

物理刺激响应型蠕虫状胶束研究进展

王 骥, 杨 茜, 赵 潇, 刘 盛

(天府永兴实验室 CO₂捕集新原理与技术研究中心, 四川 成都 610065)

摘要: 物理刺激响应型蠕虫状胶束是指在光、温度、磁场、超声等物理因子的刺激下, 微观结构发生明显改变的蠕虫状胶束体系, 具有非侵入性、可远程操控、环境友好等诸多优点, 契合当代绿色环保的发展理念。该文综述了物理刺激响应型蠕虫状胶束〔光响应型、温度响应型、外力场(磁、电、超声)响应型、多重物理刺激响应型蠕虫状胶束〕的构筑策略、响应机制及流变性质, 阐述了物理刺激响应型蠕虫状胶束的应用进展及取得的成果。目前, 物理刺激响应型蠕虫状胶束的研究主要侧重于体系构建和基础理论层面, 构筑方式仍以低效率的试错法为主, 而相关应用开发还处于实验室阶段。最后, 指出未来物理刺激响应型蠕虫状胶束的开发应注重与大数据模拟、机器学习等人工智能技术的结合, 探索出物理刺激响应型蠕虫状胶束的高效、低廉、规模化合成方法, 并深入探究其在现场实施中的性能变化与响应特性, 为其规模化生产与应用提供理论依据和技术支撑。

关键词: 蠕虫状胶束; 黏弹性; 物理刺激响应; 表面活性剂; 流变特性

中图分类号: O648 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 06-1197-14

Research progress on physical stimuli-responsive wormlike micelles

WANG Ji, YANG Qian, ZHAO Xiao, LIU Sheng

(CO₂ Capture New Principles and Technology Research Center, Tianfu Yongxing Laboratory, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: Physical stimuli-responsive wormlike micelles, a system of vermicular micelles whose microstructure changes obviously under the stimulation of physical factors such as light, temperature, magnetic field and ultrasound, have distinct advantages such as non-invasiveness, ease of operation, environmental friendliness, and more in line with the contemporary green development concept. Herein, the fabrication strategies, responsive mechanisms, and rheological properties of physical stimuli-responsive wormlike micelles [Light response type, temperature response type, external force field (magnetic, electrical, ultrasonic) response type, multiple physical stimuli response type wormlike micelles] were reviewed. The progress and achievements in the application of physical stimuli-responsive worm-like micelles were then introduced. At present, the research of physical stimuli-responsive wormlike micelles mainly focuses on the system construction and basic theory, and the construction method is still dominated by the inefficient trial and error method, while the relevant application development is still in the laboratory stage. Finally, it was pointed out that in the future, the research of physical stimuli-responsive wormlike micelles should focus on the combination of artificial intelligence technologies such as big data simulation and machine learning to develop efficient, low-cost and large-scale synthesis methods of physical stimuli-responsive wormlike micelles, and explore their performance changes and response characteristics in field implementation to provide theoretical basis and technical support for their large-scale production and application.

Key words: wormlike micelles; viscoelasticity; physical stimuli-response; surfactants; rheological properties

蠕虫状胶束是一种形态上类似于长链柔性聚合物的聚集体，直径约 5~10 nm，轮廓长度可达到几百纳米至几微米，这种聚集体的形成是溶液中胶束通过沿非轴向一维生长以最小化体系自由能的结果^[1-3]。当其浓度超过某临界值，蠕虫状胶束之间相互缠绕，形成动态的三维网络结构，赋予其溶液与水溶性聚合物溶液类似的黏弹性^[4-5]。

虽然蠕虫状胶束与水溶性聚合物在微观结构上十分相似，且均能使溶液产生黏弹性，但与聚合物不同，蠕虫状胶束内部的表面活性剂分子是通过非共价键连接，因此蠕虫状胶束是一种动态平衡的超分子聚集体，时刻与表面活性剂分子处于破碎-重组的动态平衡状态，故此蠕虫状胶束又称为“平衡聚合物”或“活聚合物”^[2,6-8]。作为重要的软物质，蠕虫状胶束无论是在理论研究还是在实际应用中，都具有非常重要的价值。在基础研究方面，其可作为“活聚合物”模型用于软物质流变学研究^[9]；在实际应用方面，其可取代聚合物作为流变学改性剂或增稠剂，应用于三次采油^[10-11]、生物医药^[12]、摩擦减阻^[10]等与人们日常生活和工业生产息息相关的领域。随着社会的发展和科技的进步，人类已不再满足于简单地使用原始材料，而是致力于开发出能根据实际使用需求，动态地、适应性地调整自身微观结构和宏观性能的先进材料。因此，能够响应环境变化，动态调整自身微观结构和宏观流变性能的刺激响应型蠕虫状胶束体系应运而生^[13-14]。

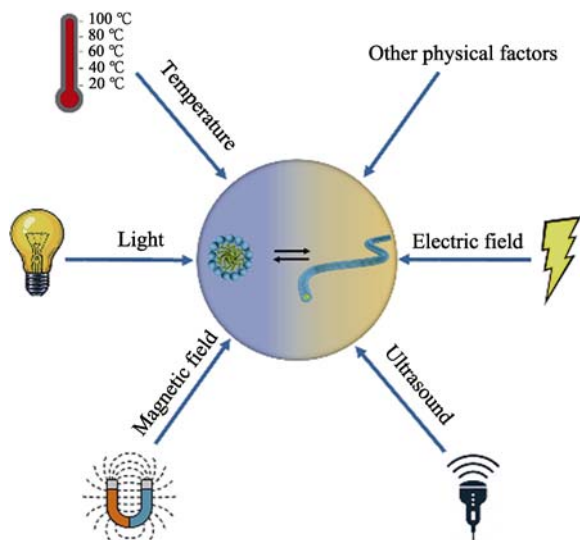


图 1 物理刺激响应型蠕虫状胶束的响应类型

Fig. 1 Response types of physical stimuli-responsive wormlike micelles

根据刺激因子类型，刺激响应型蠕虫状胶束可分为物理刺激响应型和化学刺激响应型。其中，能对光、温度、磁场、电场及超声等外部物理因子作出响应的蠕虫状胶束称为物理刺激响应型蠕虫状胶

束(图 1)。相比于化学刺激响应型(CO_2 ^[15-17]、 pH ^[18-20]、氧化还原剂^[21-22])蠕虫状胶束体系，物理刺激响应型蠕虫状胶束具有响应迅速、可远程操控、无侵入性、安全环保、精确空间定位等特点，因此更契合绿色发展的理念，受到格外的关注。目前，已有大量文献综述了刺激响应型蠕虫状胶束^[14,23-25]，但聚焦于物理刺激响应型蠕虫状胶束的综述还鲜见报道。

本文通过对不同类型物理刺激响应型蠕虫状胶束的构筑策略、响应机制、流变性能以及应用前景进行归纳评述，阐明目前物理刺激响应型蠕虫状胶束的研究现状，同时对该领域存在的挑战和发展趋势进行总结和展望，旨在抛砖引玉，推进物理刺激响应型蠕虫状胶束的发展与应用。

1 物理刺激响应型蠕虫状胶束

1.1 光响应型蠕虫状胶束

1989 年，WOLFF 等^[26]报道了一种由十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 9-蒎甲酸组成的黏弹性流体，在紫外光照射下，9-蒎甲酸发生光二聚反应，导致蠕虫状胶束坍塌，进而引起溶液黏度大幅度降低，这类对光敏感的黏弹性溶液被称为光流变流体。光具有高度的空间分辨率，可被引导到一个精确的空间位置。因此，光流变流体在微流控、微型机器人、微反应器等微纳尺度应用场景中展现了巨大的潜力。

根据光化学响应机理，光响应型蠕虫状胶束可大致分为光诱导异构化型、光裂解型和光二聚型三类。而根据光流变流体接受光照刺激前后流变性能的变化趋势，可分为光致变稀体系和光凝胶体系。

1.1.1 光致变稀蠕虫状胶束体系

光致变稀蠕虫状胶束体系是指经特定波长光的照射后，溶液中蠕虫状胶束转变成球形、短棒状或囊泡等非黏弹性聚集体结构，进而引起溶液的黏度降低和黏弹性减弱。BUTLER 等^[27]设计、合成了带有偶氮苯官能团的甜菜碱型表面活性剂(AZOB-C6, 图 2)，在蓝光照射下，AZOB-C6 为线型反式构象(*trans*)，偶氮苯基团间强烈的 π - π 作用有利于蠕虫状胶束的形成和生长，此时，溶液具有明显的黏弹性，黏度高达 $1 \times 10^3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ；紫外光照射后，偶氮苯基团转变为顺式构象(*cis*)， π - π 作用消失，蠕虫状胶束转变为椭圆形胶束，相应的溶液转变为低黏度的牛顿流体 ($1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)。

SONG 等^[28]也合成了一种以偶氮苯基团为连接基的双子型羧酸盐表面活性剂(C_{12} -azo- C_{12} , 图 3a)，在紫外光(290~400 nm)/可见光(400~600 nm)循环照射过程中，60 mmol/L C_{12} -azo- C_{12} 溶液的零剪切

黏度 (η_0) 在 0.01~1000 Pa·s 可逆重复变化, 且没有任何衰减 (图 3b), 如图 3c、d 所示, 冷冻刻蚀透射电子显微镜 (FF-TEM) 证实, C_{12} -azo- C_{12} 的胶束聚集体结构在紫外光/可见光交替刺激下由蠕虫状可逆转换为短棒状。

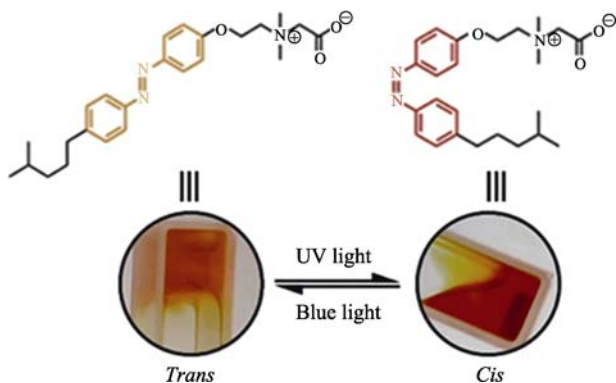


图 2 紫外光照前后 AZOB-C6 溶液的照片及对应的 AZOB-C6 结构示意图^[27]

Fig. 2 Photographs of AZOB-C6 aqueous solution before and after UV irradiation and the corresponding structural schematic diagram of AZOB-C6^[27]

