[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201412012

www.whxb.pku.edu.cn

疏水链长对聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯界面扩张流变性质的影响

李明^{1,2} 曹冲¹ 熊可洁¹ 杜凤沛^{1,*}(¹ 中国农业大学理学院应用化学系, 北京 100193; ² 黑龙江省农业科学院农药应用研究中心, 哈尔滨 150086)

摘要: 利用悬挂滴方法研究了系列聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯(TweenX)在正癸烷-水界面的扩张流变性质。实验结果表明, 疏水烷基链长较短的 Tween20 分子在界面上吸附量较大, 分子排列更紧密, Tween40 和 Tween60 具有大致相同的“有效截面积”, 导致饱和吸附时界面张力(γ_{cmc})比较接近。TweenX 浓度大于临界胶束浓度(cmc)时, 由于 Tween20 分子排列的更加紧密, 模量和弹性大于 Tween40 和 Tween60。当 TweenX 的疏水烷基链长达到一定长度时, TweenX 的界面膜性质受疏水链长的影响减弱, Tween40 和 Tween60 的扩张参数相差不大。

关键词: 聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯; 疏水链长; 界面; 扩张模量; 相角

中图分类号: O647

Effect of Hydrophobic Chain Length on the Interfacial Dilational Rheological Properties of Polyoxyethylene Sorbitan Fatty Acid Ester

LI Ming^{1,2} CAO Chong¹ XIONG Ke-Jie¹ DU Feng-Pei^{1,*}(¹ Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agriculture University, Beijing 100193, P. R. China;² Research Center of Pesticide Application, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, P. R. China)

Abstract: The dilational rheological properties of a series of polyoxyethylene sorbitan fatty acid surfactants (TweenX) at the decane/water interface have been investigated using the drop shape analysis method. The experiment results showed that larger quantities of the Tween20 molecules with shorter hydrophobic chain lengths were adsorbed at the interface because they could arrange more closely. Tween40 and Tween60 molecules had similar “actual cross-sectional areas”, which meant that their interfacial tensions were also similar at the critical micelle concentration (γ_{cmc}). Furthermore, when the bulk concentration exceeded the critical micelle concentration (cmc), the modulus and elasticity of Tween20 were larger than those of Tween40 and Tween60. When the hydrophobic alkyl chain of TweenX reached a certain length, the interfacial film properties of TweenX affected by the hydrophobic chain length decreased, which led to similar dilational parameters.

Key Words: Polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester; Hydrophobic chain length; Interface; Dilational modulus; Phase angle

1 引言

表面活性剂分子在流体界面上的吸附特性是众多应用技术领域的理论基础。近年来, 随着理论模型和实验工作的不断发展, 表面活性剂界面扩张流变性质的研究逐渐成为了流体界面性质研究的

重要手段。¹⁻⁴ 通过扩张流变性质的研究, 可以获得界面上分子的排列方式、分子间相互作用和界面聚集等信息, 这在理论和实践上均具有重要的意义。⁵⁻¹⁰

聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯(TweenX, X为 Tween 的名称代号)是一类重要的多元醇非离子表

Received: September 16, 2014; Revised: December 1, 2014; Published on Web: December 1, 2014.

*Corresponding author. Email: dufp@cau.edu.cn; Tel: +86-10-62732507.

The project was supported by the Special Fund for Agroscientific Research in the Public Interest of China (201103024).

国家公益性行业(农业)科研专项(201103024)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

面活性剂, 在多行业中广泛用作乳化剂、增溶剂和润湿剂等. TweenX 分子是以脂肪酸烷基长链作为疏水基团, 以聚氧乙烯单元长链作为亲水基团, 根据脂肪酸部分的不同, TweenX 具有不同的型号. 目前有关 TweenX 扩张流变性质的研究主要集中在某个型号的 TweenX 与其它表面活性物质混合吸附膜特性, 如 Girardet 等¹¹研究了 Tween20 与 β -酪蛋白混合膜在油水界面吸附特性; Ruiz-Henestrosa 等¹²研究了 Tween20 与大豆球蛋白混合吸附膜和发泡特性; RodriguezNino 等^{13,14}研究了牛血清白蛋白(BSA)与 Tween20 在乙醇水溶液和蔗糖水溶液表面的吸附膜性质等.

