

# 阳离子表面活性剂与偶氮苯构筑的光响应流体的流变行为

郭严, 陈肖肖, 刘敏, 韩传红, 张启瑞, 周士岩, 魏西莲\*

聊城大学化学化工学院, 山东省化学储能与新型电池技术重点实验室, 聊城 252059

\* 联系人, E-mail: weixilian@126.com

2016-10-08 收稿, 2016-11-28 修回, 2016-12-27 接受, 2017-02-10 网络版发表

国家自然科学基金(21473084, 21473085, 21073081)、聊城大学重点科研基金(318011402)、聊城大学重点教学研究课题(31161518)和聊城大学实验技术研究项目(LDSY2014008)资助

**摘要** 通过流变学的方法研究了十六烷基三甲基水杨酸铵( $C_{16}$ TASal)与偶氮苯(AZB)构筑的光响应流体的流变特性. 结果表明, 在一般条件下, 由于拟网络结构的形成,  $C_{16}$ TASal体系形成高黏弹性的胶束溶液. 当体系中加入偶氮苯后, 溶液的黏度大大降低. 由于偶氮苯的顺-反异构化性能, 在紫外-可见光照射下,  $C_{16}$ TASal/AZB混合体系的黏弹性能被可逆地调控. 与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)/NaSal/AZB混合体系的对比实验发现, 后者在紫外光照射下所有溶液黏度均降低, 当用可见光照射时, 体系的黏度未发现可逆性能. 用紫外、红外、核磁共振光谱以及透射电子显微镜等技术辅助研究混合体系的光敏特性及微观结构.

**关键词** 流变性能, 十六烷基三甲基水杨酸铵, 十六烷基三甲基溴化铵, 偶氮苯, 光响应性

近年来, 通过对外界环境的调控来改变两亲分子的自组装行为已成为胶体与界面化学领域研究的一个新方向. 这些调控方式包括温度<sup>[1,2]</sup>、光照<sup>[3,4]</sup>、pH<sup>[5,6]</sup>和CO<sub>2</sub><sup>[7,8]</sup>等. 人们将这些对环境刺激产生响应的可控有序聚集体称为“智能自组装结构”(smart self-organized structures)<sup>[9]</sup>. 在众多的调控手段中, 光显示出诸多的优势而备受青睐: 光是一种廉价且易获得的能量, 便于操作和控制; 另外, 光是洁净环境中直接引入体系的物理调控方式, 避免了体系中化学组分或热力学条件的变化. 因此光作为调控分子有序聚集体形貌和性质的一种有效手段已被广泛应用. 光响应(light-responsive)<sup>[10]</sup>流体是由表面活性剂和一些含光响应基团的化合物(简称为光敏性化合物)在溶剂中共同作用形成的, 较为典型的光敏嵌段及化合物有偶氮苯、苯丙烯酸等. 在特定波长光的作用下,

构成光响应流体的某一组分的结构发生光致异构, 乃至可逆的结构翻转, 从而引起聚集体微观形态改变, 导致体系的宏观性能改变. 1989年, 德国锡根大学的Wolff等人<sup>[11]</sup>在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与非极性葱衍生物的混合溶液中发现了光响应特性, 并首次提出了光流变流体(photorheological fluids, PR)的概念. 此后国内外学者对不同表面活性剂与光敏性物质构筑的混合体系进行了广泛的研究, 实现了表面活性剂混合体系在紫外(UV)-可见(Vis)光交替照射下溶液黏弹性可逆变化的调控<sup>[3,12~17]</sup>. 这些研究为光敏型智能蠕虫状胶束体系的实际应用提供了极为重要的参考数据. 本文将十六烷基三甲基水杨酸铵( $C_{16}$ TASal), CTAB分别与偶氮苯(AZB)配制形成不同的胶束溶液, 通过流变学方法研究了溶液的黏弹性随紫外-可见光照的变化状态, 旨在为偶氮苯与表面

**引用格式:** 郭严, 陈肖肖, 刘敏, 等. 阳离子表面活性剂与偶氮苯构筑的光响应流体的流变行为. 科学通报, 2017, 62: 951–959

Guo Y, Chen X X, Liu M, et al. Rheological properties of photo-responsive system composed of cationic surfactant and azobenzene (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 951–959, doi: 10.1360/N972016-00981

活性剂构筑的光流变流体提供理论支持.

## 1 材料和方法

(i) 药品. CTAB(98%, 购自阿拉丁试剂公司)使用前用丙酮和甲醇重结晶.  $C_{16}$ TASal在实验室合成: 十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)与水杨酸钠(NaSal)按1:1的摩尔比例溶解在乙醇-丙酮溶剂中(体积比为1:3). 加热混合溶液至50℃, 回流3 h后, 过滤除去不溶的NaCl.  $C_{16}$ TASal粗产品在乙酸乙酯中重结晶, 产品的纯度经过Mohr沉淀法验证, 并通过电感耦合等离子体原子发射光谱进行钠离子分析, 未发现 $Na^+$ 的特征谱线. CTAC和NaSal均为分析纯, 偶氮苯(97%), 均购自阿拉丁试剂公司. 实验过程中均使用经碱性高锰酸钾处理的二次蒸馏水.

