

Gemini 表面活性剂与聚合物之间相互作用的 研究现状和展望

韩玉淳, 王毅琳*

中国科学院化学研究所, 胶体、界面与化学热力学实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: yilinwang@iccas.ac.cn

2016-03-24 收稿, 2016-04-19 修回, 2016-04-27 接受, 2016-08-01 网络版发表

国家自然科学基金(21025313, 21021003)资助

摘要 Gemini表面活性剂是由2个单头单链表面活性剂在头基处或靠近头基处由连接基团通过化学键连接而成的一类表面活性剂, 它具备许多优于传统单链表面活性剂的特征和性质, 它的高效性可大大降低表面活性剂的用量. 近年来, Gemini表面活性剂与聚合物之间相互作用的研究越来越得到研究者的关注. 本文将综述Gemini表面活性剂与聚合物之间的相互作用, 以期使研究者比较全面地认识此领域的研究进展. 主要内容包括阳离子Gemini表面活性剂 $\alpha, \omega-(C_mH_{2m+1}N^+(CH_3)_2)(CH_2)_s(Br^-)_2(m-s-m)$ 与聚电解质, 非离子聚合物, 以及疏水改性聚合物之间的相互作用; 其他结构Gemini表面活性剂与不同聚合物之间的相互作用. 最后对该领域发展方向进行了展望.

关键词 Gemini 表面活性剂, 聚合物, 相互作用, 自组装, 聚集体

Gemini表面活性剂是由2个单头单链表面活性剂在头基处或靠近头基处由连接基团通过化学键连接而成的一类表面活性剂. 最早的Gemini型表面活性剂结构是在1971年由Bunton等人^[1]报道并应用于胶束催化体系, 但是, 在1991年Menger等人^[2]最先把合成的此类结构表面活性剂称作Gemini表面活性剂. 自此, Gemini表面活性剂开始迅速发展起来并成为胶体与界面化学领域最受关注的一类表面活性剂. 发展新型Gemini表面活性剂并研究结构和性质关系一直是Gemini表面活性剂研究的一个重要内容, 目前已有的综述已经对Gemini表面活性剂的合成、结构、表/界面性质及在溶液中的聚集行为等进行了总结^[3-8].

Gemini表面活性剂具备许多优于传统单链表面活性剂的特征和性质, 例如, 显著降低的临界胶束浓度(CMC)、高的表面活性、多种聚集结构和更好的润

湿能力等. 因此, Gemini表面活性剂在许多方面已经表现出显著提高的功能, 显示出巨大的应用潜力. Gemini表面活性剂最重要的特点是具有很强的自组装能力, 在很低浓度下就能形成聚集体, 而传统单链表面活性剂需要较高浓度才能形成聚集体. Gemini表面活性剂的高效性会大大降低表面活性剂的实际用量, 从而降低成本和可能造成的环境污染.

表面活性剂/聚合物复配物经常会获得比单一组分提高的性质和功能, 因此被广泛应用于洗涤剂、化妆品、涂料、食物、医药、生物、纺织、感光材料、采矿以及采油等行业中^[9-11]. 深入认识表面活性剂与聚合物的作用规律和机理是建立更高效表面活性剂/聚合物复配体系的重要前提和基础. 表面活性剂与聚合物之间的相互作用已经被广泛研究^[12,13]. Gemini表面活性剂由于自身具备许多优良的特征和性质, 其与聚合物之间相互作用的研究也引起了很多研究

引用格式: 韩玉淳, 王毅琳. Gemini 表面活性剂与聚合物之间相互作用的研究现状和展望. 科学通报, 2017, 62: 498-507

Han Y C, Wang Y L. Research status and prospect of Gemini surfactant/polymer interactions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 498-507, doi: 10.1360/N972016-00383

者的关注. 基于本课题组在这方面的研究工作, 也概述其他课题组的工作, 本文介绍了Gemini表面活性剂与聚合物之间相互作用的研究进展. 主要包括以下3部分内容: (1) 阳离子Gemini表面活性剂 α,ω -($C_mH_{2m+1}N^+(CH_3)_2(CH_2)_s(Br^-)_2$ (简称 m - s - m)与不同聚合物之间的相互作用; (2) 其他结构Gemini表面活性剂与聚合物之间的相互作用; (3) 结论与展望.

1 阳离子Gemini表面活性剂 m - s - m 与不同聚合物之间的相互作用

阳离子Gemini表面活性剂 m - s - m 是最常见的, 也是研究最多的Gemini表面活性剂, 其与不同聚合物(包括带电聚电解质、非离子聚合物、以及疏水改性聚合物)之间的相互作用被广泛研究. 因此首先介绍这类Gemini表面活性剂与不同聚合物之间相互作用的研究进展.

1.1 与聚电解质之间的相互作用

阳离子Gemini表面活性剂 m - s - m 与带相反电荷的聚电解质会产生强的静电吸引作用, 会产生丰富的聚集行为, 因此二者的复配体系备受关注. 所涉及的聚电解质包括改性的纤维素类和壳聚糖类聚合物、阴离子聚电解质以及嵌段共聚物等, 例如, 聚丙烯酸钠(NaPAA), 聚苯乙烯磺酸钠(PSS), 以及某些阴离子嵌段共聚物等.

