

离子液体双子咪唑表面活性剂的合成

刘国宇¹, 顾大明¹, 刘海燕¹, 顾硕²

(1. 哈尔滨工业大学 化学系, 150001 哈尔滨; 2. 乔治华盛顿大学 电子与计算机工程系 20052 华盛顿 美国)

摘要: 为了提高传统表面活性剂在溶液中的表面活性, 合成了以亚甲基链为联接基团、具有对称结构的系列双子咪唑离子液体型表面活性剂. 对目标产物结构进行核磁共振氢谱表征. 测定了 25 °C 下双子咪唑离子液体表面活性剂水溶液的表面张力. 结果表明: 合成的系列双子咪唑表面活性剂均为目标产物; 在联接基团长度一定的情况下, 疏水基团碳原子数增加, 分子在空气/水界面吸附的趋势增大, 其临界胶束浓度和吸附量逐渐减小, 吸附面积和 pc_{20} 逐渐增大, 而表面张力受疏水链长影响较小, 表现出较高的表面活性; 此外, 在疏水基团链长一定的情况下, 联接基团长度较短的双子咪唑表面活性剂具有较高的降低表面张力的效率和能力, 更容易在空气/水界面发生吸附.

关键词: 双子咪唑离子液体; 表面活性; 吸附; 联接基团; 气液界面

中图分类号: TQ423 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2013)07-0072-07

Synthesis of ionic-liquid imidazolium Gemini surfactants

LIU Guoyu¹, GU Daming¹, LIU Haiyan¹, GU Shuo²

(1. Dept. of Chemistry, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China;

2. Department of Electrical and Computer Engineering, The George Washington University, 20052 Washington, DC, USA.)

Abstract: To improve the surface properties in solution, a series of imidazolium Gemini surfactants with methylene spacer chains were synthesized. The structure of the target product is characterized by ¹H NMR. The surface tension of imidazolium Gemini surfactants was measured at 25 °C. The results show that the synthetic imidazolium Gemini surfactants are consistent with the target structure. As the number of carbon atoms of the hydrophobic group increases, the tendency of adsorption on the gas-liquid interface increases with the fixed length of the hydrophilic spacer. The critical micelle concentration and adsorption capacity decrease while the adsorption area and pc_{20} increase. The effect of the hydrophobic length on the surface tension is weak with the high surface activities. In addition, the shorter the hydrophilic spacer length of imidazolium Gemini surfactants is, the higher the adsorption and surface tension with the fixed length of the hydrophobic group.

Key words: imidazolium gemini surfactants; surface activities; adsorption; spacer group; Gas-liquid interface

近年来,带有长链烷基的离子液体凭借着其具有优良表面活性引起了化学研究者广泛的兴趣,这直接把离子液体的研究与传统的胶体与表面化学研究有机的结合起来^[1-2]. 双子咪唑表面活性剂是一种新型的表面活性剂,它融合了传统

双子表面活性剂和单碳链的长链离子液体的优点,并且由于咪唑头基的存在,双子咪唑离子液体型表面活性剂表现出以下独特的性质^[3-4]:作为阳离子反胶束体系,有着环状的大咪唑头基的反胶束体系比季铵盐阳离子表面活性剂有更强的溶解能力;咪唑头基之间的强烈的相互吸引和芳环间 $\pi-\pi$ 键之间的相互作用,使此类表面活性剂在许多方面有潜在的应用. 由于双子咪唑表面活性剂的诸多优良特性,合成和研究双子咪唑表面活性剂将在食品、化妆品、工业等各个领域中有极其重要的应用价值^[5-7].

收稿日期: 2012-08-25.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金青年基金资助项目(QC08C33); 哈尔滨市优秀学科带头人基金资助项目(2012RFXXG99).

作者简介: 刘国宇(1985—),男,博士;
顾大明(1956—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 顾大明, gudaming@126.com.

然而,目前有关双子表面活性剂的合成研究主要集中在季铵盐型双子表面活性剂领域.1971年,C. A. Bunton 等^[8]课题组首次合成了一类季铵盐型双子表面活性剂-烷基- α,ω -二烷基双甲基溴化铵.

