

[综述]

## 温度调控表面活性剂溶液有序结构转变研究新进展

尹海清 黄建滨

(北京大学化学与分子工程学院, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100871)

**摘要** 总结了近年来在温度调控表面活性剂有序结构转变研究方面的新进展. 主要介绍了囊泡的相转变, 温度诱导的胶束/囊泡转化, 离子表面活性剂胶束体系中的浊点现象, 温度控制的囊泡聚集以及温度诱导液晶相的形成与转化等五个方面的相关工作.

**关键词:** 温度, 表面活性剂溶液, 分子有序组合体, 囊泡

**中图分类号:** O648

表面活性剂在水溶液中通过自组织可以形成胶束、囊泡、液晶等多种有序结构. 这些有序组合体在催化化学、材料制备、生物医药等领域有着重要而广泛的用途. 通过各种外部物理化学环境因素的改变有效地调控各种有序结构之间的转变一直是科学家们感兴趣的课题. 这些物理化学因素主要包括浓度、pH、添加剂、温度以及各种力场的变化等. 其中, 温度是一类非常易于控制的环境因素, 因此若能通过改变温度实现不同有序结构的转变, 原则上可以使转变控制在任一阶段. 此外, 很多温度调控下的有序结构转变(如囊泡的相变、胶束/囊泡转变等)都是可以可逆性地发生, 这为转变调控的深入研究提供了更为便利的条件. 不仅如此, 通过控制温度变化的速率, 人们还可以进一步研究转变的动力学特性等性质. 然而与其他因素如添加剂相比, 一般认为温度变化对有序结构的调控力度相对较小而不易实现. 但近年来随着各国相关领域学者的不懈努力, 在温度调控表面活性剂有序结构转变取得较大的进展. 本文对此进行简要的回顾.

### 1 表面活性剂囊泡体系的相转变

大多数的囊泡体系, 通常会在特定的温度(被称为相转变温度  $T_m$ )下经历“凝胶相(gel phase)-液晶相(liquid crystal phase)”的转变. 相变温度以下, 构成囊泡双层膜分子的碳氢链全部采取有序的全反式构象(all-trans conformation); 相变温度以上, 很多分子的碳氢链变成了无序的弯曲构象(gauche-trans confor-

mation). 相变温度前后, 囊泡膜的流动性、稳定性以及通透性会发生显著的改变. 表面活性剂囊泡体系相转变以及相关的研究一直被科学家们关注.

Arunothayanun 等<sup>[1]</sup>发现两种非离子表面活性剂  $C_{16}G_2$ (十六烷基二甘油醚) 和 Solulan C24(胆甾基聚二十四氧乙烯醚) 混合体系在常温下可以形成多面体形状的囊泡, 而在 45.4 °C 以上转变为球形囊泡, 进一步研究证实正是双层膜的相转变引起了这一结构的变化. Engberts 等<sup>[2]</sup>在一类 pH 敏感的糖胺衍生的 Gemini 型表面活性剂囊泡体系中发现囊泡的相转变温度随着 pH 的降低而降低. Feitosa 等<sup>[3]</sup>则发现制备过程、反离子种类、囊泡大小、表面活性剂浓度对于双长链的季铵盐表面活性剂 DODAX(双十八烷基二甲基卤化铵,  $X=Cl^-, Br^-$ ) 形成的囊泡的相转变温度都有着显著的影响. 其中, 通过超声制备的囊泡往往比非超声得到的囊泡具有更高的相转变温度, 而以反离子为  $Br^-$  的囊泡体系的相转变温度则低于反离子为  $Cl^-$  的体系.

此外, Lindman 等<sup>[4]</sup>系统地研究了阴阳离子表面活性剂混合体系 SDS/DDAB(十二烷基硫酸钠/溴化双十二烷基三甲铵) 稀溶液囊泡相转变温度对表面活性剂总浓度和外加电解质浓度的影响, 发现表面活性剂总浓度升高或外加电解质都将导致相变温度降低, 并认为这是由于盐对表面活性剂头基的结合作用减弱了阴阳离子表面活性剂分子头基间的相互作用而引起. 后来, Sakai 等<sup>[5]</sup>在 SOS/CTAB(八烷基硫酸钠/溴化十六烷基三甲铵)体系中的研究表明阴

2005-04-20 收到初稿, 2005-05-27 收到修改稿. 联系人: 黄建滨(E-mail: JBHuang@pku.edu.cn; Tel: 010-62753557; Fax: 010-62751708).

