寡聚表面活性剂的合成及其聚集行为的研究

韩玉淳, 范雅珣, 伍春嫻, 侯研博, 王毅琳*

中国科学院胶体、界面与化学热力学重点实验室; 中国科学院化学研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: yilinwang@iccas.ac.cn

收稿日期: 2014-09-10; 接受日期: 2014-10-13; 网络版发表日期: 2015-02-09

doi: 10.1360/N032014-00246

摘要 寡聚表面活性剂是由 2 个或 2 个以上单头单链的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二聚、三聚、四聚乃至更高寡聚度的分子. Gemini 表面活性剂(二聚表面活性剂)是最简单, 也是最早被发现的寡聚表面活性剂, 已经被大量报道. 已有综述很好地总结了 Gemini 表面活性剂的物理化学性质. 本文主要综述三聚及三聚以上寡聚表面活性剂的研究进展, 包括寡聚表面活性剂的合成和结构、表/界面性质以及溶液中的聚集行为等, 以期使研究者比较全面地认识寡聚表面活性剂领域的研究进展.

关键词

寡聚表面活性剂
Gemini 表面活性剂
聚集行为
胶束

1 引言

寡聚表面活性剂(oligomeric surfactant)是由 2 个或 2 个以上单头单链表面活性剂在头基处或靠近头基处由连接基团(spacer)通过化学键连接而成的二聚(通常称为 Gemini)、三聚、四聚乃至更高寡聚度的分子. 它成为介于单链表面活性剂与聚合物表面活性剂之间的一类特殊表面活性剂, 表现出与单链和聚合物表面活性剂不同的溶液和界面行为.

Gemini 表面活性剂是最简单, 也是最早发现的寡聚表面活性剂. 早在 1971 年, Bunton 等^[1]就首次利用连接基团将 2 个传统单链表面活性剂分子连接起来得到了一系列阳离子型二聚表面活性剂, 并将其应用于胶束催化体系. Zana^[2-4], Menger^[5-7], Rosen^[8-10], Oda^[11-13], Engberts^[14-16]等课题组的工作极大地推动了 Gemini 表面活性剂的发展, 使其成为胶体与界面科学中研究最为活跃的领域之一. 本课题组^[17-38]在国内较早开展 Gemini 表面活性剂的研究工作, 在 2011 年发表了 1 篇综述, 总结了 Gemini

表面活性剂的研究进展和应用^[39]. 北京大学的黄建滨课题组^[40-42]和福州大学的赵剑曦课题组^[43-45]也做了很多有关 Gemini 表面活性剂的研究工作.

对 Gemini 表面活性剂近 30 年的研究, 使人们对这类表面活性剂有了很深入的认识, 但对于具有更高寡聚度的表面活性剂报道却相对较少, 主要是因为复杂的分子结构给合成和提纯带来了极大的困难. 目前, 世界上仅有法国的 Zana^[46-49]、美国的 Menger^[50]、日本的 Esumi^[51]、Nakatsuji^[52]和 Ikeda^[53]、德国的 Laschewsky^[54,55]及阿根廷的 Grau^[56,57]等少数课题组对三聚和四聚表面活性剂进行了报道. 近年来, 本课题组^[58-61]也开展了对三聚及以上寡聚表面活性剂的研究, 取得了很大研究进展, 成功合成了三聚、四聚和六聚等一系列星状阳离子寡聚表面活性剂, 并研究了它们在水溶液中以及界面的组装行为. 本文将概述三聚及三聚以上寡聚表面活性剂的研究进展, 包括寡聚表面活性剂的合成和结构、表/界面性质及在溶液中的聚集行为等. 在介绍本课题组研究工作的同时, 也概述其他课题组的工作, 从

而比较全面地介绍该领域的最新研究进展。

2 寡聚表面活性剂的合成和结构

相比于单链及 Gemini 表面活性剂, 三聚、四聚等高聚度的表面活性剂因其结构相对复杂, 分子量显著提高, 合成上存在很大困难。主要包括以下几个方面: (1) 要得到具有多条疏水长链的最终产物, 要在中间体上进行多位点反应, 位阻增大, 反应活性下降, 难以反应完全; (2) 易产生多种低聚合度的副产物, 且彼此之间极性相当接近, 导致分离纯化难度大大提高; (3) 在制备的过程中, 中间体和产物具有更大极性差异, 限制了反应条件(如反应溶剂的选择)及后处理手段。

目前, 已报道的有限的三聚、四聚表面活性剂分子可以按连接基团的不同分为以下 3 类: (1) 线状分子。延续了从单链到 Gemini 分子的设计思路, 即通过连接基团将更多的两亲单元串联起来, 从而增加聚合度; (2) 环状分子。以苯环或冠醚等环状基团作为连接基团, 在环上接枝亲水基团和疏水基团, 多具有中心对称型; (3) 枝状(或星状)分子。这类分子不再局限于一维方向上增加寡聚度, 而是在二维、三维尺度上延伸, 大大丰富了分子的多样性。下面将分别举例介绍这 3 种结构寡聚表面活性剂的合成方法。

2.1 线状寡聚表面活性剂的合成

类似于 Gemini 表面活性剂的合成思路, 以多胺为起始原料, 先制备连接基团, 然后进行多季铵化反应并同时引入疏水烷基链。这是制备多季铵盐型寡聚表面活性剂($m-s-m-\dots-m \cdot nX^-$, 其中 m 为疏水烷基链的碳原子数, s 是连接基团的碳原子数, n 是聚合度)的经典路线。

Zana 课题组^[62]于 1995 年合成了三聚季铵盐型阳离子表面活性剂 12-3-12-3-12 (图 1), 其以甲胺为原料, 首先合成含季铵盐和端基溴代的连接基团, 继而与 N,N -二甲基十二胺季铵化得到。但该合成路线步骤多、较繁琐、产率也很低。1996 年, Esumi 等^[51]采取了更为简便的合成步骤, 利用全甲基化的三胺作为原料, 一步法合成了三聚阳离子表面活性剂 12-2-12-2-12 (图 2)。由于简化了合成步骤, 合成难度降低, 产率也得到提高, 不足之处在于原料价格较高。以此方法, Esumi 课题组^[63]在 2003 年又合成了一系列具有

不同疏水链长的三聚阳离子表面活性剂($m-2-m-2-m$, $m=8, 10, 12$)。

采取与 Esumi 课题组类似的策略, Zana 课题组^[48]改进了合成方法, 首先将多胺全甲基化, 然后进行多季铵化, 两步法合成了三聚表面活性剂 12-6-12-6-12 和四聚表面活性剂 12-3-12-4-12-3-12 (图 3)。