F. M. Menger 等^[9]在前人基础上,首次提出双子表面活性剂(又称为 Gemini 表面活性剂)的概念,并系统的合成了由刚性基团连接离子头基的季铵盐型双子表面活性剂. R. Zana 等^[10]小组则以亚甲基链作为联接基团研究了系列季铵盐型双子表面活性剂的相关性能.我国学者^[11-12]近年来也广泛开展了对季铵盐型双子表面活性剂的研究.徐群等^[13]以十二烷基二甲基叔胺为主要原料,合成了系列具有非对称性结构的季铵盐阳离子表面活性剂,结果表明该表面活性剂具有较高的表面活性,能够广泛的用于杀菌、清洁等领域.张莎莎等^[14]合成了系列对称结构的双子季铵盐型表面活性剂,结果表明双子表面活性剂具有良好的协同增效作用,可以在采油二元复配体系中发挥重要作用.但有关对称型双子离子液体咪唑类表面活性剂合成及相关性质的研究还未见报道.

双子咪唑表面活性剂的合成一般分为:1)先用联接基团将亲水头基连接起来,再接上疏水链;2)先合成双子咪唑表面活性剂的两个单体部分,然后用联接基团直接将两个单体部分在亲水头基处通过化学键连接.本研究采用合成路线1)合成了5种不同间隔基、不同链长的双子咪唑表面活性剂,产物经核磁共振氢谱表征纯度较高.由于方法1)合成步骤少,且在合成过程中避免了有毒丙烯腈的使用,因此符合当今绿色化学的应用宗旨,对双子表面活性剂在工业环保、去污和清洁等领域的应用具有重要指导意义.

1 实验

1.1 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),1,2-二溴乙烷、1,4-二溴丁烷、1,6-二溴己烷(上海试剂公司,使用前未进一步处理),氢氧化钠、甲苯、二甲基亚砜、咪唑等,均为分析纯(天津科密欧公司).

Kruss100 表面/界面张力仪;Bruker-400 MHz 核磁共振仪等.

1.2 双子咪唑表面活性剂的合成

以联接基团碳原子数为4,疏水链碳原子数为12的双子咪唑表面活性剂 $[C_{12}-4-C_{12}im]Br_2$ 为例,说明系列双子咪唑表面活性剂的合成过程.

向装有温度计套管,分水仪及冷凝管的三颈瓶中加入 0.22 mol 咪唑,甲苯、二甲基亚砜各 24 mL,再加入 50% NaOH 溶液 10 mL,分水回流至无水生成,加入 1,4-二溴丁烷 0.1 mol,110 °C 搅拌 4 h,趁热过滤除去 NaBr,取滤液用旋蒸仪蒸馏除去二甲基亚砜,将滤液置于烧杯中,加入 60 mL 蒸馏水,置于室温一段时间,得白色晶体.重结晶 3 次得白色固体 1,4-二咪唑丁烷.

在装有温度计套管、回流冷凝管的 200 mL 三口瓶中加入 0.1 mol 合成的 1,4-二咪唑丁烷和 40 mL 无水乙醇,在 N_2 气保护下向三口瓶中缓慢滴加 1-溴十二烷 0.24 mol,1 h 内滴完,升温至 80 °C,磁力搅拌,恒温反应 48 h,停止反应,减压蒸除乙醇得白色固体,用丙酮反复洗涤除去过量的 1-溴十二烷,真空干燥,得白色固体即为连接基为 4 个亚甲基,疏水链长为 C_{12} 的双子咪唑表面活性剂 $[C_{12}-4-C_{12}im]Br_2$.

上述合成路线如图 1 所示.

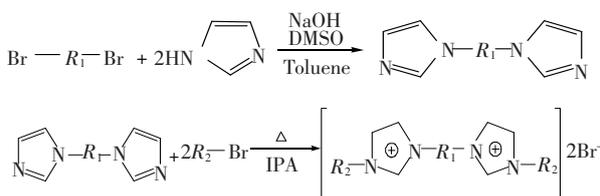


图 1 双子咪唑表面活性剂的合成路线

图 1 中 $R_1 = (CH_2)_2, (CH_2)_4, (CH_2)_6$;
 $R_2 = C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}$.

通过上述方法合成了 5 种结构明确的双子咪唑表面活性剂,其代号分别为: $[C_{10}-4-C_{10}im]Br_2$, $[C_{12}-4-C_{12}im]Br_2$, $[C_{14}-4-C_{14}im]Br_2$, $[C_{12}-2-C_{12}im]Br_2$, $[C_{12}-6-C_{12}im]Br_2$, 利用核磁氢谱(1H NMR)对产物进行了结构表征.

1.3 表面张力的测定

用超纯水配制不同浓度的双子咪唑表面活性剂溶液,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)的表面活性剂溶液时在 25 °C 下的表面张力(γ),并将 γ 对 $\lg c$ 作图,根据曲线求临界胶束浓度(cmc)和临界胶束浓度时的表面张力(γ_{cmc}).测量中所有配置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.

