

# 枝状 Gemini 咪唑表面活性剂的合成、表征及性能

刘海燕<sup>1,2</sup>, 顾大明<sup>1</sup>, 刘国宇<sup>1</sup>, 杨刚<sup>3</sup>, 赵秀丽<sup>2</sup>, 陈成<sup>2</sup>, 李睿<sup>2</sup>, 徐克明<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 理学院, 150001 哈尔滨; 2. 大庆师范学院 化学化工学院, 163712 黑龙江 大庆;

3. 哈尔滨工业大学 机电工程学院, 150001 哈尔滨)

**摘要:** 为研究枝状连接基对 Gemini 咪唑表面活性剂性能的影响, 以 2,2-双(溴甲基)-1,3-丙二醇为连接基合成枝状的 Gemini 咪唑表面活性剂 2,4-二(溴化-3-烷基咪唑)-1,3-丙二醇 ( $[C_n-P-C_n]Br_2$ ), 其中  $n = 10, 12, 14$ . 通过表面张力和电导法测量其表面活性并计算 25 °C 时胶束形成的各项性能参数: 临界胶束浓度 ( $c_{cmc}$ )、表面饱和吸附量 ( $\Gamma_{cmc}$ )、表面活性剂分子在空气/水界面的最小横截面积 ( $A_{min}$ )、效率因子 ( $p_{C20}$ ) 和表面压 ( $\pi_{cmc}$ ) 等. 结果表明, 不同链长的 3 种表面活性剂具有很高的表面活性, 所有表面活性剂胶束形成的吉布斯自由能 ( $\Delta G_m^\ominus$ ) 均为负值, 说明常温常压下胶束的形成是自发过程.

**关键词:** Gemini 咪唑表面活性剂; 表面张力; 电导法; 胶束反离子结合度; 胶束形成热力学

中图分类号: O647.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)12-0084-05

## The synthesis, characterization and properties of branched Gemini imidazolium surfactants

LIU Hai-yan<sup>1,2</sup>, GU Da-ming<sup>1</sup>, LIU Guo-yu<sup>1</sup>, YANG Gang<sup>3</sup>, ZHAO Xiu-li<sup>2</sup>, CHEN Cheng<sup>2</sup>, LI Rui<sup>2</sup>, XU Ke-ming<sup>2</sup>

(1. School of Science, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Normal University, 163712 Daqing, Heilongjiang, China;

3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

**Abstract:** To study the effect of branched spacer on the property of Gemini imidazolium surfactants, Gemini imidazolium surfactants of 2,4-[bis(3-alkylimidazolium-1-yl) bromide]-1,3-propanediol ( $[C_n-P-C_n]Br_2$ , where  $n$  is the hydrocarbon chain length of 10, 12 or 14) were synthesized with 2,2-dibromomethyl-1,3-propanediol as the spacer. Their surface activity and thermodynamic properties of micellization were characterized by surface tension and electrical conductivity measurements. The values of critical micelle concentration ( $c_{cmc}$ ), saturation adsorption values at the air/aqueous interface ( $\Gamma_{max}$ ), the area per surfactant molecule at the air/aqueous interface ( $A_{min}$ ), the efficiency of adsorption ( $p_{C20}$ ) and surface pressure ( $\pi_{cmc}$ ) derived from surface tension measurement at 25 °C suggested that the surface activity of  $[C_n-P-C_n]Br_2$  was high. While Gibbs Free Energy of micellization ( $\Delta G_m^\ominus$ ) of all the surfactants derived from electrical conductivity were all negative, indicating that the formation of micelles was spontaneous.

**Key words:** Gemini imidazolium surfactants; surface tension; electrical conductivity measurements; degree of counterion binding to micelles; thermodynamics of micelle formation

Gemini 表面活性剂是通过连接基团将两个

两亲体在头基处或仅靠头基处连接(键合)并具有两条疏水长链的化合物. 相比于传统的单表面活性剂, Gemini 表面活性剂的表面活性更高, 如较低的临界胶束浓度 ( $c_{cmc}$ )、较高的吸附效率、更好的溶解、润湿、起泡和分散特性<sup>[1-2]</sup>. 对于溴化 1-烷基-3-甲基咪唑, 当烷基链较短时被誉为

收稿日期: 2012-03-01.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(QC08C33); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11553010).

