

# Gemini 表面活性剂研究的新进展\*

唐世华\*\* 黄建滨\*\*\* 李子臣 王传忠 李 锰

北京大学化学与分子工程学院, 北京 1000871

**摘要** Gemini 是一类新型的表面活性剂, 其分子中的亲水基和疏水基均为两个或两个以上, 并通过联接基团联接. 从 Gemini 表面活性剂的聚集行为、体相性质及应用等方面, 特别是针对近两年国际上的研究成果, 进行了较为全面的评述. 并对新近出现的一些 Gemini 表面活性剂的特殊结构做了介绍.

**关键词** Gemini 表面活性剂 囊泡 胶团 溶液性质

近 30 年来, 一类新型的表面活性剂, Gemini 表面活性剂, 正逐渐成为国际胶体科学与相关领域的研究热点. 1971 年, Bunton 等<sup>[1]</sup>首次合成了一族阳离子型 Geminis, 并用于有机反应的催化剂. 1990 年, 伴随阴离子型 Geminis 的合成<sup>[2~4]</sup>, 揭开了 Geminis 系统研究工作的序幕. 由于 Geminis 有着独特的分子结构及多种特定的性质, 近几年, 世界各国对它的研究兴趣异常高涨, 其中尤以法国 Charles Sadron 研究所的 Zana 组、美国纽约市立大学 Brooklyn 学院的 Rosen 组, 美国 Emory 大学的 Menger 组和日本 Osaka 大学的 Nakatauji 组为代表. 其研究内容从 Geminis 的合成、结构, 逐步扩展至界面行为、聚集体性质、协同效应及应用等方面. 但目前对 Geminis 的介绍<sup>[5~8]</sup>, 多以 Geminis 的分子结构和合成工作为主, 而在性质(如胶团化及其规律性, 胶团热力学等)和应用方面虽有所涉及但较为粗略. 本文针对近两年研究的发展趋势, 着重对 Geminis 的聚集体行为和体相性质等方面作一综述, 并对最近出现的一些特殊结构的 Geminis 予以介绍.

## 1 Geminis 的结构

与经典表面活性剂的分子结构不同, Geminis 的分子中至少含有两个亲水基(离子或极性基团)和两条疏水链, 在其亲水基或靠近亲水基处, 由联接基团(spacer)通过化学键(共价键或离子键)联接在一起(见图 1). 图中, R 为疏水基团; I 为亲水基团; Y 为联接基团. 从已合成的 Geminis 来看, R, I 均可多于 2 个, Y 亦可多于 1 个. 组成 Geminis 的亲水基可以是阳离子(如季铵盐)<sup>[9~16]</sup>, 阴离子(如磷酸盐、硫酸盐、磺酸盐和羧酸盐等)<sup>[5, 8, 10, 13, 17, 18]</sup>, 两性离子<sup>[19]</sup>, 非离子<sup>[20]</sup>和阳阴离子(catanionic)<sup>[21]</sup>或离子对(ion-paired)<sup>[22]</sup>等. 疏水部分一般为 CH 链(长度

2001-02-27 收稿, 2001-03-27 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20073002, 29992590-4)

\*\* 唐世华, 驻马店师范高等专科学校, 现北京大学进修

\*\*\* 联系人, E-mail: JBHuang@chem.pku.edu.cn

约 8~20 个 C 原子,有时含有氧或苯基),最近亦有 CF 链出现<sup>[23]</sup>. 而联接基团则品种繁多,可以是短链(2 个原子)或长链(20 多个原子);刚性链(如二苯乙烯)或柔性链(如多个亚甲基);极性链(如聚醚)或非极性链(如脂肪族和芳香族)等. Gemini 分子的整体结构也可以是不对称的,即图 1 中的  $I_1 \neq I_2, R_1 \neq R_2$ . 最近出现的一些 Gemini 的特殊分子结构见图 2 中 1~9 所示. 在 Gemini 的分子结构中,两个(或多个)亲水基依靠联接基团通过化学键而联接,由此造成两个(或多个)表面活性剂单体相当紧密的结合. 这种结构,一方面增强了碳氢链的疏水作用,使疏水基团自水溶液中逃逸的趋势增大;另一方面,受化学键限制,离子头基间由于电性排斥作用而相互分离的倾向被大大削弱. 因此,联接基团的介入及其化学结构、联接位置、刚性程度及链长等因素的变化,将使 Gemini 的结构具备多样化的特点,进而对其溶液和聚集体行为等性质产生影响,使之具备更加优良的物理化学特性,如:降低水溶液表面张力的能力和效率更加突出;很低的 Krafft 点;良好的泡沫稳定性、Ca 皂分散力、润湿、增溶、抗菌和洗涤能力等. 新近的研究结果表明, Gemini 与经典表面活性剂确实有较大的差别,它的出现无疑开辟了表面活性剂科学研究领域的新途径.

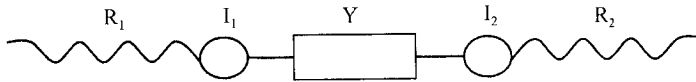


图 1 Gemini 的分子结构简图

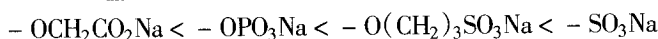
鉴于目前已有三聚体<sup>[24]</sup>、四聚体<sup>[17,25]</sup>以及多达 20 个疏水链的树枝状聚体<sup>[8]</sup>的出现,我们认为,再称之为 Gemini(“双子”或“孪联”)、dimeric(二聚)、甚至 trimeric(三聚)等均已不能概括这类新型的表面活性剂,若称之为低聚表面活性剂(oligomeric surfactants)<sup>[26,27]</sup>应更为恰当和确切.

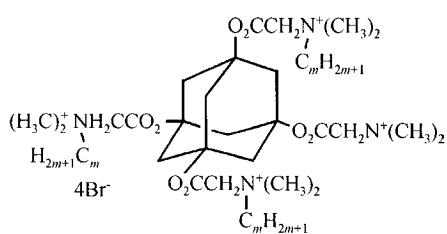
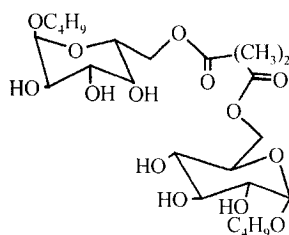
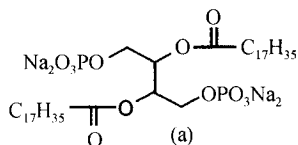
## 2 Gemini 在溶液中的聚集行为

### 2.1 胶团

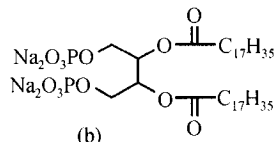
**2.1.1 临界胶团浓度 ( $C_{mc}$ )** 表 1 和表 2 列出了一些阳离子型、阴离子型 Gemini 和相关经典表面活性剂在气/液界面的一些性质. 从表中可看出

