

GEMINI 表面活性剂

赵忠奎 乔卫红* 李宗石

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116012)

摘 要 综述了新型表面活性剂——Geminis 的合成、性能及应用等领域的研究新进展。并对未来进行了展望,预测了其在纳米技术、生物技术及三次采油等高新领域的应用前景。

关键词 Gemini 表面活性剂 纳米技术 生物技术 三次采油

The Newest Research For Gemini——Surfactants

Zhao Zhongkui, Qiao Weihong, Li Zongshi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract The new research progress for synthesis, properties and applications of Gemini surfactants has been reviewed. The prospective future of geminis and the potential application of Gemini surfactants in the nanoscale technology, biotechnology and enhanced oil recovery have also been prognosticated.

Key words Gemini-surfactants, Nanoscale technology, Biotechnology, Enhanced oil recovery

素有“工业味精”之称的表面活性剂近年来蓬勃发展。随着全球环保意识的增强,人们正在寻求高效的新品种,一种性能卓越的崭新表面活性剂——Geminis 应运而生^[1]。1974 年 Deinega 等^[2]率先合成了一族新型的两亲分子,结构如图 1 所示。

其分子中含有两个疏水链、两个亲水头和一个柔或刚性连接基,常见的连接基有聚亚甲基、聚氧乙烯基等柔性基及芳基等刚性集团或杂原子等,其可以是亲水性的,也可以是疏水性的。1988 年 Zhu 等合成并研究了有柔性基团连接的系列双烷烃链表面活性剂^[4~6]。1991 年 Menger 等^[7]合成了刚性基连接的双烷基链连接的表面活性剂,并起名为“Geminis”,形象表述了此类表面活性剂的结构特征。

从此,人们开始真正系统地开展这方面的研究工作。随后飞速发展,不断深入。Rosen 小组采纳了“Geminis”这个名字,系统合成和研究了聚氧乙烯及聚氧丙烯柔性集团连接的 Gemini 表面活性剂^[8]。同时法国 Zana 小组^[9~15]以亚甲基链作为连接基合成并研究了系列双烷基铵盐表面活性剂。1998 年,Renouf 等^[16]首次合成了不对称 Gemini 表面活性剂。1999 年,Mariano 等^[17]从葡糖苷出发合成了无公害、高活性的环保型 Gemini 表面活性剂。此外,有人合成并研究了系列阴离子表面活性剂^[9~15,18,19]。由于 Geminis 分子中,两个亲水头是靠化学键连接的,致使它们

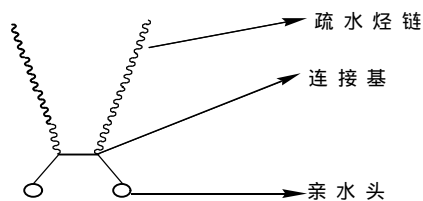


图 1 Gemini 表面活性剂特征图

Fig.1 Molecular structure of Gemini surfactant

非常紧密连接, 烃链间更容易产生强相互作用, 其疏水结合力增强, 导致水分子有序结构的扭曲, 而且两个亲水头的斥力由于化学键的作用而大大减弱。这是其与传统表面活性剂相比具有卓越性能的根本原因。水玲玲等^[26]研究发现, 与普通阳离子表面活性剂相比, Gemini 表面活性剂与阴离子表面活性剂复配, 有很强的协同效应。

Gemini 表面活性剂作为一种新型分子, 其特殊的结构决定其独特的性能。国外关于 Gemini 表面活性剂的研究日新月异; 国内研究亦方兴未艾。对其性能已有较详尽的报道^[3,28], 本文就国内外 Gemini 表面活性剂的研究新进展作一综述, 并对其未来进行了展望。

1 Gemini 表面活性剂的合成

1.1 阳离子 Gemini 表面活性剂的合成

阳离子 Gemini 表面活性剂在国外倍受关注, 主要着眼于含氮表面活性剂。它们具有生物降解性好、毒性小、性能卓越等特点, 其应用研究不断深入^[20~22]。Zana 等^[9~15]合成了亚甲基连接的 DC_{m-n} 型阳离子 Gemini 表面活性剂。Zhu 等^[4~6]合成了 *N,N*-二甲基及 *N*-苄基-*N*-甲基类型的双烷基双(季铵盐)型 Gemini。陈功等报道的 Gemini 表面活性剂 TM 的合成^[23], 其合成路线如图 2 所示。

