



表面活性剂: 化学世界古老又年轻的成员

冯宁, 徐奥雪, 付雯雯, 李金芮, 李洪光*, 郝京诚

山东大学化学与化工学院, 胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100

* 联系人, E-mail: hgli@sdu.edu.cn

Surfactant: An ancient but young member in chemical world

Ning Feng, Aoxue Xu, Wenwen Fu, Jinrui Li, Hongguang Li* & Jingcheng Hao

Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

* Corresponding author, E-mail: hgli@sdu.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2022-0997](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0997)

表面活性剂(surfactant)是一类结构特殊的有机化合物, 历史悠久, 种类繁多^[1,2]. 传统的表面活性剂分子结构中同时含有亲水和疏水两部分, 因而具有降低水表面张力的能力——而这也正是它们名称的由来. 在学科分类中, 表面活性剂属于物理化学属下的胶体与界面化学的研究范畴; 同时, 又与其他学科有着千丝万缕的联系. 比如: 表面活性剂能够在溶液中自发形成高度有序的超分子结构, 与热力学中的熵增定律背道而驰; 各种自组装结构刚好处于纳米科学的研究范围, 且能够被用来作为合成其他纳米材料的模板; 自组装结构中的囊泡, 与细胞膜的结构相仿, 能够被用来作为药物递送的载体等. 这些特点使表面活性剂的研究方兴未艾, 历久弥新; 而化学工业的发展和有机合成工艺的提高, 又推动着表面活性剂不断推陈出新. 因而, 可以说, 表面活性剂科学是一门古老而又年轻的学问, 时至今日, 仍然不断给我们带来惊喜.

1 相生相伴, 源远流长

人们对表面活性剂的认识, 大都起源于各类洗涤用品. 的确, 洗涤是表面活性剂历史最悠久, 也是时至今日仍然广为人知的功能. 但实际上, 表面活性剂的故事远比我们想象的悠长, 乃至与生命活动和起源密切相关. 表面活性剂自生命诞生伊始就与我们相生, 其天然存在于人体和动植物体内, 包括细胞膜的骨架-磷脂、肺泡表面活性物质、在脂肪代谢中起重要作用的胆汁酸等. 近年来, 随着生命起源于深海热泉口的学说获得了越来越广泛的支持, 表面活性剂对生命起源的重要作用正在被重视. 越来越多的人相信, 磷脂为最初的生命提供了脱离岩石孔隙的基本条件^[3]. 随后, 表面活性蛋白、胆酸盐等其他成员依次加入到生命活动的调节路径

中, 构建起了缤纷多彩的活力世界.

早期, 人们使用的表面活性剂——主要是肥皂和洗涤剂——也通常来自生物^[4,5]. 大约5000年前, 古埃及人就发现羊油碳灰可以作为洗涤剂使用, 而我国古代的皂荚、“澡豆”(俗称胰子)和欧洲的土耳其红油等都是古代人类使用表面活性剂的经典案例. 随着时代的发展, 这些天然表面活性剂已无法适应工农业生产和人们日常生活的需求. 得益于合成化学的发展和化学工艺的进步, 多种多样的表面活性剂被开发出来, 其结构也有了很大变化, 一些新的理念也发展起来. 下面, 我们将从表面活性剂的分类、基本性能和新发展3个方面, 对该领域的概况和趋势作一简要介绍.

2 表面活性剂的分类

表面活性剂可以按结构、功能、来源等不同的视角进行分类. 就结构分类而言, 又可按亲水、疏水基团的种类以及分子整体构型进行. 下面结合图1, 介绍表面活性剂的基本结构、常见头基和疏水尾链的种类, 及代表性的特殊结构.

2.1 按亲水基团划分

由于长期以来, 表面活性剂的疏水基团种类较单一, 因而按照亲水基团的种类划分成为表面活性剂种类划分的主要方法. 按此法, 可将表面活性剂大致划分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和非离子表面活性剂4类.

阴离子表面活性剂(图1(a))在水中会发生解离, 使头基带负电. 它是最古老的表面活性剂, 胆汁酸、皂基表面活性剂, 以及部分磷脂等均属于阴离子表面活性剂. 除了胆汁酸和皂基表面活性剂含有的羧酸根、磷脂含有的磷酸根, 人们后来