- (1) 与具有相同碳链长度和亲水基的经典表面活性剂相比, Gemini 的  $C_{mc}$  普遍很小.
- (2) 体系中离子强度增加, 一般使 Gemini 的  $C_{mc}$  降低. 这与经典表面活性剂类似.
- (3) 短链(2~8 个原子)联接基团的极性对  $C_{mc}$  的影响较小, 如  $C_{12}$  疏水链的各种联接基团 Gemini 的  $C_{mc}$  均在  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 之内.
- (4) 对阳离子型 Gemini, 当亲水基团和疏水链长各自相同, 联接基团为次甲基时,  $s = 16$  化合物的  $C_{mc}$  约为  $s$  是 2~8 化合物的 1/10 倍.
- (5) 固定亲水基和联接基团, 随疏水链越长, Gemini 的  $C_{mc}$  越低.
- (6) 固定亲水基、联接基团和疏水链的长度, 随疏水链的数目增加,  $C_{mc}$  降低.
- (7) 当疏水链和联接基团固定时, 阴离子型 Gemini 的  $C_{mc} <$  阳离子型的  $C_{mc}$ .
- (8) 阴离子 Gemini 的  $C_{mc}$  按如下顺序降低<sup>[39]</sup>:



1<sup>[25]</sup> ( $m=6, 8, 10$  和  $12$ . 四聚阳离子型)2<sup>[28]</sup> (葡苷非离子型)

(a)



(b)

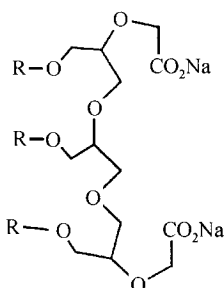
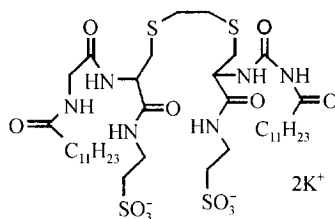
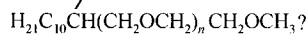
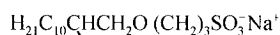
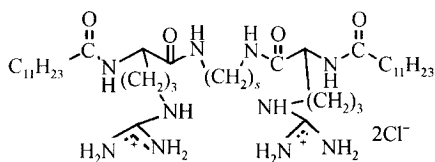
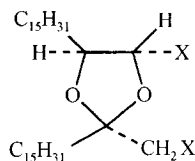
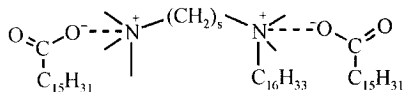
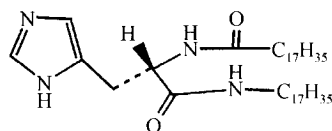
3<sup>[29]</sup> (立体异构阴离子型)5<sup>[31]</sup> ( $R=n-C_{16}H_{33}$ , **5a**;  $R=n-C_{18}H_{37}$ , **5b**)4<sup>[30]</sup> (联接基团在中部, 阴离子型)6<sup>[32]</sup> ( $n=16, 17$ . 杂 Geminis 型)7<sup>[33]</sup> ( $s$ 为  $2 \sim 10$ . 精氨酸衍生物)8<sup>[17]</sup> ( $X=CO_2K, CO_2Me$  或  $CO_2H$ )9<sup>[22]</sup> ( $s$ 为  $2 \sim 8, 10$ , 和  $12$ . 离子对型)10<sup>[34]</sup>

图 2 一些 Geminis 分子的特殊结构(1~9)示意图

表 1 一些阳离子季铵盐型 Geminis 及相关经典表面活性剂的性质

表面活性剂 <sup>c)</sup>	温度/K	$C_{mc}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\gamma_{cmc}^e/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$C_{mc}/C_{20}$	$\Gamma \times 10^6/\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	文献
12-2-12, 2Br <sup>-</sup>	298	1.10(0.84 <sup>a)</sup> )	40.0	- <sup>f)</sup>	-	[35]
12-3-12, 2Br <sup>-</sup>	298	0.91(0.96 <sup>a)</sup> , 1.1 <sup>b)</sup> )	35.0(36.8 <sup>b)</sup> )	-	1.58(2.37 <sup>a)</sup> )	[14]
12-4-12, 2Br <sup>-</sup>	298	1.00(1.17 <sup>a)</sup> , 1.2 <sup>b)</sup> )	39.8(39.9 <sup>b)</sup> )	-	1.43(2.15 <sup>a)</sup> )	[14]
12-6-12, 2Br <sup>-</sup>	298	1.12(1.03 <sup>a)</sup> , 1.1 <sup>b)</sup> )	42.5(42.5 <sup>b)</sup> )	-	1.16(1.75 <sup>a)</sup> )	[14]
12-8-12, 2Br <sup>-</sup>	298	0.89(0.83 <sup>a)</sup> )	42.8	-	0.94(1.41 <sup>a)</sup> )	[14]
12-10-12, 2Br <sup>-</sup>	298	0.32(0.63 <sup>a)</sup> )	43.0	-	0.75(1.13 <sup>a)</sup> )	[14]
12-12-12, 2Br <sup>-</sup>	298	0.28(0.37 <sup>a)</sup> , 0.28 <sup>b)</sup> )	41.5(42.8 <sup>b)</sup> )	-	0.73(1.11 <sup>a)</sup> )	[14]
12-14-12, 2Br <sup>-</sup>	298	0.18(0.20 <sup>a)</sup> )	39.5	-	0.83(1.25 <sup>a)</sup> )	[14]
12-16-12, 2Br <sup>-</sup>	298	0.14(0.12 <sup>a)</sup> )	39.4	-	1.08(1.63 <sup>a)</sup> )	[14]
8-q-8, 2Br <sup>-</sup> (0.01mol/L NaBr)	323	31.6	41.2	2.5	-	[11]
10-q-10, 2Br <sup>-</sup> (0.01mol/L NaBr)	323	6.31	40.6	2.9	-	[11]
12-q-12, 2Br <sup>-</sup> (0.01mol/L NaBr)	323	0.457	40.2	3.9	-	[11]
14-q-14, 2Br <sup>-</sup> (0.01mol/L NaBr)	323	0.0138	40.0	3.8	-	[11]
16-q-16, 2Br <sup>-</sup> (0.01mol/L NaBr)	323	0.00871	38.4	8.3	-	[11]
18-q-18, 2Br <sup>-</sup> (0.01mol/L NaBr)	323	0.00380	43.8	1.6	-	[11]
8-r-8, 2Br <sup>-</sup> (0.1mol/L NaBr)	298	11.0	38.3	12.3	2.3	[15]
10-r-10, 2Br <sup>-</sup> (0.1mol/L NaBr)	298	3.3	33.8	48.8	2.0	[15]
12-r-12, 2Br <sup>-</sup> (0.1mol/L NaBr)	298	0.006	31.8	17.7	2.8	[15]
14-r-14, 2Br <sup>-</sup> (0.1mol/L NaBr)	298	0.001	29.7	7.9	3.9	[15]
12-3-12-3-12, 3Br <sup>-</sup>	298	0.14	-	-	1.75	[27]
12-6-12-6-12, 3Br <sup>-</sup>	298	0.28	-	-	0.7	[27]
12-3-12-4-12-3-12, 4Br <sup>-</sup>	298	0.06	-	-	1.3	[27]
(图 2 中 7) C <sub>2</sub> (LA) <sub>2</sub>	298	0.0095	30	4.8	1.8	[33]
C <sub>3</sub> (LA) <sub>2</sub>	298	0.0044	35	3.5	1.9	[33]
C <sub>4</sub> (LA) <sub>2</sub>	298	0.0028	30	8.9	1.3	[33]
C <sub>6</sub> (LA) <sub>2</sub>	298	0.0013	30	6.5	1.5	[33]
C <sub>9</sub> (LA) <sub>2</sub>	298	0.0028	34	2.8	2.2	[33]
C <sub>10</sub> (LA) <sub>2</sub>	298	0.0019	34	3.0	2.2	[33]
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	298	15	39	2.4	3.5	[35]
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	298	4	38	2.1	2.7	[35]
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	298	1	< 40	-	-	[35]
LAM <sup>d)</sup>	298	6	33	9.5	2.5	[33]