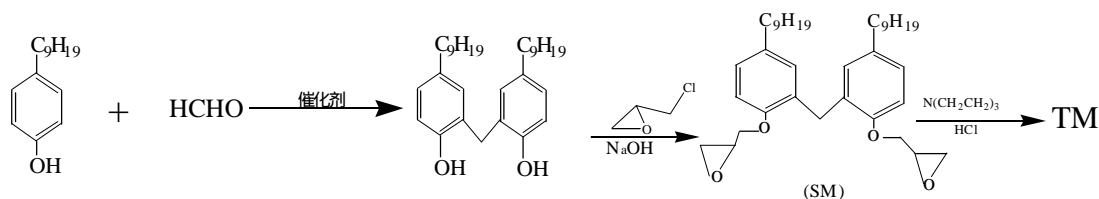


图 2 TM 的合成路线图

Fig.2 Routine for the synthesis of TM

此外, Kim 等^[24]以二胺和脂肪酸甲酯为初始原料合成了含有四个氮的季铵盐的 Gemini 表面活性剂。Menger 等^[7]合成了苯二亚甲基为连接基的季铵盐型 Gemini 表面活性剂。

1.2 阴离子 Gemini 表面活性剂的合成

阴离子 Gemini 表面活性剂主要包括: 羧酸盐、磺酸盐及磷酸盐表面活性剂。

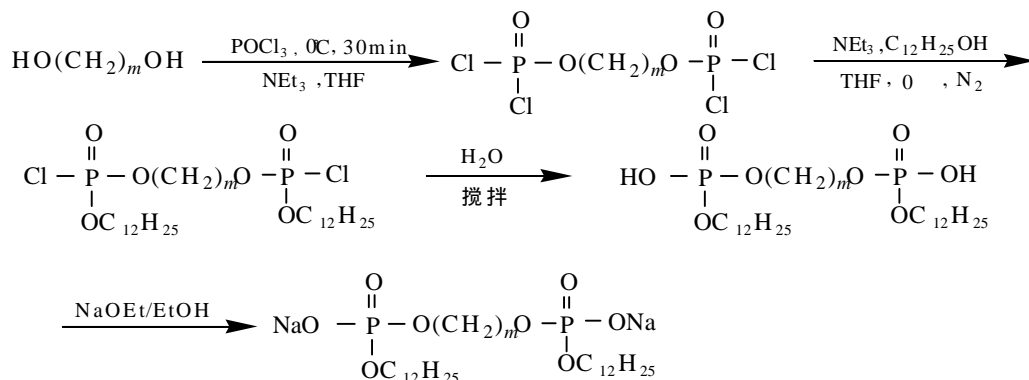


图 3 双烷基双磷酸盐 Gemini 表面活性剂合成路线

Fig.3 Routine for the synthesis of dialkylphosphate Gemini surfactants

1.2.1 磷酸盐 Gemini 表面活性剂的合成^[25] 首先, 在三乙胺(NEt_3)和四氢呋喃(THF, 干燥)存在

下, 含不同数目亚甲基的二元醇与 POCl_3 在 0°C 反应 30min 后, 在搅拌下滴加十二醇, 然后水解脱氯, 最后用 NaOEt/EtOH 处理制得双十二烷基基双磷酸盐 Gemini 表面活性剂, 其合成路线如图 3 所示。

1.2.2 二聚体阴离子 Gemini 表面活性剂的合成^[26] 1,2-二环氧十二烷在苯甲醇中反应生成化合物 1, 它与 α -溴代十二酸反应生成化合物 2, 2 被 LiAlH_4 还原, 生成化合物 3, 在 Pd/C 存在下氢解脱苯制得化合物 4, 其与丙磺酸内酯作用生成二聚体磺酸盐阴离子 Gemini 表面活性剂 7。化合物 4 与溴代乙酸并酯化生成化合物 5, 碱性水解生成二聚体羧酸盐阴离子 Gemini 表面活性剂 6。其合成路线如图 4 所示。

