

# 酸碱-氧化还原双重刺激 响应型表面活性剂的 合成与性能

尹金超, 陈宇开, 蒋建中, 崔正刚

(江南大学化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 无锡 214122)

**摘要** 以 11-氨基十一酸为原料制备了酸碱-氧化还原双重刺激响应型表面活性剂中间体 11-叔胺十一烷基羧基二茂铁( $C_{11}$ -N-Fe); 采用 $^1\text{H}$  NMR 和 MS 等手段对产物进行了结构表征; 并通过透光率、循环伏安法和紫外光谱分析等研究了其酸/碱和氧化/还原开关响应性能. 研究发现,  $C_{11}$ -N-Fe 的盐酸盐在水溶液中进行自组装时, 可制备具有酸碱-氧化还原双重刺激响应性的泡沫, 且采用 2 种刺激方式的消泡均可在 2 min 之内完成; 将  $C_{11}$ -N-Fe 的盐酸盐作为乳化剂用于乳化正癸烷/水体系, 可以制得颗粒均匀稳定的乳状液, 同时可以通过酸碱-氧化还原双重刺激可逆调控乳液的稳定与破乳.

**关键词** 表面活性剂; pH 响应; 氧化还原响应; 泡沫; 乳液

**中图分类号** O647 **文献标志码** A

刺激响应型(开关型)表面活性剂是指在外界环境的刺激下, 表面活性剂的分子结构发生可逆的变化, 进而导致其在界面和溶液中的自组织体发生可逆变化<sup>[1,2]</sup>. 刺激响应型表面活性剂可以根据需要调控其表面活性的消失或还原, 且“开关”可以重复多次, 这类表面活性剂在泡沫浮选<sup>[3]</sup>、原油开采<sup>[4]</sup>、药物输送<sup>[5]</sup>及乳液聚合<sup>[6]</sup>等领域有广泛应用, 在应用过程中都需要泡沫或乳液暂时的稳定<sup>[7,8]</sup>, 之后又需要消泡或破乳, 刺激响应型表面活性剂不仅解决了常规表面活性剂难以解决的问题, 还实现了资源的重复利用<sup>[9]</sup>.

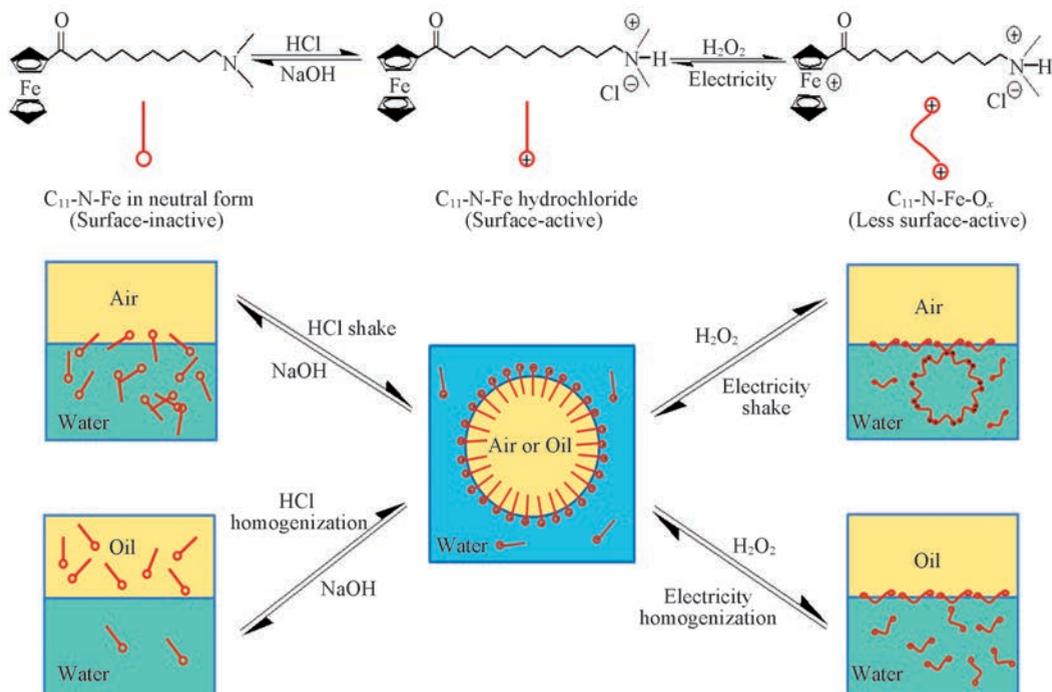
近年来, 随着开关型表面活性剂的发展, 具有不同刺激响应方式的表面活性剂及其自组织体的研究引起了关注, 开关型表面活性剂的刺激方式主要包括: pH<sup>[10-13]</sup>、光<sup>[14]</sup>、温度<sup>[15,16]</sup>、氧化/还原<sup>[17-19]</sup>以及  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ <sup>[20,21]</sup>等. 在这些刺激方式中, 光刺激响应型具有性能改变幅度小、难以从体系中分离回收等缺点<sup>[22,23]</sup>; 温度刺激响应型需要消耗大量的热能;  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  刺激响应型虽然温和无污染, 但是刺激响应的时间较长, 对通气方式也有较高要求<sup>[24-26]</sup>; pH 刺激响应型表面活性剂是目前报道最多的刺激响应型表面活性剂, 具有刺激方式简便、快捷的优点; 氧化/还原刺激的响应迅速且更适用于生物领域研究. 目前, 开关型表面活性剂的研究主要集中于单重刺激响应, 对于多重刺激信号响应的表面活性剂研究很少, 多重响应的表面活性剂不仅赋予表面活性剂更多的功能, 也能适应在高技术领域中的广泛应用.

