

# 疏水基支链化对甜菜碱表面扩张流变性质的影响

郭兰磊<sup>1</sup>, 祝仰文<sup>1</sup>, 徐志成<sup>2</sup>, 宫清涛<sup>2</sup>, 靳志强<sup>2</sup>, 张磊<sup>2</sup>, 张路<sup>2</sup>

(1. 中国石化胜利油田分公司勘探开发研究院, 东营 257015; 2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

**摘要** 利用悬挂滴方法研究了同分异构的直链( $C_{16}$ PB)和支链( $C_{16}$ GPB)十六烷基羟丙基羧酸甜菜碱的表面扩张流变性质, 考察了时间、表面压、工作频率及体相浓度对扩张模量和相角的影响. 研究发现, 羟丙基甜菜碱分子在溶液表面上吸附时, 整个亲水基团倾向于平铺在表面上, 造成较高的表面扩张模量, 表面膜性质由亲水基团取向变化等膜内过程控制. 甜菜碱分子疏水烷基的支链化造成分子间相互作用增强, 不仅能增大模量, 而且在高浓度条件下出现动态模量的最大值现象, 说明表面膜的强度与分子排布密切相关, 并非单纯由表面分子浓度决定.

**关键词** 甜菜碱; 支链; 扩张流变; 表面压

**中图分类号** O647 **文献标志码** A

界面流变学主要涉及到应力、形变和形变速率的关系, 它是评价界面膜的重要手段. 根据形变方式的不同, 界面流变学主要可分为界面剪切流变和界面扩张流变2种. 界面剪切流变研究通过施加使界面形状改变而面积不变的外力, 考察剪切应力的响应, 从而获得界面层结构和膜的机械强度的信息, 对吸附层内二维结构的形成较为敏感<sup>[1-3]</sup>; 而界面扩张流变是通过在不改变界面形状的条件下对面积进行规律扰动, 来获得界面动力学性质的相关参数, 从而了解界面上分子排布、分子间相互作用和超分子聚集体的信息, 对表面活性物质的吸附和脱附更为敏感<sup>[4-10]</sup>.

两性表面活性剂是指分子中同时具有正、负2种离子性质的表面活性剂. 从结构来看, 与疏水基团相连接的既有阳离子, 也有阴离子. 由于其结构特性, 两性表面活性剂通常具有良好的洗涤、分散、乳化、杀菌、柔软纤维和抗静电等性能. 同时, 它是一种温和的表面活性剂, 对皮肤、眼睛、粘膜的刺激性很小. 另外, 两性表面活性剂能与阴离子、非离子型表面活性剂混配, 其存在可以显著改善其它表面活性剂的不良性质.

甜菜碱是两性表面活性剂中比较重要的一类, 其最大的特点是无论在酸性、中性或碱性的水溶液中均能溶解, 即使在等电点时也无沉淀. 此外, 其渗透力、去污力及抗静电等性能也较好. 目前, 甜菜碱类表面活性剂以其较高的界面活性和耐温抗盐能力, 成为高温高盐油藏驱油化学剂的首选<sup>[11-14]</sup>. 然而, 关于甜菜碱类表面活性剂在界面上行为特性的深入研究仍需加强.

本文以实验室合成的直链十六烷基羟丙基羧酸甜菜碱( $C_{16}$ PB)和支链十六烷基羟丙基羧酸甜菜碱( $C_{16}$ GPB)为模型化合物, 研究了其在空气-水表面上的动态扩张流变性质. 在前期工作中, 重点考察了甜菜碱分子亲水基团对界面性质的影响, 发现甜菜碱分子中尺寸较大的亲水基团倾向于平铺在界面上<sup>[12]</sup>. 本文的研究工作则揭示了疏水基结构变化对界面行为的影响机制.

## 1 理论基础

表面活性剂在表面上的吸附会降低溶液表面张力, 当吸附达到平衡时, 表面张力降低至一个平台值<sup>[15,16]</sup>. 此时, 对表面吸附膜进行周期性(如正弦)的面积扰动, 则表面张力也随之发生周期性(正弦)

收稿日期: 2017-01-20. 网络出版日期: 2017-07-11.