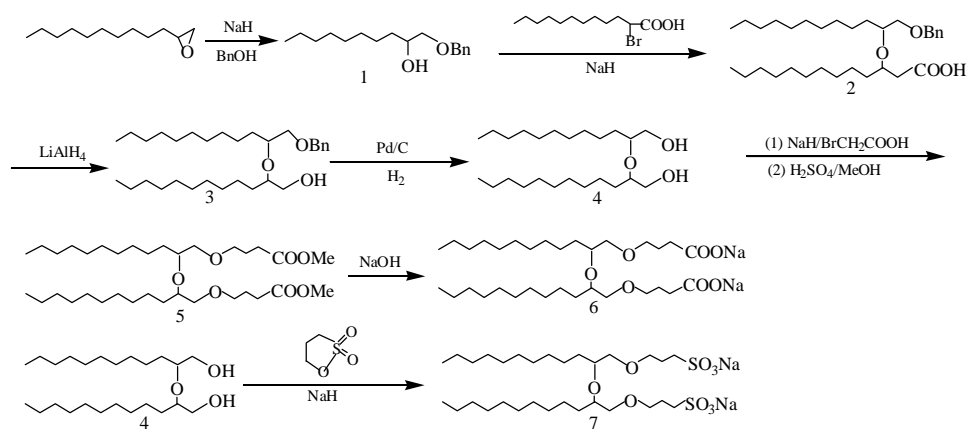


图 4 二聚体磺酸盐(羧酸盐)阴离子 Gemini 表面活性剂合成路线

Fig.4 Routine for the synthesis of dimeric amphiphiles sulfonate(carboxylic salt)

另外, Zana 等^[27]合成了二环氧氧化物的双烷基的 Gemini 表面活性剂; Aratain 等^[10]以酒石酸衍生物为原料也合成了一类 Gemini 表面活性剂; Menger 等^[7]合成了以二苯乙烯氧基为连接基的阴离子 Gemini 表面活性剂。其它类型的阴离子 Gemini 表面活性剂有关介绍还很多。

1.3 非离子 Gemini 表面活性剂合成^[28]

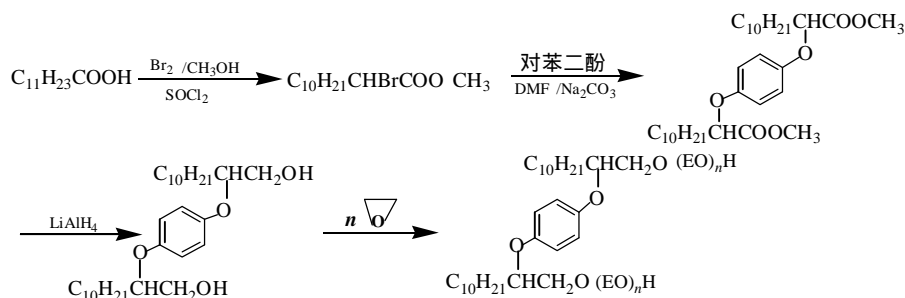


图 5 非离子 Gemini 表面活性剂合成路线

Fig.5 Routine for the synthesis of non ionic gemini surfactants

近年来, 阳离子 Gemini 表面活性剂和阴离子 Gemini 表面活性剂研究较多。而非离子 Gemini 表面活性剂研究的相对较少。本文介绍以十二酸为原料制备一种非离子 Gemini 表面活性剂的合成路线, 如图 5 所示。

1.4 系列新型天然 Gemini 表面活性剂合成^[17]

从丁基- α -D-吡喃葡萄糖苷出发合成系列二聚体（属非离子）Gemini 表面活性剂。这种表面活性剂是一种新型无公害产品，例如 O-6 连接的二聚体（Dimeric）表面活性剂。其合成路线如图 6 所示。