1.4 电导率测定

通过超纯水配制不同浓度的表面活性剂溶液,采用 DDS-307 数显电导仪测量溶液在 15、25、35、45、55、65 °C 下电导率(κ).

1.5 熔点测定

ZRD-1 全自动熔点仪,天津市瑞来特仪器有限公司.

2 结果与讨论

2.1 双子咪唑表面活性剂的谱图分析

以 D₂O 为溶剂用 Bruker-400 MHz 核磁共振

仪测定 5 种双子咪唑表面活性剂的¹H NMR,图 2 是 [C₁₂-4-C₁₂im]Br₂ 的核磁共振其谱图(由于篇幅限制,仅以 [C₁₂-4-C₁₂im]Br₂ 为例),各质子氢所归属的化学位移在图 1 中已标出,5 种结构的双子咪唑表面活性剂的¹H NMR 数据如下,熔点和收率如表 1 所示.

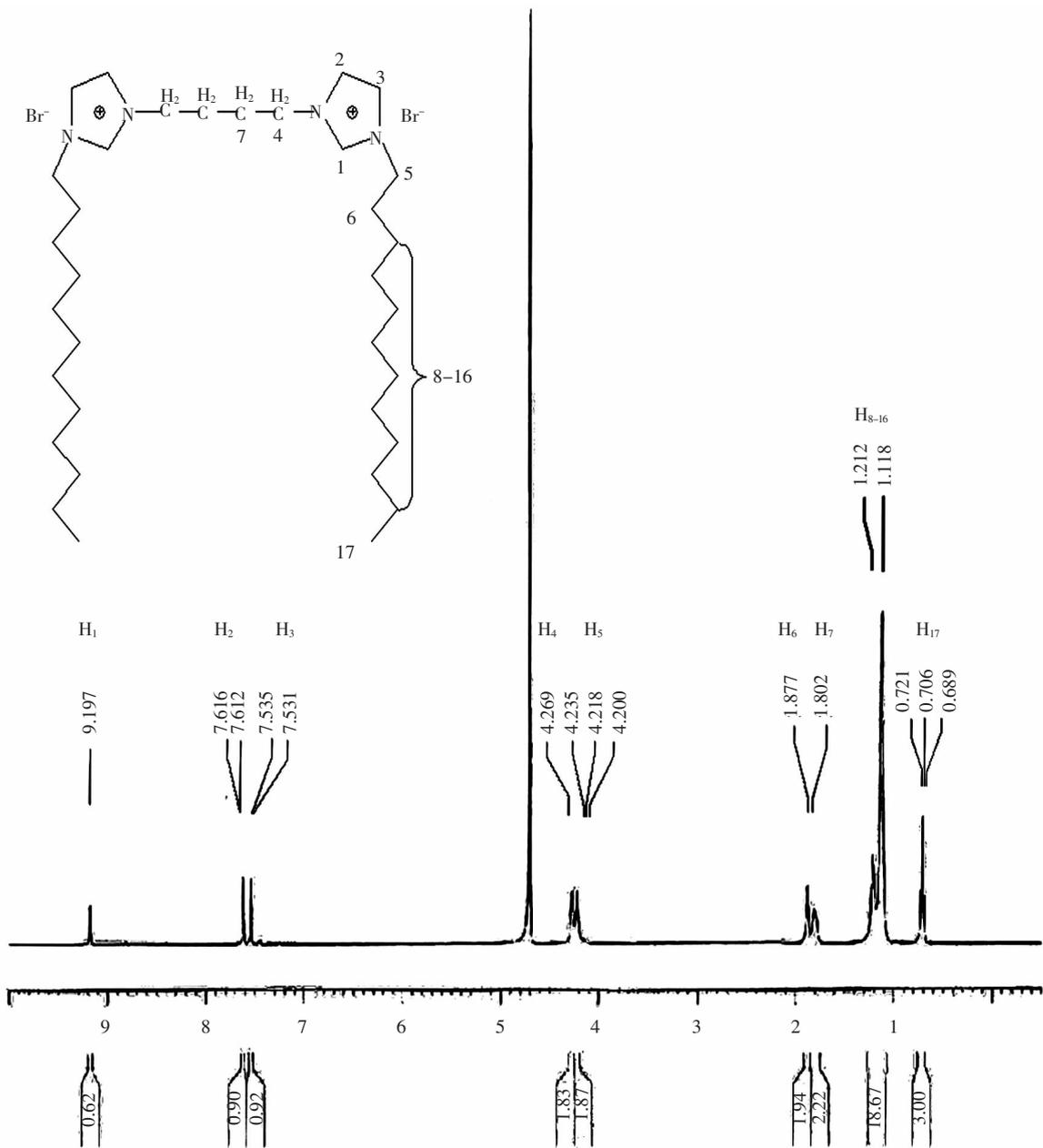


图 2 [C₁₂-4-C₁₂im]Br₂ 的¹H NMR 谱图

表 1 双子咪唑表面活性剂熔点及收率

试样	熔程/°C	收率/%
[C ₁₀ -4-C ₁₀ im]Br ₂	47.6~48.2	67.5
[C ₁₂ -4-C ₁₂ im]Br ₂	54.4~55.7	82.4
[C ₁₄ -4-C ₁₂ im]Br ₂	64.5~65.4	88.5
[C ₁₂ -2-C ₁₂ im]Br ₂	50.6~51.5	56.7
[C ₁₂ -6-C ₁₂ im]Br ₂	63.3~64.4	86.7

1) [C₁₀-4-C₁₀im]Br₂.

¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ 9.085 (s, 2H), 7.579 (t, 2H), 7.519 (t, 2H), 4.250 (s, 4H), 4.211 (t, 4H), 1.858 (m, 4H), 1.770 (m, 4H), 1.119 (m, 28H), 0.710 (t, 6H).

2) [C₁₂-4-C₁₂im]Br₂.

¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ 9.197 (s,

2H), 7.616 (t, 2H), 7.535 (t, 2H), 4.269 (s, 4H), 4.235 (t, 4H), 1.877 (m, 4H), 1.802 (m, 4H), 1.212 (m, 36H), 0.721 (t, 6H).

3) $[C_{14}-4-C_{14}im]Br_2$.

1H NMR (400 MHz, D_2O): δ 9.187 (s, 2H), 7.620 (t, 2H), 7.541 (t, 2H), 4.267 (s, 4H), 4.212 (t, 4H), 1.882 (m, 4H), 1.809 (m, 4H), 1.120 (m, 44H), 0.729 (t, 6H).

4) $[C_{12}-2-C_{12}im]Br_2$.