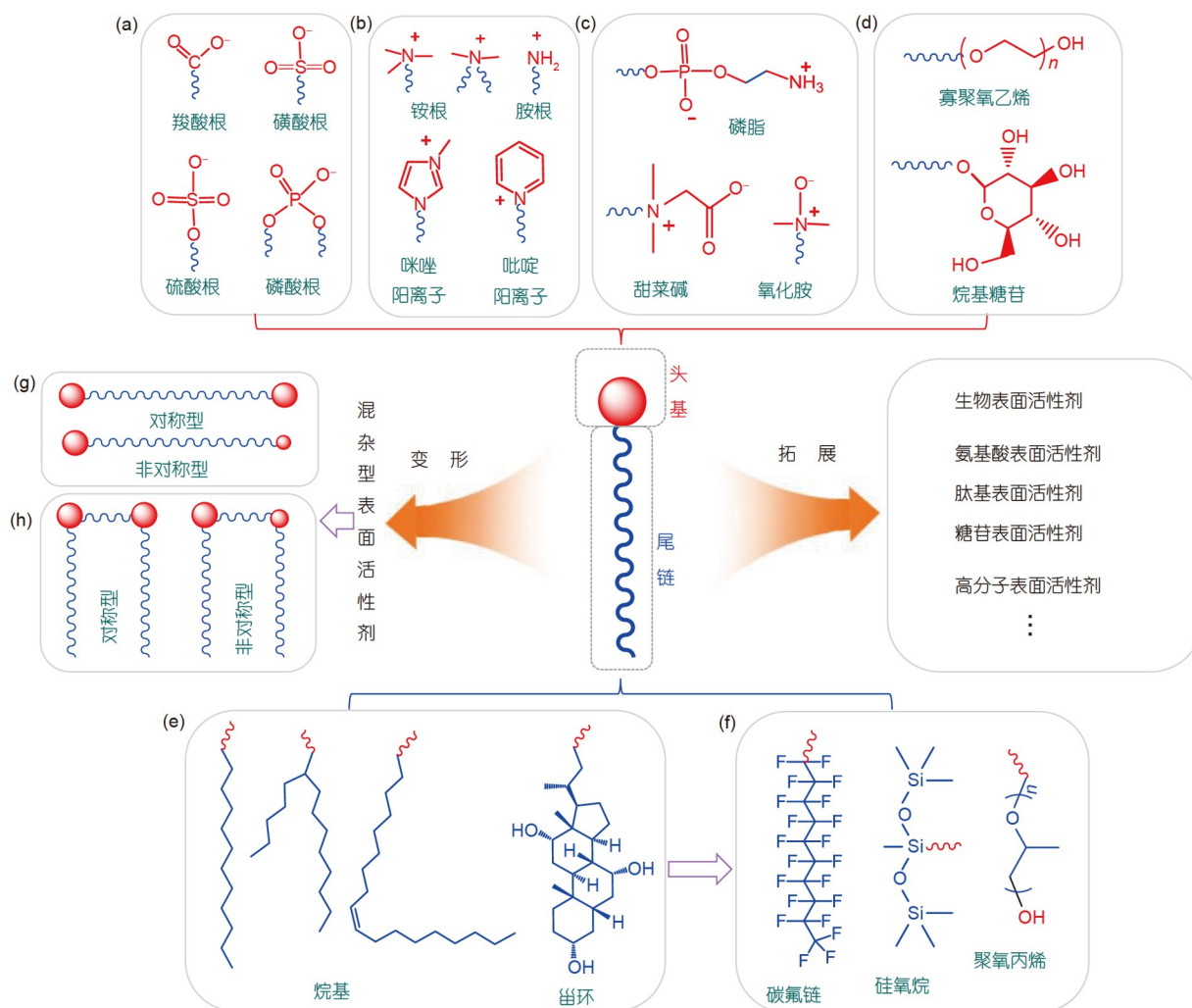


图1 (网络版彩色)组成表面活性剂的常见基团及一些特殊类型的表面活性剂。(a)~(d)表面活性剂头基的主要类型:阴离子型、阳离子型、两性离子型、非离子型。(e),(f)表面活性剂疏水尾链的常见结构。(g),(h)两种特殊结构的表面活性剂,分别为Bola型、Gemini型

Figure 1 (Color online) Traditional groups that constitute surfactants and some special types of surfactants. (a)~(d) Main classifications of the headgroups of surfactants, which are in turn anionic, cationic, zwitterionic and nonionic types. (e), (f) The common structures of the hydrophobic tails of surfactants. (g), (h) Structures of two types of surfactants with special architectures, which are respectively Bola type and Gemini one

开发了硫酸根和磺酸根,进一步丰富了阴离子表面活性剂的种类。与之相反,阳离子表面活性剂(图1(b))的头基解离后带正电荷,以季铵盐最为常见。阳离子表面活性剂的水溶液有很强的杀菌能力,故常用于消毒杀菌。由于玻璃等许多固体表面带负电,因而更易于阳离子表面活性剂的吸附,使表面变得疏水。具有两条尾链的阳离子表面活性剂,能够对织物起到柔顺和抗静电的性能,因而在纺织工业中具有不可替代的优势。阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂对温度比较敏感。温度降低能够减弱表面活性剂分子极性基团解离能力和疏水尾链的柔性,导致其效能下降。当温度达到一个临界点时,表面活性剂因结晶析出而导致其表面活性急剧下降,这一温度被称为Krafft点。

当两个带相反电荷的头基共价连接到一起时,就形成了

两性离子表面活性剂(图1(c))。天然两性表面活性剂的代表是蛋黄卵磷脂,其既含有磷酸根又含有季铵阳离子,不仅在调节生命活动中起到重要作用,而且在食品工业中也是重要的添加剂。就人工合成的两性离子表面活性剂来说,既含有季铵阳离子又含有羧酸根的被称作甜菜碱,这类表面活性剂不仅种类繁多,而且已经实现大规模工业化生产。此外,还有一类氧化胺表面活性剂,其氧化胺基团能够使自身的电荷在氮、氧间进行不均匀分配,从而表现出两性离子的特性^[6]。大多数两性离子表面活性剂对pH敏感,在酸性条件下,阴离子容易被质子化,整个分子又表现出阳离子表面活性剂的特性。

与离子型表面活性剂不同,非离子表面活性剂(图1(d))的头基在水中几乎不解离,其水溶性主要依靠头基与水分子间

的氢键产生。常见的头基结构有寡聚氧乙烯、寡糖等。就分子尺寸而言,不仅有小分子的 C_nE_m 和烷基糖苷类,还包括大尺寸的PEO-PPO-PEO三嵌段共聚物(商品名为Pluronic)等^[7]。由于头基间缺失了静电排斥,非离子表面活性剂在空气/水表面的排列更加紧密,降低水表面张力的能力更强。非离子表面活性剂稳定性高,受pH、重金属离子和电解质的干扰较小,耐受能力出众。与离子型表面活性剂相反,非离子表面活性剂具有较好的抗低温能力,在高温下却由于氢键结构的破坏而从水中游离出来,失去表面活性,整个样品的外观也变得浑浊。发生这一转变时的温度称为浊点。为保证表面活性剂的使用效果,对离子型表面活性剂而言,使用温度要高于其Krafft点,而对非离子表面活性剂要低于其浊点。