基金项目: 国家科技重大专项项目(批准号: 2016ZX05011-003)和国家自然科学基金(批准号: 51373192)资助.

联系人简介: 张路, 男, 博士, 副研究员, 主要从事胶体与界面科学研究. E-mail: luyiqiao@hotmail.com

张磊, 女, 博士, 副研究员, 主要从事胶体与界面科学研究. E-mail: zl2558@163.com

变化. 表面张力变化与表面面积相对变化的比值定义为表面扩张模量, 即

$$\varepsilon = d\gamma/d\ln A \quad (1)$$

式中:  $\gamma$  为表面张力;  $A$  为表面面积;  $\varepsilon$  为表面扩张模量.

由于表面活性剂吸附膜中分子与体相间存在扩散交换, 因此, 表面膜具有黏弹性. 此时, 表面张力的周期性变化与表面面积的周期性变化之间存在相位差  $\theta$ , 该相位差定义为表面扩张模量的相角. 表面扩张模量可用复数形式表示为

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

式中:  $\omega$  为表面面积正弦变化的频率;  $\varepsilon_d$  (实数部分) 和  $\omega\eta_d$  (虚数部分) 分别称为储存模量和损耗模量, 分别反映表面的弹性部分和黏性部分对黏弹性表面膜性质的贡献. 表面扩张弹性和表面扩张黏度可分别按下式计算:

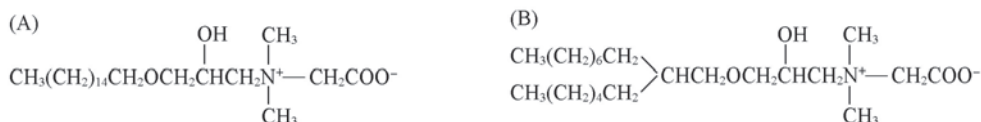
$$\varepsilon_d = |\varepsilon| \cos\theta \quad (3)$$

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

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

直链 ( $C_{16}$ PB) 及支链 ( $C_{16}$ GPB) 十六烷基羟丙基羧酸甜菜碱参照文献[17]方法由实验室自制. 分子结构式见 Scheme 1.



Scheme 1 Molecular structures of  $C_{16}$ PB(A) and  $C_{16}$ GPB(B)

实验用水为去离子水 (电阻率  $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ). TRACKER 扩张流变仪 (法国 IT-CONCEPT 公司).

### 2.2 实验方法

对悬挂气泡进行周期性振荡, 同时利用滴外形分析方法实时测定气-液表面扩张流变性质, 详细实验过程参见文献[18]. 实验温度为  $(30.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ , 扩张形变为  $10\% (\Delta A/A)$ , 水相为不同浓度的表面活性剂溶液.

## 3 结果与讨论

### 3.1 动态表面张力及动态表面扩张流变性质

不同浓度  $C_{16}$ PB 和  $C_{16}$ GPB 溶液的动态表面张力如图 1 所示. 可见, 随着时间的变化, 不同浓度  $C_{16}$ PB 和  $C_{16}$ GPB 溶液的表面张力不断降低, 直至达到平台值. 通常, 随着时间的延长, 表面活性剂分

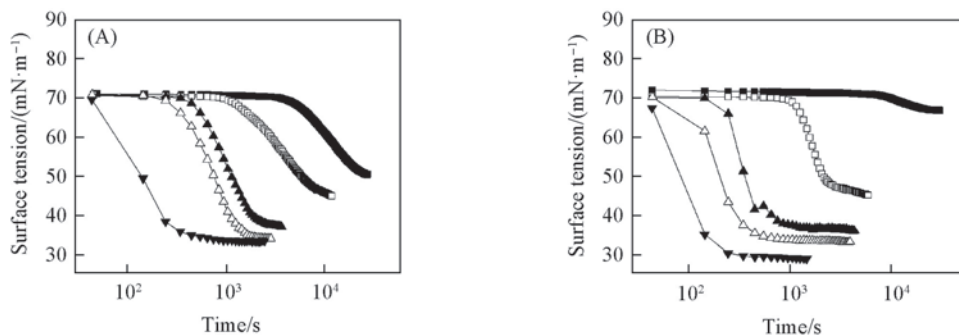


Fig.1 Dynamic surface tensions of  $C_{16}$ PB(A) and  $C_{16}$ GPB(B) solutions

(A)  $10^6 c(C_{16}\text{PB})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : ■ 1; □ 3; ▲ 5; △ 10; ▼ 50.

