

# 纳米TiO<sub>2</sub>颗粒制备刺激 - 响应性Pickering泡沫

朱 玥<sup>\*#</sup>, 强鸣皋

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月5日; 录用日期: 2023年11月1日; 发布日期: 2023年11月8日

## 摘 要

本文探究了无机纳米TiO<sub>2</sub>颗粒和表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)共同作用形成稳定的Pickering泡沫以及泡沫获得刺激 - 响应性的可能性。结果表明: 原始的TiO<sub>2</sub>颗粒表面活性较差, 不能获得Pickering泡沫。和CTAB混合之后, 被原位疏水化, 在CTAB浓度为0.06 mM时, 就能形成稳定的Pickering泡沫。随着CTAB浓度的增加, 泡沫体积越来越多, 稳泡性能也有所提高。向稳定的泡沫体系中, 加入等摩尔的阴离子型表面活性剂SDS, 振荡摇晃之后, 泡沫消失; 再向其中加入和初始浓度相同的游离CTAB, 震荡后又能形成稳定的泡沫, 如此可以进行5次循环, 得到刺激 - 响应性Pickering泡沫, 而重新稳定的泡沫体积与初始泡沫的体积基本相同。

## 关键词

纳米TiO<sub>2</sub>颗粒, Pickering泡沫, 表面活性, 刺激 - 响应性, 触发机制

# Stimuli-Responsive Pickering Foams Stabilized by the TiO<sub>2</sub> Nanoparticles

Yue Zhu<sup>\*#</sup>, Minggao Qiang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 5<sup>th</sup>, 2023; accepted: Nov. 1<sup>st</sup>, 2023; published: Nov. 8<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

This paper explores the possibility of Pickering foams stabilized by inorganic TiO<sub>2</sub> nanoparticles together with surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and stimuli-responsive foams

<sup>\*</sup>第一作者。

<sup>#</sup>通讯作者。

are obtained by certain trigger mechanisms. The results show that  $\text{TiO}_2$  nanoparticles have less surface activity so they cannot stabilize Pickering foams alone. After mixing with CTAB, the system undergoes *in-situ* hydrophobization. A stable Pickering foam can be formed at a CTAB concentration of 0.06 mM. With the increasing CTAB concentration, the foam volume increases, and the foam stability improves. Upon adding an equal amount of anionic surfactant SDS to the stable foam system and agitating it, the foam disappears. However, when the same concentration of free CTAB is added to the system and agitated, a stable foam is formed again. This cycle can be repeated five times, resulting in a stimulus-responsive Pickering foam. The volume of the re-stabilized foam is similar to the initial foam volume.

## Keywords

$\text{TiO}_2$  Nanoparticles, Pickering Foams, Surface Activity, Stimuli-Responsive, Trigger Mechanism

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

泡沫是一种由气体与液体分散而成的分散系统, 气体是以微小的气泡的方式分散在液相中, 液相是一种连续相[1]。想要形成泡沫还需要加入发泡剂。常见的发泡剂是表面活性剂。胶体颗粒也能吸附在气/液界面从而稳定泡沫[2], 形成热力学超稳定体系, 这种由胶体颗粒稳定的泡沫称为 Pickering 泡沫。

在实际的生活应用中, 例如在燃料能源生产、泡沫浮选等领域, 经常会有要求泡沫保持暂时稳定的情况, 但是在使用过后需要能迅速的消泡[3]。这就衍生了一种新型的泡沫: 即开关性或刺激 - 响应性泡沫。在某种程度上可以把它们当作智能体系, 具有一定的响应性, 因此在当今社会中受到越来越多的关注, 发展也越来越迅速。通过开关性表面活性剂, 可以制得相应的开关性泡沫, 触发机制包括目前已经报道的开关或触发机制有多种, 包括电化学开关[4] [5]、光开关[6] [7]、pH 开关[8] [9]、温度开关[10]和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  [11] [12] [13]开关等。

此外, 人们还制得了各种刺激 - 响应性聚合物, 如 pH/温度双响应的聚合物[14]、光/温度双响应的聚合物[15], 它们也可以用于制备开关性泡沫。无论是开关性表面活性剂, 还是开关性聚合物, 用它们制得的开关性乳液和泡沫都是热力学不稳定体系, 并且需要较高的浓度(>cmc)。另一方面, 人们已经设计制备出多种刺激 - 响应性双亲颗粒, 已报道的触发机制有 pH、温度、光照、 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 、磁场、离子强度、pH - 温度、光照 - 温度、磁场 - 温度以及  $\text{CO}_2$  - pH 等[16] [17] [18], 然而这些胶体颗粒多为功能高分子颗粒, 其合成、制备过程一般较为复杂。