2.2 按疏水尾链划分

如前所述,长期以来,表面活性剂疏水尾链种类比较有限。就最普遍的烷基来说,除直链型,还包括支化烷基(如双(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠, AOT)和不饱和烷基(如油酸钠)。此外,还有环状、刚性的胆甾骨架(图1(e))。随着表面活性剂种类的不断拓展,其尾链种类也逐渐增多。其中,碳氟表面活性剂是碳氢链上与碳原子相连的氢原子被氟原子取代形成的。除具有低的表面张力,氟碳化合物通常比相应的碳氢化合物更稳定。碳氟表面活性剂的吸附、聚集、润湿和黏附等性能与烃类表面活性剂有很大差异^[8],与碳氢链相比,碳氟表面活性剂的特点被概括为“三高”“两憎”。“三高”是指高表面活性、高耐热稳定性及高化学稳定性;“两憎”是指既憎水又憎油。依据这些特点,碳氟表面活性剂被广泛用于制备疏水材料。Tadros^[9]认为碳氟表面活性剂是比碳氢表面活性剂更强大的表面活性剂润湿剂。他制备了一种碳氟表面活性剂和碳氢表面活性剂水溶液的混合物,可以同时降低水-碳氢化合物和水-氟碳化合物的界面张力。有机硅表面活性剂以交替的硅-氧键及连接于硅原子的甲基为疏水链,通过对疏水基团的精细控制可以改变有机硅表面活性剂的性能^[10],由于硅-氧键键长更长、键角更大,使得硅氧链与碳氢链相比更加柔顺。有机硅表面活性剂使用过甲基化硅氧烷基团作为疏水基团接枝一个或多个亲水性基团,使有机硅表面活性剂在水溶液和非水溶液中都具有良好的表面活性^[11]。同时,由于包含更多的末端甲基,有机硅表面活性剂亦具有很高的表面活性和较强的疏水性。同时,它还具有耐腐蚀、耐高温、无毒等优势,因而在很多领域起到不可替代的作用。在聚合物型表面活性剂中,由环氧丙烷开环聚合得到的聚氧丙烯醚(polypropylene oxide, PPO)常被用作疏水链段。上述3种疏水部分的结构见图1(f)所示。

2.3 按分子构型划分

以上论述仅限于表面活性剂亲/疏水部分结构单一的情况。随着表面活性剂结构的不断更新,不论是亲水头基,还是

疏水尾链,均出现了多元化的组合。对亲水头基而言,同时包含聚氧乙烯、磺酸根和羧酸根的脂肪醇聚氧乙烯(3)磺基琥珀酸单脂二钠(MES),以及同时包含聚氧乙烯(AEO)和磷酸根的醇醚磷酸酯(AEP)等类型的表面活性剂已经获得了广泛研究。这些含复合类型亲水头基的表面活性剂,在婴幼儿洗护配方、抗温抗盐助剂等领域表现出优于单一类型表面活性剂的性能。对疏水尾链而言,将烷基和苯环结合,造就了应用广泛的十二烷基苯磺酸钠和烷基酚聚氧乙烯醚;将烷基和碳氟链结合,构筑了碳氢-碳氟混杂型表面活性剂等^[12]。

特别地,当两个头基处于疏水尾链两端时,称为Bola型表面活性剂(图1(g))^[13]。其表面活性取决于碳氢链的长度和头基的性质。一般而言,长烃链的两亲性化合物具有更强的表面活性。Riviere课题组^[14]首次合成了具有两个氨基酸头基和各种疏水间隔物的对称Bola两亲性分子。他们观察到具有20个碳原子烷基链的Bola两亲性试剂的胶束化。Bola型表面活性剂对微乳液和反微乳液的形成和稳定性有一定的影响,Zhang等人^[15]发现改变油水比可以形成两种微乳液并相互转化。在少量Bola表面活性剂的乳化作用下,O/W微乳液具有较好的抗无机盐和抗温能力。而形如两个单体共价相连的双头双尾表面活性剂则称为Gemini表面活性剂(图1(h)),与单链表面活性剂相比,它们具有极低的临界胶束浓度,较高的增溶能力,更好的润湿和起泡性能。它们降低水的表面张力和油水界面张力的能力是常规表面活性剂的10~100倍。此外,一些双子表面活性剂溶液的形态表现出显著的胶束形状。由于这些特性,Gemini表面活性剂获得了广泛的应用^[16]。近年来,许多研究探讨了Gemini表面活性剂结构对其性质的影响。Gemini表面活性剂的高表面活性及其可调结构赋予其许多优于单链表面活性剂的性能。由于阳离子Gemini表面活性剂能够与各种治疗性大分子(基因药物、疫苗、蛋白质和多肽)以及抗肿瘤药物形成复合物^[17],它们是设计基因载体和药物传递系统的绝佳选择。Gemini表面活性剂进一步拓展,可形成多头多尾的寡聚表面活性剂^[18],其性能受寡聚程度、间隔基团和疏水基团长度和形状的影响较大。寡聚表面活性剂的临界胶束浓度远低于相应的单链表面活性剂,甚至低于相应的双子表面活性剂。不论是Bola,还是Gemini,所含头基可以相同(对称型),亦可以不同(非对称型)。对非对称型表面活性剂而言,其不对称的结构往往能够带来意想不到的使用效果。

2.4 其他划分标准

除以上划分标准,有些表面活性剂还以来源命名,如生物表面活性剂,是指从动植物中直接提取,或者通过发酵等生物技术处理后获得的表面活性剂。有些表面活性剂的亲水基团为某一类有机化合物,因而得名,如氨基酸表面活性剂、烷基糖苷和肽表面活性剂。这些表面活性剂因其高的生物相容性,而在生命科学、日化、洗涤、护肤等方面受到人们的青睐。此外,还存在其他划分标准,如按分子量,将表面

活性剂分为小分子表面活性剂和聚合物表面活性剂等。

3 表面活性剂的性质和功能

3.1 表面活性剂的基本性质

尽管表面活性剂的结构不尽相同,但它们具有相同的基本性质——吸附和聚集。溶于水时,表面活性剂容易在空气/水表面吸附(富集),形成排列整齐的单层膜(图2(a))。除了空气/水表面,表面活性剂还能够油/水界面富集并降低界面张力,改变油/水界面膜的结构和性质。在表面活性剂的辅助下,油、水能够形成乳液,广泛应用于日常生活和工农业生产。它们亦能够吸附于固体表面,提高固体基底的润湿性。通过吸附降低表/界面张力,是表面活性剂的基本性质之一。