(ii) 实验方法.  $C_{16}$ TASal按质量浓度( $mmol\ kg^{-1}$ )配制样品, 在黑暗条件下恒温( $25.0 \pm 0.1$ )℃搅拌至溶液均匀, 放置1周使溶液达到平衡后, 将2~3 g不同样品溶液分别放于两个石英玻璃瓶中, 在暗室中用LUYOR-3109紫外灯(飞利浦公司)和100 W白炽灯对样品进行UV和Vis光照射并搅拌. 用T9UV-Vis光谱仪(北京谱析仪器有限公司)测量溶液光照前后的紫外可见光谱. 因为原始浓度较高吸光度超出量程无法读取数据, 各溶液在测量前被稀释10倍. 实验温度为( $25.0 \pm 0.1$ )℃.

(iii) 流变测量. 应力控制流变仪(AR2000ex, TA instruments)用来测试样品的流变性质, 夹具(平板)直径为40 mm, 平板与帕尔贴(peltier)板之间的缝隙为500  $\mu m$ , 以帕尔贴板控制测试温度, 精确度为 $\pm 0.05$ ℃, 应力扫描的频率为1 Hz, 范围为0.03~1000 Pa. 在应力扫描结果的线性区域中选取合适的应力值对样品进行频率扫描, 角频率范围为0.01~50  $rad\ s^{-1}$ . 在稳态剪切实验中, 剪切速率的范围是0.005~600  $s^{-1}$ . 测试温度为( $25 \pm 0.1$ )℃.

(iv) 微观结构测定. 采用Balzers BAF-400D冷冻蚀刻仪制备微观结构样品, JEM-2100(JEOL)透射电子显微镜(TEM)观察蠕虫状胶束的微观结构. Nicolet-6700傅立叶变换红外光谱仪测定溶液的红外光谱; 核磁谱( $^1H\ NMR$ )用Varian 400-MHz光谱仪进行测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光响应流体黏弹性应力区的确定

对体系进行应力扫描, 观察模量随剪切应力的变

化, 可以确定聚集体的线性黏弹区, 同时也可以从应力图中粗略判断体系的结构特征<sup>[18]</sup>. 将71  $mmol\ kg^{-1}$   $C_{16}$ TASal(3%, 质量百分比)/10  $mmol\ kg^{-1}$  AZB混合体系紫外光照射前后的应力扫描曲线作为代表显示在图1中. 由图可知, 紫外光照射前, 应力 $\sigma_c$ 小于15 Pa时, 弹性模量 $G'$ 和黏性模量 $G''$ 不随应力变化, 且 $G' > G''$ , 表明形成了蠕虫状胶束的网络结构, 其弹性要比黏性突出. 该混合体系经紫外光照射后, 弹性模量 $G'$ 值降低、平台略有缩短. 而黏性模量 $G''$ 值升高、平台值略有增加, 但其值 $G'$ 仍大于 $G''$ , 说明经紫外光照射后, 胶束的部分网络结构被破坏, 强度降低, 可能有一些小的棒状胶束形成, 导致黏性有所提高.

### 2.2 $C_{16}$ TASal/AZB混合体系的黏度变化

#### 2.2.1 添加AZB对 $C_{16}$ TASal溶液黏度的影响

本课题组<sup>[19]</sup>最近研究了 $C_{16}$ TASal水溶液在不同浓度下的黏度. 25℃下, 随 $C_{16}$ TASal浓度的增加, 溶液的零剪切黏度值先增加到最大值以后减小(最大零剪切黏度时的溶液浓度为71.0  $mmol\ kg^{-1}$ , 详见图S1).

选择 $C_{16}$ TASal溶液零剪切黏度值的最大点及最大点之前1个浓度和最大点之后共3个浓度(分别为47.5, 71.0, 118.5  $mmol\ kg^{-1}$ )体系作为研究对象, 加入AZB(10  $mmol\ kg^{-1}$ )组成混合体系, 测定加入AZB前后溶液的表观稳态黏度随剪切速率的变化(图2). 可以看出, 偶氮苯的加入大大降低了 $C_{16}$ TASal溶液的黏度. 由文献[19]的晶体结构测定得知, 在 $C_{16}$ TASal

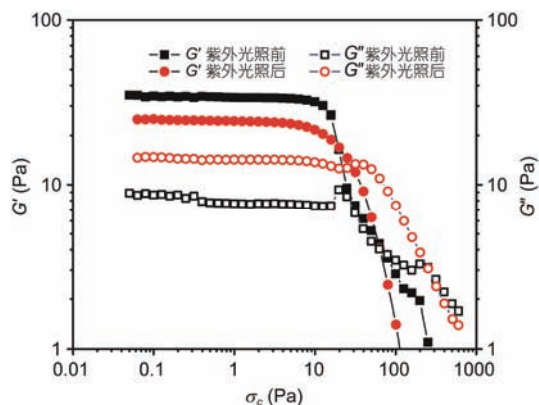


图1 (网络版彩色)71.0  $mmol\ kg^{-1}$   $C_{16}$ TASal/10  $mmol\ kg^{-1}$  AZB混合体系紫外光照射前后弹性模量 $G'$ 和黏性模量 $G''$ 与剪切应力的关系(25℃)