Laschewsky 等^[54]也采取类似的合成策略制备了一系列三聚和四聚阳离子表面活性剂(图 4)。与上述寡聚表面活性剂不同, 连接基团中引入了不饱和双键或芳环。

Yang 课题组^[64]以烷基酚为起始物, 进行环氧乙烷加成反应, 合成出非离子线状寡聚表面活性剂。先以壬基酚和多聚甲醛为原料, 氢氧化钠为催化剂进行羟甲基化反应, 合成 2,6-二羟甲基-4-烷基苯酚; 然后再与壬基酚在固体超强酸 SO_4^{2-}/Al_2O_3 催化下合成 2-[3-(5-烷基水杨基)-5-烷基水杨基]-4-烷基苯酚; 最后通过环氧乙烷加成, 制得一系列壬基酚聚氧乙烯醚三聚表面活性剂, 合成路线如图 5 所示。

图 1 Zana 课题组^[62]合成的三聚表面活性剂 12-3-12-3-12

图 2 Esumi 课题组^[51]合成的三聚表面活性剂 12-2-12-2-12

图 3 Zana 课题组^[48]合成的三聚表面活性剂 12-6-12-6-12 和四聚表面活性剂 12-3-12-4-12-3-12

图 4 Laschewsky 课题组^[54]合成的三聚和四聚表面活性剂

2.2 环状寡聚表面活性剂的合成

Esumi 课题组^[65]在反应路径上进一步创新, 以正己酸和正十二烷酸为原料, 合成出氨基己酸和氨基十二酸, 然后与三聚氯氰在碱性条件下反应, 得到产率较高的环状三聚阳离子表面活性剂 $3C_n\text{NAc-Tz}$ ($n=4, 10$), 反应路线和表面活性剂结构式如图 6 所示。反应路径并不复杂, 但是由于结构合适的多卤化物

图 5 Yang 课题组^[64]合成非离子线状三聚表面活性剂

图 6 Esumi 课题组^[65]合成的环状三聚阳离子表面活性剂

较少, 使得原料的选择受到很大的制约。

Regen 课题组^[66]以苯环和长链烷基胺反应, 一步得到了一系列不同寡聚度的环状表面活性剂。将氯甲基化的十六烷氧基杯[6]芳烃直接与三甲胺反应季铵化后得到产物 **1**; 将 1,2,4,5-四溴甲基苯和 N,N -二甲基十六烷基叔胺或 N,N -二甲基十二烷基叔胺反应得到产物 **2a** 和 **2b**; 将 2,4,6-三溴甲基三甲基苯和 N,N -二甲基十六烷基叔胺反应得到产物 **3**^[67], 产物的结构示意图如图 7 所示。其中产物 **1** 由于分子结构中含有杯芳烃, 还被称为多孔状表面活性剂。

2.3 枝状(或星状)寡聚表面活性剂的合成

Menger 等^[50]分别以季戊四醇、双缩季戊四醇和

图 7 Regen 课题组^[66,67]合成不同聚合度的环状寡聚表面活性剂

金刚烷为连接基团, 合成了 3 类阳离子寡聚表面活性剂, 并命名为“Multiarmed Geminis” (图 8). 这 3 类表面活性剂的合成策略具有共同的特点, 即利用酰化反应在连接基团末端引入 α -羰基溴基团. 其优点在于: (1) 使用活泼酰化试剂溴乙酰溴使反应即使在分子内进行多位点酰化也能进行彻底, 且产率高; (2) 由于 α -羰基溴比普通烷烃端基溴具有更高的活性, 更有利于下一步的季铵化反应, 因此即使对于六聚这样高聚合度的系列, 也能得到很高的产率.

1998 年, Nakatsuji^[52]和 Ikeda^[53]课题组报道了一系列具有磺酸盐头基的支状三聚阴离子表面活性剂. 这一系列表面活性剂, 根据连接基团结构上的细微差别可以分为 3 类(图 9). 本文仅列举化合物 **2a~2c** 的合成路线^[52]. 以 1,1,1-三(羟甲基)乙烷为起始反应物, 与环氧氯丙烷反应生成缩水甘油基醚并引入环氧基团, 然后利用长链脂肪醇进行环氧开环, 引入疏水链的同时生成了仲羟基作为磺酸盐引入位点, 之后与丙磺酸内酯反应生成极性头.

2001 和 2005 年, Grau 课题组^[56,68]分别合成了以季戊四醇、并环、螺环为连接基团的四聚磺酸盐型阴离子表面活性剂(图 10). 此系列表面活性剂的合成利

图 8 Menger 课题组^[50]合成的“多臂型”寡聚表面活性剂

图 9 Nakatsuji^[52]和 Ikeda^[53]课题组合成的一系列三聚阴离子表面活性剂及部分合成路线

用裸露羟基的连接基团与环氧氯丙烷反应引入环氧基团, 然后用长链脂肪醇开环引入疏水链, 并利用新生成的羟基引入磺酸盐极性头.

Yoshimura 课题组^[69]以三(2-氨基乙基)胺为原料, 第一步在氨基上引入长链烷烃, 第二步利用琥珀酸酐在氨基上生成羧酸型阴离子极性头, 合成了支状寡聚表面活性剂, 表面活性剂结构和合成路线如图 11 所示. 该合成路线的缺点是第一步引入疏水尾链的步骤较为复杂, 多胺需要先和长链酰氯反应, 然后

图 10 Grau 课题组^[56,68]合成的四聚阴离子表面活性剂 图 11 Yoshimura 课题组^[69]合成的三聚阴离子表面活性剂

再进行黄鸣龙反应还原羰基。

Shibayama 课题组^[70]最近合成了具有不同疏水链长的季铵盐三聚阳离子表面活性剂。他们以三(2-氨基乙基)胺为原料,采用先全甲基化,然后再季铵化的反应策略,获得了具有不同疏水链长的三聚表面活性剂 3C_ntrisQ ($n=8, 10, 12, 14$, 图 12)。

本课题组近年来开展了三聚、四聚以及六聚等一系列星状寡聚表面活性剂的合成和性质研究,取得了重要的研究进展,合成的寡聚表面活性剂均含有

图 12 Shibayama 课题组^[70]合成的三聚阳离子表面活性剂

酰胺键,酰胺键的存在可诱导体系形成更丰富的聚集形态。

在合成季铵盐型阳离子三聚表面活性剂 DTAD 时,首先利用二乙烯三胺与氯乙酰氯反应生成三氯乙酰化二乙烯三胺,然后将获得的酰胺和 *N,N*-二甲基十二胺混合,从而制得 DTAD (图 13)^[58]。