本课题组^[14]最早关注了阳离子Gemini表面活性剂12-6-12与羧甲基纤维素钠(NaCMC)之间的相互作用, 并研究了NaBr对二者相互作用的影响. 结果表明, NaBr的加入几乎不影响12-6-12/NaCMC混合体系的临界聚集浓度值. 盐的加入有增强和屏蔽两个相反的贡献, 盐增强效应来自于盐的加入会屏蔽表面活性剂头基之间的静电排斥, 从而促进胶束变大, 胶束变大将具有更高的电荷密度, 与带相反电荷的聚电解质有更强的相互作用; 盐屏蔽效应来自于盐的加入会降低表面活性剂与聚合物之间的静电吸引作用. 如果盐增强与盐屏蔽效应互相抵消, 就会导致盐没有显著影响. Kamil课题组^[15]研究了Gemini表面活性剂16- s -16($s=5, 6$)与NaCMC之间的相互作用, 表明静电和疏水作用占主导. 具有更短连接基团长度的Gemini表面活性剂要比具有更长连接基团长度的Gemini表面活性剂与NaCMC的作用强. 当加入的表面活性剂超过一定浓度以后, 混合体系黏度增加, 作

者认为体系黏度主要来自表面活性剂胶束与NaCMC聚合物链之间的物理交联作用. Kamil课题组^[16]也研究了Gemini表面活性剂16- s -16($s=5, 6$)与羟丙基甲基纤维素(HPMC)之间的相互作用. 发现聚合物的亲水亲油平衡值决定了它们与表面活性剂的相互作用, 体系形成聚合物/表面活性剂混合胶束. 聚合物与表面活性剂的临界聚集浓度(CAC)远低于单独表面活性剂的临界胶束浓度(CMC), 证明表面活性剂与聚合物有很强的缔合能力. 随着表面活性剂浓度增加, 体系黏度明显增加, 这是由于表面活性剂胶束与聚合物之间的交连所导致的. Jiang等人^[17]利用表面张力研究了12- s -12($s=2, 6, 12$)与羧甲基壳聚糖(CMCH)在表面的共吸附行为, 发现二者在表面形成高表面活性的复合物, 组合表面张力数据和吉布斯方程, 可以推测混合溶液的表面层是一个厚的吸附层, 在最外层下还包括亚吸附层. 具有不同连接基团长度的Gemini表面活性剂在表面层采取了不同的构象, 对12-2-12, 12-6-12和12-12-12 3个Gemini表面活性剂, 连接基团分别采取了伸展, 轻微弯曲和倒U型构象. 盐(NaBr)对混合溶液吸附行为的影响也被研究, 12- s -12的连接基团长度影响了混合体系对盐响应性, 总的盐效应是盐增强与盐屏蔽两种作用竞争的结果.

Pi等人^[18]研究了Gemini表面活性剂12-6-12与聚丙烯酸钠(NaPAA)复配体系的相行为. 与传统单链表面活性剂相比, 12-6-12可以与NaPAA形成更大的凝胶相区间, 并且形成的凝胶更黏稠, 凝胶具有交联网络结构. 元素分析表明凝胶相中NaPAA很容易替换表面活性剂胶束中的抗衡离子, 并释放自身的抗衡离子. 通过电子显微镜观察到了凝胶相为球型聚集. NaBr的加入会降低凝胶相区间并导致乳液相出现. Pi等人^[19]还进一步表征了12- s -12($s=3, 4, 6$)与NaPAA复配体系的微观结构和溶液状态随表面活性剂浓度增加的变化规律. 发现在固定聚合物浓度下, 随着表面活性剂浓度增加, 混合体系依次出现类胶束结构, 可溶表面活性剂/聚电解质复配物, 沉淀区间, 以及沉淀重新溶解区间. 通过荧光和电导可以获得基本一致的CAC值, 数值是低于CMC 2个数量级. 连接基团长度会影响Gemini表面活性剂与聚电解质之间的相互作用强度, 作用强度会随着连接基团长度降低而提高. Pi等人^[20]还研究了NaBr, NaCl, KCl对12-6-12与NaPAA相互作用的影响. 结果表明, 低浓度的NaBr增强了表面活性剂与聚电解质类胶束结构

的形成,具有更小的CAC值;高浓度的NaBr屏蔽了表面活性剂与聚电解质之间的静电作用,导致更大的CAC值.在高表面活性剂浓度下形成类胶束结构以后,NaBr的加入有利于形成更大的聚集体.与NaBr相比,NaCl和KCl的加入会导致更小的CAC值,然而,CAC值不是很明显受阳离子类型的影响.Vasilieva等人^[21]研究了弱阴离子聚电解质聚丙烯酸(PAA)与带相反电荷的Gemini表面活性剂16-6-16以及羟乙基化的16-6-16(OH)的复配体系,铵基头基被羟乙基化会提高聚集能力和功能活性,羟乙基化的单链表面活性剂已经被很好地研究,但是对羟乙基化的Gemini表面活性剂研究较少.结果表明,Gemini表面活性剂本身都具有很高的聚集能力,在微摩尔浓度区间就能形成胶束.表面活性剂/聚合物复配体系随浓度变化只有一个转变点.16-6-16与PAA复配体系的临界聚集浓度要高于16-6-16(OH)与PAA复配体系的.静电作用在Gemini表面活性剂与聚电解质的相互作用中占主导,随着表面活性剂浓度增加,Zeta电势从-20变到+60 mV,Zeta电势为零的点与浊度值最大的点基本吻合.当体系由聚电解质过量转变到表面活性剂过量以后,聚集体的尺寸显著降低.Gemini表面活性剂头基的改变对混合聚集体影响较小,可能是由于表面活性剂与聚合物的复配主要是受到表面活性剂疏水性以及聚电解质离子化度的影响.本课题组^[22]也关注了12-6-12与2个阴离子聚电解质:聚苯乙烯磺酸钠(NaPSS)以及聚丙烯酸钠(NaPAA)之间的相互作用,以对比表面活性剂与刚性聚合物和柔性聚合物作用的区别,单链表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)也被选择作为对比.结果证明,Gemini表面活性剂与聚电解质的作用要比单链表面活性剂的作用强,Gemini表面活性剂在很低的浓度即能够与PSS和PAA发生相互作用.另外,刚性聚合物PSS与表面活性剂的作用受分子量影响,而柔性聚合物PAA与表面活性剂的作用不受分子量影响,Gemini表面活性剂对这个影响表现更为明显.