a) 引自文献[9]. b) 引自文献[36]. c) 表中 12-*s*-12, 2Br<sup>-</sup> 的 12 为疏水链中碳原子数, 12 的个数即为阳离子极性头基的数目, *s* 表示联接基团中 CH<sub>2</sub> 的数目; 其他如 12-*s*-12-*s*-12, 3Br<sup>-</sup> 或 12-*s*-12-*s*-12-*s*-12, 4Br<sup>-</sup> 与此意义相同. d) LAM: N-月桂酰精氨酸甲酯. e)  $\gamma$  是表面张力. f) “-”表示无数据, 表 2、3 中的“-”与此相同; q = -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-, r = -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH(OH)-CH<sub>2</sub>-

**2.1.2 胶团聚集数与胶团形状** 表 3 列出了一些 Geminis 在不同浓度和温度下的胶团聚集数. 自表中数据可归纳如下规律:

- (1) 浓度一定, 温度升高, 胶团聚集数下降.
- (2) 联接基团为次甲基时, 一般随其数目的增多(2~8), 聚集数降低.
- (3) 聚集数与疏水链数目之间按如下顺序降低:

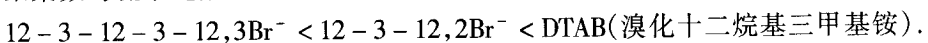


表 2 一些阴离子 Geminis 和相关经典表面活性剂的性质

表面活性剂 <sup>a)</sup>	温度/K	$C_{mc}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\gamma_{C_{mc}}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$C_{mc}/C_{20}$	文献
$\text{h}_2\text{O}, 2\text{Na}^+$	298	0.084	30.0	22	[3]
$\text{h}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}, 2\text{Na}^+$	298	0.16	33.0	16	[3]
$\text{h}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}, 2\text{Na}^+$	298	1.0	36.0	11	[3]
$\text{h}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2, 2\text{Na}^+$	298	0.26	39.0	6.5	[3]
$\text{h}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3, 2\text{Na}^+$	298	0.37	43.0	4.6	[3]
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OPO}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}, 2\text{Na}^+$	303	0.35	-	-	[37]
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{OPO}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}, 2\text{Na}^+$	303	0.48	-	-	[37]
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OPO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}_2\text{OC}_{16}\text{H}_{33}, 2\text{Na}^+$	303	0.0213	-	-	[10]
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OPO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OPO}_2\text{OC}_{16}\text{H}_{33}, 2\text{Na}^+$	303	0.0336	-	-	[10]
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OPO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OPO}_2\text{OC}_{16}\text{H}_{33}, 2\text{Na}^+$	303	0.0136	-	-	[10]
$\text{i}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2, 2\text{Na}^+$	-	0.033	-	4.1	[5]
$\text{i}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}, 2\text{Na}^+$	298 <sup>b)</sup>	0.032	30.0 <sup>b)</sup>	4.9	[5]
$\text{j}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2, 2\text{Na}^+$	298	0.013	27.0	13.0	[2]
$\text{j}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2, 2\text{Na}^+$	298	0.035	38.8	-	[2]
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	318	9.8	39.0	3.0	[38]
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OSO}_3\text{Na}$	313	33	40.5	-	[38]
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$	298	20	37.5	4.0	[3]

a)  $\text{h} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCH}_2(\text{OCH}_2\text{CO}_2)\text{CH}_2-$ ;  $\text{i} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCH}_2\text{CH}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3]-$ ;  $\text{j} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OSO}_3)-$ , b) 引自文献[39]

胶团形状不仅依赖于表面活性剂的结构,而且与溶液浓度、温度和离子强度等有关。根据所研究的条件不同,目前文献所报道的 Geminis 胶团的形状大致有<sup>[10,11,19,22,26,27,40~43]</sup>:球状,线状,蠕虫状,盘状,圆筒(导管)状,管状/层状,扁椭圆,棒状等。

Geminis 的结构,尤其是联接基团的长度对胶团形状影响很大。小角中子散射(SANS)和荧光技术研究磷酸基阴离子型 Geminis 的胶团性质时发现,对于短链联接基团,当疏水链为  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  时,胶团为椭圆形,为  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$  时是盘状和棒状<sup>[43]</sup>。而 16-*s*-16,  $2\text{Na}^+$  (磷酸基,  $s = 2, 4, 6$  和 10), 随  $s$  增大,胶团形状由盘状到棒状以致椭圆体<sup>[10]</sup>。16-*s*-16,  $2\text{Br}^-$  (阳离子型) Geminis,  $s = 3$  时为盘状;  $s = 4$  时为圆筒状;  $s \geq 5$  则为扁椭圆状<sup>[40]</sup>。对于联接基团为邻-、间-和对-二甲苯的阳离子型 Geminis,当浓度低于  $C_{mc}$  时,存在预胶团或小胶团,可能是三聚物或四聚物;浓度高于  $C_{mc}$  时,胶团变大并出现各种形状<sup>[22]</sup>。将 16-*s*-16,  $2\text{Na}^+$  (磷酸基), 16- $(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_p$ -16,  $2\text{Br}^-$  (阳离子,  $p$  为 1~3) 与 16- $(\text{CH}_2)_s$ -16,  $2\text{Br}^-$  (阳离子型) 比较,发现 16-*s*-16,  $2\text{Na}^+$  和 16-*s*-16,  $2\text{Br}^-$  类似,联接基团的长度不同,可形成各种形状的胶团,  $s = 2$  时为盘状,  $s = 4$  时为棒状,  $s = 6$  和  $s = 10$  时为扁椭圆;而 16- $(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_p$ -16,  $2\text{Br}^-$  为扁椭圆。联接基团长度相似时,前两种 Geminis 所形成的胶团比后一种大。原因是被讨论的前两种 Geminis 的头基或联接基团更易水合,随头基或联接基团水合程度的增加,带电基团的 Coulomb 作用力被屏蔽的效应增强。这种现象对联接基团中有亲水官能团的 Geminis 更加明显<sup>[41]</sup>。疏水基的数目  $x$  对胶团形状也有影响,疏水链为  $\text{C}_{12}$ , 联接基团  $s = 3$  的阳离子型 Geminis, 当  $x = 1$  时为球状;  $x = 2$  时为线性蠕虫状;  $x = 3$  时则为带分枝的蠕虫状胶团<sup>[26,27]</sup>。

