

香兰素基非离子表面活性剂的动态表面张力与气/液界面吸附行为

翟功勋^{1,2}, 丁凤美^{1,2}, 邢志奇¹, 周翔^{1,2}

(1. 东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620)

摘要:通过最大气泡压力法测定香兰素基聚氧乙烯醚 (VAEO) 的动态表面张力, 利用 Word - Tordai 方程研究其在气/液界面的吸附行为。结果表明, 质量浓度低于临界胶束浓度 (cmc) 时, VAEO 在吸附前期为扩散控制吸附, 在吸附后期为混合动力控制吸附; 质量浓度大于 cmc 时, 为混合动力控制吸附, 胶束不影响吸附行为。VAEO₁₀ 和 VAEO₂₀ 的扩散系数 D 的数量级为 $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, 比文献报道的壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEO₉) 低一个数量级。

关键词:香兰素基聚氧乙烯醚; 动态表面张力; 气/液界面吸附; 吸附机理

中图分类号: TQ423.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 1803 (2018) 06 - 0303 - 05

DOI: 10.13218/j.cnki.csdc.2018.06.001

Dynamic surface tension and adsorption behavior of vanillin - based nonionic surfactants at gas - liquid interface

ZHAI Gong - xun^{1,2}, DING Feng - mei^{1,2}, XING Zhi - qi¹, ZHOU Xiang^{1,2}

(1. Institute of Chemical and Biological Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Ecological Textile Key Laboratory of the Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The dynamic surface tension of vanillin - based polyoxyethylene ethers (VAEO) was measured by the maximum bubble pressure method. The adsorption mechanism of surfactants at gas - liquid interface was studied by using Word - Tordai equation. The results show that when the mass concentration of VAEO is below critical micelle concentration (cmc), the adsorption of VAEO obeys the mechanisms of diffusion controlled adsorption and mixed diffusion - kinetic controlled adsorption, respectively, at the early stage and the later stage of adsorption. When the mass concentration is above cmc, the adsorption mechanism is mixed diffusion - kinetic controlled adsorption, where the micelles do not affect the adsorption behavior. The magnitude of diffusion coefficients of VAEO₁₀ and VAEO₂₀ are $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, which are lower than the NPEO₉'s reported in literature.

Key words: vanillin - based polyoxyethylene ether; dynamic surface tension; gas - liquid interfacial adsorption; adsorption mechanism

表面活性剂是一种能够在界面吸附, 降低界面张力的物质^[1]。在界面快速形成过程中, 如纺织品、纸和其他基质的快速润湿, 液体的发泡, 用静态 (平衡) 表面张力不能全面表征表面活性剂快速降低界面张力的能力, 而动态表面张力能更好地表征表面活性剂在上述过程中所起的作用。1946 年 Word 和 Tordai 研究阴离子表面活性剂的界面吸附行为, 提出了描述气/液界面吸附量随吸附时间变化的 Word - Tordai 方程^[2]; 随着各种

检测手段的开发应用, 20 世纪 90 年代起, 关于表面活性剂的动态表面张力及其在气/液界面吸附行为又引起该领域研究者的关注^[3-6]。Eastoe 和 Dalton^[7] 通过研究双子型非离子表面活性剂在空气 - 水界面的吸附机理, 验证了 Word 和 Tordai 提出的扩散控制吸附和混合动力控制吸附模型适用于该体系。柴金玲等^[8] 利用 Word - Tordai 方程得到烷基聚葡萄糖苷 (APG) 在不同浓度、温度时的扩散系数和表观扩散系数, 并发现

收稿日期: 2018 - 02 - 03; 修回日期: 2018 - 05 - 24

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2013AA06A307)

作者简介: 翟功勋 (1991 -), 男, 硕士研究生, E - mail: zhaigongxun@126.com。

通讯联系人: 周翔, 教授, 研究方向: 纺织品功能整理和新型纺织化学品, E - mail: xzhou@dhu.edu.cn。

盐对吸附行为有明显影响;刘杰等^[9]通过 Rosen 模型^[10]研究胶束对 APG 的动态表面张力的影响,发现各项参数的变化趋势不会因为胶束的形成而受到影响。

本课题组以香兰素^[11]为原料合成香兰素基非离子型表面活性剂(VAEO)^[12],化学结构示意图见图1(拟用于替代对环境危害较大的烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)^[13])。本研究对 VAEO 水溶液的动态表面张力(DST)和界面吸附行为进行表征。用最大气泡压力法测定 VAEO 的 DST,采用 Word-Tordai 模型分析实验数据。以期在后续研究中深层次分析 VAEO 在起泡泡、润湿等性能方面替代 APEO 的原因。