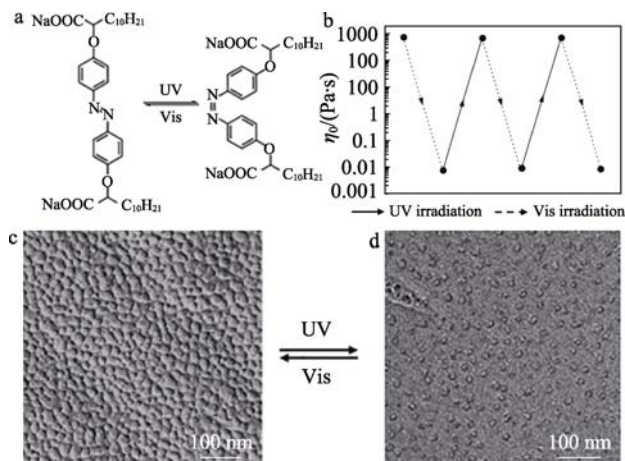


图 3 C_{12} -azo- C_{12} 异构体的分子结构 (a); 60 mmol/L C_{12} -azo- C_{12} 溶液黏度循环性 (b); 60 mmol/L C_{12} -azo- C_{12} 胶束在/可见光照射 3 h 前后的 FF-TEM 图 (c、d)^[28]

Fig. 3 Molecular structure of C_{12} -azo- C_{12} isomers (a); Viscosity cycle performance of 60 mmol/L C_{12} -azo- C_{12} solution (b); FF-TEM images of 60 mmol/L C_{12} -azo- C_{12} solution before and after UV/Vis light irradiation for 3 h (c, d)^[28]

除了通过化学方法合成光敏感表面活性剂来构筑光响应型蠕虫状胶束外, 还可以将光响应型化合物与表面活性剂复配来构建光响应型蠕虫状胶束, 该法操作简单, 在实际应用方面更具有现实意义。常见的光敏性化合物包括甲氧基肉桂酸钠^[29-31]、偶氮苯-4-苯甲酸 (ACA)^[32]、蒽类^[26]、二苯乙烯^[33-34]和螺苊喃^[35]。2007 年, KETNER 等^[36]利用 CTAB 和甲氧

基肉桂酸 (OMCA, 图 4a) 共同构建了一种对紫外光响应的黏弹性流体。紫外光照射前, OMCA 为反式构象, 其疏水的芳香环能嵌入 CTAB 胶束的疏水内核, 增加了 CTAB 疏水尾链的相互作用, 同时 OMCA 的羧酸基团则嵌入 CTAB 阳离子头基之间, 削弱了 CTAB 头基间的静电排斥作用, 促进了 CTAB 胶束生长, CTAB/OMCA 溶液具有显著的黏弹性和高黏度 (10 Pa·s, 图 4b、c)。紫外光照射后, OMCA 转变为顺式构象, 分子空间位阻变大, 破坏了胶束内分子的致密堆积, 导致蠕虫状胶束变短。因此, CTAB/OMCA 样品的 η_0 下降了 4 个数量级, 转变为低黏度牛顿流体。如图 4d 所示, 通过小角中子散射 (SANS) 测试, 证实 CTAB/OMCA 在紫外光照射前, 其在低散射矢量 (q) 区域的斜率为 -1, 说明溶液中存在着蠕虫状胶束, 通过模型拟合, 测定胶束半径为 2.2 nm, 轮廓长度约为 300 nm。一旦 CTAB/OMCA 溶液暴露于紫外光下, CTAB/OMCA 溶液在低 q 区域的散射强度迅速减小, 斜率从 -1 变为 0, 说明 CTAB/OMCA 胶束结构转变为椭球形, 通过模型拟合, 发现其长短轴分别为 4.0 和 2.2 nm, 相比于光照前, 胶束轮廓长度减小了约 100 倍。

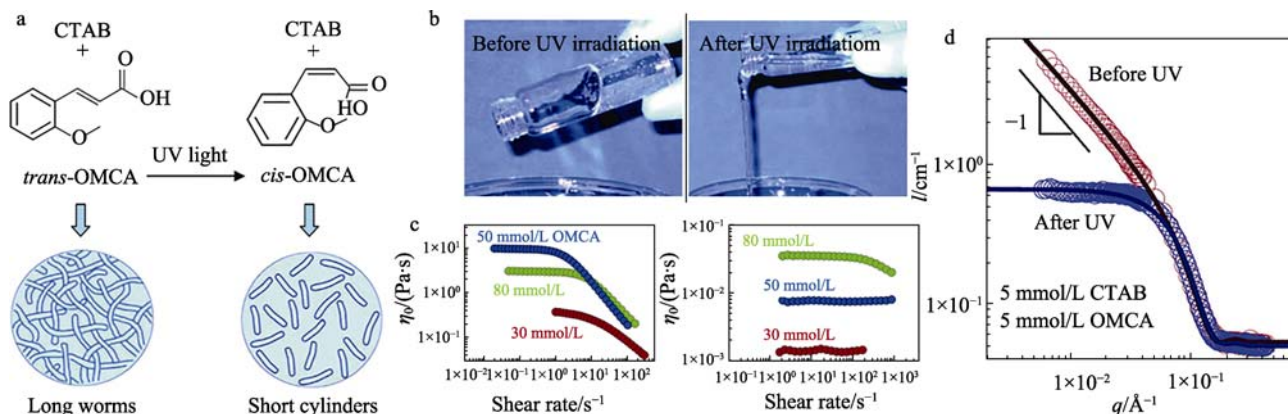
TU 等^[30]同样利用 OMCA 和双子型表面活性剂复配, 制备了一种光响应型蠕虫状胶束, 紫外光照射 200 min, 体系的 η_0 从 2.58 Pa·s 降至 0.03 Pa·s, 降低了 2 个数量级; 动态流变也证实, 溶液的弹性模量 (G') 和黏性模量 (G'') 均减弱, 从典型的 Maxwell 流体转变为黏性流体。TEM 结果证实, 紫外光照射后体系中的蠕虫状胶束已完全消失, 溶液中只存在短棒状胶束, 蠕虫状胶束转变为短棒状胶束是溶液黏度和黏弹性减弱的根本原因。

SHI 等^[37]利用阳离子表面活性剂 (Ethoquad O/12 PG, EO12) 和 OMCA 构筑了可用于摩擦减阻的光响应减阻剂。紫外光刺激前, EO12/OMCA 体系中存在大量的蠕虫状胶束, 具有显著的黏弹性, 能有效减少流体阻力, 其阻力减少百分比 (DR%) 为 67%; 紫外光照射后, OMCA 发生光异构化, 引起胶束长度大大缩短, 导致溶液黏度降低, DR% 降至 43%。

除了在水中, 光致变稀蠕虫状胶束体系还可在有机溶剂中构建。KUMAR 等^[38]以环己烷为溶剂, 利用卵磷脂 (Lecithin) 和香豆酸 (PCA) (图 5a) 构建了一种光致变稀黏弹性流体。紫外光照射前, 100 mmol/L Lecithin/110 mmol/L PCA 的样品呈现出高黏度特性, 将其溶液倒置, 能在一定时间内不流动。紫外光照射 30 min 后 (图 5b), 100 mmol/L Lecithin/110 mmol/L PCA 样品则变成了低黏性液体, 稳态流变测试则进一步证明, 紫外光照射后, 样

品的黏度 (η) 从 1×10^2 Pa·s 降至 1×10^{-1} Pa·s (图 5c), 减少了 3 个数量级。除了在环己烷中, Lecithin/PCA

也可在正烷烃、环烷烃、烯烃、脂肪酸酯等非极性溶剂中呈现出显著的光响应特性 (图 5d)。



1 Å=0.1 nm, 下同

图 4 由 CTAB 和 OMCA 组成的光响应流体的光响应行为示意图 (a); 紫外线照射前后 60 mmol/L CTAB 和 50 mmol/L OMCA 样品的照片 (b); 60 mmol/L CTAB 分别与 80、50 和 30 mmol/L OMCA 混合物在紫外光照射 30 min 前 (左) 后 (右) 的 η_0 与剪切速率图 (c); 紫外线照射 30 min 前后 5 mmol/L CTAB/5 mmol/L OMCA 混合物的 SANS 谱图 (d) [36]

Fig. 4 Schematic diagram of photoresponsive behavior of photoresponsive fluid consisting of CTAB and OMCA (a); Photographs of 60 mmol/L CTAB/50 mmol/L OMCA sample before and after UV irradiation (b); Viscosity vs. shear rate plots for 60 mmol/L CTAB/80, 50 and 30 mmol/L OMCA mixtures before (left) and after (right) UV irradiation for 30 min (c); SANS patterns of 5 mmol/L CTAB/5 mmol/L OMCA mixture before and after 30 min of UV irradiation (d) [36]

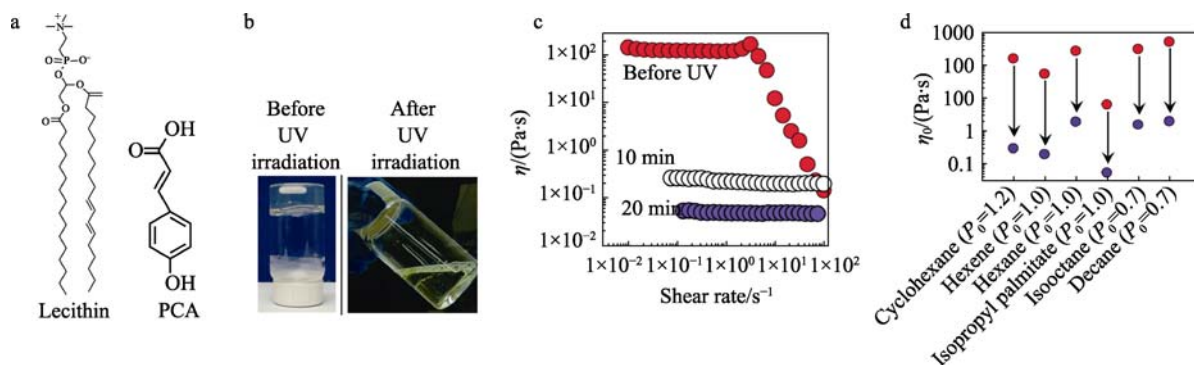


图 5 Lecithin 和 PCA 的分子结构 (a); 紫外光照前后 Lecithin/PCA 溶液的照片 (b); 紫外光照前后 Lecithin/PCA 溶液的稳态流变曲线 (c); 紫外光照射 30 min 前后, Lecithin/PCA 在 6 种不同有机溶剂中的 η_0 变化, 其中红色圆球代表 Lecithin/PCA 溶液未经紫外光照, 紫色圆球代表 Lecithin/PCA 溶液暴露在紫外光中, P_0 代表 $n(\text{PCA})/n(\text{Lecithin})$ (d) [38]

Fig. 5 Molecular structure of Lecithin and PCA (a); Photographs of Lecithin/PCA aqueous solution before and after ultraviolet light irradiation (b); Steady-shear rheology of Lecithin/PCA before and after ultraviolet light irradiation for varying periods of time (c); Change of η_0 of Lecithin/PCA sample in six different organic solvents, before and after ultraviolet light irradiation for 30 min, the red sphere represents the absence of ultraviolet light exposure to the Lecithin/PCA solution, and the purple sphere represents the exposure of the Lecithin/PCA solution to ultraviolet light, P_0 represents $n(\text{PCA})/n(\text{Lecithin})$ (d) [38]

1.1.2 光凝胶蠕虫状胶束体系

光凝胶蠕虫状胶束是指在特定波长光照射后, 体系黏度增大, 甚至转变成高黏度、凝胶状样品。KUMAR 等 [29] 报道了由芥酸甜菜碱型表面活性剂 (EDAB, 图 6a) 和 OMCA 构筑了一种光凝胶流体。紫外光照射前, OMCA 为反式构象, 分子空间位阻低, 便于嵌入到 EDAB 胶束中, 使胶束表面呈负电