尽管这些颗粒具有单一或双重响应性, 但它们几乎都是功能性聚合物或是无机/有机杂化物, 其合成过程较为复杂和困难。如果能够寻找到更为简单和方便的途径(例如避免复杂的合成)来获得开关性或刺激 - 响应性表面活性颗粒, 则在理论和应用上都具有重要的意义。

本文将研究纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒与阳离子表面活性剂 CTAB 之间的相互作用, 通过发泡性能和稳泡性能等数据表征  $\text{TiO}_2$  颗粒稳定的 Pickering 泡沫。并寻找合适的触发机制, 使得泡沫能够在“开”和“关”之间相互转化, 探索制备刺激 - 响应性 Pickering 泡沫的可行性以及相关的作用机理。

## 2. 实验

### 2.1. 实验材料和仪器

纳米 TiO<sub>2</sub> (99%): 北京德科岛金科技有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%): 国药集团化学试剂有限公司; 十二烷基硫酸钠(SDS, 99%): 美国 Sigma; 乙醇(95%): 上海振兴化工一厂。

超声波处理器: FS-250, 上海生析超声仪器有限公司; 生物显微镜: TL1530, 上海缔伦光学仪器有限公司; 分析天平: FA2004, 上海津平天平仪器厂; 蔡司场发射扫描电镜: Gemini SEM 300, Zeta 电位仪: NanoBrook 90Plus Zeta, 美国布鲁克海文仪器公司; 接触角仪: JGW-360B, 承德市成慧试验机有限公司; 红外压片机: FW-4, 天津光学仪器厂; 超声清洗机: JP4820700, 深圳市洁盟清洗设备有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱: DHG-914385-111 型, 上海圣科仪器设备有限公司。

### 2.2. 实验方法

#### 2.2.1. SEM 扫描电镜测定纳米颗粒

提前一天将适量纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末样溶解在乙醇里面, 然后在超声波清洗机中进行超声分散大约 9 min, 滴在准备好的硅片上, 滴两次, 待乙醇挥发之后, 将滴过样品的硅片粘在样品台上, 第二天通过蔡司场发射扫描电镜(Gemini SEM 300)拍摄图像。

#### 2.2.2. Pickering 泡沫的制备

配制不同浓度的表面活性剂溶液, 取 10 ml 至 50 ml 的具塞量筒中, 上下振荡 20 次手摇发泡, 按时拍摄并记录表面活性剂单独发泡情况。

取一系列高 6.5 cm、直径 2.5 cm 的柱形瓶, 将提前计算并称量好的 0.5% TiO<sub>2</sub> 颗粒倒入, 用滴管加入 10 ml 纯水或表面活性剂, 然后用物理超声波破碎仪将纳米颗粒分散 1 min。将分散好的分散液在室温 (20°C~25°C) 下用移液管转移到 50 ml 容量的具塞量筒中, 盖紧塞子, 用手摇发泡式的方法上下震荡 20 次。待所有分散液均震荡完毕后, 立即用手机或照相机拍下外观照片并记录泡沫体积, 然后分别记录 30 min、1 h、2 h、6 h、12 h、24 h、48 h 时的外观照片以及泡沫体积。

#### 2.2.3. 显微照片的拍摄

把 10 cm<sup>3</sup> 的分散液倒入柱形瓶中, 手摇震荡 20 次, 用滴管吸取一滴泡沫中部气泡, 滴在载玻片上, 并准备一滴管的纯水准备稀释。调整光学显微镜进行观察, 目镜选择 5 倍, 光源选择下光源, 调节焦距至图像清晰可见, 在显微镜连接的电脑上及时捕获图片并保存。

#### 2.2.4. Zeta 电位的测定

将 0.5% 的纳米 TiO<sub>2</sub> 分散于 10 mL CTAB 或纯水中, 静置 12 h 后用 NanoBrook 90Plus Zeta 电位仪测定 Zeta 电位。注意, 测量电位时, 要先用去离子水清洗样品池和电极至少 3 遍, 然后再用待测液润洗样品池和电极 3 遍, 最后再加入约样品池 2/3 的待测液, 把电极插入样品池, 要保证电极能全部浸入在溶液中。将样品池放入电位仪中进行测定。