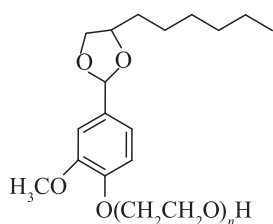


图1 VAEO 结构示意图
Fig.1 Structure of VAEO

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

香兰素基聚氧乙烯醚(VAEO_n, n = 10、20,由香兰素与辛二醇在磷酸催化下生成香兰素辛二醇缩醛,再与环氧乙烷开环加成聚合反应得到,纯度 95%),其 EO 聚合度呈泊松分布。

JK99C 全自动表面张力仪,上海中晨数字技术有限公司;BP100 动态表面张力仪,德国 KRUSS 公司;BS22025 电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 静态表面张力

按照 GB/T 11276-2007,用去离子水配制不同浓度的表面活性剂溶液,以铂金吊环法测定静态表面张力,温度为(25 ± 0.5) °C。

1.2.2 动态表面张力

用最大气泡压力法测定不同浓度表面活性剂溶液的动态表面张力,毛细管半径为 0.237 mm,温度为(25 ± 0.1) °C,测试气泡表面寿命范围 10 ~ 50 000 ms。

2 结果与讨论

2.1 动态吸附模型

由 Word 和 Tordai 提出并广为接受的表面活性剂

在气/液界面的吸附模型为:表面活性剂分子从溶液本体到达溶液表面需要一个过程,先从溶液本体扩散到次表面,然后在次表面与溶液表面之间达到吸附平衡,次表面是假想的一个紧挨着表面层只有几个分子厚的面。吸附速率由慢过程决定。动态吸附机理主要分为扩散控制吸附和混合动力控制吸附。

扩散控制的吸附过程,表面活性剂分子由浓度差驱使进入新表面,不存在吸附势垒。Word-Tordai 方程描述了界面吸附量 $\Gamma(t)$ 与吸附时间 t 的关系^[2]:

$$\Gamma(t) = 2c_0\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} c_s d(\sqrt{t-\tau}) \quad (1)$$

式中, c_0 是溶液本体表面活性剂浓度, mol/L; D 是单分子扩散系数, m²/s; c_s 是次表面表面活性剂浓度, mol/L; τ 是整合虚设变量。

方程(1)不能直接求解,可通过极限法求解。在 $t \rightarrow 0$ 时,表面张力 $\gamma(t)$ 近似于溶剂表面张力 γ_0 , 表面吸附接近平衡时, $\gamma(t)$ 近似于静态表面张力 γ_{eq} 。Fainerman 等^[14]用渐近的方法对方程(1)进行转化:

$$\gamma(t \rightarrow 0) = \gamma_0 - 2nRTc_0\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2)$$

$$\gamma(t \rightarrow \infty) = \gamma_{eq} + \frac{nRT\Gamma_{eq}}{c} \sqrt{\frac{\pi}{4Dt}} \quad (3)$$

方程(3)中, $t \rightarrow \infty$ 时, $c = c_0$, Γ_{eq} 表示静态表面张力达到平衡时的表面吸附量。

混合动力扩散吸附是指表面活性剂分子从本体扩散到次表面仍然遵循扩散机理,但从次表面层扩散到表面层时需克服一定的势垒。Liggieri 和 Ravera^[15,16]提出,次表面层中的分子,只有能量大于吸附活化能 ε_a 才能被吸附到表面;已吸附的分子,只有能量大于解吸活化能 ε_b 才能被解吸。以 Word-Tordai 方程为基础,引入矫正扩散系数 D^* 。矫正扩散系数 D^* 和扩散系数 D 关系定义为:

$$D^* = D \exp(-\varepsilon_a/RT) \quad (4)$$

当吸附活化能 ε_a 趋向于 0 时,由方程(4)可知, D^* 趋向于 D , 吸附过程趋向扩散控制过程。引入 D^* 后,混合动力控制过程的界面吸附量 $\Gamma(t)$ 与吸附时间 t 之间的关系可以修正为:

$$\Gamma(t) = 2c_0\sqrt{\frac{D_a t}{\pi}} - 2\sqrt{\frac{D_a}{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} c_s d(\sqrt{t-\tau}) \quad (5)$$