性, 增加了分子间静电排斥作用, 因此, EDAB 只能自组装成球状胶束, EDAB/OMCA 溶液为低黏度流体 (图 6b), 但经紫外光照射后, OMCA 从反式异构转变成顺式结构, 如前所述, 顺式 OMCA 的甲基和羧基的位置非常接近, 增大了分子间的位阻, 使 OMCA 从 EDAB 胶束内部脱附, 这一转变降低了 EDAB 胶束表面的电荷 (图 6c) 和分子间的静

电排斥作用,促使 EDAB 胶束从球状转变为蠕虫状(图 6d),相应的 EDAB/OMCA 溶液展现出类凝胶特性。

SUN 等^[39]利用盘状的皂石纳米颗粒、Pluronic F127 和光酸(2-羧酸二苯基碘鎓, PAG)构建了一种不可逆的光致凝胶体系。紫外光照射前,大量的 Pluronic F127 吸附在皂石纳米颗粒表面,使其能以

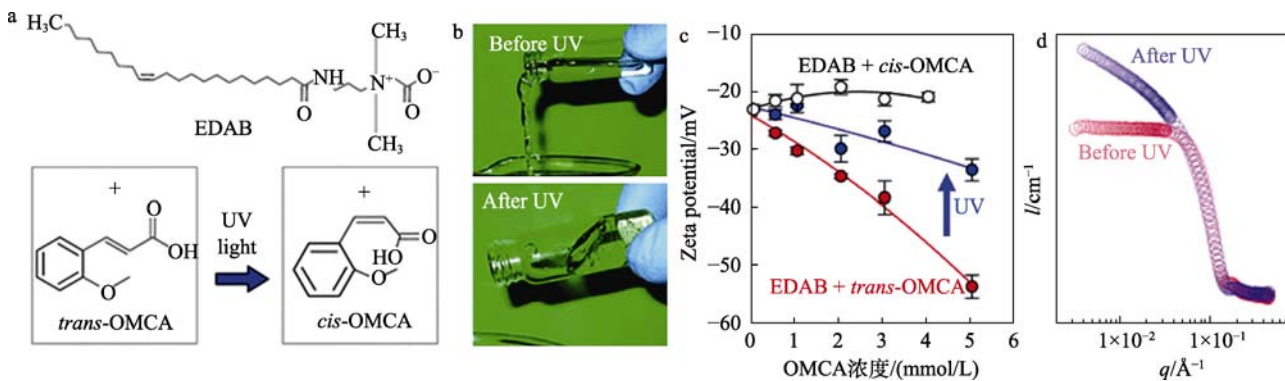


图 6 EDAB 和 OMCA 的分子结构(a);紫外光照射前后 EDAB/OMCA 混合溶液的照片(b);紫外光照射前后 EDAB/OMCA 溶液的 Zeta 电位变化曲线(c);EDAB/OMCA 溶液在紫外光照射 30 min 前后的 SANS 谱图(d)^[29]

Fig. 6 Molecular structure of EDAB and OMCA (a); Photographs of EDAB/OMCA aqueous solution before and after UV light irradiation (b); Zeta potential variation curves of EDAB/OMCA solutions before and after UV light irradiation (c); SANS patterns for EDAB/OMCA solution before and after UV light irradiation for 30 min (d)^[29]

光响应型蠕虫状胶束作为物理刺激响应型蠕虫状胶束的重要组成部分,由于其刺激因子——光,具有微米级别的分辨率,易于控制、安全环保,可在常温、低温下进行操作等优势,赋予光响应型蠕虫状胶束非接触,远程操控特性,使之成为物理刺激响应型蠕虫状胶束的研究热点和重点。但目前光响应型蠕虫状胶束的研究仍存在一些不足与缺陷,首先是光响应型表面活性剂合成步骤复杂,而复配型光响应型蠕虫状胶束则需要严格按照化学计量比例配制,且体系极易发生“色谱分离”效应;其次,目前光响应型蠕虫状胶束的刺激光源多集中在紫外光区域,由于紫外光对生物有害且穿透性较差,阻碍其在生物医药领域的应用。因此,光响应型蠕虫状胶束的未来研究方向应聚焦于寻求廉价易得、可工业化批量生产的光响应型蠕虫状胶束体系。此外,还需加强光响应型蠕虫状胶束的光流变反应动力学和界面流变反应性质的研究,为拓展光响应型蠕虫状胶束的响应光源波长范围提供理论依据和技术支撑。

1.2 温度响应型蠕虫状胶束

对于常规的蠕虫状胶束体系而言,其遵循 Arrhenius 公式^[40],见式(1):

$$\eta_0 = G_0 A \exp(E_a/RT) \quad (1)$$

式中: G_0 为平台模量, Pa; R 为摩尔气体常量, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K; E_a 为表观活化能,

单分散的形式溶解在水中,形成低黏度的分散液。在紫外光照射下, PAG 分解成碘代苯和苯甲酸,溶液的 pH 从 10 降至 8。pH 降低一方面导致 Pluronic F127 从皂石纳米颗粒的表面上脱附,另一方面使皂石纳米颗粒边缘获得正电荷,而带正电的颗粒边缘与带负电的颗粒表面将会通过静电作用互相吸引,形成三维网络结构,促使溶液转为高黏度凝胶。

J/mol 或 kJ/mol; A 为指前因子。由式(1)可知,温度升高,溶液黏度下降,因此,大部分蠕虫状胶束体系是热致变稀流体。这主要是由下述 2 个因素所导致:(1) 温度升高,蠕虫状链热运动加快,弛豫加快,导致黏度降低;(2) 根据平均场理论^[41]:

$$L \propto \phi^{1/2} \exp(E_c/k_B T) \quad (2)$$

式中: L 为胶束的轮廓长度, nm; ϕ 为表面活性剂的体积分数, %; E_c 为胶束末端能, kJ/mol; k_B 为热力学常数, 约为 1.38×10^{-23} J/K; T 为开尔文温度, K。由式(2)可知,蠕虫状胶体的轮廓长度与温度指数呈反比,因此,当温度升高时,胶束的轮廓长度缩短,导致黏度降低。

但对于含有温敏单元的蠕虫状胶束体系,在特定的温度区间,其溶液黏度随温度的升高而增加,这种具有热增黏特性的蠕虫状胶束体系被称为温度响应型蠕虫状胶束或热响应型蠕虫状胶束。

1.2.1 非离子型温度响应型蠕虫状胶束

非离子表面活性剂是指分子结构中含有在水中不解离的醚基为亲水头基的表面活性剂^[42]。当温度低于非离子表面活性剂浊点时,随着温度的升高,醚基与水分子之间的氢键断裂,去水化作用增强,微观上表现为随着温度的升高,胶束生长,宏观上则表现为溶液的黏度增大。

PATEL 等^[43]报道了由聚氧乙烯烷基基羧酸(Akypo, 图 7a)构筑的热增黏胶束体系,流变测

试表明, 当温度从 30 °C 升至 40 °C, 质量分数为 5% Akypo 溶液的相对黏度 (η_{rel}) 从 20 增至 220。随着 Akypo 质量分数的减小, η_{rel} 升高速度减缓, η_{rel} 升高的幅度也变小 (图 7b)。SANS 测试证实, 5% Akypo 溶液在 20 °C 时自组装形成球形胶束, 随

着温度的上升, 低 q 区域的散射强度逐渐上升, 斜率也逐渐由 0 转变为 -1, 说明随着温度的升高, Akypo 胶束的长度逐渐增加, 通过模型拟合计算发现, 在 46 °C 时, Akypo 胶束组装体结构为细长的柱状 (图 7c)。

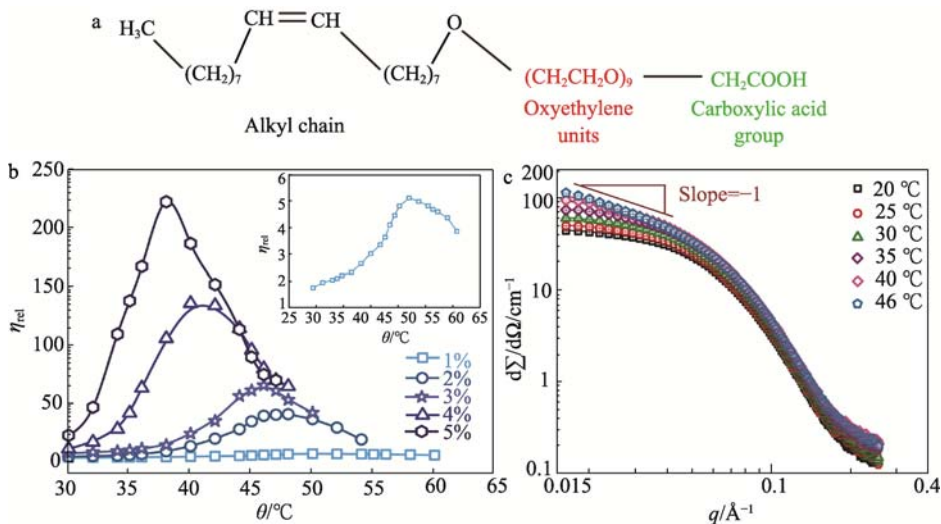


图 7 Akypo 的分子结构 (a); 温度对不同质量分数 Akypo 溶液 η_{rel} 的影响 (b); 质量分数为 5% Akypo 溶液在不同温度下的 SANS 谱图 (c)^[43]

Fig. 7 Molecular structure of Akypo (a); Effect of temperature on η_{rel} of Akypo solutions with different Akypo mass fractions (b); SANS patterns of 5% (mass fraction) Akypo at different temperatures (c)^[43]

1.2.2 离子型温度响应型蠕虫状胶束

如前所述, 常规离子型表面活性剂胶束的聚集尺寸随着温度的升高而减小, 导致溶液黏度随着温度的升高而减小。但在表面活性剂溶液中引入物理性质易受温度影响的助溶剂时, 升高温度可改变助溶剂的溶解度、疏水性等物理性质, 改变聚集体的堆积参数, 促进胶束生长, 从而增大溶液的黏度。

KALUR 等^[44]将羟基萘甲酸钠 (SHNC) 引入到 13-二十二烯基二羟乙基甲基氯化铵 (EHAC) 中 (图 8a), 发现当温度从 25 °C 升至 70 °C, 360 mmol/L SHNC/EHAC (40 mmol/L) 溶液的 η 从 2 Pa·s 增至 50 Pa·s, 增加了 24 倍 (图 8b)。SANS 谱图显示, 360 mmol/L SHNC/EHAC (40 mmol/L) 在低 q 区间的散射强度随着温度从 25 °C 升至 65 °C 呈单调上升趋势, 而在高 q 区间, 样品的散射强度基本保持不变, 说明随着温度的升高, SHNC/EHAC 胶束沿非轴向一维增长, 形成长的柔性棒状或柱状胶束 (图 8c)。这主要是由于 SHNC 的萘环结构使其在水中的溶解度较低, 当添加至 EHAC 溶液中, 其会增溶至 EHAC 胶束内部, 导致 EHAC 胶束吸附了过量的 SHNC 分子, 因此, 胶束表面总体表现为负电性, 抑制了胶束的生长。随着温度的升高, SHNC 在水中的溶解度升高, SHNC 从胶束内部转移至水溶液中, 表面电荷降低, 促进胶束生长。

