

# Gemini(孪联)表面活性剂的界面性质与应用

唐世华<sup>1</sup> 黄建滨<sup>\*1</sup> 李子臣<sup>1</sup> 王传忠<sup>1</sup> 李 镒<sup>2</sup>

(1. 北京大学化学学院, 北京 100871; 2. 北京金鱼科技股份有限公司, 北京 101149)

摘要: 全面地评述 Gemini (孪联) 表面活性剂在界面吸附、不溶膜和协同效应等方面近两年国际上的研究进展, 总结了部分有代表性 Gemini (孪联) 表面活性剂的界面物理化学性质。并介绍了这类表面活性剂在增溶、乳液聚合、抗菌和新材料制备等领域的优良应用性能。

关键词: Gemini (孪联) 表面活性剂; 界面吸附; 不溶膜; 增溶作用

中图分类号: TQ 423.12 TQ423.11 文献标识码: A 文章编号: 1001-1803 (2001) 06 - 0026 - 04

1971年, Bunton 等人<sup>[1]</sup>首次合成了一族阳离子型 Gemini (孪联) 表面活性剂, 测定了它们的临界胶团浓度 (cmc), 并将其用于有机反应的动力学研究。1990年开始, Zhu 等人<sup>[2]</sup>合成了阴离子型 Gemini 表面活性剂, 从此揭开了此类表面活性剂系统研究工作的序幕。由于 Gemini 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, 正逐渐成为国际胶体科学、相关领域和工业应用的研究热点。目前对 Gemini 的介绍<sup>[3-6]</sup>, 多以其分子结构和合成工作为主, 而在性质 (如界面性质、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。本文针对近两年国际上研究的发展趋势, 着重对 Gemini 的界面性质和应用予以综述。

## 1 Gemini 的分子结构

经典表面活性剂的分子结构, 是由一个亲水基团和一个疏水基团构成的不对称的“两亲”结构。而 Gemini 的结构较为特殊, 其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, 由连接基团 (spacer) 通过化学键 (共价键或离子键) 联接在一起。图 1 给出了 Gemini 和经典表面活性剂的分子结构示意图。

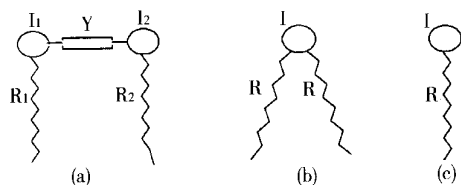


图 1 Gemini 和经典表面活性剂的分子结构比较简图

图 1(a) 为 Gemini 的分子结构图; 而 (b) 和 (c) 是具有双烃链和单烃链经典表面活性剂的分子结构示意图。其中, R 为疏水基团; I 为亲水基团; Y 为联接基团。从已合成的 Gemini 的分子结构来看, R, I 均可多

于 2 个, y 亦可多于 1 个。Gemini 分子的整体结构也可以是不对称的, 即图 1 中的  $I_1 \neq I_2, R_1 \neq R_2$ 。组成 Gemini 的亲水基可以是阳离子 (如季铵盐)<sup>[7-9]</sup>, 阴离子 (如磷酸盐、硫酸盐、磺酸盐和羧酸盐等)<sup>[10-12]</sup>, 两性离子和非离子, 这与经典表面活性剂相似; 最近还出现了阴阳离子 (catanionic)<sup>[13]</sup> 或离子对 (ion-paired) 等种类。疏水部分一般为 CH 链 (长度约 8 个 ~ 20 个 C 原子, 有时会含有氧原子或苯基), 最近亦有 CF 链出现。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 的一般结构及个别特殊结构见图 2 中 1 ~ 5 所示。由图 1 和图 2 可见, Gemini 与经典表面活性剂在分子结构上的明显区别是联接基团的介入, 因此, Gemini 分子可看作是几个经典表面活性剂分子的聚合体。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; 另一方面, 使亲水基 (尤其是离子型) 间的排斥作用因受化学键限制而大大削弱。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, 进而对其溶液和界面等性质产生影响, 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; 具有较高的表面活性; 很低的 Krafft 点; 良好的 Ca 皂分散力、润湿能力、起泡和泡沫稳定性、增溶能力、抗菌能力和洗涤能力等。新近的理论研究和实验结果表明, 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。