表面活性剂过多、在空气/水表面达到饱和吸附的时候,则容易在体相聚集(aggregation)。由于多数表面活性剂会首先聚集成胶束(micelle),因而这一浓度称为临界胶束浓度(critical micellar concentration, cmc)。表面活性剂所形成的聚集集体种类多样,具体与表面活性剂的结构和浓度,以及外在条件密切相关,典型的如球形、棒状、碟状和虫状的胶束,单层或多层的囊泡,层状、六角状、立方状的液晶,以及包含三维网络的凝胶等,部分类型示意图于图2(b)中。这种聚集过程,因为是自发的,因而也被称为自组装(self-assembly)。这些结构是软物质和纳米科技领域的重要研究对象;同时,由于这种由无序到有序的自发转变与熵增定律背道而驰,因而具有极高的科学研究价值。

3.2 表面活性剂的典型功能

表面活性剂易于吸附和自聚集的基本性质衍生出多种多样的功能。表面活性剂的疏水尾链能够插入油污以降低油/水界面张力,在机械搅动等辅助下,进一步将其增溶,形成溶胀的胶束或乳液。这正是其去污的机理。洗涤在表面活性剂许多应用场景中扮演着重要角色。日常生活中,表面活性剂广泛存在于各类洗涤用品如洗衣粉、洗洁精、洗发膏中,是这类产品的核心成分。工农业生产中,从车辆清洗到3次采油助剂,无不利用了表面活性剂的这一特性。在前沿基础研究中,用相同的原理,可将结构复杂的难溶物溶解于水中,形成

均一、稳定的溶液。典型的如稀土配合物^[19]、富勒烯 C_{60} ^[20]等(图3(a))。当不溶于水的客体尺寸较大时,表面活性剂不能辅助其彻底溶解,而只能包覆在其表面,起到分散、稳定的作用,典型的如一维、表面疏水的碳纳米管(图3(b))^[21]。当我们从能量的角度来审视上述过程,可以发现,这实际上是表面活性剂降低固/液界面能的过程。同样地,表面活性剂的两亲性保证了其在液/液界面上的吸附,产生降低液/液界面能的效果,最典型的应用就是乳化。以图3(c)中的体系为例,水(绿色)和甲苯(红色)互不相溶,当向混合液中加入表面活性剂烷基糖苷时,甲苯与水的界面能降低。这意味着即使水和甲苯液/液界面的面积增大,体系也可以稳定存在,因此,甲苯能以小尺寸液滴的形式存在水相之内,形成稳定的乳液^[22]。同理,当不溶性气体被液体分散(包裹)时,可以形成泡沫体系,表面活性剂对气/液界面能(表面张力)的降低对增强泡沫稳定性具有积极作用。得益于表面活性剂科学的发展,目前发泡领域已经由水相扩展到油相,发泡性能和泡沫稳定性也达到了较高的水平。一项近期的工作(图3(d))展示了十八烷基蔗糖酯在特级初榨橄榄油发泡体系中的良好发泡性和高温稳定性,相关工作在食品科学领域具有重要的应用价值^[23]。

在表面活性剂溶液内部,表面活性剂形成胶束后可以作为一类优良的软模板,不仅形成的结构均一稳定,而且容易脱除,在无机半导体量子点、硅纳米颗粒、分子筛等材料的合成中扮演着重要角色。有趣的是,表面活性剂软模板还可以与硅纳米颗粒等硬模板协同使用。例如,在制备中空、介孔贵金属材料时,表面活性剂可与贵金属盐共同负载在硬模板表面,为后续形成的贵金属颗粒提供介孔模板^[24]。这种方法形成的介孔金属纳米颗粒具有高的比表面积,是一种优良的电催化剂(图3(e))。表面活性剂形成的胶束内部往往呈非(微)极性状态,当少量非极性组分加入表面活性剂溶液时,其可以被胶束包裹,形成热力学稳定的微乳液体系。除了极高的稳定性,微乳液还具有光学透明的特性,因此,微乳液在负载油性药物、开发胶体光学等领域具有不可替代的作用^[25]。在表面活性剂浓度较高时,还可形成不同类型的液晶,称之为溶致液晶。作为具有长程有序结构的软材料,液晶兼具液体的流动性和晶体的有序性,以液晶为模板合成的材料往往在结构上具有良好的可控性和可塑性,因而在光学、生

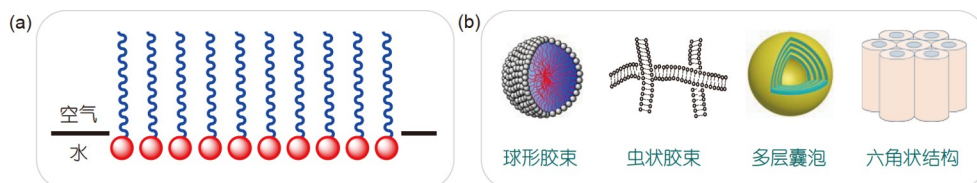


图2 (网络版彩色)表面活性剂吸附于空气/水表面形成单分子膜示意图(a)以及表面活性剂水溶液中形成的典型聚集集体结构(b)。图(b)中,球形胶束和囊泡的一部分被切除,以便揭示内部结构。为了更好地展示,单分子膜和各聚集集体尺寸并未按同一表面活性剂的真实比例给出

Figure 2 (Color online) Illustrations of the monolayer film formed by the adsorption of surfactant at the air/water interface (a) and typical aggregates formed by surfactants in water (b). In (b), parts of the spherical micelle and vesicle are cut off to better view their internal structures. For better clarity, the sizes of the monolayer film and each aggregate are not drawn in scale