综上所述, 具有双重刺激响应的开关型表面活性剂由于其多重响应有利于扩展开关型表面活性剂的研究范围, 利用双重刺激响应型表面活性剂调控泡沫和乳液的稳定性鲜有报道. 本文合成了含叔胺基和二茂铁基的双重刺激响应型表面活性剂中间体 ( $C_{11}$ -N-Fe), 并研究其界面性质的开关响应性 (Scheme 1), 制备了具有酸/碱和氧化/还原双重刺激响应性的泡沫和乳液. 本研究对于表面活性剂界面行为调控的多重化有重要借鉴意义.

收稿日期: 2017-01-20. 网络出版日期: 2017-08-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21473080, 20901032)和中央高校基本科研业务专项资金(批准号: JUSRP51405A)资助.

联系人简介: 蒋建中, 男, 博士, 副教授, 主要从事胶体与界面化学方面的研究. E-mail: jzjiang@jiangnan.edu.cn



**Scheme 1** Molecular structures of  $C_{11}$ -N-Fe and illustration of pH-redox stimuli responses at the air/liquid or oil/water interface

## 1 实验部分

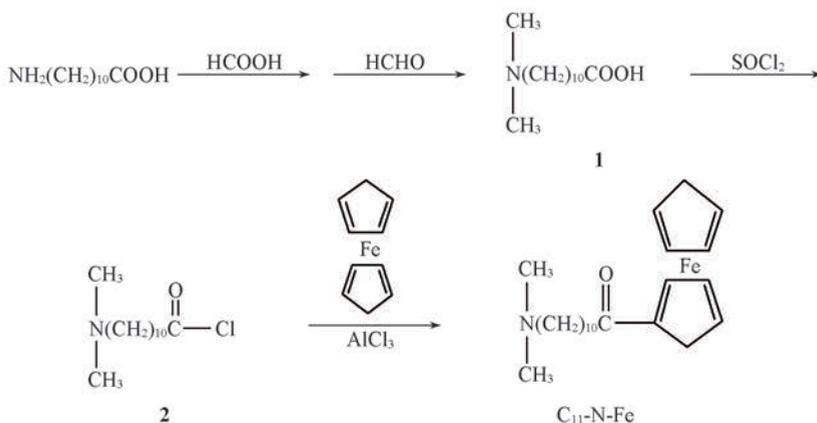
### 1.1 试剂与仪器

11-氨基十一酸(A. R.级), 北京百灵威科技有限公司; 甲酸(纯度 88%)、甲醛(30%)、氯化亚砷(A. R.级)、二茂铁(A. R.级)、无水氯化铝(A. R.级)、双氧水(30%)、盐酸(36%~38%)和氢氧化钠(A. R.级), 上海国药集团化学试剂有限公司; 正癸烷(A. R.级), 阿拉丁试剂公司; 其它溶剂和试剂均为分析纯; 实验用水为超纯水, 电阻率为  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

TU-1901 型紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; 表面张力测定仪, 自制; CHI-660C 型电化学工作站, 上海辰华仪器公司; VHX-1000C 型超景深三维显微镜, 基恩士(香港)有限公司; V4.1 SCN639 型质谱联机系统, Waters 公司; Avance III 400 MHz 型核磁共振仪, Bruker 公司。

### 1.2 $C_{11}$ -N-Fe 的合成

双重刺激响应开关型表面活性剂  $C_{11}$ -N-Fe 的合成路线如 Scheme 2 所示。



**Scheme 2** Synthetic route of  $C_{11}$ -N-Fe

1.2.1 11-叔胺十一烷酸(**1**)的合成 向 250 mL 三口烧瓶中加入 20 g 11-氨基十一烷酸, 再依次称取 25.8 g 甲酸和 40.2 g 甲醛, 转移至 100 mL 恒压漏斗中缓慢滴加, 滴加完后升温至 80 °C 回流, 反应 12 h. 将反应液转移至 250 mL 茄形瓶中, 旋转蒸发除去溶剂, 得到棕色油状物, 于 55 °C 真空干燥 24 h, 冷却后得白色固体化合物 **1**, 产率 97%.

1.2.2 11-叔胺十一酰氯(**2**)的合成 向 100 mL 三口烧瓶中加入 17.9 g 11-叔胺十一烷酸, 室温下按  $n(11\text{-叔胺十一烷酸}):n(\text{氯化亚砷})=2:1$  的投料比称取 18.6 g 氯化亚砷, 转移至 100 mL 恒压漏斗中缓慢滴加, 滴加结束后, 继续反应 8 h, 将反应液转移至 250 mL 茄形瓶中. 旋转蒸发除去溶剂和过量的氯化亚砷, 得到棕色固体, 用无水乙醚洗涤固体 3 次, 于 55 °C 真空干燥 24 h, 得白色固体化合物 **2**, 产率 64%.

1.2.3  $C_{11}\text{-N-Fe}$  的合成 在 100 mL 三口烧瓶中加入 12 g 二茂铁和催化剂, 再加入 50 mL 二氯甲烷作为溶剂, 冰浴下搅拌. 将 16.7 g 11-叔胺十一酰氯溶解在 30 mL 二氯甲烷中, 转移至 100 mL 恒压漏斗中缓慢滴加, 滴加完毕, 升温至 25 °C, 反应 12 h. 反应结束后, 抽滤除盐, 滤液除去溶剂后所得红色液体即为  $C_{11}\text{-N-Fe}$ , 收率 63.5%.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 4.85~4.73(m, 2H), 4.56~4.47(m, 2H), 4.25~4.18(m, 5H), 2.75~2.68(m, 2H), 2.31~2.22(m, 8H), 1.72(t, 2H), 1.47(d, 2H), 1.34(d, 12H). MS,  $m/z$ : 398(见本文支持信息图 S1).