温度和浓度对胶团形状的影响。2RenQ(12-2-12,  $2\text{Br}^-$ ), 当浓度  $> 2$  wt%, 形成蠕虫状胶团。联接基团的长度和疏水链长度减小,形成蠕虫状胶团的倾向增大。16-3-16,  $2\text{Br}^-$  在 303 K 时,浓度  $\leq 5 \times 10^{-4}$  mol/L 为棒状,  $(2.5 \sim 10) \times 10^{-3}$  mol/L 为盘状(半径  $2.0 \times 10^{-8}$  m, 厚度

$2.7 \times 10^{-9}$  m); 当浓度为  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 温度升高到 318 ~ 343 K, 胶团由盘状转变为棒状(318 K 时, 其长度  $5.0 \times 10^{-8}$  m, 半径  $2.7 \times 10^{-9}$  m; 343 K 时, 长度  $4.5 \times 10^{-8}$  m, 半径  $2.7 \times 10^{-9}$  m)<sup>[43]</sup>. Gemini<sub>s</sub> 与经典表面活性剂混合, 可引起胶团间的交联. 磷酸基阴离子 Gemini<sub>s</sub>(联接基团为一  $C_6H_4-C_2H_2-C_6H_4-$ ) 与 CTAB(溴化十六烷基三甲铵)混合, 随 Gemini<sub>s</sub> 浓度的增加,  $[Gemini_s]/[CTAB]$  为 0 ~ 0.19, 胶团直径由  $(2 \sim 3) \times 10^{-9}$  m 变化到  $(1 \sim 10) \times 10^{-6}$  m, 可能是 Gemini<sub>s</sub> 与 CTAB 形成混合胶团, 并且联接 CTAB 球形胶团而引起.

表 3 一些 Gemini<sub>s</sub> 在不同浓度和温度下的聚集数 N

表面活性剂	温度/K	浓度/mmol·L <sup>-1</sup>									文献
		10.0	13.8	27.7	30.0	50.0	70.3	75	100	134	
12-8-12, 2Br <sup>-</sup>	283	-	24.8	28.7	-	-	30.0	-	-	33.5	[12]
	298	-	21.1	24.7	-	-	29.0	-	-	33.1	[12]
	313	-	18.3	22.2	-	-	25.9	-	-	29.6	[12]
16-5-16, 2Br <sup>-</sup>	303	79	-	-	124	238(138 <sup>a</sup> )	-	(206 <sup>a</sup> )(174 <sup>a</sup> )	-	-	[40]
16-6-16, 2Br <sup>-</sup>	303	67	-	-	79	108(97 <sup>a</sup> )	-	-	-	-	[40]
16-8-16, 2Br <sup>-</sup>	303	57	-	-	66	72(43 <sup>a</sup> )	-	-	-	-	[40]
16-10-16, 2Br <sup>-</sup>	303	50	-	-	-	(50 <sup>a</sup> )	-	(80 <sup>a</sup> )(87 <sup>a</sup> )	-	-	[40]
16-12-16, 2Br <sup>-</sup>	303	49	-	-	70	88(53 <sup>a</sup> )	-	-	-	-	[40]
16-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -16, 2Br <sup>-</sup>	303	-	-	-	(193 <sup>b</sup> )	220(237 <sup>b</sup> )	-	-	-	-	[13]
	313	-	-	-	(119 <sup>b</sup> )	165(165 <sup>b</sup> )	-	-	-	-	[13]
16-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -16, 2Br <sup>-</sup>	303	-	-	-	100	145	179	-	-	-	[13]
16-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -16, 2Br <sup>-</sup>	303	-	-	-	(180 <sup>b</sup> )	83(230 <sup>b</sup> )	-	-	-	-	[13]
12-2-12, 2Na <sup>+</sup> (磷酸基)	303	-	-	-	46	-	-	-	-	-	[10]
12-3-12, 2Na <sup>+</sup> (磷酸基)	303	-	-	-	43	-	-	-	-	-	[10]
12-4-12, 2Na <sup>+</sup> (磷酸基)	303	-	-	-	16	-	-	-	-	-	[10]
16-6-16, 2Na <sup>+</sup> (磷酸基)	303	76	-	-	-	-	-	-	-	-	[41]
16-10-16, 2Na <sup>+</sup> (磷酸基)	303	58	-	-	-	-	-	-	-	-	[41]

a) 引自文献[44]; b) 引自文献[41]

**2.1.3 胶团热力学** Duivenvoorde 等<sup>[33]</sup>用微量量热技术得到 12-*s*-12, 2Na<sup>+</sup>(磷酸基)的胶团化焓, 当 *s* 等于 6, 8 和 12 时, 其值分别为 -10.8, -11.7 和 10.5 kJ·mol<sup>-1</sup>. 而 bis-*C<sub>n</sub>*-BEC(反离子 Cl<sup>-</sup>)<sup>[4]</sup>, *n* 为 8, 10 和 12 时, 其胶团化焓在 313 K 分别为 -7.4, -14.5 和 -24.1, 在 298 K 分别为 +1.0, -3.7 和 -11.0 kJ·mol<sup>-1</sup>.

若胶团带有零电荷, 标准胶团生成自由能  $\Delta G^\circ$  由下式得<sup>[35]</sup>

$$\Delta G^\circ = \nu RT \ln(Q \cdot \text{cmm}/m^\circ) \quad (1)$$

式中  $\nu = \nu^+ + \nu^-$ ;  $Q = (\nu^+)^{\nu^+} \cdot (\nu^-)^{\nu^-}$ ; cmm 是临界胶团质量摩尔浓度;  $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 经典表面活性剂如 SDS 和 CTAB 的  $\nu = 2$ ,  $Q = 1$ . 计算出 *m-s-m*, 2Br<sup>-</sup>型 Gemini<sub>s</sub> 的  $\Delta G^\circ$  见表 4. 由表 4 可知, Gemini<sub>s</sub> 的  $\Delta G^\circ$  负值很大, 说明其形成胶团的趋势很大. 将  $-\Delta G^\circ$  对疏水基团碳原子数 *m* (或 CH<sub>2</sub>) 作图, 线性关系很好, 斜率为 -6.6 kJ·mol<sup>-1</sup>. 联接基团每增加一个 CH<sub>2</sub> 基团,  $\Delta G^\circ$  改变 -3.3 kJ·mol<sup>-1</sup>, 而烷基甲基亚砷为 -3.3 kJ·mol<sup>-1</sup>, 烷基苯磺酸钠为 -2.8 kJ·mol<sup>-1</sup>, 烷基三甲基溴化铵为 -3.5 kJ·mol<sup>-1</sup>. 由此可知, Gemini<sub>s</sub> 分子中疏水链长度对  $\Delta G^\circ$  的贡献很大, 而联接基团对  $\Delta G^\circ$  影响较小.