(B)  $10^6 c(C_{16}\text{GPB})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : ■ 0.1; □ 1; ▲ 3; △ 5; ▼ 10.

子会不断吸附到空气-水表面上, 导致表面张力值逐渐降低, 最终达到吸附与脱附的动态平衡, 表面张力值基本不变. 除了最高浓度外, 2种表面活性剂的动态表面张力均表现为典型的“S”曲线. 同时, 还可以发现, 随着表面活性剂浓度增大, 表面张力达到平衡的时间大大缩短. 如  $1 \times 10^{-7}$  mol/L 的  $C_{16}$ GPB 在约  $10^4$  s 表面张力开始明显下降, 约  $2 \times 10^4$  s 达到平衡; 而  $1 \times 10^{-6}$  mol/L 的  $C_{16}$ GPB 在约  $10^3$  s 时表面张力开始明显下降, 大约  $2 \times 10^3$  s 达到平衡. 这是因为随着表面活性剂体相浓度增大, 界面与体相间的扩散交换加强, 导致界面吸附层达到平衡的时间缩短. 另外,  $C_{16}$ GPB 达到平衡的时间比同浓度的  $C_{16}$ PB 短, 这是由于支链表面活性剂尺寸较小、扩散交换较快造成的; 而  $C_{16}$ GPB 随着浓度增大能达到的最低表面张力数值低于  $C_{16}$ PB, 则是因为支链化增大了表面甲基密度的缘故.

图 2 示出了不同浓度  $C_{16}$ PB 和  $C_{16}$ GPB 溶液表面扩张模量随时间的变化曲线. 对比图 1(A) 与图 2(A) 可以发现, 不同浓度  $C_{16}$ PB 的动态表面扩张模量随时间变化的转折点与动态表面张力曲线上的转折点所对应的时间大致相同. 低浓度时,  $C_{16}$ PB 分子在表面上吸附量较少, 不能形成吸附膜, 此时表面张力接近纯水, 扩张模量也几乎为零; 随着表面浓度的增加, 大量表面活性剂分子在表面上吸附, 表面张力快速下降, 扩张模量也随之显著升高; 当表面吸附接近平衡时, 表面张力呈平缓的下降趋势, 而扩张模量也接近其平台值.

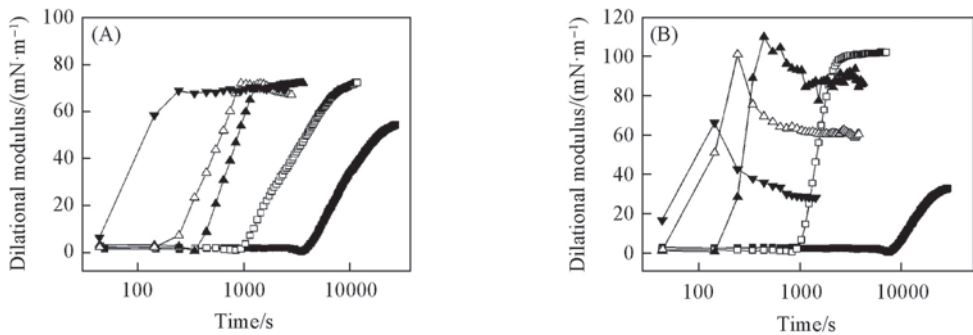


Fig.2 Dynamic Surface dilational moduli of  $C_{16}$ PB(A) and  $C_{16}$ GPB(B) solutions

(A)  $10^6 c(C_{16}PB)/(mol \cdot L^{-1})$ : ■ 1; □ 3; ▲ 5; △ 10; ▼ 100.

(B)  $10^6 c(C_{16}GPB)/(mol \cdot L^{-1})$ : ■ 0.1; □ 1; ▲ 3; △ 5; ▼ 10.