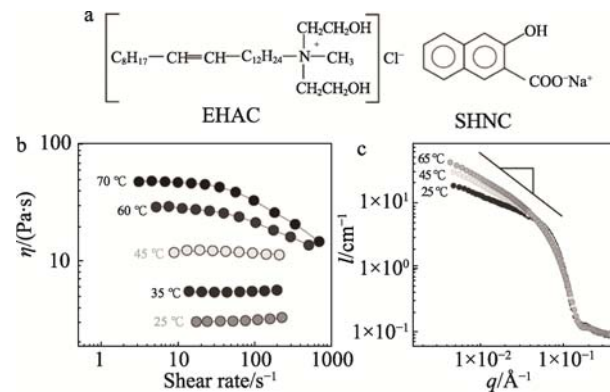


图 8 EHAC 和 SHNC 的分子结构 (a); 360 mmol/L SHNC/EHAC (40 mmol/L) 溶液在不同温度下的稳态流变曲线 (b); 360 mmol/L SHNC 和 40 mmol/L EHAC 混合溶液在不同温度下的 SANS 谱图 (c)^[44]

Fig. 8 Molecular structure of EHAC and SHNC (a); Steady-shear rheology for 360 mmol/L SHNC/EHAC (40 mmol/L) sample at various temperatures (b); SANS patterns of 360 mmol/L SHNC/40 mmol/L EHAC sample at various temperatures (c)^[44]

CHU 等^[45]利用棕榈酰基丙基磺基甜菜碱 (PDAS) 在 NaCl 溶液中构筑了一种温度开关型蠕虫状胶束。30 °C 时, PDAS/NaCl 溶液是低黏度牛顿流体 (0.05 Pa·s); 当温度升至 40 °C, PDAS/NaCl 立即转变为具有显著高弹性的类凝胶溶液, 其在剪切速率为 10 s⁻¹ 的表观黏度高达 10 Pa·s。经历多次加热/冷却循环, PDAS/NaCl 溶液均能迅速地在低黏

度流体和类凝胶中可逆切换。而这种宏观流变性能的变化正是由溶液中胶束结构变化所导致的, 在 30 °C 时, PDAS/NaCl 溶液只存在着球状和短棒状胶束, 当温度升至 40 °C, 溶液中出现大量的蠕虫状胶束, 它们互相纠缠形成了三维网络结构, 赋予溶液高弹性凝胶特性。PDAS 如此独特的热诱导凝胶行为与 NaCl 的盐溶效应密切相关, 在 30 °C, 由于 NaCl 的“盐溶”作用, PDAS 倾向于以单分子形式分散在水中, 在 40 °C 时, NaCl 的“盐溶”作用减弱, PDAS 的疏水尾链的疏水性增强, 导致其难以以单分子形式存在于水中, 更倾向参与胶束组装, 促进了胶束从短棒状向蠕虫状的转变。

1.2.3 超长链表面活性剂型蠕虫状胶束

超长链表面活性剂是指疏水尾链 ≥ 18 个碳原子的表面活性剂。尽管其分子结构中并未含有任何温敏性单元, 但研究发现^[46-48], 超长链两性表面活性剂(如 EDAB; 芥酸磺酸甜菜碱型表面活性剂 EDAS,

图 9a) 在特定的温度范围内, 溶液黏度随着温度的升高而增大(图 9b)。WANG 等^[49]也发现, 超长链阳离子表面活性剂(芥酸酰胺溴化铵, EDAA, 图 9a)在特定的温度区间内展现出热增稠特性, 当温度从 25 °C 升至 40 °C 时, 60 mmol/L EDAA 溶液的 η 从 1×10^5 mPa·s 升至 2×10^6 mPa·s (图 9c), 动态流变也证明, EDAA 溶液在 40 °C 的 G' 要高于其在 25 °C 的 G' , 说明 EDAA 蠕虫状胶束在 25~40 °C, 其流变性能随着温度的升高而增强。然而对于超长链阴离子表面活性剂(如芥酸钠, 图 9a), 则研究发现^[50-51], 随着温度的升高, 芥酸钠溶液黏度逐渐降低(图 9d), 这似乎与其他类型的超长链表面活性剂有所不同, 但需要注意的是, 此时的温度范围为 50~90 °C, 高于文献[46-48]报道的超长链表面活性剂的热增稠温度范围, 即测试温度已超过了芥酸钠的热增稠温度范围, 所以未表现出与其他超长链表面活性剂相同的热增稠行为。

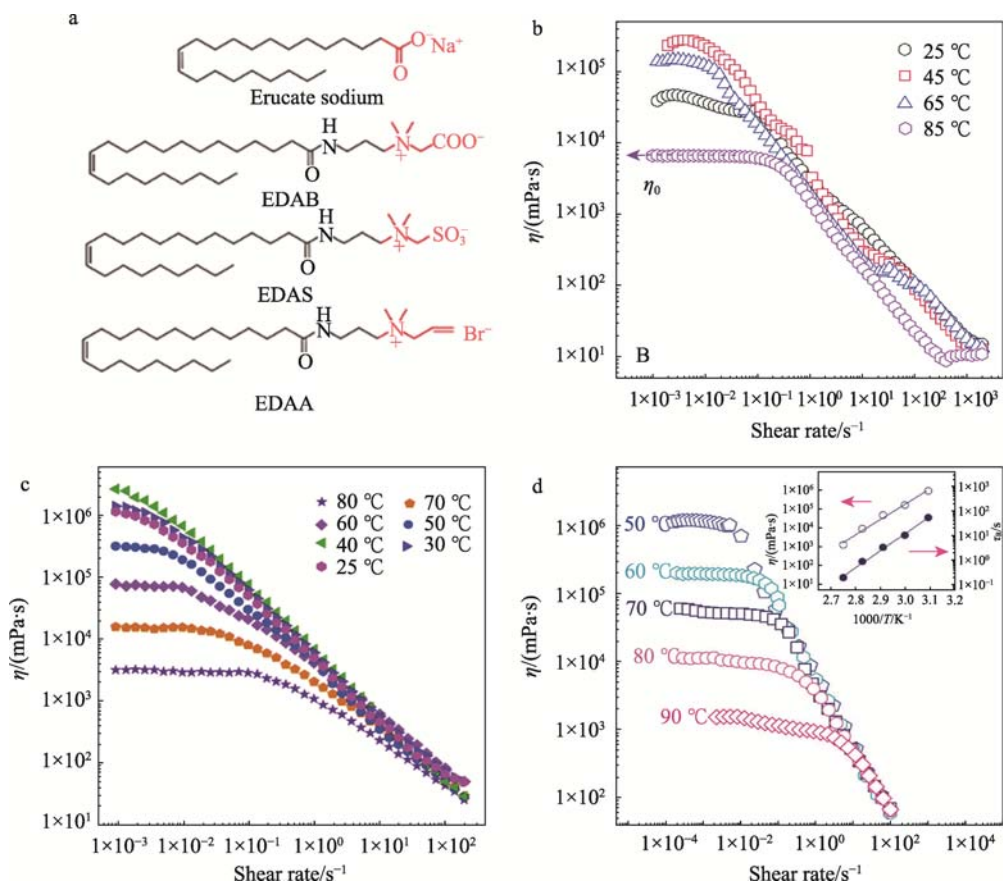


图 9 芥酸钠、EDAB、EDAS、EDAA 的分子结构 (a); 质量分数为 1% EDAB 溶液在不同温度下的稳态流变曲线 (b)^[47]; 温度对 60 mmol/L EDAA 溶液稳态流变性的影响 (c)^[49]; 70 mmol/L 芥酸钠溶液在不同温度下的稳态流变曲线 (τ_R 为弛豫时间) (d)^[51]

Fig. 9 Molecular structure of erucate sodium, EDAB, EDAS, EDAA (a); Steady-shear rheology for 1% (mass fraction) EDAB solution at different temperatures (b)^[47]; Effect of temperature on steady rheology for 60 mmol/L EDAA solution (c)^[49]; Steady rheological curves of 70 mmol/L erucate sodium aqueous solution at different temperatures (τ_R is the relaxation time) (d)^[51]

YIN 等^[52]揭示了超长链表面活性剂在特定温度区间具有热增稠特性的内在原因：超长链表面活性剂由于超长的疏水尾链导致表面活性剂的溶解度远小于短链表面活性剂。在 25 °C 时，部分超长链表面活性剂增溶在蠕虫状胶束疏水内核部分，随着温度的升高，表面活性剂分子的热运动加快，超长链表面活性剂的溶解度逐渐增大，因此，增溶在胶束内部的表面活性剂逐渐游离到水中，并参与到胶束的自组装过程，促进蠕虫状胶束的长度持续增长和网络结构的纠缠点增加，因而在特定的温度范围内，超长链表面活性剂蠕虫状胶束的黏度随着温度的升高而增大。

在众多物理刺激因子中，温度是一种可控性强、操作简便的环境因素，因而温度响应型蠕虫状胶束也是物理刺激响应型蠕虫状胶束的重要探索方向。但文献所报道温度响应型蠕虫状胶束体系的温度响应范围多集中在中低温（25~50 °C），耐高温、抗剪切能力稍有不足，难以满足高温应用场景的使用需求（如超深油藏，温度 ≥ 100 °C），亟待进一步开发具有更高温度增黏特性的蠕虫状胶束。

1.3 外力场（磁、电、超声）响应型蠕虫状胶束

外力场是指物体所处的空间范围内，除了物体本身之外的其他物体对物体所施加的作用力的空间分布。常见的外力场包括重力场、电磁场、超声场，它们通常与物体的位置、速度、电荷等性质有关。

YUSOF 等^[53]利用 CTAB 和水杨酸钠（NaSal）构筑了一种超声响应型蠕虫状胶束，当 CTAB/NaSal 溶液在频率为 20 kHz 的超声仪中超声 30 min 后，溶液仍保持均相，但其黏度从 6.2 Pa·s 降至 3.3 Pa·s，黏度降低的内在原因是超声引起液体空化，使得蠕虫状胶束断裂。而当溶液在功率为 40 W 及频率为 211、355 和 647 kHz 中进行超声时，溶液发生明显的相分离，且上层溶液的 η 远大于下层溶液的 η 。通过冷冻透射电子显微镜（Cryo-TEM）观测（图 10），发现在溶液上层中仍存在着直径约为 2 nm、轮廓长度达几微米的蠕虫状胶束，但在溶液的底部则发现大量直径为 30~50 nm，长度约为 200 nm 的管状胶束，且随着超声频率的增加，管状胶束的直径也随之增大，轮廓长度进一步减小。