阳离子Gemini表面活性剂*m-s-m*与阴离子嵌段共聚物的相互作用也被关注.Burrows等人^[23]研究了一种阴离子共轭聚电解质聚{1,4-亚苯基-[9,9-双(4-苯氧基-丁基磺酸)2,7-取代苝]}(PBS-PFP)和阳离子Gemini表面活性剂12-*s*-12(*s*=2, 3, 5, 6, 10, 12)的复配体系,并比较了Gemini表面活性剂连接基团长度与聚合物

电荷间距关系对表面活性剂与聚电解质相互作用以及荧光性质的影响.PBS-PFP自身会形成聚集体,当加入Gemini表面活性剂后,会破坏PBS-PFP自身形成的聚集体,破坏程度与连接基团长度有关.荧光实验结果表明,表面活性剂浓度影响有3个作用区间,在低表面活性剂浓度($<2 \times 10^{-6}$ mol/L),荧光发生猝灭,尤其是具有最短连接基团12-2-12影响最明显;在中等表面活性剂浓度($\sim 2 \times 10^{-6} \sim 10^{-3}$ mol/L),荧光强度基本是不变的,具有最长连接基团的12-12-12显示出最强的荧光;在高于表面活性剂临界胶束浓度($\sim 10^{-3}$ mol/L),所有表面活性剂都导致荧光发射强度增加,具有中等长度连接基团的12-5-12和12-6-12导致荧光增加最大,此时连接基团长度与聚合物单体单元之间的距离最匹配.对于具有最短连接基团的12-2-12,静电作用占据主导地位,对于具有最长连接基团的12-12-12,疏水相互作用是主要驱动力,对于具有中等连接基团长度的12-5-12和12-6-12,表面活性剂的连接基团长度与聚电解质上相邻单体之间电荷间距比较匹配,此时静电作用和疏水相互作用的贡献相当并达到最佳平衡,作者认为这是导致12-5-12和12-6-12能够引起PBS-PFP荧光增加最大的原因.Kang等人^[24]也研究了12-6-12与带相反电荷的*N,N*-二甲基丙烯乙基胺和丙烯酸的嵌段共聚物(PDMA₇₁-*b*-PAA₅₉)之间的相互作用,随着表面活性剂的逐渐加入,首先是表面活性剂在延展的PAA嵌段链上形成单聚体,然后形成具有较大水解动力学直径(D_h)的表面活性剂/共聚物聚集体,最后形成具有较小 D_h 的稳定复合物.在这个转变过程中,溶液经历了一个从强静电吸引作用到静电中和,再到静电中和以后的强电荷排斥作用,同时,亲水的PDMA嵌段和表面活性剂疏水链之间的疏水作用也在相互作用过程中扮演着重要的角色.因此,静电吸引/排斥作用,疏水作用和PDMA嵌段的亲水性共同导致了聚合物/表面活性剂在水溶液中的不同结构.近年来,本课题组^[25,26]关注了一种新型的聚乙二醇和聚谷氨酸钠的双亲水嵌段共聚物(PEG-PGlu)与Gemini表面活性剂12-*s*-12(*s*=3, 6, 12)以及DTAB的缔合行为.研究发现,借助较强的静电吸引作用和疏水作用,共聚物PEG-PGlu与表面活性剂可以自发形成各种稳定的纳米聚集体,包括胶束、棒状胶束、囊泡和纳米片.12-*s*-12(*s*=3, 6, 12)与PEG₁₁₃-PGlu₁₀₀形成了更为有序的纳米片状聚集体.连接基团长度对聚集

体尺寸和形貌有明显影响. 与DTAB相比, 12-*s*-12在相对较低的浓度下即能与共聚物开始形成聚集体和达到电中性点, 这与Gemini表面活性剂本身具有更强的自聚集能力有关.

综合以上分析, 阳离子Gemini表面活性剂*m-s-m*与带相反电荷的聚电解质之间存在比较强的静电作用, 但是除了占据主导地位的静电作用, 疏水作用以及聚电解质自身的亲疏水性也在表面活性剂/聚电解质复配物的形成中起重要作用. 聚合物与表面活性剂的CAC远低于单独表面活性剂的CMC, 证明表面活性剂与聚合物有很强的缔合能力. 随着表面活性剂浓度增加, 混合体系会依次出现不同的聚集结构. 盐对Gemini表面活性剂/聚电解质相互作用有增强和屏蔽两个相反的贡献, 盐增强效应来自于盐的加入会屏蔽表面活性剂头基之间的静电排斥, 从而促进胶束变大, 变大的胶束具有更高的电荷密度, 导致与带相反电荷的聚电解质有更强的相互作用; 盐屏蔽效应来自于盐的加入会降低表面活性剂与聚合物之间的静电吸引作用.

1.2 与非离子聚合物之间的相互作用

阳离子Gemini表面活性剂*m-s-m*与非离子聚合物之间的相互作用也被一些研究者关注, 所涉及的非离子聚合物主要包括环氧乙烷(EO)和苯醚(PO)的嵌段共聚物, 以及其他一些非离子聚合物聚乙烯醇(PVA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP).

Li等人最早^[27]关注了环氧乙烷和苯醚的三嵌段共聚物(PEO-PPO-PEO)与Gemini表面活性剂的相互作用. 利用等温滴定微量热和动态光散射表征了2个三嵌段共聚物EO₁₇PO₅₆EO₁₇(P103)和EO₁₃₂PO₅₆EO₁₃₂(F108)与Gemini表面活性剂*m-s-m*(*m*=8, 10, 12, 18; *s*=3, 6, 12, 16)的相互作用. 量热结果表明, F108与Gemini表面活性剂的相互作用呈现一个宽的吸热峰, 而P103与Gemini表面活性剂的相互作用呈现2个吸热峰. 作者推测原因是Gemini表面活性剂只是与F108的单体作用而与P103的单体和胶束都有作用. Gemini表面活性剂与聚合物结合的临界聚集浓度值很低, 表明结合能力很强. 与量热结果对应, 光散射结果证明很低浓度的Gemini表面活性剂即能诱导共聚物的单体(F108)或胶束(P103)聚集, 并且随着表面活性剂浓度增加会在聚合物链上形成更多聚集体. Bakshi等人^[28]也研究了Gemini表面活性剂*m-2-m*(*m*=12, 14, 16)与三