收稿日期: 2000 - 12 - 04; 修回日期: 2001 - 03 - 09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20073002; 29733110); 国家教委骨干教师资助项目

第一作者简介: 唐世华 (1955 - ), 男 (回), 河南人, 副教授, 硕士, 在驻马店师专工作, 现北京大学访问学者。

\* 通讯联系人: E-mail: JBHuang@chemms.chem.pku.edu.cn

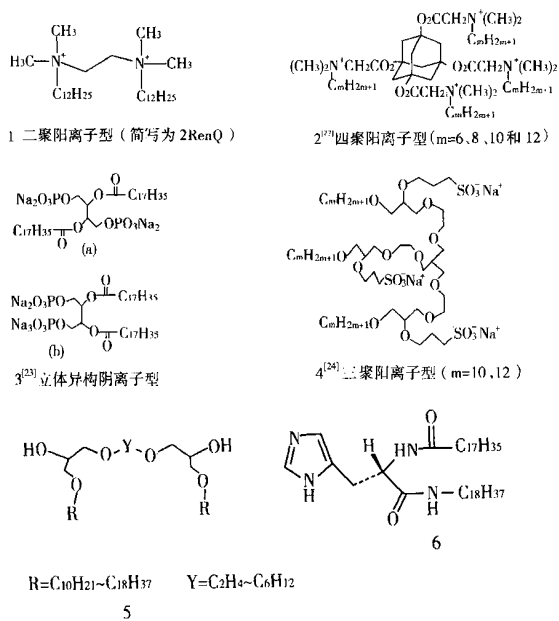


图 2 一些 Gemini 分子 (1 ~ 5) 的结构示意图

## 2 Gemini 的界面性质

### 2.1 气液界面吸附

表 1 一些阳离子季铵盐型 Gemini 及相关经典表面活性剂的性质

表面活性剂	温度 / °C	cmc / m mol	$\gamma_{cmc}$ / mN·m <sup>-1</sup>	A / nm <sup>2</sup> ·分子 <sup>-1</sup>	$\Gamma$ / 10 <sup>6</sup> md·m <sup>-2</sup>	pC <sub>20</sub>
12-3-12, 2Br <sup>-</sup>	25	0.91(1.1 <sup>a</sup> )	35.0(36.8 <sup>a</sup> )	1.05(0.98 <sup>a</sup> )	1.58	-
12-4-12, 2Br <sup>-</sup>	25	1.00(1.2 <sup>a</sup> )	39.8(39.9 <sup>a</sup> )	1.16(1.14 <sup>a</sup> )	1.43	-
12-6-12, 2Br <sup>-</sup>	25	1.12(1.1 <sup>a</sup> )	42.5(42.5 <sup>a</sup> )	1.43(1.43 <sup>a</sup> )	1.16	-
12-8-12, 2Br <sup>-</sup>	25	0.89	42.8	1.76	0.94	-
12-10-12, 2Br <sup>-</sup>	25	0.32	43.0	2.20	0.75	-
12-12-12, 2Br <sup>-</sup>	25	0.28(0.28 <sup>a</sup> )	41.5(42.8 <sup>a</sup> )	2.26(2.24 <sup>a</sup> )	0.73	-
12-14-12, 2Br <sup>-</sup>	25	0.18	39.5	2.00	0.83	-
12-16-12, 2Br <sup>-</sup>	25	0.14	39.4	1.54	1.08	-
10-x-10, 2Br <sup>-</sup> (0.1 mol NaCl)	50	1.15	40.6	0.94	-	3.48
12-x-12, 2Br <sup>-</sup> (0.1 mol NaCl)	50	0.0398	38.4	0.68	-	5.08
14-x-14, 2Br <sup>-</sup> (0.1 mol NaCl)	50	0.00724	37.8	0.47	-	5.62
16-x-16, 2Br <sup>-</sup> (0.1 mol NaCl)	50	0.00537	37.4	0.46	-	5.74
18-x-18, 2Br <sup>-</sup> (0.1 mol NaCl)	50	0.00209	43.2	0.45	-	5.90
10-y-10, 2Br <sup>-</sup> (0.1 mol NaCl)	25	3.3	33.8	0.75	2.0	5.17
12-y-12, 2Br <sup>-</sup> (0.1 mol NaCl)	25	0.006	31.8	0.64	2.8	6.47
14-y-14, 2Br <sup>-</sup> (0.1 mol NaCl)	25	0.001	29.7	0.42	3.9	6.90
10-y-10, 2Br <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)	25	3.7	35.5	-	-	3.24
12-y-12, 2Br <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)	25	0.7	35.4	-	-	3.89
14-y-14, 2Br <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)	25	0.085	36.0	-	-	5.50
12-3-12-3-12, 3Br <sup>-</sup>	25	0.14	-	0.49	1.75	-
12-6-12-6-12, 3Br <sup>-</sup>	25	0.28	-	0.83	0.7	-
12-3-12-4-12-3-12, 4Br <sup>-</sup>	25	0.06	-	-	1.3	-
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	25	67	40	0.53	-	-
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	25	15	39	0.59	3.5	2.1
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	25	4	38	0.62	2.7	2.8