1H NMR (400 MHz, D_2O): δ 9.158 (s, 2H), 7.614 (t, 2H), 7.538 (t, 2H), 4.252 (s, 4H), 4.158 (t, 4H), 1.882 (m, 4H), 1.219 (m, 36H), 0.698 (t, 6H).

5) $[C_{12}-6-C_{12}im]Br_2$.

1H NMR (400 MHz, D_2O): δ 9.202 (s, 2H), 7.621 (t, 2H), 7.535 (t, 2H), 4.269 (s, 4H), 4.235 (t, 4H), 1.988 (m, 4H), 1.857 (m, 4H), 1.602 (m, 4H), 1.202 (m, 36H), 0.721 (t, 6H).

由上述核磁谱图 2 及熔点结果(表 1)可见,所合成的物质为目标产物,对于间隔基相同,疏水碳链不同的 Gmini 咪唑离子液体表面活性剂,熔点随链长的增加而增大,收率也增加.对于疏水链长相同,间隔基长度不同的 Gmini 咪唑离子液体表面活性剂,熔点随间隔基长度的增加降低,而在制备中间体 1,2-二咪唑乙烷,1,4-二咪唑丁烷,1,6-二咪唑己烷时,由于 1,2-二咪唑乙烷较易溶于水,重结晶时损失较大,产率较低,总产率随间隔基长度的增加而增大.

2.2 双子咪唑表面活性剂的表面性能

由 Wilhelmy 板法测量不同浓度下的表面活性剂水溶液的平衡表面张力,并作 $\gamma - \lg c$ 图,由图和 Gibbs 吸附公式^[15]计算出表面活性剂水溶液的表面饱和吸附量 Γ_{cmc} 、饱和吸附面积 A_{min} 和效率因子 $pc20$.

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

$$A_{min} = \frac{10^{14}}{N\Gamma} \quad (2)$$

$$pc20 = \frac{\gamma_0 - 20 - \gamma_{cmc}}{2.303nRT\Gamma_{cmc}} - \lg cmc \quad (3)$$

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

式中: Γ_{max} 为气液界面最大吸附量, $mol \cdot cm^{-2}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为热力学温度, K ; A_{min} 为饱和吸附面积, nm^2 ; N_A 为阿

伏伽德罗常数, $6.02 \times 10^{23} n \cdot mol^{-1}$; γ 为表面张力, $mN \cdot m^{-1}$; $pc20$ 为效率因子,降低表面张力的效率; γ_0 为 298 K 下水的表面张力, $71.97 mN \cdot m^{-1}$; n 为常数,对于双子表面活性剂 $n = 3$.

