化层的障碍将阻止它们彼此间的接近。在吸引和排斥两种相反倾向作用力下,不论在气-水界面吸附层还是体相的聚集体中,表面活性剂离子彼此头基间均存在着一定的平衡距离,无法完全紧密地靠拢,这将影响到它们在气-水界面上的吸附层状态以及在溶液中的聚集体形状,并直接关联到这些物质的表面活性。例如:当表面活性剂在气-水界面上相对疏松排列时,由于界面上碳氢链的倾斜而导致若干亚甲基(而不是碳链端基的甲基)占据了朝向空气一面的部分面积,而当表面活性剂在气-水界面上紧密直立排列时,朝向空气一面则主要由碳氢链的甲基端基组成,实验表明后者将更强烈地降低水的表面张力^[21],因而促进表面活性剂离子的紧密排列将提高表面活性。通常所使用的方法如添加无机盐(屏蔽离子头基)^[22]、提高溶液的温度(减少水化)^[23]、正-负离子表面活性剂二元复配(直接利用相反电性头基间的静电引力)^[22]等,其本质作用均是减少表面活性剂分(离)子在聚集状态中的分离倾向。然而这种物理手段存在着局限性,例如正-负离子表面活性剂二元等比例复配,尽管在一定浓度范围内大大提高了其水溶液的表面活性,但由于离子头基电性被中和,降低了表面活性离子缔合对的水溶性而极易产生沉淀。改进方法之一是在正-负离子表面活性剂分子结构中引进聚氧乙烯基团以增加亲水性^[24],但这又不可避免地带来聚氧乙烯基团水化层的斥力副作用。

在 Gemini 表面活性剂中,两个离子头基是靠联接基团通过化学键而连接的,由此造成了两个表面活性剂单体离子相当紧密的连接,致使其碳氢链间更容易产生强相互作用,即加强了碳氢链间的疏水结合力,而且离子头基间的排斥倾向受制于化学键力而被大大削弱,这就是 Gemini 表面活性剂和单链单头基表面活性剂相比较,具有高表面活性的根本原因^[25]。另一方面,在两个离子头基间的化学键联接不破坏其亲水性,从而为高表面活性的 Gemini 表面活性剂的广泛应用提供了基础。可见上述通过化学键联接方法提高表面活性和以往通常应用的物理方法不同,在概念上是一个突破。

显然,联接基团链的化学结构、链的柔顺性以及链的长短将直接影响到 Gemini 表面活性剂的表面活性以及所形成聚集体的形状。例如,对柔性联接基团链,当其长度小于斥力造成的两个头基间平衡距离时,联接基团链将被完全拉直;反之,当链长度大于两个头基间的平衡距离时,联接基团链将卷曲,在气-水界面上伸入空气一端,而在聚集体中则插入胶团内核中,以减少其自由能^[13]。当联接基团链的憎水性强而又因链太短而被完全拉直时,无疑将导致体系自由能增大,不利于聚集体的生成。对刚性联接基团链,由于链不易弯曲,情况变得更为复杂。第 3 部分后将结合各个特性进一步讨论联接基团链的影响。

二、Gemini 表面活性剂的优良性质

实验表明,在保持每个亲水基团联接的碳原子数相等条件下,与单烷烃链和单离子头基组成的普通表面活性剂相比,离子型 Gemini 表面活性剂具有如下特征性质^[10]:

- (1) 更易吸附在气液表面, 从而更有效地降低水溶液表面张力。
- (2) 更易聚集生成胶团。
- (3) Gem in i 降低水溶液表面张力的倾向远大于聚集生成胶团的倾向, 降低水溶液表面张力的效率是相当突出的。
- (4) 具有很低的 Krafft 点。
- (5) 对水溶液表面张力的降低能力和降低效率而言, Gem in i 和普通表面活性剂尤其是和非离子表面活性剂的复配能产生更大的协同效应。
- (6) 具有良好的钙皂分散性质。
- (7) 在很多场合, 是优良的润湿剂。