若考虑反离子与胶团之间结合度  $\gamma$  ( $\gamma = 1 - \alpha$ ,  $\alpha$  为胶团的电离度), 标准摩尔胶团生成自

由能  $\Delta G_m^\circ$  由下式得<sup>[27]</sup>:

$$\Delta G_m^\circ = RT(1/x + \gamma)\ln C_{mc} - (RT\ln x)/x, \quad (2)$$

$x$  为十二烷基链数目(表 5). 当不考虑  $x$  和  $s$  值的时候, 表 5 中  $\Delta G_m^\circ$  约为  $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

表 4 298 K 时阳离子 Geminis 和经典表面活性剂的  $\Delta G^\circ$

表面活性剂	$-\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	表面活性剂	$-\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
10-2-10, 2Br <sup>-</sup>	27	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	13
12-2-12, 2Br <sup>-</sup>	41	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	21
12-6-12, 2Br <sup>-</sup>	39	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> N (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	27
12-10-12, 2Br <sup>-</sup>	44	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	34
16-2-16, 2Br <sup>-</sup>	70		

表 5 298 K 时一些阳离子表面活性剂的  $\Delta G_m^\circ$

表面活性剂	$\alpha$	$-\Delta G_m^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	表面活性剂	$\alpha$	$-\Delta G_m^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
DTAB	0.25	18.3	12-3-12-4-12-3-12, 4Br <sup>-</sup>	0.20	22.6
12-3-12, 2Br <sup>-</sup>	0.22	20.8	12-6-12, 2Br <sup>-</sup>	0.33	18.8
12-3-12-3-12, 3Br <sup>-</sup>	0.19	21.5	12-6-12-6-12, 3Br <sup>-</sup>	0.30	19.0

## 2.2 囊泡

已发现的所有 Geminis 在一定条件下均可形成囊泡. 如 Geminis **8** 在 pH = 9.2 和 10.7 时, 可形成直径  $3.6 \times 10^{-8} \text{ m}$  的单层囊泡. Geminis **3** 在形成单层囊泡后(S, S 型其直径为  $(1.5 \sim 2.5) \times 10^{-8} \text{ m}$ , 而 R, S 型  $(5.0 \sim 10.0) \times 10^{-8} \text{ m}$ ), 向体系中加入  $\text{Ca}^{2+}$ , S, S 型异构体的囊泡融合, 而 R, S 型异构体的囊泡则分裂, 这种差别来自于  $\text{Ca}^{2+}$  对离子头的影响<sup>[29]</sup>. 疏水链长对囊泡稳定性亦有影响, 用测量释放羧基荧光素 (CF) 的方法, 比较 Geminis **5** 与具有相同烷基卵磷脂囊泡的稳定性, 发现其稳定性均大于卵磷脂. 且 12 个月后, **5b** 释放 CF 量小于 10% (313 K), **5a** 接近完全放出. 实验结果发现, **5a** 和 **5b** 的  $F_1/F_3$  ( $F_1$  和  $F_3$  分别为苾激基缔合物在 468 nm 和苾单体在 394 nm 处的荧光强度) 的最高点所对应的温度为 318 和 323 K, 与 **5a** 和 **5b** 由凝胶态向液晶态的转变温度 318.3 和 332.3 K 基本一致<sup>[31]</sup>. 对以糖基为基质的非离子型 Geminis, 随联接基团 ( $\text{CH}_2$ ) 数目从 10 降至 6, 囊泡的稳定性降低<sup>[45]</sup>. 将 **3b** 与 **10** 混合物溶于 pH 6.5 水中, 当 **10** 含量为 25 或 50% (摩尔分数) 时, 出现直径  $(1.5 \sim 7.5) \times 10^{-8} \text{ m}$  囊泡; **10** 含量增至 75% (摩尔分数), 则出现扩展双层和多层结构<sup>[34]</sup>. 对 12- $s$ -12, 2Br<sup>-</sup>, 当  $s$  为 10 ~ 12 时, 随  $s$  增加, 有序组合体形状变化如下: 线状胶团  $\rightarrow$  球状胶团  $\rightarrow$  囊泡. 而 16- $s$ -16, 2Br<sup>-</sup>, 当  $s \leq 8$  时, 有序组合体形状变化顺序为: 囊泡 + 双层膜结构 + 线状胶团  $\rightarrow$  线状胶团  $\rightarrow$  球状胶团.  $s$  值越大, 越有利于囊泡形成<sup>[24]</sup>.

## 2.3 协同效应

Rosen 等<sup>[46]</sup> 研究了阳离子型 Geminis  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CHOH}]_2, 2\text{Br}^-$  (简称为  $(\text{C}_n\text{N})_2$ ,  $n = 8, 10$  和 12), 与经典阴离子型表面活性剂  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$  (简称为  $\text{C}_{10}\text{SNa}$ ),  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$  (简称为  $\text{C}_{12}\text{SNa}$ ) 和  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{SO}_4\text{Na}$  (简称为  $\text{C}_{12}\text{E}_4\text{SO}_4\text{Na}$ ), 在  $0.1 \text{ mol/L NaBr}^-$  或  $\text{NaCl}$  水溶液中的相互作用. 发现  $(\text{C}_8\text{N})_2, (\text{C}_{10}\text{N})_2$  与这 3 种阴离子表面活性剂之间均存在强协同效

应;而 $(C_{12}N)_2$ 与 $C_{12}E_4SO_4Na$ 间的协同效应较弱; $(C_{12}N)_2$ 与 $C_{12}SNa$ 之间由于生成小的、可溶的聚集体,减小了表面活性剂单体的浓度,降低了体系的表面活性,从而不显示协同效应. 计算表明,两者在溶液中以 1:1 聚集,其结合常数为 $(1.27 \sim 2.04) \times 10^5$  (298 K).  $(C_{10}N)_2-C_{12}SNa$ 在 0.1 mol/L NaCl 中比在 NaBr 中的协同效应强,这是因为  $Br^-$  的水化程度小于  $Cl^-$ ,  $Br^-$  能更有效的降低 Geminis 中 N 的正电荷,即  $Cl^-$  与 N 之间的静电作用小于  $Br^-$ . Zana 等人<sup>[47]</sup>考察了阴离子型(硫酸基)Geminis (简称为 Dim1)与非离子经典表面活性剂  $C_{12}E_5$ ,  $C_{12}E_8$  的胶团化作用. 在总浓度  $70 \times 10^{-3}$  mol/L, Dim1 的摩尔分数约 0.5, 温度为 298, 313 或 328 K,  $C_{12}E_5$ /Dim1 的聚集数均大于  $C_{12}E_8$ /Dim1. 混合体系表现出非理想行为和协同效应,类似于 SDS/ $C_{12}E_8$  体系;混合胶团的聚集数在 Dim1 的摩尔分数为 0.5 处显示最小值. Esumi 等<sup>[48]</sup>考察了 2RenQ 与非离子表面活性剂  $C_{12}E_6$  的混合胶团化行为,混合胶团的聚集数随两者的比率变化,有一很宽的范围,并显著小于单独表面活性剂的聚集数,认为在混合胶团中,2RenQ 的极性基被结合在  $C_{12}E_6$  的烷基链附近.