其中, D_a 为表观扩散系数。

$$D_a = \frac{D^{*2}}{D} = D \exp(-2\varepsilon_a/RT) \quad (6)$$

由于合成的 VAEO_n 为不同 EO 聚合度的混合物,本研究测定及计算的 VAEO_n 的扩散系数 D 、 D_a 等均是平均意义上的数值。

2.2 不同质量浓度 VAEO 的动态表面张力

先测定不同质量浓度表面活性剂室温 25 °C 时的静态表面张力,通过 $\gamma - \lg \rho$ 曲线求得 VAEO₁₀ 和 VAEO₂₀ 的临界胶束浓度 (cmc) 分别为 0.6 和 0.7 g/L

(0.83 和 0.62 mmol/L), 临界表面张力 (γ_{cmc}) 分别为 32.9 和 39.8 mN/m。动态表面张力 (DST) 试验的表面活性剂质量浓度选择在 $10^{-1} \sim 10^2$ cmc 之间。不同质量浓度 VAEO₁₀ 和 VAEO₂₀ 在 25 °C 下的 DST 测定结果如图 2 所示。

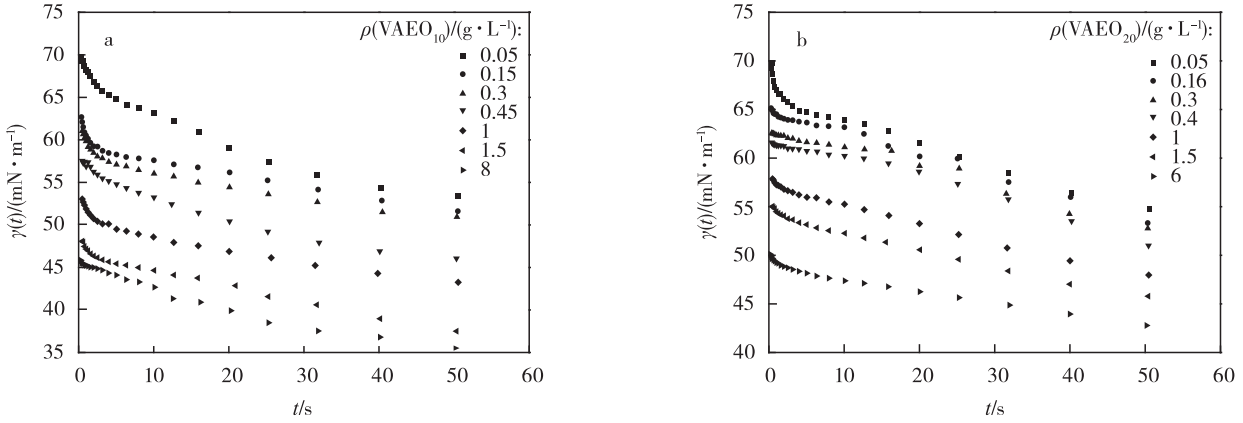


图 2 不同质量浓度 VAEO₁₀ (a) 和 VAEO₂₀ (b) 的 DST

Fig. 2 DST of VAEO₁₀ (a) and VAEO₂₀ (b) at different mass concentrations

图 2 中,随着表面活性剂分子扩散到表面,表面张力 $\gamma(t)$ 开始下降(其初始最高值 γ_0 为水的表面张力 72 mN/m)。由图 2 可以看出,VAEO₁₀ 和 VAEO₂₀ 在吸附初始阶段表面张力均下降迅速,说明吸附速率较快,且溶液质量浓度越大表面张力下降越快。比较 VAEO₁₀ 与 VAEO₂₀, 相同质量浓度的 VAEO₁₀ 比 VAEO₂₀ 降低溶液表面张力的效果更显著,这是因为前者分子小,容易扩散,且在表面吸附排列时,表面吸附量较多,相同时间内可使表面张力降低到更低的数值^[17]。

方程(2)来表述表面张力与时间的关系,对非离子表面活性剂,式中 $n = 1$ 。以 $\gamma(t)$ 对 $t^{1/2}$ 作图,结果见图 3。短时间内 $\gamma(t)$ 与 $t^{1/2}$ 成直线关系,直线截距对应溶剂的表面张力,扩散系数 D 可由直线斜率求出,结果见表 1。分析表 1 数据:在 VAEO 溶液质量浓度小于 cmc 时,吸附前期扩散系数 D 随质量浓度增大而增大,说明扩散系数 D 与质量浓度有关。扩散系数 D 随浓度增大的情况,有研究认为^[18],可能的原因是随着溶液质量浓度增大,游离表面活性剂与水分子结合的乙氧基链段构型发生变化,在扩散过程中表面活性剂与水之间的作用力减弱,同时扩散过程中靠近表面活性剂的水分子附近应力场发生畸变,易形成空位和活化能降低,有利于后面表面活性剂的扩散,这种状况在游离的表面活性剂分子浓度达到顶峰时,即 cmc 附近最为显著,之后由于胶束的形成,会在一定程度上破坏这