\*国家自然科学基金(20233010, 20373003, 20425310)和教育部博士点基金资助项目

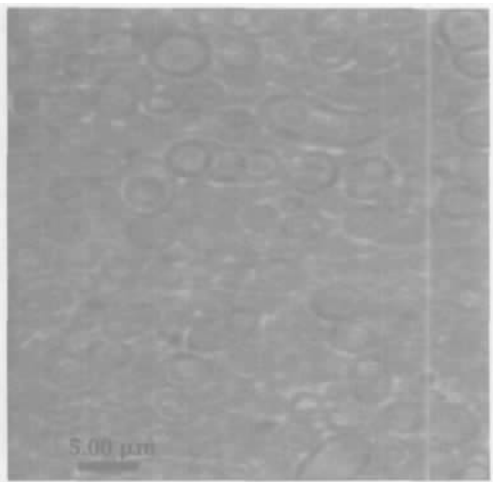


图1 30 °C时 12 mmol · L<sup>-1</sup>CTAHNC 水溶液在光学显微镜下观察到的囊泡照片<sup>[8]</sup>

Fig.1 TEM photograph showing the presence of vesicles in 12 mmol · L<sup>-1</sup> aqueous cetyltrimethylammonium 3-hydroxynaphthalene-2-carboxylate (CTAHNC) solution at 30 °C<sup>[8]</sup>

阳离子表面活性剂混合体系形成的囊泡在双层膜相转变温度以上具有更好的稳定性。

## 2 温度变化诱导的表面活性剂体系胶束/囊泡转化

胶束和囊泡作为重要的两类有序组合体, 实现和调控它们之间的相互转变对于基础研究和实际应用都有着重要的意义。Israelachvili 等<sup>[6]</sup>提出的分子临界排列参数  $p(p=V/a_0l_c)$  被广泛用来阐释表面活性剂体系聚集体的形成和转化, 其中  $V$  是表面活性剂分子疏水部分的体积,  $a_0$  是表面活性剂分子在聚集体表面所占的有效头基面积,  $l_c$  是表面活性剂分子

疏水部分的链长。一般认为在  $0 < p < 1/3$  时形成胶束, 而  $1/3 < p < 1/2$  时则形成囊泡。在研究中人们发现一些表面活性剂体系通过温度的改变就可以显著地改变聚集体的排列参数, 从而可以实现胶束与囊泡之间的相互转化。

### 2.1 升温诱导的囊泡 胶束转化

1996年, Manohar 等<sup>[7-8]</sup>在 3-羟基萘-2-羧酸十六烷基三甲基铵(CTAHNC)体系中发现升温过程溶液发生了可逆的由浊变清的现象。通过电镜观察证实, 在常温下体系自发形成多分散的囊泡(图 1), 动态流变实验表明当温度上升至 65 °C 时囊泡转变为蠕虫状胶束(图 2)<sup>[8]</sup>, 由此推断体系在升温过程中发生了囊泡 胶束的转变。Mendes 等<sup>[9]</sup>进一步用小角中子散射证实了这一转变。Manohar 等认为常温下疏水性的反离子 HNC<sup>-</sup> 在水中的溶解度很小, 它与正电性的 CTA<sup>+</sup> 可以很紧密地结合成离子对, 这样具有两条疏水链的离子对具有较大的排列参数, 所以在水溶液中能够形成囊泡结构。然而随着温度的增加, HNC<sup>-</sup> 的溶解度逐渐升高, 不断从与 CTA<sup>+</sup> 形成的离子对中解离出来成为自由离子, 使得聚集体中 CTA<sup>+</sup> 离子的比例逐渐增多, 因此导致了体系发生囊泡向胶束的转变。Menon 等<sup>[10]</sup>还通过对磷脂/表面活性剂混合体系模型的扩展, 从理论上证实了这一转变过程。2000年, Engberts 等<sup>[11]</sup>在另一类带疏水性芳香反离子的表面活性剂 C<sub>n</sub>TA5ES(5-乙基水杨酸化烷基三甲基铵, n=12, 14, 16)体系中也报道了类似的转变。