2.3 疏水基团链长对离子液体双子咪唑表面活性剂表面活性的影响

图 3 是 25 °C 时连接基为 C4, 疏水链长分别为 C10、C12、C14 的 3 种双子咪唑表面活性剂 ($[C_n-4-C_nim]Br_2$) 水溶液的表面张力等温线,由图 3 可以看出,随着疏水链长的增加,cmc 明显降低, γ_{cmc} 增大不甚显著.

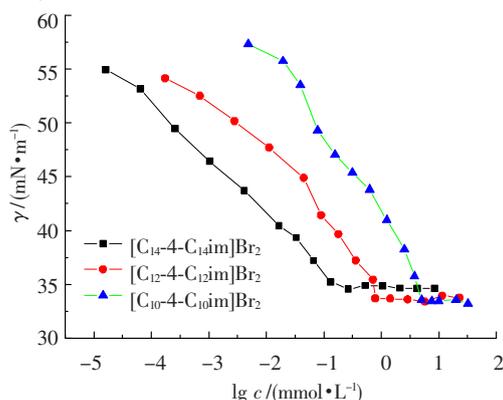


图 3 不同疏水链长 $[C_n-4-C_nim]Br_2$ 表面张力等温线 ($T = 298 K$)

由式(1)~(4)所计算的表面性能参数如表 2 所示, A_{min} 是衡量表面活性剂在空气/水界面聚集密度的一个很重要的参数,不同链长的 3 种双子咪唑表面活性剂的 A_{min} 分别为 1.93、2.77、2.87,随着疏水链长的增加而增大,说明具有较长疏水链的 $[C_{14}-4-C_{14}im]Br_2$ 在空气/水界面的聚集密度较小.这是由于当疏水链较长时,它在空气/水界面比较容易弯曲,从而导致 A_{min} 增大,同时这也是 γ_{cmc} 随着疏水链长的增加略微增大的原因,而 π_{cmc} 随着疏水链长的增加而降低. $pc20$ 为降低 20 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. π_{cmc} 是纯水表面张力与溶液表面张力的差值. $pc20$ 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 2 可以看到随着疏水链长的增加 $pc20$ 增加,表明和胶束化过程相比,具有较长疏水链的 $[C_{14}-4-C_{14}im]Br_2$ 更容易在空气-水界面吸附.

2.4 联接基团链长对离子液体双子咪唑表面活性剂表面活性的影响

测定了 $[C_{12}-2-C_{12}im]Br_2$ 、 $[C_{12}-4-C_{12}im]Br_2$ 和 $[C_{12}-6-C_{12}im]Br_2$ 水溶液的表面张力,考察

了联接基团碳链长度对双子咪唑表面活性剂水溶液的表面活性的影响. 图4是25℃时疏水链长为C12, 连接基分别为C2、C4、C6的3种双子咪唑表

面活性剂 $[C_{12}-n-C_{12}im]Br_2$ 水溶液的表面张力等温线, 由图4可以看到, 随着连接基长度的增加, cmc 略有增加, γ_{cmc} 同时也增加.

表2 $[C_n-4-C_nim]Br_2$ 表面性能参数

表面活性剂	cmc/ (mmol · L ⁻¹)	γ_{cmc} / (mN · m ⁻¹)	Γ_{max} / (mol · m ⁻²)	A_{min} / nm ²	pc20	π_{cmc} / (mN · m ⁻¹)
$[C_{10}-4-C_{10}im]Br_2$	5.00	33.55	0.86	1.93	5.30	38.42
$[C_{12}-4-C_{12}im]Br_2$	0.79	33.68	0.60	2.77	6.10	38.29
$[C_{14}-4-C_{14}im]Br_2$	0.26	34.54	0.58	2.87	6.59	37.43