2.3 VAEO 不同吸附阶段的吸附机理

根据 2.2 的实验结果,将 VAEO 在吸附前期与吸附后期的吸附行为分别讨论。

2.3.1 吸附前期

在初始吸附阶段,表面层 VAEO 分子很少,可以用

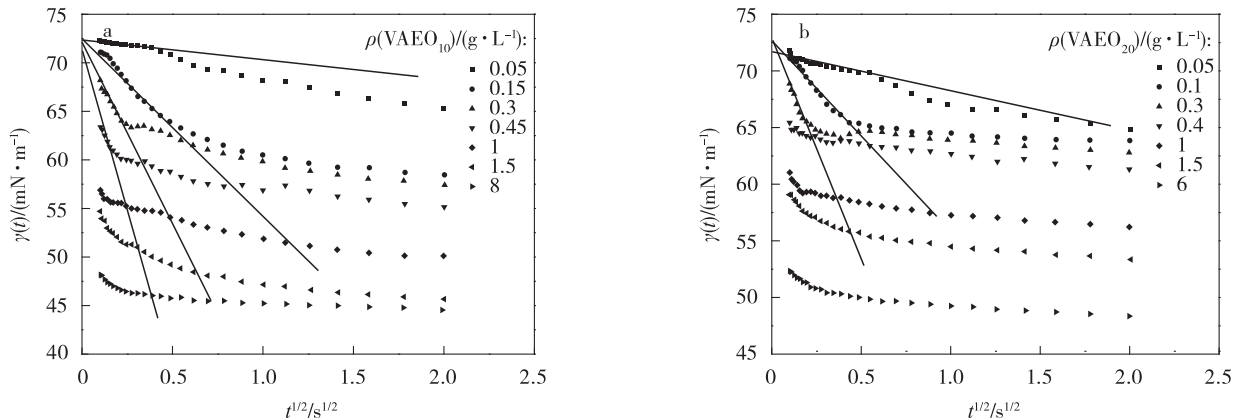


图 3 不同质量浓度 VAEO₁₀ (a) 和 VAEO₂₀ (b) 溶液 DST 随 $t^{1/2}$ 的变化

Fig. 3 Variation of DST with $t^{1/2}$ for VAEO₁₀ (a) and VAEO₂₀ (b) at different mass concentrations

种行为,导致扩散速率降低。当质量浓度大于 cmc 时,短时间内,表面张力下降到很低的数值(见图2),说明短时间内表面层已经吸附一定量溶质单分子,形成一定

的表面压,而表面压可产生一定的吸附势垒,影响分子从次表面层到表面层的扩散速率,吸附转而由混合动力控制,此时溶液已不是稀溶液,方程(2)不再适用。

表1 吸附前期不同质量浓度 VAEO₁₀ 和 VAEO₂₀ 溶液的扩散系数 D

Tab.1 D of VAEO₁₀ and VAEO₂₀ at different mass concentrations at the early stage of adsorption

VAEO ₁₀			VAEO ₂₀		
$\rho/(g \cdot L^{-1})$	$d\gamma/dt^{1/2}/(mN \cdot m^{-1} \cdot s^{-1/2})$	$D/(m^2 \cdot s^{-1})$	$\rho/(g \cdot L^{-1})$	$d\gamma/dt^{1/2}/(mN \cdot m^{-1} \cdot s^{-1/2})$	$D/(m^2 \cdot s^{-1})$
0.05	-1.29	0.14×10^{-11}	0.05	-2.77	0.85×10^{-11}
0.15	-15.67	2.32×10^{-11}	0.15	-13.30	2.19×10^{-11}
0.3	-33.39	2.63×10^{-11}	0.3	-32.92	3.35×10^{-11}
0.45	-64.21	4.33×10^{-11}	0.4	-47.59	3.94×10^{-11}