作者简介: 刘海燕(1974—), 女, 讲师, 博士研究生;  
顾大明(1956—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 顾大明, gudaming@126.com.

“绿色设计溶剂”的离子液体,并在有机合成、催化、萃取分离、电化学等方面广泛应用<sup>[3-4]</sup>. 而当其烷基链较长时,结构和内在电荷与传统的阳离子表面活性剂类似,作为双亲性的咪唑离子液体得到广泛研究<sup>[5-6]</sup>. Gemini 咪唑表面活性剂因融合了传统 Gemini 表面活性剂和单碳链的长链咪唑离子液体的特性而成为研究热点. 文献[7-8]合成了以 4 个亚甲基为间隔基的带有长链烷烃的 Gemini 咪唑表面活性剂,实验表明比相应的单咪唑表面活性剂具有更高的热稳定性、表面活性和较大的 d-间距的晶体结构,并获得胶束形成的热力学参数 ( $\Delta G_m^\ominus, H_m^\ominus, S_m^\ominus$ ) 和与有效电荷有关的电导活化能. 研究表明, Gemini 咪唑表面活性剂能破坏蛋白质的二级结构,在生物仿生、生物矿化和油田开发等方面具有应用价值,还可用作杀菌材料<sup>[9-11]</sup>. 以上研究的 Gemini 咪唑表面活性剂的连接基团均呈线状,本研究以呈枝状的 2,2-双(溴甲基)-1,3-丙二醇为连接基,合成了不同链长含羟基的 Gemini 咪唑表面活性剂 2,4-二(溴化-3-烷基咪唑)-1,3-丙二醇 ( $[C_n\text{-P-C}_n\text{im}]\text{Br}_2$ ), 通过表面张力法和电导法测定其表面活性并讨论了胶束形成热力学,以期开发新结构的 Gemini 咪唑表面活性剂,并为其在不同领域的应用提供基础数据和理论支持.

## 1 实 验

### 1.1 主要试剂与仪器

1-溴癸烷、1-溴十二烷、1-溴十四烷(使用前减压重蒸)、2,2-双(溴甲基)-1,3-丙二醇(美国 Accustandard)、丙烯腈、甲醇、异丙醇、乙酸乙酯、氢氧化钠等均为分析纯(天津科密欧公

司),超纯水( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

仪器包括 Bruker-400MH 核磁共振、Bruker-Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪、Kruss100 表面/界面张力仪、ModelDDDS-307 电导率仪(上海精密科学仪器有限公司)等.

### 1.2 枝状 Gemini 咪唑离子液体型表面活性剂的合成 ( $[C_n\text{-P-C}_n\text{im}]\text{Br}_2$ )

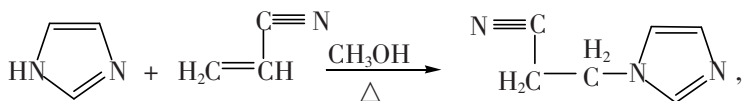
#### 1.2.1 N-烷基咪唑的合成

按照文献[12]的方法合成 N-烷基咪唑,具体如下:在装有温度计、回流冷凝管的三口瓶中加入 0.11 mol 咪唑、9.5 mL 丙烯腈和 9.5 mL 甲醇,控制反应温度为  $60^\circ\text{C}$ ,恒温搅拌 6 h,  $45^\circ\text{C}$  下减压除去过量的丙烯腈和甲醇,加入 0.1 mol 1-溴癸烷(或 1-溴十二烷、1-溴十四烷)和 20 mL 异丙醇,  $60\sim 65^\circ\text{C}$  下恒温搅拌 8 h,加入过量的 15% (质量分数) NaOH 溶液和氯仿,室温下搅拌 3 h 至出现明显的相界面,弃去水层,油相用去离子水反复洗涤,蒸除氯仿,  $50^\circ\text{C}$  下在真空烘箱中烘 24 h,得 N-癸基咪唑、N-十二烷基咪唑为淡黄色黏稠液体, N-十四烷基咪唑为白色固体.