在合成比 DTAD 具有更高对称性的三聚表面活性剂 DDAD 时,首先将氯乙酰氯和三(2-氨基乙基)胺混合,反应获得三氯乙酰化三(2-氨基乙基)胺。将上一步获得的三氯乙酰化三(2-氨基乙基)胺与 *N,N*-二甲基十二胺反应获得最终产物 DDAD (图 14)^[59]。

在合成季铵盐型阳离子四聚表面活性剂 PATC 时,第一步,将乙二胺和丙烯酸甲酯混合反应得到四酯化合物;第二步,在上一步产物中加入 *N,N*-二甲基乙二胺,反应得到多胺化合物;第三步,将 1-溴十二烷加入上步获得的多胺化合物中,反应最终得到 PATC (图 15)^[60]。

在合成季铵盐型阳离子六聚表面活性剂 PAHB 时,第一步,将三(2-氨基乙基)胺和丙烯酸甲酯混合反应得到六酯化合物;第二步,在上一步产物中加入 *N,N*-二甲基乙二胺,反应得到多胺化合物;第三步,将 1-溴十二烷加入上步获得的多胺化合物中,反应最终得到 PAHB (图 16)^[61]。

综上所述,寡聚表面活性剂在结构上具有复杂多样性,不仅有在一维上延伸的线状分子,也有以中心对称,向空间放射伸展的“多臂型”分子。在合成上,各课题组都采取了尽量减小中间体极性,在最后引入极性头的策略,同时选取了反应活性较高的原

图 13 三聚阳离子表面活性剂 DTAD 的合成路线^[58] 图 14 三聚阳离子表面活性剂 DDAD 的合成路线^[59]

图 15 四聚阳离子表面活性剂 PATC 的合成路线^[60] 图 16 六聚阳离子表面活性剂 PAHB 的合成路线^[61]

料, 避免低聚合度副产物的生成. 与 Gemini 表面活性剂相比, 三聚、四聚和六聚体具有更广阔的分子设计空间, 但是合成问题依然是瓶颈. 目前所报道的寡聚表面活性剂以阳离子型为主, 阴离子型和非离子型较少, 两性离子型的寡聚表面活性剂还是空白.

3 寡聚表面活性剂的表/界面性质

3.1 寡聚表面活性剂的表面活性

临界胶束浓度(CMC)及其对应的表面张力值(γ_{CMC})是表面活性剂性能的重要参数, 分别指示此表面活性剂溶液能够达到的最低表面张力值和为此所需要的浓度, 即此表面活性剂降低水表面张力的能力和效率. 表 1 列举了一些单链、Gemini、三聚以及四聚表面活性剂的 CMC 和 γ_{CMC} 值.

表 1 单链、Gemini、三聚以及四聚表面活性剂的 CMC 和 γ_{CMC} 值

表面活性剂 简称	CMC (mmol/L)	γ_{CMC} (mN/m)
DTAB	14 ^[51]	38.6 ^[51]
12-2-12	0.9 ^[51]	31.4 ^[51]
8-2-8-2-8	14 ^[63]	35.1 ^[63]
10-2-10-2-10	0.95 ^[63]	25.8 ^[63]
12-2-12-2-12	0.065 ^[63]	25.2 ^[63]
12-3-12-3-12	0.16 ^[48]	—
12-6-12-6-12	0.28 ^[48]	—
12-3-12-4-12-3-12	0.06 ^[48]	—
DTAD	0.20 ^[59]	45.0 ^[59]
DDAD	0.33 ^[59]	42.0 ^[59]
PATC	0.08 ^[60]	47.0 ^[60]
3C10trisQ	1.17 ^[70]	33.4 ^[70]
3C12trisQ	0.139 ^[70]	32.3 ^[70]
3C14trisQ	0.00647 ^[70]	32.1 ^[70]

在此简单归纳寡聚表面活性剂 CMC 和 γ_{CMC} 值的变化规律.

(1) 寡聚度的影响. 在疏水链长和连接基团相同的条件下, CMC 和 γ_{CMC} 值会随寡聚度的增加而降低. 例如, DTAB>12-2-12>12-2-12-2-12. 星状四聚表面活性剂 PATC 的 CMC 比星状三聚表面活性剂 DTAD 和 DDAD 的 CMC 明显降低. 目前已报道的寡聚表面活性剂基本都符合这个规律. 只有 Laschesky 课题组^[54]报道的连接基团为苯基的四聚表面活性剂比其相应的二聚体和三聚体有更高的 CMC. 这可能由于该分子在水溶液中能形成预胶束, 而对应的二聚体和三聚体则没有形成, 那么在既定总浓度下, 其单体浓度则相对减小, 因此将具有较高的表观 CMC. 星状寡聚表面活性剂降低水表面张力的能力比较特别. 例如, 虽然 DTAD, DDAD 和 PATC 的 γ_{CMC} 分别为 45.0, 42.0 和 47.0 mN/m, 甚至高于普通单链表面活性剂的 γ_{CMC} 值, 但是它们的表面张力值在 CMC 之后会持续下降, 这可能与星状寡聚表面活性剂分子构象发生变化有关.

(2) 疏水链长度的影响. 在连接基团和聚合度相同的条件下, 大多寡聚表面活性剂的 CMC 和 γ_{CMC} 值随疏水链长度的增加而减小. 例如, 线状寡聚表面活性剂的 CMC 值排序是 8-2-8-2-8>10-2-10-2-10>12-2-12-2-12. 星状寡聚表面活性剂的 CMC 值排序是 3C10trisQ>3C12trisQ>3C14trisQ. 但 Nakatsuji 课题组^[52]合成的具有不同疏水链长的三聚磺酸表面活性剂则恰好相反, 该系列表面活性剂的 CMC 随疏水链

长的增加而增大。

(3) 连接基团的影响. 对于线状寡聚表面活性剂, 连接基团越长, CMC 越大. 例如, 12-6-12-6-12>12-3-12-3-12>12-2-12-2-12. 而连接基团结构的改变对 CMC 的影响不大^[54].