2.3.2 吸附后期

吸附后期,即方程(3)中的 $t^{-1/2}$ 数值较小,吸附层吸附与解吸接近平衡,DST 变化较小。以 $\gamma(t)$ 对 $t^{-1/2}$ 作图,见图4。由图4中可见,VAEO₁₀ 和 VAEO₂₀ 的 $\gamma(t)$ 与 $t^{-1/2}$ 在后期($t > 9\ 000$ ms)为直线关系,这符合方程(3)给出的关系,在 $t \rightarrow \infty$ 时, $t^{-1/2}$ 的系数可看作恒定值。同时,直线的截距应为各质量浓度下的 γ_{eq} 。通过截距求得 γ_{eq} ,与吊环法得到的静态表面张力 γ_{eq} 实验值相接近,结果如表2所示。因此可用方程(3)来计算接近平衡时(吸附后期)的扩散系数,为了与吸附前期的 D 相区别,称之为 D_L 。

由图4中直线部分的斜率求得小于 cmc 的不同质

量浓度的 D_L ,范围在 $0.23 \times 10^{-12} \sim 1.10 \times 10^{-12} m^2/s$ 之间。分别与同一质量浓度下吸附前期扩散系数 D (见表1)比较, D_L 低于 D 1~2 个数量级, D_L/D 均远小于1,表明吸附后期存在方程(4)定义的吸附势垒 ϵ_a 。在吸附后期,一方面,气/液界面可吸附空位减少,表面活性剂分子不能有效吸附在空位上;另一方面,表面吸附量增加,溶液表面压随之升高,只有部分高于某一活化能的分子才能够吸附,同时,从气/液界面解吸的分子数增多,一部分聚集到次表面,扩散势能增加,进一步影响吸附速率。因此,吸附后期表面活性剂的吸附不符合扩散控制吸附模型,而符合混合动力控制吸附模型。上述吸附后期扩散系数 D_L 即为表观扩散系数 D_a 。

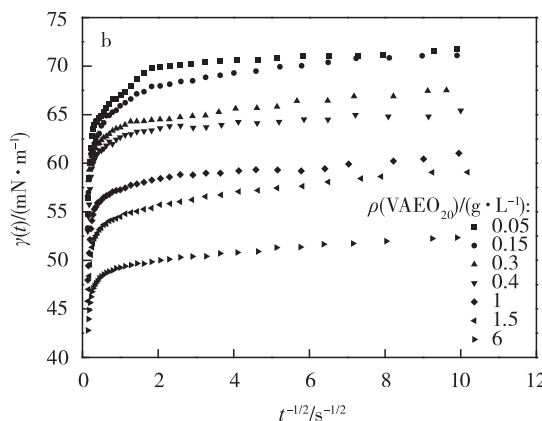
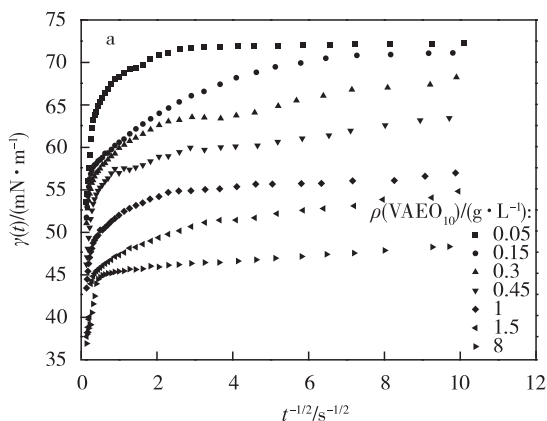


图4 不同质量浓度 VAEO₁₀ (a) 和 VAEO₂₀ (b) 溶液 DST 随 $t^{-1/2}$ 的变化

Fig.4 Variation of DST with $t^{-1/2}$ for VAEO₁₀ (a) and VAEO₂₀ (b) at different mass concentrations

表2 不同质量浓度 VAEO₁₀ 和 VAEO₂₀ 溶液的平衡表面张力计算值与实验值

Tab.2 Calculated and experimental values of equilibrium surface tension of VAEO₁₀ and VAEO₂₀ at different mass concentrations