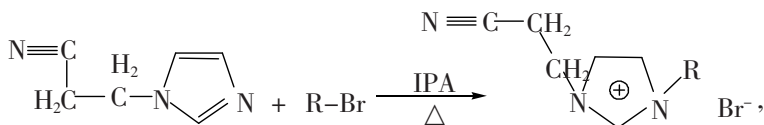
#### 1.2.2 2,4-二(溴化-3-烷基咪唑)-1,3-丙二醇 $[C_n\text{-P-C}_n\text{im}]\text{Br}_2$ 表面活性剂的合成

取 0.01 mol 2,2-双(溴甲基)-1,3-丙二醇溶于 20 mL 异丙醇中,缓慢滴入装有 0.04 mol N-癸基咪唑的反应瓶中,通  $\text{N}_2$  气保护,回流温度下反应 48 h 后减压除去异丙醇,加入乙酸乙酯低温析出白色固体,反复用乙酸乙酯洗涤固相,在烘箱中烘 24 h,得白色膏状固体. 利用核磁氢谱 ( $^1\text{H NMR}$ ) 和红外 (IR) 光谱对产物进行结构表征.

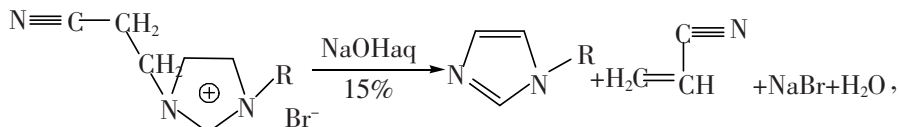
上述合成路线可表示为



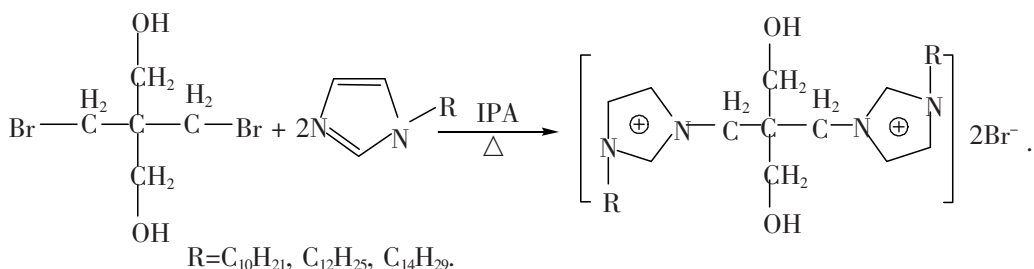
步骤 2



步骤 3



## 步骤4



## 1.3 表面张力的测定

用超纯水配制不同浓度的咪唑 Gemini 表面活性剂溶液,待恒温一定时间后用 Wilhelmy 板法测量溶液的平衡表面张力. 记录不同浓度 ( $c$ ) 的表面活性剂溶液在 25 °C 下的表面张力 ( $\gamma$ ),并将  $\gamma$  对  $\lg c$  作图,根据曲线求临界胶束浓度 ( $c_{\text{cmc}}$ ) 和临界胶束浓度时的表面张力 ( $\gamma_{\text{cmc}}$ ).

## 1.4 电导率的测定

用超纯水配制一系列浓度的表面活性剂溶液,利用 DDS-307 数显电导仪测量溶液在 15、25、35、45、55 和 65 °C 下的电导率. 测量前电导仪先校正,之后由稀到浓逐一测量样品的电导率 ( $\kappa$ ).