通过测定表面张力, 除了可以得到表面活性剂的 CMC 和 γ_{CMC} 数值之外, 还可以通过式(1)计算出最小分子截面积 A_{min} . $A_{\text{min}}=1/N\Gamma$, N 表示阿伏伽德罗常数, Γ 表示表面吸附量, A_{min} 是描述表面活性剂在表面吸附的重要参数. 已报道的寡聚表面活性剂的 A_{min} 几乎都比一般的单链和 Gemini 表面活性剂大. 例如, DTAB, 12-2-12 和 12-2-12-2-12 的 A_{min} 分别为 0.49, 0.72 和 1.28 nm^2 ^[51]. 这可能是由于寡聚表面活性剂有较大的极性头基和体积. 星状寡聚表面活性剂的 A_{min} 通常会比线状寡聚表面活性剂的 A_{min} 小. 例如, 线状寡聚表面活性剂分子 8-3-8-3-8, 10-3-10-3-10 和 12-3-12-3-12 的 A_{min} 分别为 1.55, 1.21 和 1.49 nm^2 ^[63]. 而 Grau 课题组^[57]合成的三聚星状寡聚表面活性剂的 A_{min} 大约为 0.60 nm^2 .

$$\Gamma = -\frac{(\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}\ln C)}{nRT} \quad (1)$$

式中 γ 表示表面张力, C 表示表面活性剂浓度. 对于 DTAB, 12-2-12 和 12-2-12-2-12, n 分别等于 2, 3 和 4. 除了 γ_{CMC} , 表面活性剂降低表面张力的效率还可用 $\text{p}C_{20}$ 来表示(降低水表面张力 20 mN/m 时所需的浓度用 C_{20} 表示, C_{20} 的负对数为 $\text{p}C_{20}$). 通常 $\text{p}C_{20}$ 越大, 该表面活性剂表面活性越大. 一般单链表面活性剂的 $\text{p}C_{20}$ 小于 3, 如 SDS 的 $\text{p}C_{20}$ 是 2.5. 目前已报道的寡聚表面活性剂的 $\text{p}C_{20}$ 均比一般单链和 Gemini 表面活性剂大, 说明寡聚表面活性剂有更高的表面活性. 寡聚表面活性剂的结构不同, $\text{p}C_{20}$ 有较大差异. 然而部分寡聚表面活性剂的 $\text{p}C_{20}$ 变化还是存在一定的规律性. 例如, 在寡聚度和连接基团相同的条件下, 疏水链越长, $\text{p}C_{20}$ 越大^[57].

3.2 寡聚表面活性剂的液液界面活性

寡聚表面活性剂的液液界面活性的研究很少, Yoshimura 课题组^[69]研究了具有羧酸头基的三聚阴离子表面活性剂(图 11)在水/苯界面的行为. 通过对乳化程度和界面张力的测定发现, 此三聚表面活性剂比 SDS 在水/苯界面上有更高的界面活性, 并且随着疏水链上碳原子数的增加, 乳液的稳定性相应增

加. 另外, 在 20℃ 时, 三聚表面活性剂能把水/苯界面张力从 36 mN/m 降低至 1~3 mN/m.

本课题组^[61]研究了星型六聚阳离子表面活性剂 PAHB 在低浓度区间对不同油相, 包括庚烷、十二烷、甲苯以及二甲苯的乳化能力. 结果表明, 浓度仅为 5 $\mu\text{mol/L}$ 的 PAHB 溶液就可快速乳化这些油相形成水包油型乳液, PAHB 与庚烷和十二烷可以形成稳定的乳液, 可稳定至少 2 周; 而 PAHB 与甲苯和二甲苯不能形成稳定的乳液. 一般地, 使用传统单链表面活性剂和 Gemini 表面活性剂作为单一乳化剂很难在表面活性剂浓度很低的条件下与其他油相形成乳液. 然而, 由于 PAHB 分子具有 6 条疏水链, 并在低浓度下表现出很强的聚集能力, 使得其乳化能力及形成界面膜的强度都得以提高. 另外, PAHB 分子的疏水烷基链与线性脂肪烷烃更加协调, 因此对脂肪烷烃表现出很好的乳化能力.

3.3 寡聚表面活性剂在固体表面的吸附和组装

线状寡聚表面活性剂在硅表面的等温吸附行为以及聚集体结构已有报道^[48]. 固定表面活性剂浓度随着寡聚度提高, 表面活性剂在硅表面的吸附量也随之提高. 然而, 饱和吸附量和寡聚度之间似乎没有明显的关系. 从单体到二聚体, 饱和吸附量略微增大, 寡聚度继续增大, 饱和吸附量却基本不变.

本课题组^[58]利用合成的星状三聚阳离子表面活性剂 DTAD 在云母表面组装获得了新颖的高度有序的条带状图案(图 17). 而 DTAD 在硅片表面则形成无规分布的双层片状结构. 因此, 基底诱导是形成高度有序条带结构的一个因素. 本课题组推测了这种高度有序形貌的成因: (1) DTAD 的正电头基与云母表面负电吸位点在空间尺寸上匹配, 二者之间的静电作用导致 DTAD 分子在云母表面成核; (2) DTAD 的 3 条疏水链具有很强的疏水相互作用, 导致其在云母表面水平方向上紧密堆积, 在垂直方向上形成双层结构; (3) DTAD 头基附近的酰胺基团可以形成分子间氢键, 促进了聚集体的定向生长. 寡聚表面活性剂在固体表面形成这种纳米尺度的高度有序图案, 有望在材料科学、微电子学和细胞生物学等方面有应用前景.

4 寡聚表面活性剂溶液中聚集行为

Gemini 表面活性剂由于具有 2 个亲水头基和 2

图 17 DTAD 在固体表面的自组装结构和机理图^[58]

条疏水链, 具有比单链表面活性剂显著增强的聚集能力, 可以在水溶液中形成球状胶束、棒状胶束、囊泡、蠕虫状胶束和液晶等多种聚集形态. 寡聚表面活性剂由于具有更多疏水链, 在水溶液中的疏水作用更加明显, 具有更强的自组装能力. 文献中对寡聚表面活性剂溶液性质的研究主要关注了流变学特征、胶束聚集数、聚集体形态和结构等. 下面将从这 3 个方面介绍研究进展.

4.1 寡聚表面活性剂的流变学特征

Zana 课题组^[46]发现, 在表面活性剂浓度相同的条件下, 三聚表面活性剂 12-3-12-3-12 溶液比相应的单链和 Gemini 表面活性剂溶液的黏度大. 具体来讲, 在某一浓度下, DTAB 溶液是完全流动的液体状态; 而 12-3-12 溶液呈现一定的黏度; 12-3-12-3-12 溶液则是不流动的凝胶状态, 升高温度至 60℃ 以上会变成流动的液体. 他们进一步研究发现, 表面活性剂流变学特征与胶束形态密切相关^[48]. 随着表面活性剂寡聚度增加, 溶液黏度增加, 表面活性剂的胶束形态依次为: DTAB 形成球型胶束, 12-3-12 形成蠕虫状胶束, 12-3-12-3-12 形成支化的蠕虫状胶束, 12-3-12-3-12-3-12 形成环状胶束. 因此, 胶束形态对流变学行为有重要影响.