### 2.2 阴阳离子表面活性剂混合体系中升温诱导的胶束 囊泡转化

升温诱导的胶束 囊泡转变以往在某些非离子

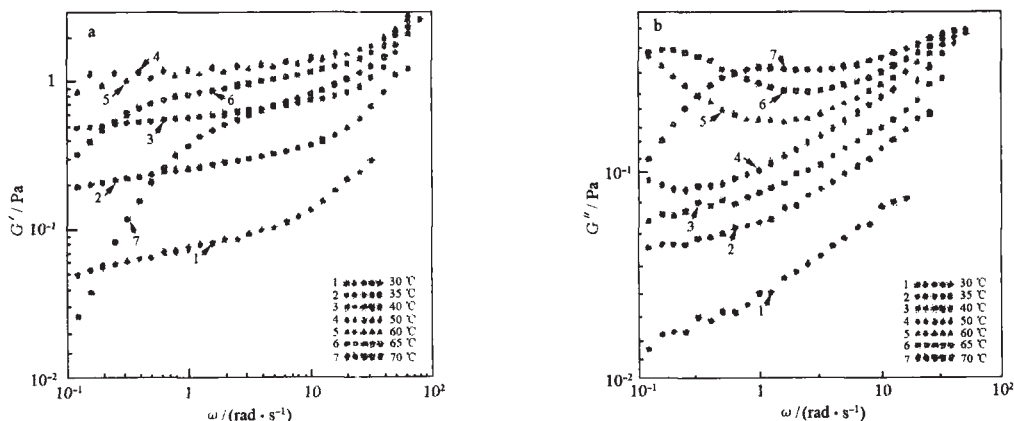


图2 CTAHNC 水溶液在不同温度下弹性剪切模量  $G'$  (a) 和粘性剪切模量  $G''$  (b) 随角频率变化的曲线<sup>[8]</sup>

Fig.2 Variations of the real part (a) and the imaginary part (b) of the shear modulus versus angular frequency for a 12 mmol · L<sup>-1</sup> solution of CTAHNC at different temperatures<sup>[8]</sup>

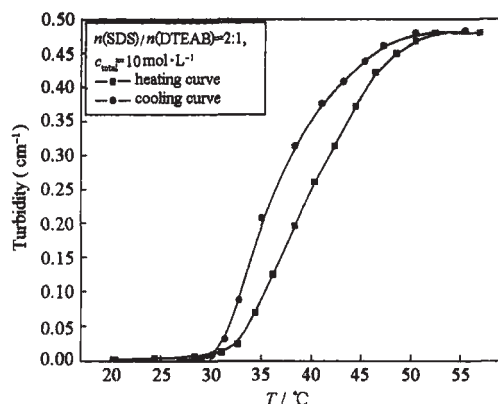


图3 十二烷基硫酸钠(SDS)/溴化十二烷基三乙基铵(DTEAB)体系升温降温浊度曲线<sup>[16]</sup>

Fig.3 The heating and cooling turbidity curves of SDS/DTEAB<sup>[16]</sup>

表面活性剂体系中有过报道<sup>[12-14]</sup>,而在离子型表面活性剂体系中比较罕见。Hoffmann等<sup>[15]</sup>曾在一类两性表面活性剂十四烷基三甲基氧化胺(TDMAO)和正己酸的混合体系中发现,升温可以诱导胶束向囊泡转化,转变的原因被认为与发生在非离子表面活性剂中的转变类似,是由于表面活性剂极性头基的水化作用随温度升高而不断减弱引起的。

最近,我们在一类阴阳离子表面活性剂混合体系十二烷基硫酸钠(SDS)/溴化十二烷基三乙基铵(DTEAB)中也发现了这一转变<sup>[16]</sup>。对于总浓度为  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $n(\text{SDS}):n(\text{DTEAB})$  为 2:1 的混合体系,其浊度在 30 以下时数值很小而且几乎不随温度改变,而在 30~50 之间浊度有显著的增长,直到 50

以上浊度基本达到稳定不再变化(图 3)。结合光散射、流变、电镜等表征手段,我们证实了在 20~25 时,体系主要以不对称胶束为主。从 30 起,体系中开始出现平均半径约为 100 nm 球形囊泡。随着温度