Figure 1 (Color online) Variation of storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  as functions of the stress for mixed 71.0  $mmol\ kg^{-1}$   $C_{16}$ TASal/10  $mmol\ kg^{-1}$  AZB solutions before and after UV irradiation in 25℃

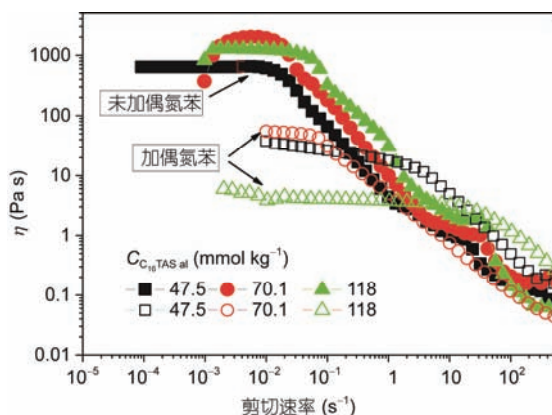


图2 (网络版彩色)添加AZB对不同浓度 $C_{16}$ TASal体系表观黏度的影响  
Figure 2 (Color online) Effect of added AZB on apparent viscosity of different concentration  $C_{16}$ TASal systems

胶束中, 阴离子 $Sal^-$ 并未深入到胶束的栅栏层, 而是紧密地吸附在胶束的界面, 两个 $Sal^-$ 与水分子之间形成连接的氢键, 导致 $C_{16}$ TASal溶液即使在浓度较高时也未形成很长的蠕虫状胶束. 加入AZB以后黏度的降低可能是反式结构的AZB破坏了 $C_{16}$ TASal混合溶液 $Sal^-$ 之间的氢键连接, 使相互连接的网状胶束变成分散的柱状胶束或较短的胶束, 溶液黏度大大降低. 为观察在 $71.0 \text{ mmol kg}^{-1}$   $C_{16}$ TASal溶液中添加AZB前后胶束尺寸的变化, 对两个样品分别进行了场发射透射电子显微镜(FF-TEM)测试(图S2). 从照片中可以看出, 表面活性剂纯溶液中的胶束长度约为10 nm, 因此体系的高黏弹性主要来自于短棒状胶束之间链接形成的三维拟网络结构而不是缠结的蠕虫状胶束, 溶液中加入偶氮苯以后, 胶束的尺寸变化并不明显, 但溶液黏度却大大降低. 证实偶氮苯的加入并未使胶束断裂, 而是破坏了水杨酸根与胶束的链接(拟网络). 这种链接通过TEM是无法观察到的.

为证实AZB对 $C_{16}$ TASal网络结构的影响, 我们进行了红外(IR)光谱和核磁共振( $^1H$  NMR)谱测量. 图3为 $47.5 \text{ mmol kg}^{-1}$  (2%, 质量百分比) $C_{16}$ TASal,  $C_{16}$ TASal/AZB以及AZB( $10 \text{ mmol kg}^{-1}$ )氘代氯仿溶液的红外光谱图, 其 $^1H$  NMR光谱见图S3. 通常, 自由羟基的特征红外吸收光谱范围为 $3650 \sim 3580 \text{ cm}^{-1}$ 的尖锐吸收峰. 如果形成分子内或分子间氢键, 则光谱范围变为 $3570 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ 或 $3500 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 的钝峰. 图3中(a)形成的钝峰值为 $3452.67 \text{ cm}^{-1}$ , 无法判断是分子内氢键或分子间氢键. 但无论是哪种情况, 如果加入AZB分子能够破坏这些氢键, 红外光谱图上都

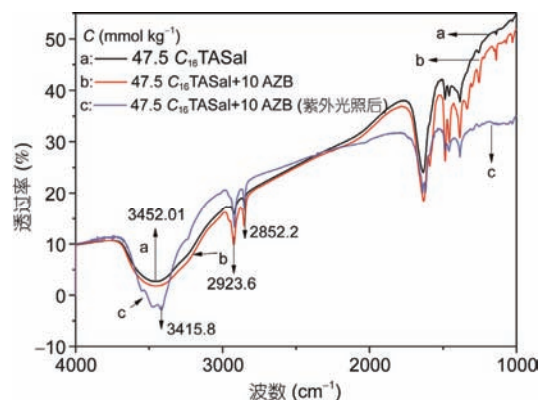


图3 (网络版彩色) $C_{16}$ TASal溶液(a),  $C_{16}$ TASal/AZB混合溶液(b)和混合溶液紫外光照后(c)的红外光谱

Figure 3 (Color online) IR spectrum of  $C_{16}$ TASal solution (a),  $C_{16}$ TASal/AZB mixed solution (b) and mixed solution after UV irradiation (c)