### 1.3 透光率测试

配制 20 mL 浓度为  $1\times 10^{-3}$  mol/L 的  $C_{11}\text{-N-Fe}$  盐酸盐溶液, 交替向溶液中加入与  $C_{11}\text{-N-Fe}$  等摩尔量的氢氧化钠和盐酸, 使用紫外-可见分光光度计在 25 °C 下测定溶液透光率, 扫描波长为 500 nm, 扫描速度中等, 扫描模式单一, 采样时间间隔为 0.1 s, 重复测定 3 次.

### 1.4 电化学行为的测定

采用循环伏安法考察了  $C_{11}\text{-N-Fe}$  盐酸盐表面活性剂的氧化/还原行为. 以玻碳电极为工作电极; Pt 电极 (1.0 cm $\times$ 1.0 cm) 为辅助电极; 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 将干燥后的电极放入  $C_{11}\text{-N-Fe}$  盐酸盐表面活性剂 ( $6\times 10^{-4}$  mol/L) 的 NaCl ( $1\times 10^{-4}$  mol/L) 溶液中, 在测定前溶液需通 30 min 氮气进行除氧, 然后在氮气环境下, 于 -0.1~0.8 V 电势区间以 100 mV/s 速率扫描.

### 1.5 临界胶束浓度 (cmc)

配置 2 组系列浓度相同的  $C_{11}\text{-N-Fe}$  的盐酸盐溶液, 其中一组加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化, 置于 25 °C 恒温水浴中恒温 24 h, 采用吊环法分别测定 2 组溶液的表面张力, 重复测定 3 次取平均值.

### 1.6 泡沫的制备和性能

通常, 表面活性剂的发泡性可通过振荡结束后的泡沫体积来表示, 而振荡结束后泡沫体积随时间的变化可以用来评价表面活性剂的稳泡性. 将 10 mL 浓度为  $7\times 10^{-3}$  mol/L 的  $C_{11}\text{-N-Fe}$  盐酸盐表面活性剂溶液加入 50 mL 具塞量筒中, 采用人工剧烈振荡 20 次. 记录振荡结束后的泡沫体积以及泡沫体积随时间的变化规律.

### 1.7 乳液的制备和性能

在一系列高为 6.5 cm, 直径 2.5 cm, 体积为 25 cm $^3$  的柱状小瓶中加入 7 mL 表面活性剂溶液, 再加入 7 mL 正癸烷作油相, 用 XHF-D 高速分散器在 8000 r/min 转速下乳化 2 min. 将制得的乳状液于室温下静置一段时间, 观察乳状液随时间的延长是否出现分层和聚结现象. 乳状液制备完成后, 用照相机拍下乳状液在不同时刻的外观照片. 用 VHX-1000 超景深三维显微系统拍下显微照片.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $C_{11}\text{-N-Fe}$ 的 pH 响应行为

向浓度为  $1\times 10^{-3}$  mol/L  $C_{11}\text{-N-Fe}$  盐酸盐表面活性剂的水溶液中交替加入等摩尔量的 NaOH/HCl, 图 1 为表面活性剂溶液的透光率变化曲线. 为了避免样品的紫外吸收, 选择波长为 500 nm 进行测定. 起始盐酸盐表面活性剂水溶液的透光率达到 96%, 这是由于  $C_{11}\text{-N-Fe}$  盐酸盐具有表面活性, 在水中的溶解度高, 所以溶液澄清, 透光率高. 当溶液中加入等摩尔的 NaOH 后, 透光率下降到 12%, 这是由于

NaOH 的加入使得分子结构由具有表面活性的  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐转换为不具有表面活性的中性叔胺 (见 Scheme 1), 导致  $C_{11}$ -N-Fe 溶解度的下降, 中性的叔胺从溶液中析出, 从而使溶液浑浊, 透光率显著下降. 当向  $C_{11}$ -N-Fe 溶液再加入等摩尔量的 HCl, 溶液的透光率再次上升到 96%, 交替重复 4 次, 溶液的透光率依然保持该规律. 以上实验结果表明,  $C_{11}$ -N-Fe 表面活性具有良好的 pH 刺激响应性.

## 2.2 $C_{11}$ -N-Fe 的氧化/还原响应行为

通过测定还原态和氧化态  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐溶液的表面张力曲线研究了  $C_{11}$ -N-Fe 的氧化/还原刺激响应行为<sup>[27,28]</sup>. 由图 2(A) 所示的表面张力曲线可以看出, 氧化态的  $C_{11}$ -N-Fe 的  $\gamma_{cmc}$  更大, 同时  $\gamma_{cmc}$  也更大, 证明氧化态的表面活性剂降低表面张力的能力下降. 这是由于  $C_{11}$ -N-Fe 被氧化后铁原子会带电 (Scheme 1), 分子在界面的静电作用会增加, 导致分子截面积更大,  $\gamma_{cmc}$  反应出表面活性剂分子在界面的排列紧密程度, 分子截面积增大导致  $\gamma_{cmc}$  由 47.93 mN/m 增加到 54.62 mN/m. 由于静电排斥的增加, 表面活性剂在溶液中聚集成胶束的过程阻力会增大, 从而导致 cmc 也会增加, 氧化后表面活性剂的 cmc 由  $1.25 \times 10^{-3}$  mol/L 增加到  $2.4 \times 10^{-3}$  mol/L (表 1). 由图 2(B) 可见,  $C_{11}$ -N-Fe 的氧化峰和还

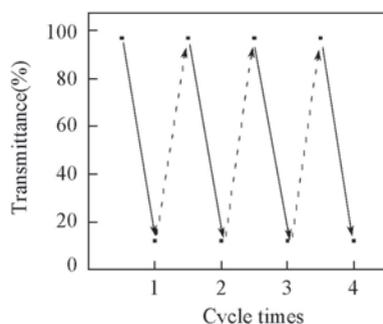


Fig.1 Optical transmittance changes of  $C_{11}$ -N-Fe aqueous solution ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L) after adding NaOH (solid line) and HCl (dashed line)