VAEO ₁₀			VAEO ₂₀		
$\rho/(g \cdot L^{-1})$	γ_{eq} 计算值/ $(mN \cdot m^{-1})$	γ_{eq} 实验值/ $(mN \cdot m^{-1})$	$\rho/(g \cdot L^{-1})$	γ_{eq} 计算值/ $(mN \cdot m^{-1})$	γ_{eq} 实验值/ $(mN \cdot m^{-1})$
0.05	42.9	43.3	0.05	52.8	53.5
0.15	40.7	42.3	0.15	48.4	49.5
0.3	38.0	39.3	0.3	45.1	46.2
0.45	37.2	37.8	0.4	44.2	45.6
1	35.8	35.4	1	41.1	41.3
1.5	35.3	35.3	1.5	40.8	41.3
8	35.1	35.3	6	40.8	41.1

2.4 VAEO 以胶束形式存在时对吸附行为的影响

有胶束存在的溶液的吸附机理较复杂,胶束的形成和分离分为快过程和慢过程两个阶段^[19]。快过程指胶束释放单个分子进入本体溶液,所用时间为 τ_1 ,同时,本体溶液的单个表面活性剂分子快速进入胶束,这个过程很短($10^{-6} \sim 10^{-4}$ s)^[20,21],对吸附过程没有影响,因此 τ_1 可以忽略。慢过程是指整个胶束完全破裂,所用时间 τ_2 ,即胶束寿命,如果时间足够短,胶束破裂释放出来的表面活性剂分子就会参与吸附,对吸附行为造成影响,如果胶束存在寿命 τ_2 较长,大于到达 γ_{eq} 所需时间 t_{eq} ,胶束释放出的表面活性剂分子则不会参与吸附过程。因此 τ_2 的长短决定胶束是否影响吸附行为,这里仅讨论 τ_2 对吸附机理的影响。

VAEO 质量浓度大于 cmc 时,溶液中有胶束产生。对于胶束溶液,不同质量浓度下的胶束寿命 τ_2 可用方

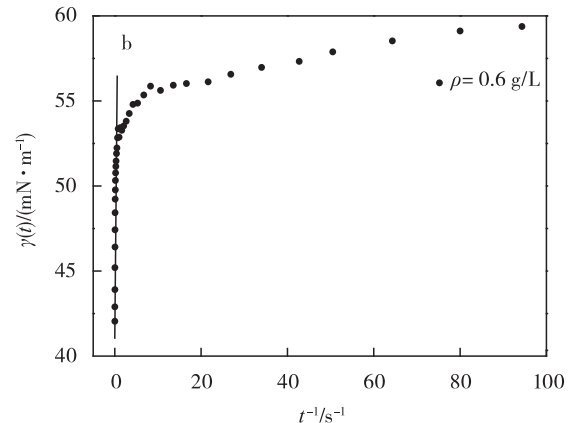
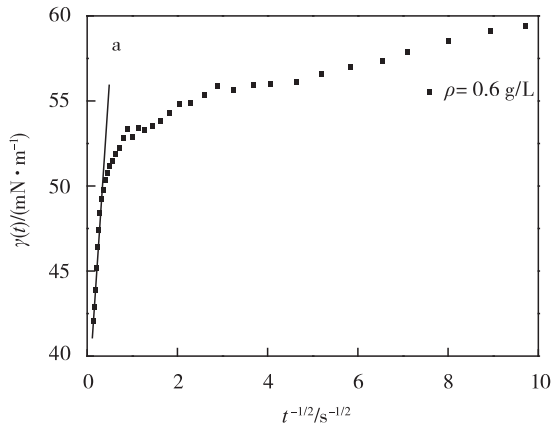


图5 VAEO₁₀在 cmc 时 DST 随 $t^{-1/2}$ (a) 和 t^{-1} (b) 的变化

Fig. 5 Variation of DST with $t^{-1/2}$ (a) and t^{-1} (b) for VAEO₁₀ at cmc

从以上对 VAEO₁₀ 和 VAEO₂₀ 在气/液界面的吸附行为的研究可知,当质量浓度小于 cmc 时,二者在吸附前期均表现为扩散控制吸附,扩散系数 D 的数量级为 10^{-11} m²/s,在吸附后期均为混合动力控制吸附,表观扩散系数 D_a 的数量级为 10^{-12} m²/s。胶束存在时, τ_2 较长,大于到达 γ_{eq} 所需时间 t_{eq} ,胶束形成不影响表面张力随时间的变化趋势。据文献报道^[23],壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO₉)浓度小于 cmc 时的扩散系数为 3.9×10^{-10} m²/s(滴体积法),平衡表面张力为 30.6 mN/m,可推测 NPEO₁₀ 的扩散系数在 3.9×10^{-10} m²/s 附近,大于本研究中 VAEO₁₀ 的扩散系数。VAEO 的疏水部分分子结构比 NPEO 的大,前者较后者多一个缩醛环和一个甲氧基,这两个基团一方面造成 VAEO 的空间体积较大,另一方面,缩醛环中的 -O- 与水分子可能形成氢键,均增加了 VAEO 扩散时的阻力,因