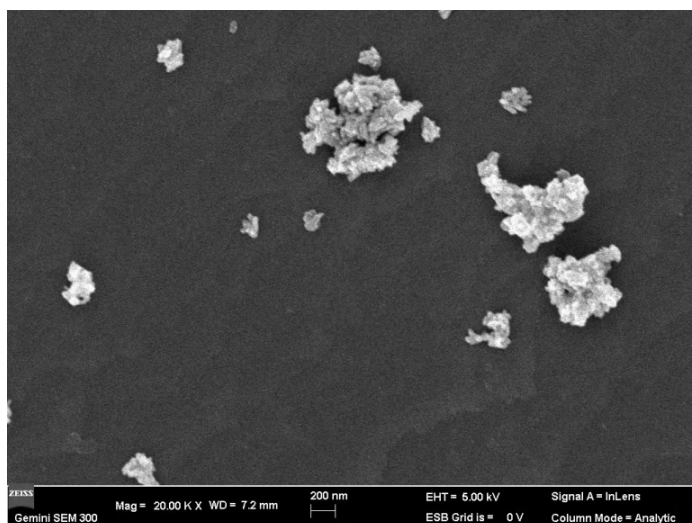
#### 2.2.5. 接触角的测定

配制好 10 个不同浓度的 CTAB 溶液, 用压片机将纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末压成薄片, 用微量进样器每次吸取 10 μL CTAB 溶液滴于纳米 TiO<sub>2</sub> 薄片上, 用 JGW-360B 接触角测定仪测定接触角, 并记录数据。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的形貌

纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的直径约为 30~50 nm, 且有一定的聚集性, 图 1 为其扫描电镜图(SEM)。



**Figure 1.** SEM image of powdered TiO<sub>2</sub> nanoparticles  
**图 1.** 纳米 TiO<sub>2</sub> 的扫描电镜图

### 3.2. TiO<sub>2</sub> 颗粒/CTAB 制备 Pickering 泡沫

#### 3.2.1. TiO<sub>2</sub> 颗粒单独制备泡沫

将 0.5% 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒分散在水中, 作发泡实验后发现瞬间泡沫体积几乎为零, 分散液呈现浑浊状, 如图 2 所示。通过照片可以观察无论如何增加浓度, 单独的纳米 TiO<sub>2</sub> 都不能发泡, 表明单独的 TiO<sub>2</sub> 颗粒没有表面活性, 不能吸附在气-液界面上。

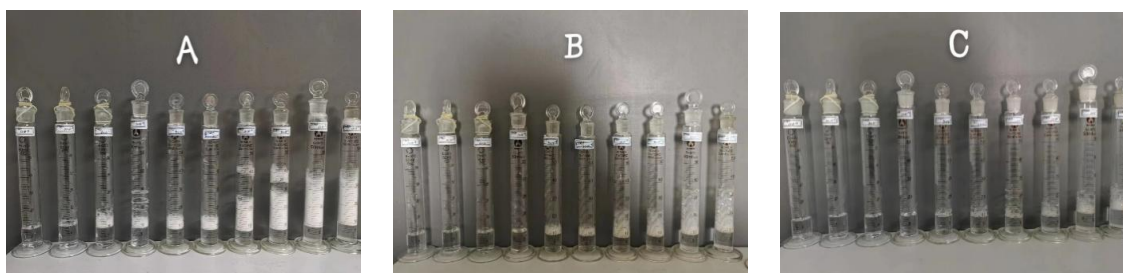


**Figure 2.** Digital photographs of aqueous foams stabilized by TiO<sub>2</sub> nanoparticles alone at different concentrations, taken immediately (A) and 24 h later (B) TiO<sub>2</sub> nanoparticles concentrations from left to right are 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 2%

**图 2.** 纳米 TiO<sub>2</sub> 单独发泡的外观照片。(A) 震荡后立即拍照; (B) 震荡后 24 h 拍照; 纳米 TiO<sub>2</sub> 浓度(从左到右) 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 2%