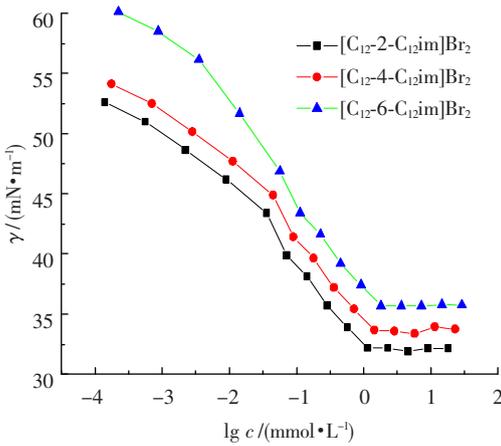


图4 不同连接基长度 $[C_{12}-n-C_{12}im]Br_2$ 表面活性剂的表面张力等温线 ($T=298\text{ K}$)

表3 $[C_{12}-n-C_{12}im]Br_2$ 表面性能参数

表面活性剂	cmc/ (mmol · L ⁻¹)	γ_{cmc} / (mN · m ⁻¹)	Γ_{max} / (mol · m ⁻²)	A_{min} / nm ²	pc20	π_{cmc} / (mN · m ⁻¹)
$[C_{12}-2-C_{12}im]Br_2$	0.62	32.20	0.61	1.93	6.21	39.77
$[C_{12}-4-C_{12}im]Br_2$	0.79	33.68	0.60	2.77	6.10	38.29
$[C_{12}-6-C_{12}im]Br_2$	0.89	35.59	0.57	2.87	6.05	36.38

2.5 离子液体双子表面活性剂胶束化热力学

$[C_{12}-4-C_{12}im]Br_2$ 表面活性剂在不同温度下电导率和浓度的关系如图5所示. 由图5可见, 在同一温度条件下, $[C_{12}-4-C_{12}im]Br_2$ 对称式离子液体咪唑表面活性剂溶液的电导率随浓度升高而增大. 然而, 随着表面活性剂溶液浓度的继续增加, 电导率增加的幅度逐渐减慢, 这是由于当表面活性剂处于某一浓度时, 对称型离子液体咪唑表面活性在溶液中形成了胶束, 其反离子在胶束体表面固定从而导致胶束部分电荷被中和, 电导率增幅减缓. 因此, 由图5所示可知, 浓度与电导率曲线拐点的浓度值即为临界胶束浓度. 同时, 从图5中还可以观察到, 在同一浓度下, 温度对电导率影响较大, 随着温度的不断升高, 电导率值逐渐增大, 且25℃时, 电导法得到的 cmc 0.802 mmol/L 与

同样由式(1)~式(4)所计算的连接基不同的 $[C_{12}-n-C_{12}im]Br_2$ 表面活性剂水溶液的表面性能参数如表3所示, 由表3中数据可以看出 A_{min} 随着联接基团长度的增加略有增大, 也就是说, 连接基较短的表面活性剂在空气/水界面的聚集密度要大些. 这可能是因为 $[C_{12}-2-C_{12}im]Br_2$ 具有较短的联接基团, 亲水头基之间能够在空气/水界面较为紧密的排列, 从而导致每个表面活性剂分子占据的单位面积降低^[16-18]. $pc20$ 和 π_{cmc} 的值均随着连接基长度的增加而降低, 表明联接基团较短的双子咪唑表面活性剂水溶液具有较高的降低表面张力的效率和能力, 即具有较高的表面活性.

Wilhelmy 板法测得的 cmc 0.79 mmol/L 相一致.

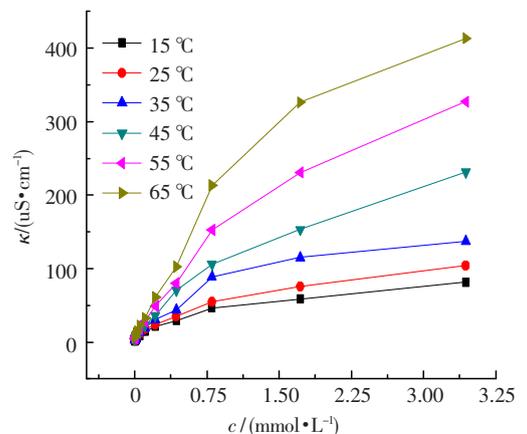


图5 不同温度下 $[C_{12}-4-C_{12}im]Br_2$ 浓度与电导曲线关系曲线

为了进一步考察系列对称型离子液体双子咪唑表面活性剂 cmc 随温度的变化情况, 图6给出

了系列表面活性剂 cmc 与温度关系变化曲线. 由图 6 可知,随着温度的升高,cmc 略有增加.