嵌段共聚物PEO-PPO-PEO的混合聚集行为, 实验结果表明表面活性剂与聚合物可以形成混合胶束, 但二者的相互作用参数为正值, 是对抗性缔合, 由于混合胶束中三嵌段共聚物组分的含量大, 导致Gemini表面活性剂组分疏水性降低, 具有更高亲水性的共聚物对此影响更大. Gemini表面活性剂的疏水性与对抗作用的关系还不十分清楚, 但是发现12-2-12/共聚物复配体系的对抗作用要大于14-2-14或者16-2-16与共聚物复配体系的对抗作用. Hu等人^[29]研究了阳离子Gemini表面活性剂与基于聚环氧乙烷和聚氧化乙烯的树状嵌段共聚物(PPP)之间的缔合行为. 研究发现, 随着14-4-14浓度增加, 临界聚集浓度增加, PPP的浊点也增加, 表明14-4-14增加了聚合物PPP的溶解性. 透射电子显微镜和光散射结果表明14-4-14与PPP形成了100 nm左右的球形聚集体. 本课题组^[30]最近也研究了Gemini表面活性剂12-6-12与EO₉₇PO₆₉-EO₉₇(F127)和EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123)复配体系的聚集行为, 发现12-6-12在降低共聚物CMT的能力上比单链表面活性剂强. 随着12-6-12浓度增加, 2个共聚物的CMT都降低, 1 mmol/L的12-6-12可以将为1.00%(质量百分数)的F127的CMT从24.7℃降到22.6℃, 而将1.00 wt%的P123的CMT从17.4℃降到16.9℃, 因此12-6-12对F127的CMT降低稍大. F127比P123有更多的EO单元, 12-6-12与EO单元有更强的作用, 因此12-6-12对F127影响更大.

Qiu等人^[31]研究了12-2-12与一种非离子聚合物PVA的复配体系, 发现体系呈现出明显的增黏现象, 黏度依赖于表面活性剂的离子化度, 在非离子聚合物/表面活性剂体系中的聚合物浓度和表面活性剂的浓度. 文中给出了一个理论公式表示溶液黏度与表面活性剂离子化度的关系, 与实验数据吻合得很好. Ali等人^[32]研究了16-6-16, 14-6-14以及单链表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)与中性聚合物PVP之间的相互作用. 结果表明Gemini表面活性剂与PVP的作用要强于单链表面活性剂与PVP的作用. 更疏水的表面活性剂与聚合物的作用更强. 随着Gemini表面活性剂浓度增加, 聚合物/表面活性剂复合物的尺寸也会增加, 对于14-6-14, 尺寸达到最大值以后开始降低, 而对于16-6-16, 聚合物尺寸一直增加, 没有最大值出现.

可见, 阳离子Gemini表面活性剂*m-s-m*与非离子聚合物之间也存在比较强的相互作用, 这种相互作

用主要来自于Gemini表面活性剂的疏水基团与非离子聚合物上的非极性基团之间的疏水作用,另外阳离子Gemini表面活性剂与非离子聚合物上极性基团的离子-偶极作用也将起作用.二者复配体系的聚集特征和溶液特征会随着Gemini表面活性剂浓度的增加而改变. Gemini表面活性剂表现出比普通单链表面活性剂更强的与非离子聚合物作用的能力.某些体系会出现明显增黏的效果.

1.3 与疏水改性聚合物之间的相互作用

疏水改性聚合物也是一类非常重要的聚合物,由于自身含有亲水基团和疏水基团,疏水改性聚合物可以像表面活性剂一样形成“类胶束”聚集体.阳离子Gemini表面活性剂 $m-s-m$ 与疏水改性聚合物之间相互作用的研究相对较少.

Kästner和Zana^[33]对比研究了羟丙基胍胶(HPG)和疏水改性胍胶(HMHPG)与阳离子单链表面活性剂DTAB,不同连接基团长度的阳离子Gemini表面活性剂12- s -12($2 \leq s \leq 20$)以及阳离子三聚表面活性剂12-3-12-3-12和12-6-12-6-12的相互作用.结果表明,所研究的这些表面活性剂与HPG的作用很弱,而与HMHPG的作用比较强,并且相互作用强度随表面活性剂寡聚度的增加而增强.固定聚合物浓度,随着表面活性剂浓度增加,复配体系经历3个作用区间,依次是可溶的聚合物/表面活性剂混合聚集体、聚合物/表面活性剂沉淀区和沉淀重新溶解区.

Gemini表面活性剂与聚丙烯酰胺以及改性聚丙烯酰胺相互作用的研究已经被报道. Bai等人^[34]对比了Gemini表面活性剂(12-3-12和12-6-12)和单链表面活性剂DTAB与几种改性的聚丙烯酰胺(含有疏水改性侧链或者丙烯酸基团)的相互作用.结果表明,聚合物与Gemini表面活性剂的作用要比单链表面活性剂强,并且作用强度与Gemini表面活性剂连接基团的长度有关,聚合物与12-3-12的作用强度大于其与12-6-12的作用强度.在疏水改性聚丙烯酰胺上引入丙烯酸基团会增强聚合物与Gemini表面活性剂的相互作用.本课题组^[35]进一步深入研究了Gemini表面活性剂12- s -12($s=3, 6$ 和12)与疏水改性聚丙烯酰胺(HMPAM)以及未改性聚丙烯酰胺(PAM)的相互作用.结果表明,12- s -12不仅与HMPAM有强的相互作用,与PAM也有作用.12- s -12的加入会破坏HMPAM自身形成的疏水聚集体并形成混合胶束.具有更长连接

基团的12-12-12与HMPAM的作用强度要弱,这是由于过长的连接基团会降低表面活性剂头基与聚合物亲水基团之间的吸引作用.本课题组^[36]还在一个研究中发现12-6-12与10%水解的聚丙烯酰胺(PAM)可以形成液液相分离,并且液液相分离发生在非常低的12-6-12浓度,存在于一个很广的表面活性剂浓度范围.