#### 3.2.2. CTAB 单独制备泡沫

对于 CTAB 单独制备泡沫的体系, 通过观察发现当 CTAB 的浓度  $< 6 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 泡沫产生的量非常少, 甚至在前两个浓度时, 几乎没有泡沫产生。但当浓度  $> 6 \times 10^{-4}$  mol/L, 即接近 cmc 时, 溶液具备一定的发泡能力, 且随着浓度的增加, 泡沫体积越来越多。但体系的稳泡能力比较差, 泡沫在 2 h 后变得较为稀疏, 24 小时后几乎全部消失, 如图 3 所示。

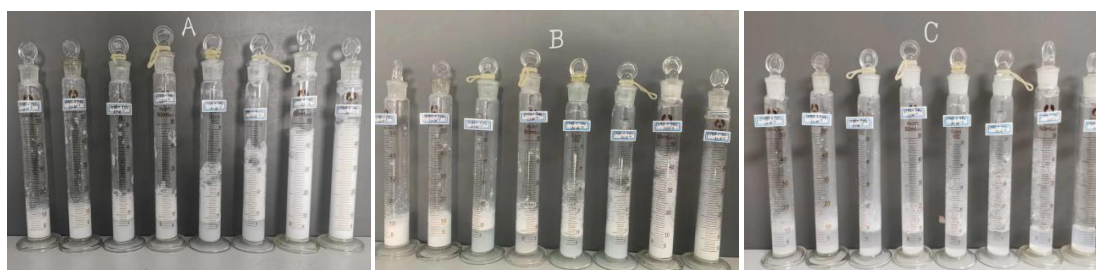


**Figure 3.** Digital photographs of aqueous foams stabilized by CTAB alone at different concentration, taken immediately (A), 2 h later (B) and 24 h later (C). CTAB concentration from left to right:  $1 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $6 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-3}$  and  $1 \times 10^{-2}$  mol/L

**图 3.** CTAB 单独发泡体系的外观照片。(A) 震荡后立即拍照; (B) 震荡后 2h 拍照; (C) 震荡后 24 h 拍照。CTAB 浓度(从左到右)  $1 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $6 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  mol/L

### 3.2.3. $\text{TiO}_2$ 颗粒/CTAB 共同稳定 Pickering 泡沫

从图 4(A)可以看出, 当 0.5%  $\text{TiO}_2$  颗粒分散在不同浓度的 CTAB 水溶液后, 当 CTAB 的浓度较低时 ( $6 \times 10^{-5}$  mol/L), 就可以产生较为丰富的泡沫, 且随着 CTAB 浓度的增加, 泡沫的体积呈显著增加的趋势。12 小时之后, 稳泡性能依旧较好, 如图 4(B)所示, 48 h 后泡沫基本完全消失(图 4(C))。



**Figure 4.** Digital photographs of aqueous foams stabilized by 0.5 wt.%  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in combination with CTAB at different concentrations, taken immediately after shaking (A), 12 h later (B) and 24 h later (C). CTAB concentrations from left to right:  $1 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $6 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-3}$  and  $1 \times 10^{-2}$  mol/L

**图 4.** 0.5%  $\text{TiO}_2$  颗粒和不同浓度的阳离子表面活性剂 CTAB 共同稳定的 Pickering 泡沫, (A) 震荡后立即拍照; (B) 震荡后 12 h 拍照; (C) 震荡后 48 h 拍照。表面活性剂 CTAB 的浓度(从左到右)为:  $1 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $6 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  mol/L