的上升这一转变不断进行,直到 50 体系中的胶束几乎全部转变为了囊泡。此外我们的研究还表明该转变是一个吸热并且可逆(reversible)的过程。

为了深入研究此转变在阴阳离子表面活性剂混合体系中的规律性,我们通过改变表面活性剂的头基和链长,系统考察了 11 种常见的阴阳离子表面活性剂混合体系<sup>[17]</sup>。根据浊度测量的结果,可以把这些体系分为 A、B 两类。对于 A 类体系,在适当的浓度和混合比例下,升温可以诱导类似 SDS/DTEAB 体系的胶束 囊泡的转变;而对于 B 类体系,在所考察的混合浓度和比例范围内,升温却不能诱导胶束 囊泡转变的发生。利用时间分辨荧光技术和规则溶液理论,我们分别测定和计算出了 A、B 两类体系的胶束聚集数  $N$  和聚集体内的分子间相互作用参数( $\mu_m$ ),发现 A 类体系具有相对较强的分子间相互作用参数和较大的胶束聚集数(表 1, 2),说明 A 类体系的胶束具有更大的分子排列参数,因而受温度变化影响容易转变为囊泡。而发生转变的原因我们推测可能来自于阴阳离子表面活性剂分子之间较强的相互作用,使其胶束具有一些非离子的特性,升温可导致有效头基面积的减小从而增大聚集体的排列参数。因此具有较大的胶束聚集数和较强分子间相互作用的阴阳离子表面活性剂混合体系在升温的过程中就可能发生胶束 囊泡转变。

此外,我们还考察了其他物理化学因素诸如混合比例及长链醇加入对这一转变的影响。在相同浓度下,随着  $n(\text{SDS}):n(\text{DTEAB})$  接近 1:1,转变可以在更低的温度下发生。而正癸醇的加入也可以使转变温度降低,有趣的是 B 类体系中加入适量的正癸醇后,温度升高也可以导致这一转变的发生。实验表明正癸醇的加入使得体系的胶束聚集数有明显的增加,其数值与 A 类体系比较相近,这也进一步证实

表 1 不同 A、B 体系的相互作用参数( $\mu_m$ )的比较<sup>[17]</sup>

Table 1 The parameters in micelle ( $\mu_m$ ) of several Class A and Class B systems<sup>[17]</sup>

System	Molar ratio	$\mu_m$
Class A		
sodium n-dodecylsulfate/n-dodecylmethyl-diethylammonium bromide	2.7 1	-15.0
sodium n-dodecylsulfate/n-dodecyltriethylammonium bromide	2 1	-13.3
sodium n-dodecylsulfate/n-dodecyltriethylammonium bromide	2 1	-15.0
Class B		
sodium n-dodecylsulfonate/n-dodecyltriethylammonium bromide	1 1	-9.6
sodium laurate/n-dodecyltriethylammonium bromide (pH=13)	1 1	-8.9
sodium laurate/n-dodecyltriethylammonium bromide (pH=9.2)	1 1	-6.2

表 2 A、B 体系在 25 时平均胶束聚集数(N)比较<sup>[17]</sup>Table 2 The average aggregation numbers (N) of Class A and Class B systems at 25 <sup>[17]</sup>

System	Molar ratio	N
Class A		
sodium n-dodecylsulfate/n-dodecylmethyltriethylammonium bromide	2.7 1( $C_{total}=10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1100
sodium n-dodecylsulfate/n-dodecyltriethylammonium bromide	2 1( $C_{total}=10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	850
sodium n-dodecylsulfate/n-dodecyltriethylpropylammonium bromide	2 1( $C_{total}=10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	430
Class B		
sodium n-dodecylsulfonate/n-dodecyltriethylammonium bromide	2 1( $C_{total}=10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	188
sodium laurate/n-dodecyltriethylammonium bromide (pH=13)	2 1( $C_{total}=10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	187
sodium laurate/n-dodecyltriethylammonium bromide (pH=9.2)	2 1( $C_{total}=10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	134

我们对于转变机制的解释是合理的。

### 3 离子表面活性剂体系中胶束结构变化引起的“浊点”现象

众所周知, 具有聚氧乙烯链的非离子表面活性剂体系的胶束通常随温度升高而不断长大. 在某一温度以上, 体系中会发生因胶束大量聚集而分相的现象, 其中一相为表面活性剂富集相, 这一温度被称为“浊点”<sup>[18-20]</sup>. 浊点产生的主要原因是升温过程聚氧乙烯链与水分子之间的氢键不断被破坏, 导致胶束间的吸引作用增强从而产生聚集分相. 在离子型表面活性剂水溶液中, 温度升高通常导致聚集尺寸减小, 以往的研究发现只有在浓度很高的电解质( $>2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )存在下一些离子型表面活性剂体系才能发生类似“浊点”的现象<sup>[21-22]</sup>. 近年来, 科学家在一系列的离子表面活性剂体系中也令人惊讶地发现了“浊点”现象, 并进行了深入的研究.

