

文章编号:1674-2869(2017)03-0231-08

# 哌啶季铵盐双子表面活性剂的合成及聚集行为

葛一凡<sup>1,2</sup>, 张旗<sup>1,2</sup>, 刘治田<sup>1,2\*</sup>

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205

**摘要:**通过两步法合成了一系列基于哌啶的新型阳离子双子表面活性剂 $F_n$ (其中 $n$ 代表疏水尾链所含碳原子个数,  $n=10, 12, 14, 16$ ), 并通过表面张力法、电导法、稳态荧光法研究了他们在水溶液中的吸附和胶束化行为. 研究发现随着疏水尾链增长, 临界胶束浓度的值降低, 最小单分子占有面积的值增大. 热力学参数表明 $F_n$ 系列双子表面活性剂体系的聚集是一个自发的过程, 且随着疏水尾链增长, 聚集趋势变强. 摩尔电导率的研究表明在 $F_{14}$ 和 $F_{16}$ 两个体系中形成了预胶束的结构. 动态光散射和透射电镜技术证实4种双子表面活性剂的水溶液中形成了曲率较小的囊泡结构.

**关键词:**哌啶季铵盐; 双子表面活性剂; 表面张力; 聚集体; 囊泡

**中图分类号:** O647      **文献标识码:** A      **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.03.005

## Synthesis and Aggregation Behavior of Gemini Surfactants with Piperidinium Structure

GE Yifan<sup>1,2</sup>, ZHANG Qi<sup>1,2</sup>, LIU Zhitian<sup>1,2\*</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

**Abstract:** A series of novel cationic Gemini surfactants  $F_n$  based on piperidine were synthesized in two steps ( $n$  is the carbon numbers of hydrophobic tails,  $n=10, 12, 14, 16$ ). Their adsorption and micellization in aqueous solutions were investigated by methods of surface tension, conductivity and steady state fluorescence. It was found that the values of low critical micelle concentration decrease and the values of minimum surface area per molecule increase with the hydrophobic chain increasing. The thermodynamic parameters suggest that the aggregating of  $F_n$  series Gemini surfactants is a spontaneous process. And the tendency of aggregating becomes stronger with the increase of hydrophobic chain. The study of molar conductivity demonstrates that premicellar structures form in  $F_{14}$  and  $F_{16}$  system, and small curvature radius vesicles form in the aqueous solutions of the four Gemini surfactants by dynamic light scattering and transmission electron microscopy.

**Keywords:** piperidinium; Gemini surfactants; surface tension; aggregation; vesicles

收稿日期: 2017-01-20

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究计划青年人才项目(Q20161511); 中石油创新基金(2015D-5006-0211); 湖北省优秀青年骨干人才项目(2016)

作者简介: 葛一凡, 硕士研究生. E-mail: gyfcq-123@163.com

\*通讯作者: 刘治田, 博士, 教授, 博士研究生导师. E-mail: able.ztliu@wit.edu.cn

引文格式: 葛一凡, 张旗, 刘治田. 哌啶季铵盐双子表面活性剂的合成及聚集行为[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(3): 231-238.

GE Y F, ZHANG Q, LIU Z T. Synthesis and aggregation behavior of gemini surfactants with piperidinium structure [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(3): 231-238.

双子(Gemini)表面活性剂是一种含有两个亲水头基和疏水尾链并由联结基团相联的新型两亲型分子<sup>[1-2]</sup>,与传统的单分子表面活性剂相比,双子表面活性剂具有更低的临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)、较高的降低表面张力效率、丰富的聚集态形貌,更好的增溶性、润湿性和起泡性等优点<sup>[1-3]</sup>.正是由于这些优点,双子表面活性剂可应用在工业清洗、生物医药、金属防腐和基因转染等领域<sup>[4-8]</sup>.

近年来,研究最广泛的结构是*N,N*-二甲基-*N*-烷基季铵盐型双子表面活性剂.这类表面活性剂有两个季铵盐结构,通过几个亚甲基烷基链联结,结构可以用通式 $C_8H_{17}-a, \omega-[C_mH_{2m+1}N^+(CH_3)_2]_2$ 表示.这类结构亲水头基、疏水尾链、联结基团的变化对物理化学性质的影响都已经被系统地研究<sup>[1, 9-10]</sup>,其比类似单分子结构的表面活性剂都有着更低的临界胶束浓度值和表面张力值<sup>[11]</sup>.对这类双子表面活性剂,其亲水头基、疏水尾链、联结基团的变化都会影响其物理化学性质<sup>[1, 12-16]</sup>,其中尾链长度的变化对一系列双子表面活性剂的影响较为明显.现阶段已经有相关二甲基、二乙基、二丙基等双直链烷基季铵盐做亲水头基的研究,对杂环头基季铵盐如吡咯烷、吡啶、哌啶、咪唑季铵盐等结构双子表面活性剂的研究也有相关报道<sup>[11, 17-20]</sup>.但是,对于哌啶季铵盐结构的双子表面

活性剂的研究很少且内容较为有限<sup>[21]</sup>,尤其对于聚集体形态的研究尚未见报道.