连接基团长度和结构都会影响寡聚表面活性剂的增黏效果. 人们发现, 连接基团长度为 2 的 12-2-12 具有显著的增黏效果. 而连接基团长度为 6 的 12-6-12 和 12-6-12-6-12 都不具有增黏效果. 而 Laschewsky 等^[54]发现, 连接基团含有双键和苯环的寡聚表面活性剂(分子结构式见图 4)也不具有增黏效果.

Shibayama 课题组^[71]利用流变仪和小角中子散射仔细研究了季铵盐阳离子三聚表面活性剂

3C₁₂trisQ 的黏度与聚集体结构和转变的关系发现, 3C₁₂trisQ 浓度为 20.9~27.2 mmol/L 时有剪切变稀的现象, 证明在此区间有蠕虫状胶束形成. 零剪切黏度的结果则表明, 蠕虫状胶束从 10.4 mmol/L 浓度就开始形成. 证明蠕虫状胶束会随着浓度生长. 进一步研究证实, 体系中存在浓度升高引起的球型胶束向棒状胶束转变以及蠕虫状胶束生长的现象.

4.2 寡聚表面活性剂的胶束聚集数

Zana 等^[46]比较了单链、Gemini 以及寡聚表面活性剂的胶束聚集数. 结果表明, 在固定表面活性剂烷基链浓度的条件下, 聚集数的变化顺序是 DTAB<12-3-12<12-2-12<12-3-12-3-12. 抗衡离子对胶束聚集数也有一定影响, 在烷基链浓度为 27 mmol/L 时, 12-3-12-3-12, 3Cl⁻的聚集数为 102, 而 12-3-12-3-12, 3Br⁻的聚集数为 140^[46].

Laschewsky 课题组^[55]利用时间分辨荧光淬灭的方法详细研究了一系列表面活性剂(包括单体、二聚体、三聚体和四聚体)的胶束聚集数, 所研究的表面活性剂的连接基团中含有双键或苯环(分子结构式见图 4). 结果表明, 随着寡聚度增加, 聚集数降低, 即四聚表面活性剂有最小的聚集数. 这与上述 Zana 等^[46]研究的仅有乙基作为连接基团的线状寡聚表面活性剂的变化规律相反. 连接基团的结构对聚集数有明显影响, 连接基团越短, 寡聚表面活性剂的聚集数越大. 另外, 无论是三聚还是四聚表面活性剂, 聚集数的值都很小, 只有 3~6, 远低于上述 12-3-12-3-12 体系的聚集数值. 这可能与体系中有预胶束形成有关. 已有研究表明, 寡聚表面活性剂体系中可能存在预胶束现象^[53,54,69,70], 在本课题组^[60,61]研究的星状四聚和六聚表面活性剂体系中也有预胶束现象.

4.3 寡聚表面活性剂的聚集体形态和结构

Zana 课题组^[47,48,62]利用低温透射电子显微镜观察了三聚和四聚表面活性剂 12-3-12-3-12, 12-6-12-6-12 和 12-3-12-4-12-3-12 所形成的聚集体形貌. 结果表明, 12-3-12-3-12 能够形成支化的线形胶束(branched threadlike)^[62], 而 12-6-12-6-12 形成球状或椭圆球状胶束, 说明连接基团长度对聚集体形态有很大影响. 12-3-12-4-12-3-12 除了形成蠕虫状胶束, 还能够形成有趣的闭合环状胶束^[47]. Shibayama 课题组^[70]也在疏水链长为 12 和 14 的星状阳离子表面活性

剂 3C12trisQ 和 3C14trisQ 中观察到了线形胶束。

本课题组则发现, 具有不同寡聚度的表面活性剂分子呈现出很独特的聚集体转变形态, 这可能与合成的星状寡聚表面活性剂的连接基团上都含有酰胺键有关。

DTAD 和 DDAD 是本课题组合成的 2 个结构非常相似的星状三聚表面活性剂, 二者只在连接基团处有微小差别。DDAD 是完全对称的分子, 而 DTAD 不完全对称。研究表明, 这 2 个三聚表面活性剂表现出相似的聚集行为。二者均呈现一个很有意思的现象: 在浓度略高于 CMC 时, 体系中存在半径约为 1 和 80 nm 2 种聚集体, 随浓度增加, 体系中存在由大聚集体向小聚集体的转变。低温电子显微镜结果证实, 当表面活性剂浓度略高于 CMC 时, 体系中显示出囊泡和胶束共存, 当表面活性剂浓度显著高于 CMC 时, 体系中只能观察到胶束。核磁结果证明, 体系中存在由囊泡向胶束转化的现象, 并且在此过程中伴随有分子构象的转变。本课题组分析了聚集体转变的机理: 在低浓度时, 由于连接基团的刚性和强烈的电荷排斥作用, 疏水链不能紧密接触, 导致临界堆积参数比较大, 表面活性剂分子倾向于形成囊泡; 当浓度逐渐增大时, 疏水作用变得足够大能把疏水链紧密堆积在一起, 分子的构象发生转化, 囊泡自发向胶束转化。这部分工作表明, 可以通过改变分子构象从而达到调控分子聚集体形貌的目的^[59]。

星状四聚阳离子表面活性剂 PATC 在水溶液中也表现出非常特殊的聚集行为^[60]。在低于 CMC 时, 由于分子本身具有很高的电荷密度, 强烈的静电斥力导致其分子以伸展的构象存在, 同时 4 条疏水链分别与其他分子的疏水链通过疏水相互作用靠近并发生缔合, 形成松散的网状聚集体。随着 PATC 浓度的增大, 疏水链排列更加紧密, 疏水相互作用显著增强, 致使分子构象发生翻转, 疏水链相互靠拢, 网状聚集体自发地向胶束转变, 最后全部转化成胶束。

对星状六聚表面活性剂 PAHB 在水溶液中自聚集行为的研究表明, 疏水链之间的疏水相互作用为分子构象转变及聚集体形成和转变主要驱动力。PAHB 有 2 个聚集转变浓度 C_1 和 C_2 。当 PAHB 浓度远低于 C_1 时, 由于季铵盐头基之间的静电斥力和刚性的连接基团, 致使分子构象处于伸展的星型状态, 这样不同分子通过疏水链之间的疏水相互作用形成