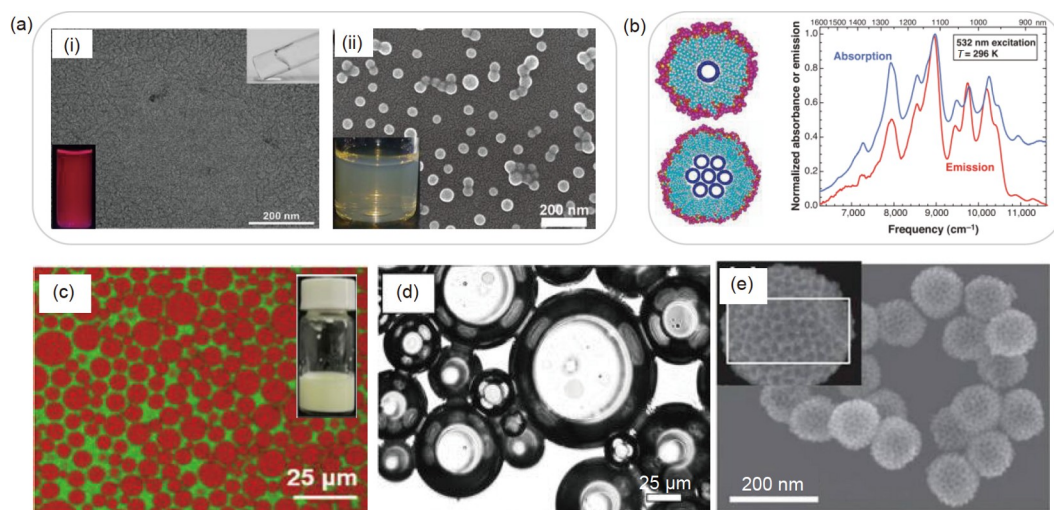


图 3 (网络版彩色)表面活性剂典型功能,以碳氢表面活性剂为例。(a) 增溶: (i) 稀土配合物在两性离子表面活性剂蠕虫状胶束中的增溶^[19]; (ii) 富勒烯C₆₀在嵌段共聚物胶束中的增溶^[20]。(b) 阴离子表面活性剂辅助分散单壁碳纳米管模型(左)及分散液的荧光光谱(右)^[21]。(c) 烷基糖苷乳化甲苯-水体系^[22]。水相被染为绿色,甲苯被染为红色。(d) 十八烷基蔗糖酯稳定的特级初榨橄榄油泡沫^[23]。(e) Pluronic F127作为软模板与硅纳米颗粒作为硬模板协同形成的Pt-Ru纳米颗粒^[24]

Figure 3 (Color online) Typical functions of surfactants, with hydrocarbon ones as examples. (a) Solubilization, including the solubilization of rare earth complexes in wormlike micelles formed by zwitterionic surfactant (i)^[19] and that of fullerene C₆₀ in micelles of block copolymers (ii)^[20]. (b) A model of single-walled carbon nanotube dispersed by anionic surfactant (left) and the fluorescence of the dispersion (right)^[21]. (c) Emulsification of toluene/water mixture by alkyl glucoside^[22]. The water phase was stained to green, while the toluene phase was stained red. (d) Foams of superfine virgin olive oil stabilized by octadecyl sucrose ester^[23]. (e) Pt-Ru nanoparticles templated by the soft Pluronic F127 and the hard silica nanoparticle^[24]

命科学、材料学和化妆品科学等领域均获得了广泛关注^[26]。

表面活性剂在生命体系中的应用也正在被广泛发掘。阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)是分离蛋白用凝胶剂的辅助成分;使用表面活性剂作为药物载体、高聚的酚类表面活性剂作为生物黏合剂、环境响应型表面活性剂制备智能软材料、表面活性蛋白辅助基因工程等研究正在将古老的表面活性剂与“生物的世纪”完美融合。近年来,表面活性剂在柔性电子器件、燃料电池、高效质子交换膜、节能降污等领域亦大放异彩^[27]。此外,有些表面活性剂还具有杀菌、抗静电等多种功能。表面活性剂性能的多样化使其应用十分广泛。除日化、洗涤、化妆品、石油助剂等领域,表面活性剂在农药乳剂、矿物浮选、纺织等行业的使用也十分普遍,因而有“工业味精”的美誉。

需要指出的是,有时人们对表面活性剂性能的需求是截然相反的。就乳液而言,有的体系需要添加表面活性剂增强其稳定性,此时,表面活性剂被称为乳化剂;有的体系又依赖表面活性剂进行破乳,此时,表面活性剂又被称为破乳剂;在泡沫体系中,表面活性剂既可以被用于增强发泡性能(发泡剂),又可以被应用于消泡过程(消泡剂);有的表面活性剂具有良好的生物相容性,被应用于食品、化妆品等领域;有的表面活性剂则具有强烈的杀菌效果,可以实现应用于消杀体系。总之,日常生活和工农业生产的需求是多元的,在具体选择时,应具体情况具体分析。

同时,表面活性剂除了在单组分情况下可以发挥重要作用,不同表面活性剂分子间可以产生协同作用,产生1+1>2的效果。典型的如阴/阳离子表面活性剂复配体系^[28]、碳氢/碳氟表面活性剂复配体系^[29]、阴/非离子表面活性剂复配体系^[30]等。此外,表面活性剂也可以与生物大分子、天然产物、人工合成聚合物、黏土等一起,发挥更重要的作用。比如,肺泡表面活性物质就是在脂蛋白协同作用下,降低肺泡的张力,发挥生理功能。

4 表面活性剂与两亲分子

两亲分子是指分子结构中含有对某一溶剂(不仅限于水)亲和力不同的有机化合物。由此可以看出,表面活性剂属于典型的两亲分子。表面活性剂除具有两亲性,往往还需具备良好的表面活性、能够量产使用等附加条件,而两亲分子所使用的范围更广,不一定满足上述条件。因而,不能简单地将所有的两亲分子归于表面活性剂。两亲分子种类繁多,下面简要介绍其中的几种。

4.1 含 π -共轭基团的两亲分子

传统表面活性剂的疏水部分,往往不含或含有极少的 π -共轭结构,且多为苯环,如十二烷基苯磺酸钠、Triton X-100等。而对两亲分子而言,将亲水基团共价接入 π -共轭基团则是研究热点^[31]。这些含 π -共轭基团的两亲分子不仅能够形成