应有明显的波峰位移, 但从图3中(b)线上并未发现这些变化. 说明AZB的加入并未破坏氢键连接. 根据本课题组<sup>[19]</sup>的晶体结构测定得知, 溶液中两个 $Sal^-$ 可以形成二聚的分子间氢键. 因此, 我们可以从 $^1H$  NMR光谱测定的质子峰化学位移来判断溶液中是否存在分子间氢键. 将图S3中各质子的化学位移( $\delta$ )及位移差( $\Delta\delta$ )列于表1(表中数字序号代表AZB及 $C_{16}$ TASal分子中各基团上的氢质子). 可以看出, AZB分子的质子峰在加入 $C_{16}$ TASal前后几乎没有变化, 但 $C_{16}$ TASal分子中阳离子头基部分的质子(4, 5H)及疏水链上的质子(2, 3H)移动较明显, 甲基上的质子没有变化(1H). 相比之下 $Sal^-$ 上移动较明显是7H, 靠近羧基的9H变化很小. 说明加入AZB以后二聚氢键基本未被破坏. 因此, 结合红外及晶体结构测定可以判断,  $C_{16}$ TASal溶液中加入AZB以后并未破坏 $C_{16}$ TASal分子之间的氢键结合, 只是破坏了胶束之间通过疏水作用形成的拟链接, 导致拟网络结构松散, 溶液黏度降低. 这些分析也说明了 $C_{16}$ TASal溶液中加入AZB以后胶束长度变化不大的原因.

### 2.2.2 UV光照射对 $C_{16}$ TASal/AZB混合溶液黏度的影响

当反式(*trans*)-AZB转化为顺式(*cis*)-AZB时, 结构的变化必然会引起吸收光谱的改变, 因此可以用紫外可见光谱鉴定AZB的光异构化过程. 图4显示了 $0.5 \text{ mmol kg}^{-1}$ 的 $C_{16}$ TASal/*trans*-AZB水溶液经紫外光照前后的紫外光谱图. 可以看出, 紫外光照前, *trans*-AZB在229和317 nm有2个特征吸收峰, 紫外光照1 h



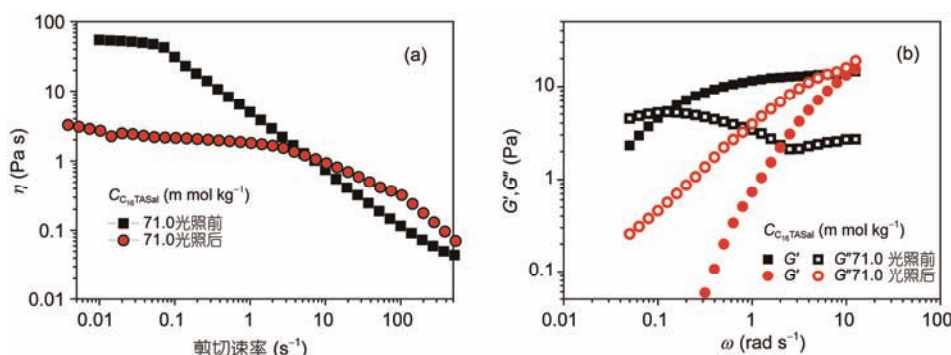
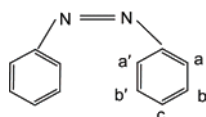


图5 (网络版彩色)71.0 mmol kg<sup>-1</sup> C<sub>16</sub>TASal/10 mmol kg<sup>-1</sup> AZB混合体系在紫外光照射前后的稳态扫描(a)和频率扫描(b)曲线  
Figure 5 (Color online) Viscosity vs. shear rate plots (a) and dynamic rheology curve (b) for 71.0 mmol kg<sup>-1</sup> C<sub>16</sub>TASal/10 mmol kg<sup>-1</sup> AZB mixed system with and without UV irradiation

表2 25℃时AZB在紫外光照前后 <sup>1</sup>H NMR的化学位移

Table 2 <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of AZB before and after UV irradiation at 25℃



| AZB | aH    | bH    | cH    | a'H   | b'H   |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 光照前 | 7.937 | 7.549 | 7.495 |       |       |
| 光照后 | 7.935 | 7.547 | 7.497 | 6.856 | 7.166 |

表3 紫外光照前后C<sub>16</sub>TASal/AZB混合溶液 25℃时 <sup>1</sup>H NMR的化学位移

Table 3 <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of C<sub>16</sub>TASal/AZB mixed system before and after UV irradiation at 25℃

| C <sub>16</sub> TASal/<br>AZB | 1H     | 2, 3H | 4, 5H | 6, 8H  | 7H     | 9H    |
|-------------------------------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 光照前                           | 0.898  | 1.437 | 3.155 | 6.783  | 7.195  | 7.828 |
| 光照后                           | 0.897  | 1.506 | 3.208 | 6.752  | 7.166  | 7.869 |
| Δδ                            | -0.001 | 0.069 | 0.053 | -0.031 | -0.029 | 0.041 |

其中1个aH的化学位移移至6.856(a'H), 1个bH变为7.166 (b'H), 而cH未发生变化. 存在于C<sub>16</sub>TASal/AZB溶液中的AZB紫外光照后的化学位移与单纯AZB紫外光照后数据变化相同(故表3中未列出AZB数据), 说明光照前后AZB在胶束溶液中所处的位置未发生改变, 只是分子结构发生变化. 经光照后的C<sub>16</sub>TASal上的各质子的化学位移有明显移动, 尤其是2, 3H和4, 5H, 其次是9H(表3). 结合红外光谱中氢键红移数据, 证实了溶液经紫外光照后, 顺式结构的AZB通过破坏氢键链接, 故对网络结构的破坏更加彻底, 导致紫外光照射后的溶液中出现了大量分散

的柱状胶束.