与未改性聚合物相比,疏水改性聚合物与阳离子Gemini表面活性剂 $m-s-m$ 的作用更强. Gemini表面活性剂的加入会破坏疏水改性聚合物自身形成的疏水聚集体并与之形成混合胶束. Gemini表面活性剂的连接基团长度对相互作用强度有影响,过长的连接基团会降低表面活性剂头基与聚合物亲水基团之间的吸引作用.随着表面活性剂浓度增加,复配体系会经历不同的聚集转变形式.

2 其他结构Gemini表面活性剂与聚合物之间的相互作用

除了最常见的阳离子Gemini表面活性剂 $m-s-m$,也有研究者关注了其他结构的阳离子Gemini表面活性剂以及一些阴离子Gemini表面活性剂与聚合物复配体系的相行为.

Verrall课题组^[37]研究了一种连接基团含有EO基团的Gemini表面活性剂12-EO $_x$ -12($x=0\sim3$)与聚合物P103和F108之间的相互作用.结果与上面提到的 $m-s-m$ 与聚合物相互作用的结果很类似,说明EO基团的引入对表面活性剂与聚合物的作用方式影响不大.增加连接基团上EO个数会降低表面活性剂与聚合物作用的吸热焓变,将与具有更短PEO嵌段长度的P103有更强的相互作用. Muzzalupo等人^[38]也研究了特殊结构Gemini表面活性剂(头基为季铵盐的 $m-s-m$,头基上引入磺酸根和精氨酸的 $m-s-m$)与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)以及疏水改性共聚物HM-pullulan的相互作用.结果表明,阳离子表面活性剂不与PVP作用,而其他表面活性剂与PVP有很强的相互作用,作者认为表面活性剂与PVP的结合主要是带电头基与吡咯烷酮部分的离子-偶极作用,当阳离子表面活性剂的头基朝向处于两性离子形式的PVP正电荷基团时,离子-偶极作用会大大减弱.所研究的表面活性剂都能与HM-pullulan相互作用,这是由于表面活性剂可与聚合物主链上的疏水烷基链相互作用. Chen等人^[39]研究了连接基团用双键相连的阳离子

Gemini表面活性剂18-CH=CH-18与疏水改性HMPAM复配体系的动态流变和稳态剪切黏度。在KCl存在下,表面活性剂溶液呈现典型的麦克斯韦流体,表明溶液中形成了缠绕的蠕虫状胶束(WLMs)的暂态网络结构。低分子量HMPAM的加入大大提高了WLMs的黏弹性,形成了自组装的网络结构。WLMs/HMPAM体系显示出高的平台模量和零剪切黏度。WLMs/HMPAM体系也显示出比单独WLMs更好的抗温度和抗剪切能力,能够保持对碳氢化合物完整的响应性,当接触碳氢化合物时,黏弹体系转化成低黏度的牛顿流体。经过评价,WLMs/HMPAM体系具有作为清洁压裂液使用的应用前景。

韩利娟等人^[40]研究了阴离子Gemini表面活性剂双十四酸乙二酯双磺酸盐(DMES-14)与HAPAM的混合体系。结果表明,聚合物HAPAM在溶液中能够通过自组装形成疏水微区,当加入DMES-14时,HAPAM能够与表面活性剂形成混合胶束。在聚合物浓度一定时,稳态芘荧光的 I_1/I_3 值随表面活性剂浓度(C_S)的增大急速下降,当表面活性剂浓度达到30 mg/L时, I_1/I_3 值趋于恒定。当表面活性剂浓度一定时,聚合物/表面活性剂二元体系中聚集体的聚集数随HAPAM浓度的增大出现先下降再增加的过程。一定量的Gemini表面活性剂对HAPAM分子间缔合起促进作用,过量的Gemini表面活性剂对HAPAM分子间的缔合起抑制作用,使HAPAM的表观重均分子量($M_{w,a}$)、均方根回转半径($\langle R_g \rangle$)和流体力学半径($\langle R_h \rangle$)随表面活性剂浓度增加先增大后减小,而HAPAM的 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 比值则随表面活性剂浓度增大出现一定程度的上升,表明HAPAM分子链段变得相对舒展。Guo等人^[41]又进一步研究了Gemini表面活性剂DMES-14与非离子表面活性剂辛基苯基聚氧乙烯醚(TX-100)的混合表面活性剂体系与HAPAM复配体系的溶液性质。所研究的Gemini表面活性剂的临界胶束浓度都小于100 mg/L,并且能够使油水界面张力值达到超低。通过比较获得了最佳的聚合物/表面活性剂复配体系配方,此配方具有很好的储层配伍性,在非常低的浓度下即可使不同原油/水达到超低界面张力。TX-100能够拓宽溶液高黏度区间,HAPAM能够稳定油水乳液。评价了此聚合物/表面活性剂复配体系在不同温度、矿化度、剪切条件、陈化时间、吸附和色谱分离等条件下的稳定性,该体系被证明能够在这些条件下保持高黏度和超低界面张力,因此有望

在实际油田提高石油采收率方面得以应用。Mei课题组^[42]研究了磺酸盐型Gemini表面活性剂SGS和羧酸盐型Gemini表面活性剂CGS与PAM之间的相互作用,结果表明,SGS与PAM的作用强度要大于CGS与PAM的作用强度,这与SGS可以形成更紧密结构的聚集体有关。随着表面活性剂疏水性的增加,聚集焓(ΔH_{agg})变得更加放热,而聚集熵(ΔS_{agg})也降低,SGS与PAM之间的相互作用是焓驱动的。本课题组^[43]利用多种方法研究了阴离子磺酸盐型Gemini表面活性剂12-3-12(SO_3)₂与PEO-PPO-PEO三嵌段共聚物F127和P123在pH 9.0条件下的相互作用。结果表明,随着12-3-12(SO_3)₂浓度增大,聚合物的CMT降低。与传统单链表面活性剂相比,12-3-12(SO_3)₂具有更强的降低共聚物CMT的能力。原因主要在于12-3-12(SO_3)₂具有的强自聚集能力和很低的临界胶束浓度。此外,在低于聚合物的CMT时,12-3-12(SO_3)₂与游离的聚合物分子可以形成聚合物/表面活性剂胶束聚集体;在高于聚合物的CMT时,12-3-12(SO_3)₂的加入首先与游离的聚合物分子和聚合物胶束的混合物或聚合物胶束形成聚合物/12-3-12(SO_3)₂混合胶束,然后随着12-3-12(SO_3)₂浓度的增大,混合胶束逐步解离为小的聚集体,但是,即使在很高的12-3-12(SO_3)₂浓度时,混合胶束也未完全解离。