利用光散射技术测定了树枝状化合物 PAMAM(G1.5, G3.5 和 G5.5)与 DTAB, 2RenQ 聚集体的水化半径,发现聚集体的形成是表面活性剂吸附到 PAMAM 的表面引起,而不是由于表面活性剂的桥连作用<sup>[49]</sup>.

### 3 Gemini 的体相性质

#### 3.1 黏度

与经典表面活性剂不同, Geminis 在低浓度时呈现黏弹性<sup>[35]</sup>. 具有较小  $s$  值 Geminis 水溶液的黏度在低浓度时与水相比变化不大,但浓度增大到一定数值  $C^*$  时,黏度迅速增大,并在某一浓度时达最大值. 联接基团的碳原子数  $s$  及疏水链数目  $x$  对零剪切黏度  $\eta_0$  有很大影响. 2RenQ 的  $C^* = 1.6\%$  (质量分数,下同);在 7% 时,  $\eta_0$  达  $10^5$  mPa·s. 12-3-12, 2Br<sup>-</sup>,  $C^* = 4.0\%$ ;浓度为 20%,  $\eta_0$  达  $10^4$  mPa·s. 12-3-12-3-12, 3Br<sup>-</sup>,  $C^* = 1.3\%$ ;浓度为 5%,  $\eta_0$  达  $10^7$  mPa·s. 再进一步增加 Geminis 的浓度,溶液黏度反而减小. 黏度最大值的出现是形成了缠绕的线状胶团的网状结构;而黏度降低则归因于胶团长度的缩短,也可能是形成分枝线状胶团(即分子聚集体形态发生改变)<sup>[27]</sup>. 用流变计(rheometer)在剪切速率为  $0.1 \text{ s}^{-1}$  研究 12-3-12, 2Br<sup>-</sup> 与 1% 的 HMHPG(dodecyl-modified hydroxypropylguar)或 HPG(hydroxypropylguar)混合体系的黏度时发现了与上述类似的现象. 而且对 12- $s$ -12, 2Br<sup>-</sup> ( $s = 2, 3, 6, 12, 16$  和 20)与 HMHPG 体系,最大黏度值随  $s$  增加而增大,在  $s = 12$  处出现最高点; $s > 12$  其最大黏度值降低,是由于联接基团疏水性增大以至折叠,成为胶团内核的一部分,与 HMHPG 之间交联减少<sup>[26]</sup>.

#### 3.2 相行为

Geminis 溶于水,可自发地形成溶致液晶,加热时则形成热致液晶. 12-8-12, 2Br<sup>-</sup> 在水中的相图表明,有两个液晶相的低共熔点存在(类似于钠皂/水混合物),其中相 I 对应于有序的近晶结构,相 II 对应于柱状结构<sup>[50]</sup>. 通过研究  $m$ - $s$ - $m$ , 2Br<sup>-</sup> ( $m$  为碳原子数目)在水中的相图,确定不同  $m, s$  时分子的晶体构象.  $s = 2, m = 4$  时为反式构象;而  $s = 3, m = 4$  时为顺式构象; $s = 6, m$  分别为 8, 10 和 12 时也为顺式构象<sup>[51]</sup>. 不对称(两疏水链碳原子数不同,如  $C_n$ -2- $C_m$ , 2Br<sup>-</sup>,  $n \neq m$ )Geminis 的相行为给出,随浓度的增加,蠕虫状胶团定向排列为反六方晶相,一些



样品出现带状结构(延伸双层),最后转变为多层结构并有清晰的宽度<sup>[52]</sup>. 其  $C_{mc}$  与不对称程度( $n - m$ )关系不大,仅由总链长度( $n + m$ )决定;随( $n + m$ )增大, $C_{mc}$ 降低. 但相行为与二者均有关系. 研究水/盐(KBr)/2RenQ 体系的相图时发现,随盐浓度的增加,体系中依次出现蠕虫状胶团相、层状相和双相(富盐少表面活性剂的下相和少盐富表面活性剂的上相)<sup>[53]</sup>. 对阴阳离子型 Geminis 9,由凝胶态向液晶态转变的相转移温度( $T_m$ ),依赖于联接基团的链长  $s$ ,无论加热或冷却, $T_m$  均随  $s$  的增加而下降. 原因是:当两个  $Me_2N^+$  中心相互接近时,反离子  $COO^-$  可以通过静电力起稳定作用,这种效应可以帮助脂质分子在双层中有效聚集;头基分离程度增加, $COO^-$  阴离子仅和最近的  $Me_2N^+$  作用. 为避免与水接触,聚甲基链将卷缩进入疏水膜的中心部位,从而减少了在聚集体的堆积. 故  $T_m$  随头基的分离(即  $s$  的增加)而降低,但热焓随  $s$  的增加仅有较小变化<sup>[54]</sup>. 2RenQ 和 12-3-12,2Br<sup>-</sup> 在低浓度时( $c \approx 10 C_{mc}$ )溶液呈类水(waterlike)状,高浓度时为凝胶态;12-3-12-3-12,3Br<sup>-</sup> 和 12-6-12-6-12,3Br<sup>-</sup> 与此类似,但 12-3-12-3-12,3Br<sup>-</sup> 出现凝胶态的浓度较 12-3-12,2Br<sup>-</sup> 低. 对 12- $s$ -12,2Br<sup>-</sup> ( $s = 2, 3$ ), 12-3-12-3-12,3Br<sup>-</sup> 与 HMHPG 的混合体系, Geminis 浓度从  $C_{mc}$  到  $c \approx 10 C_{mc}$  时,该 HMHPG/Geminis 系统出现相分离现象,为 HMHPG/Geminis 络合物的沉淀和 Geminis 的线状胶团;浓度  $> 10 C_{mc}$ , HMHPG/Geminis 沉淀溶解,溶液向溶胶态转变, Geminis 形成线状胶团或囊泡;浓度  $> 100 C_{mc}$  时,所有系统均成清澈的水溶胶,可能是 HMHPG 的疏水部分参与到 Geminis 聚集体内部,在 Geminis 胶团之间产生搭桥效应<sup>[26]</sup>. 利用 Monte Carlo 模型和拟化学计算法,研究 Geminis-油-水三元混合物的总体相行为. 低温存在三相平衡,温度升高,转变为二相平衡;低温下, Geminis 在溶解度较小时显示三相平衡,溶解度较大则为二相平衡. 柔性 Geminis 显示三相平衡,大的刚性链促使三相向二相转变. 油分子增大,引起二相向三相平衡的转变,最后返回到二相平衡<sup>[55]</sup>.