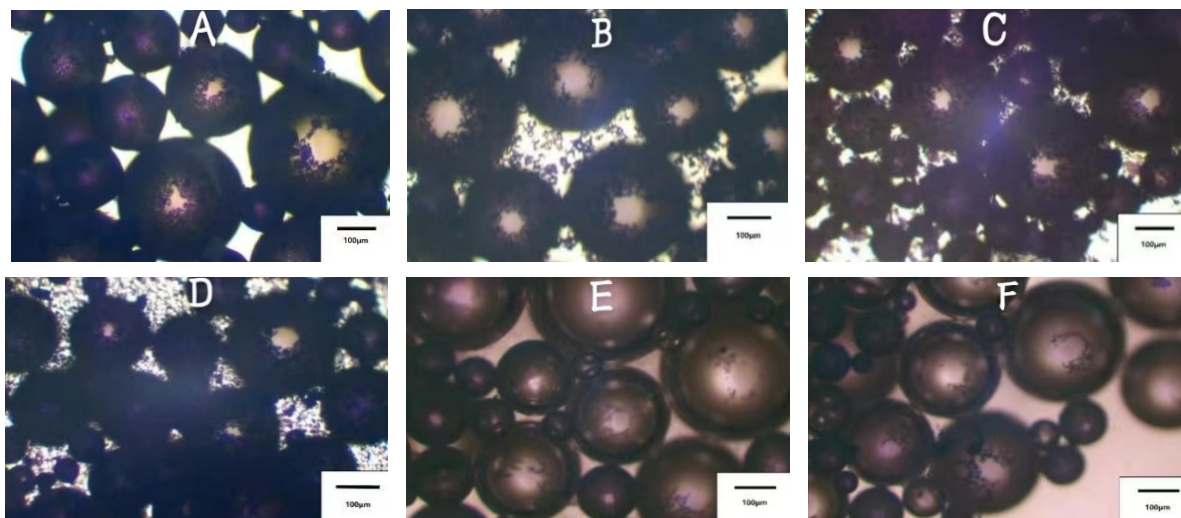
单独的  $\text{TiO}_2$  颗粒不能发泡, 相同浓度的 CTAB, 混合体系中产生的泡沫比单独 CTAB 制备的泡沫更多而且更加稳定。这些结果表明,  $\text{TiO}_2$  颗粒/CTAB 体系良好的发泡性和稳泡性源自于纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒与表面活性剂 CTAB 之间的相互作用,  $\text{TiO}_2$  颗粒在 CTAB 的作用下具有了表面活性, 从而能够吸附在气-液上稳定 Pickering 泡沫。

如图 5 是 0.5%  $\text{TiO}_2$  颗粒和表面活性剂 CTAB 混合体系所产生泡沫的显微照片。从图中可以看到, 气泡的平均大小随表面活性剂浓度的增加而减小。比如  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 时最大的气泡直径达到 350  $\mu\text{m}$ , 而  $3 \times 10^{-3}$  mol/L 时最大的气泡直径下降到 250  $\mu\text{m}$ 。

### 3.3. Pickering 泡沫的刺激 - 响应性

选取一个发泡体系(0.5%  $\text{TiO}_2$  +  $3 \times 10^{-4}$  mol/L CTAB)震荡 20 次后得到丰富的泡沫, 泡沫体积约 30  $\text{cm}^3$ , 如图 6(A)所示。随后, 在加入 SDS 水溶液(所加入的 SDS 与体系中的 CTAB 摩尔数相等), 充分震荡后, 泡沫几乎完全消失, 如图 6(B)所示。再向其中加入 0.1 g( $\text{cm}^3$ )浓度为  $3 \times 10^{-2}$  mol/L 的 CTAB 水溶液, 震荡后泡沫重新产生, 且泡沫体积和首次发泡所得泡沫体积差不多, 如图 6(C)所示。如此反复进行

五个循环。每次在“开”的状态下, 得到的泡沫体积基本相同。由此可见我们获得了从图 6(A)-(J)的刺  
激 - 响应性 Pickering 泡沫。



**Figure 5.** Micrographs of the bubbles in foams of 0.5%  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in CTAB solutions at different concentration taken immediately after shaking. CTAB concentrations from (A) to (F):  $1 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-3}$  and  $1 \times 10^{-2}$  mol/L

**图 5.** 0.5%  $\text{TiO}_2$  颗粒和表面活性剂共同稳定的泡沫的显微照片, 震荡后立即拍摄。表面活性剂浓度分别是:  $1 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  mol/L



**Figure 6.** Cycling between defoaming and foaming of a dispersion of 0.5 %  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in  $3 \times 10^{-4}$  mol/L CTAB aqueous solution by adding equal moles of SDS and  $3 \times 10^{-4}$  mol/L free CTAB (0.1g solution in  $3 \times 10^{-2}$  mol/L) alternatively. The photographs were taken 10 min after shaking