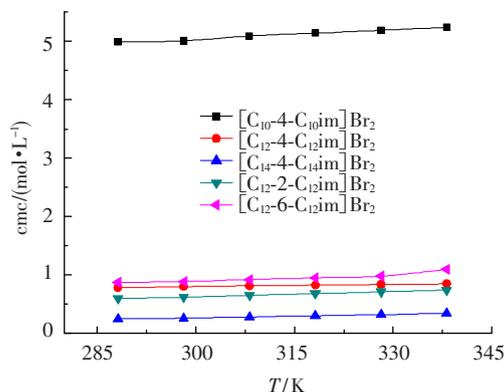


图 6 双子咪唑表面活性剂 cmc 与温度关系曲线

相关资料表明^[19],胶束体的离子化程度(α)可以通过电导率曲线临界胶束浓度值前后两条线段的斜率比值获得,此时胶束反离子结合度 $\beta = (1 - \alpha)$. 对称型离子液体咪唑双子表面活性剂 β 与温度的关系曲线如图 7 所示. 由于 β 大小和胶束的尺寸有关,因此当溶液中胶束的体积较大时,胶束将具有较强的吸引能力,使得反离子在静电力作用下向胶束体靠拢,结合度增大,换言之,胶束的体积越大, β 就越大,活性剂分子胶束化能力越强.

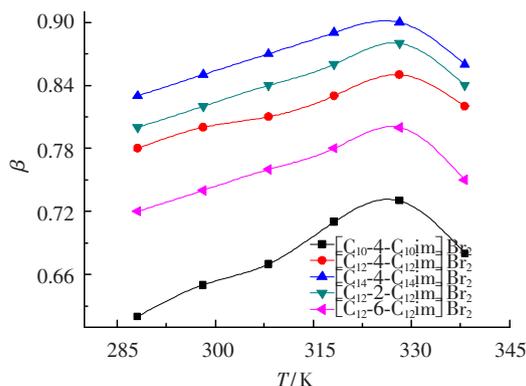


图 7 双子咪唑表面活性剂 β 与温度关系曲线

从图 7 中可以看到,随着温度的升高,对于同一种结构的 Gemini 咪唑表面活性剂而言,其 β 逐渐增大;然而,当温度继续升高至 45 °C 时, β 呈下降趋势,这可能是由于当温度较低时,升温一方面可以削弱表面活性剂分子亲水基的水合作用,增强了烷基链的“去水化”能力,从而促进了胶束的形成;但随着温度的继续升高,表面活性剂分子热运动逐渐加剧,其烷基链间疏水协同作用减弱,同时表面活性剂的溶解度也有所增加,导致胶束化过程不易进行.

化热力学过程的重要参量,吉布斯自由能越低,形成的胶束体越稳定. 由式(5)^[20]可计算出其胶束化吉布斯自由能变(ΔG_m^θ),结果如图 8 所

示. 其中 X_{cmc} 为临界胶束浓度的摩尔分数,值为 $cmc/55.4 \text{ mol/L}$; 55.4 是 25 °C 时,1 L 水为 55.4 mol; $\beta(\beta = 1 - \alpha)$ 为胶束的反离子结合度.

$$\Delta G_m^\theta = RT(0.5 + \beta) \ln X_{cmc}. \quad (5)$$

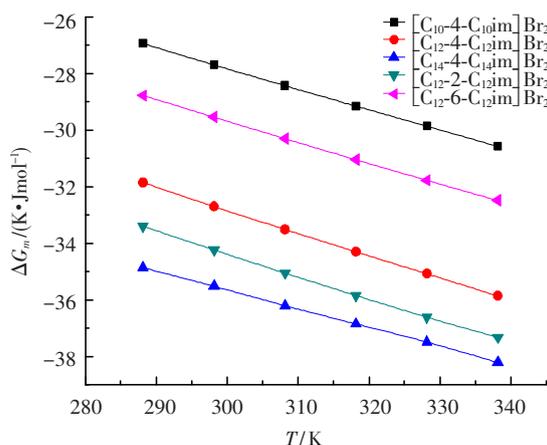


图 8 双子咪唑表面活性剂 ΔG_m^θ 与温度关系曲线

从图 8 可以看出,在所考察的实验温度范围内, ΔG_m^θ 均在 $-26 \sim -39 \text{ kJ/mol}$ 之间,且 ΔG_m^θ 均为负值,这表明系列对称型双子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. 同时,图 8 中吉布斯自由能的变化也说明,随着温度的增加, ΔG_m^θ 逐渐降低,胶束体稳定性增加;同一温度下,当活性剂分子疏水基团碳原子数增加时, ΔG_m^θ 逐渐降低,胶束稳定性上升;而随着亲水基团长度的增加, ΔG_m^θ 逐渐增大,表明胶束体稳定性减弱.