### 3.3 溶解特性

Geminis 溶解特性的报道较少. 阳离子型 Geminis 的 Krafft 点均小于 273 K.  $C_{14}$ -己二酸磺酸型 Geminis 的 Krafft 点约 313 K,  $C_{14}$ -草酸磺酸型 Geminis 的 Krafft 点约 298 K. 非离子型 Geminis 随联接基团的长度不同而不同,当  $s = 6, 8$  和 10 时,溶解度转变点分别为 305, 316 和 311 K<sup>[45]</sup>.

## 4 Geminis 的应用

### 4.1 制备新材料

van der Voort 等<sup>[56]</sup>发现,通过控制阳离子 Geminis( $C_n$ - $s$ - $C_m$ , 2Br<sup>-</sup>)的烷基链长度( $n, m$ )以及联接基团的长度( $s$ ),可以制备不同晶相、不同孔径的高质量的纯硅胶. 例如, $s$  为 10 ~ 12 个碳时,可制备立方纯硅胶 MCM-48;  $s$  较小,适于制备六方 MCM-41. 用 18-12-18, 2Br<sup>-</sup> 和 16-12-16, 2Br<sup>-</sup> 可生产优良的纯硅胶 MCM-48, 表面积为 1200 ~ 1600 m<sup>2</sup>/g, 孔体积大于  $1.2 \times 10^{-3}$  L/g; 其孔径分布很窄,用 18-12-18, 2Br<sup>-</sup> 所得 MCM-48 的孔径为  $1.31 \times 10^{-9}$  m, 而 16-12-16, 2Br<sup>-</sup> 则为  $1.22 \times 10^{-9}$  m. 利用电中性 Geminis 亦可制备对热及热水超稳定的中孔囊泡状氧化硅材料<sup>[57]</sup>. 用紫外光辐射含有 HAuCl<sub>4</sub> 的阳离子 Geminis 溶液,可制得各向异性 Au 粒子. 随 HAuCl<sub>4</sub> 和 Geminis 浓度增大,制得的纤维状的 Au 粒子的长度增加,这里 Geminis 线状胶团起到软模板的作用<sup>[58]</sup>.

## 4.2 生物碱的分离

一种阳离子 Gemini( $C_{12}-CH_2CH(OH)CH_2-C_{12}, 2Cl^-$ )可用于 17 种麦角生物碱的分离<sup>[59]</sup>. 用胶团电动毛细色谱法, Gemini 浓度为  $(20 \sim 40) \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , pH 3.0 的磷酸缓冲液, 293 K 在 8 min 内可完全分离, 而经典表面活性剂则不能实现完全分离.

## 4.3 其他

阳离子型和阴离子型 Gemini 普遍具有优良的起泡能力和泡沫稳定性. 一些阴离子型 Gemini 有良好的 Ca 皂分散力. 阳离子型 Gemini 还可作为低分子量的胶凝剂. 两性、阴离子和非离子型 Gemini 可用作清洁剂或洗涤剂, 皮革整理剂, 药物分散剂, 以及护肤、护发和化妆品中.

## 5 结语

Gemini 新型表面活性剂的出现, 为表面活性剂科学开拓了广阔的前景. 联接基团的引入, 阻抑了亲水基之间分离, 增强了碳链之间的结合, 大大提高了表面活性; 新的分子几何形状, 必将产生新形态的分子聚集体和各式各样的奇异性质. 通过揭示新分子结构与自组织行为之间的联系, 有助于更深刻地认识两亲分子自组织机理. 目前对 Gemini 的研究, 虽已做了较多工作, 但仍有大量认识上的处女地有待开垦. 如: 在分子结构上, 疏水基多为直链烃, 而分枝结构的脂肪烃、芳烃和含杂原子的疏水基团则待研制; 联接基团多在头基处 (尤其是阳离子型 Gemini), 联接基团位置对 Gemini 性能的影响还不清楚; 混合型 Gemini (如阳离子-非离子、阴离子-非离子等) 体系的性质更为罕见. Gemini 相互之间的协同效应尚未见报道. Gemini 的应用性能仍以理论研究为主, 而其应该在工业和日常生活中发挥作用. 所有这些, 均给开展此项研究的科学工作者留下了巨大的拓展空间. 目前国际上对 Gemini 的研究非常活跃, 而国内报道相对较少<sup>[6,7,16]</sup>, 愿本文能给对有志于表面活性剂研究者以启迪, 促进我国表面活性剂事业的进展.

## 参 考 文 献

- 1 Bunton C A, et al. Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergent. *J Org Chem*, 1971, 36(16): 2346
- 2 Zhu Y P, et al. Preparation and surface active properties of amphipathic compounds with to sulfate groups and two lipophilic alkyl chains. *J Am Oil Chem Soc*, 1990, 67: 459
- 3 Zhu Y P, et al. Double-chain surfactants with two carboxylate groups and their relation to similar double-chain compounds. *J Colloid Interf Sci*, 1993, 158: 40
- 4 Różycka-Roszak B, et al. Thermodynamic study of aqueous micellar solutions of biologically active bisquaternary ammonium chlorides. *J Colloid Interf Sci*, 1996, 184: 209
- 5 Rosen M J, Gemini: A new generation of surfactants. *Chemtech*, 1993, 30
- 6 赵剑曦. 新一代表面活性剂: Gemini. *化学进展*, 1999, 11(4): 348
- 7 范 歆, 等. 双亲水基-双亲油基型表面活性剂. *日用化学工业*, 2000, 30(3): 21
- 8 Menger F M, et al. Gemini surfactants. *Ange Chem Int Ed*, 2000, 39: 1906
- 9 Zana R, et al. Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(dimethylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree. *Langmuir*, 1991, 7: 1072
- 10 De S, et al. Characterization of new Gemini surfactant micelles with phosphate headgroups by SANS and fluorescence spectroscopy.