以上测量中,所有配制表面活性剂溶液的玻璃仪器均用稀盐酸溶液浸泡 2 h,用超纯水洗去容量瓶表面的酸液,以除去容器上其他离子对测定的干扰<sup>[13]</sup>.

## 2 结果与讨论

## 2.1 产物的合成与结构表征

长链咪唑由咪唑与长链卤代烷烃反应得到,为防止发生季胺化反应生成副产物长链咪唑盐,先用丙烯腈与咪唑反应占位生成 1-( $\beta$ -腈乙基)咪唑,然后再与卤代烷烃反应. 为了获得较纯净的产物,卤代烷烃与 1-( $\beta$ -腈乙基)咪唑反应时间要长,当反应进行完全时,用水充分洗涤产物,即可将杂质除去. 为了保证 2,2-双(溴甲基)-1,3-丙二醇的两个溴都能够充分地发生取代反应,连接基与长链咪唑的最佳摩尔投料比为 1:4. 产品经核磁共振(<sup>1</sup>H NMR)和红外(IR)光谱进行表征,证明所得产物即为目标产物.

1) 2,4-二(溴化-3-癸基咪唑)-1,3-丙二醇 [ $\text{C}_{10}-\text{P}-\text{C}_{10}\text{im}$ ]Br<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  (ppm) 10.442 (s, 2H), 7.413 (s, 2H), 7.404 (s, 2H), 4.223 ~ 4.328 (t, 4H), 4.218 (s, 4H), 3.556 (s, 4H), 1.871 ~ 1.905 (m, 4H), 1.211 ~ 1.296 (m, 28H), 0.821 ~ 0.854 (t, 6H). IR (500 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>, KBr pellet): 3 385 [ $\nu(\text{O}-\text{H})$ ], 1 073 [ $\nu(\text{C}-\text{O})$ ]; 3 132, 3 066 [ $\nu(\text{Ar}-\text{H})$ ]; 2 923, 2 854 [ $\nu(\text{C}-\text{H})$ ]; 1 627 [ $\nu(\text{C}=\text{N})$ ]; 1 563, 1 462 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ].

2) 2,4-二(溴化-3-十二烷基咪唑)-1,3-丙二醇 [ $\text{C}_{12}-\text{P}-\text{C}_{12}\text{im}$ ]Br<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  (ppm) 10.505 (s, 2H), 7.616 (s, 2H), 7.338 (s, 2H), 4.339 ~ 4.358 (t, 4H), 4.262 (s, 4H), 3.538 (s, 4H), 1.862 ~ 1.904 (m, 4H), 1.250 ~ 1.295 (m, 36H), 0.862 ~ 0.895 (t, 6H). IR (500 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>, KBr pellet): 3 394 [ $\nu(\text{O}-\text{H})$ ], 1 037 [ $\nu(\text{C}-\text{O})$ ]; 3 127, 3 077 [ $\nu(\text{Ar}-\text{H})$ ]; 2 923, 2 853 [ $\nu(\text{C}-\text{H})$ ]; 1 627 [ $\nu(\text{C}=\text{N})$ ]; 1 563, 1 465 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ].

3) 2,2-二(溴化-3-十四烷基咪唑)-1,3-丙二醇 [ $\text{C}_{14}-\text{P}-\text{C}_{14}\text{im}$ ]Br<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  (ppm) 10.854 (s, 2H), 7.236 (s, 2H), 7.106 (s, 2H), 4.324 ~ 4.378 (t, 4H), 4.219 (s, 4H), 3.526 (s, 4H), 1.871 ~ 1.905 (m, 4H), 1.211 ~ 1.296 (m, 44H), 0.863 ~ 0.897 (t, 6H). IR (500 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>, KBr pellet): 3 400 [ $\nu(\text{O}-\text{H})$ ], 1 057 [ $\nu(\text{C}-\text{O})$ ]; 3 137, 3 068 [ $\nu(\text{Ar}-\text{H})$ ]; 2 919, 2 851 [ $\nu(\text{C}-\text{H})$ ]; 1 627 [ $\nu(\text{C}=\text{N})$ ]; 1 562, 1 486 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ].