表 2 给出某些 Gem in i 表面活性剂和相应作为其“单体”的普通表面活性剂在若干性能上的比较。

表 2 Gem in i 表面活性剂和相应的普通表面活性剂之间的性质比较

C₁₀-O

SO₄Na

Y

C₁₀-O

SO₄Na

A

C₁₀-O

O

SO₄Na

Y

C₁₀-O

O

SO₄Na

B

表面活性剂	Y	cmc (mM)	C ₂₀ (mM)	cmc/C ₂₀	参考文献
Ⅱ A	—OCH ₂ CH ₂ O—	01013	010010	13	[3]
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	22	812	311	216	[26]
B	—O—	01033	010080	411	[4]
B	—OCH ₂ CH ₂ O—	01032	010065	419	[4]
B	—O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ —	01060	010010	610	[4]
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	22	918	414	212	[26]

cmc: 临界胶团浓度, 该值愈小表明表面活性剂在溶液体相中聚集生成胶团的能力愈强。
C₂₀: 降低溶液表面张力 20 mN · m⁻¹ 时所需的表面活性剂浓度, 该值愈小表明表面活性剂在界面的吸附能力愈强。
cmc/C₂₀: 该比值大小可用来比较表面活性剂在界面层吸附和在溶液体相中聚集两种倾向的相对强弱^[27]。

三、Gem in i 表面活性剂分子聚集体及其溶液粘度特性

由于 Gem in i 表面活性剂离子头基的化学键合产生了新几何形状的“单体分子”, 直接影响到生成的分子聚集体在形状上不同于相应单链单头基表面活性剂的分子聚集体, 影响程度在很大程度上取决于联接基团链的情况。例如, Zana 等对烷烃2A X2双二甲基烷基溴化铵 C₈H₅2A X2((CH₃)₂N⁺C_mH_{2m+1}B⁻)₂ (记为 m 2s2n, 2B⁻) 的研究结果表明, 当联接基团链足够短(m = 12 时 sF 2; m = 16 时 sF 4) 时, Gem in i 表面活性剂总生成比对应的单链单头基表面活性剂更低曲率的分子聚集体^[14]。具体地说, 122212, 2B⁻ 在 1% 时即生成巨大的线形胶团, 而其相应的单链单头基 C₁₂TAB 在浓度为 10% 时还是球形胶团; 又如 162316, 2B⁻ 形成了囊泡、双层膜和线形胶团, 而相应的 C₁₆TAB 在合适浓度时仅生长胶团^[15]。

对 Gem in i 表面活性剂在溶液中的自组织行为进行计算机模拟试验, 结果也证实双聚结构的 Gem in i 表面活性剂, 其分子聚集体几何构型和相应的单链单头基表面活性剂所形成的

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

大不相同^[28]。在一定浓度时, 单链单头基表面活性剂生成了球形胶团, 而它的二聚体 (Gem ini) 在其联接基团数目 $s=1$ 时, 形成线形胶团 (这和 Zana 的实验结果^[9, 15]吻合), 然而当 $s=2$, 计算机模拟的结果表明 Gem ini 表面活性剂在低浓度时, 形成线形胶团, 随着浓度增加, 体系成为球形胶团和具有主干和分枝的树状胶团两种分子聚集体的混合溶液。Zana 认为这种树状胶团很可能是只有 Gem ini 表面活性剂才能生成的特殊分子聚集体^[28]。在其后的实验中, 该研究小组由电镜观察到三聚表面活性剂 122321223212, 3Br^- 生成了分枝化的线形胶团^[29], 这有力支持了计算机模拟的结果。