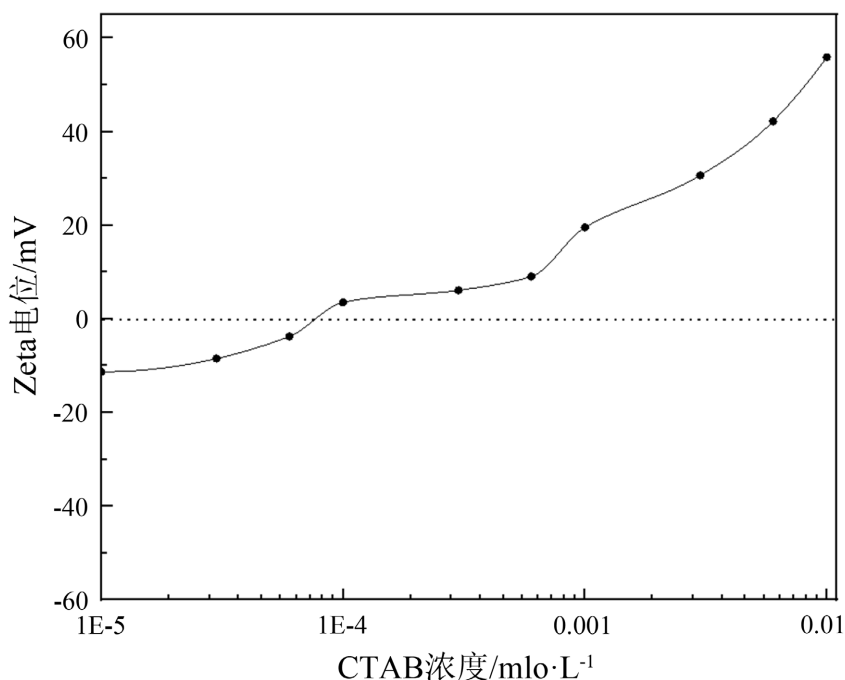
**图 6.** 含 0.5% 纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒和  $3 \times 10^{-4}$  mol/L CTAB 的水分散液通过依次加入等摩尔数的 SDS 和游离 CTAB 进行消  
泡 - 发泡循环, 震荡后 10 min 拍摄

在加入和体系中 CTAB 等量的 SDS, 并且充分震荡后, 发现具塞量筒中泡沫几乎完全消失。这一情

况充分表明了阴离子表面活性剂 SDS 的存在会阻碍阳离子表面活性剂 CTAB 与纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的相互作用, 使得纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒不再能被原位疏水化, 表面活性消失, 而由于 SDS 和 CTAB 自身同时产生了强相互作用, 生成离子对(阴离子/阳离子复合物), 也不能稳定泡沫, 所以泡沫消失。再加入游离的 CTAB, 使体系中 CTAB 的浓度和初始保持相同, 震荡之后, 泡沫又会重新生成, 体积也会和初始时基本相同。Pickering 泡沫的开关实验一共进行了 5 次, 这种消泡 - 发泡循环还能够继续做下去, 其中每次发泡时泡沫体积基本相同, 但随着体系中积累的阴离子表面活性剂 SDS 越来越多, 消泡时的效率也会随之而下降。当实验到第四次和第五次时发现, 消泡不能完全进行, 会有少许泡沫残留。

### 3.4. 作用机理分析

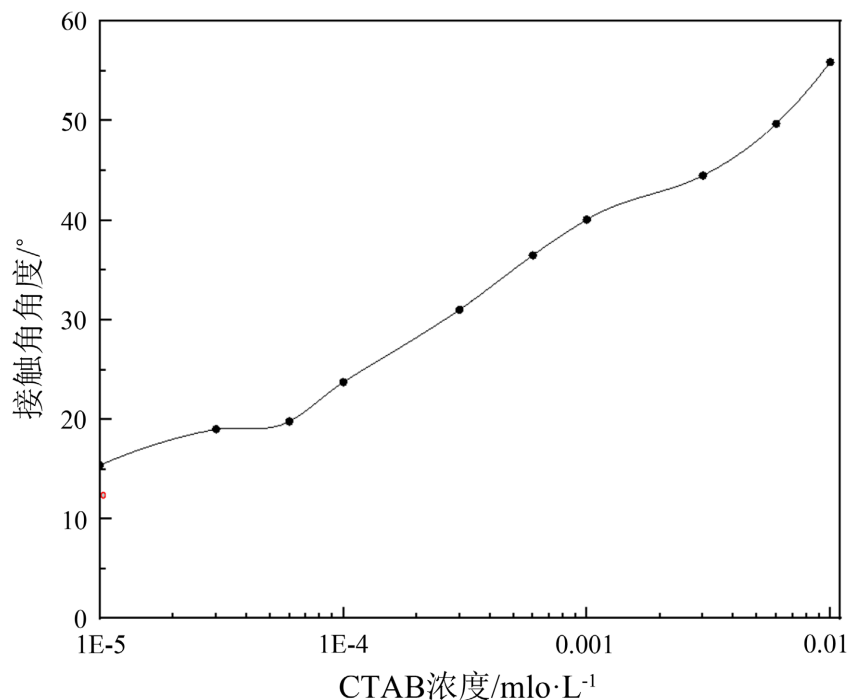
经测定 TiO<sub>2</sub> 颗粒在纯水中的 Zeta 电位 = -23.2 mV, 表明其在水中带负电, CTAB 是带正电的阳离子表面活性剂, 当颗粒与阳离子表面活性剂混合时, CTAB 能够吸附于颗粒表面, 颗粒表面的负电荷不断被中和, 当 CTAB 的浓度增加时, Zeta 电位越来越大, 由负变零再变为正, 如图 7 所示。TiO<sub>2</sub> 颗粒表面越来越多的负电荷被中和, 更多的纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面改性, 泡沫体系也变得更加稳定。