综合以上文献,随着一些新型结构的Gemini表面活性剂被发展,它们与聚合物之间的相互作用也被关注,尤其是一些阴离子型的Gemini表面活性剂具有提高石油采收率的应用前景而备受关注。

3 结论与展望

Gemini表面活性剂在与聚合物相互作用中显示出明显优于传统单链表面活性剂的性质和功能,因为它具有2个带电头基和2条疏水链,可以与聚合物产生更强的静电作用和疏水作用,因此具备更强的调控聚合物性质的能力。Gemini表面活性剂自身具有很强的自组装能力,因此很少量的Gemini表面活性剂就能够达到需要较多量单链表面活性剂才能达到的效果,许多研究表明,Gemini表面活性剂与聚合物的临界聚集浓度要比单链表面活性剂聚合物的临界聚集浓度低1个数量级^[16,22,32-34]。例如,本课题组^[22]的一个研究表明DTAB与NaPSS-1和NaPAA-1的临界聚集浓度分别为0.13和0.39 mmol/L,而12-6-12与NaPSS-1和NaPAA-1的临界聚集浓度分别为0.016和

0.025 mmol/L. 这个高效性的特点使Gemini表面活性剂在许多实际应用领域具有应用前景. Gemini表面活性剂分子结构中最具特色的是它的连接基团(spacer), 因此在上述总结的很多体系中研究者也关注了连接基团对Gemini表面活性剂与聚合物相互作用的影响. 通常, 相互作用强度会随着连接基团长度增加而降低, 这是由于连接基团增长会降低表面活性剂头基与聚合物亲水基团之间的吸引作用^[19,34,35]. 本课题组^[26]在研究12-*s*-12(*s*=3, 6, 和12)与双亲水嵌段共聚物PEG-PGlu的缔合行为中发现, 连接基团长度对所形成的聚集体尺寸和形貌有明显影响. Gemini表面活性剂还有一个很大的特点是自身会形成多样化的聚集结构, 这在它与聚合物混合体系中也有体现. 例如, 在上面提到的表面活性剂与双亲水嵌段共聚物PEG-PGlu的缔合体系中, PEG-PGlu与DTAB只能形成常见的胶束和囊泡结构, 而与12-*s*-12(*s*=3, 6, 12)形成了更为有序的圆形或六角形纳米片状聚集体^[25,26]. 本课题组^[36]还在12-6-12与10%水解的PAM形成的液液相分离体系中观察到了海绵状的交联网络结构, 12-6-12自身强的聚集能力在形成网络结构中起到了重要作用. 对于Gemini表面活性剂与聚合物复配体系的聚集结构的研究相对较少, 还需要开展更多的研究工作.

尽管近年来对Gemini表面活性剂与聚合物的研究已经取得了一些研究进展, 获得了很多规律性的认识, 但是随着Gemini表面活性剂结构的不断创新和发展, 新型Gemini表面活性剂与聚合物的相互作用规律仍需进行系统地研究. 近年来, 为进一步提高表面活性剂的高效性, 一种介于Gemini表面活性剂

与高分子表面活性剂之间的寡聚表面活性剂被发展起来, 本课题组在此方面做了很多工作, 近期发表的一篇综述很好地总结了寡聚表面活性剂的研究进展^[44]. 寡聚表面活性剂比Gemini表面活性剂具有更多的亲水头基和疏水烷基链, 具有更为复杂多样的分子构型. 从目前已有的报道可以看出, 寡聚表面活性剂具有更低的临界胶束浓度和更强的聚集能力, 尤其是某些寡聚表面活性剂在极低浓度下(仅几十微摩)就可以通过分子间强的疏水缔合作用形成大聚集体, 大大提高了表面活性剂的使用效率. 目前对于寡聚表面活性剂与聚合物之间相互作用的研究非常少. 无论是Gemini表面活性剂还是寡聚表面活性剂, 限制它们大规模应用的一个主要原因就是合成这些表面活性剂的成本比较高. 为了解决这个问题, 本课题组近年来开展了利用非共价键构筑Gemini和寡聚表面活性剂的研究. 通过混合传统单链表面活性剂与特殊结构的有机酸或盐, 已经成功构筑了许多类Gemini和寡聚表面活性剂, 这些体系表现出与共价键合成的Gemini和寡聚表面活性剂相似的显著降低的临界聚集浓度和多种聚集转变形式. 我们近期发表的一篇综述文章很好地总结了这方面的研究进展^[45]. 这些构筑的类Gemini表面活性剂和寡聚表面活性剂与聚合物之间的相互作用鲜有报道.

随着对Gemini表面活性剂与聚合物相互作用规律的认识和理解的不断深入, 人们将会不断优化Gemini表面活性剂与聚合物复配体系的性质和功能, 从而为实现Gemini表面活性剂的大规模实际应用奠定基础.