本文利用悬挂滴方法研究了系列 TweenX 在正癸烷/水界面的扩张流变性质, 考察了疏水烷基链长对 TweenX 界面扩张流变性质的影响, 旨在为该系列表面活性剂的实际应用提供理论基础.

2 理论基础^{15,16}

当界面面积发生周期性压缩和扩张时, 界面张力也随之发生周期性变化, 扩张模量(ε)定义为界面张力(γ)变化与相对界面面积(A)变化的比值, 即:

$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d\ln A} \quad (1)$$

对于纯弹性界面, 界面张力的周期性变化与界面面积的周期性变化是一致的; 但对于粘弹性界面, 界面张力的周期性变化与界面面积的周期性变化之间存在一定的相位差(θ), 称为扩张模量的相角. 扩张模量可写为复数形式:

$$\varepsilon = \varepsilon_d + i\omega\eta_d \quad (2)$$

其中, ε_d 为扩张弹性, 也称为储存模量, 反映粘弹性界面的弹性部分的贡献; $\omega\eta_d$ 为扩张粘性模量, 也称为损耗模量, 反映粘弹性界面的粘性部分的贡献; η_d 为扩张粘度; ω 为界面面积正弦变化的频率.

通过实验测得扩张模量的绝对值和相角可以分别按式(3)和式(4)计算出扩张弹性 ε_d 和粘度 η_d :

$$\varepsilon_d = |\varepsilon| \cos \theta \quad (3)$$

$$\eta_d = \frac{|\varepsilon|}{\omega} \sin \theta \quad (4)$$

3 实验部分

3.1 实验样品及试剂

系列 TweenX 购自 Sigma Aldrich 公司(德国), 纯度 $\geq 90\%$. 分子结构见图 1. 相关物理化学性质¹⁷列于

图 1 TweenX 的结构

Fig.1 Structures of TweenX

Tween20: R=—COC₁₁H₂₃; Tween40: R=—COC₁₅H₃₁;

Tween60: R=—COC₁₇H₃₅

表 1. 从表 1 可以看出, 系列 TweenX 具有相同的氧乙烯数, 随着疏水烷基链长的增加, TweenX 的亲油亲水平衡(HLB)值逐渐减小, 说明烷基链越长, 整个 TweenX 分子更加亲油. 正癸烷(decane), 分析纯, 亦购自 Sigma Aldrich 公司. 水为二次蒸馏去离子水.

3.2 实验仪器及方法

采用德国 Data Physics 公司生产的 OCA20 视频光学接触角测量系统的扩展功能 ODG20 界面粘弹测量仪测量. 实验开始时, 在正癸烷相中新注射一个体积为 6 μL 的表面活性剂水溶液液滴, 10 s 后, 开始对液滴施加频率为 0.1 Hz 的正弦面积形变扰动, 摄像机实时拍摄记录液滴面积的瞬间变化, 通过软件 SCA20 分析处理得到整个吸附过程的动态界面张力和动态扩张参数, 直到界面张力达到完全平衡为止, 之后在工作频率为 0.005–0.2 Hz 进行变频扩张粘弹性测量, 如图 2 所示. 整个实验温度控制在 $(30.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, 扩张形变率($\Delta A/A$)为 10%. 正癸烷为油相, 水相为不同浓度的 TweenX 溶液.

4 结果与讨论

4.1 TweenX 的稳态界面张力

图 3 为系列 TweenX 的稳态界面张力. 从图 3 可以看出, 随着疏水烷基链长的增加, TweenX 界面张力(γ)开始明显降低时的浓度逐渐减小. Tween20 在 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 γ 开始明显降低; Tween40 在 $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 γ 开始明显降低; Tween60 在 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 γ 即开始明显降低. 这使 TweenX 产生的临界胶束浓度(cmc)逐渐减小, 表明 TweenX 的疏水烷基链

表 1 TweenX 的物理化学性质

Table 1 Physical chemistry properties of TweenX

Abbreviation	Fatty acid	$n_1(\text{C})^a$	$n_2(\text{EO})^b$	Average molecular weight	HLB ^c ¹⁷
Tween20	lauric acid	12	20	1226	16.7
Tween40	palmitic acid	16	20	1287	15.6
Tween60	stearic acid	18	20	1312	14.9