### 2.2.3 UV-Vis光循环照射对C<sub>16</sub>TASal/AZB混合溶液黏度的影响

当溶液用UV-Vis光循环照射时, 零剪切黏度的变化趋势呈可逆状态, 即当紫外光照后的溶液继续用可见光照射, 体系的黏度增加但不能恢复到初始黏度的状态. 图6为体系经2个UV-Vis循环光照后的零剪切黏度值随着光照次数的变化趋势(一个循环时间为4 h). 可以看出, 经反复UV-Vis光照, 体系在初始黏度和低黏度之间可逆变化. 随着循环次数增加, 体系在紫外光照时黏度降低, 在可见光照射后黏度尽管能够恢复, 但恢复不到原始黏度; 如果循环次数无限增加, 黏度有无法恢复的趋势. 这是因为, 溶液在紫外光照射后, AZB分子大部分转化为顺式结构, 破坏了胶束之间的拟链接. 当可见光照射时, 不仅cis-AZB分子转变为反式结构, 而且胶束间相互作用的动态特征使被破坏的水杨酸根阴离子之间的氢键再次形成, 溶液黏度恢复. 但重新形成的氢键链接却给cis-AZB分子再次转化为反式结构增加了阻碍. 另外, 当松散的棒状胶束再次链接时需要克服AZB分子的阻碍, 即需要额外的端帽能才能再次链接, 也就不能使所有AZB分子全部恢复到反式结构, 随着循环光照次数的增加, 最后彻底以分散的棒状胶束存在, 溶液完全不能恢复.

### 2.3 CTAB/NaSal/AZB体系的光敏性质

作为比较, 本文测定了紫外光照对CTAB/NaSal/AZB混合体系的影响. 选择这个体系目的是考察体系中无机盐NaBr的存在对溶液黏弹性能的影响以及该体系对紫外光照的感应. 固定CTAB和AZB浓度分

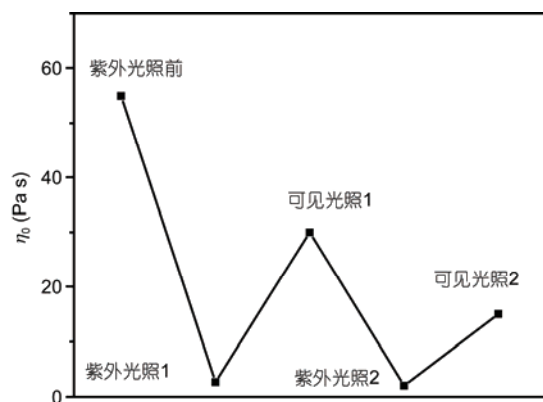


图6 71.0 mmol kg<sup>-1</sup> C<sub>16</sub>TASal/10 mmol kg<sup>-1</sup> AZB混合体系经循环光照时, 零剪切黏度 $\eta_0$ 的变化趋势

Figure 6 Variation of zero-shear viscosity of 71.0 mmol kg<sup>-1</sup> C<sub>16</sub>TASal/10 mmol kg<sup>-1</sup> AZB mixed system measured during the repeated cycles of UV-Vis irradiation

别为70和10 mmol kg<sup>-1</sup>, 改变NaSal浓度从10~90 mmol kg<sup>-1</sup>, 经紫外光照处理后, 测定了系列混合溶液的黏弹性. 图7显示了根据Cross模型得到的混合溶液在紫外光照射前后的零剪切黏度 $\eta_0$ 随NaSal浓度增加的变化趋势. 溶液的 $\eta_0$ 随着NaSal浓度的增加而增加, 直至NaSal浓度为35 mmol kg<sup>-1</sup>时体系黏度出现最大值, 然后 $\eta_0$ 随NaSal浓度的增加而降低. 这一现象表明向表面活性剂中加入盐可使胶束的自组装结构变长, 并且会在零剪切黏度随添加盐的变化曲线中出现最大值<sup>[2,23,25]</sup>, 该现象在诸多体系中均已有报道, 在此不再赘述.

当上述样品经紫外光照以后, 大部分溶液的黏

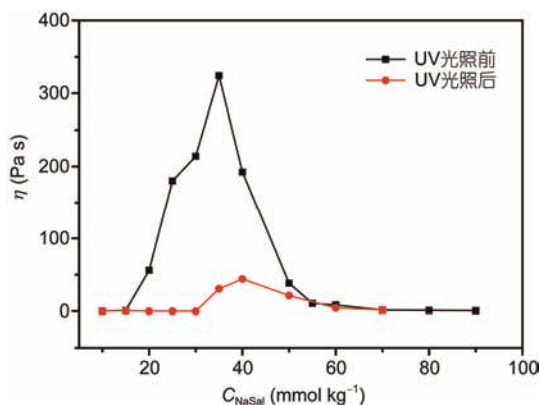


图7 (网络版彩色)70 mmol kg<sup>-1</sup> CTAB/10 mmol kg<sup>-1</sup> AZB混合体系紫外光照射前后的零剪切黏度 $\eta_0$ 随NaSal浓度的变化

Figure 7 (Color online) Variation of zero-shear viscosity of 70 mmol kg<sup>-1</sup> CTAB/10 mmol kg<sup>-1</sup> AZB mixed solution as a function of NaSal concentration with and without UV irradiation