**Figure 7.** Zeta potentials of 0.1% TiO<sub>2</sub> nanoparticles dispersed in aqueous CTAB solutions as a function of initial CTAB concentration

**图 7.** 含 0.1% 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒分散在不同浓度 CTAB 水溶液中, Zeta 电位值随 CTAB 初始浓度的变化

图 8 是 CTAB 水溶液在 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面的接触角随 CTAB 浓度的变化。每个接触角是至少三个不同位置上测定的平均值。测得纯水在颗粒表面的接触角为 12.48°, 表明 TiO<sub>2</sub> 颗粒比较亲水。从图 8 可见, 随着 CTAB 浓度的增加, 接触角缓缓增加, 最终达到一个最大值(55.89°)。这些数据表明, 阳离子表面活性剂 CTAB 通过静电作用, 吸附到颗粒表面, 形成单分子层。吸附方式为带正电荷的头基朝向颗粒表面, 中和负电荷; 尾基(烷基链)朝向空气。随着 CTAB 浓度不断增加, 吸附在颗粒表面的 CTAB 分子越来越多, 疏水性越来越强, 所以接触角越来越大。这种相互作用使纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面的亲水性减弱, 疏水性增加, 成为表面活性颗粒, 因此能够吸附到空气/水界面, 稳定 Pickering 泡沫。



**Figure 8.** Contact angle of CTAB aqueous solutions on TiO<sub>2</sub> film in air as function of initial CTAB concentration  
**图 8.** CTAB 溶液在 TiO<sub>2</sub> 薄膜上的接触角随溶液中 CTAB 初始浓度的变化

#### 4. 结论

(1) 无机纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒能够和微量(小于 1/10 cmc)的常规阳离子表面活性剂例如 CTAB 相互作用, 稳定 Pickering 泡沫。

(2) 在纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒和微量阳离子表面活性剂稳定的 Pickering 泡沫中加入与阳离子表面活性剂等摩尔量的阴离子表面活性剂, 例如 SDS。这样即可导致体系消泡, 再次加入相同浓度的游离阳离子表面活性剂, 震荡后泡沫又产生并保持稳定。Pickering 泡沫因此可以在稳定 - 不稳定之间循环变化, 即“开”与“关”的循环呈现, 得到刺激 - 响应性 Pickering 泡沫。

(3) 原始的纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面活性较低, 不能吸附在气 - 液界面。其在水溶液中带负电, 阳离子表面活性剂如 CTAB 通过静电作用, 亲水基吸附在颗粒表面, 疏水基朝向空气, 使得颗粒被原位疏水化, 变为表面活性颗粒, 从而吸附在气 - 液界面, 形成稳定的 Pickering 泡沫。