3 结论

1) 先用连接基团将亲水头基连接起来,再接上疏水链的方法合成了 5 种不同连接基团长度和不同疏水链长的双子咪唑表面活性剂,合成步骤少,且避免使用毒性很强的丙烯腈. 用核磁氢谱对它们的化学结构进行了表征,实验结果证明,合成的这 5 种物质均为目标产物.

2) 在连接基团长度一定的情况下,随着分子两侧疏水烷基链碳原子数的增加,活性剂分子在空气/水界面吸附的倾向性增大,双子咪唑表面活性剂的临界胶束浓度和最大吸附量逐渐减小, A_{min} 和 $pc20$ 逐渐增大, π_{cmc} 受疏水链长影响较小,表现出较高的表面活性.

3) 在疏水烷基链长度一定的情况下,连接基团长度较短的双子咪唑表面活性剂具有较高的降低表面张力的效率和能力,即具有较高的表面活性,且更容易在空气/水界面吸附.

参考文献

- [1] DONG Bin, LI Na, ZHENG Liqiang, *et al.* Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2007, 23(8): 4178 – 4182.
- [2] 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(B11): 871 – 874.
- [3] DING Yunsheng, ZHA Min, ZHANG Jun, *et al.* Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2007, 298(3): 201 – 205.
- [4] AO Mingqi, XU Guiying, ZHU Yanyan, *et al.* Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 326(2): 490 – 495.
- [5] ZHOU Yong, ANTONIETTI M. Preparation of highly ordered monolithic super-microporous lamellar silica with a room-temperature ionic liquid as template via the nanocasting technique [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(17): 1452 – 1455.
- [6] BAI Xiangtao, ZHENG Liqiang, LI Na, *et al.* Synthesis and characterization of microscale gold nanoplates using Langmuir monolayers of long-chain ionic liquid [J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(10): 3840 – 3846.
- [8] BUTTON C A, ROBINSON L B, SCHAAK J, *et al.* Catalysis of nucleophilic substitution by micelles of dicationic detergents [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1971, 36(9): 2346 – 2350.
- [9] MENGER F M, LITTAU C A. Gemini surfactants: synthesis and properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(4): 1451 – 1452.
- [10] ZANA R, BENRRAOU M, BUEFF R. Alkanediyl- α , ω -bis(dimethylalkyl ammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree [J]. *Langmuir*, 1991, 7(14): 1072 – 1075.
- [11] 郭睿, 张春生, 包亮, 等. 新型咪唑啉缓蚀剂的合成与应用 [J]. *应用化学*, 2008, 25(4): 494 – 498.
- [12] 石顺存. 咪唑啉磷酸盐抗高温酸化缓蚀剂的制备与性能评价 [J]. *钻采工艺*, 2007, 30(3): 141 – 145.
- [13] 徐群, 曹明丽, 马文辉, 等. 非对称双子季铵盐阳离子表面活性剂的合成及性能研究 [J]. *日用化学工业*, 2004, 34(5): 280 – 282.
- [14] 张莎莎, 钟声, 刘学立, 等. 季铵盐双子表面活性剂合成及性能研究 [J]. *绿色科技*, 2011, 1(1): 176 – 179.
- [15] ZANA R. Dimeric (Gemini) Surfactants: Effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 248(2): 203 – 220.
- [16] AKBAR J, TAVAKOLI N, MARANGONI D G, *et al.* Mixed aggregate formation in Gemini surfactant/1,2-dialkyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine systems [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 377(1): 237 – 243.
- [17] BANIPAL T S, SOOD A K, SINGH K. Micellization behavior of the 14-2-14 gemini surfactant with some conventional surfactants at different temperatures [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2011, 14(2): 235 – 244.
- [18] MAHAJAN R K, SHARMA R. Analysis of interfacial and micellar behavior of sodium dioctyl sulphosuccinate salt (AOT) with zwitterionic surfactants in aqueous media [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363(1): 275 – 283.
- [19] BHATTACHARYA S, HALDAR J. Thermodynamics of micellization of multiheaded single-chain cationic surfactants [J]. *Langmuir*, 2004, 20(19): 7940 – 7947.
- [20] ZANA R. Critical micellization concentration of surfactants in aqueous solution and free energy of micellization [J]. *Langmuir*, 1996, 12(5): 1208 – 1211.

(编辑 张红)