度大幅度降低, 只是在NaSal浓度较低和较高时黏度变化不明显. 值得注意的是, 当NaSal浓度为20, 25和30 mmol kg<sup>-1</sup>时, 样品经紫外光照射后, 溶液的黏度曲线变为一条直线, 说明此时体系中为球状胶束. 溶液黏度的降低证明体系中的AZB在紫外光的照射下也是由反式转变为顺式结构. 体系由蠕虫状胶束转变为球状, 其他的几个样品则可能转变成柱状胶束或椭圆状. 图8是70 mmol kg<sup>-1</sup> CTAB/30 mmol kg<sup>-1</sup> NaSal/10 mmol kg<sup>-1</sup> AZB体系的外观状态, 光照前呈凝胶状, 在紫外光照射后变为流动性很强的稀溶液.

经反复实验, 以上所有经紫外光照射后的CTAB/NaSal/AZB混合体系再经可见光照射则不能恢复到最初的凝胶状态, 与上述由体系中去掉无机盐的C<sub>16</sub>TASal/AZB构筑的黏弹性胶束表现出的可逆性不同. 这很可能是由于CTAB/NaSal/AZB混合溶液中存在的NaBr使水杨酸根之间无法产生二聚的氢键, 水杨酸根负离子一开始就加溶在胶束的栅栏层内, 形成很长的蠕虫状, 这在很多文献中已报道. 当trans-AZB加入到溶液后, 部分trans-AZB分子插入到胶束的栅栏层, 增大了栅栏层亲水部分的面积, 使溶液的黏度降低, 当紫外光照射时反式结构转变为顺式, 胶束的界面曲率增加, 促使蠕虫状胶束破裂成短棒状或球状胶束; 而当再次用可见光照射时, 在球型胶束中顺式结构难以转化为反式, 确切的原因有待进一步研究.

### 3 结论

用流变学的方法测定了十六烷基三甲基水杨酸

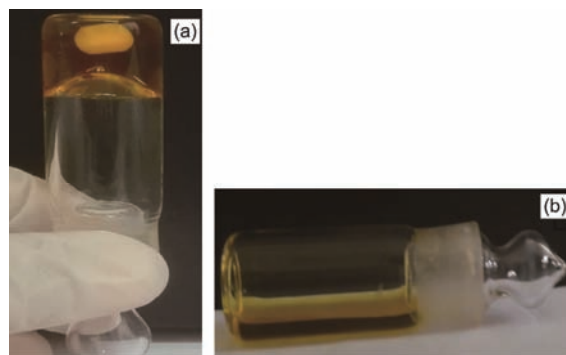


图8 (网络版彩色)70 mmol kg<sup>-1</sup> CTAB/30 mmol kg<sup>-1</sup> NaSal/10 mmol kg<sup>-1</sup> AZB混合体系紫外光照射前(a)和后(b)的外观照片, 光照时间为2 h

Figure 8 (Color online) Appearances of 70 mmol kg<sup>-1</sup> CTAB/30 mmol kg<sup>-1</sup> NaSal/10 mmol kg<sup>-1</sup> AZB mixed systems with and without UV irradiation. The irradiation time is 2 h

铵与偶氮苯混合体系. 在纯 $C_{16}TASal$ 溶液中,  $Sal^-$ 未插入到胶束的栅栏层, 而是吸附在胶束界面, 相互之间以氢键链接, 构成了以棒状链接的拟网络结构. 向 $C_{16}TASal$ 纯溶液中加入AZB后,  $C_{16}TASal/AZB$ 混合体系的黏度降低,  $Sal^-$ 与阳离子之间的链接被破坏, 胶束间网络结构被破坏. 红外光谱及 $^1H$  NMR谱的测定证实了 $C_{16}TASal$ 胶束中形成的二聚氢键链接.  $C_{16}TASal/AZB$ 在紫外光照后的 $\eta_0$ 比紫外照射前的 $\eta_0$ 降低了1个数量级, 在紫外光照射前, 反式AZB破坏了 $C_{16}TASal$ 之间的拟网络链接, 网络结构变得松散, 使溶液的黏度降低,  $^1H$  NMR光谱证实了这些猜测. 紫外光照后, 反式偶氮苯转化为空间位阻较大的顺式结构, 加大了网络结构的破坏程度, 胶束分子的自组装形态随之改变, 胶束之间的连接被完全打破, 变成分散的或稍短的棒状胶束, 溶液黏度变得更低. 再

经可见光照射, 顺式偶氮苯又可以转变为反式偶氮苯. 反式偶氮苯与 $C_{16}TASal$ 相互作用促使棒状胶束之间的链接再次形成, 溶液黏性增加. 经过紫外-可见光的反复照射, 发现体系黏度具有可逆性, 但由于AZB分子的顺式和反式间结构之间存在一定的转化比例, 尽管AZB在可见光照射时可以再次变为反式结构, 但由于被破坏的柱状胶束再次形成网络结构时需要消耗较多的能量, 体系黏度不能完全恢复到前一次的状态. 此外, 经过对比研究紫外光照射前后CTAB/NaSal/AZB混合体系的零剪切黏度发现, 不同浓度的NaSal/70mmol  $kg^{-1}$  CTAB/10 mmol  $kg^{-1}$  AZB体系无论有无紫外光照射,  $\eta_0$ 都随NaSal浓度的增加至出现最大值后又降低, 而且紫外光照射后的样品的黏度降低, 并且该体系经紫外-可见光循环照射时, 黏度未表现出可逆性.