了网状聚集体。当 PAHB 浓度介于 C_1 和 C_2 之间时, 分子间的疏水作用增强, 致使表面活性剂分子构象向爪状转变。各个分子之间通过疏水作用尽量靠近, 进而形成了尺寸较大的球形聚集体。当浓度大于 C_2 时, 疏水相互作用继续增大, 最终由于疏水相互作用足够强, 造成分子构象向三角锥形转变, 这样聚集体由大的球形聚集体向小的球形胶束转变。

星状寡聚表面活性剂这些独特的自组装规律是在传统单链、Gemini 表面活性剂以及线状寡聚表面活性剂中未出现的。它为构筑更多种类的聚集体结构提供了可能, 并开创了在一种表面活性剂体系中通过改变浓度来调节分子构象及聚集体结构的新途径。

5 结论与展望

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, 更高的表面活性和更强的聚集能力, 尤其是某些寡聚表面活性剂在极低浓度下(仅几十 $\mu\text{mol/L}$)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。而新颖多样的分子构型使其在溶液中或是固/液界面上可以自聚集形成一些特殊的形态和图案, 有望在材料领域有应用前景。寡聚表面活性剂的聚集行为具有很强的浓度依赖性, 通过改变浓度可以实现多种聚集形态的转变, 聚集体转变过程中伴随着分子构象的转变, 从而可以建立分子构象与聚集体转变之间的关系。

尽管寡聚表面活性剂表现出比 Gemini 表面活性剂更优越的性质, 但到目前为止, 关于它的报道仍然很少, 主要是寡聚表面活性剂的合成难度很大, 尤其是对于更高寡聚度的分子, 提纯的难度非常大。目前对于寡聚表面活性剂的研究主要关注合成以及表/界面和溶液性质, 对于它与其他分子相互作用的研究很少。只有 Yoshimura 等^[72]和 Jurašin 等^[73]报道了寡聚表面活性剂与普通单链表面活性剂混合体系的性质, 而仅 Zana^[74]和本课题组^[75]研究了寡聚表面活性剂与聚合物混合体系的聚集体转变。对于寡聚表面活性应用的报道也很少, 仅有关于抗菌和介孔材料合成方面的应用^[57,76,77]。

虽然寡聚表面活性剂的合成和提纯存在很大困难,但是相信仍然会有研究者为获得更新颖的寡聚表面活性剂并由此带来的更丰富的自组装行为而努力。

随着对寡聚表面活性剂自身结构和组装行为越来越多的认识,人们也会逐渐开始关注寡聚表面活性剂与其他分子的相互作用以及实际应用。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21025313, 21321063)资助,特此致谢。

参考文献

- 1 Bunton CA, Robinson LB, Schaak J, Stam MF. Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents. *J Org Chem*, 1971, 36: 2346–2350
- 2 Zana R, Benraou M, Rueff R. Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree. *Langmuir*, 1991, 7: 1072–1075
- 3 Danino D, Talmon Y, Zana R. Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants (dimeric surfactants). 5. Aggregation and microstructure in aqueous solutions. *Langmuir*, 1995, 11: 1448–1456
- 4 Zana R. Critical micellization concentration of surfactants in aqueous solution and free energy of micellization. *Langmuir*, 1996, 12: 1208–1211
- 5 Menger FM, Littau CA. Gemini-surfactants: synthesis and properties. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 1451–1452
- 6 Menger FM, Littau CA. Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 10083–10090
- 7 Menger FM, Keiper JS. Gemini surfactants. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1906–1920
- 8 Song LD, Rosen MJ. Surface properties, micellization, and premicellar aggregation of gemini surfactants with rigid and flexible spacers. *Langmuir*, 1996, 12: 1149–1153
- 9 Rosen MJ, Mathias JH, Davenport L. Aberrant aggregation behavior in cationic gemini surfactants investigated by surface tension, interfacial tension, and fluorescence methods. *Langmuir*, 1999, 15: 7340–7346
- 10 Mathias JH, Rosen MJ, Davenport L. Fluorescence study of premicellar aggregation in cationic gemini surfactants. *Langmuir*, 2001, 17: 6148–6154
- 11 Oda R, Huc I, Candau SJ. Gemini surfactants, the effect of hydrophobic chain length and dissymmetry. *Chem Commun*, 1997, 21: 2105–2106
- 12 Oda R, Huc I, Homo JC, Heinrich B, Schmutz M, Candau S. Elongated aggregates formed by cationic gemini surfactants. *Langmuir*, 1999, 15: 2384–2390
- 13 Oda R, Huc I, Danino D, Talmon Y. Aggregation properties and mixing behavior of hydrocarbon, fluorocarbon, and hybrid hydrocarbon-fluorocarbon cationic dimeric surfactants. *Langmuir*, 2000, 16: 9759–9769
- 14 Duivenvoorde FL, Feiters MC, van der Gaast SJ, Engberts JBFN. Synthesis and properties of di-*n*-dodecyl α,ω -alkyl bisphosphate surfactants. *Langmuir*, 1997, 13: 3737–3743
- 15 Buwalda RT, Engberts JBFN. Aggregation of dicationic surfactants with methyl orange in aqueous solution. *Langmuir*, 2001, 17: 1054–1059
- 16 Johnsson M, Wagenaar A, Engberts JBFN. Sugar-based gemini surfactant with a vesicle-to-micelle transition at acidic pH and a reversible vesicle flocculation near neutral pH. *J Am Chem Soc*, 2002, 125: 757–760
- 17 Wang XY, Wang JB, Wang YL, Ye JP, Yan HK, Thomas RK. Micellization of a series of dissymmetric gemini surfactants in aqueous solution. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 11428–11432
- 18 Wang XY, Wang JB, Wang YL, Yan HK, Li PX, Thomas RK. Effect of the nature of the spacer on the aggregation properties of gemini surfactants in an aqueous solution. *Langmuir*, 2004, 20: 53–56
- 19 Jiang N, Li PX, Wang YL, Wang JB, Yan HK, Thomas RK. Micellization of cationic gemini surfactants with various counterions and their interaction with DNA in aqueous solution. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 15385–15391
- 20 Wang XY, Wang JB, Wang YL, Ye JP, Yan HK, Thomas RK. Properties of mixed micelles of cationic gemini surfactants and nonionic surfactant triton X-100: effects of the surfactant composition and the spacer length. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 286: 739–746
- 21 Li YJ, Li PX, Wang JB, Wang YL, Yan HK, Dong CC, Thomas RK. Thermodynamics of micellization for partially fluorinated cationic gemini surfactants and related single-chain surfactants in aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 287: 333–337
- 22 Li YJ, Li PX, Wang JB, Wang YL, Yan HK, Thomas RK. Odd/even effect in the chain length on the enthalpy of micellization of gemini