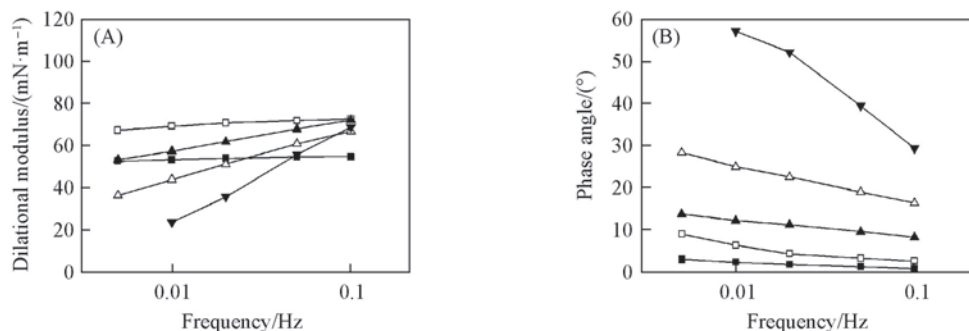
然而,  $C_{16}$ GPB 的动态表面张力和动态模量的变化趋势却明显不同. 对比图 1(B) 与图 2(B) 可以发现, 低浓度时  $C_{16}$ GPB 溶液与  $C_{16}$ PB 溶液相似; 当表面活性剂浓度升高至  $3 \times 10^{-6}$  mol/L 时, 随着表面老化, 当表面张力单调递减时, 扩张模量经过一个明显的最大值, 这与  $C_{16}$ PB 溶液完全不同. 通常认为, 扩张性质比表面张力更能反映分子的表面吸附行为和表面膜的特征, 当吸附接近平衡时, 表面张力不再变化, 而吸附膜内分子的重排和取向等过程仍可能影响扩张性质, 这会导致动态表面张力和动态扩张参数不一致的变化趋势<sup>[19,20]</sup>. 在本研究中, 随着时间变化,  $C_{16}$ GPB 水溶液的表面浓度逐渐增大, 扩张模量增加; 表面浓度增大至一定程度, 分子在表面上可能出现重排和取向等过程, 造成表面吸附膜性质的变化, 表现为扩张模量的降低. 上述假设的机理将在下文进一步讨论.

### 3.2 工作频率对扩张性质的影响

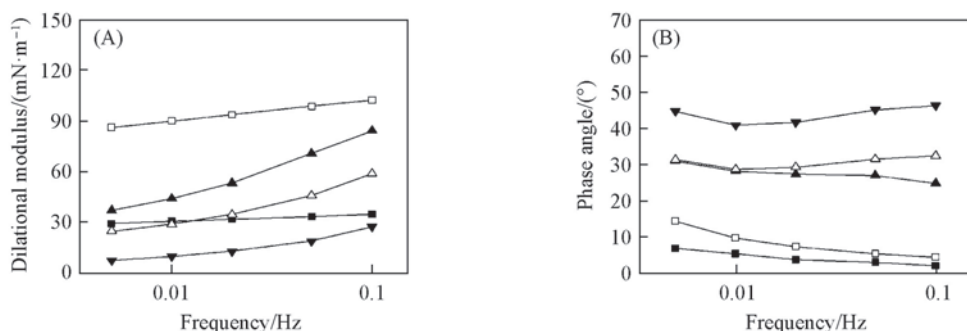
界面扩张流变研究手段是通过记录平衡界面在受到扰动时的变化来获知界面膜的信息, 因此, 扰动的程度和快慢是决定扩张流变参数的两大外在条件. 扩张频率可以表示扰动的快慢, 对于不同性质的界面膜, 其扩张参数也会随着扩张频率的变化呈现不同的变化, 因此, 扩张实验的工作频率是影响扩张流变参数的重要因素.