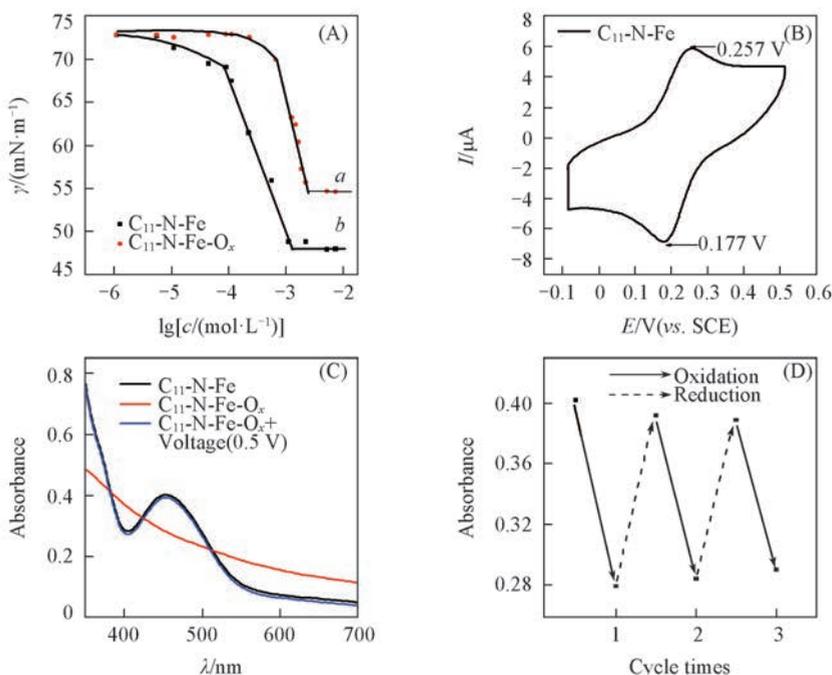


Fig.2  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride  $\gamma$ -lgc graph (25 °C) before (a) and after oxidation (b) (A), cyclic voltammograms (100 mV/s) (B), UV-Vis spectra of  $C_{11}$ -N-Fe ethanol solution ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L) before and after oxidation and reduction (C) and the change in absorbance at 455 nm while  $C_{11}$ -N-Fe ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L) before and after oxidized by  $H_2O_2$  and reduced by electrification

原峰电位分别为 0.257 和 0.177 V (vs. SCE), 峰电位差  $\Delta E_p = 80$  mV. 因此,  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐表面活性剂具有良好的电化学氧化还原特性. 图 2(C) 是  $C_{11}$ -N-Fe 乙醇溶液 ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L) 在不同状态下的紫外吸收谱图, 可见, 在 455 nm 处出现二茂铁基团的特征峰, 当  $C_{11}$ -N-Fe 被氧化后该特征峰消失, 说

Table 1 Surface activity parameter of  $C_{11}$ -N-Fe surfactant before and after oxidation in the air/water interface (25 °C)

Surfactant	cmc/(mol · L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{cmc}$ /(mN · m <sup>-1</sup> )	A/nm <sup>2</sup>
$C_{11}$ -N-Fe	$1.25 \times 10^{-3}$	47.93	0.6139
$C_{11}$ -N-Fe-O <sub>x</sub>	$2.5 \times 10^{-3}$	54.62	0.7488

明二茂铁基团被氧化; 当通电还原后其特征峰又重新出现, 说明二茂铁基团被还原. 由图 2(D) 可见,  $C_{11}$ -N-Fe 在 455 nm 的吸光度随着其被氧化和还原发生循环变化, 说明  $C_{11}$ -N-Fe 具有良好的氧化还原可逆性.

### 2.3 $C_{11}$ -N-Fe 的发泡、稳泡性能及泡沫的刺激响应行为

刺激响应型泡沫是指在一定的外在环境刺激下, 可以在稳定和不稳定状态之间进行调节的泡沫<sup>[29~31]</sup>. 图 3(A) 左侧为  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐表面活性剂 ( $7 \times 10^{-3}$  mol/L) 溶液振荡结束后拍摄的照片, 可见, 振荡结束后  $C_{11}$ -N-Fe 溶液在具塞量筒中产生了大量泡沫. 为了表征表面活性剂的发泡性, 以典型阳离子表面活性剂 CTAB 在相同浓度下的发泡性[图 3(A) 右侧]作为对比, CTAB 与  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐表面活性剂具有接近的 cmc. 通过对比发现, 在相同浓度下  $C_{11}$ -N-Fe 溶液产生的泡沫体积要比 CTAB 的小, 这表明  $C_{11}$ -N-Fe 的盐酸盐型表面活性剂的发泡性能弱于 CTAB.

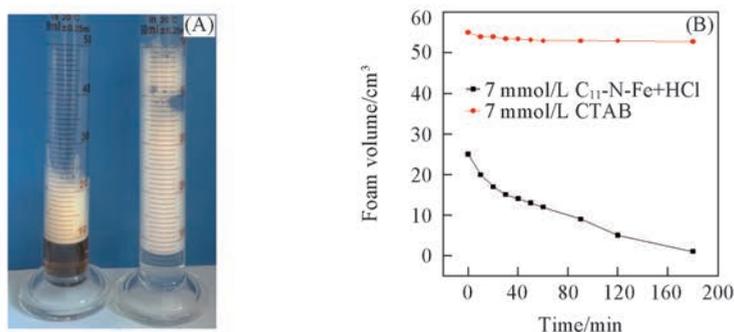


Fig.3 Foam volume(A) and the foam volume change with time(B) for  $7 \times 10^{-3}$  mol/L

泡沫的稳定性可以通过观察振荡结束后泡沫体积随时间的变化来评价. 由图 3(B) 可知, 当盖住具塞量筒盖子使泡沫隔绝空气时, CTAB 的泡沫体积在振荡结束后几乎没有发生变化, 但是  $C_{11}$ -N-Fe 的盐酸盐型表面活性剂的泡沫体积随着时间的变化不断减小, 可以判断  $C_{11}$ -N-Fe 的盐酸盐型表面活性剂的稳泡性能弱于 CTAB.