程(7)^[22]求出。

$$\frac{(d\gamma/dt^{-1/2})_{cmc}}{(d\gamma/dt^{-1})_{c>cmc}} \left(\frac{\pi}{4\tau_2}\right)^{1/2} = \left(\frac{k_{mic}\pi}{4}\right)^{1/2} \quad (7)$$

经计算得, $(d\gamma/dt^{-1/2})_{cmc}/(d\gamma/dt^{-1})_{c>cmc}$ 与溶液质量浓度成负相关,从方程(7)可知胶束寿命与质量浓度成正相关,即在有胶束存在的溶液中,质量浓度越高, τ_2 越长。可以通过比较 DST 达到平衡的时间与 τ_2 的长短得出胶束中表面活性剂分子是否参与界面吸附,从而确定其是否影响吸附行为。本实验中质量浓度大于 cmc 的溶液,达到吸附平衡的时间最长为 0.25 s($t^{-1/2} = 2$ s^{-1/2},见图4)。胶束最短寿命时间来自 VAEO₁₀,图5显示 VAEO₁₀ 的 $(d\gamma/dt^{-1/2})_{cmc}/(d\gamma/dt^{-1})_{c \approx cmc} = 0.83$ s^{1/2},代入方程(7)计算得 $\tau_2 = 1.14$ s,大于0.25 s,表明胶束对 VAEO₁₀ 和 VAEO₂₀ 的吸附机理影响较小。因此,质量浓度大于 cmc 的 VAEO 溶液在吸附前期和后期的吸附模型都属于混合动力控制吸附。

而降低了扩散速率。

3 结论

利用最大气泡压力法测定 VAEO 溶液的动态表面张力,研究了不同质量浓度下吸附前期与吸附后期的气/液界面吸附机理。当 VAEO 质量浓度低于 cmc 时,VAEO 在吸附前期符合扩散控制吸附模型,扩散系数 D 的数量级为 10^{-11} m²/s;吸附后期符合混合动力控制吸附模型,这与大多数非离子型表面活性剂的表现相同。当 VAEO 质量浓度大于 cmc,即当胶束存在时,胶束寿命大于吸附平衡时间,胶束对吸附行为影响不大,仍为混合动力控制吸附。

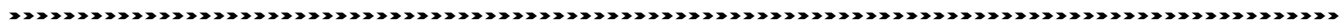
参考文献:

- [1] Jiao X S, Zhang C X, Zhang H Z. Analysis of surfactants [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 1-2.

(下转第 340 页)

- spheres and assembly and apply of tree - dimensional ordered colloidal crystal template [J]. *New Chemical Materials*, 2015, 40(5) :136 - 138.
- [4] Zhou Qian, Dong Peng, Cheng Bingying. Three - dimensionally ordered self - assembly of SiO₂ colloidal particles [J]. *Chemistry*, 2004, 67(4) :290 - 294.
- [5] Velev O D, Jede T A, Lobo R F, et al. Porous silica via colloidal crystallization [J]. *Nature*, 1997, 389(6650) :447 - 448.
- [6] Li Shi, Zhao Dongfeng, Zheng Jingtang. Studies on preparation and characterization of 3DOM TiO₂ and TiO₂/SiO₂ materials with high photocatalytic ability [J]. *J. Porous. Mater.*, 2013, 20(3) :473 - 479.
- [7] Deng Yonghui, Liu Chong, Yu Ting. Facile synthesis of hierarchically porous carbons from dual colloidal crystal/block copolymer template approach [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(13) :3271 - 3277.
- [8] Wang Xiaodong, Dong Peng, Yi Guiyun. Evaporation self - assembly method to fabricate high - quality polystyrene microsphere colloid crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(4) :2092 - 2098.
- [9] Holgado M, GarcíaSantamaría F, Blanco A, et al. Electrophoretic deposition to control artificial opal growth [J]. *Langmuir*, 1999, 15:4701 - 4704.
- [10] He Fang, Zhao Kun, Huang Zhen, et al. Synthesis of three - dimensionally ordered macroporous LaFeO₃ perovskites and their performance for chemical - looping reforming of methane [J]. *Chinese J. Catal.*, 2013, 34(6) :1242 - 1249.
- [11] Srinivasan K. Crystal growth of α and γ glycine polymorphs and their polymorphic phase Transformations [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 311(1) :156 - 162.
- [12] Zheng Jiajun, Yi Yuming, Wang Wenli, et al. Synthesis of bi - phases composite zeolites MFZ and its hierarchical effects in isopropylbenzene catalytic cracking [J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2013, 171, 44 - 52.
- [13] Shen Yong, Wu Quanzhou Liao Jufang, et al. Synthesis and characterization of three - dimensionally ordered (3DOM) titania - silica mixed oxides [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(2) :401 - 406.