- surfactants in aqueous solution. *Langmuir*, 2005, 21: 6703–6706
- 23 Song XY, Li PX, Wang YL, Dong CC, Thomas RK. Solvent effect on the aggregate of fluorinated gemini surfactant at silica surface. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 304: 37–44
- 24 Cao MW, Song XY, Wang JB, Wang YL. Adsorption of hexyl- α,ω -bis(dodecyldimethyl ammonium bromide) gemini surfactant on silica and its effect on wettability. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 300: 519–525
- 25 Li YJ, Li P, Dong C, Wang XY, Wang YL, Yan H, Thomas RK. Aggregation properties of cationic gemini surfactants with partially fluorinated spacers in aqueous solution. *Langmuir*, 2006, 22: 42–45
- 26 Huang X, Cao MW, Wang JB, Wang YL. Controllable organization of a carboxylic acid type gemini surfactant at different pH values by adding copper(II) ions. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 19479–19486
- 27 Wang YX, Han YC, Huang X, Cao MW, Wang YL. Aggregation behaviors of a series of anionic sulfonate gemini surfactants and their corresponding monomeric surfactant. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 319: 534–541
- 28 Huang X, Han YC, Wang YX, Cao MW, Wang YL. Aggregation properties of cationic gemini surfactants with dihydroxyethylamino headgroups in aqueous solution. *Colloids Surf A*, 2008, 325: 26–32
- 29 Deng ML, Li J, Liu J, Ma XJ, Wang YL. Abnormal interfacial tension behavior of alkanediyl- α,ω -bis(dodecyldimethylammonium bromide) gemini surfactants. *Colloids Surf A*, 2010, 356: 97–103
- 30 Yu DF, Huang X, Deng ML, Lin YY, Jiang LX, Huang JB, Wang YL. Effects of inorganic and organic salts on aggregation behavior of cationic gemini surfactants. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 14955–14964
- 31 Zhang Q, Tian MZ, Han YC, Wu CX, Li ZB, Wang YL. Synthesis, aggregation behavior and interfacial activity of branched alkylbenzenesulfonate gemini surfactants. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 362: 406–414
- 32 Yu DF, Wang YX, Zhang J, Tian MZ, Han YC, Wang YL. Effects of calcium ions on solubility and aggregation behavior of an anionic sulfonate gemini surfactant in aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 381: 83–88
- 33 Tian MZ, Fan YX, Ji G, Wang YL. Spontaneous aggregate transition in mixtures of a cationic gemini surfactant with a double-chain cationic surfactant. *Langmuir*, 2012, 28: 12005–12014
- 34 Huang X, Han YC, Wang YL. Thermodynamic investigation on micellization of cationic gemini surfactants with nitrophenoxy groups in hydrophobic chains. *Acta Chim Sinica*, 2013, 71: 897–905
- 35 Tian MZ, Zhu LY, Yu DF, Wang YX, Sun SF, Wang YL. Aggregate transitions in mixtures of anionic sulfonate gemini surfactant with cationic ammonium single-chain surfactant. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 433–440
- 36 Wang MN, Fan YX, Han YC, Nie ZX, Wang YL. Coacervation of cationic gemini surfactant with *N*-benzoylglutamic acid in aqueous solution. *Langmuir*, 2013, 29: 14839–14847
- 37 Wang RJ, Tian MZ, Wang YL. Coacervation and aggregate transitions of a cationic ammonium gemini surfactant with sodium benzoate in aqueous solution. *Soft Matter*, 2014, 10: 1705–1713
- 38 Wang RJ, Wang YL. Interaction of anionic sulfonate gemini surfactant with PEO-PPO-PEO triblock copolymers. *Acta Chim Sinica*, 2014, 72: 41–50
- 39 Han YC, Wang YL. Aggregation behavior of gemini surfactants and their interaction with macromolecules in aqueous solution. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 1939–1956
- 40 Lu T, Li ZH, Huang JB, Fu HL. Aqueous surfactant two-phase systems in a mixture of cationic gemini and anionic surfactants. *Langmuir*, 2008, 24: 10723–10728
- 41 Lu T, Huang JB, Liang DH. Salt effect on microstructures in cationic gemini surfactant solutions as studied by dynamic light scattering. *Langmuir*, 2008, 24: 1740–1744
- 42 Fan HM, Zhu XM, Gao LN, Li ZC, Huang JB. The photodimerization of a cinnamoyl moiety derivative in dilute solution based on the intramolecular chain interaction of gemini surfactant. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 10165–10170
- 43 Zhou TH, Zhao JX. Synthesis and thermotropic liquid crystalline properties of zwitterionic gemini surfactants containing a quaternary ammonium and a sulfate group. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 338: 156–162
- 44 Pei XM, Zhao JX, Wei XL. Wormlike micelles formed by mixed cationic and anionic gemini surfactants in aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 356: 176–181
- 45 Xie DH, Zhao JX. Unique aggregation behavior of a carboxylate gemini surfactant with a long rigid spacer in aqueous solution. *Langmuir*, 2013, 29: 545–553
- 46 Zana R, Levy H, Papoutsis D, Beinert G. Micellization of two triquaternary ammonium surfactants in aqueous solution. *Langmuir*, 1995, 11: 3694–3698