如图 4 所示, 向浓度为  $7 \times 10^{-3}$  mol/L 的  $C_{11}$ -N-Fe 的盐酸盐表面活性剂溶液振荡 20 次后产生的泡沫中[图 4(A)]加入与表面活性剂等摩尔量的 NaOH, 再振荡 20 次, 发现表面活性剂溶液由之前的澄清溶液变为浑浊, 并且不再具有发泡能力[图 4(B)], 再向浑浊的溶液中加入等摩尔量的 HCl, 溶液由浑浊变澄清, 振荡 20 次, 溶液恢复了发泡能力并且泡沫高度没有降低[图 4(C)]. 此结果表明, 当 NaOH 和 HCl 交替加入溶液中时,  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐表面活性剂的发泡性能可以被可逆地开关, 并且这种开关可以重复多次(见本文支持信息图 S2). 这是由于交替加入 NaOH/HCl 使得  $C_{11}$ -N-Fe 在中性叔胺合物和盐酸盐表面活性剂之间相互转化, 导致其在具有表面活性和非表面活性之间相互转化.

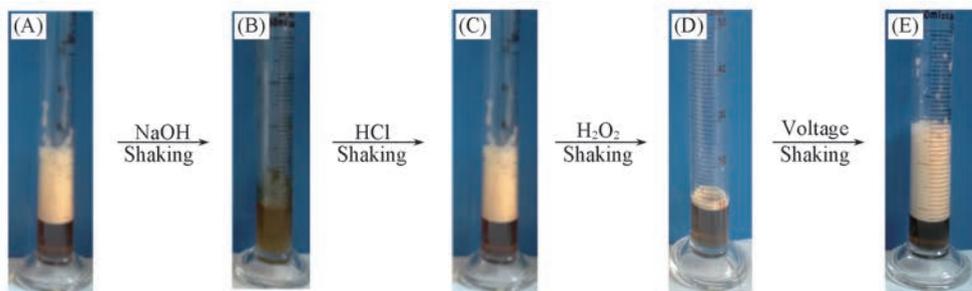


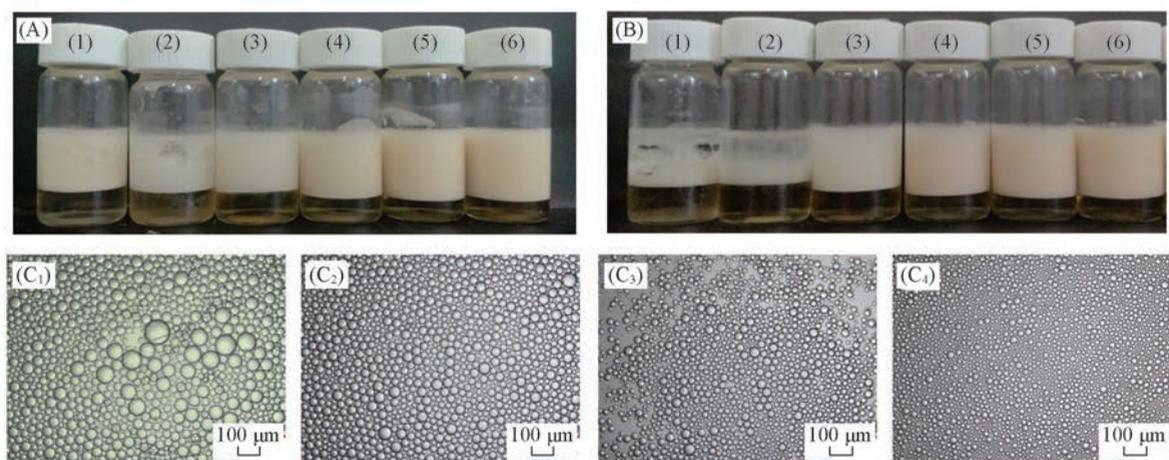
Fig.4 Foam volume of  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride aqueous solution ( $7 \times 10^{-3}$  mol/L) (A) alternate adding NaOH(B), HCl(C), oxidized by adding  $H_2O_2$ (D) and reduced by electrification(E)

向振荡 20 次后产生泡沫的溶液中加入等摩尔量的  $H_2O_2$ , 静置 2 min, 再振荡 20 次, 发现溶液泡沫高度显著下降, 溶液由棕黄色变为浅绿色[图 4(D)]. 这是由于  $H_2O_2$  的加入使  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐表面活性剂分子的疏水基带正电荷, 表面活性剂由单亲水头基单疏水链转变为类似 Bola 型的双亲水头基, 导

致分子在界面占据的面积显著增大,由  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐表面活性剂水溶液在氧化前后的表面张力曲线 [图 2(A)] 可以发现,溶液加入  $H_2O_2$  氧化后的表面张力要明显高于氧化前. 通过计算可知,氧化前对应的  $\gamma_{cmc}$  (47.93 mN/m) 要小于氧化后的  $\gamma_{cmc}$  (54.62 mN/m), 其差值  $\Delta\gamma_{cmc} = 6.69$  mN/m. 这种氧化后导致的表面张力变化可反映出吸附性能的变化. 此结果说明原本致密的界面膜变得疏松, 泡沫的稳定受界面膜的致密程度影响显著, 因此发泡性能显著下降<sup>[32]</sup>. 用自制的双电极电解池将浅绿色溶液通电还原 18 h, 溶液由浅绿色变为棕黄色, 振荡 20 次, 溶液恢复了发泡能力且泡沫没有减弱 [图 4(E)]. 按上述操作重复 3 次, 溶液依然具有良好的发泡能力 (见本文支持信息图 S3).