- Chem Phys Lett, 1999, 303: 295
- 11 Song L, et al. Surface properties, micellization, and premicellar aggregation of Gemini surfactants with rigid and flexible spacers. *Langmuir*, 1996, 12: 1149
  - 12 Danino D, et al. Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants(dimeric surfactants). 5. Aggregation and microstructure in aqueous-solutions. *Langmuir*, 1995, 11: 1448
  - 13 De S, et al. Novel Gemini micelles from dimeric surfactants with oxyethylene spacer chain. Small angle neutron scattering and fluorescence studies. *J Phys Chem B*, 1998, 102(32): 6152
  - 14 Alami E, et al. Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(dimethylammonium bromide) surfactants.3. Behavior at the air-water interface. *Langmuir*, 1993, 9: 1465
  - 15 Rosen M J, et al. Surface active and premicellar aggregation of some novel diquaternary Gemini surfactants. *J Am Oil Chem Soc*, 1996, 73(7): 885
  - 16 游毅, 等. Gemini 阳离子表面活性剂的合成及其胶束生成. *物理化学学报*, 2001, 17(1): 74
  - 17 Jaeger D A, et al. Double-chain surfactants with two carboxylate head groups that form vesicles. *Langmuir*, 1996, 12: 1976
  - 18 Renouf P, et al. Synthesis and surface-active properties of a series of new anionic Gemini compounds. *Chem Phys Lipids*, 1999, 99(1): 21
  - 19 Peresyphkin A V, et al. Zwitterionic Geminis. Coacervate formation from a single organic compound. *Org Lett*, 1999, 1(9): 1347
  - 20 Gao C L, et al. Regioselective synthesis of dimeric(Gemini) and trimeric sugar-based surfactants. *J Surfactants Deterg*, 1999, 2(3): 293
  - 21 Blanzat M, et al. New cationic glycolipids. I. Synthesis, characterization, and biological activity of double-chain and Gemini cationic analogues of galactosylceramide(gal  $\beta$ 1cer). *Langmuir*, 1999, 15: 6163
  - 22 Hattori N, et al. Small-angle neutron scattering study and micellar model of the Gemini (phenylene-dimethylene)bis(n-octylammonium) dibromide surfactant micelles in water. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277(4): 361
  - 23 Huc I, et al. Gemini surfactants: Studying micellisation by  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectroscopy. *Chem Commun*, 1999, 2025
  - 24 Zana R. Micellization of amphiphiles: selected aspects. *Colloids and Surfaces A*, 1997, (123-124): 27
  - 25 Menger F M, et al. Synthesis and properties of multiarmed Geminis. *J Org Chem*, 1999, 64(24): 8916
  - 26 Kastner U, et al. Interactions between quaternary ammonium surfactant oligomers and water-soluble modified guars. *J Colloid Interf Sci*, 1999, 218: 468
  - 27 In M, et al. Quaternary ammonium bromide surfactant oligomers in aqueous solution: Self-association and microstructure. *Langmuir*, 2000, 16: 141
  - 28 Castro M J L, et al. Gemini surfactants from alkyl glucosides. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38: 3995
  - 29 Sommerdijk N A J M, et al. Stereodependent fusion and fission of vesicles: Calcium binding of synthetic Gemini phospholipids containing two phosphate groups. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 4338
  - 30 Jennings K, et al. The synthesis and aggregation properties of a novel anionic Gemini surfactant. *Chem Commun*, 1998, (18): 1951
  - 31 Sumida Y, et al. Stable vesicles made from new triple-chain amphiphiles: Long-term stability toward leakage of the trapped substances. *Chem Commun*, 1998, 2385
  - 32 Renouf P, et al. Dimeric surfactants: first synthesis of an asymmetrical Gemini compound. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39(11): 1357
  - 33 Pérez L, et al. Surface activity properties at equilibrium of novel Gemini cationic amphiphilic compounds from arginine, Bis(Arg). *Langmuir*, 1998, 14: 2307
  - 34 Sommerdijk N A J M, et al. Supramolecular expression of chirality in assemblies of Gemini surfactants. *Chem Commun*, 1997, 1423
  - 35 Dam Th, et al. Synthesis, surface properties and oil solubilisation capacity of cationic Gemini surfactants. *Colloids and Surfaces A*, 1996, 118: 41
  - 36 Li Z X, et al. Neutron reflectivity studies of the surface excess of Gemini surfactants at the air-water interface. *Langmuir*, 1999, 15: 4392
  - 37 Duivenvoorde F L, et al. Synthesis and properties of di-n-dodecyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -alkyl bisphosphate surfactants. *Langmuir*, 1997, 13: 3737
  - 38 朱步瑶, 等编著. 界面化学基础, 北京: 化学工业出版社, 1999. 68 ~ 89

- 39 Masuyama A, et al. Ozone-cleavable Gemini surfactants. Their surface-active properties, ozonolysis, and biodegradability. *Langmuir*, 2000, 16: 368
- 40 Aswal V K, et al. Small-angle neutron scattering study of micellar structure of dimeric surfactants. *Physical Review E*, 1998, 57(1): 776
- 41 Aswal V K, et al. Micellar structure of dimeric surfactants with phosphate head groups and wettable spacers: A small-angle neutron scattering study. *Phys Rev E*, 1999, 59(3): 3116
- 42 Knaebel A, et al. Lamellar structures in aqueous solutions of a dimeric surfactant. *Langmuir*, 2000, 16: 2489
- 43 Aswal V K, et al. Transition from disc to rod-like shape 16-3-16 dimeric micelles in aqueous solutions. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, 94(19): 2965
- 44 De S, et al. Role of spacer chain length in demeric micellar organization. Small angle neutron scattering and fluorescence studies. *J Phys Chem B*, 1996, 100(28): 11664
- 45 Pestman J M, et al. Nonionic bolaamphiphiles and Gemini surfactants based on carbohydrates. *Langmuir*, 1997, 13: 6857
- 46 Rosen M J, et al. The interaction of some novel diquatary Gemini surfactants with anionic surfactants. *J Colloid Interf Sci*, 1996, 179: 454
- 47 Zana R, et al. Mixed micellization of dimeric (gemini) surfactants and conventional surfactants. 1. Mixtures of an anionic dimeric surfactant and of the nonionic surfactants  $C_{12}E_5$  and  $C_{12}E_8$ . *J Colloid Interf Sci*, 1998, 197: 370
- 48 Esumi K, et al. Mixed micellar properties of a cationic Gemini surfactant and a nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A*, 1998, 135(1-3): 117
- 49 Esumi K, et al. Interactions of poly(amidoamine) dendrimers having surface carboxyl groups with cationic surfactants. *Colloids and Surfaces A*, 2000, 166(1-3): 115
- 50 Alami E, et al. Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 2. Structure of the lyotropic mesophases in the presence of water. *Langmuir*, 1993, 9: 940
- 51 Hattori N, et al. Raman scattering spectra and molecular conformations of bis(quaternary ammonium bromide)-water systems. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277(4): 306
- 52 Oda R, et al. Elongated aggregates formed by cationic Gemini surfactants. *Langmuir*, 1999, 15: 2384
- 53 Buhler E, et al. Phase behavior of aqueous solutions of a dimeric surfactant. *Langmuir*, 1997, 13: 3096
- 54 Bhattacharya S, et al. Vesicle formation from dimeric ion-paired amphiphiles. Control over vesicular thermotropic and ion-transport properties as a function of intra-amphiphilic headgroup separation. *Langmuir*, 1999, 15: 3400
- 55 Layn K M, et al. A theoretical study of Gemini surfactant phase behavior. *J Chem Phys*, 1998, 109(13): 5651
- 56 van der Voort P, et al. Synthesis of high-quality MCM-48 and MCM-41 by means of the Gemini surfactant method. *J Phys Chem B*, 1998, 102(44): 8847
- 57 Shimazu S. Preparation of ultrastable mesoporous materials. *Shokubai*, 1999, 41(5): 326
- 58 Esumi, K et al. Preparation of anisotropic gold particles using a Gemini surfactant template. *J Colloid Interf Sci*, 1998, 208: 578
- 59 Chen K M, et al. Separation of ergot alkaloids by micellar electkinetic capillary chromatography using cationic Gemini surfactants. *J Chromatogr A*, 1998, 822(2): 281