为了研究哌啶季铵盐因其特殊结构带来的物理化学性质的变化,设计并合成了一系列含有哌啶季铵盐亲水头基的阳离子双子表面活性剂 $F_n$ (其中 $n$ 代表疏水尾链的碳原子数).通过表面张力法、电导法、稳态荧光法、动态光散射、透射电镜等方法对其物理化学性质和聚集态行为进行了研究,并研究了其尾链长度变化对物理化学性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂与仪器

1.1.1 主要化学试剂 1-溴代癸烷, 1-溴代十二烷, 1-溴代十四烷, 1-溴代十六烷, 1,6-二溴己烷, 哌啶, 乙醇, 乙酸乙酯, 丙酮,  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 的芘的丙酮溶液.

1.1.2 主要化学仪器 BZY4B 型表面张力仪(衡平仪器仪表厂, 上海), DDS-307A 雷磁电导仪(雷磁仪器厂, 上海), Cary Eclipse (Varian, 美国) 荧光仪, Zetasizer Nano-ZS 粒径分析仪(Malvern Ltd, 英国), JEM-2100(JEOL Ltd, 日本)透射电子显微镜.

### 1.2 合成路线及步骤

1.2.1 合成路线  $F_n$ ( $n=10, 12, 14, 16$ )的合成路线如图1所示.

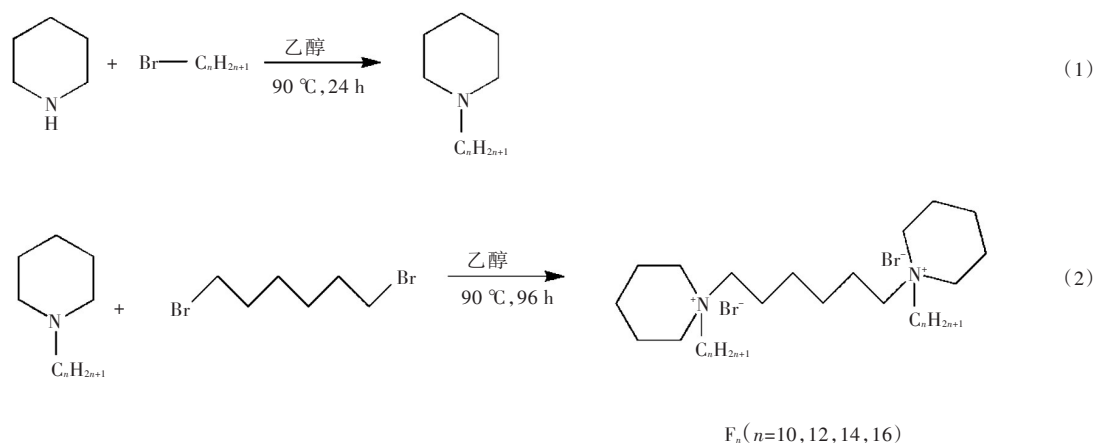


图1 Gemini表面活性剂 $F_n$ 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of Gemini surfactants  $F_n$

#### 1.2.2 合成步骤

##### 步骤1:*N*-十六烷基哌啶的合成

称取 30.5 g (0.1 mol) 1-溴代十六烷和 25.5 g (0.3 mol) 哌啶置于 250 mL 圆底烧瓶中, 然后加入 100 mL 无水乙醇作为溶剂, 在 90 °C 下回流反应 24 h. 反应结束后, 用旋转蒸发仪除去溶剂乙醇及

过量未反应的哌啶. 将所得剩余物倒入 400 mL 大烧杯中并加入 200 mL NaOH 溶液 (1 mol/L), 搅拌中和. 混合溶液用乙酸乙酯萃取 3 次, 每次 70 mL, 合并有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤. 用旋转蒸发仪除去滤液中的溶剂乙酸乙酯得到粗品——淡黄色油状液体, 最后, 粗品经油泵减压蒸馏得高纯

度  $N$ -十六烷基哌啶,产率约 93%.

## 步骤 2:哌啶季铵盐双子表面活性剂的合成

称取 4.88 g (20 mmol) 1,6-二溴己烷和 13.6 g (44 mmol)  $N$ -十六烷基哌啶置于 100 mL 圆底烧瓶中,加入 50 mL 乙醇作为溶剂,在 90 °C 下回流反应 96 h. 反应结束后等体系冷却至室温,有大量白色沉淀析出,过滤,将所得白色固体用丙酮洗 2~3 次,然后用丙酮/乙醇混合溶剂重结晶 3 次,最后用油泵抽去重结晶过程中残留的微量溶剂得高纯度的最终产物表面活性剂  $F_{16}$ ,产率约 75%.

采用同样的方法合成得到烷基链碳原子数为 10、12、14 的结构,产率分别为 69%、71%、71%. 通过核磁共振氢谱对其结构进行分析,确认所合成物质为目标产物.

$F_{16}$  核磁共振氢谱数据:  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.86(t, 6H),  $\delta$  1.24-1.35(m, 60H),  $\delta$  1.66(m, 4H),  $\delta$  1.84-1.98(m, 12H),  $\delta$  3.35(m, 4H),  $\delta$  3.53(m, 4H),  $\delta$  3.71(m, 4H),  $\delta$  3.91(m, 4H).