参考文献

- Bunton C A, Robinson L, Schaak J, et al. Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergent. *J Org Chem*, 1971, 36: 2346–2350
- Menger F M, Littau C A. Gemini surfactants: Synthesis and properties. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 1451–1452
- Rosen M J, Tracy D J. Gemini surfactants. *J Surfact Deterg*, 1998, 1: 547–554
- Menger F M, Keiper J S. Gemini surfactants. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1906–1920
- Hait S K, Moulik S P. Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules. *Curr Sci India*, 2002, 82: 1101–1111
- Menger F M, Shi L, Rizvi S A A. Self-assembling systems: Mining a rich vein. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 34: 241–246
- Han Y C, Wang Y L. Aggregation behavior of Gemini surfactants and their interaction with macromolecules in aqueous solution. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 1939–1956
- Fan Y X, Han Y C, Wang Y L. Effects of molecular structures on aggregation behavior of Gemini surfactants in aqueous solutions (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2016, 32: 214–226 [范雅珣, 韩玉淳, 王毅琳. Gemini 表面活性剂分子结构对其水溶液中聚集行为的影响. *物理化学学报*, 2016, 32: 214–226]
- Hansson P, Lindman B. Surfactant-polymer interactions. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 1996, 1: 604–613

- 10 Goddard E D. Polymer/surfactant interaction: Interfacial aspects. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 256: 228–235
- 11 Goddard E D, Ananthapadmanabhan K P. *Applications of Polymer-surfactant Systems*. New York: Marcel Dekker, 1998
- 12 Griffiths P C, Paul A, Hirst N. Electrophoretic NMR studies of polymer and surfactant systems. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 134–145
- 13 Tam K C, Wyn-Jones E. Insights on polymer surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 693–709
- 14 Wang X Y, Wang J B, Wang Y L, et al. Salt effect on the complex formation between cationic Gemini surfactant and anionic polyelectrolyte in aqueous solution. *Langmuir*, 2004, 20: 9014–9018
- 15 Sardar N, Kamil M, Kabir-ud-Din. Solution behavior of anionic polymer sodium carboxymethylcellulose (NaCMC) in presence of cationic Gemini/conventional surfactants. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2012, 415: 413–420
- 16 Sardar N, Kamil M, Kabir-ud-Din. Interaction between nonionic polymer hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) and cationic Gemini/conventional surfactants. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 1227–1235
- 17 Jiang R, Sun Q Q, Fan Y, et al. Adsorption of oppositely charged polyelectrolyte/Gemini surfactant mixtures at the air/water interface and the effects of nabr: A surface tension study. *Colloid Polym Sci*, 2014, 292: 1501–1510
- 18 Pi Y Y, Shang Y Z, Peng C J, et al. Phase behavior of Gemini surfactant hexylene-1,6-bis(dodecyldimethylammonium bromide) and polyelectrolyte NaPAA. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 299: 410–415
- 19 Pi Y Y, Shang Y Z, Peng C J, et al. Interactions between Gemini surfactant alkanediyl-, ω -bis(dodecyldimethylammonium bromide) and polyelectrolyte NaPAA. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 301: 631–636
- 20 Pi Y Y, Shang Y Z, Liu H L, et al. Salt effect on the interactions between Gemini surfactant and oppositely charged polyelectrolyte in aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 306: 405–410
- 21 Vasilieva E, Ibragimova A, Lukashenko S, et al. Mixed self-assembly of polyacrylic acid and oppositely charged Gemini surfactants differing in the structure of head group. *Fluid Phase Equilib*, 2014, 376: 172–180
- 22 Wang H, Wang Y L. Studies on interaction of poly (sodium acrylate) and poly (sodium styrenesulfonate) with cationic surfactants: Effects of polyelectrolyte molar mass, chain flexibility, and surfactant architecture. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 10409–10416
- 23 Burrows H D, Tapia M J, Silva C L, et al. Interplay of electrostatic and hydrophobic effects with binding of cationic Gemini surfactants and a conjugated polyanion: Experimental and molecular modeling studies. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4401–4410
- 24 Kang H M, Peng B L, Liang Y Y, et al. Study of the interaction between a diblock polyelectrolyte PDMA-*b*-PAA and a Gemini surfactant 12-6-12 in basic media. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 333: 135–140
- 25 Han Y C, Xia L, Zhu L Y, et al. Association behaviors of dodecyltrimethylammonium bromide with double hydrophilic block *co*-polymer poly(ethylene glycol)-block-poly(glutamate sodium). *Langmuir*, 2012, 28: 15134–15140
- 26 Han Y C, Wang W T, Tang Y Q, et al. Coassembly of poly(ethylene glycol)-block-poly(glutamate sodium) and Gemini surfactants with different spacer lengths. *Langmuir*, 2013, 29: 9316–9323
- 27 Li X F, Wettig S D, Verrall R E. Isothermal titration calorimetry and dynamic light scattering studies of interactions between Gemini surfactants of different structure and pluronic block copolymers. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 282: 466–477
- 28 Bakshi M S, Singh J, Kaur G. Antagonistic mixing behavior of cationic Gemini surfactants and triblock polymers in mixed micelles. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 285: 403–412
- 29 Hu C C, Yang H, Li R Q, et al. Aggregation behavior of amphiphilic dendritic block copolymer with butanediyl- α,ω -bis(tetradecyldimethylammonium bromide) in aqueous solution. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 4221–4226
- 30 Wang R J, Tang Y Q, Wang Y L. Effects of cationic ammonium Gemini surfactant on micellization of PEO-PPO-PEO triblock copolymers in aqueous solution. *Langmuir*, 2014, 30: 1957–1968
- 31 Qiu L G, Cheng M J, Xie A J, et al. Study on the viscosity of cationic Gemini surfactant-nonionic polymer complex in water. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 278: 40–43
- 32 Ali M S, Suhail M, Ghosh G, et al. Interactions between cationic Gemini/conventional surfactants with polyvinylpyrrolidone: Specific conductivity and dynamic light scattering studies. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2009, 350: 51–56
- 33 Kästner U, Zana R. Interactions between quaternary ammonium surfactant oligomers and water-soluble modified guar. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 218: 468–479
- 34 Bai G Y, Wang Y J, Yan H K, et al. Thermodynamics of interaction between cationic Gemini surfactants and hydrophobically modified polymers in aqueous solutions. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 2153–2159
- 35 Wang X Y, Li Y J, Wang J B, et al. Interactions of cationic Gemini surfactants with hydrophobically modified poly(acrylamides) studied by fluorescence and microcalorimetry. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 12850–12855
- 36 Deng M L, Cao M W, Wang Y L. Coacervation of cationic Gemini surfactant with weakly charged anionic polyacrylamide. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 9436–9440