#### 参考文献

- [1] 刘志刚, 耿佃桥. 表面活性剂浓度对泡沫堆积高度的影响及参数分析[J]. 化学研究, 2017, 28(5): 606-611.
- [2] Aveyard, R., Binks, B.P. and Clint, J.H. (2003) Emulsions Stabilised Solely by Colloidal Particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, **100-102**, 503-546. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
- [3] Schrade, A., Landfester, K. and Ziener, U. (2013) Pickering-Type Stabilized Nanoparticles by Heterophase Polymerization. *Chemical Society Reviews*, **42**, 6823-6839. <https://doi.org/10.1039/c3cs60100e>
- [4] Datwani, S.S., Truskett, V.N., Rosslee, C.A., *et al.* (2003) Redox-Dependent Surface Tension and Surface Phase Transitions of a Ferrocenyl Surfactant: Equilibrium and Dynamic Analyses with Fluorescence Images. *Langmuir*, **19**, 8292-8301. <https://doi.org/10.1021/la020813w>
- [5] Schmittl, M., Lal, M., Graf, K., *et al.* (2005) N,N'-Dimethyl-2,3-Dialkylpyrazinium Salts as Redox-Switchable Surfactants Redox, Spectral, EPR and Surfactant Properties. *Chemical Communications*, 5650-5652. <https://doi.org/10.1039/b511923e>



- 
- [6] Li, L., Rosenthal, M., Zhang, H., *et al.* (2012) Light-Switchable Vesicles from Liquid-Crystalline Homopolymer-Surfactant Complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 11616-11619. <https://doi.org/10.1002/anie.201205660>
- [7] Chevallier, E., Monteux, C., Lequeux, F., *et al.* (2012) Photofoams: Remote Control of Foam Destabilization by Exposure to Light Using an Azobenzene Surfactant. *Langmuir*, **28**, 2308-2312. <https://doi.org/10.1021/la204200z>
- [8] Balasuriya, T.S. and Dagastine, R.R. (2012) Interaction Forces between Bubbles in the Presence of Novel Responsive Peptide Surfactants. *Langmuir*, **28**, 17230-17237. <https://doi.org/10.1021/la304351a>
- [9] Sui, W.W., Hu, H.W., Lin, Y.L., *et al.* (2021) Mussel-Inspired Ph-Responsive Copper Foam with Switchable Wettability for Bidirectional Oil-Water Separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **630**, Article 127603. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127603>
- [10] Da, C., Jian, G.Q., Alzobaidi, S., *et al.* (2018) Design of CO<sub>2</sub>-in-Water Foam Stabilized with Switchable Amine Surfactants at High Temperature in High-Salinity Brine and Effect of Oil. *Energy and Fuels*, **32**, 12259-12267. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02959>
- [11] Poole, H., Jessop, P.G. and Stubenrauch, C. (2022) Foaming and Defoaming Properties of CO<sub>2</sub>-Switchable Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, **25**, 467-475. <https://doi.org/10.1002/jsde.12597>
- [12] Benedix, R.R., Botsch, S. and Preisig, N., *et al.* (2023) Influence of a CO<sub>2</sub>-Switchable Additive on the Surface and Foaming Properties of a Cationic Non-Switchable Surfactant. *Soft Matter*, **19**, 2941-2948. <https://doi.org/10.1039/D3SM00273J>
- [13] Sun, S.Q., Zhang, X.Q., Feng, S.X. *et al.* (2019) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Switchable Aqueous Foam Stabilized by SDS/C12A Surfactants: Experimental and Molecular Simulation Studies. *Chemical Engineering Science*, **209**, Article 115218. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115218>
- [14] Dumortier, G., Grossiord, J., Agnely, F., *et al.* (2006) A Review of Poloxamer 407 Pharmaceutical and Pharmacological Characteristics. *Pharmaceutical Research*, **23**, 2709-2728. <https://doi.org/10.1007/s11095-006-9104-4>
- [15] Salonen, A., Langevin, D. and Perrin, P. (2010) Light and Temperature Bi-Responsive Emulsion Foams. *Soft Matter*, **6**, 5308-5311. <https://doi.org/10.1039/c0sm00705f>
- [16] Tang, J.T., Quinlan, P.J. and Tam, K.C. (2014) Stimuli-Responsive Pickering Emulsions: Recent Advances and Potential Applications. *Soft Matter*, **11**, 3512-3529. <https://doi.org/10.1039/C5SM00247H>
- [17] Xie, D., Jiang, Y.L., Song, B.L., Yang, X.Y., *et al.* (2022) Switchable Pickering Foams Stabilized by Mesoporous Nanosilica Hydrophobized *In Situ* with a Gemini Surfactant. *Journal of Molecular Liquids*, **359**, Article 119313. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119313>
- [18] Chen, X.Y., Da, C., Hatchell, D.C., *et al.* (2023) Ultra-Stable CO<sub>2</sub>-in-Water Foam by Generating Switchable Janus Nanoparticles *In-Situ*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **630**, 828-843. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.102>