(编辑:杨旭)



(上接第307页)

- [2] Word A F H, Tordai L J. Time - dependence of boundary tensions of solutions; I. The role of diffusion in time - effects [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1946, 14(7) :453.
- [3] Miller R, Aksenenko E V, Fainerman V B. Dynamic interfacial tension of surfactant solutions [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 247:115 - 129.
- [4] He Y, Yazhgur P, Salonen A, et al. Adsorption - desorption kinetics of surfactants at liquid surfaces [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 222:377 - 384.
- [5] Tamura T, Kaneko Y, Ohyama M. Dynamic surface tension and foaming properties of aqueous polyxyethylene *n* - dodecyl ether solutions [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1995, 173(2) :493 - 499.
- [6] Smith D L. Prediction of cloth wetting times from diffusion constants of alcohol ethoxylate mixtures [J]. *Journal of Surfactants & Detergents*, 2000, 3(4) :483 - 490.
- [7] Eastoe J, Dalton J S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air - water interface [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, 85:113 - 118.
- [8] Chai J L, Xu J, Li G Z, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of alkyl polyglucoside on the air/water interface [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2002, 23(10) :1915 - 1920.
- [9] Liu J, Wei X L, Li G Z, et al. Study of dynamic surface tension of aqueous solutions of alkyl glucoside [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2005, 35(6) :346 - 349.
- [10] Hua X Y, Rosen M J. dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions [J]. *Colloid and Interface Science*, 1998, 124:652.
- [11] Sun B G, Zheng F P, Liu Y P. *Perfumes and Essences* [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2000:39.
- [12] Ding F M, Zhou X, Wu Z F. The preparation method and application of a decomposable vanillin - based nonionic surfactant; CN201510186164.2 [P]. 2015 - 07 - 22.
- [13] Chen R Q. Prohibition and Substitution of APEO [J]. *Printing and Dyeing*, 2006(12) :45 - 46.
- [14] Fainerman V B, Makievski A V, Miller R. The analysis of dynamic surface tension of sodium alkyl sulphate solutions, based on asymptotic equations of adsorption kinetic theory [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 1994, 87(1) :61 - 75.
- [15] Liggieri L, Ravera F, Passerone A. A diffusion - based approach to mixed adsorption kinetics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 114:351 - 359.
- [16] Ravera F, Liggieri L, Steinchen A. Sorption kinetics considered as a renormalized diffusion process [J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, 156(1) :109 - 116.
- [17] Rosen M J, Cohen A W, Dahanayake M, et al. Relationship of structure to properties in surfactants. 10. surface and thermodynamic properties of 2 - dodecylpoly (ethenoxyethanol) s, C₁₂H₂₅(OC₂H₄O)_xOH, in aqueous solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(4) :541 - 545.
- [18] Gao T, Rosen M J. Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions. 6. Compounds containing two hydrophilic head groups and two or three hydrophobic groups and their mixtures with other surfactants [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1994, 71(7) :771 - 776.
- [19] Johner A, Joanny J F. Block copolymer adsorption in a selective solvent; a kinetic study [J]. *Macromolecules*, 1990, 23(26) :5299 - 5311.
- [20] Aniansson E A G, Wall S N. Kinetics of step - wise micelle association and dissociation [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, 78(10) :1024 - 1030.
- [21] Aniansson E A G, Wall S N, Almgren M, et al. Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants [J]. *Physical Chemistry*, 1976, 80(9) :905 - 921.
- [22] Noskov B A. Kinetics of adsorption from micellar solutions [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2002, 95:237 - 293.
- [23] Encina C, Ramón B, Alfredo A, et al. Dynamic surface tension, critical micelle concentration, and activity coefficients of aqueous solutions of nonyl phenol ethoxylates [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2009, 282(1) :14 - 19.

(编辑:杨旭)