第一类体系是具有疏水性反离子或外加疏水电解质的离子表面活性剂体系. Yu 等<sup>[23]</sup>首先在十四烷基硫酸四丁基铵( $\text{B}_4\text{NC}_{14}\text{S}$ )体系中发现了“浊点”现象, 浊点的高低与四丁基铵反离子的浓度成反比. 他们认为这是由于空间的限制, 四丁基铵阳离子( $\text{B}_4\text{N}^+$ )的四条丁基链不能同时全部插入到胶束内核中, 随着温度的上升这些暴露的丁基倾向于插入到临近胶束中起到桥连作用而使得胶束聚集长大, 进而产生“浊点”现象. Kabir-ud-Din 等<sup>[24-25]</sup>发现 SDS 和 SDBS 的水溶液中加入适量的溴化四丁基铵也能导致“浊点”现象的发生, 并通过多种极性和非极性有机物的加入调控浊点的高低. 近来, Zana 等<sup>[26-27]</sup>分别用电导法和时间分辨荧光技术测量了十二烷基硫酸四丁基铵(TBADS)体系的反离子结合度和升温对胶束聚集数及探针/猝灭剂在胶束间迁移情况的影响, 发现这些离子表面活性剂在一定浓度以上胶

束聚集数随温度升高而增大, 但与非离子体系不同的是, 它们在比浊点低 0.2~0.5 时还能保持有限大小的尺寸. 同时通过计算推得胶束表面容纳不下所有的四丁基铵盐反离子, 部分四丁基铵离子将处于不完全的第二结合层中, 这部分反离子占的比例随聚集数的增大而增大. 临近胶束间的这些反离子通过疏水作用可以起到桥连的作用(图 4), 正是这种作用导致了随着温度升高胶束间的吸引作用不断增强, 直到浊点时产生分相. 此外, Kaler 等<sup>[28]</sup>在由芥子酸衍生的表面活性剂 EHAC(13-二十二烯基二羟乙基甲基氯化铵)和 ETAC(13-二十二烯基三甲基氯化铵)体系中分别加入疏水有机盐甲基苯磺酸钠(NaTos)和邻羟基苯甲酸钠(NaSal)也观察到了升温诱导的相分离现象. 通过动态流变的测量, Kaler 认为低温时粘弹性较强的蠕虫状胶束在升温的过程中逐渐枝化形成粘弹性较弱但具有三维结构的枝状胶束是产生浊点现象的主要原因. 最近, Xiao 等<sup>[29]</sup>在全氟辛酸四丁基铵体系中也发现了随温度上升依次出现均相-分相-均相-分相这一奇特的“双浊点”现象, 他们认为第一次分相来自于四丁基铵的“桥连”作用, 而第二次分相则是由于体系中网状结构胶束的形成.

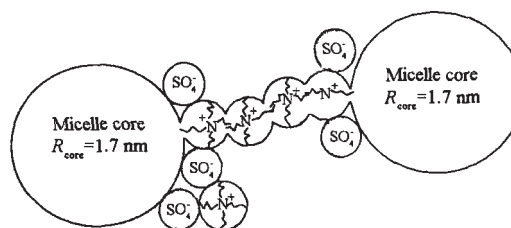


图 4 四丁基铵离子在十二烷基硫酸盐胶束之间产生桥连的示意图<sup>[27]</sup>

Fig.4 Schematic representation of the bridging between dodecyl sulfate micelles by TBA<sup>+</sup> ions<sup>[27]</sup>

第二类体系是具有大疏水头基的阳离子表面活性剂体系, Buckingham 等<sup>[30]</sup>系统研究了溴化烷基三甲(乙、丙、丁、戊)铵盐的升温行为, 发现只有当头基为三丁基铵和三戊基铵时才发生“浊点”现象, 他们认为升温使得具有大疏水头基的表面活性剂胶束表面的水化作用在熵损耗上越来越不利, 因此导致相分离的产生.