注: (1) a. 文献 [18].

(2) x = -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-; y = -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH(OH)CH<sub>2</sub>-.

(3) 表中 12-2-12, 2Br<sup>-</sup> 的 12 表示疏水链碳原子数目, 2 表示联接基团亚甲基数; 其他类同。

表 1 和表 2 分别列出了一些阳离子、阴离子 Gemini 与相关经典表面活性剂在气/液界面的 cmc、 $\gamma_{cmc}$ 、pC<sub>20</sub> (pC<sub>20</sub> = -lgC<sub>20</sub>; C<sub>20</sub> 是降低溶剂界面张力 20 mN·m<sup>-1</sup> 时所需表活剂浓度)、分子平均所占面积

A 和表面吸附量  $\Gamma$  值。从表 1 和表 2 中可看出, 与疏水基相同的经典表面活性剂相比, 其  $\gamma_{cmc}$  差别不大。但联接基团的刚性程度对 Gemini 的  $\gamma_{cmc}$  有较大影响, 具有柔性链 Gemini 的  $\gamma_{cmc}$  比刚性链的低。Gemini 的 pC<sub>20</sub> 普遍大于经典表面活性剂; 且 cmc/C<sub>20</sub> 普遍较大, 而经典表面活性剂的 cmc/C<sub>20</sub> < 3。cmc/C<sub>20</sub> 越大, 说明该表面活性剂更易在界面吸附, 而形成胶团较困难。对此 Rosen 认为是由于疏水基使水结构变形而引起; Menger 则认为是界面排列效应使水结构发生改变<sup>[4]</sup>。从表 1 还看出, 与经典表面活性剂类似, 随无机盐浓度的增加, Gemini 的  $\gamma_{cmc}$  一般是降低的。