## 参考文献

- 1 Saha S K, Jha M, Ali M, et al. Micellar shape transition under dilute salt-free conditions: Promotion and self-fluorescence monitoring of stimuli-responsive viscoelasticity by 1- and 2-naphthols. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 4642–4647
- 2 Raghavan S R, Kaler E W. Highly viscoelastic wormlike micellar solutions formed by cationic surfactants with long unsaturated tails. *Langmuir*, 2000, 17: 300–306
- 3 Sakai H, Orihara Y, Kodashima H, et al. Photoinduced reversible change of fluid viscosity. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13454–13455
- 4 Peng S H, Guo Q P, Hartley P G, et al. Reversible photorheological lyotropic liquid crystals. *Langmuir*, 2014, 30: 866–872
- 5 Klijn J E, Wagenaar A, Scarzello M, et al. pH-dependent phase behavior of carbohydrate-based Gemini surfactants. Effect of the length of the hydrophobic spacer. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21694–21700
- 6 Johnsson M, Wagenaar A, Stuart M C A, et al. Sugar-based Gemini surfactants with pH-dependent aggregation behavior: Vesicle-to-micelle transition, critical micelle concentration, and vesicle surface charge reversal. *Langmuir*, 2003, 19: 4609–4618
- 7 Zhang Y, Feng Y, Wang Y, et al.  $CO_2$ -switchable viscoelastic fluids based on a pseudo Gemini surfactant. *Langmuir*, 2013, 29: 4187–4192
- 8 Zhao Y, Wang Q, Li W, et al. Cylindrical-to-spherical shape transformation of lecithin reverse micelles induced by  $CO_2$ . *Langmuir*, 2010, 26: 4581–4585
- 9 Feng Y J, Chu Z L, Dreiss C A, et al. Smart wormlike micelles. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7174–7203
- 10 Feng Y J, Chu Z L, Dreiss C A. Smart Wormlike Micelles: Design, Characteristics and Applications. Berlin Heidelberg: Springer, 2015. 29–40
- 11 Wolff T, Emming C S, Suck T A, et al. Photorheological effects in micellar solutions containing anthracene derivatives: A rheological and static low-angle light-scattering study. *J Phys Chem*, 1989, 93: 4894–4898
- 12 Müller N, Wolff T, Bünau G. Light-induced viscosity changes of aqueous solutions containing 9-substituted anthracenes solubilized in cetyltrimethylammonium micelles. *J Photochem*, 1984, 24: 37–43
- 13 Song B, Hu Y, Zhao J. A single-component photo-responsive fluid based on a Gemini surfactant with an azobenzene spacer. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 333: 820–822
- 14 Lin Y, Cheng X, Huang J, et al. Creation of photo-modulated multi-state and multi-scale molecular assemblies via binary-state molecular switch. *Soft Matter*, 2010, 6: 902–908
- 15 Takahashi Y, Yamamoto Y, Kondo Y, et al. Unusual viscoelasticity behaviour in aqueous solutions containing a photoresponsive amphiphile. *J Colloid Interf Sci*, 2013, 407: 370–374
- 16 Yang J, Wang H, Guo X, et al. Structural transition of cinnamate-based light-responsive ionic liquids in aqueous solutions and their light-tunable rheological properties. *Langmuir*, 2016, 32: 66–72

- 17 Eastoe J, Vesperinas A. Self-assembly of light-sensitive surfactants. *Soft Matter*, 2005, 1: 338–347
- 18 Zhang X D, Han C H, Wei X L, et al. Rheological performance of aqueous solution of a cationic surfactant containing hydroxypropyl group (in Chinese). *China Surf Deterg Cosmet*, 2015, 45: 1–6 [张旭东, 韩传红, 魏西莲, 等. 一种含羟丙基的阳离子表面活性剂的流变性能. *日用化学工业*, 2015, 45: 1–6]
- 19 Ping A, Du P, Wei X, et al. Rheological behavior and physico-chemical properties of cetyltrimethylammonium salicylate in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilib*, 2014, 369: 39–46
- 20 Zhu Y, Pu M, Evans D G, et al. Photoisomerization mechanism of the *trans-cis* azobenzene sulphonate derivatives (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2009, 25: 2296–2304 [朱玥, 蒲敏, Evans D G, 等. 偶氮苯磺酸衍生物的光致顺反异构化机理. *物理化学学报*, 2009, 25: 2296–2304]
- 21 Montalvo G, Valiente M, Rodenas E. Rheological properties of the L phase and the hexagonal, lamellar, and cubic liquid crystals of the CTAB/benzyl alcohol/water system. *Langmuir*, 1996, 12: 5202–5208
- 22 Zhang J H, Ping A L, Wei X L, et al. Structural changes in a cationic surfactant-water mixtures. *Phys Chem Liquids*, 2015, 53: 706–716
- 23 Koehler R D, Raghavan S R, Kaler E W. Microstructure and dynamics of wormlike micellar solutions formed by mixing cationic and anionic surfactants. *J Phys Chem*, 2000, 104: 11035–11044
- 24 Pei X M, Zhao J, Wet X. Wormlike micelles formed by mixed cationic and anionic Gemini surfactants in aqueous solution. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 356: 176–181
- 25 Cates M E, Candau S J. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *J Phys Condens Matter*, 1990, 2: 6869–6892