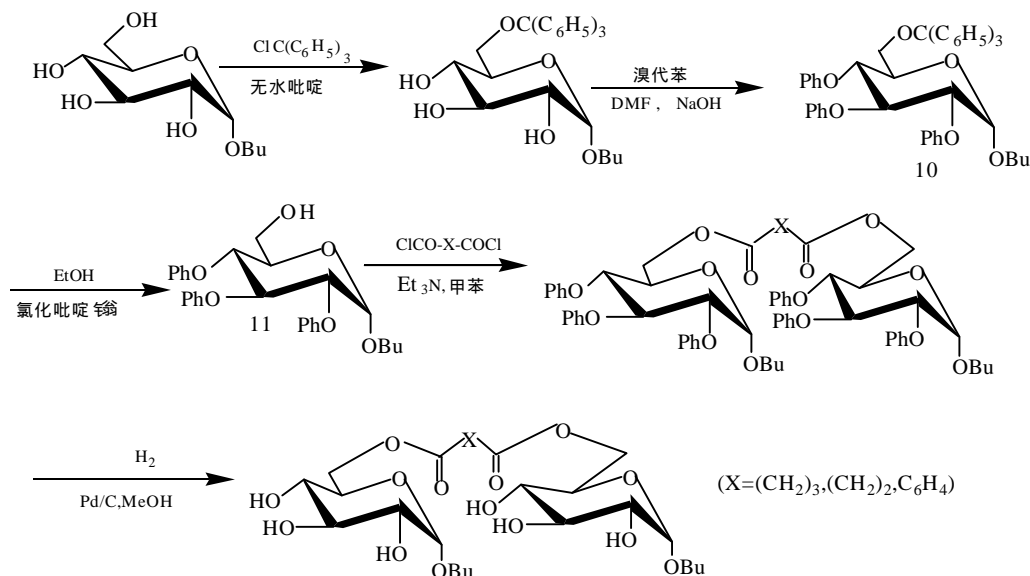


图 6 二聚体环保型 Gemini 表面活性剂合成路线

Fig.6 Routine for the synthesis of dimeric “green” gemini surfactants

此外，一些特殊结构的 Gemini 表面活性剂的合成也时有报道，Renouf 等^[16]于 1998 年首次合成了不对称 Gemini 表面活性剂。

目前，国外对 Gemini 表面活性剂的研究日新月异，但工业化的还较少，仅 Dow 公司进行了双烷基双磺酸盐 Gemini 表面活性剂的工业化生产。产品稳定性好、易降解、抗氧化性和抗热分解性也都很优良。但 Neupane 等^[38]研究发现，这种以二苯醚连接的双磺酸盐 Gemini 表面活性剂在降低表面张力方面并不理想，这与 Rosen 等^[29]的报道有较大出入。

2 Gemini 表面活性剂的应用前景

Gemini 表面活性剂独特的结构表现出了独特的性能，从而必将有更加广泛的应用。

2.1 Gemini 表面活性剂应用研究进展

Gemini 表面活性剂更加优良的性能必将得到更加广泛的应用。但目前还处于理论研究阶段。当前国外研究蓬勃发展，而国内才刚刚起步，本文对国外研究进展作以综述。

Choi 等^[20~22]在这方面做了大量工作，深入研究了 DC_{m-n} 型 Gemini 表面活性剂在分散染料纤维染色中的作用。分散染料在 Gemini 表面活性剂中的增溶作用在染色中扮演重要角色，人们广泛研究了其在传统表面活性基中的增溶作用，而在 Gemini 表面活性剂胶束中研究较少^[30,31]。Choi 等^[20]首次研究了分散染料 1-(4-硝基苯偶氮基)-4-*N,N*-二乙醇乙基胺基苯(NPDEAB)、1, 4-二胺基苯醌(1,4-DAA)及 4-胺基偶氮基(4-PAA)在 DC_{m-n} 型阳离子 Gemini 表面活性剂胶束中的增溶作用，同时讨论了染料的微环境。发现 Gemini 表面活性剂对染料的增溶作用与表面活性剂浓度无

关,而与胶束和染料(被增溶物)的性质有关,通过计算发现增溶量主要取决于染料结构。使用可见光吸收波谱研究其在胶束中的位置,发现染料在亲水区被增溶,从而其分布在胶束外部而不是胶核内。

随后,Choi 等^[21~22]进一步研究了 DC₃₋₁₂ 和 DC₆₋₁₂ 作为助剂在 1,4-DAA 对尼龙 6 和聚酯纤维染色中的作用。他们在对前者研究发现,Gemini 表面活性剂的存在下,染料 1,4-DAA 的表现分散系数比在传统表面活性剂中大。增溶的染料很少参与被纤维吸附,因此其仅扮演染料储蓄器的角色。染料最大总浓度 $C_{\text{dye}}^{\text{max}}$ 主要受表面活性剂对其增溶量影响。浓度在 CMC 以上时,分配系数主要有增溶量决定,而在低于 CMC 时,主要受表现分散能力影响。在 Gemini 表面活性剂存在下,染料 1,4-DAA 的保留值比在传统表面活性剂下大 10%~30%,这主要是其对染料的增溶或分散的结果。在对聚酯纤维染色时,表现分散系数比在传统表面活性剂下大,这与对尼龙染色时的影响类似。保留值比在传统表面活性剂下大 13%~19%。无论是 Gemini 表面活性剂还是传统表面活性剂,在此均未改变染料分配系数,这与前者不同。这可能是他们在纤维上的吸附不同造成的。因此,Choi 等得出结论: Gemini 表面活性剂在纤维分散染色时能够提高染料保留值或者是控制染色动力学。

