

Performance and Application of Switch-Type Surfactant

Lei Ge^{1,2,3,4}

¹Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Email: g.i1989@163.com

Received: Sep. 19th, 2019; accepted: Oct. 4th, 2019; published: Oct. 11th, 2019

Abstract

Switching surfactants are novel high-end surfactants that can achieve reversible transformation of the molecular structure of surfactants by artificial triggering means to achieve controlled and reversible changes in macroscopic physicochemical properties. This paper introduces the definition and types of switching surfactants, and elaborates the structure and properties of electrochemical switching, optical switching, acid-base switching and CO₂ switching surface activities, and describes the switching surfactants.

Keywords

Switch-Type Surfactants, Performance, Application Review

浅谈开关型表面活性剂的性能及应用进展

葛磊^{1,2,3,4}

¹陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

²陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: g.i1989@163.com

收稿日期: 2019年9月19日; 录用日期: 2019年10月4日; 发布日期: 2019年10月11日

文章引用: 葛磊. 浅谈开关型表面活性剂的性能及应用进展[J]. 材料化学前沿, 2019, 7(4): 70-74.

DOI: 10.12677/amc.2019.74009

摘要

开关型表面活性剂是指能够通过人为的触发手段,实现表面活性剂分子结构的可逆转化,进而实现其宏观物理化学性质的可控可逆变化的新型高端表面活性剂。本文介绍了开关型表面活性剂的定义以及种类,并对电化学开关型、光开关型、酸碱开关型以及CO₂开关型表面活性的结构以及性能进行了详细阐述,并对开关型表面活性剂的发展进行展望。

关键词

开关型表面活性剂, 性能, 应用综述

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

表面活性剂是指分子结构中含有固定的非极性亲油基团和极性亲水基团的两亲性化合物,能够在气液、固液界面形成定向排列,溶液中加入少量即可显著下降溶液表面张力,有效改变界面物理化学性质。因此广泛应用于日常生活、工农业及高新技术等领域,已成为各国化学工艺的重要产业之一。我国的表面活性剂产业由于长久以来的薄弱基础,导致我国表面活性剂仍存有品种单一、结构简单、工艺落后等缺陷,特别是高端表面活性剂产品和技术,与国外仍有很大差距[1] [2]。

在表面活性剂的应用领域中,如石油开采,原油回收,土壤修复等,表面活性剂的作用时效仅仅在于某一特定的工艺阶段,而在作用过程结束后,不仅需要表面活性剂从体系中分离,而且还需对其进行丧失活性处理以便减少环境污染。因而,开关型表面活性剂就应运而生。开关型表面活性剂作为表面活性剂行业的高端产品,又称刺激响应型表面活性剂,就是可以通过人为的触发手段,实现表面活性剂分子结构的可逆转化,进而实现其宏观物理化学性质的可控可逆变化,这样不仅可以实现表面活性剂的循环可持续利用,同时可以节约大约 70%左右的运行成本,因此在石油开采、环境修复以及可控释放的药物输送等领域具有良好的应用前景[3] [4]。

根据外界调控因素的不同,开关型表面活性剂可分为电化学、光开关表面、酸碱开关、CO₂ 开关和温度开关型等。本文通过对不同类型开关表面活性剂及其作用机理进行了综述,并对其发展进行了展望。

2. 电化学开关表面活性剂

电化学开关型表面活性剂是通过电化学刺激响应方法来调节表面活性剂氧化还原状态来实现表面活性的可控。电化学开关型表面活性剂多以二茂铁衍生物为主,这主要是因为二茂铁类物质具有独特的电化学特性,二茂铁中的铁离子在氧化态呈亲水性,还原态呈疏水性,并且氧化-还原电势较低,易于调控。二茂铁基团通常位于表面活性剂分子结构中的疏水端,且易于进行表面活性剂的分子设计,所以二茂铁基表面活性剂是开发应用最早、种类较多的一类电化学开关表面活性剂,其产品包含有单二茂铁单元的表面活性剂、多二茂铁基团的超分子表面活性剂以及含有聚二茂铁的高分子表面活性剂[5]。

牛艳华等[6]利用循环伏安曲线法和铂金板法研究了合成的阳离子型开关表面活性剂十一烷基二茂铁

三甲基溴化铵的电化学行为以及氧化-还原态的表面张力,发现该表面活性剂的氧化峰和还原峰电位分别为 0.4570 V 和 0.4168 V (vs SCE),峰电位之差为 40.2 mV,峰电流之比为 1.26,并且还原态时,表面活性剂的 CMC 为 0.6 mmol/L,氧化态时 CMC 为 1.0 mmol/L,结果表明该表面活性剂具有良好的电学可逆可控性能,可通过电化学开关实现表面活性的启动和关闭。