溶质聚集体的形态和溶液的流变性质密切相关。由于单链单头基的普通表面活性剂在较低浓度时通常形成球形胶团, 对水溶液的粘度贡献不大, 例如 C_{12}TAB 水溶液的粘度几乎和水一样。但 Gem ini 表面活性剂水溶液的粘度就完全不同, Kern 和 Zana 等曾报道了具有较小 s 的 Gem ini 表面活性剂水溶液奇特的粘度性质: 随着 Gem ini 浓度增加, 溶液的粘度迅速增加, 粘度值的增加甚至可达 6 个数量级之多。例如 1222212, 2Br^- 在 7% 时溶液就已经跟胶一样, 这种迅速增大的粘度被认为是线形胶团互相缠绕形成了网状结构所致^[30]。但再进一步增加 Gem ini 表面活性剂的浓度, 溶液粘度反而减小。一种解释是线形胶团变短了^[30]。上述现象的计算机模拟结果表明, 此时溶液中应该是树状胶团, 分子聚集体形状的转变可能是导致溶液粘度下降的原因^[28]。鉴于在低浓度时短联接基团链的 Gem ini 表面活性剂溶液已表现出相当高的粘度值, 这为调节溶液流变性质提供了新的途径。

四、Gem ini 表面活性剂联接基团对其胶团化的影响

对 $m2s2n$, 2Br^- Gem ini 表面活性剂体系, Zana 等发现其 cmc 随 m 的变化情况类似于单季铵盐表面活性剂的变化规律, 但随 s 变化的情况则复杂得多。在 $s=5$ 时, cmc 出现极大点, 在 $s \geq 10$ 后, 继续增加 s , cmc 减少^[11]。他们认为由于作为联接基团的聚亚甲基链是柔性的, 当聚亚甲基链逐渐增长时构型发生变化而对 cmc 产生了影响, 例如当其长度 ($sF4$) 小于电荷造成的两个极性头基间的平衡距离时, 聚亚甲基链处于伸直的构型。虽然靠这种化学键使极性头基间被强制拉住较小的距离内, 但造成伸直的聚亚甲基链暴露在水中而带来热力学的不稳定, 因而 cmc 上升。当联接基团的长度 ($s \geq 10$) 大于其电荷造成的两个极性头基间平衡距离时, 联接基团链将卷曲而插入胶团核内, 从而降低了体系自由能, cmc 下降^[11]。

当联接基团为刚性时, 链难以弯曲, 因而影响情况不同。Rosen 和 Song 比较了以柔性 $-(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2)-$ 基团和刚性 $-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ 基团联接的烷基卤化铵 Gem ini 表面活性剂的动态表面张力, 结果表明具有柔性联接基团的 Gem ini 比具有刚性联接基团的 Gem ini 生成聚集体的倾向更强, 同时也表现出较快的表面张力降低速率^[31]。

五、Gem ini 表面活性剂在界面上的行为

近来原子力显微镜的研究结果表明, 由单链单头基普通表面活性剂在固液界面上形成的吸附聚集体有时和它们在溶液中形成的聚集体明显不同^[32-33]。对 Gem ini 表面活性剂在固液界面上吸附行为研究得相当少, 然而少数的实验结果同样表明, 它们在固液界面上易形成比溶液中聚集体更低曲率的吸附聚集体^[34]。Manne 等从原子力显微镜研究结果中发

现, 在不同例子中, 由于表面活性剂和固体表面的作用力不同, 它们和固体表面的相互作用面积不一样, 而这些相互作用面积在很大程度上影响了吸附聚集体的形态^[34]。如果能够证实吸附聚集形态和(表面活性剂/界面)相互作用面积之间存在着这种关系, 则二聚和低聚表面活性剂的特殊分子结构可能使之在构成介微界面膜上具有重要作用^[34]。

同样地, 低聚表面活性剂及其联接基团链的本质对它们在固/液界面上的吸附量影响很大。以十二烷基三甲基溴化铵为“单体(记为 1RQ)”、 $-(CH_2)_2-$ 为联接基团链的二聚表面活性剂(2RQ)和三聚表面活性剂(3RQ)在氧化硅上的吸附为例, 研究表明饱和吸附量随着 1RQ < 2RQ < 3RQ 的顺序而减少^[34]。如果取上述二聚体, 考察 $-(CH_2)_n-$ 联接基团链长 n 对它们在氧化硅表面上的吸附, 则饱和吸附量随着 n 的减少(10 > 6 > 4 > 2)而增加^[36]。实验测得 2RQ 和 3RQ 界面吸附层的微粘度比 1RQ 的大, 这表明低聚表面活性剂形成了具有更完整疏水区域的界面吸附层, 憎水化合物萘酚在界面吸附层中的增溶量随着 1RQ < 2RQ < 3RQ 的顺序而增加的结果进一步支持了上述结论^[35]。这对界面膜科学研究以及界面膜功能材料开发具有意义。