## 补充材料

图 S1 25℃时不同浓度 C<sub>16</sub>TASal 溶液的零剪切黏度值

图 S2 71.0 mmol kg<sup>-1</sup> 的 C<sub>16</sub>TASal 溶液加入 AZB 前后的 FF-TEM 照片

图 S3 AZB(10 mmol kg<sup>-1</sup>), C<sub>16</sub>TASal 溶液(47.5 mmol kg<sup>-1</sup>)和 C<sub>16</sub>TASal/AZB 混合溶液的 <sup>1</sup>H NMR 谱

本文以上补充材料见网络版 [csb.scichina.com](http://csb.scichina.com). 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “阳离子表面活性剂与偶氮苯构筑的光响应流体的流变行为”

# Rheological properties of photo-responsive system composed of cationic surfactant and azobenzene

GUO Yan, CHEN XiaoXiao, LIU Min, HAN ChuanHong, ZHANG QiRui, ZHOU ShiYan & WEI XiLian\*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China

\* Corresponding author, E-mail: weixilian@126.com

A “smart” fluid has been considered as an important part of softer matters, which undergoes a change in some macroscopic property in response to an external stimulus, such as light, pH, temperature and so on. Among these stimulus, light could serve as a trigger which possesses a series of advantages compared with other kinds of stimulus. Firstly, light is more temperate and non-invasive, since it need not any additives. Secondly, light signal is more available. Thirdly, light could aim at a special functional group, which is valuable on medical applications. This smart fluid is usually named as photorheological (PR) fluids, which show changes in their rheological and flow properties under irradiation of light at a given wavelength. Therefore, PR fluids has been widely employed in research and development for photo-responsive micelles. But it is difficult to synthesize some new complex photosensitive molecules, so it is worth to develop simple classes of PR fluid that require no special synthesis and make full use of inexpensive chemicals to combination.

In this research, we investigated a class of such photo-responsive systems obtained by mixing traditional cationic surfactants, cetyltrimethylammonium salicylate ( $C_{16}$ TASal) or cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and a common photosensitive compound azobenzene (AZB) and their photosensitive properties by employing the rheological measurements, freeze-etching electron microscopy (FF-TEM), Fourier transform infrared spectrometer (IR) and nuclear magnetic resonance ( $^1H$  NMR). The rheological properties of the  $C_{16}$ TASal/AZB mixed system indicate that the rheological behavior is corresponding with the Maxwell model. In the solution of  $C_{16}$ TASal, salicylate ions didn't penetrate into the palisade layer but adsorbed on the interface of the micelles due to the bridges between carboxyl groups of salicylate anions and water molecules by hydrogen bonding. The rod-micelles connected to each other through these hydrogen bonds and then formed a pseudo-network. The addition of AZB to the pure  $C_{16}$ TASal solution partially broke the pseudo-network connections between micelles leading to the decrease of viscosity of  $C_{16}$ TASal solution. The dimerization of hydrogen bond among the micelles was confirmed by IR and  $^1H$  NMR. Through UV irradiation, AZB molecules undergone a photoisomerization from *trans*- to *cis*-form, which strengthened the steric hindrance and altered the molecular packing at the micellar interface, so the network junctions between  $C_{16}$ TASal micelles was completely destroyed, and the micelles become much shorter entities or more diffuse, resulting that the zero-shear viscosity of  $C_{16}$ TASal/AZB decreased by about one order of magnitude compared with that without UV irradiation. Under visible light irradiation, *cis*-AZB transformed to *trans*-AZB again, and the connections between micelles formed again, leading to the increased viscosity of the system. That is to say, due to the *cis-trans* photoisomerization of AZB, the viscoelastic of  $C_{16}$ TASal/AZB could be reversibly regulated under UV-Vis irradiation. However, because of the different conversion ratio between *trans*- and *cis*-AZB structure, the viscosity of system could not return to the previous state by cycle illumination. Subsequently we demonstrated another mixed solution of CTAB/NaSal/AZB with the same method. The results show that the viscosity of this system also reduced after the sample had been exposed to UV irradiation in accord with that of  $C_{16}$ TASal/AZB mixed solution, but under visible light irradiation, the viscosity of the system did not change and the system cannot be reversible regulation, which might be related to the existence of NaBr in the CTAB/NaSal/AZB mixed solution. These results are important for the development of light-responsive mixed system formed by traditional cationic surfactants and a common photosensitive compound. Thus, the  $C_{16}$ TASal/AZB system could be regarded as a new photorheological fluids of the smart fluids, which is conducive to understand the nature of the photosensitive aromatic compounds and exploit their application fields.

**rheological property, cetyltrimethylammonium salicylate, cetyltrimethylammonium bromide, azobenzene, light-responsive properties**

doi: 10.1360/N972016-00981