2.2 [ $\text{C}_n-\text{P}-\text{C}_n\text{im}$ ]Br<sub>2</sub> 的表面性能

由于连接基上醇羟基的存在, Gemini 咪唑表面活性剂显示出较好的溶解性. 图 1 为 25 °C 下不同链长的 Gemini 咪唑离子液体型表面活性剂的表面张力等温线,图中所有的表面张力曲线在表面活性剂的浓度达到一定值后都出现一个转折点,此点所对应的浓度为临界胶束浓度 ( $c_{\text{cmc}}$ ),意味着胶束开始形成. 此点之后,表面张力不再随表面活性剂的浓度而变化,即达到了最低表面张力值 ( $\gamma_{\text{cmc}}$ ). 而且随着链长的增加  $c_{\text{cmc}}$  值逐渐降低,说明随着烷基链碳数的增加,胶束化能力提高.

2.2 [ $\text{C}_n-\text{P}-\text{C}_n\text{im}$ ]Br<sub>2</sub> 的表面性能

结合图 1 和式(1)~(4)<sup>[14]</sup>可以计算出表面活性剂水溶液的表面饱和和吸附量  $\Gamma_{\text{cmc}}$ 、表面活性剂分子在空气/水界面的最小横截面积  $A_{\text{min}}$ 、效率因子  $p_{\text{C}_{20}}$  和  $c_{\text{cmc}}$  处的表面压  $\pi_{\text{cmc}}$ ,所有表面张力参数见表 1.

结合图 1 和式(1)~(4)<sup>[14]</sup>可以计算出表面活性剂水溶液的表面饱和和吸附量  $\Gamma_{\text{cmc}}$ 、表面活性剂分子在空气/水界面的最小横截面积  $A_{\text{min}}$ 、效率因子  $p_{\text{C}_{20}}$  和  $c_{\text{cmc}}$  处的表面压  $\pi_{\text{cmc}}$ ,所有表面张力参数见表 1.

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

$$A_{\min} = 1/N_A \Gamma, \quad (2)$$

$$p_{C_{20}} = \frac{\gamma_0 - 20 - \gamma_{cmc}}{2.303nRT\Gamma_{cmc}} - \lg c_{cmc}, \quad (3)$$

$$\pi_{cmc} = \gamma_0 - \gamma_{cmc}. \quad (4)$$

式中:  $\Gamma_{cmc}$  为气液界面最大吸附量 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ );  $R$  为摩尔气体常数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $T$  为热力学温度, K;  $d\gamma/d\lg c$  为表面张力曲线中直线部分的斜率;  $A_{\min}$  为饱和吸附面积 ( $\text{nm}^2$ );  $N_A$  为阿伏伽德罗常数;  $\gamma$  为表面张力 ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ );  $p_{C_{20}}$  为降低表面张力的效率;  $\gamma_0$  为 298 K 下水的表面张力 ( $71.97 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ );  $n$  为常数, 对于 Gemini 表面活性剂,  $n$  值取 3<sup>[14]</sup>.

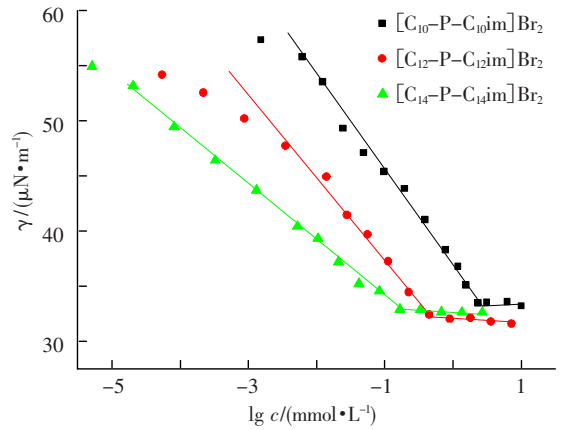


图 1 表面活性剂  $[C_n - P - C_n \text{im}] \text{Br}_2$  的表面张力等温线 ( $T = 298 \text{ K}$ )