- 47 In M, Aguerre-Chariol O, Zana R. Closed-looped micelles in surfactant tetramer solutions. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 7747–7750
- 48 In M, Bec V, Aguerre-Chariol O, Zana R. Quaternary ammonium bromide surfactant oligomers in aqueous solution: self-association and microstructure. *Langmuir*, 2000, 16: 141–148
- 49 Zana R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 2002, 97: 205–253
- 50 Menger FM, Migulin VA. Synthesis and properties of multiarmed geminis. *J Org Chem*, 1999, 64: 8916–8921
- 51 Esumi K, Taguma K, Koide Y. Aqueous properties of multichain quaternary cationic surfactants. *Langmuir*, 1996, 12: 4039–4041
- 52 Masuyama A, Yokota M, Zhu YP, Kida T, Nakatsuji Y. Unique interfacial properties of a homologous series of novel triple-chain amphiphiles bearing three anionic head groups derived from 1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethane. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 12: 1435–1436
- 53 Sumida Y, Oki T, Masuyama A, Maekawa H, Nishiura M, Kida T, Nakatsuji Y, Ikeda I, Nojima M. π -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. *Langmuir*, 1998, 14: 7450–7455
- 54 Laschewsky A, Wattebled L, Arotcaréna M, Rakotoaly RH. Synthesis and properties of cationic oligomeric surfactants. *Langmuir*, 2005, 21: 7170–7179
- 55 Wattebled L, Laschewsky A, Moussa A, Habib-Jiwan JL. Aggregation numbers of cationic oligomeric surfactants: a time-resolved fluorescence quenching study. *Langmuir*, 2006, 22: 2551–2557
- 56 Murguía MC, Cabrera MI, Guastavino JF, Grau RJ. New oligomeric surfactants with multiple-ring spacers: synthesis and tensioactive properties. *Colloids Surf A*, 2005, 262: 1–7
- 57 Murguía MC, Cristaldi MD, Porto A, Di Conza J, Grau RJ. Synthesis, surface-active properties, and antimicrobial activities of new neutral and cationic trimeric surfactants. *J Surfactants Deterg*, 2008, 11: 41–48
- 58 Hou YB, Cao MW, Deng ML, Wang YL. Highly-ordered selective self-assembly of a trimeric cationic surfactant on a mica surface. *Langmuir*, 2008, 24: 10572–10574
- 59 Wu CX, Hou YB, Deng ML, Huang X, Yu DF, Xiang JF, Liu Y, Li Z, Wang YL. Molecular conformation-controlled vesicle/micelle transition of cationic trimeric surfactants in aqueous solution. *Langmuir*, 2010, 26: 7922–7927
- 60 Hou YB, Han YC, Deng ML, Xiang JF, Wang YL. Aggregation behavior of a tetrameric cationic surfactant in aqueous solution. *Langmuir*, 2010, 26: 28–33
- 61 Fan YX, Hou YB, Xiang JF, Yu DF, Wu CX, Tian MZ, Han YC, Wang YL. Synthesis and aggregation behavior of a hexameric quaternary ammonium surfactant. *Langmuir*, 2011, 27: 10570–10579
- 62 Danino D, Talmon Y, Levy H, Zana R. Branched threadlike micelles in an aqueous solution of a trimeric surfactant. *Science*, 1995, 269: 1420–1421
- 63 Yoshimura T, Yoshida H, Ohno A, Esumi K. Physicochemical properties of quaternary ammonium bromide-type trimeric surfactants. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 267: 167–172
- 64 Yang F, Li G, Qi J, Zhang S, Liu R. Synthesis and surface activity properties of alkylphenol polyoxyethylene nonionic trimeric surfactants. *Appl Surf Sci*, 2010, 257: 312–318
- 65 Yoshimura T, Esumi K. Physicochemical properties of ring-type trimeric surfactants from cyanuric chloride. *Langmuir*, 2003, 19: 3535–3538
- 66 Yan X, Janout V, Hsu JT, Regen SL. The gluing of a langmuir-blodgett bilayer. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8094–8095
- 67 McCullough DH, Janout V, Li J, Hsu JT, Truong Q, Wilusz E, Regen SL. Glued langmuir-blodgett bilayers from porous versus nonporous surfactants. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9916–9917
- 68 Murguía MC, Grau RJ. Synthesis of new pentaerythritol-based gemini surfactants. *Syn Lett*, 2001, 8: 1229–1232
- 69 Yoshimura T, Kimura N, Onitsuka E, Shosenji H, Esumi K. Synthesis and surface-active properties of trimeric-type anionic surfactants derived from tris(2-aminoethyl)amine. *J Surfactants Deterg*, 2004, 7: 67–74
- 70 Yoshimura T, Kusano T, Iwase H, Shibayama M, Ogawa T, Kurata H. Star-shaped trimeric quaternary ammonium bromide surfactants: adsorption and aggregation properties. *Langmuir*, 2012, 28: 9322–9331
- 71 Kusano T, Iwase H, Yoshimura T, Shibayama M. Structural and rheological studies on growth of salt-free wormlike micelles formed by star-type trimeric surfactants. *Langmuir*, 2012, 28: 16798–16806
- 72 Yoshimura T, Ohno A, Esumi K. Mixed micellar properties of cationic trimeric-type quaternary ammonium salts and anionic sodium *n*-octyl sulfate surfactants. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 272: 191–196

- 73 Jurašin D, Habuš I, Filipović-Vinceković N. Role of the alkyl chain number and head groups location on surfactants self-assembly in aqueous solutions. *Colloids Surf A*, 2010, 368: 119–128
- 74 Kästner U, Zana R. Interactions between quaternary ammonium surfactant oligomers and water-soluble modified guar. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 218: 468–479
- 75 Fan YX, Wu CX, Wang MN, Wang YL, Thomas RK. Self-assembled structures of anionic hydrophobically modified polyacrylamide with star-shaped trimeric and hexameric quaternary ammonium surfactants. *Langmuir*, 2014, 30: 6660–6668
- 76 Sun Y, Han S, Yu X, Che H, Liu A, Wang S. Synthesis of highly ordered supermicroporous silica using short-chain cationic trimeric surfactant as structure-directing agent. *J Porous Mater*, 2010, 17: 597–603
- 77 Yan X, Han S, Hou W, Yu X, Zeng C, Zhao X, Che H. Synthesis of highly ordered mesoporous silica using cationic trimeric surfactant as structure-directing agent. *Colloids Surf A*, 2007, 303: 219–225

Synthesis and aggregation behavior of oligomeric surfactants

Yuchun Han, Yaxun Fan, Chunxian Wu, Yanbo Hou, Yilin Wang^{*}

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

^{*}Corresponding author (email: yilinwang@iccas.ac.cn)

Abstract: Oligomeric surfactants are made of two or more than two identical or similar monomeric surfactant moieties chemically connected at the level of, or close to, the headgroups by spacer groups that may be hydrophilic, hydrophobic, flexible, or rigid. It includes dimeric (Gemini), trimeric, tetrameric, and the higher oligomeric analogues. These surfactants represent transitional structures between monomeric and polymer surfactant. As the simplest oligomeric surfactant, the dimeric (Gemini) surfactant has been intensively studied and several outstanding reviews have been published. This article reviews the research progress of trimeric and trimeric above surfactant. The main content includes the synthesis, surface/interface properties, and solution behavior of oligomeric surfactant. We hope that the researchers can get a comprehensive understanding of oligomeric surfactant through this article.

Keywords: oligomeric surfactant, Gemini surfactant, aggregation behavior, micelle