表 2 一些阴离子 Gemini 和相关经典表面活性剂的性质

表面活性剂	温度 / °C	cmc / m mol	$\gamma_{cmc}$ / mN·m <sup>-1</sup>	A / nm <sup>2</sup> ·分子 <sup>-1</sup>	pC <sub>20</sub>
X <sub>2</sub> O, 2Na <sup>+</sup>	20	0.084	30.0	0.82	5.4
X <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O, 2Na <sup>+</sup>	20	0.16	33.0	0.94	5.0
X <sub>2</sub> QCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 2Na <sup>+</sup>	20	0.26	39.0	1.06	4.4
X <sub>2</sub> QCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 2Na <sup>+</sup>	20	0.37	43.0	1.10	4.1
G <sub>2</sub> H <sub>25</sub> OPO <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OPO <sub>2</sub> CG <sub>2</sub> H <sub>25</sub> , 2Na <sup>+</sup>	30	0.35	-	-	-
G <sub>2</sub> H <sub>25</sub> OPO <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OPO <sub>2</sub> CG <sub>2</sub> H <sub>25</sub> , 2Na <sup>+</sup>	30	0.48	-	-	-
G <sub>2</sub> H <sub>25</sub> OPO <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> OPO <sub>2</sub> CG <sub>2</sub> H <sub>25</sub> , 2Na <sup>+</sup>	30	0.06	-	-	-
G <sub>6</sub> H <sub>33</sub> OPO <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OPO <sub>2</sub> CG <sub>6</sub> H <sub>33</sub> , 2Na <sup>+</sup>	30	0.0213	-	-	-
G <sub>6</sub> H <sub>33</sub> OPO <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OPO <sub>2</sub> CG <sub>6</sub> H <sub>33</sub> , 2Na <sup>+</sup>	30	0.0336	-	-	-
G <sub>6</sub> H <sub>33</sub> OPO <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OPO <sub>2</sub> CG <sub>6</sub> H <sub>33</sub> , 2Na <sup>+</sup>	30	0.031	-	-	-
G <sub>6</sub> H <sub>33</sub> OPO <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> OPO <sub>2</sub> CG <sub>6</sub> H <sub>33</sub> , 2Na <sup>+</sup>	30	0.0136	-	-	-
[G <sub>4</sub> H <sub>29</sub> CH(CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]QCCQ, 2Na <sup>+</sup>	40	1.55	41.5	-	-
[G <sub>4</sub> H <sub>29</sub> CH(CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> , 2Na <sup>+</sup>	40	1.25	37.5	-	-
Y <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O, 2Na <sup>+</sup>	20	0.032	30.0	-	5.4
Y <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O, 2Na <sup>+</sup>	20	0.10	36.0	-	4.8
Z <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> , 2Na <sup>+</sup>	20	0.013	27.0	-	-
Z <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> , 2Na <sup>+</sup>	20	0.60	32.5	-	-
Z <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> , 2Na <sup>+</sup>	20	0.032	32.0	-	-
Z <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Q(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> , 2Na <sup>+</sup>	20	0.035	38.8	-	-
G <sub>2</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> Na	45	9.8	39.0	-	2.5
G <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OSO <sub>3</sub> Na	40	33	40.5	-	-
G <sub>2</sub> H <sub>25</sub> COOK	40	12.5	-	-	-

注: X = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OCH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>-; Y = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-; Z = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OSO<sub>3</sub>)-.

利用中子反射技术<sup>[18]</sup>研究 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-s-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, 2Br<sup>-</sup> (s 为亚甲基的数目, 简称为 12-s-12) 型阳离子 Gemini 在空气/水界面上的吸附, 发现在 Gibbs 方程 dr = -pRT $\Gamma$ dlnC 中, 当 s = 3, 4, 6 和 12 时, p = 2; 而 s = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, p = 3。当 12-6-12 的浓度远低于 cmc 时, 其中 p 值从 2 变化到 3, 说明二聚表面活性剂在本体溶液中与 Br<sup>-</sup> 形成 1:1 络合物。磺酸基型 Gemini (图 2 中之 4) 在空气/水界面的吸附行为与其结构有很大关系<sup>[19]</sup>。

### 2.2 固液界面吸附

在硅胶/水界面, DTAB (溴化十二烷基三甲基铵)、2RenQ (12-2-12, 2Br<sup>-</sup>) 和 3RdienQ (12-2-12-2-12, 3Br<sup>-</sup>) 的饱和吸附量按所列顺序降低: 单体 > 二聚 > 三聚<sup>[20]</sup>。对 12-s-12 (s = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>T C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) 的阳离子 Gemini, 在硅胶界面