此外, Gemini 表面活性剂在受污染环境修复方面的应用也受到人们的极大关注。表层土壤可降解物在环境微生物作用下会逐渐矿化而进行生物复原,而深层土壤或地下水中污染物降解慢,传统的泵抽回灌法易出现拖尾和反弹现象。90 年代以来,开展表面活性剂增效修复,用表面活性剂溶液的增溶和增流,驱除地下水中非水相液体及吸附土壤的污染物,达到修复环境的目的^[32,33]。 Gemini 表面活性剂由于特殊结构具有非凡性能,许多科学家研究了其胶束聚集状况^[34,37]。然而把其用在环境修复研究还很少^[35]。Park 等^[36,37]研究认为,有机物在固体(土壤,沉积物等)和水相中的分配主要取决于有机物的碳数。Neupane 等^[1]通过与传统表面活性剂的作用进行对比,研究了 Gemini 表面活性剂 DADS-C₁₂ 在氧化铝上的吸附,发现较大分子非但未阻止吸附,反而易于吸附。结果表明 Gemini 表面活性剂处理过的土壤对憎水有机物(HOCS)有很强的吸附性。后来他^[38]又研究了 HOCS 在表面活性剂处理过的氧化铝和水相中的分配。与在传统表面活性剂进行对比,吸附在氧化铝上的表面活性剂多,分配系数也大。从而 HOCS 在 Gemini 表面活性剂处理的氧化铝上吸附最高。这是由于其上有两个烃链的缘故,其机理还有待进一步研究。

金属腐蚀造成的经济损失非常巨大,仅在我国其就占国民生产总值的 3%~4.5%,估计 1993 年我国国内这方面的损失达 1000 亿元以上^[40]。人们正寻求种种办法使金属腐蚀降到最小程度。因此各种缓蚀剂应运而生。由于 Gemini 表面活性剂的特殊性能,其作为缓蚀剂也受到重视。Frignani 等^[40]研究了传统表面活性剂作为缓蚀剂在金属防腐方面的应用。Achouri 等^[41]研究了铁腐蚀的防护中的抑制作用,他利用重量分析、动点分析、电化学阻抗光谱法等手段进行研究得出如下结论: (1)在 1mol/L 盐酸中, Gemini 表面活性剂是铁防腐的很好的抑制剂; (2)加入表面活性剂并未改变质子还原机理。抑制效率随 Gemini 表面活性剂的增大而增强。这主要是其在铁表面的强吸附引起的。在接近 CMC 时效率最大,这主要是因为此时抑制剂分子在铁表面形成了稳定吸附层; (3) Gemini 表面活性剂在气/水界面的吸附与其对铁腐蚀抑制效率是一致的。