在气/液界面吸附层上, 通过表面张力数据由 Gibbs 方程计算了由柔性聚亚甲基链联接的双季铵 Gem in i 表面活性剂 $C_{12}N_2I_2$, $2Br^-$ 的吸附分子截面积 a , 可知 $s = 10 \sim 12$ 时, a 出现极大值。作者认为当柔性联接链 s 较短时, 连同离子头基被插入水中, 但在 $s \geq 10$ 后, 吸附分子的联接基团链已相当憎水, 不适合再保留在水相区, 于是聚亚甲基链弯曲, 由界面和水接触的一边移到和空气接触的一边, 加大了吸附分子在界面上占据的表面积^[13]。

六、盐对 Gem in i 表面活性剂水溶液中相行为的影响

在无盐情况下, 表面活性剂头基缔合能部分由反离子通过静电能达到平衡。添加无机盐屏蔽了静电相互作用, 因而将促进聚集体形态的变化。对 Gem in i 表面活性剂 $C_{12}N(CH_2)_2NC_{12}$, $2Br^-$ 水溶液的流变行为研究得出结论: 其表面活性剂头基缔合能远大于具相同反离子的单链单头基表面活性剂^[28]。Buhler 等^[37]考察了盐对 Gem in i 表面活性剂 $C_{12}N(CH_2)_2NC_{12}$, $2Br^-$ 水溶液体系相图的影响, 实验发现, 随着盐浓度增加, 体系中依次出现蠕虫状胶团相、层状相、以及特殊的二相共存(含富盐且少表面活性剂的相和含少盐多表面活性剂的层状相)等。这里关于盐引起蠕虫状胶团相和层状相转变的实验观察则是首次报道。SANS 数据分析表明, 在高于 30 时, 体系由充满了水的多孔层相构成。这种多孔层相和分枝蠕虫状胶团相一起, 曾在理论上预言作为蠕虫状胶团相和层状相间的过渡相, 文献^[37]则从实验上证实了这种多孔层的存在。

七、Gem in i 和普通表面活性剂的协同作用

目前限制 Gem in i 表面活性剂大规模推广应用的一个因素是价格的相对昂贵。合适的表面活性剂混合体系能产生协同效应, 不仅表现出比单一表面活性剂体系高得多的表面活性, 而且大大降低了成本。因而, 当前 Gem in i 表面活性剂研究工作中, 相当一部分集中在它们和普通表面活性剂的复配性能上。

Liu 和 Rosen^[38]考察了阳离子型 Gem in i 表面活性剂 $C_mN_2sNC_m$, $2Br^-$ ($s = -(CH_2)(CHOH)_2CH_2-$)和阴离子表面活性剂 $C_{10}H_{21}SO_3Na$, $C_{12}H_{25}SO_3Na$, $C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_4SO_3Na$

的相互作用, 结果发现 $C_8N_2S_2NC_8, 2Br^-$ 和 $C_{10}N_2S_2NC_{10}, 2Br^-$ 同阴离子表面活性剂间在表面张力降低效率和降低能力、以及在 $0.1MN aBr$ 或 $0.1MN aCl$ 水溶液中的胶团生成能力方面均存在强协同作用, 而 $C_{12}N_2S_2NC_{12}, 2Br^-$ 和 $C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_4SO_3Na$ 间的表现协同效应不强, 和 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 间则完全不显示相互作用。Liu 和 Rosen 认为实际上 $C_{12}N_2S_2NC_{12}, 2Br^-$ 和 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 间具有相当强的相互作用, 导致两者先结合生成小的可溶聚集体, 大大减少了表面活性剂单体的浓度, 从而表现上降低了体系的表面活性。可见如何合理搭配 Gemini 表面活性剂和普通表面活性剂使之表现出满足应用要求的高表面活性还有待复配规律知识的进一步积累。