貌奇特的超分子结构, 还往往具有光致发光等性能。

如前所述, 对于两亲分子, 其“两亲”的概念不必囿于“亲水亲油”, 而可拓展至所有溶剂。事实上, 只要一个化合物的两部分对不同溶剂具有相异的亲和力, 都可划分为两亲分子。以既疏水又疏油、外形独特的富勒烯 C_{60} 为例^[32], 应用此概念, 通过富勒烯化学中比较成熟的[3+2]环加成反应(Prato反应), 除了能够获得传统的亲水/疏水型化合物, 还能够获得许多其他类型的化合物(图4)。例如, 将易溶于四氢呋喃、乙腈等极性有机溶剂中的多金属氧酸盐接入富勒烯 C_{60} , 能够获得

亲极性有机溶剂/疏极性有机溶剂型两亲分子; 再比如, 碳氢链的引入, 又可以获得亲油/疏油型两亲分子。

4.2 超两亲分子

一般地, 两亲分子是由共价键连接而成的。但近年来, 出现了超两亲分子的概念^[33], 即孤立来看, 两个(甚至多个)单元间并不具有两亲特性, 或两亲特性不明显; 当将其共溶于溶液中时, 不同构筑基元间可通过静电、氢键等非共价相互作用连接到一起, 使复合体系表现出两亲分子的特性。图5给出

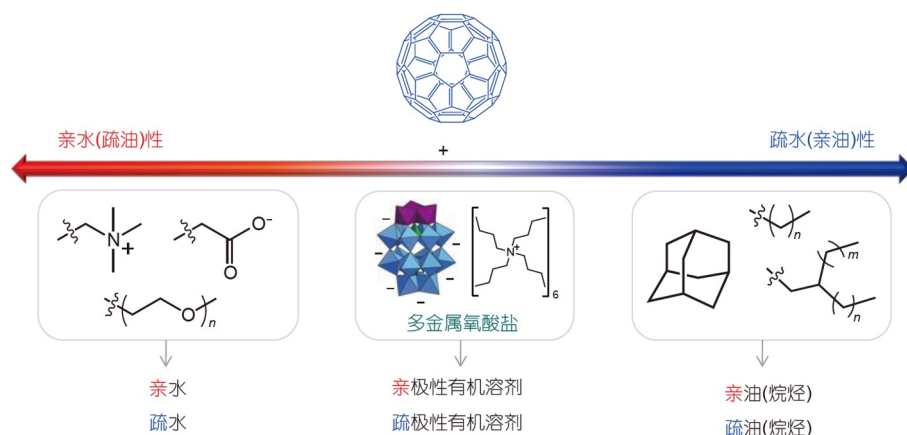


图4 (网络版彩色)两亲分子概念的扩展, 以富勒烯 C_{60} 衍生物为例

Figure 4 (Color online) Extension of the concept of amphiphile, with fullerene C_{60} derivatives as examples

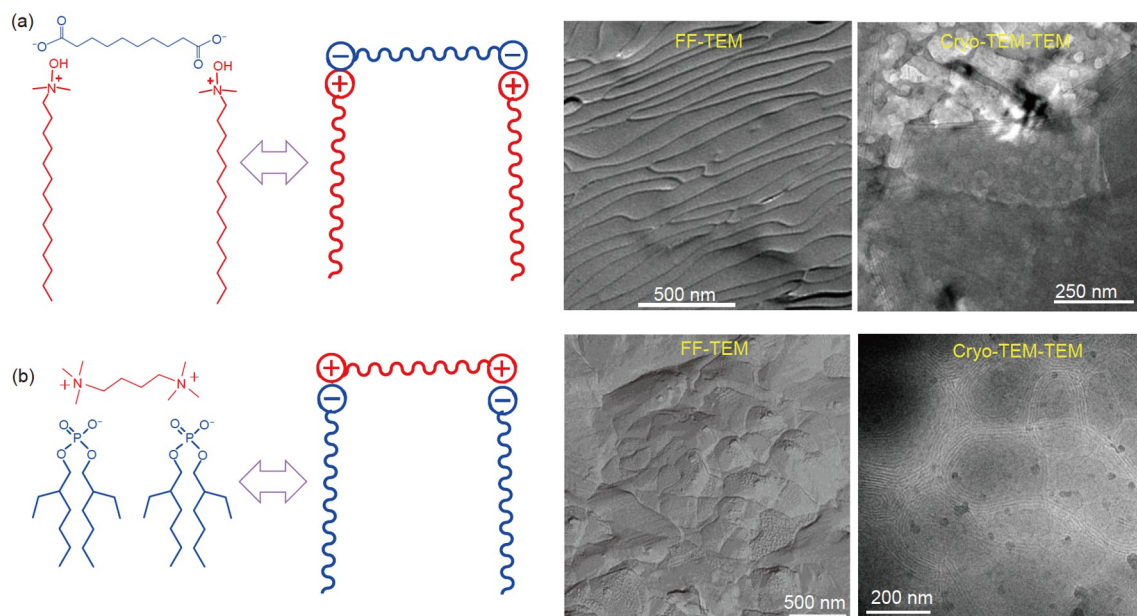


图5 (网络版彩色) C_{14} DMAO与癸二酸(SA)(a)^[34]和双(二乙基己基)磷酸钠与氢氧化六甲胺^[35](b)形成的“假”Gemini表面活性剂及水溶液的典型冷冻刻蚀电子显微镜(freeze fracture-transmission electron microscope, FF-TEM)和低温电子显微镜(cryo-transmission electron microscope, cryo-TEM)结果

Figure 5 (Color online) Illustration of the pseudo-Gemini surfactant, formed by C_{14} DMAO and sebacic acid (SA) (a)^[34], and di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) and hexamethonium hydroxide (HMO(OH)₂) (b)^[35], and typical FF-TEM and cryo-TEM images of their aqueous solutions