的最大吸附量按如下顺序降低: 12-2-12 > 12-4-12 > 12-6-12 > 12-10-12; 并且  $\Gamma \sim c$  曲线呈两步吸附的特点。Gemini 浓度低时, 吸附等温线上升很快, 但吸附量  $\Gamma$  很小, 随即出现平台,  $\Gamma$  值与  $s$  几乎无关; 浓度增大,  $\Gamma$  值很快上升, 出现第二吸附步骤。第一吸附步骤是硅胶界面上  $\text{Na}^+$  的释放和 Gemini 离子在硅胶界面结合的交换过程; 第二吸附步骤对应于 Gemini 在硅胶界面上的聚集<sup>[21]</sup>。在考察 12- $s$ -12 型阳离子 Gemini 的联接基团数目  $s$  和亲水基数目  $z$  的影响时, 发现所有 Gemini 在空气/水和硅胶/水界面形成紧密层且表面膜增厚<sup>[14]</sup>。其每条疏水链的面积  $A$  分别如下。对 12- $s$ -12 型:  $s=2$ ,  $A=0.61 \text{ nm}^2$ ;  $s=3$ ,  $A=0.72 \text{ nm}^2$ ;  $s=6$ ,  $A=1.23 \text{ nm}^2$ 。12- $s$ -12- $s$ -12 型:  $s=3$ ,  $A=0.63 \text{ nm}^2$ ;  $s=6$ ,  $A=1.58 \text{ nm}^2$ 。12-3-12-4-12-3-12 型,  $A=0.64 \text{ nm}^2$ 。盐和聚氧乙烯 (PEO) 对 2RenQ 在硅胶上的吸附有很大的影响, 随 NaBr 的增加, 2RenQ 的饱和和吸附量增大; 随 2RenQ 浓度的增加, PEO 在硅胶界面上的吸附量降低; 而 2RenQ 在硅胶界面吸附量的增加值与没有 PEO 存在的相比却是降低的, 说明此时存在着竞争性吸附。将 2RenQ 和 DTAB 相比, 2RenQ 对 PEO 吸附量的影响比 DTAB 大, 证明静电相互作用和立体效应同等重要。表面活性剂在硅胶/水界面的吸附与硅胶界面的粗糙度有关。研究表明<sup>[22]</sup>, DTAB 和 2RenQ 在粗糙硅胶 (SiNa) 和盐酸处理硅胶 (SiH) 界面的吸附机理类似, 区别在于 SiNa 界面吸附位点较多和 SiNa/表面活性剂系统的离子强度较大 (因表面活性剂与 SiNa 界面结合而释放出大量  $\text{Na}^+$ )。第一吸附步骤符合单一表面活性剂离子在硅胶负位点的吸附, 该吸附是静电相互作用并依赖于 Si 界面位点数和释放出的离子强度; 第一吸附步骤结束, 可清晰观察到 SiH/表面活性剂系统的吸附。第二吸附步骤由表面活性剂的烷基链和界面聚集体结构间的疏水作用所驱动。在比较阳离子 12-4-12 和 2RenQ Gemini 在不同固/液界面的聚集形态时, 发现前者在纯水中为球状或半球状, 在硅胶界面上为六方筒状, 在云母上为平行圆筒状, 在石墨上为平行半圆筒状; 后者在纯水中为圆筒状, 在硅胶、云母上均为双层状, 而在石墨上与 12-4-12 相同。界面聚集是控制过程。在比较 DADS- $\text{C}_{12}$  (dialkylated disulfonated di-Ph oxide with alkyl chain lengths of 12) 和十二烷基苯磺酸钠的水溶液在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面上的吸附, 二者吸附机理类似, 只是在 DADS- $\text{C}_{12}$  的吸附双层中, 其疏水相互作用较强。

另外, 与具相同亲水基的经典表面活性剂相比, Gemini 均有良好的润湿能力, 且润湿速度较快。

### 3 Gemini 的应用

#### 3.1 增溶

与经典表面活性剂相比, Gemini 胶团增溶油的能力显著增加。例如, 2RenQ 增溶甲苯时, 甲苯/2RenQ = 3.8, 而对于 CTAB 体系, 甲苯/CTAB 仅为 0.78。m-s-m, 2Br<sup>-</sup> 对甲苯和正己烷的增溶能力随  $m$  的增加而增大, 并且增溶甲苯的能力比正己烷强。这为从烷烃化合物中分离芳烃提供了新途径。对 12-s-12, 2Br<sup>-</sup>, 增溶甲苯的能力随  $s$  的增大而下降。14-2-14, 2Br<sup>-</sup> 是一种很有趣的物质, 在 25 °C、45 °C 和 64 °C, 其表面张力-浓度曲线未出现转折点, 但表面张力趋向有最小值; 是优良的油增溶剂, 可与甲苯形成稳定的乳状液, 对正己烷的增溶量大于 CTAB 至少 10 倍, 这可能与 Gemini 形成的圆筒状 (或管状) 聚集体有关。DTAB、2RenQ 和 3RenQ 对  $\beta$ -萘酚的增溶能力, 则先随表面活性剂浓度的增加而增大, 达最大值后降低; 随 Gemini 分子结构中十二烷基链的增多, 对  $\beta$ -萘酚的增溶量增加, 即 3RenQ 的增溶能力最强<sup>[20]</sup>。但是, 若将 2RenQ 与非离子表面活性剂  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  混合, 混合胶团增溶偶氮苯的能力却比单独的 2RenQ 表面活性剂小<sup>[23]</sup>。另外, 在研究联接基团为己二酸或草酸的磺酸盐型 Gemini 的增溶能力时, 发现它们增溶甲苯的能力较低<sup>[12]</sup>。加入 NaBr, 2RenQ 增溶  $\beta$ -萘酚