#### 2.4 $C_{11}$ -N-Fe 溶液的乳化性能及刺激响应行为

图 5(A) 是以正癸烷为油相, 不同浓度的  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐表面活性剂溶液为水相, 按油/水体积比为 1:1 制备的乳状液稳定 1 d 的外观照片, 图 5(B) 为稳定 30 d 后的外观照片. 通过对比发现, 稳定 30 d 后, 当表面活性剂浓度小于  $1.6 \times 10^{-3}$  mol/L 时上层乳状液出现明显的油水分层现象, 表明  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐表面活性剂低于该浓度时, 不能够起到稳定乳液的作用. 由图 5(C) 的显微照片可见, 浓度为  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的乳液颗粒较大, 颗粒大小分布不均, 这均证明了乳液的不稳定; 由图 5(B) 还可发现, 随着表面活性剂浓度的增大, 乳状液体系由于密度差下层分出的水量逐渐减小, 当浓度大于  $3 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 分出的水量几乎不变, 这表明乳状液开始趋于稳定. 由图 5(C) 的显微照片可见, 随着浓度的增大, 乳液颗粒的粒径不断变小, 且颗粒尺寸变得均匀, 表明乳液的稳定性得以提高.



**Fig.5 Photographs(A, B) and selected optical micrographs(C) of *n*-decane-in-water emulsions (volume ratio, 1:1) stabilized by  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride surfactant alone**

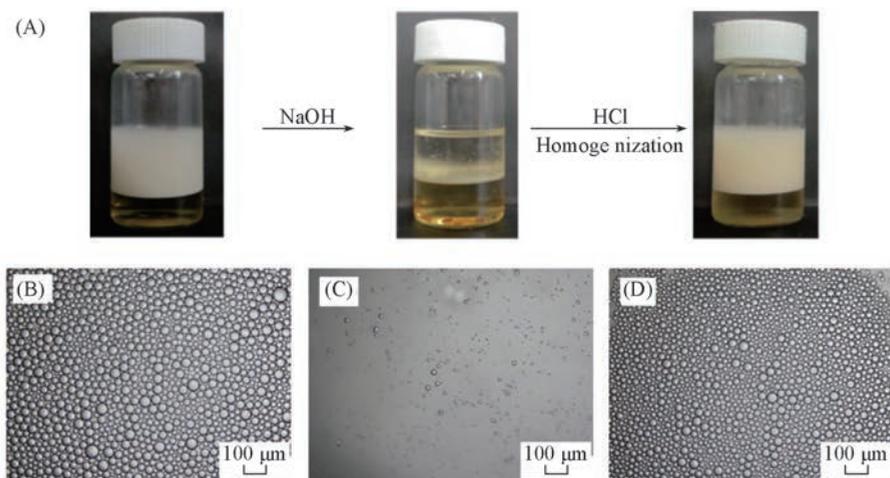
(A) Taken one day; (B, C) one month after preparation. The concentration of  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride in the aqueous phase from (I) to (VI) is  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1.3 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$  mol/L respectively; (C) Concentration of  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride in the aqueous/(mol · L<sup>-1</sup>): (C<sub>1</sub>)  $1 \times 10^{-3}$ ; (C<sub>2</sub>)  $1.6 \times 10^{-3}$ ; (C<sub>3</sub>)  $2 \times 10^{-3}$ ; (C<sub>4</sub>)  $4 \times 10^{-3}$ .

选取浓度为  $1.6 \times 10^{-3}$  mol/L 的  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐稳定的乳状液, 交替加入与表面活性剂等摩尔量的 NaOH/HCl 观察乳液的外观变化, 用显微照片来观察乳液颗粒的微观变化.

如图 6 所示,  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐稳定的乳液外观稳定, 显微照片呈现均匀颗粒状 [图 6(A)]; 随着 NaOH 的加入, 乳液破乳导致油水分层, 显微照片中的乳液颗粒基本消失 [图 6(B)]; 向完全破乳的溶液中加入 HCl 后, 重新均质 2 min, 乳液外观稳定, 乳液颗粒的尺寸无明显变化 [图 6(C)]. 以上操作重复 3 次,  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐仍具有很好的乳化能力 (见本文支持信息图 S4), 因此  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐稳定的乳状液具有良好的酸碱可逆开关性.

由前述可知, 当向表面活性剂  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐中加入 NaOH 后, 表面活性剂会转换为无表面活性的叔胺, 不能在油水界面形成界面膜, 分散的油滴之间碰撞聚结, 故而乳状液发生破乳现象. 加入 HCl 后叔胺变为具有表面活性的盐酸盐, 能够形成致密的界面膜, 降低油水界面张力, 故而具有乳化能力.