除了小分子表面活性剂组装形成的超声响应型蠕虫状胶束外，由聚合物形成的超声响应型蠕虫状胶束也有广泛报道。例如：DOU 等^[54]通过对二嵌段共聚物 PDMAEMA-*b*-P(BZMA-*co*-CMA) [其中，PDMAEMA 为聚(2-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯)，BZMA 为甲基丙烯酸苄酯，CMA 为甲基丙烯酰胺] 的一个嵌段进行分子内交联，然后通过调节溶剂的极性，促使 PDMAEMA-*b*-P(BZMA-*co*-CMA) 的未交

联嵌段进行自组装。调节溶液的 pH，可调控共聚物的自组装形貌，当 pH 为 1.2 时，PDMAEMA-*b*-P(BZMA-*co*-CMA) 自组装形成蠕虫状胶束，由于内核是由交联嵌段组成，显著提升了胶束内部的链缠结密度，从而大大提高了 PDMAEMA-*b*-P(BZMA-*co*-CMA) 蠕虫状胶束对超声波的响应能力。动态光散射分析证实，蠕虫状胶束在接受超声刺激后，流体动力学半径从 4.2 μm 减小至 400 nm。

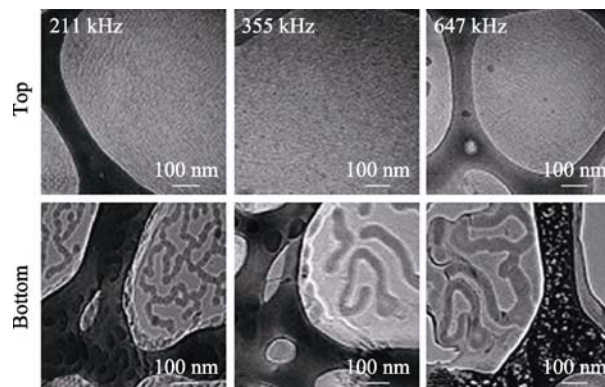


图 10 CTABr/NaSal 胶束体系在 40 W 功率和 211、355、647 kHz 下进行超声处理后的 TEM 图^[53]

Fig. 10 TEM images of CTABr/NaSal micelle system sonicated at 40 W and frequency of 211, 355 and 647 kHz, respectively^[53]

WANG 等^[55]以 PDMAEMA 链为头部、寡聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯（POEGMA）链为尾部，制备了两亲性嵌段共聚物 POEGMA-*b*-PDMAEMA，使 PDMAEMA 交联，形成了一种蝌蚪状单链颗粒（TSCP）。TSCPs 在 $V(N,N$ -二甲基甲酰胺)： $V(\text{H}_2\text{O})=1:4$ 的溶液中可形成蠕虫状胶束、薄膜和管状囊泡。与传统的一次性结构转变不同，TSCP 在温和的超声处理下经历多次快速结构转变。

磁场响应型蠕虫状胶束通常是将具有磁性的纳米颗粒添加到胶束体系，赋予胶束磁场响应特性。常见的构筑策略是将磁性纳米颗粒掺杂到蠕虫状胶束的三维网络结构中，或利用磁性表面活性剂自组装来制备磁场响应型蠕虫状胶束。PLETNEVA 等^[56]利用 Fe_3O_4 纳米颗粒（直径约为 250 nm）和 EHAC 构建了一种具有磁场响应的蠕虫状胶束。动态流变显示（图 11a），未受磁场刺激时，EHAC/ Fe_3O_4 为典型的黏弹性流体，在振荡剪切频率（ ω ） < 0.004 rad/s 时， $G' < G''$ ，溶液呈黏性；当 $\omega > 0.004$ rad/s 时， $G' > G''$ ，溶液表现出弹性。一旦将 EHAC/ Fe_3O_4 流体置于磁场中（磁感应强度约为 0.2 T），溶液的黏弹性增强，表现出类似凝胶的特性（ G' 恒大于 G'' ）。这是因为，在外部磁场作用时， Fe_3O_4 纳米颗粒在磁偶极矩的影响下沿磁场排列，在 Fe_3O_4 纳米颗粒的带动下，蠕

虫状胶束也会定向排列, 由于施加的磁场垂直于溶液流动方向, 定向排列的蠕虫状胶束阻碍了溶液流动, 宏观上表现为黏弹性增强。但将其置于磁感应强度为 0.5 T 的磁场中, Fe_3O_4 纳米颗粒在磁场作用下与蠕虫状胶束脱附, EHAC/ Fe_3O_4 流体发生明显的相分离 (图 11b)。

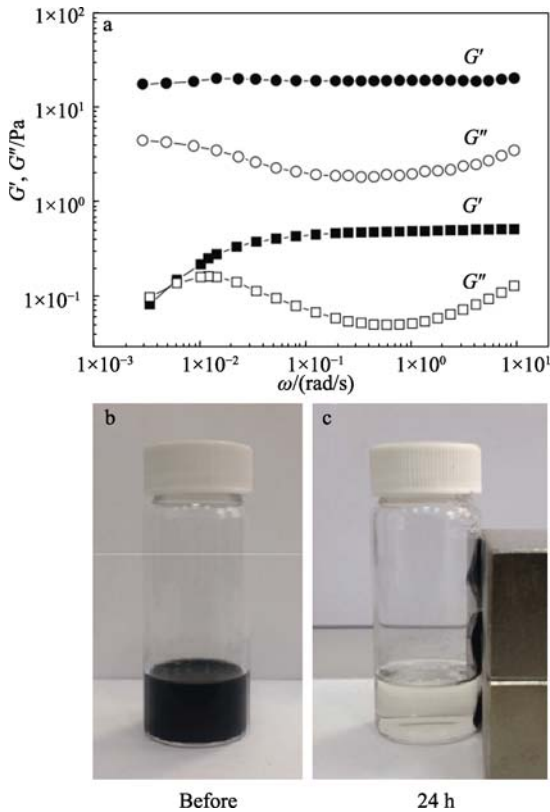


图 a 中, 实心方形和空心方形分别代表无磁场作用下 EHAC/ Fe_3O_4 溶液的 G' 和 G'' ; 实心圆形和空心圆形分别代表有磁场作用下的 EHAC/ Fe_3O_4 溶液的 G' 和 G''
 图 11 0.2 T 磁感应强度作用前后 EHAC/ Fe_3O_4 溶液的动态流变曲线 (a); 含有质量分数为 1% 磁铁矿颗粒的 EHAC 溶液置于磁感应强度为 0.5 T 前 (b) 和后 (c) 的照片^[56]

Fig. 11 Dynamic rheological curves of EHAC/ Fe_3O_4 solution with and without a magnetic field of 0.2 T (a); Photographs of EHAC aqueous solution containing 1% (mass fraction) magnetite particles placed before (b) and after (c) magnetic induction intensity of 0.5 T^[56]

DOROSTI 等^[57]则以羧基铁颗粒为磁场响应介质, 将其引入 CTAB/KBr 蠕虫状胶束溶液中, 制备了磁场刺激响应型蠕虫状胶束, 在磁场作用下, CTAB/KBr 蠕虫状胶束溶液出现剪切应力平台, 并遵循宾汉流体行为, 代表此时溶液具有类固体性质。关闭磁场, CTAB/KBr 蠕虫状胶束的黏度降低 4 个数量级, 转变为低黏度的牛顿流体。

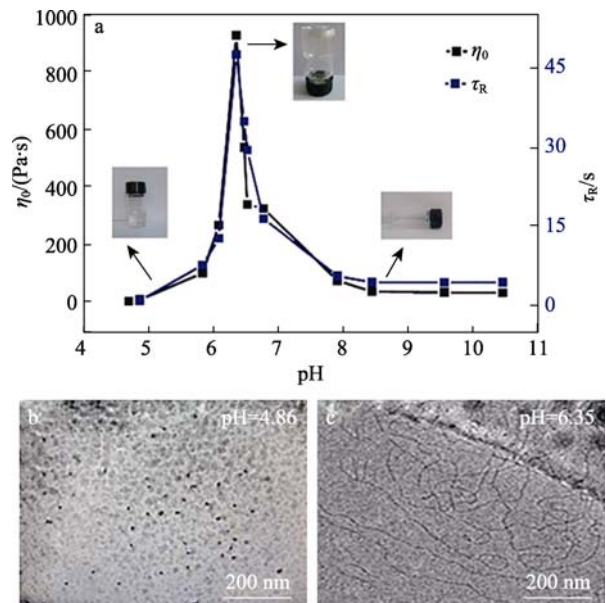
相较于光、温度等物理刺激响应型蠕虫状胶束, 外力场刺激响应型蠕虫状胶束尚未被充分探索, 存

在构筑手段单一、体系种类不够丰富等问题。例如: 磁响应型蠕虫状胶束的磁性纳米粒子多局限于羰基铁粉、 Fe_3O_4 和铁合金等软磁性颗粒, 由于该类纳米粒子疏水性较强, 无法溶解在水中, 因而该类构筑方式面临的挑战是纳米粒子的沉积问题^[57]。因此, 未来的研究应着重发展表面活性剂的改性手段和构筑方法, 以推动该领域的进步。同时, 鉴于外力场刺激在临床中作为辅助治疗手段的广泛应用, 外力场刺激响应型蠕虫状胶束在生物医用领域展现出巨大的应用前景。为了充分发掘其潜力, 未来的研究还需深入验证外力场刺激响应型蠕虫状胶束的生物体相容性, 为其在生物领域安全有效的应用提供坚实的科学依据。

1.4 多重物理刺激响应型蠕虫状胶束

多重物理刺激响应型蠕虫状胶束是指同时有 2 个或 2 个以上的物理刺激因子, 可影响蠕虫状胶束的微观结构。与单一响应的胶束体系相比, 多重刺激响应型蠕虫状胶束的调控方式更加灵活, 通用性更强。

LIU 等^[58]将阳离子表面活性剂 3-十六烷氧基-2-羟基丙基三甲基溴化铵 (R_{16}HTAB) 与反式-邻甲氨基肉桂酸钠 (*trans*-NaOMCA) 混合, 构建了具有三重刺激响应 (光、温度、pH) 的蠕虫状胶束体系。流变测试证明, pH 为 4.86、80 mmol/L R_{16}HTAB /*trans*-NaOMCA (40 mmol/L) 溶液表现出与水一样的黏度 (图 12a), Cryo-TEM 观测证实, 溶液中存在大量的椭球形胶束 (图 12b), 当 pH 增至为 6.35 和 6.77 时, 溶液的 η_0 增至 900 Pa·s (图 12a), 这是由于溶液中存在由蠕虫状胶束缠绕而成的瞬态网络 (图 12c、d)。当 pH 继续增至 8.44 时, η_0 降至 50 Pa·s (图 12a), 蠕虫状胶束转变为短棒状胶束 (图 12e)。



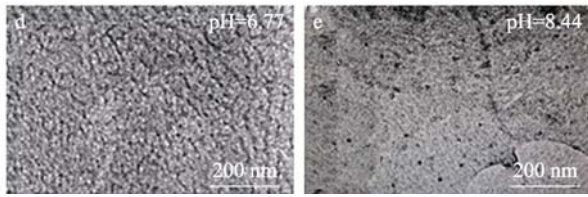


图 12 R_{16} HTAB/NaOMCA 溶液的 η_0 和 τ_R 随 pH 的变化 (a); 80 mmol/L R_{16} HTAB/*trans*-NaOMCA (40 mmol/L) 胶束在 pH 为 4.86 (b)、6.35 (c)、6.77 (d)、8.44 (e) 的 Cryo-TEM 图^[58]