^a carbon numbers of fatty acid chain; ^b average numbers of ethylene oxide (EO) block; ^c HLB: hydrophilic lipophile balance

图2 TweenX界面扩张流变性质测量
Fig.2 Measurement of interfacial dilational rheological properties of TweenX

图3 TweenX的稳态界面张力(γ)
Fig.3 Equilibrium interfacial tension (γ) for TweenX

长越长,在体相中形成胶束的能力越强。

需要指出的是,随着体相浓度的增加,Tween20和Tween40稳态界面张力曲线上出现两个明显的拐点,一般来说,这意味着表面活性剂在界面上吸附饱和之前形成了胶束前聚集体。¹⁸随着疏水烷基链长的增加,TweenX界面张力曲线上低浓度拐点所对应的浓度逐渐减小,形成胶束前聚集体所对应的浓度范围减小。

从图3可以获得一些界面活性参数,分子截面积($A_{\min}$)可以通过下面Gibbs方程(5)和公式(6)计算得到

$$\Gamma_{\max} = \frac{-1}{(2.303nRT)} \frac{d\gamma}{d(\lg C)} \quad (5)$$

$$A_{\min} = \frac{10^{18}}{N\Gamma_{\max}} \quad (6)$$

式中 R 为理想气体常数, T 为绝对温度, n 取1, N 为阿伏伽德罗常数, $d\gamma/d(\lg C)$ 为稳态界面张力曲线两个拐点之间或一个拐点之前界面张力值线性拟合的斜率。 $A_{\min}$ 计算结果、临界胶束浓度(cmc)和饱和吸

附时界面张力(γ_{cmc})列于表2。

从表2可以更明确的看出,随着疏水烷基链长的增加,TweenX的cmc逐渐减小。此外,吸附饱和时,Tween20的 γ_{cmc} 明显小于Tween40和Tween60,这与Tween20的 $A_{\min}$ 小于Tween40和Tween60的结果是一致的。说明Tween20分子在界面上吸附量较大,分子排列更紧密。

值得注意的是,Tween60的 $A_{\min}$ 大于Tween40的,说明Tween60的吸附量较少,但 γ_{cmc} 却与Tween40比较接近,分别为13.93和13.73 mN·m⁻¹。Cao等¹⁹认为界面张力的降低取决于吸附在界面上表面活性剂分子的“有效截面积”,“有效截面积”越大,界面张力越低。TweenX与一般的表面活性剂相比具有较大的分子量和比较复杂的支链结构,当分子量足够大时,TweenX分子自身的缠绕结构可能使吸附在界面上表面活性剂分子的“有效截面积”受疏水烷基链长的影响减弱,Tween60和Tween40的“有效截面积”大致相同,因此,虽然Tween60界面吸附量较少,却与Tween40具有比较接近的 γ_{cmc} 。

4.2 TweenX的动态界面张力及动态扩张性质

图4为浓度 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系列TweenX的动态界面张力和动态扩张性质。从图4(a)可以看出,随着疏水烷基链长的增加,TweenX分子的疏水作用增强,向界面扩散吸附的趋势增大。实验时间内,Tween20界面张力降低的拐点不明显,在10000 s之后达到吸附平衡;Tween40在约1200 s时界面张力开始明显降低,大约6000 s时达到平衡;Tween60在约120 s时界面张力即开始明显降低,大约3000 s时即达到平衡。

从图4(b, c)可以看出,Tween40和Tween60的动态界面扩张模量和扩张弹性随时间变化的转折点与图4(a)界面张力曲线上的转折点并不一致,扩张模量和扩张弹性随着界面的老化,阶梯增大至达到平衡。从图4(d)还可以看出,扩张粘性随时间的变化不大,且粘性均小于5 mN·m⁻¹,说明此时界面以弹

表2 TweenX的cmc, γ_{cmc} 和 $A_{\min}$
Table 2 cmc, γ_{cmc} , and $A_{\min}$ of TweenX

Abbreviation	cmc/(mol·L ⁻¹)	γ_{cmc} /(mN·m ⁻¹)	$A_{\min}$ /nm ²
Tween20	3.7×10^{-5}	7.94	1.11
Tween40	2.4×10^{-5}	13.73	1.82
Tween60	1.8×10^{-5}	13.93	2.54

cmc: the critical micelle concentration; γ_{cmc} : interfacial tension at the critical micelle concentration; $A_{\min}$: the minimum area per molecule at the decane-water interface