选取浓度为  $1.6 \times 10^{-3}$  mol/L 的  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐稳定的乳状液, 观察乳液加入  $H_2O_2$  氧化和通电还

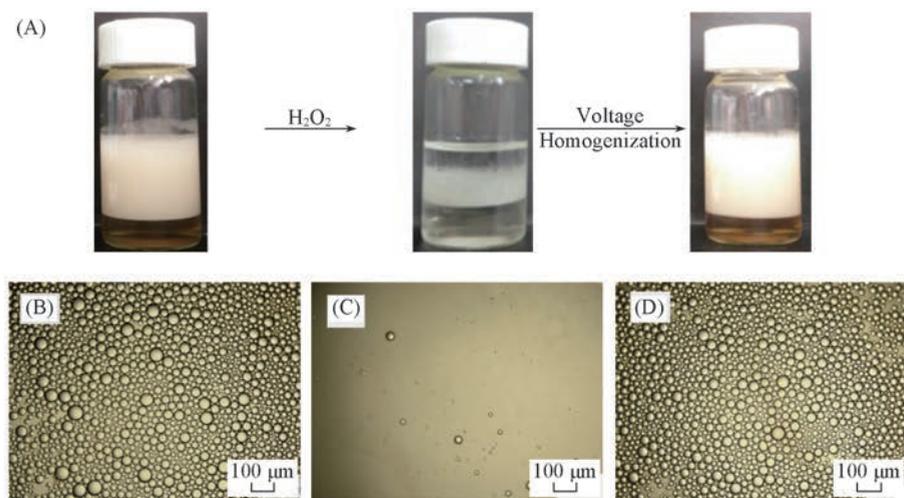


**Fig.6 Photographs (A) and corresponding optical micrographs (B—D) of *n*-decane-in-water emulsions stabilised by  $1.6 \times 10^{-3}$  mol/L  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride alternate adding NaOH/HCl undergoing switching off/on cycle**

(B) Stable emulsion; (C) after adding NaOH; (D) after adding HCl followed by homogenization for 2 min.

原后的外观变化,用显微照片来观察乳液颗粒的微观变化.

如图7所示,乳液的外观稳定,显微照片呈现均匀颗粒状.随着氧化剂  $H_2O_2$  的加入,乳液破乳导致油水分层,显微照片中的颗粒基本消失[图7(B)].通电还原后重新均质2 min,乳液外观稳定,乳液颗粒的尺寸没有明显变化[图7(C)].通常,表面活性剂降低油/水界面张力的能力是乳液稳定的重要原因,表面活性剂在油/水界面形成的膜越紧密,油/水界面张力越低,乳液也就越稳定<sup>[33]</sup>.由表1可知,在氧化前后  $C_{11}$ -N-Fe 的盐酸盐表面活性剂在气/液界面排列占据的分子截面积从  $0.6139 \text{ nm}^2$  增加到  $0.7488 \text{ nm}^2$ ,单个分子占据的面积变大,反映出表面活性剂在界面的排列变得疏松,表明  $H_2O_2$  的加入使原本在乳液油/水界面排列紧密的膜变得疏松,从而导致乳液破乳分层.通电还原后表面活性剂结构恢复到初始状态,在界面的排列变得紧密,乳液可以再次稳定.以上操作重复3次,  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐仍具有很好的乳化能力(见本文支持信息图 S5),因此  $C_{11}$ -N-Fe 盐酸盐稳定的乳状液具有良好的氧化还原开关性.



**Fig.7 Photographs (A) and corresponding optical micrographs (B—D) of *n*-decane-in-water emulsions stabilised by  $1.6 \times 10^{-3}$  mol/L  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride oxidation by  $H_2O_2$  and reduction by electrification undergoing switching off/on cycle**

(B) Stable emulsion; (C) after oxidation by  $H_2O_2$ ; (D) after reduction by electrified followed by homogenization for 2 min.

### 3 结 论

制备了酸/碱和氧化/还原双重响应型表面活性剂中间体  $C_{11}\text{-N-Fe}$ , 由于具有叔胺和二茂铁基团, 其盐酸盐在气/液和液/液界面的行为可以通过改变 pH 和氧化还原反应来进行调控. pH 的改变可以使其在具有表面活性和非表面活性之间转换, 少量  $H_2O_2$  可以使其表面活性显著下降, 同时可以通过电化学还原的方法使其恢复原有的表面活性. 该双重刺激响应型表面活性剂具有良好的发泡性能和乳化性能, 同时通过 pH 和氧化还原反应可以简便地调控其泡沫和乳液的稳定性能.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20170054>.