#### 3.2 乳液聚合

带有各种联接基团的阳离子 Gemini, 用于苯乙烯的乳液聚合时, 所形成的 O/W 微胶乳粒子的大小可由 Gemini/单体比来控制。当联接基团为柔性的疏水烷基或亲水低聚氧乙烯时, 粒子大小明显依赖于联接链的长度; 若联接基团为刚性链 (如芳基), 则粒子大小不确定<sup>[24]</sup>。12- $s$ -12, 2Br<sup>-</sup> ( $s=2, 4, 6, 8, 10$  和 12), 25 °C,  $s=10$  时的乳液微粒最大, 半径为 15 nm; 而  $s=2$  时仅为 10 nm ( $[\text{Gemini}]/[\text{单体}] = 5$ )。胶乳粒子的形成和大小, 受液滴结构、曲率和表面活性剂形状的影响。一些非离子 Gemini 也是油在水中很好的乳化剂。

#### 3.3 抗菌性质及其他

多肽基 Gemini 可用于抗感染治疗, 促进药物进入原核生物或真核生物组织。阴离子 Gemini 具抗 HIV-1 的活性, 其分子中的疏水部分起到重要作用<sup>[13]</sup>。

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 有良好的钙皂分散力。阳离子型 Gemini 还可作为相对分子质量低的胶凝剂。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。

#### 4 结语

新一代表面活性剂 Gemini 的出现,为表面活性剂科学开辟了崭新的研究空间。但目前对 Gemini 的研究,仍有不尽人意之处。如:疏水基团为分枝结构的脂肪烃、芳环烃和含杂原子的 Gemini 需进一步研制;联接基团的位置对 Gemini 性能的影响尚不清楚; Gemini 相互间的协同效应还未见报道。应用性能仍以理论研究为主,而 Gemini 应该在工业和日常生活中发挥作用。一些与表面活性剂的基本性能和应用性能有关的物理化学参数如 HLB 值等,也未见用于 Gemini 体系。 Gemini 在非水溶剂中的性质有待探索等。总之,开发新型表面活性剂,并注重其应用性能的研究,是表面活性剂科学的一项重要组成部分。目前 Gemini 的研究工作在国际上“正沐浴在夏日的阳光下”<sup>[4]</sup>,愿本文能对我国表面活性剂事业和相关研究工作有所裨益。

参考文献:

[1] Bunton C A., et al. Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergent [J]. J. Org. Chem., 1971, 36 (16): 2346 - 2350.

[2] Zhu Y P., Masuyama A., et al. 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: 459 - 463.

[3] Rosen M J.. Gemini: a new generation of surfactants [J]. Chemtech., 1993, 30 - 33.

[4] Menger F M., Keiper J S.. Gemini surfactants [J]. Ange. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 1906 - 1920.

[5] 赵剑曦. 低聚表面活性剂—两亲分子表面活性剂的突破 [J]. 日用化学工业, 2000, 30 (2): 20 - 23.

[6] 范歆, 方云. 双亲油基—双亲水基型表面活性剂 [J]. 日用化学工业, 2000, 30 (3): 20 - 24.

[7] Song L D., Rosen M J.. Surface properties, micellization, and pre-micellar aggregation of gemini surfactants with rigid and flexible spacers [J]. Langmuir, 1996, 12: 1149 - 1153.

[8] Alami E., Beinert G., Marie P., et al. Alkanediyl -  $\alpha$ ,  $\omega$  - bis (dimethylammonium bromide) surfactants. 3. Behavior at the air-water interface [J]. Langmuir, 1993, 9: 1465 - 1467.

[9] Rosen M J., Liu L.. Surface active and pre-micellar aggregation of some novel diquaternary gemini surfactants [J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1996, 73 (7): 885 - 890.