## 2 结果与讨论

### 2.1 界面吸附性质

表面张力法是用来测定表面活性剂水溶液的常用方法. 本实验采用 Du Nouy 环法测定表面活性剂  $F_n$  水溶液在 25 °C 时的  $c_{\text{CMC}}$  值. 为保证测试样品达到平衡状态,各样品配置后在密封的烧杯里静置 24 h. 表面张力与浓度关系的曲线图如图 2 所示,拐点处对应的浓度即为临界胶束浓度.

在图 2 中明显可以看到,在拐点之前,4 种表面活性剂的水溶液随着浓度的增加,表面张力都快速地下降. 当浓度超过  $c_{\text{CMC}}$  值以后,溶液的表面张力值基本达到了稳定值不再变化. 这是因为在低浓度时,双子表面活性剂分子在空气-水界面上发生吸附,并且排列紧密程度和浓度成正比,导致表面张力下降. 但是在临界胶束浓度时,这种界面

上的排列达到了饱和状态,即已经在界面排满,开始形成双子表面活性剂分子的聚集体,表面张力基本不再下降,达到了最低值. 除了表面张力,表面过剩吸附量  $\Gamma_{\text{max}}$  和最小单分子占有面积  $A_{\text{min}}$  也可以反映双子表面活性剂在界面的堆积情况<sup>[22]</sup>.  $\Gamma_{\text{max}}$  和  $A_{\text{min}}$  可以通过以下公式计算:

$$\Gamma_{\text{max}} = \frac{-1}{2.303nRT} \left( \frac{d\gamma}{d \lg c} \right)_T, \quad (1)$$

$$A_{\text{min}} = (N_A \Gamma_{\text{max}})^{-1} \times 10^{18}. \quad (2)$$

式中:  $c$  代表双子表面活性剂水溶液的浓度;  $R$  是气体常数,  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T = 298.15 \text{ K}$ ;  $N_A$  是阿伏伽德罗常数,  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $n$  是一个常数,值为 2 或者 3,具体的取值取决于双子表面活性剂的分子结构. 有研究报道,当双子表面活性剂的联接链为亚甲基时,  $n$  取 2 所计算出的  $\Gamma_{\text{max}}$  和  $A_{\text{min}}$  值与中子反射实验结果更吻合<sup>[23]</sup>.  $n$  的取值不影响  $\Gamma_{\text{max}}$  和  $A_{\text{min}}$  值的变化规律,将  $n = 2$ ,  $n = 3$  时的计算结果列在了表 1 中.

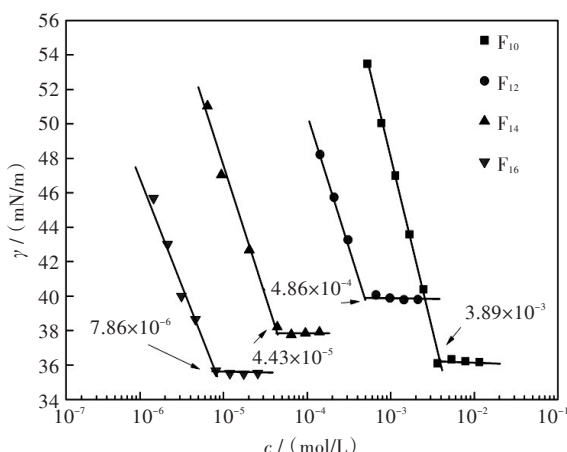


图 2 双子表面活性剂  $F_n$  系列的水溶液在 25 °C 时表面张力 ( $\gamma$ ) 与浓度 ( $c$ ) 的关系

Fig. 2 Relations between surface tension ( $\gamma$ ) and concentration ( $c$ ) of Gemini surfactants  $F_n$  aqueous solutions at 25 °C

表 1 双子表面活性剂  $F_n$  系列 25 °C 时在水-空气界面吸附和胶束化的相关物理化学参数

Tab. 1 Parameters of micellization and adsorption at air-water interface of Gemini surfactants  $F_n$  at 25 °C

Gemini surfactants	$c_{\text{CMC}}^a / (\text{mmol/L})$	$c_{\text{CMC}}^b / (\text{mmol/L})$	$\gamma_{\text{cmc}} / (\text{mN/m})$	$\Gamma_{\text{max}} / (\mu\text{mol/m}^2)$		$A_{\text{min}} / (\text{nm}^2/\text{mol})$		$\alpha$	$\Delta G_m^0 / (\text{kJ/mol})$
				$n=2$	$n=3$	$n=2$	$n=3$		
$F_{10}$	3.89	5.5	36.2	1.72	1.18	0.93	1.40	0.35	-29.76
$F_{12}$	0.486	0.76	39.91	1.35	0.91	1.23	1.84	0.39	-39.61
$F_{14}$	0.044 3	0.17	37.83	1.3	0.87	1.27	1.89	0.43	-46.04
$F_{16}$	0.007	0.06	35.58	1.09	0.72	1.52	2.29	0.41	-51.81

注:  $c_{\text{CMC}}^a$  为表面张力法测得的临界胶束浓度,  $c_{\text{CMC}}^b$  为电导法测得的临界胶束浓度,  $\gamma_{\text{cmc}}$  为最低表面张力,  $\Gamma_{\text{max}}$  为表面过剩吸附量,  $A_{\text{min}}$  为最小单分子占有面积,  $\alpha$  为胶束电离度,  $\Delta G_m^0$  为胶束化标准吉布斯自由能

从表1可以看出,随着双子表面活性剂疏水尾链长度的增加,其 $c_{\text{CMC}}$ 值越小, $A_{\text{min}}$ 值越大,这说明了疏水尾链长的双子表面活性剂在界面上的聚集能力更强,在较低浓度时便开始形成聚集体.同时长的疏水尾链结构更易弯曲,不利于双子表面活性剂分子在界面的竖直排列,使得单分子占有面积增大<sup>[17]</sup>.