彭军等[7]人利用离子自组装技术,以 2 种不同侧链结构的二茂铁表面活性剂(11-二茂铁基)正十一烷基三甲基溴化铵(FTMA)和二(11-二茂铁基)正十一烷基二甲基溴化铵(BFDMA),以及聚苯乙烯磺酸钠(PSS)为原料,制备了 2 种具有氧化还原活性的复合物 PSS-FTMA 和 PSS-BFDMA。该复合物主要通过侧链结构来实现电化学行为的可控调节,并且单侧链 PSS-FTMA 比双侧链的复合物 PSS-BFDMA 具有更小的氧化还原电势差和更快的电极反应速率,体现出了更为优异的电化学行为,在电化学传感器领域具有较好的应用前景。

目前,二茂铁基电化学开关表面活性剂由于其优异的表面活性、简易的调控技术多用于日用化工产品、工业洗涤和土壤污染修复的可逆增容过程,但大多数二茂铁基表面活性剂仍处于实验室阶段,工业化应用仍然受到二茂铁基团的较高的成本所制约。

3. 光开关表面活性剂

光开关表面活性剂就是指一类含有特定的光敏基团,能够在光(可见光、紫外光、红外光)的激发作用下,分子结构能够发生顺反异构化、光裂解、光二聚等变化,从而改变表面活性剂的表面活性,进而起到调控表面活性剂的目的。由于此类表面活性剂的刺激响应手段无需加入其它组分,逐渐成为人们感兴趣的研究课题,在分子开关、吸附分离、乳液可控聚合、矿物浮选及药物可控释放等领域具有重要的应用价值,目前研究较多偶氮苯类或者二苯乙烯类。

偶氮类表面活性剂是指结构中含有具有光敏特性-N=N-的芳香偶氮化合物,其顺反异构体在光照下可以相互转化,在 360 nm 紫外光和大于 450 nm 的可见光照射下,偶氮基团可以发生顺式结构/反式结构的互相转换,进而影响其自身的表面张力、临界胶束浓度等表面物理性质。Cicciarelli [8]研究了偶氮苯基非离子表面活性剂的光刺激响应表面活性,该偶氮苯基的顺-反光异构化能够改变表面活性剂在空气/水界面处堆积成吸附的单层或在溶液中聚集的能力,从而在光照条件改变后造成表面和整体性质的显著变化。其中在长时间无光照的情况下,溶液几乎只包含反式异构体,而暴露于固定波长光下的样品最终可达到光平稳平衡,其中大量存在着两种异构体。支引娟[9]以丁基苯胺、2-溴乙酸乙酯、苯酚制备了一种偶氮苯基光开关型阴离子表面活性剂,经紫外光照射后,该表面活性剂的临界胶束浓度、最低表面张力和分子极限占有面积增大,表面活性剂在方解石表面的接触角变小,润湿能力增强,表明通过光照条件可以实现调控固体表面亲水/疏水的转化。

4. CO₂/N₂ 开关表面活性剂

CO₂/N₂ 开关型表面活性剂是通过以通入体系的 CO₂/N₂ (Ar、空气)作为触发器来实现表面活性的启动、关闭的可逆控制,主要包括脒基、胍基、胺基表面活性剂为主。这类表面活性剂由于具有可逆可控效率高,操作方便,不向体系中添加其他物质,不会对反应体系产生影响,环境友好等独特优势,具有广阔的应用前景。

王刚[10]研究了合成的三种脒基类表面活性剂(N,N'-双(烷酰基)乙二胺二乙酸钠, N,N'-双烷基乙二胺二乙脒和 N,N'-双烷基乙二胺二乙脒碳酸氢盐)和一种胺基表面活性剂(N,N'-双十二烷基乙二胺二乙胺)在 CO₂/N₂ 开关性能和表面性能等方面的差异,发现四种表面活性剂均具有较低的 Krafft 点,良好的水溶性、发泡和乳化性能,在 CO₂/N₂ 循环通入下,均呈现出表面张力先减小后增大,电导率先增大后减小, Zeta

电位值先增大再减小等规律。四种表面活性剂均体现出良好的 CO_2/N_2 开关性，并且脘基类开关型表面活性剂的具有更加优异的表面性能。

相比于脘基类开关型表面活性剂优异的表面活性，胺基型开关表面活性剂因具有更加温和调控条件和更高的转化效率，逐渐成为研究的热点。张鹏[11]基于溴代十四烷和二乙烯三胺，合成了十四烷基二乙烯三胺，发现通入 CO_2 ，溶液的电导率迅速上升、pH 迅速下降，并能够使正癸烷/水体系形成稳定的乳状液，而在通入 N_2 后，溶液的电导率和 pH 均可以恢复，乳状液被破乳，结果表明该表面活性剂具有良好的 CO_2 开关性能。