图4 TweenX的动态界面张力和动态扩张流度性质

Fig.4 Dynamic interfacial tension and dilational rheological properties for TweenX

(a) interfacial tension, (b) modulus, (c) elasticity, (d) viscosity

性部分为主, 粘性较小。一般认为, 扩张性质比界面张力更能反映界面膜的状态.²⁰ 出现这种现象的原因可能是, 当体相浓度达到一定时, 先吸附的 Tween40 和 Tween60 分子形成了粘性较小的“弹性界面膜”, 阻碍了后续 Tween40 和 Tween60 分子的吸附, 造成界面上出现剧烈的重排和取向等过程。

4.3 工作频率对 TweenX 界面扩张性质影响

扩张流变实验的工作频率是影响扩张参数的重要因素。扩张频率对不同浓度 TweenX 扩张模量及相角影响的变化趋势相似, 为简便起见, 仅以

Tween60 为例进行讨论。图 5 为扩张频率对不同浓度 Tween60 扩张模量及相角影响。扩张频率对不同浓度 Tween20 和 Tween40 的扩张模量及相角影响见 Supporting Information。从图 5 可以看出, 随着频率增大, 扩张模量逐渐增大, 相角逐渐减小。这是因为, 频率较低时, Tween60 分子有足够的时间通过扩散交换等弛豫过程来消除由界面形变所产生的界面张力梯度, 扩张模量较小, 随着实验频率的逐渐增大, 界面面积变化加快, 界面张力梯度来不及消除, 扩张模量就较大。因此, 扩张模量随着频率的增

图5 Tween60的界面扩张模量(a)和相角(b)随工作频率的变化

Fig.5 Interface dilational modulus (a) and phase angle (b) as a function of frequency for Tween60

大而增大. 另一方面, 随着频率的增大, 弛豫过程对模量的贡献减小导致了相角减小.

扩张粘弹参数随频率的变化规律反映了界面膜的特性. 当界面扩张实验的频率(0.2 Hz)远远小于弛豫过程的特征频率时, 扩张模量对频率的双对数曲线几乎是线性关系. 不同弛豫过程曲线的斜率范围不同, 如扩散弛豫过程(符合 Lucassen-Tempel 模型)的斜率小于 0.5, 界面上存在特殊结构时, 弛豫过程极限斜率为 1. 斜率越小, 则界面膜的弹性部分所占的比例越大.²¹

图 6 为不同浓度 TweenX 的 $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线的斜率, 从图 6 可以看出, 在低浓度时, $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线斜率随着 TweenX 浓度的增加逐渐减小, Tween40 和 Tween60 形成了最低值平台; 当浓度大于 cmc 时, $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线斜率明显增大. 需要指出的是, 这种非离子表面活性剂 $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线斜率随浓度增大先减小后增大的现象与一般的离子型表面活性剂有着明显的不同. 一般而言, 离子型表面活性剂 $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线斜率均随着浓度的增加而单调增大.²² 说明界面膜的弹性部分所占的比例在逐渐减小, 体相与界面间的扩散交换作用在逐渐增强. 而在本研究中, 非离子型表面活性剂界面膜弹性部分所占的比例在低浓度时却在逐渐增强, 当体相浓度大于 cmc 时, 体相与界面间的扩散交换作用才逐渐增强. 出现这种现象的原因是非离子表面活性剂亲水部分的氧乙烯链明显大于离子型表面活性剂的亲水部分, 导致其在界面与体相之间扩散交换的特征时间较长, 同时, 吸附在界面上的非离子表面活性剂分子之间的相互作用也更强. 因此, 在 cmc 之前, TweenX 浓度的增加主要增加了界面上的表面

活性剂分子浓度, 使界面吸附膜分子排列更紧密, 膜的弹性增强, $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线斜率出现最低值或最低值平台. 当体相浓度大于 cmc 时, 界面附近的胶束与界面之间的交换明显加快, 粘性部分对模量的贡献增大, $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线斜率才明显增大.