## 2.2 胶束化热力学分析

为了研究所合成的双子表面活性剂聚集体的热力学性质,通过电导法测定了不同浓度下双子表面活性剂水溶液在25℃时的电导率 $K$ 值并作图,如图3所示.从图3可以看出电导率曲线会随双子表面活性剂浓度的变化出现一个明显的拐点.对拐点前后两条线作交点,对应横坐标浓度即

为 $c_{\text{CMC}}$ 值.需要指出的是,电导法与表面张力法测得的 $c_{\text{CMC}}$ 值不同.当疏水尾链较短时,2种方法测得 $c_{\text{CMC}}$ 值相差1.5倍~2倍,且表面张力法结果较小,可以归结为测试方法之间的误差.而疏水尾链较长时,2种方法差距较大,甚至能够相差一个数量级.这是由于在较长疏水尾链的Gemini表面活性剂水溶液体系中,可能在胶束形成之前,形成了预胶束聚集体.这种情况下,表面张力法测试在形成预胶束时就达到了拐点,所以表面张力法测得 $c_{\text{CMC}}$ 比电导法测得的值要小,这种现象也被相关文献报道过<sup>[24-26]</sup>.胶束电离度 $\alpha$ 可以通过对 $c_{\text{CMC}}$ 之后和之前的两条斜线的斜率之比计算得到,而胶束反离子结合度 $\beta$ 可通过公式 $\beta = 1 - \alpha$ 计算得到.

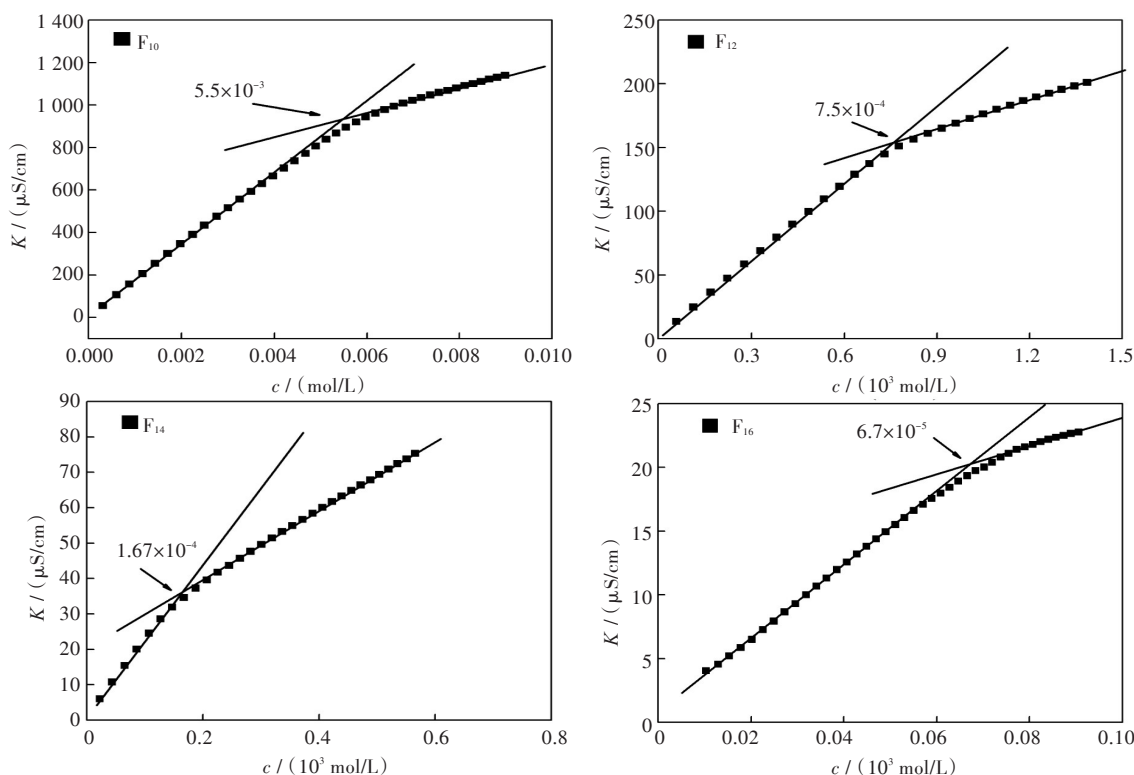


图3 双子表面活性剂 $F_n$ 系列的水溶液在25℃时电导率( $K$ )与浓度( $c$ )的关系

Fig. 3 Relations between specific conductivity ( $K$ ) and concentration ( $c$ ) of Gemini surfactant  $F_n$  aqueous solutions at 25℃

对于双子表面活性剂,可以按照公式 $\Delta G_{\text{M}}^0 = RT(1 + 2\beta)\ln c_{\text{CMC}} + 2RT\beta \ln 2$ 计算其胶束化标准吉布斯自由能,计算的值见表1.可见 $F_n$ 的胶束化标准吉布斯自由能均为负值,说明该体系的聚集是一个自发过程,且聚集趋势随着疏水尾链的增长不断增强.