表 1 表面活性剂  $[C_n - P - C_n \text{im}] \text{Br}_2$  的表面特性

| 表面活性剂   | $\frac{c_{cmc}}{\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$ | $\frac{\gamma_{cmc}}{\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}}$ | $\frac{\Gamma_{\max}}{\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}}$ | $\frac{A_{\min}}{\text{nm}^2}$ | $p_{C_{20}}$ | $\frac{\pi_{cmc}}{\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}}$ |
|---|---|--|---|--------------------------------|--------------|---|
| $[C_{10} - P - C_{10} \text{im}] \text{Br}_2$ | 2.37  | 33.35  | 0.57  | 2.94                           | 5.63         | 38.62   |
| $[C_{12} - P - C_{12} \text{im}] \text{Br}_2$ | 0.45  | 32.67  | 0.44  | 3.74                           | 6.35         | 39.30   |
| $[C_{14} - P - C_{14} \text{im}] \text{Br}_2$ | 0.16  | 32.85  | 0.30  | 5.59                           | 6.80         | 39.12   |

$A_{\min}$  是衡量表面活性剂在空气/水界面聚集密度的一个重要参数, 由表 1 可知, 不同链长的 3 种咪唑表面活性剂的  $A_{\min}$  值分别为 2.94、3.74、5.59  $\text{nm}^2$ , 说明具有较长疏水链的  $[C_{14} - P - C_{14} \text{im}] \text{Br}_2$  在空气/水界面的聚集密度较小. 这可能是因为当疏水链较长时, 其在空气/水界面比较容易弯曲, 从而导致  $A_{\min}$  值增大.  $p_{C_{20}}$  为降低 20  $\text{mN/m}$  表面张力所需表面活性剂的浓度, 可作为表(界)面张力降低效率的量度.  $\pi_{cmc}$  是纯水表面张力与溶液表面张力的差值.  $p_{C_{20}}$  和  $\pi_{cmc}$  的数值越大, 表明表面活性剂降低表面张力的效率和能力就越高. 由表 1 可以看出, 随着疏水链长的增加,  $p_{C_{20}}$  和  $\pi_{cmc}$  值均增加, 表明和胶束化过程相比, 具有较长疏水链的  $[C_{14} - P - C_{14} \text{im}] \text{Br}_2$  更容易在空气-水界面吸附.

### 2.3 $[C_n - P - C_n \text{im}] \text{Br}_2$ 表面活性剂胶束化过程的热力学函数

#### 2.3.1 胶束反离子结合度 $\beta$

$[C_{12} - P - C_{12} \text{im}] \text{Br}_2$  表面活性剂在不同温度下电导率和浓度的关系如图 2 所示. 可以看出, 同一温度下,  $[C_{12} - P - C_{12} \text{im}] \text{Br}_2$  离子液体型表面活性剂溶液电导率随浓度升高而增大. 在一定浓度处, 反离子固定于胶束表面使胶束电荷被部分中和, 电导率增大的幅度减慢. 所以, 拐点处的浓度即为临界胶束浓度. 且同一浓度下, 电导率受温

度的影响, 温度升高, 电导率增大. 25  $^{\circ}\text{C}$  时, 电导法得到的  $c_{cmc}$  值与 Wilhelmy 板法测得的  $c_{cmc}$  值大致相当. 不同温度时的  $c_{cmc}$  值列于图 3, 可以看出, 随着温度的升高,  $c_{cmc}$  值略有增加. 胶束的离子化程度 ( $\alpha$ ) 可以由电导率曲线 (见图 2) 转折点右、左两条线段斜率的比值获得, 而胶束的反离子结合度 ( $\beta$ ) 即为  $(1 - \alpha)$ .  $[C_n - P - C_n \text{im}] \text{Br}_2$  表面活性剂的  $\beta$  与温度的关系见图 4, 据报道<sup>[15-16]</sup>,  $\beta$  值的大小和胶束的尺寸有关. 胶束的体积较大时, 其具有较强的能力通过静电力吸引反离子, 即胶束的体积越大,  $\beta$  值就越大. 同一 Gemini 咪唑表面活性剂的  $\beta$  值随着温度的升高先降低, 当温度达到 45 或 55  $^{\circ}\text{C}$  时又升高, 可能是由于温度较低时, 升温削弱了表面活性剂分子亲水基的水合作用, 增强了烷烃链的“去水化”作用, 从而促进胶束的形成; 随着温度的继续升高, 表面活性剂分子热运动加剧, 烷烃链疏水作用减弱, 同时, 表面活性剂的溶解度也有所增加, 使得胶束的形成变困难.