从图 6 还可以看出, TweenX 经过最低值平台或最低值时, $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线的斜率接近 0, 此时, 扩张模量几乎不随着扩张频率的变化而变化, 说明此时界面由较慢的弛豫过程控制, 其特征频率远远小于实验频率. 从图 5(b)中也可以看出, 相角的实验结果与斜率的实验结果是一致的, 对应双对数曲线斜率最小值平台或最小值时的浓度, 相角接近 0° , 此时界面膜粘性部分所占比例非常小, 界面接近纯弹性膜. Tween40 和 Tween60 经过 $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线斜率最低值平台时的浓度明显小于 Tween20 达到最低值时的浓度, 这是由于 Tween40 和 Tween60 的疏水烷基链长较长, 分子更加疏水, 在界面上吸附的更加牢固, 此外 Tween40 和 Tween60 的 cmc 也较小, 在较低浓度便可形成胶束增加界面粘性, 因此 Tween40 和 Tween60 在较低浓度便可形成接近纯弹性界面膜.

4.4 浓度对 TweenX 界面扩张性质影响

界面扩张模量的产生是由于界面和界面附近存在的微观弛豫过程. 因此, 界面扩张参数可以反映出界面分子之间的相互作用和界面吸附层结构的信息.²³ 低分子量表面活性剂主要存在分子在界面与体相之间的扩散交换和分子在界面层中的构象变化两种弛豫过程.²⁴ 而对于较大分子量表面活性剂而言, 扩散交换的特征时间较长, 因此界面与体相之间的扩散交换可忽略不计, 但是必须要考虑到界面上不同区域之间的分子交换.²⁵ 表面活性剂体相浓度的增加对界面扩张模量有两方面的影响: 一方面增大了界面上表面活性剂分子的浓度, 导致界面分子间更强的相互作用, 界面膜的扩张模量增大; 另一方面也增大了从体相向新生成界面通过扩散补充表面活性剂分子的能力, 这有利于重新恢复平衡, 会降低界面模量. 上述这两种因素的共同作用导致扩张模量随浓度的增加通过一个极大值.²⁶

我们在液液界面的扩张流变实验中发现, 即使干净的癸烷/水界面也会有较小的模量和相角. 从动态扩张性质, 即图 4 中也可以看出, 在短时间时, TweenX 在界面上的吸附量较低, 不能形成界面膜, 但模量和相角却并不为零. 江龙等²⁷认为这是界面上存在着一种由色散力相吸引引起的对界面压敏感

图 6 TweenX 浓度对 $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线斜率的影响

Fig.6 Influence of TweenX concentrations on slope of $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ curves

图7 TweenX界面扩张流变性质随浓度的变化

Fig.7 Interfacial dilational rheological properties as a function of concentration for TweenX

(a) modulus, (b) phase angle, (c) elasticity, (d) viscosity

的“界面缔合物”,在液-液界面上,即使没有表面活性剂存在,也会有界面张力的下降或界面压的升高。

工作频率为0.1 Hz时,TweenX的界面扩张模量、相角、弹性和粘性随浓度的变化趋势如图7所示。从图7可以看出,当TweenX浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附在界面上的表面活性剂非常少,TweenX与“界面缔合物”混合吸附在界面上。随着TweenX浓度的增加,表面活性剂界面膜逐渐形成,“界面缔合物”逐渐消失,由于TweenX的分子量较大,其在界面与体相之间的分子扩散交换特征时间较长,体相浓度增加主要增加了界面上表面活性剂分子浓度,这增强了界面上表面活性剂分子之间的相互作用。因此,在低于cmc时,随着浓度的增加,模量和弹性逐渐增大,而相角和粘性变化的趋势为逐渐降低至最低值或达到最低值平台。当TweenX浓度大于cmc时,随着浓度的增加,界面附近的胶束与界面之间的扩散交换逐渐增强,相角逐渐增大,如前面所讨论的,扩张模量经过极大值。

需要指出的是,TweenX在cmc之前,相角达到的最低值或最低值平台接近 0° ,此时的粘性也几乎为零,说明界面膜以弹性为主,与上文所述 $\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 曲线斜率的结果是一致的。此外,前文所述图4

中,当Tween40和Tween60浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,扩张弹模量和弹性曲线与界面张力曲线转折点的不一致性也说明,当形成弹性较强界面膜时,Tween40和Tween60浓度的继续增大,导致了分子在界面上出现较复杂的重排和取向等过程。