为研究疏水尾链对胶束化的影响,将电导法测得的CMC取对数与尾链碳原子作图(见图4).

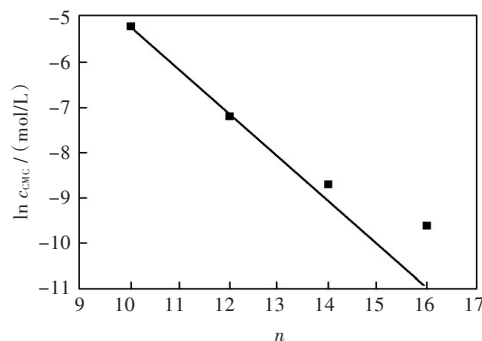


图4  $\ln c_{\text{CMC}}$ 值与疏水尾链碳原子数( $n$ )的关系

Fig. 4 Relation between  $\ln c_{\text{CMC}}$  and the carbon number ( $n$ ) in the alkyl chain for  $F_n$



由图4可以看出,当 $n$ 超过12时,图线偏离了线性,这种现象在其他阳离子双子表面活性剂体系中也有过相关报道<sup>[18, 27-28]</sup>. Zana等认为,这种现象可能是在体系浓度达到 $c_{\text{CMC}}$ 之前,形成了预胶束聚集体,可以通过对摩尔电导率和浓度的平方根作图,如果出现最大值,则可以认为形成了预胶束聚集体<sup>[29]</sup>. 为了验证这一推测,根据公式

$\Lambda = (K - K_0)/c$  计算摩尔电导率,其中 $K_0$ 是纯水的电导率.  $\Lambda$ 与 $c^{0.5}$ 作图得到图5.

图5中明显可以看出 $F_{14}$ 和 $F_{16}$ 两个体系出现了最大值,意味着这两个双子表面活性剂的水溶液中形成了预胶束聚集体,而 $F_{10}$ 和 $F_{12}$ 的水溶液中并没有形成预胶束.

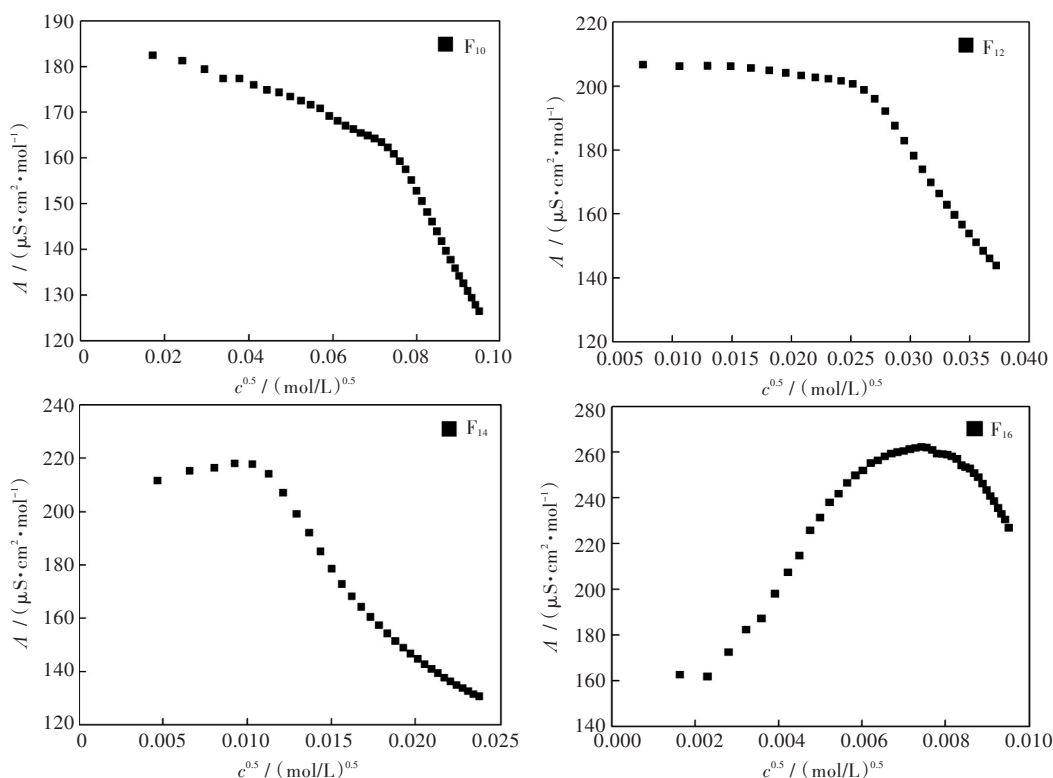


图5 双子表面活性剂 $F_n$ 系列的水溶液在25 °C时摩尔电导率( $\Lambda$ )与 $c^{0.5}$ 的关系

Fig. 5 Relations between molar conductivity ( $\Lambda$ ) and  $c^{0.5}$  of Gemini surfactants  $F_n$  aqueous solutions at 25 °C

### 2.3 聚集体微极性研究

研究表面活性剂聚集体体系常常用到芘探针. 芘在溶液中的荧光发射光谱373 nm处和384 nm处的2个峰值荧光强度之比( $I_1/I_3$ )对芘所处的微极性环境十分敏感, $I_1/I_3$ 的值越小说明芘分子所处的微极性越弱<sup>[30]</sup>. 双子表面活性剂有良好的增溶性,因此双子表面活性剂在水中形成聚集体后,能够将芘探针增溶到其疏水区域中,降低 $I_1/I_3$ 的值. 因此利用这一性质可以研究双子表面活性剂的临界胶束浓度<sup>[31]</sup>.