#### 2.3.2 胶束化吉布斯自由能变 ( $\Delta G_m^{\ominus}$ )

利用式  $\Delta G_m^{\ominus} = RT(0.5 + \beta) \ln x_{cmc}^{\ominus}$ <sup>[17]</sup> 可计算出其胶束化吉布斯自由能变 ( $\Delta G_m^{\ominus}$ ). 其中  $x_{cmc}^{\ominus}$  是临界胶束浓度的摩尔分数, 值为  $c_{cmc}/55.4$ ,  $c_{cmc}$  的单位是  $\text{mol/L}$ , 55.4 是 25  $^{\circ}\text{C}$  时, 1 L 水为 55.4 mol;  $\beta$  ( $\beta = 1 - \alpha$ ) 为胶束的反离子结合度.

从图5可以看出,在所考察的实验温度范围内,  $\Delta G_m^\ominus$  值在  $-40 \sim -30$  kJ/mol 内,与线状的 Gemini 离子液体咪唑表面活性剂的  $\Delta G_m^\ominus$  值大致相当。 $\Delta G_m^\ominus$  均为负值,说明  $[C_{10}-P-C_{10}im]Br_2$ 、 $[C_{12}-P-C_{12}im]Br_2$  和  $[C_{14}-P-C_{14}im]Br_2$  Gemini 咪唑表面活性剂在水溶液中胶束化过程在常温、常压下是自发进行的,形成的胶束溶液体系是热力学稳定体系。