### 参 考 文 献

- [1] Liu Y. X., Jessop P. G., Cunningham M., Eckert C. A., Liotta C. L., *Science*, **2006**, 313(5789), 958—960
- [2] Brown P., Butts C. P., Eastoe J., *Soft Matter*, **2013**, 9(8), 2365—2374
- [3] Fameau A. L., Carl A., Saint-Jalmes A., Klitzing R., *ChemPhysChem*, **2015**, 16(1), 66—75
- [4] Rahmani N. H. G., Dabros T., Masliyah J. H., *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, 59(3), 685—697
- [5] Zhang Y. M., Kong W. W., Wang C., An P. Y., Fang Y., Feng Y. J., Qin Z. R., Liu X. F., *Soft Matter*, **2015**, 11(38), 7469—7473
- [6] Ying G. G., *Environ Int.*, **2006**, 32(3), 417—431
- [7] Li T., Zhang L., Chen Y., Guo Y. J., Du X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(4), 772—780(李涛, 张龙, 陈颖, 郭亚军, 杜雪岩. 高等学校化学学报, **2015**, 36(4), 772—780)
- [8] Gao Y. J., Zhang L., Hou J. J., Ma Y. B., Qiu H., Zhang W. J., Du X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(6), 1202—1207(郭亚军, 张龙, 后洁琼, 马泳波, 秋虎, 张文娟, 杜雪岩. 高等学校化学学报, **2016**, 37(6), 1202—1207)
- [9] Jiang J. Z., Zhu Y., Cui Z. G., Binks B. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12373—12376
- [10] Johansson M., Wagenaar A., Engberts J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(3), 757—760
- [11] Klijn J. E., Stuart M. C. A., Scarzello M., Wagenaar A., Engberts J. B. F. N., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110(43), 21694—21700
- [12] Fukuda H., Goto A., Yoshioka H., Goto R., Morigaki K., Walde P., *Langmuir*, **2001**, 17(14), 4223—4231
- [13] Liu K. H., Lin Q., Cui Z. G., Pei X. M., Jiang J. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(1), 85—93(刘凯鸿, 林琪, 崔正刚, 裴晓梅, 蒋建中. 高等学校化学学报, **2017**, 38(1), 85—93)
- [14] Eastoe J., Vesperinas A., *Soft Matter*, **2005**, 1(5), 338—347
- [15] Athimaniandan S. V., Savariar E. N., Thayumanavan S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(42), 14922—14929
- [16] Raghavan S. R., Edlund H., Kaler E. W., *Langmuir*, **2002**, 18(4), 1056—1064
- [17] Tsuchiya K., Orihara Y., Kondo Y., Yoshino N., Ohkubo T., Sakai H., Abe M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(39), 12282—12283
- [18] Ghosh S., Irvin K., Thayumanavan S., *Langmuir*, **2007**, 23(15), 7916—7919
- [19] Gallardo B. S., Metcalfe K. L., Abbott N. L., *Langmuir*, **1996**, 12(17), 4116—4124
- [20] Arthur T., Harjani J. R., Phan L., Jessop P. G., Hodson P. V., *Green Chem.*, **2012**, 14(2), 357—362
- [21] Zhang Y. M., Feng Y. J., Wang Y. J., Li X. L., *Langmuir*, **2013**, 29(13), 4187—4192
- [22] Wang D., Dong R. H., Long P. F., Hao J. C., *Soft Matter*, **2011**, 7(22), 10713—10719
- [23] Guo Z. R., Feng Y. J., Zhu D. W., He S., Liu H. B., Shi X. R., Sun J., Qu M. Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23(40), 5010—5018
- [24] Jiang J. Z., He Y. N., Wan L. P., Cui Z. G., Jessop P. G., *Chem. Commun.*, **2013**, 49(19), 1912—1914
- [25] Zhu Y., Jiang J. Z., Liu K. H., Cui Z. G., Binks B. P., *Langmuir*, **2015**, 31(11), 3301—3307
- [26] Cui Z. K., Phoeung T., Rousseau P. A., Rydzek G., Zhang Q., Bazuin C. G., Lafleur M., *Langmuir*, **2014**, 30(36), 10818—10825
- [27] Saji T., Hoshino K., Ishii Y., Goto M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113(2), 450—456
- [28] Chang X. Y., Cheng Z. Y., Ren B. Y., Dong R. F., Peng J., Fu S. Y., Tong Z., *Soft Matter*, **2015**, 11(38), 7494—7501
- [29] Dupin D., Howse J. R., Armes S. P., Randall D. P., *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18(5), 545—552
- [30] Zhu Y., Jiang J. Z., Cui Z. G., Binks B. P., *Soft Matter*, **2014**, 10(48), 9739—9745
- [31] Bergsma M., Fielden M. L., Engberts J. B. F. N., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2001**, 243(2), 491—495
- [32] Jiang Z. Q., Guo X. F., Jia L. H., *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, **2013**, 43(5), 330—335(姜志强, 郭祥峰, 贾丽华. 日用化学工业, **2013**, 43(5), 330—335)

- [33] Cui Z. G., *Fundamentals of Surfactants Colloids and Interface Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, 2013, 274—277(崔正刚. 表面活性剂、胶体与界面化学, 北京: 化学工业出版社, 2013, 274—277)

## Synthesis and Properties of pH and Redox Dual-switchable Surfactant<sup>†</sup>

YIN Jinchao, CHEN Yukai, JIANG Jianzhong\*, CUI Zhenggang

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education,

School of Chemical & Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract** A new dual-stimuli responsive surfactant intermediate 11-tertiary aminehendecyl-carbonyl-ferrocenyl( $C_{11}$ -N-Fe) was synthesized. The structure of the product was characterized by mass spectra and  $^1\text{H}$  NMR. The dual-stimuli responsive properties of  $C_{11}$ -N-Fe were investigated by optical transmittance and cyclic voltammograms. The results show that  $C_{11}$ -N-Fe has good dual-stimuli properties. pH and redox dual-stimulated responsive foams can be prepared by  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride surfactant. Moreover, the defoaming process triggered pH or redox reaction can be completed within 2 min.  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride surfactant can also act as the emulsifier for *n*-decane/water system, because of it contains rigid ferrocenyl on hydrophobic chain. The  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride emulsion with uniform particle size can be prepared. Besides, the stability of the emulsion becomes more stable with increasing of the concentration of  $C_{11}$ -N-Fe hydrochloride surfactant. Furthermore, the emulsion can also be triggered by pH and redox dual-stimuli.

**Keywords** Surfactant; pH-stimuli; Redox-stimuli; Foam; Emulsion

(Ed.: V, Z, K)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.21473080, 20901032) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(No.JUSRP51405A).

## 化学工业出版社化学专业图书推荐

### 《氢键：分子的识别与自组装》

黎占亭、张丹维 编著

本书围绕超分子相互作用中的“氢键相互作用”，全面阐释了氢键相互作用的基本原理、方法、结构与功能及应用。首先引入氢键的定义，阐述了氢键作用的机理、作用方法与模式、分子识别的基本原理及氢键在其中的作用。接下来介绍了10个典型的超分子体系，阐释其氢键作用的机制、设计理念、在分子识别中的应用、组装的过程。最后介绍氢键组装的广泛应用，如在材料和能源方面的应用，应用于太阳能电池、光伏发电、发光二极管等。

➤ 书号：9787122288127

定 价：128.00 元

➤ 开本：B5

出版日期：2017年4月



如需更多图书信息，请登录 [www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn) 服务电话：010-64518888, 64518899 (销售中心)