图6中在浓度较低时, $I_1/I_3$ 的值随浓度增加变化并不明显,说明该阶段芘并没有增溶到表面活性剂的疏水区域,处于分散状态. 达到一定浓度时随着浓度增加, $I_1/I_3$ 的值会迅速降低,随后到达一定浓度又出现了平台状态. $I_1/I_3$ 的值下降说明开始形成了聚集体,有部分芘探针增溶到了疏水的区域;浓度继续升高,更多的芘发生增溶, $I_1/I_3$ 的值继

续下降;到达一定浓度后芘全部增溶到了疏水区域, $I_1/I_3$ 的值不再变化. 这个过程反映了芘分子由水相转移到双子表面活性剂聚集体中的过程. 其中下降阶段的中点浓度可看做是 $c_{\text{CMC}}$ ,图中 $c_{\text{CMC}}$ 值和电导法测得的基本一致.

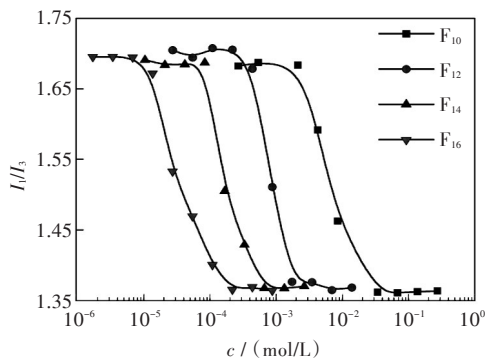


图6 双子表面活性剂 $F_n$ 系列的水溶液在25 °C时芘探针荧光强度 $I_1/I_3$ 与表面活性剂浓度( $c$ )的关系

Fig. 6 Relations between pyrene fluorescence intensity ratio  $I_1/I_3$  and concentration ( $c$ ) of Gemini surfactants at 25 °C

## 2.4 聚集体的尺寸和微结构的研究

在表面活性剂的水溶液中,当其浓度超过 $c_{CMC}$ 时,表面活性剂分子便以亲水头基朝向水相而疏水尾链远离水相的方式聚集.并且其聚集体根据分子结构不同,形态也会不同,会形成棒状胶束、球状胶束、囊泡、海绵相等多种形态<sup>[32-33]</sup>.为研究 $F_n$ 系列双子表面活性剂的聚集体形态,本文采用了动态光散射和透射电镜做了直观的分析.

聚集体的粒径大小与类型有关,例如胶束的尺寸仅有几个纳米,而囊泡结构能够达到几十到几百纳米.动态光散射能够有效地测量表面活性剂水溶液的粒径分布,通过数据可以判断聚集体的类型.在浓度为 $10c_{CMC}$ 时, $F_n$ 系列双子表面活性剂的水溶液的粒径分布如图7所示,横坐标为水合半径.由图7可以明显看到, $F_n$ 系列双子表面活性剂水溶液在 $10c_{CMC}$ 浓度时,在100 nm~200 nm处有单峰,这是典型的囊泡结构的峰.为了更直观地观测这些聚集体的形貌,采用2%磷钨酸负染法透射电镜观测 $10c_{CMC}$ 下的聚集态形貌.如图8所示,可以看到 $F_n$ 系列下的4种双子表面活性剂的水溶液中都有囊泡形成,观测结果与动态光散射一致.这也和相关文献中报道的一样,对于阳离子双子表

面活性剂,水溶液中形成囊泡是一种常见的现象.这种现象与给电子的头基上取代基的结构有关,取代基给电子能力越强,季铵盐头基的电正性越低,双子表面活性剂头基之间的静电排斥力越小,使分子之间头基距离靠近,易于形成曲率较小的囊泡结构聚集体.

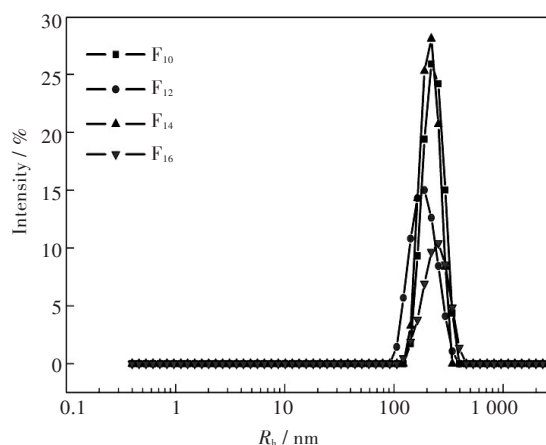


图7 双子表面活性剂 $F_n$ 系列的水溶液在 $10c_{CMC}$ , 25 °C时动态光散射法测得的粒径分布

Fig. 7 Size distributions of Gemini surfactants  $F_n$  aqueous solutions measured by DLS at  $10c_{CMC}$ , 25 °C