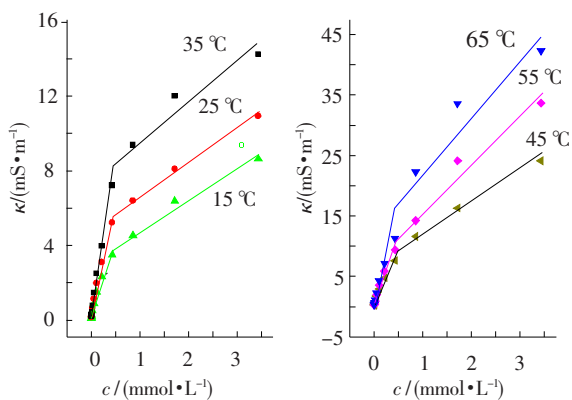


图2 不同温度下  $[C_{12}-P-C_{12}im]Br_2$  浓度与电导率关系

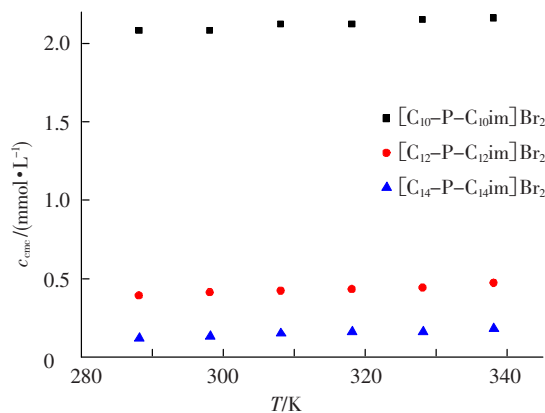


图3  $[C_n-P-C_nim]Br_2$  表面活性剂  $c_{cmc}$  与温度关系

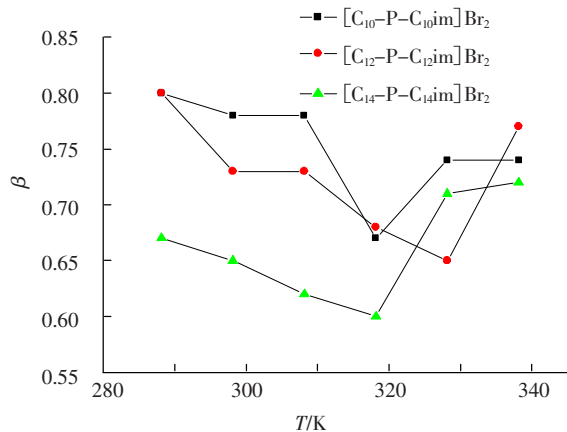


图4  $[C_n-P-C_nim]Br_2$  表面活性剂  $\beta$  与温度关系

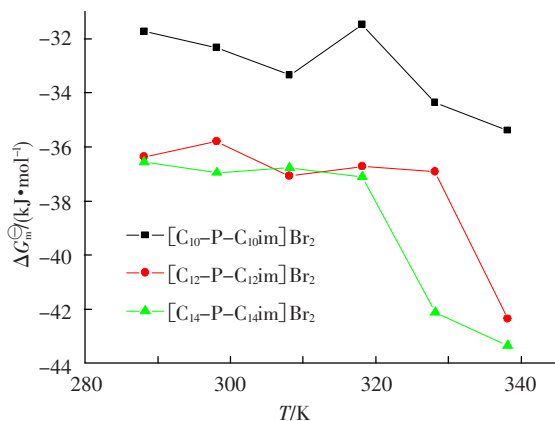


图5  $[C_n-P-C_nim]Br_2$  表面活性剂  $\Delta G_m^\ominus$  与温度关系

### 3 结论

1) 以 2,2-双(溴甲基)-1,3-丙二醇为连接基合成了新型的 Gemini 咪唑表面活性剂 2,4-二(溴化-3-烷基咪唑)-1,3-丙二醇,并用核磁共振氢谱 ( $^1H$  NMR) 和红外 (IR) 光谱进行表征,证明所合成的产物即为目标产物。

2) 随着表面活性剂疏水链长的增加,  $c_{cmc}$  和  $\Gamma_{cmc}$  值逐渐减小,  $A_{min}$ 、 $pC_{20}$  和  $\pi_{cmc}$  值逐渐增大,表现出较高的表面活性。

3) 随着温度由 288.15 升至 338.15 K,胶束的反离子结合度 ( $\beta$ ) 呈现先减小后增大的趋势。

4) 胶束化吉布斯自由能变 ( $\Delta G_m^\ominus$ ) 均为负值,说明胶束的形成是自发的过程。

### 参考文献:

- [1] HE Chengqian, HAN Yuchun. Self-assembly of a  $\beta$ -based peptide amphiphiles with double hydrophobic chains[J]. Langmuir, 2012, 28: 3391-3396.
- [2] OLIVIERO C, COPPOLA L. Gemini surfactant-water mixtures; some physical-chemical properties[J]. Colloids and Surfaces A, 2002, 201: 247-260.
- [3] 钟子蓓,陈志涛,夏之宁,等. 离子液体与生物大分子相互作用研究进展[J]. 化学通报,2012,75(1): 15-20.
- [4] 朱立业,陈立功,王明齐,等. 系列功能化离子液体的合成表征及其性质研究[J]. 功能材料,2011,42(增刊V):871-874.
- [5] 凌锦龙,曹枫,徐敏虹,等.  $C_{16}mimBr$ /Triton X-100 混合体系的表面性质和胶团化行为[J]. 化学学报, 2011,22(69): 2658-2664.
- [6] SINGH T, KUMAR A. Aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions; effect of alkyl chain length, cations, and anions[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007,111: 7843-7851.

(下转第99页)