图 3 和图 4 分别示出了频率对不同浓度的  $C_{16}$ PB 和  $C_{16}$ GPB 的扩张模量及相角的影响. 从图 3(A) 和图 4(A) 中可以看出, 低浓度时 2 种表面活性剂的扩张模量随着频率的增加几乎不变, 说明此时表面膜表现为纯弹性膜; 随着浓度的增大, 扩张模量的频率依赖性增强, 此时表面变为黏弹性膜. 这是因为工作频率越大, 表面活性剂分子没有足够的时间修复由表面面积带来的表面张力梯度, 扩张模量就越大. 相角随频率的变化与模量变化趋势正好相反, 它随着频率的增大略有降低. 相角反映了界面膜黏

性部分和弹性部分贡献的比值,工作频率越高,各种弛豫过程作用时间越短,其对界面膜影响越小,黏性部分所占比例就较小.高浓度条件下,2种甜菜碱溶液的相角较高,甚至大于 $45^\circ$ ,说明表面膜并非单一的扩散-交换过程控制<sup>[21]</sup>.



**Fig.3** Surface dilational modulus(A) and phase angle(B) as a function of frequency for  $C_{16}PB$   
 $10^6$  Concentration of  $C_{16}PB/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : ■ 1; □ 5; ▲ 10; △ 50; ▼ 100.

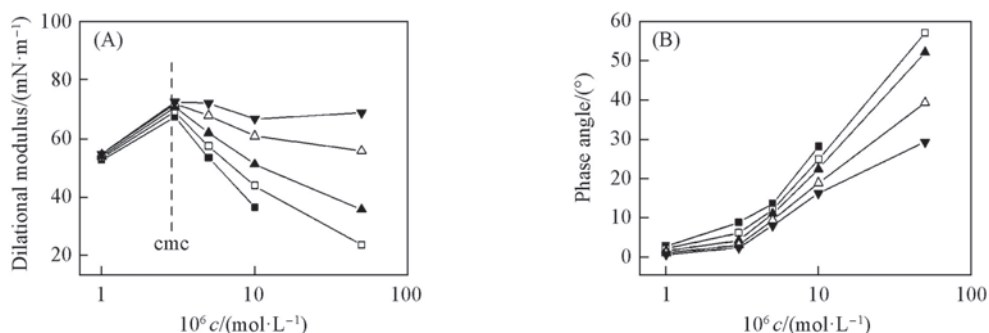


**Fig.4** Surface dilational modulus(A) and phase angle(B) as a function of frequency for  $C_{16}GPB$   
 $10^6$  Concentration of  $C_{16}GPB/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : ■ 0.1; □ 1; ▲ 3; △ 5; ▼ 10.

### 3.3 甜菜碱浓度对扩张性质的影响

图5和图6分别示出了浓度对 $C_{16}PB$ 和 $C_{16}GPB$ 溶液表面扩张模量及相角的影响.可见,2种表面活性剂的表面扩张模量随其浓度均通过一个极值;而相角则随浓度变化单调递增.表面活性剂浓度的增大对扩张流变的影响主要有增加表面上的分子数目和加快扩散交换两个方面.两种截然相反的影响是造成上述扩张参数随浓度变化的原因<sup>[22]</sup>. $C_{16}GPB$ 溶液模量可高达约100 mN/m,明显大于 $C_{16}PB$ ,说明支链化烷基之间的相互作用对界面膜的强度有贡献.这源于支链化的疏水长链之间更易相互叠加缠绕,疏水基的相互作用增强<sup>[23]</sup>.

另外,由图5和图6还可以发现 $C_{16}GPB$ 在低于临界胶束浓度时,扩张模量就达到了极大值,而 $C_{16}PB$ 扩张模量在临界胶束浓度附近才开始降低.这是因为支链化会造成分子在表面与体相间的扩散交换加快,从而导致在较低浓度时,扩张模量出现极值.同时,也正是这个原因导致体相浓度增大对



**Fig.5** Surface dilational modulus(A) and phase angle(B) as a function of concentration for  $C_{16}PB$   
 Frequency/Hz: ■ 0.005; □ 0.01; ▲ 0.02; △ 0.05; ▼ 0.1.