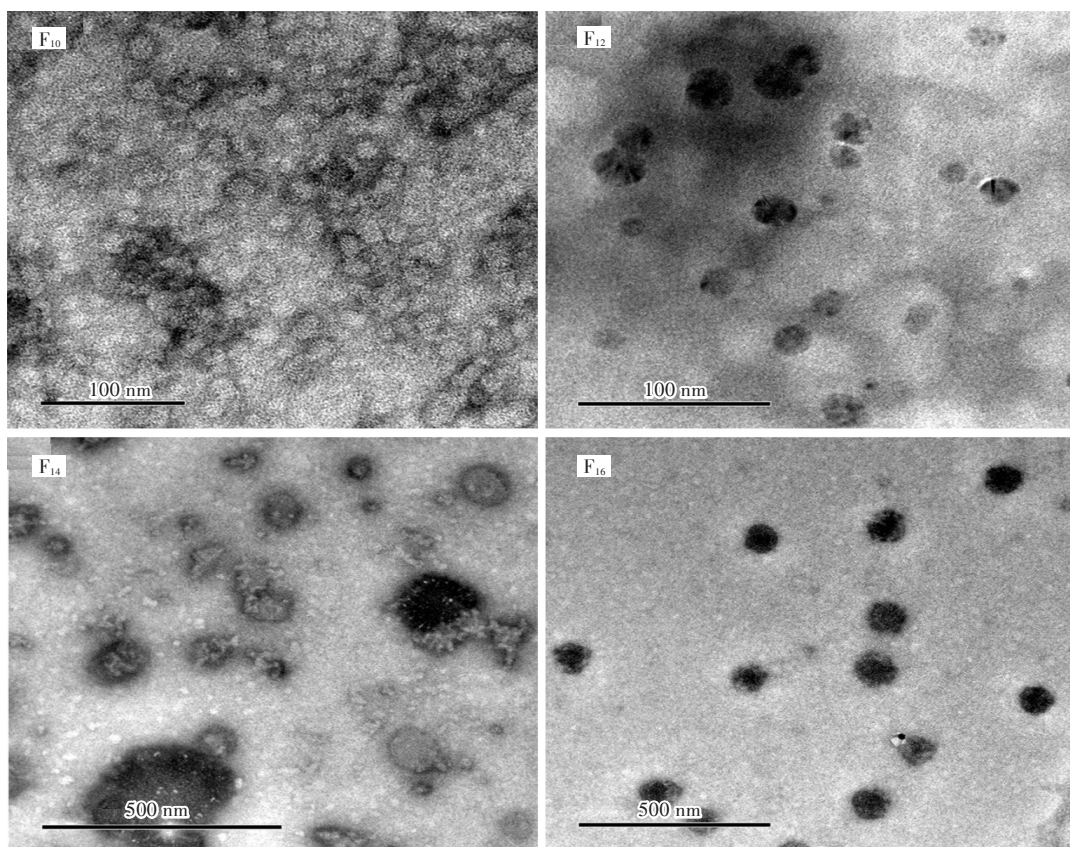


图8 双子表面活性剂 $F_n$ ( $n=10, 12, 14, 16$ )的水溶液在 $10c_{CMC}$ , 25 °C时透射电镜下观测到的囊泡结构

Fig. 8 Vesicles structure of the Gemini surfactants  $F_n$ ( $n=10, 12, 14, 16$ ) aqueous solutions observed by TEM at  $10c_{CMC}$ , 25 °C

### 3 结 语

本文以哌啶、1-溴代烷烃、1,6-二溴己烷为原料经过两步法合成了一系列亲水头基为哌啶季铵盐、疏水尾链为长链烷烃、联接链为亚甲基的阳离子双子表面活性剂,经过核磁共振分析确认结构.通过表面张力法研究了其表面性能,发现此类双子表面活性剂表面活性良好,临界胶束浓度值低,并且随疏水尾链长度的增加,其聚集能力变强使得 $c_{CMC}$ 值降低,同时结构更易弯曲使单分子占有面积增大.通过电导法研究其胶束化热力学,发现在 $F_{14}$ 和 $F_{16}$ 两个体系中形成了预胶束聚集体结构.通过动态光散射和透射电镜,发现 $F_n$ 系列双子表面活性剂在水中均形成了曲率小的囊泡结构.