了两个静电相互作用驱动的“假”Gemini表面活性剂的形成及一些典型的实验结果^[34,35]。

4.3 两亲性纳米颗粒

人们很早就意识到,许多纳米粒子能够吸附于油/水界面,起到类似于表面活性剂的作用^[36],由此形成的乳液,称为Pickering乳液^[37]。Pickering乳液相比于常规乳液,表现出更好的稳定性,造成这种差异的主要原因是稳定机制不同。常规乳液的稳定主要是通过静电稳定、界面张力降低和空间位阻稳定等综合作用,借助表面活性剂或可溶性大分子来实现的。对于Pickering乳液,吸附在油/水界面的颗粒形成物理屏障,通过体积排斥作用阻挡界面相互作用和液滴接触。从结构上看,这类物质的亲溶剂、疏溶剂部分不再经纬分明,而是一种中心-外围,或者核-壳结构。随着一些胶体粒子的改性和更多新生胶体粒子的开发, Pickering乳液表现出良好的流变性、冻融稳定性等性能,使其在食品应用中具有更大的可能性。

作为这一类两亲性物质的发展,聚合物接枝的纳米粒子引起人们的广泛兴趣。单独存在时,聚合物均匀分布于纳米粒子周围,形成茸毛状的结构。但在特殊条件下,这些茸毛会发生定向排列,使纳米粒子因外围结构的变形而产生两亲性,能够形成胶束、囊泡等聚集体,典型的如聚合物修饰的纳米金^[38]。最近,本课题组^[39]成功开发了具有类似结构、表现两亲性的碳点(carbon dots),用其分散碳纳米管,表现出比传统表面活性剂(如十二烷基硫酸钠和F127)更加优异的性能。

作为颗粒型两亲分子与超两亲分子复合的产物,若将表面富含极性官能团的碳点与带相反电荷的传统表面活性剂混合,能够获得一类特殊的超两亲颗粒。在溶液中,外围配体可以根据需要重新排列,从而赋予复合颗粒两亲性,诱导形

成囊泡^[40]、一维超分子聚合物^[41]、蜂窝等有序结构^[42]。类似的思想也被用于内核含有25个金原子的纳米金簇^[43]。

5 展望

尽管表面活性剂科学已硕果累累,但也仍然存在一些不足。新型表面活性剂的发现扩充了表面活性剂的种类,但如何结合具体应用场景正确地选用,还有很长的路要走。很多结构新颖的表面活性剂所包含亲、疏水基团的种类还十分有限,需要进一步拓展,且其制备路线仍有待优化,以降低成本。对许多新型表面活性剂性能的全面了解,亦需要一定时间。

表面活性剂的使用也面临一些挑战。随着人们环保意识的不断增强,表面活性剂的环境相容性和生物相容性成为人们关注的话题。碳氟表面活性剂虽拥有独特性能,但在人体内易留存,从而使其应用受到一定限制。烷基酚聚氧乙烯醚的降解产物同样被发现可能对人体造成伤害。含磷表面活性剂大量排放后易造成水生植物疯长,从而干扰水生动物的正常生活。而阳离子表面活性剂误入人体后,容易与细胞膜中的磷酸根结合,从而干扰细胞的正常功能。因此,环境和生物友好型表面活性剂的开发是当前该领域的重要研究方向。天然(生物质)表面活性剂在这方面被人们寄予厚望。表面活性剂源于自然,也必将回归自然。

当前,我国正在碳达峰、碳中和目标的指引下阔步前进。在这样的时代背景下,表面活性剂科学也迎来前所未有的发展空间。如何扬长避短,兼容并蓄,将这门古老而又年轻的学问发扬光大,是摆在科学家、尤其是胶体与界面化学家面前的难题。在不同领域科学家的持续努力下,借助当代科技的持续发展,相信不久的将来,表面活性剂科学必将克服挑战,再创辉煌,继续在人类生产生活中发挥重要的作用。

推荐阅读文献

- 1 Zhao G X, Zhu S Y. Principle of Surfactant Action (in Chinese). Beijing: China Light Industry Press, 2003 [赵国玺, 朱埜瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003]
- 2 Xu B C, Zhang G J, Zhao L. Surfactant Chemistry and Technology (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2017. 72–100 [徐宝财, 张桂菊, 赵莉. 表面活性剂化学与工艺学. 北京: 化学工业出版社, 2017. 72–100]
- 3 Lane N. The Leap of Life—The Top 10 Inventions in 4 Billion Years of Evolution (in Chinese). Beijing: Science Press, 2018 [Lane N. 生命的跃升——40亿年演化史上的十大发明. 北京: 科学出版社, 2018]
- 4 Qin H, Liu W Y. History of soaps and detergents (Part I) (to be continued) (in Chinese). Deterg Cosmet, 2016, 39: 44–49 [秦卉, 刘伟毅. 肥皂与洗涤剂的历史(上)(待续). 日用化学品科学, 2016, 39: 44–49]
- 5 Qin H, Liu W Y. History of soaps and detergents (Part I) (End) (in Chinese). Deterg Cosmet, 2016, 39: 55–58 [秦卉, 刘伟毅. 肥皂与洗涤剂的历史(上)(续完). 日用化学品科学, 2016, 39: 55–58]
- 6 Hoffmann H, Oetter G, Schwandner B. The aggregation behaviour of tetradecyl-dimethylaminoxide. New Trends Colloid Sci, 1987, 73: 95–106
- 7 Wanka G, Hoffmann H, Ulbricht W. Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions. *Macromolecules*, 1994, 27: 4145–4159
- 8 Szymczyk K, Zdziennicka A, Jańczuk B. Properties of some nonionic fluorocarbon surfactants and their mixtures with hydrocarbon ones. *Adv Colloid Interface Sci*, 2021, 292: 102421
- 9 Tadros T F. Applied Surfactants: Principles and Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 1–17