阴阳离子表面活性剂混合体系是能产生“浊点”现象的第三类体系. Mehreteab 等<sup>[31]</sup>首先报道了溴化十四烷基三甲铵和烷基聚氧乙烯硫酸盐的复配体系中存在“浊点”现象, 认为阴阳离子表面活性剂分子间在头基间较强的静电作用下形成的离子对具有“假非离子”的特性, 因而导致“浊点”的现象产生. 滕弘霓等<sup>[32]</sup>发现无机盐的加入可使 SDS/CTAB 体系出现“浊点”现象加快. Xiao 等<sup>[33]</sup>研究了一系列阴阳离子表面活性剂混合体系  $C_{12}H_{25}N(C_{m}H_{2m+1})_3Br/C_nH_{2n+1}OSO_3Na$  ( $m=1,2,3,4, n=10,12$ ), 均发现了“浊点”现象的存在, 认为温度升高胶束动能的增大和其表面水化层的破坏是产生浊点的主要原因, 并推测“浊点”现象可能是阴阳离子表面活性剂混合体系的普遍性质<sup>[33-34]</sup>.

此外, “浊点”现象在个别两性表面活性剂体系中也有报道. Nilsson<sup>[35]</sup>用 NMR 技术对 2-十烷基二甲基硫酸乙基铵(DES)体系的浊点行为进行了研究, 认为温度升高引起的头基基团  $-N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O-$  的构象变化是胶束间产生吸引并产生分相的主要原因.

#### 4 温度控制的阴阳离子表面活性剂混合体系中的囊泡聚集现象

囊泡的聚集和融合是与囊泡稳定性紧密联系的一类重要现象, 是科学家们一直很感兴趣的研究课题. 在以往的研究中, 人们主要通过无机盐或高分子的加入来实现囊泡的聚集<sup>[36-39]</sup>. 最近, 我们课题组<sup>[40]</sup>

在一类阴阳离子表面活性剂混合体系 SDS/DTBAB (溴化十二烷基三丁基铵)中首次报道了温度的变化也可以有效地控制囊泡的聚集行为.

我们发现该体系在一定的总浓度和混合比例下存在特定的临界囊泡聚集温度  $T_c$  (如  $n(SDS):n(DTBAB)=2:1$ , 总浓度  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  体系的  $T_c$  为  $34^\circ\text{C}$ ). 在  $T_c$  以下, 溶液中的囊泡几乎没有聚集的现象. 当温度上升到临界温度时, 这些囊泡随时间不断发生聚集(图 5), 并伴随有融合的现象. 进一步的研究表明在  $T_c$  以上温度越高, 囊泡的聚集速率越快, 此时即使降温, 囊泡聚集依然进行只是聚集速率减小; 只有当温度降到临界温度以下时, 相反的解聚过程才开始发生. 量热的结果证实这一转变是一个吸热的过程. 此外, 我们在 SDS 和以三甲基、三乙基、三丙基为头基基团的季铵盐表面活性剂混合体系中没有观察到类似的现象, 由此推测在邻近囊泡表面暴露在外的丁基之间的疏水相互作用可能是引起聚集的主要原因.

#### 5 温度诱导表面活性剂溶液其他高级有序结构的转变

在一定的浓度以上, 表面活性剂在溶液中可以形成更加复杂的双连续相、溶致液晶相等高级有序结构. 虽然有序组合体的结构在很大程度上取决于表面活性剂自身的分子结构和浓度, 但人们发现温度对于一些表面活性剂高级有序结构的形成和转化有着很重要的影响. Gradzielski 等<sup>[41]</sup>报道了温度升高将导致 AOT/辛醇/水混合体系由高粘弹性的立方相转变为粘度较低的油包水(w/o)微乳. Caboi 等<sup>[42]</sup>在偏光显微镜下观察到, 68%(w)的 DDAB 重水溶液在常温下是多室囊泡和层状液晶共存的双相体系,  $85^\circ\text{C}$  以上转变为单一的层状液晶相,  $^{81}\text{Br}$  和  $^{14}\text{N}$  NMR 揭示该转变是一个渐变过程, 经历了两阶段,  $30\sim 50^\circ\text{C}$  之间  $\text{Br}$  从胶束表面的解离是转变的驱动

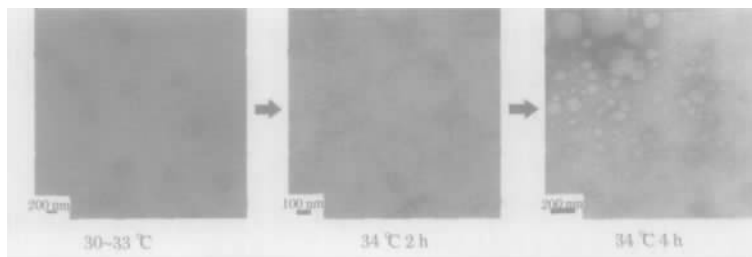


图 5 SDS/DTBAB 混合体系(2:1,  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )在不同温度下的负染色电镜照片<sup>[40]</sup>