#### 参考文献:

- [1] ZANA R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2002, 97 (1/2/3): 205–253.
- [2] ZANA R, TALMON Y. Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants [J]. *Nature International Weekly Journal of Science*, 1993, 362(6417): 228–230.
- [3] ZHENG O, ZHAO J X. Solubilization of pyrene in aqueous micellar solutions of Gemini surfactants  $C_{12}$ -s- $C_{12}$  · 2Br [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 300(2): 749–754.
- [4] FISICARO E, COMPARI C, BACCIOTTINI F, et al. Nonviral gene delivery: Gemini bispiridinium surfactant-based DNA nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(46): 13183–13191.
- [5] CHAVDA S, KUPERKAR K, BAHADUR P. Formation and growth of Gemini surfactant (12-s-12) micelles as a modulate by spacers: a thermodynamic and small-angle neutron scattering (SANS) study [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56 (5): 2647–2654.
- [6] CHEN Q B, KANG X D, LI R, et al. Structure of the complex monolayer of Gemini surfactant and DNA at the air/water interface [J]. *Langmuir*, 2012, 28 (7): 3429–3438.
- [7] PÉREZ L, PINAZO A, PONS R, et al. Gemini surfactants from natural amino acids [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 205: 134–155.
- [8] SAKAI K, MATSUHASHI K, HONYA A, et al. Adsorption characteristics of monomeric/Gemini surfactant mixtures at the silica/aqueous solution interface [J]. *Langmuir*, 2010, 26(22): 17119–17125.
- [9] ALAMI E, BEINERT G, MARIE P, et al. Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis (dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 3. Behavior at the air-water interface [J]. *Langmuir*, 1993, 9(6): 1465–1467.
- [10] ZANA R, BENRRAOU M, RUEFF R. Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis (dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree [J]. *Langmuir*, 1991, 7(6): 1072–1075.
- [11] CAI B, LI X F, YANG Y, et al. Surface properties of Gemini surfactants with pyrrolidinium head groups [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2012, 370(1): 111–116.
- [12] MENDER F M, KEIPER J S. Gemini surfactants [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39 (11): 1906–1920.
- [13] TEHRANI-BAGHA A R, HOLMBERG K. Cationic ester-containing Gemini surfactants: physical-chemical properties [J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 9276–9282.
- [14] BERNHEIM-GROSWASSER A, ZANA R, TALMON Y. Sphere-to-cylinder transition in aqueous micellar solution of a dimeric (Gemini) surfactant [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104 (17): 4005–4009.
- [15] MENDER F M, KEIPER J S, MBADUGHA B N A, et al. Interfacial composition of Gemini surfactant micelles determined by chemical trapping [J]. *Langmuir*, 2000, 16(23): 9095–9098.
- [16] BRIZARD A, AIMÉ C, LABROT T, et al. Counterion, temperature, and time modulation of nanometric chiral ribbons from Gemini-tartrate amphiphiles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 (12): 3754–3762.
- [17] ZHOU L M, JIANG X H, LI Y T, et al. Synthesis and properties of a novel class of Gemini pyridinium surfactants [J]. *Langmuir*, 2007, 23(23): 11404–11408.
- [18] MENDER F M, KEIPER J S, AZOV V. Gemini surfactants with acetylenic spacers [J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2062–2067.
- [19] AO M Q, XU G Y, ZHU Y Y, et al. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2008, 326(2): 490–495.
- [20] JIANG Z, LI X F, YANG G F, et al. pH-responsive surface activity and solubilization with novel pyrrolidone-based Gemini surfactants [J]. *Langmuir*, 2012, 28(18): 7174–7181.
- [21] MIRGORODSKAYA A B, KUDRYAVTSEVA L A, PANKRATOV V A, et al. Geminal alkylammonium

- surfactants: aggregation properties and catalytic activity [J]. Russian Journal of General Chemistry, 2006, 76(10):1625–1631.
- [22] LASCHEWSKY A, WATTEBLED L, AROTÇARÉNA M, et al. Synthesis and properties of cationic oligomeric surfactants[J]. Langmuir, 2005, 21(16): 7170–7179.
- [23] 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(13): 4392–4396.
- [24] VAN BIESEN G, BOTTARO C S. Linear solvation energy relationships of anionic dimeric surfactants in micellar electrokinetic chromatography I. Effect of the length of a hydrophobic spacer [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1157(1/2):437–445.
- [25] PINAZO A, WEN X, PÉREZ L, et al. Aggregation behavior in water of monomeric and gemini cationic surfactants derived from arginine [J]. Langmuir, 1999, 15(9): 3134–3142.
- [26] 邵书信. 新型烷基苯磺酸盐和烷基硫酸盐 Gemini 表面活性剂的合成、性质及其与牛血清蛋白相互作用研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2012.
- [27] SONG L D, ROSEN M J. Surface properties, micellization, and premicellar aggregation of Gemini surfactants with rigid and flexible spacers [J]. Langmuir, 1996, 12(5): 1149–1153.
- [28] ROSEN M J, MATHIAS J H, DAVENPORT L. Aberrant aggregation behavior in cationic Gemini surfactants investigated by surface tension, interfacial tension, and fluorescence methods [J]. Langmuir, 1999, 15(21): 7340–7346.
- [29] ZANA R. Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants 10. Behavior in aqueous solution at concentrations below the critical micellization concentration: an electrical conductivity study [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2002, 246(1): 182–190.
- [30] ZANA R, IN M, LÉVY H, et al. Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(dimethylalkylammonium bromide). 7. Fluorescence probing studies of micelle micropolarity and microviscosity [J]. Langmuir, 1997, 13(21): 5552–5557.
- [31] 张旗. 新型长链头基季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成及其吸附、聚集行为研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2012.
- [32] ZEMB T, DUBOIS M, DEMÉ B, et al. Self-assembly of flat nanodiscs in salt-free catanionic surfactant solutions[J]. Science, 1999, 283(5403): 816–819.
- [33] DUBOIS M, DEMÉ B, GULIK-KRZYWICKI T, et al. Self-assembly of regular hollow icosahedra in salt-free catanionic solutions[J]. Nature, 2001, 411(6838): 672–675.

本文编辑: 苗 变