Fig. 12 Variations of η_0 and τ_R of R_{16} HTAB/NaOMCA solution with pH (a); Cryo-TEM images of 80 mmol/L R_{16} HTAB/*trans*-NaOMCA (40 mmol/L) solution at pH=4.86 (b), pH=6.35 (c), pH=6.77 (d) and pH=8.44 (e)^[58]

溶液 pH 固定在 6.08, 当温度从 20 °C 升至 30 °C 时, 80 mmol/L R_{16} HTAB/*trans*-NaOMCA (40 mmol/L) 溶液的黏度从 50 Pa·s 升至 225 Pa·s (图 13)。随着温度的升高, *trans*-NaOMCA 与 R_{16} HTAB 分子间的氢键断裂, *trans*-NaOMCA 能更深入地嵌入到 R_{16} HTAB 的头部基团之间, 减少了 R_{16} HTAB 头基间的静电排斥作用, 进而促进胶束生长, 因而 R_{16} HTAB/*trans*-NaOMCA 的黏度能随着温度升高而增大。随着温度的进一步升高, 溶液黏度降低。

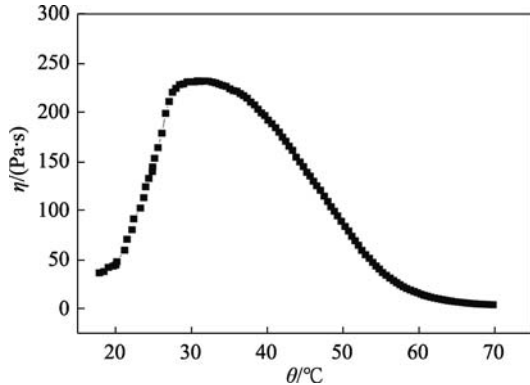


图 13 在 pH=6.08 时 80 mmol/L R_{16} HTAB/*trans*-NaOMCA (40 mmol/L) 溶液黏度随温度的变化曲线^[58]

Fig. 13 Change curves of viscosity of 80 mmol/L R_{16} HTAB/*trans*-NaOMCA (40 mmol/L) solution with temperature at pH=6.08^[58]

紫外光照前, 邻甲氧基肉桂酸钠为顺式结构, 能嵌入到 R_{16} HTAB 中并削弱 R_{16} HTAB 头基间的静电排斥作用, 促进蠕虫状胶束的形成, 因而 80 mmol/L R_{16} HTAB/*trans*-NaOMCA (40 mmol/L) 溶液展现出黏弹性特性。当 R_{16} HTAB/NaOMCA 溶液暴露在紫外光下, NaOMCA 转变为反式结构, 其羧基和芳香环分布在同一侧面, 增加了分子的空间位阻, 因而反式邻甲氧基肉桂酸钠不能嵌入到 R_{16} HTAB 胶束中, 导致胶束缩短, 所以 80 mmol/L R_{16} HTAB/NaOMCA (40 mmol/L) 体系在紫外光刺激下, 其混合模量

(G^* , 图 14a) 以及黏度 (图 14b) 将会急剧下降。停止紫外光照后, 在 pH=6.08 和 6.14 的情况下, 溶液黏度回复至光照前的 50%, 因为光照停止后, *trans*-NaOMCA 能部分转变为顺式 *cis*-NaOMCA。

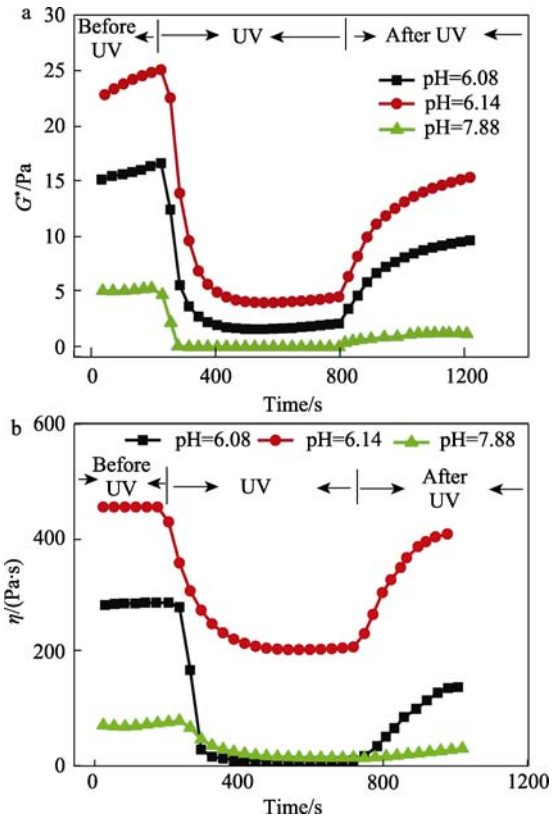


图 14 80 mmol/L R_{16} HTAB/*trans*-NaOMCA (40 mmol/L) 混合溶液在不同 pH 下的 G^* 在紫外光照射下的变化趋势 (a); 不同 pH 下 80 mmol/L R_{16} HTAB/*trans*-NaOMCA (40 mmol/L) 混合溶液在紫外光照射前后的黏度变化 (b)^[58]

Fig. 14 G^* of 80 mmol/L R_{16} HTAB/*trans*-NaOMCA (40 mmol/L) at different pH with time before and after UV illumination (a); Viscosity changes of 80 mmol/L R_{16} HTAB/40 mmol/L *trans*-NaOMCA at different pH before and after UV illumination (b)^[58]

JORA 等^[59]则利用 PAG、CTAB 与 1,2-二羟基苯 (DHB) (图 15a) 构建了一种 pH 和光双重响应型蠕虫状胶束体系。当该体系受到紫外光照射时 (图 15b), 体系的黏度随着光照时间的延长逐渐增大, 照射 400 min 后, 溶液的黏度相较于光照前增大了 2 个数量级, 因为 PAG 在紫外光刺激下光解为碘代苯 (IB) 和苯甲酸 (BA) (图 15a), 导致体系的 pH 从 7.0 降至 3.5, 而光解产物 BA 是一种有机弱酸 ($pK_a=4.3$), 在 pH=3.5 时部分 BA (质量分数 10%) 为去质子化状态, 减弱了 CTAB 分子间的静电排斥作用, 促使蠕虫状胶束生长。此外, IB 和 BA 改变了 DHB 的化学势, 更有利于 DHB 嵌入到 CTAB 胶束中, 促进胶束生长。

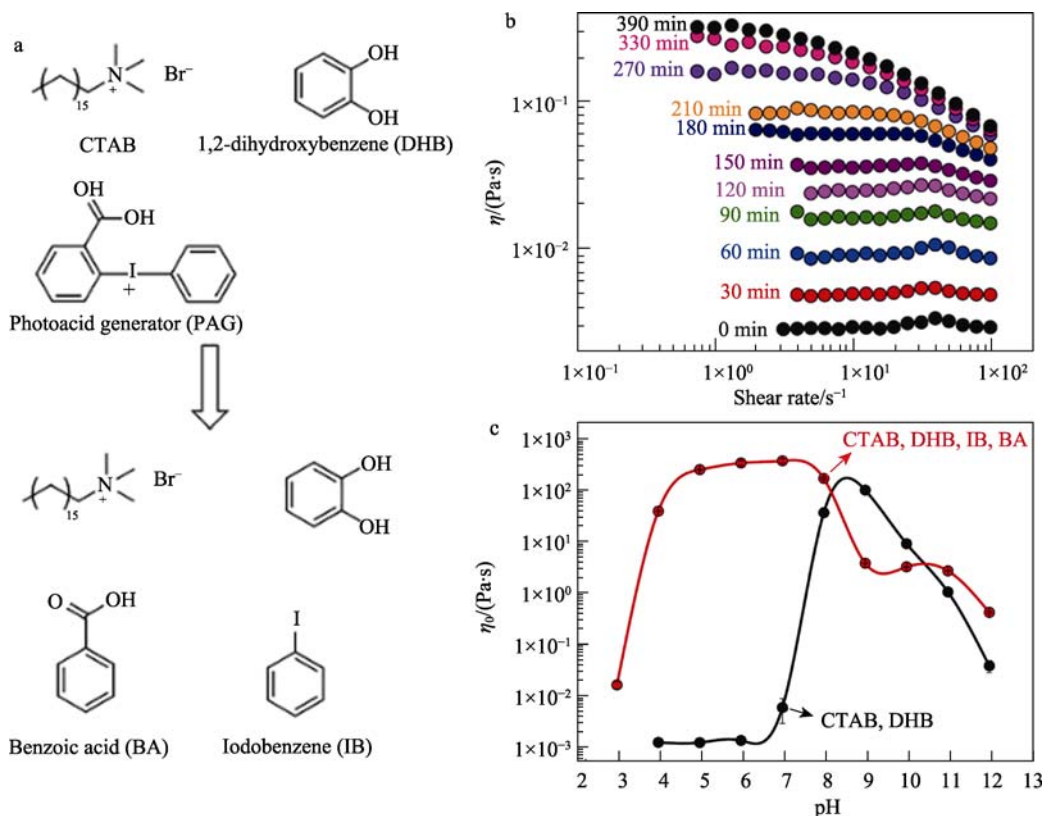


图 15 CTAB、DHB、PAG、BA 和 IB 的分子结构 (a); 紫外光照射对含有 CTAB、DHB、PAG 的样品稳态流变性的影响 (b); CTAB、DHB、IB、BA 溶液混合物在不同 pH 下的 η_0 变化曲线 (c)^[59]

Fig. 15 Molecular structures of CTAB, DHB, PAG, BA and IB (a); Effect of UV irradiation on steady rheology of sample containing CTAB, DHB and PAG (b); Change curves of η_0 of CTAB, DHB, IB and BA solution mixture at different pH (c)^[59]

当溶液的 pH 从 6 增至 9, CTAB/DHB 溶液的 η_0 增大了 5 个数量级 (图 15c)。因为随着溶液 pH 的增大, DHB 去质子化, 从非离子转变为阴离子形式, 减弱 CTAB 头基间的静电作用, 促使胶束生长, 宏观上表现为黏度增加。

胡宗强等^[60]则合成了一种单链非离子型两亲分子 (TriBAzoEO), 其亲水头基聚氧乙烯醚和疏水尾链中的偶氮苯基团分别赋予 TriBAzoEO 分子对温度和光刺激响应性。因而, 在紫外光照射下, TriBAzoEO 中的偶氮苯基团从反式构型转变为顺式构型, 诱导 TriBAzoEO 蠕虫状胶束转变为球形胶束, 但由于聚集体中顺式 TriBAzoEO 分子间存在较强的 π - π 相互作用及较大的空间位阻, 导致可见光无法促使顺式偶氮苯恢复至反式构象, 继而实现胶束结构逆转。同时 TriBAzoEO 溶液还具备温度响应性, 这是由聚氧乙烯醚头基与水分子间氢键作用的变化引起的。升温会削弱氢键而降低 TriBAzoEO 的亲水性, 促进蠕虫状胶束进一步生长, 进而溶液的黏度增大, 表现出热增稠行为; 降低温度, 则 TriBAzoEO 的亲水性增强, 蠕虫状胶束结构恢复, 体系的黏度降低。