[10] De S., Aswal V K., Goyal P S. et al. Characterization of new gemini

surfactant micelles with phosphate headgroups by SANS and fluorescence spectroscopy [J]. Chem. Phys. Lett., 1999, 303: 295 - 303.

[11] Sumida Y., Masuyama A., Oki T., et al. Pressure-area isotherms for double-chain amphiphiles bearing two hydroxyl groups derived from diepoxides [J]. Langmuir, 1996, 12: 3986 - 3990.

[12] van Zon A., et al. The synthesis and performance of anionic gemini surfactants [J]. Tenside Surf. Det., 1999, 36 (2): 84 - 86.

[13] Blanzat M., Perez E., Rico-Lattes I., et al. New cationic glycolipids. 1. Synthesis, characterization, and biological activity of double-chain and gemini cationic analogues of galactosylceramide (gal  $\beta$  1 cer) [J]. Langmuir, 1999, 15: 6163 - 6169.

[14] In M., Bec V.. Quaternary ammonium bromide surfactant oligomers in aqueous solution: self-association and microstructure [J]. Langmuir, 2000, 16: 141 - 148.

[15] Zhu Y P., Masuyama A., Kobata Y., et al. Double-chain surfactants with two carboxylate groups and their relation to similar double-chain compounds [J]. J. Colloid Interf. Sci., 1993, 158: 40 - 45.

[16] Duivenvoorde F L., et al. Synthesis and properties of di-n-dodecyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -alkyl disphosphate surfactants [J]. Langmuir, 1997, 13: 3737 - 3743.

[17] Masuyama A., Endo C., Takeda S-Y., et al. Ozone-cleavable gemini surfactants. Their surface-active properties, ozonolysis, and biodegradability [J]. Langmuir, 2000, 16: 368 - 373.

[18] Li Z X., Dong C C., Thomas R K.. Neutron reflectivity studies of the surface excess of gemini surfactants at the air-water interface [J]. Langmuir, 1999, 15: 4392 - 4396.

[19] Sumida Y., Oki T., Masuyama A., et al.  $\pi$ -A isotherms for triple-chain amphiphiles bearing two or three hydroxyl groups. Effect of the backbone structure on the adsorption behavior of the molecules on the surface [J]. Langmuir, 1998, 14: 7450 - 7455.

[20] Rosen M J., Gojino M., et al. Aberrant aggregation behavior in cationic gemini surfactants investigated by surface tension, interfacial tension, and fluorescence methods [J]. Langmuir, 1999, 15: 7340 - 7346.

[21] Chorro C., Chorro M., Dolladille O., et al. Adsorption of dimeric (gemini) surfactants at the aqueous solution/silica interface [J]. J. Colloid Interf. Sci., 1998, 199 (2): 169 - 176.

[22] Chorro M., Chorro C., et al. Adsorption Mechanism of conventional and dimeric cationic surfactants on silica surface: Effect of the state of the surface [J]. J. Colloid Interf. Sci., 1999, 210 (1): 134 - 143.

[23] Esumi K., Miyazaki M., Avai T., et al. Mixed micellar properties of a cationic gemini surfactant and a nonionic surfactant [J]. Colloids and Surfaces A, 1998, 135 (1 - 3): 117 - 122.

[24] Dreja M., et al. Cationic gemini surfactants with oligo (oxyethylene) spacer groups and their use in the polymerization of styrene in ternary microemulsion [J]. Langmuir, 1999, 15: 391 - 399.

## Interfact Properties and Applications of Gemini Surfactants

TANG Shi-Hua<sup>1</sup> HUANG Jian-Bin<sup>1\*</sup> LI Zi-Chen<sup>1</sup> WANG Chuan-Zhong<sup>1</sup> LI Meng<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Beijing Goldfish Technology Co., Ltd., Beijing 101149, China)

**Abstract:** The recent advances of phys-chemical properties in gemini surfactant systems, including adsorption, insoluble film, and synergism are reviewed. The interfacial properties of some typical gemini surfactants are also listed. This new kinds of surfactant has shown promising future in the applications of solubilization, emulsion polymerization, antibacterial action, and new material preparation.

**Key words:** gemini surfactants; interface adsorption; insoluble film; solubilization