另外, Kangmin 等^[42]还研究了阳离子 Gemini 表面活性剂在麦角生物碱的分离方面的应用,在此不再赘述。

2.2 Gemini 表面活性剂应用前景展望

Gemini 表面活性剂独特的性能决定了其广泛的应用前景。将其用在纳米材料制备、生物技术、三次采油等领域必将带来良好的经济价值。

2.2.1 Gemini 表面活性剂在纳米材料制备中的应用前景 纳米材料是一类具有重要理论价值和应用前景的新型功能材料, 被誉为 21 世纪最有前途的材料。纳米技术也将成为 21 科学前沿的主导, 现已发展了许多制备技术, 其中反相胶束技术引起了人们的极大重视。反相胶束的“水池”为纳米空间, 在一定条件下, 胶束具有保持稳定小尺寸的特性, 即使破裂也能重新组合, 因此被誉为“智能反应器”。Gemini 表面活性剂具有极低的 CMC 值, 极易形成胶束, 具有更加卓越的性能。Camesano 等^[43]建立了热力学模型, 预测了不同烃链长度和连接基结构的 Gemini 表面活性剂诸如 CMC 值、胶团聚集数、聚集体形状等性能的影响, 该模型与实际很相符。Soma 等^[25]运用 SANS 技术研究了不同烃链和连接基的磷酸盐 Gemini 表面活性剂形成胶束的形态。结果发现, 不同长度烃链影响胶束形状, 而连接基直接影响 CMC 值。这些为研究胶团性能铺平了道路, 从而可以找到合适的 Gemini 表面活性剂用于纳米材料的制备。Gemini 表面活性剂极易形成胶团, 由它形成的“智能反应器”制备纳米材料技术必将引起世界科学家广泛关注, 从而带来很高的经济价值和科学价值。

2.2.2 Gemini 表面活性剂在生物技术领域的应用前景 酶是具有生物活性的蛋白质, 是决定生物体系中化学转化方式的卓越非凡的分子器件, 在医药合成领域扮演重要角色; 酶制剂在临床上也具有重要价值, 但需要解决其分离、纯化及其稳定性问题。Gemini 表面活性剂极易形成胶束, 胶团形状可以控制^[25,43]。因此, 其在酶等生物物质的分离、纯化中必将表现得非常出色。利用其在有机相中自发形成的胶束, 在一定条件下, 将水溶蛋白质提取至反向胶束的极性核中, 创造条件将其提取至另一水相, 实现蛋白质转移, 达到分离和提纯的目的。这种方法的优点是酶不直接与有机相接触, 因而不易失活。另外, 医药中使用的酶制剂存在稳定性低、临床上产生抗原性等问题, 可采用 Gemini 表面活性剂对酶进行修饰来解决。用水/Gemini 表面活性剂/有机溶剂体系组成的胶团结构把酶和底物包围在内, 借以模拟酶在活细胞中的功能, 通过调节 Gemini 表面活性剂结构来调节微团尺寸, 从而获得最大的酶活性。

2.2.3 Gemini 表面活性剂在三次采油中的应用前景 原油是不可再生的资源, 而常规采油技术仅能采出原油储量的 1/3, 70 年代石油危机孕育了三次采油的成长。其中, 三元复合驱是 80 年代发展起来的三次采油新技术。其中表面活性剂扮演重要角色, 用于三次采油的表面活性剂必须满足以下条件^[44]: (1)在油/水界面的表面活性高, 油水界面张力降至 $(0.01 \sim 0.001) \times 10^{-5} \text{N/cm}$ 以下。具有一定的溶解度, 并降低岩石对原油的吸附量; (2)在岩石表面吸附量小; (3)在地层中应有适当的扩散速度, 不能太大和太小; (4)在浓度较低时, 应有较强的驱油能力; (5)具有抗高温、高盐度的能力; (6)具有较高经济价值, 投入产出具有优势。Gemini 表面活性剂具有很高的表面活性和降低油/水界面张力的能力, 对原油有很好的增溶性, 良好的抗盐和抗沉积及润湿能力。因此, 根据本课题组在三次采油方面的多年研究经验, 预测合成出廉价高性能 Gemini 表面活性剂用于三次采油, 必将带来很高的经济价值。目前, 中国石油天然气股份公司石油勘探开发研究院已着手这方面的工作。

3 结束语

Gemini 表面活性剂是一类性能卓越的新型表面活性剂, 其性能和应用都有待进一步研究和开发, 利用廉价原料合成 Gemini 表面活性剂是其合成研究的一个方向, 也是关系其是否能实现工业化的决定因素。另外, 随着人们环保意识的增强, 以天然油脂及淀粉合成“绿色 Gemini”也是研究的一个重要方向。