从图7还可以看出,TweenX浓度小于cmc时,Tween40和Tween60分子具有较长疏水烷基链,可能是烷基碳链的缠绕折叠使分子间存在较强的相互作用,导致Tween40和Tween60扩张模量和扩张弹性大于Tween20,相角和粘性小于Tween20; TweenX浓度大于cmc时,疏水烷基链长较短的Tween20分子在界面上饱和吸附时,排列的更加紧密,导致模量和弹性大于Tween40和Tween60,相角和粘性小于Tween40和Tween60。有趣的是,Tween40和Tween60的扩张参数相差不大,这可能是当TweenX的疏水烷基链长达到一定长度时,TweenX的界面膜性质受疏水链长的影响减弱,界面膜粘弹性性质可能是由亲水部分控制。

5 结 论

研究了疏水烷基链长不同的系列聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯Tween20、Tween40和Tween60在

癸烷-水界面的扩张流变性质. 研究发现, TweenX 界面饱和吸附时, 疏水烷基链长较短的 Tween20 分子在界面上吸附量较大, 分子排列更紧密. 当 TweenX 分子量足够大时, 分子自身的缠绕结构可能使吸附在界面上表面活性剂分子的“有效截面积”受疏水烷基链长的影响减弱, 使 Tween60 和 Tween40 的“有效截面积”大致相同, Tween40 与 Tween60 的 γ_{cmc} 比较接近. TweenX 浓度小于 cmc 时, 形成了近纯弹性的界面膜, 疏水烷基链较长的 Tween40 和 Tween60 分子的缠绕折叠使分子间存在较强的相互作用, 导致 Tween40 和 Tween60 扩张模量和扩张弹性大于 Tween20. 当 TweenX 浓度大于 cmc, Tween20 分子在界面上饱和吸附时, 排列的更加紧密, 模量和弹性大于 Tween40 和 Tween60. 当 TweenX 的疏水烷基链长达到一定长度时, TweenX 的界面膜性质受疏水链长的影响减弱, 导致 Tween40 和 Tween60 的扩张参数相差不大.