- 10 Huang Y, Guo M, Feng S. Synthesis and solution behavior of sulfonate-based silicone surfactants with specific, atomically defined hydrophobic tails. *Langmuir*, 2019, 35: 9785–9793
- 11 Fang L, Tan J, Zheng Y, et al. Synthesis, aggregation behavior of novel cationic silicone surfactants in aqueous solution and their application in metal extraction. *J Mol Liquids*, 2017, 231: 134–141
- 12 Yang M, Hao J C, Li H G. Progress in research work with respect to hydrocarbon/fluorocarbon hybrid surfactants (in Chinese). *China Surfact Deterg Cosmet*, 2014, 44: 638–643 [杨美, 郝京诚, 李洪光. 碳氢/碳氟混杂型表面活性剂的研究进展. *日用化学工业*, 2014, 44: 638–643]
- 13 Ghosh S, Ray A, Pramanik N. Self-assembly of surfactants: An overview on general aspects of amphiphiles. *Biophys Chem*, 2020, 265: 106429
- 14 Franceschi S, de Viguier N, Riviere M, et al. Synthesis and aggregation of two-headed surfactants bearing amino acid moieties. *New J Chem*, 1999, 23: 447–452
- 15 Zhang H, Xu B, Zhang H. Mesoscopic simulation on the microemulsion system stabilized by bola surfactant. *J Dispersion Sci Technol*, 2020, 43: 1444–1452
- 16 Sharma R, Kamal A, Abdinejad M, et al. Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of gemini surfactants. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 248: 35–68
- 17 Ahmady A R, Hosseinzadeh P, Solouk A, et al. Cationic Gemini surfactant properties, its potential as a promising bioapplication candidate, and strategies for improving its biocompatibility: A review. *Adv Colloid Interface Sci*, 2022, 299: 102581
- 18 Zhu L, Tang Y, Wang Y. Constructing surfactant systems with the characteristics of gemini and oligomeric surfactants through noncovalent interaction. *J Surfact Deterg*, 2016, 19: 237–247
- 19 Feng N, Li P, Xu A, et al. *In situ* formation and dispersion of lanthanide complexes in wormlike micelles. *Soft Matter*, 2022, 18: 5380–5387
- 20 Li W, Zhu X, Wang J, et al. Encapsulation of pristine fullerene C_{60} within block copolymer micelles through interfacial instabilities of emulsion droplets. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 418: 81–86
- 21 O'Connell M J, Bachilo S M, Huffman C B, et al. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2002, 297: 593–596
- 22 Zhou S, Sheng K, Zhang N, et al. Reversible demulsification and emulsification of surfactant emulsions regulated by light-responsive azo functionalized copper nanoclusters. *J Mol Liquids*, 2022, 367: 120384
- 23 Liu Y, Binks B P. A novel strategy to fabricate stable oil foams with sucrose ester surfactant. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 594: 204–216
- 24 Sun L, Lv H, Feng J, et al. Noble-metal-based hollow mesoporous nanoparticles: Synthesis strategies and applications. *Adv Mater*, 2022, 34: 2201954
- 25 Gradziński M, Duvail M, de Molina P M, et al. Using microemulsions: Formulation based on knowledge of their mesostructure. *Chem Rev*, 2021, 121: 5671–5740
- 26 Wang C Q, Chen D R, Jiao X L. Lyotropic liquid crystal directed synthesis of nanostructured materials. *Adv Mater*, 2009, 10: 023001
- 27 Zhang Y Y, Yang X Z, Hui M M, et al. Application of surfactant in new energy and high efficiency energy-saving technology (in Chinese). *Deterg Cosmet*, 2018, 41: 52–56 [张盈盈, 杨许召, 惠蒙蒙, 等. 表面活性剂在新能源与高效节能技术领域中的应用. *日用化学品科学*, 2018, 41: 52–56]
- 28 Hao J, Hoffmann H. Self-assembled structures in excess and salt-free catanionic surfactant solutions. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2004, 9: 279–293
- 29 Zhang J, Xu G, Zhou Y, et al. Polyhedral vesicles with crystalline bilayers formed from catanionic surfactant mixtures of fluorocarbon and hydrocarbon amphiphiles. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 407: 318–326
- 30 Dong R, Hao J. Complex fluids of poly(oxyethylene) monoalkyl ether nonionic surfactants. *Chem Rev*, 2010, 110: 4978–5022
- 31 Molla M R, Ghosh S. Aqueous self-assembly of chromophore-conjugated amphiphiles. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 26672–26683
- 32 Li J, Chen M, Zhou S, et al. Self-assembly of fullerene C_{60} -based amphiphiles in solutions. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 3226–3242
- 33 Zhang X, Wang C. Supramolecular amphiphiles. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 94–101
- 34 Li Y, Li H, Chai J, et al. Self-assembly and rheological properties of a pseudogemini surfactant formed in a salt-free catanionic surfactant mixture in water. *Langmuir*, 2015, 31: 11209–11219
- 35 Li Y, Li H, Chai J, et al. Properties and ionic self-assembled structures from mixture of a bola-type strong alkali dication and a branched phosphoric acid. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 472: 157–166
- 36 Binks B P. Particles as surfactants—Similarities and differences. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002, 7: 21–41
- 37 Low L E, Siva S P, Ho Y K, et al. Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of pickering emulsion. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 277: 102117
- 38 Niikura K, Iyo N, Higuchi T, et al. Gold nanoparticles coated with semi-fluorinated oligo(ethylene glycol) produce sub-100 nm nanoparticle vesicles without templates. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7632–7635
- 39 Xu A, Feng N, Yin K, et al. Supramolecular structures from structurally persistent and surface active carbon dots in water. *Nanoscale*, 2023, 15:

275–284

- 40 Sun X, Zhang Q, Yin K, et al. Fluorescent vesicles formed by simple surfactants induced by oppositely-charged carbon quantum dots. *Chem Commun*, 2016, 52: 12024–12027
- 41 Sun X, Chen M, Zhang Y, et al. Photoluminescent and pH-responsive supramolecular structures from co-assembly of carbon quantum dots and zwitterionic surfactant micelles. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 7021–7032
- 42 Sun X, Dai X, Zhou S, et al. Phase behavior and aggregate transition in aqueous mixtures of negatively charged carbon dots and cationic surfactants. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 17291–17302
- 43 Yao Q, Yuan X, Yu Y, et al. Introducing amphiphilicity to noble metal nanoclusters via phase-transfer driven ion-pairing reaction. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2128–2136