参考文献

- [1] Neupane D, Park J W. Chemosphere, 1999, 38(1):1~12.
- [2] Deinega Y, Berg Z R, Marachko L G et al. Kolloidn. Zh. 1974, (36):649~653.
- [3] 赵剑曦. 化学进展, 1999, 11(4):348~357.
- [4] Zhu Y P, Masuyana A, Okahora M. J. Am. Oil Chem. Soc., 1990, 67(7):459~463.
- [5] Zhu Y P, Masuyana A, Okahora M. J. Am. Oil Chem. Soc., 1991, 68(4):268~271.
- [6] Zhu Y P, Masuyana A, Kirito P et al. J. Am. Oil Chem. Soc., 1991, 68(70):539~543.
- [7] Menger T M, Littan C A. J. Am. Chem. Soc., 1991, (113):1451~1452.
- [8] Rosen M J. Chemtech. 1993, (3):30~33.
- [9] Zana R, Benraou M. Langmuir, 1991, (7):1072~1075.
- [10] Alami E, Levy H, Zana R. Langmuir, 1993, (10):940~944.
- [11] Alami E, Beinert G, Marie P et al. Langmuir, 1993, (11):1465~1467.
- [12] Frindi M, Michels B, Levy H et al. Langmuir, 1994, (10):1140~1145.
- [13] Danino D, Talmon Y, Zana R. Langmuir. 1995, (11):1448~1456.
- [14] Zana R, Levy H. J Colloids Surfaces A, 1997, (127):229~232.
- [15] Zana R, In M, Levy H et al. Langmuir, 1997, (130):5552~5557.
- [16] Renouf P, Mioshowski C, Lebeau L. Tetrahedron Letters, 1998, (39):1357~1360.
- [17] Mariano J, Castro L, Kovensky J et al. Tetrahedron, 1999, (55):12711~12722.
- [18] Devinsky F, Lacko I, Zman T. J. Colloid Interface. Sci., 1991, (143):336~342.
- [19] Rosen M G, Gao T, Nakatsuyji Y et al. Colloid Surf. A. Physicochem. Asp., 1994, (88):1~5.
- [20] Choi T S, Shimizn Y, Shirai H et al. Dyes and Pigments, 2000, (45):145~157.
- [21] Choi T S, Shimizn Y, Shirai H et al. Dyes and Pigments, 2001, (48):217~226.
- [22] Choi T S, Shimizn Y, Shirai H et al. Dyes and Pigments, 2001, (50):55~65.
- [23] 陈 功, 黄鹏程, 马云容 等. 精细化工, 2001, 18(8):440~442.
- [24] Kim T S, Tetsumi T. J. Jpn. Oil Chem. Soc., 1997, (46):242~245.
- [25] Soma De, Vinod K A, Prem S G et al. Chem. Phys. Lett., 1999, (303):295~303.
- [26] 水玲玲, 郑利强, 赵剑曦 等. 精细化工, 2001, 18(2):67~69.
- [27] Zana R. J. Colloid. Interface. Sci., 1998, (197):370~376.
- [28] 范 音, 方 云 等. 日用化学工业, 2000, 30(3):20~24.
- [29] Rosen M G, Zhu Z H, Gao T. J. Colloid. Interface. Sci., 1993, (157):254~259.
- [30] Devinsky F, Lackol Z, Zman T. J. Colloid. Interface. Sci., 1991, (143):336~340.
- [31] Dam T, Engberts J, Karaboni J et al. J. Colloid Surf. A, Physic. Chem. Eng. Aspects., 1996, (118):41~43.
- [32] Tian X K, Fan W Q, Hui Y Z. J. Am. Chem. Soc., 1984, (106):7202~7210.
- [33] Karuborni S, Esselink K, Hilbers P A et al. Science, 1994, (266):402~408.
- [34] Zh P, Masuyama Y, Nagata T. J. Jpn. Oil Chem. Soc. 1991, (40):473~477
- [35] Esumi K, Matoba M, Yamanaka Y. Langmuir, 1996, (12):2130~2135.
- [36] Park J W, Jaffe P R. Environ. Sci. Technol., 1993, (27):2559~2565.
- [37] Park J W, Jaffe P R. J. Environ. Eng., 1995, (121):430~437.
- [38] Neupane D, Park J W. Chemosphere, 2000, (41):787~792.
- [39] 张长荣. 陕西化工. 1995, (1):3~8
- [40] Frignani A, Tassinari M, Maszaros L et al. Corros. Sci., 1991, (32):903~908.
- [41] Achouri M E, Znfante M R, Zzquierdo F et al. Corrosion. Science, 2001, (43):19~35.
- [42] Kangmi C, Locke D C, Maldacker T et al. J. Chroma. A, 1998, (822):281~290.
- [43] Camesano T A, Nagarajan R. Colloid and Surfaces, 2000, (167):165~177.
- [44] 刘 方, 高正松, 缪鑫才 等. 精细化工, 2000, 17(12):696~699.