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- Zholkovskij, E. K.; Kovalchuk, V. I.; Fainerman, V. B.; Loglio, G.; Kragel, J.; Miller, R.; Zholob, S. A.; Dukhin, S. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *224*, 47. doi: 10.1006/jcis.1999.6669
- Noskov, B. A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, *15*, 229. doi: 10.1016/j.cocis.2010.01.006
- Kovalchuk, V. I.; Makievski, A. V.; Kragel, J.; Pandolfini, P.; Loglio, G.; Liggieri, L.; Ravera, F.; Miller, R. *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, *261*, 115. doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.12.051
- Benjamins, J.; Lyklema, J.; Lucassen-Reynders, E. H. *Langmuir* **2006**, *22*, 6181. doi: 10.1021/la060441h
- Wang, Y. Y.; Zhang, L.; Sun, T. L.; Fang, H. B.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, *19*, 297. [王宜阳, 张路, 孙涛垒, 方洪波, 赵滩, 俞稼镛. 物理化学学报, **2003**, *19*, 297.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20030403
- Romoscianu, A. I.; Mezzenga, R. *Langmuir* **2005**, *21*, 9689. doi: 10.1021/la051241t
- El-Sadek, R. I.; Roushdy, M.; Magda, J. J. *Langmuir* **2007**, *23*, 7907. doi: 10.1021/la700864k
- Huang, Y. P.; Zhang, L.; Luo, L.; Zhang, L.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 12. [黄玉萍, 张磊, 罗澜, 张路, 赵滩, 俞稼镛. 物理化学学报, **2007**, *23*, 12.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20070103
- Zhang, L.; Wang, X. C.; Gong, Q. T.; Luo, L.; Zhang, L.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 1881. [张磊, 王晓春, 宫清涛, 罗澜, 张路, 赵滩, 俞稼镛. 物理化学学报, **2007**, *23*, 1881.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20071210
- Zhu, Y. Y.; Xu, G. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 191. [朱艳艳, 徐桂英. 物理化学学报, **2009**, *25*, 191.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20090135
- Girardet, J. M.; Humbert, G.; Creusot, N.; Chardot, V.; Campagna, S.; Courthaudon, J. L.; Gaillard, J. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243*, 515. doi: 10.1006/jcis.2001.7893
- Ruiz-Henestrosa, V. P.; Sanchez, C. C.; RodriguezPatino, J. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2876. doi: 10.1021/ie071518f
- RodriguezNino, M. R.; Wilde, P. J.; Clark, D. C.; Husband, F. A.; RodriguezPatino, J. M. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3010. doi: 10.1021/jf9701143
- RodriguezNino, M. R.; Wilde, P. J.; Clark, D. C.; Husband, F. A.; RodriguezPatino, J. M. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3016. doi: 10.1021/jf970115v
- Lucassen, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *85*, 52. doi: 10.1016/0021-9797(82)90234-X
- Lucassen, J. *Colloids and Surfaces* **1992**, *65*, 139. doi: 10.1016/0166-6622(92)80269-8
- Liu, C.; Li, J. H.; Liu, B.; Sun, L. Y. *The Surfactant Application Manual*, 3rd ed.; Chemical Industry Press: Beijing, 2004; pp 39–46. [刘程, 李江华, 刘博, 孙丽燕. 表面活性剂应用手册, 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 39–46.]
- Sakai, T.; Kaneko, Y.; Tsujii, K. *Langmuir* **2006**, *22*, 2039. doi: 10.1021/la052640r
- Cao, Y.; Zhao, R. H.; Zhang, L.; Xu, Z. C.; Jin, Z. Q.; Luo, L.; Zhang, L.; Zhao, S. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 2175. doi: 10.1021/ef201982s
- Huang, Y. P.; Zhang, L.; Zhang, L.; Luo, L.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5640. doi: 10.1021/jp070997t
- Prins, A.; Bos, M. A.; Boerboom, F. J. G.; van Kalsbeek, H. K. A. I. *Proteins at Liquid Interfaces*; Möbius, D., Miller, R., Eds.; Elsevier Science B. V.: Amsterdam, 1998; pp 341–384.
- Luo, L.; Wang, D. X.; Zhang, L.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *J. Dis. Sci. Technol.* **2007**, *28*, 263. doi: 10.1080/01932690601059594
- Liggieri, L.; Miller, R. *Curr. Opin. Colloid in Interface Sci.* **2010**, *15*, 256. doi: 10.1016/j.cocis.2010.02.003
- Kopperud, H. B. M.; Hansen, F. K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5635.
- Noskov, B. A.; Akentiev, A. V.; Bilibin, A. Y.; Zorin, I. M.; Miller, R. *Adv. Colloid Interface* **2003**, *104*, 245. doi: 10.1016/S0001-8686(03)00045-9
- Zhan, Q.; Zhou, Z. H.; Dong, L. F.; Wang, H. Z.; Cai, H. Y.; Zhang, F.; Zhang, L.; Zhang, L.; Zhao, S. *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *455*, 97. doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.04.031
- Zhu, H.; Tang, J. A.; Li, J. R.; Li, X. C.; Jiang, L.; Zhao, F. *Chinese Science Bulletin* **2002**, *584*. [朱红, 唐季安, 李津如, 李兴长, 江龙, 赵丰. 科学通报, **2002**, *584*.]

疏水链长对聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯界面扩张流变性 质的影响

李 明^{1,2} 曹 冲¹ 熊可洁¹ 杜凤沛^{1,*}

(¹ 中国农业大学理学院应用化学系, 北京 100193; ² 黑龙江省农业科学院农药应用研究中心, 哈尔滨 150086)

Effect of Hydrophobic Chain Length on the Interfacial Dilational Rheological Properties of Polyoxyethylene Sorbitan Fatty Acid Ester

LI Ming^{1,2} CAO Chong¹ XIONG Ke-Jie¹ DU Feng-Pei^{1,*}

(¹Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agriculture University, Beijing 100193, P. R. China; ²Research Center of Pesticide Application, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, P. R. China)

*Corresponding author. Email: dufp@cau.edu.cn; Tel: +86-10-62732507.

图 S1 Tween20 的界面扩张模量(a)和相角(b)随工作频率的变化
Fig.S1 Interface dilational modulus (a) and phase angle (b) as a function of frequency for Tween20

图 S2 Tween40 的界面扩张模量(a)和相角(b)随工作频率的变化
Fig.S2 Interface dilational modulus (a) and phase angle (b) as a function of frequency for Tween40