第三部分曾提到阳离子型的 Gemini 表面活性剂 $C_{12}N_2S_2NC_{12}, 2Br^2(s = -(CH_2CH_2)-)$ 生成了长线形胶团。但当加入与之相应的单体 $C_{12}TAB$ 表面活性剂, 在后者摩尔分数达到 0.13 时, 溶液中的分子聚集体转变为球形胶团^[9]。如前所述, 聚集体形态的不同将极大地影响溶液的流变性能, 因而上述复配规律的揭示将可能提供调节溶液流变性能的简单方法。

Rosen 等^[39]在另一篇报道中, 比较了以相互作用参数 B 表征的单烷基二苯醚单磺酸盐、单、双烷基二苯醚双磺酸盐和普通(非离子、两性、氧化胺型)表面活性剂的相互作用。实验结果表明, 在气/液界面混合吸附单层中, 相互作用强度依次为: 单烷基二苯醚单磺酸盐(MAMS) < 单烷基二苯醚双磺酸盐(MADS) < 双烷基二苯醚双磺酸盐(DADS)。然而, 在混合胶团形成中, DADS 却表现出三者中最弱的相互作用。Rosen 认为 Gemini 表面活性剂 DADS 大的分子结构阻碍了混合胶团的生成, 但这种分子结构在表面张力降低效率和降低能力方面比其他两种表面活性剂(MADS 和 MAMS) 能更有效地与普通表面活性剂产生协同作用。

Zana 等^[40]考察了阴离子 Gemini 表面活性剂 $C_mSO_3-2S_2SO_3-C_m, 2Na^+$ 和非离子表面活性剂 $C_{12}E_5$ 和 $C_{12}E_8$ 的胶团化作用。混合体系表现出非理想行为和协同作用, 类似于 $SDS/C_{12}E_8$ 混合体系; 混合胶团的聚集数在二聚表面活性剂摩尔分数 = 0.15 时显示出相对的极小值。

八 结 束 语

从理论上讲, 在极性头基区的化学键合阻抑了原先单链单头基表面活性剂彼此头基之间的分离力, 因而必定增强碳链之间的结合。实践证明这是提高表面活性的一个重点突破, 而且为实际应用开辟了新的途径(例如奇异粘度现象和作为笼状中孔分子筛合成模板^[41])。另一方面, 由于键合产生的新分子几何形状的改变, 带来了若干新形态的分子聚集体, 这大大丰富了两亲分子自组织现象, 通过揭示新分子结构和自组织行为间的联系有助于深刻认识两亲分子自组织机理。为此 Gemini 表面活性剂正成为世界胶体和界面科学领域各主要小组的研究焦点, 然而我国迄今为止尚未见相关研究工作的报道。本文拟抛砖引玉, 促进国内这方面研究的开展。

参 考 文 献

- [1] Deinega Y, Ul'berg Z R, M arochko L G, Rudi V P, Denisenko V P, *Kolloidn Zh*, **1974**, 36, 649 - 653
- [2] Okahara M, M asuyama A, Sum ida Y *et al*, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **1988**, 37, 716-718
- [3] Zhu Y P, M asuyama A, Okahara M, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1990**, 67, 459- 463