Fig.5 Electron micrographs by negative-staining technique for the system of  $n(SDS):n(DTBAB)=2:1$ ,  $C_{\text{total}}=10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  at different temperatures<sup>[40]</sup>

力;而在 60~85 的高温下,各种溶剂力对聚集体生成自由能的贡献减弱,此时由表面活性剂分子结构决定的排列参数起了主导作用,有利于形成更加规则有序的层状液晶. Sadtler 等<sup>[43]</sup>发现 4%(w)的蔗糖硬脂酸盐溶液在 43 体系的流变性质发生了突变,结合差热量热测量证实该体系在此温度下发生了凝胶向层状液晶的结构转变. Le 等<sup>[44]</sup>用中子散射技术对 C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> 水溶液体系升温导致的多室囊泡-层状相-海绵状相的分阶段转变及其可逆性进行了研究,并用弯曲能理论对转变的发生进行了定量的解释.

## 6 结 语

综上所述,在特定的条件下,通过温度的调节可以简单有效地在表面活性剂溶液中实现多种有序组合体之间的转变. 离子型表面活性剂体系的疏水极性头基或疏水性反离子,或是正负表面活性剂混合体系中较强的分子间相互作用在温度调控的转变中起了重要的作用. 对温度调控表面活性剂有序结构转变的研究进展,大大促进了人们对各种分子间相互作用力在有序结构形成过程中的作用机制及协同效应的深入了解. 考虑到两亲分子有序组合体在化学反应控制、特定材料制备以及医学、药理学等生命科学相关领域的重要应用,温度这一简便有效的调控手段的发展势必如“初春的一缕阳光”对表面活性剂有序组合体在科研、生产等领域的应用起到了积极的推动作用. 然而,虽然目前已经认识到这些有序结构的转变是各种非价键作用诸如静电力、水化力、氢键、疏水作用等随温度变化不断改变而产生的综合结果,但许多温度诱导有序结构转变的内在机制和相关过程至今仍不是十分清楚,甚至存在着一定的分歧. 这使得从事相关领域研究的科研工作者在面临严峻挑战的同时也留下了巨大的扩展空间. 愿本文能抛砖引玉,对从事表面活性剂性质和相关领域研究的科研工作者给予一些启发,推动我国相关领域的基础研究和高新技术应用发展,为中国表面活性剂事业的发展尽菲薄之力.

## References

- 1 Arunothayanun, P.; Bernard, M. S.; Craig, D. Q. M.; Uchegbu, I. F.; Florence, A. T. *Inter. J. Pharmaceutics*, 2000, 201: 7
- 2 Bergsma, M.; Fielden, M. L.; Engberts, J. B. F. N. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 243(2): 491
- 3 Feitosa, E.; Barreleiro, P. C. A.; Olofsson, G. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2000, 105: 201
- 4 Marques, E. F.; Khanb, A.; Lindman, B. *Thermochimica Acta*, 2002, 394: 31
- 5 Tsuchiya, K.; Nakanishi, H.; Sakai, H.; Abe, M. *Langmuir*, 2004, 20: 2117
- 6 Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.2*, 1976, 72: 1525
- 7 Salkar, R. A.; Hassan, P. A.; Samant, S. D.; Valaulikar, B. S.; Kumar, V. V.; Kern, F.; Candau, S. J.; Manohar, C. *Chem. Commun.*, 1996: 123
- 8 Hassan, P. A.; Valaulikar, B. S.; Manohar, C.; Kern, F.; Bourdieu, L.; Candau, S. J. *Langmuir*, 1996, 12: 4350
- 9 Mendes, E.; Oda, R.; Manohar, C.; Narayanan, J. J. *Phys. Chem. B*, 1998, 102: 338
- 10 Menon, S. V. G.; Manohar, C.; Lequeux, F. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 263: 727
- 11 Buwalda, R. T.; Stuart, M. C. A.; Engberts, J. B. F. N. *Langmuir*, 2000, 16: 6780
- 12 Mitchell, D. J.; Tiddy, G. J. T.; Waring, L.; Bostock, T.; McDonald, M. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1983, 79: 975
- 13 Wanka, G.; Hoffmann, H.; Witte, F.; Zourab, S. *J. Colloid Interface Sci.*, 1990, 268: 101
- 14 Corti, M.; Minero, C. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88: 309
- 15 Hoffmann, H.; Horbaschek, K.; Witte, F. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 235: 33
- 16 Yin, H. Q.; Zhou, Z. K.; Huang, J. B.; Zheng, R.; Zhang, Y. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42: 2188
- 17 Yin, H. Q.; Huang, J. B.; Lin, Y. Y.; Zhang, Y. Y.; Qiu, S. C.; Ye, J. P. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 4104
- 18 Claesson, P. M.; Kjellander, R.; Stenius, P.; Christenson, H. K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1986, 82: 2735
- 19 Goldstein, R. E. *J. Chem. Phys.*, 1986, 84: 3367
- 20 Hayter, J. B.; Zulauf, M. *Colloid Polymer Sci.*, 1982, 260: 1023
- 21 Appell, J.; Porte, G. *J. Phys. Lett.*, 1983, 44: 689
- 22 Porte, G. *J. Phys. Chem.*, 1983, 87: 3541
- 23 Yu, Z. J.; Xu, G. Z. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93: 7441
- 24 Kumar, S.; Aswal, V. K.; Naqvi, A. Z.; Goyal, P. S.; Kabir-ud-Din. *Langmuir*, 2001, 17: 2549
- 25 Kumar, S.; Sharma, D.; Khan, A. Z.; Kabir-ud-Din. *Langmuir*, 2002 18: 4205
- 26 Bales, B. L.; Zana, R. *Langmuir*, 2004, 20: 1579
- 27 Zana, R.; Benrraou, M.; Bales, B. L. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 18195