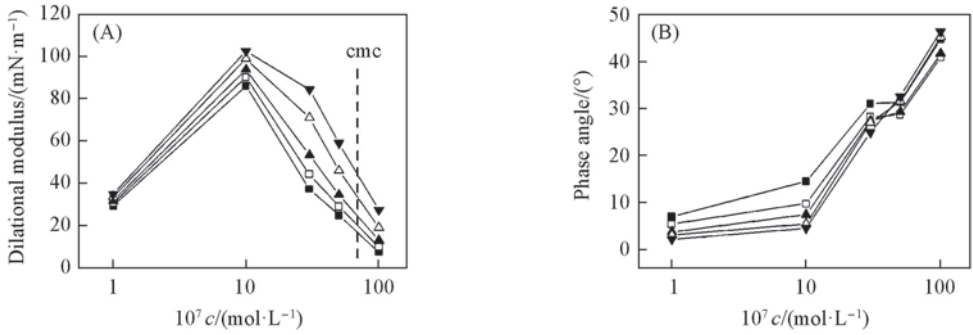


Fig.6 Surface dilational modulus(A) and phase angle(B) as a function of concentration for  $C_{16}GPB$

Frequency/Hz: ■ 0.005; □ 0.01; ▲ 0.02; △ 0.05; ▼ 0.1.

$C_{16}GPB$  分子扩散交换的增强幅度较大, 扩张模量在极大值后快速降低。

### 3.4 表面压与扩张模量的关系

为进一步证实上述的推论, 考察了不同浓度  $C_{16}PB$  和  $C_{16}GPB$  溶液的扩张模量随表面压的变化趋势。对于同一结构的表面活性剂分子, 表面压直接由吸附分子的数目决定, 即, 不管体相浓度如何变化, 同一表面压对应着同样的吸附膜。如果扩散交换过程对表面膜起主导作用, 则在同一表面压时, 体相浓度越大对应的扩张模量越低, 则不同浓度溶液的表面压-模量曲线呈分散状态。常规表面活性剂分子扩散交换作用较强, 模量和表面压曲线呈分散状态; 而对于扩散交换过程可以忽略的特殊表面活性剂, 则不同浓度的模量和表面压曲线几乎重合在一起<sup>[23]</sup>。

图 7 示出了  $C_{16}PB$  和  $C_{16}GPB$  扩张模量与表面压的关系曲线。可见, 2 种甜菜碱的表面扩张模量随表面压的变化曲线几乎落在同一条曲线上。这表明无论烷基链是否支链化, 甜菜碱溶液的表面吸附膜均以膜内过程(如分子重排和取向改变)为主, 而与扩散交换几乎无关。这与前面动态扩张模量随时间的变化趋势和相角数据等结果一致。

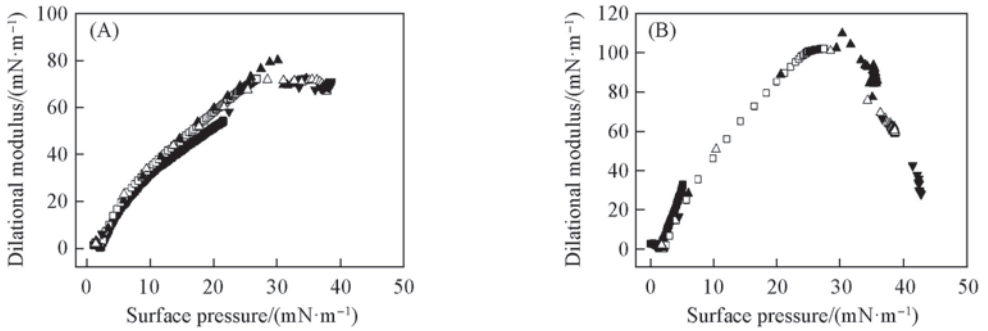


Fig.7 Surface Dilational modulus as a function of surface pressure for  $C_{16}PB$ (A) and  $C_{16}GPB$ (B)

(A)  $10^6 c(C_{16}PB)/(mol \cdot L^{-1})$ : ■ 1; □ 3; ▲ 5; △ 10; ▼ 50.

(B)  $10^6 c(C_{16}GPB)/(mol \cdot L^{-1})$ : ■ 0.1; □ 1; ▲ 3; △ 5; ▼ 10.