- [4] Zhu Y²P, Masuyama A, Nagata T *et al* , *J. Jpn. Oil Chem. Soc (Yukagaku)*, **1991**, 40, 473- 475
- [5] Zhu Y²P, Masuyama A, Okahara M, *J. Am. Oil Chem. Soc* , **1991**, 68, 268- 271.
- [6] Zhu Y²P, Masuyama A, Kirito Y²I *et al* , *J. Am. Oil Chem. Soc* , **1991**, 68, 539- 543
- [7] Menger F M, Littau C A, *J. Am. Chem. Soc* , **1991**, 113, 1451- 1452
- [8] 赵国玺 (Zhao G X), *物理化学学报 (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1997**, 13, 760- 768
- [9] Zana R, Tamon Y, *Nature*, **1993**, 362, 228- 230
- [10] Rosen M J, *Chem tech* , **1993**, 30- 33
- [11] Zana R, Benrraou M, Rueff R, *Langmuir*, **1991**, 7, 1072- 1075
- [12] Alam i E, Levy H, Zana R, *Langmuir*, **1993**, 9, 940- 944
- [13] Alam i E, Beinert G, Marie P, Zana R, *Langmuir*, **1993**, 9, 1465- 1467.
- [14] Frindi M, Michels B, Levy H, Zana R, *Langmuir*, **1994**, 10, 1140- 1145
- [15] Danino D, Tamon Y, Zana R, *Langmuir*, **1995**, 11, 1448- 1456
- [16] Zana R, Levy H, *Colloids Surfaces A* , **1997**, 127, 229- 232
- [17] Zana R, In M, Levy H, Duportail G, *Langmuir*, **1997**, 13, 5552- 5557.
- [18] Zana R, Levy H, Papoutsis D *et al* , *Langmuir*, **1995**, 11, 3694- 3698
- [19] Devinsky F, Lacko I, Inam T, *J. Colloid Interface Sci* , **1991**, 143, 336- 342
- [20] Rosen M J, Gao T, Nakatsuji Y *et al* , *Colloids Surf. A. Physicochem. A sp.* , **1994**, 88, 1- 5
- [21] 朱步瑶 (Zhu B Y), 赵国玺 (Zhao G X), *精细化工 (Fine Chemicals)*, **1985**, 2 (4), 1- 4
- [22] 赵国玺 (Zhao G X), *表面活性剂物理化学 (Physical Chemistry of Surfactants)*, 北京大学出版社 (Peking University Press), **1984**, 241- 249, 270- 286
- [23] Meguro K *et al* , in *Nonionic Surfactants, Physical Chemistry, Surfactant Science Series 23*, Marcel Dekker Inc , **1987**, 138
- [24] 李学刚 (Li X G), 赵国玺 (Zhao G X), *物理化学学报 (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1992**, 8, 191 - 196
- [25] Zhu Y²P, Masuyama A, Kirito Y²I *et al* , *J. Am. Oil Chem. Soc* , **1992**, 69(7), 626- 632
- [26] Dahawayake M, Cohen A W, Rosen M J, *J. Phys Chem.* , **1986**, 90, 2413- 2418
- [27] Rosen M J, Murphy D S, *Langmuir*, **1991**, 7, 2630- 2635
- [28] Karaborni S, Esselink K, Hilbers P A J *et al* , *Science*, **1994**, 266, 254- 256
- [29] Danino D, Tamon Y, Levy H *et al* , *Science*, **1995**, 269, 1420- 1421.
- [30] Kern F, Lequeux F, Zana R, Candau S J, *Langmuir*, **1994**, 10, 1714- 1723
- [31] Rosen M J, Song L D, *J. Colloid Interface Sci* , **1996**, 179, 261- 268
- [32] Manne S, Gaub H E, *Science*, **1995**, 270, 1480- 1482
- [33] Wanless E J, Ducker W A, *J. Phys Chem.* , **1996**, 100, 3207- 3214
- [34] Manne S, Schaffer T E, Huo Q *et al* , *Langmuir*, **1997**, 13, 6382- 6387.
- [35] Esumi K, Gojino M, Koide Y, *J. Colloid Interface Sci* , **1996**, 183, 539- 545
- [36] Chorro C, Chorro M, Dolladille O *et al* , *J. Colloid Interface Sci* , **1998**, 199, 169- 176
- [37] Buhler E, Mendes E, Boltenhagen P *et al* , *Langmuir*, **1997**, 13, 3096- 3102
- [38] Liu L, Rosen M J, *J. Colloid Interface Sci* , **1996**, 179, 454- 459.
- [39] Rosen M J, Zhu Z H, Gao T, *J. Colloid Interface Sci* , **1993**, 157, 254- 259
- [40] Zana R, Levy H, Kwetkat K, *J. Colloid Interface Sci* , **1998**, 197, 370- 376
- [41] Huo Q S, Leon R, Stucky G D *et al* , *Science*, **1995**, 268, 1324- 1327.