- 37 Li X F, Wettig S D, Verrall R E. Interactions between 12-EO_x-12 Gemini surfactants and pluronic aba block copolymers (F108 and P103) studied by isothermal titration calorimetry. *Langmuir*, 2004, 20: 579–586
- 38 Muzzalupo R, Infante M R, Pérez L, et al. Interactions between Gemini surfactants and polymers: thermodynamic studies. *Langmuir*, 2007, 23: 5963–5970
- 39 Chen F, Wu Y, Wang M, et al. Self-assembly networks of wormlike micelles and hydrophobically modified polyacrylamide with high performance in fracturing fluid application. *Colloid Polym Sci*, 2015, 293: 687–697
- 40 Han L J, Ye Z B, Chen H, et al. Self-assembly of hydrophobically associating polyacrylamide and Gemini surfactant (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2012, 28: 1405–1410 [韩利娟, 叶仲斌, 陈洪, 等. 疏水缔合聚丙烯酰胺与双子表面活性剂的自组装. *物理化学学报*, 2012, 28: 1405–1410]
- 41 Guo Y J, Liu J X, Zhang X M, et al. Solution property investigation of combination flooding systems consisting of Gemini—Non-ionic mixed surfactant and hydrophobically associating polyacrylamide for enhanced oil recovery. *Energ Fuel*, 2012, 26: 2116–2123
- 42 Lai L, Mei P, Wu X M, et al. Micellization of anionic Gemini surfactants and their interaction with polyacrylamide. *Colloid Polym Sci*, 2014, 292: 2821–2830
- 43 Wang R J, Wang Y L. Interaction of anionic sulfonate Gemini surfactant with PEO-PPO-PEO triblock copolymers (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2014, 72: 41–50 [王瑞娟, 王毅琳. 阴离子磺酸盐型 Gemini 表面活性剂与 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物相互作用的研究. *化学学报*, 2014, 72: 41–50]
- 44 Han Y C, Fan Y X, Wu C X, et al. Synthesis and aggregation behavior of oligomeric surfactants (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2015, 45: 329–337 [韩玉淳, 范雅珣, 伍春娴, 等. 寡聚表面活性剂的合成及其聚集行为的研究. *中国科学: 化学*, 2015, 45: 329–337]
- 45 Zhu L Y, Tang Y Q, Wang Y L. Constructing surfactant systems with the characteristics of Gemini and oligomeric surfactants through noncovalent interaction. *J Surfact Deterg*, 2016, 19: 237–247

Summary for “Gemini表面活性剂与聚合物之间相互作用的研究现状和展望”

Research status and prospect of Gemini surfactant/polymer interactions

HAN YuChun & WANG YiLin*

Key Laboratory of Colloid and Interface Science of Chinese Academy of Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

* Corresponding author, E-mail: yilinwang@iccas.ac.cn

Gemini surfactants are constructed by two hydrophobic chains and two polar/ionic head groups covalently connected by a spacer group at the level of or in close vicinity to the head groups. Due to their special self-assembly ability, they are superior to the corresponding conventional monomeric surfactants in characteristic features, such as remarkably low critical micellar concentration (CMC), high surface activity, unusual rheological properties, multifarious aggregate structures, better wetting ability, and so on. Owing to these unique properties, gemini surfactants have shown great promise in various areas. Gemini surfactants have been attracting great attention in both the academic and industrial worlds. There is increasing pressure to reduce our dependency on resources and to reduce the load we place on the environment. Surfactant-based formulations for water purification pharmaceuticals, cosmetics, detergency and oil recovery normally contain water-soluble polymers. Surfactant/polymer mixtures can provide improved properties that neither the surfactant nor the polymer has when present alone. Greater efficiency in these mixture systems would both reduce consumption and decrease pollution. The unusual efficiency and versatility of gemini surfactants offer the possibility of developing much more efficient and functional surfactant/polymer systems. Therefore, the interactions between gemini surfactants and polymers (containing polyelectrolytes, nonionic polymers, and hydrophobically modified polymers) have attracted considerable attention. It is important to systematically characterize the interactions between gemini surfactants and polymers, which can offer effective guidance to design the surfactant/polymer mixtures with desired properties by using such highly efficient surfactants. Here, we summarize the systems investigated in our laboratory, combined with the studies from other researchers, to give a comprehensive review on research progress of gemini surfactant/polymer interactions. This review will include the following three parts, (1) interaction between the cationic gemini surfactants *m-s-m* and polyelectrolytes, nonionic polymer, and hydrophobic modified polymer; (2) interaction between the special gemini surfactant and different polymers; (3) conclusion and prospect. Although the research of gemini surfactants/polymer interactions have made some progress, the more systematic studies still be needed due to the continuous innovation and development of gemini surfactant structure. In order to further to improve the efficiency of the gemini surfactant, a kind of novel oligomeric surfactants have been developed in the recent years. As compared with the gemini surfactants, the oligomeric surfactants have the more hydrophilic headgroups and hydrophobic alkyl chains, and the more complex molecular configuration. From the existing reports, it is found that the oligomeric surfactants have the very strong aggregation ability and very low critical micelle concentration. Some oligomeric surfactants can form the large aggregates by the strong intermolecular hydrophobic interaction at very low concentrations (only several micromoles), which will greatly improve the surfactant efficiency. At present, the studies on the oligomeric surfactant/polymer interaction are very scarce. For both gemini and oligomeric surfactant, the main reasons to limit their large-scale application are the difficult synthesis and high cost of these surfactants. In order to solve these problem, the constructed gemini and oligomeric surfactants by the non-covalent interactions have been developed in recent years. By mixing the conventional surfactants with special structure of organic acid or salt, we have successfully constructed many kinds of gemini and oligomeric surfactants, and these surfactants exhibited the similar aggregation behaviour just like the synthesized surfactants. The systematic studies on the interaction between the constructed gemini or oligomeric surfactants with the different polymer are also needed. With the deeply understanding to the gemini surfactant/polymer interaction, the researchers will gradually optimize the properties and functions of surfactant/polymer complex system, and strive for the realization of the large-scale application of gemini surfactants in the industrial fields.

Gemini surfactant, polymer, interaction, self-assembly, aggregate

doi: 10.1360/N972016-00383