### 3.5 不同结构甜菜碱分子在表面上的排布

在前期研究<sup>[12]</sup>中, 通过分子模拟和考察原油中活性组分对甜菜碱界面张力的影响, 提出甜菜碱分子中尺寸较大的亲水基团倾向于平铺在界面上, 结合本文成果, 推断  $C_{16}GPB$  分子在表面上的排布如图 8 所示。

无论疏水基结构如何变化, 亲水基在甜菜碱分子受到扰动时以平铺在表面和部分伸入水中的形式抵抗形变, 造成表面膜性质由膜内过程控制。而对于支链化的  $C_{16}GPB$  分子, 随着吸附浓度的增大和

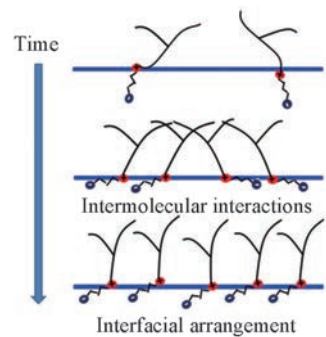


Fig.8 Schematic illustrations of arrangement for  $C_{16}GPB$  molecules at surface

亲水基的取向变化, 逐渐形成支链烷基缠绕重叠、亲水基平铺的表面膜, 强度较大; 随着吸附浓度的进一步增大,  $C_{16}$ GPB 分子排布发生变化, 同时亲水基由于受到挤压开始向水相伸展, 造成分子间相互作用降低, 从而导致模量通过极大值. 直链的  $C_{16}$ PB 分子由于缺乏烷基链间的相互作用, 不存在极大值现象.

为证明上述推断的可靠性, 考察了与  $C_{16}$ GPB 分子结构类似的阳离子表面活性剂十六烷基羟丙基三甲基氯化铵 ( $C_{16}$ GPC) 的表面扩张流变性质, 结果示于图 9. 可见,  $C_{16}$ GPC 的动态表面扩张模量不随时间通过极大值, 且其表面压-模量曲线呈分散状态, 扩散交换起主导作用. 这充分说明甜菜碱分子的亲水基团是膜内过程主导机制的原因, 而支链化的烷基链和平铺的亲水基团共同决定了表面膜性质随时间的突变.

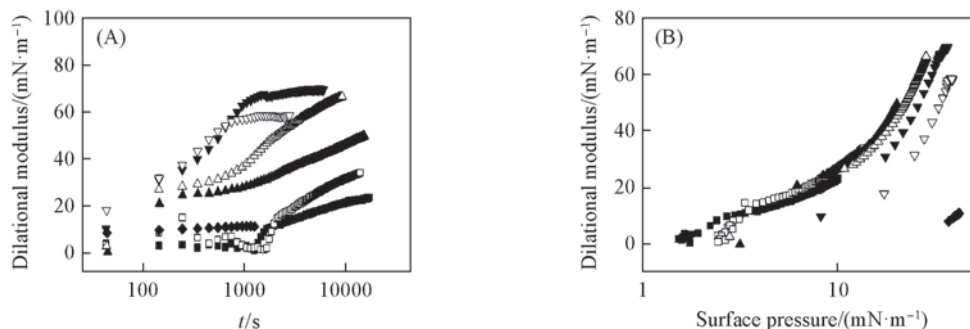


Fig.9 Surface dilational rheological properties for  $C_{16}$ GPC dynamic surface dilational modulus(A) and dilational modulus-surface pressure curve(B)

$10^6 c(C_{16}GPC)/(mol \cdot L^{-1})$ : ■ 0.5; □ 1; ▲ 5; △ 10; ▼ 50; ▽ 100; ◆ 500.

## 4 结 论

利用悬挂滴方法研究了不同结构甜菜碱溶液的表面扩张流变性质. 结果表明, 直链  $C_{16}$ PB 溶液的动态表面张力与动态扩张模量的变化趋势一致, 而支链  $C_{16}$ GPB 溶液的动态扩张模量在表面张力持续降低的过程中通过一个极大值, 说明在  $C_{16}$ GPB 分子吸附量增大的同时, 其在表面上取向的变化造成界面膜性质的改变. 疏水基的支链化增大了表面吸附分子间的相互作用, 导致  $C_{16}$ GPB 溶液的扩张模量高于  $C_{16}$ PB 溶液. 甜菜碱分子的整个亲水基团倾向于平铺在表面上, 表面膜性质由亲水基团取向变化等膜内过程控制, 造成不同浓度直链和支链甜菜碱的表面压-模量曲线均重合在一起. 类似结构的阳离子表面活性剂十六烷基羟丙基三甲基氯化铵 ( $C_{16}$ GPC) 的动态表面扩张模量不随时间通过极大值, 且其表面压-模量曲线呈分散状态, 证实了支链化的烷基链和平铺的亲水基团共同决定了表面膜性质随时间的突变.