- 28 Raghavan, S. R.; Edlund, H.; Kaler, E. W. *Langmuir*, 2002, 18: 1056
- 29 Yan, P.; Huang, J.; Lu, R. C.; Jin, C.; Xiao, J. X.; Chen, Y. M. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 5237
- 30 Buckingham, S. A.; Gregory, J.; Warr, G. J. *Phys. Chem.*, 1993, 97: 10236
- 31 Mehreteab, A.; Loprest, J. F. *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, 125: 602
- 32 Teng, H. N.; Sun, M. J.; Wang, L. *Chemical Research and Application*, 2004, 16(2): 239 [滕弘霓, 孙美娟, 王利. 化学研究与应用(Huaxue Yanjiu Yu Yingyong), 2004, 16(2): 239]
- 33 Xiao, J. X. Ph. D. Dissertation. Beijing: Peking University, 1993 [肖进新. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 1993]
- 34 Zhao, G. X.; Xiao, J. X. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 1997, 2: 1 [赵国玺, 肖进新. 日用化学工业(Riyong Huaxue Gongye), 1997, 2: 1]
- 35 Nilsson, P. G.; Pacynko, W. F.; Tiddy, G. J. T. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2004, 9: 117
- 36 Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A. *Langmuir*, 1997, 13: 5076
- 37 Minami, H.; Inoue, T. *Langmuir*, 1999, 15: 6643
- 38 Ravoo, B. J.; Engberts, J. B. F. *N. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 10: 1869
- 39 Meyuhas, D.; Nir, S.; Lichtenberg, D. *Biophys.*, 1996, 71: 2602
- 40 Yin, H. Q.; Huang, J. B.; Gao, Y. Q.; Fu, H. L. *Langmuir*, 2005, 21: 2656
- 41 Gradzielski, M.; Hoffmann, H.; Panitz, J. C.; Wokaun, A. *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, 169: 103
- 42 Caboi, F.; Monduzzi, M. *Langmuir*, 1996, 12: 3548
- 43 Sadtler, V. M.; Guey, M.; Marchal, P.; Choplin, L. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 270: 270
- 44 Le, T. D.; Olsson, U.; Mortensen, K.; Zipfel, J.; Richtering, W. *Langmuir*, 2001, 17: 999

## Progress in the Temperature-controlled Transition of Self Assemblies in Surfactant Solutions

YIN, Hai-Qing     HUANG, Jian-Bin

(State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Recent progress in temperature-controlled transition of self assemblies in surfactant solutions was summarized. Special attention was paid on the phase transition of vesicles, temperature-induced micelle/vesicle transition, cloud point phenomenon in ionic surfactant systems, temperature-controlled vesicle aggregation and temperature-induced formation and transformation of liquid crystals etc. It was demonstrated that temperature can serve as a simple and effective way in adjusting organized self-assemblies under certain conditions.

**Keywords:** Temperature, Surfactant solution, Self assembly, Vesicle