5. H 开关表面活性剂

pH 开关表面活性剂又称作酸碱开关型表面活性剂，这类表面活性剂分子结构中由于具有能够离子化的酸/碱性基团(如- COOH 、- NH_2 、- ArOH 、- OPO_3H_2 、- PO_3H_2)，因此能够与体系中的 H^+ 结合或释放，以此响应体系中 pH 值的变化，从而调控表面活性剂的表面活性的目的，目前，研究较多的是聚乙烯亚胺类、聚组氨酸类、聚乙二醇嵌段共聚物、聚乙烯亚胺类化合物、磺胺类等、广泛应用于基因载体、药物缓释、油水乳化等领域。

由于人体内大部分肿瘤的细胞外的 pH 都显酸性，因此通过 pH 的变化促使药物包裹外壳在细胞外解离，促进了药物的有效可控释放，在智能药物领域具有广阔的研究前景。磺胺类两亲分子本身显弱性，在水中氨基易电离出氢。聚组氨酸/聚乙二醇嵌段共聚物的结构随 pH 而变化，在 pH 为 8.0 时，能够形成聚合球形胶团，而在较低条件下，聚合物中的咪唑基由于质子化作用，由疏水性变为亲水性，并且胶团完全解离。

6. 结束语

开关型表面活性剂因其独特的可控表面活性性能，解决了许多工业洗涤、化妆品行业、食品加工、药物生产、石油开采等领域的难题，成为当前表面活性剂研究的新领域。目前，由于原料成本、刺激响应条件苛刻、开关活性等问题，开关型表面活性剂的研究大多处于实验室阶段，并且相关研究方向仍多集中于刺激响应条件下表面活性剂的表现上，对开关型表面活性剂结构与性能之间的规律总结以及刺激响应机理研究仍然显得不足。另外，根据目前开关型表面活性剂产品的产业化不足，产品种类匮乏、结构单一等问题，应针对不同类型开关型表面活性剂的应用领域，研究多重刺激响应表面活性剂的开发，并加快实验室成果的产业化转化，大力应用天然可利用资源，以提高表面活性剂的生物相容性，符合生态和绿色环保要求。

参考文献

- [1] 李云霞, 张桂菊, 徐宝财, 等. 特种表面活性剂和功能性表面活性剂(XVI)——开关型表面活性剂的性能及应用进展[J]. 日用化学工业, 2011, 41(5): 374-379.
- [2] 解战峰, 冯玉军. 环境刺激响应型表面活性剂[J]. 化学进展, 2009, 21(6): 1164-1170.
- [3] 李英杰, 田森林, 宁平, 等. 开关表面活性剂及其应用研究进展[J]. 应用化工, 2008, 37(4): 438-441.
- [4] 王九霞, 苏鑫. CO_2 开关型溶剂, 溶质及表面活性剂[J]. 化学进展, 2010, 22(11): 2099-2105.
- [5] 祁科峰. 二茂铁型表面活性剂与 β -环糊精主客体分子间的相互作用研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- [6] 牛艳华, 田森林, 杨志. 可逆表面活性剂十一烷基二茂铁三甲基溴化铵的合成, 表征及其电化学行为的研究[J]. 精细化工, 2011, 28(8): 755-759.
- [7] 彭军, 杨育农, 谢宇芳, 等. 二茂铁基表面活性剂/聚苯乙烯磺酸钠自组装复合物的制备及其电化学性能研究[J].

- 化工新型材料, 2018, 46(12): 124-126.
- [8] Cicciarelli, B.A., Hatton, T.A., Smith, K.A., *et al.* (2006) Dynamic Surface Tension Behavior in a Photoresponsive Surfactant System. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, **23**, 4753-4764.
<https://doi.org/10.1021/la062814k>
- [9] 支引娟, 郝春玲, 姜小明. 光敏型阴离子表面活性剂的合成及表面性能[J]. 影像科学与光化学, 2017, 35(6): 861-867.
- [10] 王刚. CO₂/N₂ 开关型 Gemini 阳离子表面活性剂的合成与性能评价[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [11] 张鹏, 梅平, 赖璐. 胺基 CO₂ 开关型表面活性剂的合成与性能研究[J]. 日用化学工业, 2017, 47(7): 369-373.