显然, 与单重刺激响应型表面活性剂相比, 多重刺激响应型表面活性剂可同时实现对疏水链和亲

水头基的调控, 从而对其自组装结构、界面行为等进行更精确的调控。因此, 该类表面活性剂不仅功能更多, 还能适应更复杂应用环境的需求。但目前多重刺激响应型表面活性剂研究多侧重于体系搭建和响应性能, 对于不同刺激因子间的响应逻辑、协同作用机制还需深入探索。多重刺激响应型蠕虫状胶束的未来研究方向应注重开发具有逻辑控制能力的胶束体系, 使其功能更加多样化, 如自修复、光致变色等性能。同时, 还应关注多重刺激响应型蠕虫状胶束的不同刺激响应行为间的稳定性与兼容性, 以便更好地满足工业和生活上的使用需求。

2 物理刺激响应型蠕虫状胶束的应用

2.1 油气钻井

在油气井钻采过程中, 油田用材料要从地面泵送到目的层, 可能还会经历返排或循环工艺, 其作用环境会经历由低温到高温再到低温的变化及低矿化度到高矿化度的历程。温度响应型蠕虫状胶束能及时“感知”温度变化, 动态调整自身结构, 实现宏观黏弹性由“被动抵抗”到“主动适应”的转变, 因而在油气钻探、开采等方面具有巨大的应用前景。例如: 刘加杰等^[61]利用 *N,N*-二甲基环己胺和山嵛酸

合成了一种温度响应型蠕虫状胶束堵漏剂 (TDL), TDL 与水接触, 形成稳定壁面, 温度 <65 °C 时, 壁面保持良好的固态稳定性, 实现水泥浆对裂缝的有效封堵, >80 °C, 壁面失去固态稳定性, 失去封堵效果, 便于回收, 循环利用。

2.2 压裂增产

清洁压裂液作为新型水基压裂液, 具有造缝效果好、对储层伤害小以及无残渣, 是压裂液技术研究的热门, 其主要是由水、表面活性剂以及少量的添加剂配制而成。由于压裂过程中会经历 pH、温度等环境变化, 因而目前主要是采用体系为 pH 或温度刺激响应型蠕虫状胶束^[62], 但其存在流变性差, 滤失大, 压裂范围较小、耐温耐剪切性差等问题。研究发现, 通过向清洁压裂液中添加纳米材料 (如纳米 SiO₂、TiO₂、碳纳米管等), 可有效改善压裂液的稳定性和耐温性能, 还可解决黏度降低造成的滤失问题, 但纳米材料在压裂作业中易吸附、滞留在储层中、同时返排后与油水分离的难度大, 增加了作业成本与风险。由磁响应型蠕虫状胶束构筑的清洁压裂液可在地面设备控制磁场的作用下, 按需调整压裂液的流变性及其流动方向, 控制压裂裂缝起裂和诱导裂缝转向扩展, 形成复杂网缝, 提高油气井产能。且在压裂施工结束后, 通过调节磁场作用, 使吸附原油的磁响应型蠕虫状胶束回流至井筒内, 实现压裂液的循环利用。例如: LUO 等^[63]利用 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子 (FE-NPs) 改善油酸钠溶液的黏弹性表面活性剂溶液的性能。结果表明, 适当含量的磁性纳米粒子可增强蠕虫状胶束的稳定性和耐温性。在压裂液流动方向施加外部磁场, 可改善磁响应蠕虫状胶束的减阻性能。

2.3 生物医用

在生物医药领域, 胶束可通过增溶作用包裹药物, 提升疏水性药物的溶解度。蠕虫状胶束由于其超长的轮廓长度, 比表面积高于球形胶束, 因而在同等胶束直径下, 蠕虫状胶束的载药量是球形胶束的 0.5 倍^[64]。物理刺激响应型蠕虫状胶束则可通过调控超声、磁场等物理刺激因子以非侵入性的方式改变胶束结构, 使药物在必要时间和特定部位释放出所需的有效剂量, 实现药物的定点、定时、定量控制释放, 这样既可避免伤害正常细胞, 又可减少用药剂量, 减轻药物毒副作用, 提高治疗效果和给药次数。此外, 物理刺激响应型蠕虫状胶束还可应用于组织工程。例如: 温度响应型蠕虫状胶束与聚乙烯醇 (一种常见的冰结晶抑制剂) 结合, 形成原位胶凝混合物, 在初次解冻后升温至室温时, 其仍能保持凝胶状态, 可用于全血冷冻无溶剂保存^[65]。

2.4 土壤修复

表面活性剂增效修复技术是一种经济、高效去除土壤中有有机污染物的方法, 但存在表面活性剂分离回收困难的重大技术难题, 易造成土壤和地下水的二次污染和表面活性剂的浪费, 不符合绿色环保的发展目标。物理刺激响应型蠕虫状胶束为解决上述技术障碍提供了有效的解决方案, 将物理刺激响应型蠕虫状胶束精准输送到污染位点, 通过增溶作用将污染物吸收至胶束内部, 达到修复土壤的目的; 在给予其特定的刺激后, 蠕虫状胶束崩塌, 释放有机污染物, 可实现表面活性剂的回收利用。

3 结束语与展望

相较于 pH 响应型蠕虫状胶束等化学刺激响应型体系, 物理刺激响应型蠕虫状胶束具有无侵入性、无副产物等优点, 更加契合绿色环保的发展理念, 也符合 2021 年发布的《表面活性剂行业“十四五”高质量发展指导意见》中提出的“加大自主创新产品和高附加值产品的供应能力”要求。

尽管物理刺激响应型蠕虫状胶束在许多领域展现出了巨大的应用潜力, 但要充分发挥其优势并克服现有的挑战, 仍需从以下 2 个方面进行深入研究:

(1) 目前, 物理刺激响应型蠕虫状胶束的研究主要还集中在体系构建和基础理论上, 应用开发仍处于实验室阶段。未来的研究应着重考察物理刺激响应型蠕虫状胶束在现场实施中的性能变化与响应特性, 为早日实现物理刺激响应型蠕虫状胶束的规模化应用提供技术支撑。

(2) 传统的物理刺激响应型蠕虫状胶束制备策略存在步骤复杂、操作复杂、成本高、耗时长等优点, 难以大规模生产。在未来的研究中, 物理刺激型蠕虫状胶束的开发应注重与人工智能、机器学习相结合, 通过机器学习等手段, 探索出物理刺激响应型蠕虫状胶束的低成本、规模化合成方法。

参考文献:

- [1] DREIESS C A. Wormlike micelles: Advances in systems, characterization and applications[M]. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2017.
- [2] CATES M E, CANDAU S J. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles[J]. J Phys: Condens Matter, 1990, 2(33): 6869-6892.
- [3] APPELL J, PORTE G. Polymerlike behavior of giant micelles[J]. Europhys Lett, 1990, 12(2): 185-190.
- [4] CATES M E, FIELDING S M. Rheology of giant micelles[J]. Adv Phys, 2006, 55(7): 799-879.
- [5] MAGID L J. The surfactant-polyelectrolyte analogy[J]. J Phys Chem B, 1998, 102(21): 4064-4074.
- [6] APPELL J, PORTE G, KHATORY A, et al. Static and dynamic properties of a network of wormlike surfactant micelles[J]. J Phys B: At Mol Phys, 1992, 2(5): 195-217.
- [7] GRANER R, CATES M E. Stress relaxation in living polymers:

- Results from a Poisson renewal model[J]. *J Chem Phys*, 1992, 96(6): 4758-4767.
- [8] MESSENGER R, OTT A, CHATENAY D, *et al.* Are giant micelles living polymers?[J]. *Phys Rev Lett*, 1988, 60(14): 1410-1413.
- [9] REHAGE H, HOFFMANN H. Viscoelastic surfactant solutions: Model systems for rheological research[J]. *Mol Phys*, 1991, 74(5): 933-973.
- [10] EZRAHI S, TUVAL E, ASERIN A. Properties, main applications and perspectives of worm micelles[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2006, 128(2): 77-102.
- [11] HU R Z, TANG S F, MPELWA M, *et al.* Research progress of viscoelastic surfactants for enhanced oil recovery[J]. *Energy Explor Exploit*, 2021, 39(4): 1324-1348.
- [12] SHABAN S M, KANG J, KIM D H. Surfactants: Recent advances and their applications[J]. *Composites Communications*, 2020, 22: 100537-100549.
- [13] CHU Z, DREISS C A, FENG Y Y. Smart wormlike micelles[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(17): 7174-7203.
- [14] ZHANG Y M (张永民), GUO Z R (郭赞如), FENG Y J (冯玉军), *et al.* Smart wormlike micellar systems[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2011, 23(10): 2012-2020.
- [15] ZHANG Y M, FENG Y J, WANG J Y, *et al.* CO₂-switchable wormlike micelles[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(43): 4902-4904.
- [16] ZHANG Y M, FENG Y J, WANG Y J, *et al.* CO₂-switchable viscoelastic fluids based on a pseudogemini surfactant[J]. *Langmuir*, 2013, 29(13): 4187-4192.
- [17] SU X, CUNNINGHAM M F, JESSOP P G. Switchable viscosity triggered by CO₂ using smart worm-like micelles[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(26): 2655-2657.
- [18] CHU Z L, FENG Y J. pH-switchable wormlike micelles[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(47): 9028-9030.
- [19] QIU L W, SHEN Y D, WANG C. pH- and KCl-induced formation of worm-like micelle viscoelastic fluids based on a simple tertiary amine surfactant[J]. *J Pet Sci Eng*, 2018, 162: 158-165.
- [20] LIN Y Y, HAN X, HUANG J B, *et al.* A facile route to design pH-responsive viscoelastic wormlike micelles: Smart use of hydrotropes[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 330(2): 449-455.
- [21] ZHANG J Y, XU Q Q, WANG F, *et al.* pH and redox dual-stimulated wormlike micelles based on cystamine and conventional anionic surfactant[J]. *Langmuir*, 2019, 35(47): 15242-15248.
- [22] ZHANG Y M, CHEN Z Q, ZHAO Y. Viscoelastic micellar solution formed by a Se-based ionic liquid surfactant and its response to redox changes[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(27): 14734-14744.
- [23] ZHANG D M, ZHANG M M, CHEN C H, *et al.* Responsive wormlike micelles from oleoyl sarcosine triggered by pH and temperature[J]. *J Mol Liq*, 2023, 385(1): 122342-122351.
- [24] CHU Z L, FENG Y J. pH-tunable wormlike micelles based on an ultra-long-chain "pseudo" gemini surfactant[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(23): 4614-4620.
- [25] ZHAO C, XIE D H, SONG B L, *et al.* Worm-like micelles constructed by "pseudo" tetrameric surfactants containing azobenzene groups[J]. *J Mol Liq*, 2020, 316(10): 113847-113853.
- [26] 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]. *J Phys Chem*, 1989, 93(12): 4894-4898.
- [27] BUTLER C S, KING J P, GILES L W, *et al.* Design and synthesis of an azobenzene-betaine surfactant for photo-rheological fluids[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 594(15): 669-680.
- [28] SONG B L, HU Y F, ZHAO J X. A single-component photo-responsive fluid based on a gemini surfactant with an azobenzene spacer[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 333(2): 820-822.
- [29] KUMAR R, RAGHAVAN S R. Photogelling fluids based on light-activated growth of zwitterionic wormlike micelles[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(4): 797-803.
- [30] TU Y, YE Z C, LIAN C, *et al.* UV-responsive behavior of multistate and multiscale self-assemblies constructed by gemini surfactant 12-3-12•2Br⁻ and *trans*-O-methoxy-cinnamate[J]. *Langmuir*, 2018, 34(43): 12990-12999.
- [31] LI H Y, LIN Z G, CHEN Z, *et al.* Wormlike micellar solutions formed by an anionic surfactant and a cationic surfactant with two head groups[J]. *Colloids Surf A*, 2020, 20(5): 978-984.
- [32] OH H, KETNER A M, HEYMANN R, *et al.* A simple route to fluids with photo-switchable viscosities based on a reversible transition between vesicles and wormlike micelles[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(20): 5025-5033.
- [33] EASTOE J, DOMINGUEZ M S, WYATT P, *et al.* Properties of a stilbene-containing gemini photosurfactant: Light-triggered changes in surface tension and aggregation[J]. *Langmuir*, 2002, 18(21): 7837-7844.
- [34] EASTOE J, DOMINGUEZ M S, WYATT P, *et al.* UV causes dramatic changes in aggregation with mixtures of photoactive and inert surfactants[J]. *Langmuir*, 2004, 20(15): 6120-6126.
- [35] REIFARTH M, BEKIR M, BAPOLISI A M, *et al.* A dual pH- and light-responsive spiropyran-based surfactant: Investigations on its switching behavior and remote control over emulsion stability[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(21): 5806-5013.
- [36] KETNER A M, KUMAR R, DAVIES T S, *et al.* A simple class of photorheological fluids: Surfactant solutions with viscosity tunable by light[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(6): 1553-1559.
- [37] SHI H F, WANG Y, FANG B, *et al.* Light-responsive threadlike micelles as drag reducing fluids with enhanced heat-transfer capabilities[J]. *Langmuir*, 2011, 27(10): 5806-5813.
- [38] KUMAR R, KETNER A M, RAGHAVAN S R. Nonaqueous photorheological fluids based on light-responsive reverse wormlike micelles[J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 5405-5411.
- [39] SUN K, KUMAR R, FALVEY D E, *et al.* Photogelling colloidal dispersions based on light-activated assembly of nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(20): 7135-7141.
- [40] LAIDLER K J. The development of the arrhenius equation[J]. *J Chem Educ*, 1984, 61(6): 494-498.
- [41] DREISS C A. Wormlike micelles: Where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(8): 956-970.
- [42] YAN Q F (严群芳). Properties and applications of nonionic surfactants[J]. *Guizhou Chemical Industry (贵州化工)*, 2005, 30(5): 4-7, 22.
- [43] PATEL A, RAY D, PARESH P, *et al.* Unveiling the microstructures of micelles from polyoxyethylene alkyl ether-based multi-responsive nonionic amphiphile[J]. *Colloids Surf A*, 2011, 630(5): 127531-127541.
- [44] KALUR G C, FROUNFELKER B D, CIPRIANO B H, *et al.* Viscosity increase with temperature in cationic surfactant solutions due to the growth of wormlike micelles[J]. *Langmuir*, 2005, 21(24): 10998-11004.
- [45] CHU Z L, FENG Y J. Thermo-switchable surfactant gel[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(25): 7191-7193.
- [46] ZHANG Y M, ZHOU D P, RAN H Y, *et al.* Rheology behaviors of C₂₂-tailed carboxylbetaine in high-salinity solution[J]. *J Dispersion Sci Technol*, 2015, 37(4): 496-503.
- [47] WANG J, FENG Y J, AGRAWAL N R, *et al.* Wormlike micelles versus water-soluble polymers as rheology-modifiers: Similarities and differences[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(36): 24458-24466.
- [48] KUMAR R, KALIUR G C, ZISERMAN L, *et al.* Wormlike micelles

- of a C₂₂-tailed zwitterionic betaine surfactant: From viscoelastic solutions to elastic gels[J]. *Langmuir*, 2007, 23(26): 12849-12856.
- [49] WANG P X, KANG W L, YANG H B, *et al.* The *N*-allyl substituted effect on wormlike micelles and salt tolerance of a C₂₂-tailed cationic surfactant[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(40): 7425-7432.
- [50] HAN Y X, FENG Y J, SUN H Q, *et al.* Wormlike micelles formed by sodium erucate in the presence of a tetraalkylammonium hydrotrope [J]. *J Phys Chem B*, 2011, 115(21): 6893-6902.
- [51] FENG Y J, HAN Y X. Effect of counterion size on wormlike micelles formed by a C₂₂-tailed anionic surfactant[J]. *J Mol Liq*, 2016, 218: 508-514.
- [52] YIN Q, TIAN Q, DOUTCH J, *et al.* An insight into the thermo-thickening behavior of wormlike micellar solutions based on ultra-long-chain surfactants[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24(18): 11112-11123.
- [53] YUSOF N S, ASHOKKUMAR M. Ultrasonic transformation of micelle structures: Effect of frequency and power[J]. *Ultrason Sonochem*, 2015, 24: 8-12.
- [54] DOU J K, YANG R Q, DU K, *et al.* A general method to greatly enhance ultrasound-responsiveness for common polymeric assemblies [J]. *Polym Chem*, 2020, 11(19): 3296-3304.
- [55] WANG J G, JIANG L, HUANG W Y, *et al.* Ultrasonic responsive nanostructures prepared by self-assembly of polymeric single-chain nanoparticles[J]. *Mater Res Innovations*, 2021, 26(3): 182-188.
- [56] PLETNEVA V A, MOLCHANOV V S, PHILIPPOVA O E. Viscoelasticity of smart fluids based on wormlike surfactant micelles and oppositely charged magnetic particles[J]. *Langmuir*, 2015, 31(1): 110-119.
- [57] DOROSTI A H, GHATEEA M, NOROUZI M. Preparation and characterization of water-based magnetorheological fluid using wormlike surfactant micelles[J]. *J Magn Magn Mater*, 2020, 498: 166193-1166199.
- [58] LIU Q, LYU D M, ZHANG J H, *et al.* Triple-responsive wormlike micelles based on cationic surfactant and sodium *trans-O*-methoxycinnamic acid[J]. *J Mol Liq*, 2021, 324: 114680-114690.
- [59] JORA M Z, SABADINI E, RAGHAVAN S R. Light-triggered rheological changes in a system of cationic wormlike micelles formulated with a photoacid generator[J]. *Langmuir*, 2020, 36(45): 13408-13414.
- [60] HU Z Q (胡宗强), LU S (卢烁), DONG J F (董金凤), *et al.* Effect of microscopic interactions on the evolution of structures in peptide self-assembly process: A molecular dynamics study[J]. *Scientia Sinica Chimica (中国科学化学)*, 2023, 53(7): 1265-1274.
- [61] LIU J J (刘加杰), DONG Z L (董正亮), MA W J (马雯静). Synthesis and evaluation of a novel temperature responsive wormlike micellar plugging agent[J]. *Chin J Synth Chem (合成化学)*, 2023, 31(2): 85-92.
- [62] DU D J (杜代军), FANG Z Z (方泽洲), ZHANG Y Y (章洋阳), *et al.* Preparation and properties of responsive channeling prevention system for tight oil reservoir CO₂ flooding[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(5): 1135-1142.
- [63] LUO M L, SI X D, LI M Z, *et al.* Experimental study on the drag reduction performance of clear fracturing fluid using wormlike surfactant micelles and magnetic nanoparticles under a magnetic field[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 885-891.
- [64] CAI S S, VIJAYAN K, CHENG D, *et al.* Micelles of different morphologies-Advantages of worm-like filomicelles of PEO-PCL in paclitaxel delivery[J]. *Pharm Res*, 2007, 24(11): 2099-2110.
- [65] MITCHELL D E, LOVETT J R, ARMES S P, *et al.* Combining biomimetic block copolymer worms with an ice-inhibiting polymer for the solvent-free cryopreservation of red blood cells[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(8): 2801-2804.

(上接第 1196 页)

- [59] REN J X, YANG G C, DENG X C, *et al.* A tryptamine-based DOPO derivative as a flame retardant for epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 218: 110595.
- [60] MA R (马睿), REN B (任彬), CHEN Y Q (陈禹全), *et al.* Synthesis of vanillin-derived phosphorus-containing Schiff base flame retardant and EP application[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 52(3): 267-272.
- [61] ZHANG C (张晨), LI X T (李笑甜), DING M H (丁明惠), *et al.* Preparation and properties of PhN-DOPO modified epoxy resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(11): 2522-2530.
- [62] DU Y G, SHI G H, WANG J M, *et al.* Influences of POSS-E-GO content on mechanical properties of bio-based epoxy/DOPO-POSS nanocomposites[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Eng Ed*, 2022, 37(4): 765-772.
- [63] QI Y Z (祁钰昭), XU S J (许松江), HOU Z M (侯泽明), *et al.* Synthesis of phosphaphenanthrene derivative and flame retardancy and thermal degradation behavior of epoxy resin composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2023, 39(5): 50-58.
- [64] WANG J J (王俊杰). Synthesis of multi-element synergistic and environmentally friendly flame retardants and its application in epoxy resin[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology (武汉大学), 2022.
- [65] SUN Y L, WANG Z Q, WU D Q, *et al.* A phosphorus-containing flame retardant with thermal feature suitable for polyamide 6 and its filaments with enhanced anti-dripping performance[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 200: 109936.
- [66] HUA Y F, SUN J, JIANG S L, *et al.* Synthesis of a DOPO derivative to improve the fire safety and mechanical performance of epoxy resin[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2023, 308(5): 2200565.
- [67] WU T, YANG F H, TAO J, *et al.* Design of P-decorated POSS towards flame-retardant, mechanically-strong, tough and transparent epoxy resins[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 64: 864-876.
- [68] PENG C H, CHEN T, ZENG B R. Anderson-type polyoxometalate-based hybrid with high flame retardant efficiency for the preparation of multifunctional epoxy resin nanocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 186: 107780.
- [69] WANG R Z (王荣珍), TONG Z Y (童周禹), ZHANG Y (张月), *et al.* Progress on transition metal compounds in the flame retardance of polymer[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2022, 50(2): 42-46.
- [70] KONG Q H (孔庆红), HUANG S (黄帅), CHAI H Y (柴惠钰), *et al.* Flame retardancy of DOPO modified by zinc phytate coated with schiff base in epoxy resin[J]. *Fire Science and Technology (消防科学与技术)*, 2023, 42(9): 1280-1286.