## 参 考 文 献

- [1] Miller R., Ferri J. K., Javadi A., Kragel J., Mucic N., Wustneck R., *Colloid and Polymer Science*, **2010**, 288(9), 937—950
- [2] Kraegel J., Derkatch S. R., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2010**, 15(4), 246—255
- [3] Patino J. M. R., Marta Fernández C., Sánchez C. C., Niño M. R. R., *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 313, 141—151
- [4] Murray B. S., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 7, 426—431
- [5] Miller R., Fainerman V. B., Makievski A. V., Krägel J., Grigoriev D. O., Kazakov V. N., Sinyachenko O. V., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 86, 39—82
- [6] Noskov B. A., Akentiev A. V., Bilibin A. Y., Zorin I. M., Miller R., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 104, 245—271
- [7] Ivanov I. B., Danov K. D., Ananthapadmanabhan K. P., Lips A., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 114—115, 61—92
- [8] Wang Y. Y., Zhang L., Sun T. L., Fang H. B., Zhao S., Yu J. Y., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, 19(4), 297—301(王宜阳, 张路, 孙涛奎, 方洪波, 赵滩, 俞稼镛. 物理化学学报, **2003**, 19(4), 297—301)
- [9] Cao X. L., Feng J., Guo L. L., Zhu Y. W., Zhang L., Zhang L., Luo L., Zhao S., *Colloids Surf. A*, **2016**, 490, 41—48
- [10] Zhu Y. W., Song X. W., Luo L., Zhang L., Zhao S., Yu J. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(12), 2445—2452(祝仰文, 宋新旺, 罗澜, 张路, 赵滩, 俞稼镛. 高等学校化学学报, **2010**, 31(12), 2445—2452)

- [11] Wang X. Z., Kang W. L., Meng X. C., Fan H. M. Xu H., Huang J. W., Fu J. B., Zhang Y. N., *Phys. Chim. Sin.*, **2012**, 28(10), 2285—2290(王宪中, 康万利, 孟祥灿, 范海明, 徐海, 黄经纬, 傅建斌, 张一诺. 物理化学学报, **2012**, 28(10), 2285—2290)
- [12] Zhou Z. H., Zhang Q., Liu Y., Wang H. Z., Cai H. Y., Zhang F., Tian M. Z., Zhang L., Zhang L., *J. Dispersion Sci. Technol.* **2016**, 37(8), 1178—1185
- [13] Cao J. H., Zhou Z. H., Xu Z. C., Zhang Q., Li S. H., Cui H. B., Zhang L., Zhang L., *Energy & Fuels*, **2016**, 30(2), 924—932
- [14] Zhang Q., Zhou Z. H., Dong L. F., Wang H. Z., Cai H. Y., Zhang F., Zhang L., Zhao S., *Colloids Surf. A*, **2014**, 455, 97—103
- [15] Lucassen-Reynders E. H., *Anionic Surfactants: Physical Chemistry of Surfactant Action*, Translated by Zhu B. Y., China Light Industry Press, Beijing, **1988**, 171—208
- [16] van den Tempel M., Lucassen-Reynders E. H., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1983**, 18, 281—301
- [17] Xu Z. C., *Study on the Synthesis and Physicochemical Properties of Novel Cationic and Zwitterionic Surfactants*, Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, **2009**(徐志成. 新型阳离子和两性离子表面活性剂的合成和理化性质的研究, 北京: 中国科学院理化技术研究所, **2009**)
- [18] Zhang L., Wang X. C., Gong Q. T., Luo L., Zhang L., Zhao S., Yu J. Y., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2007**, 23(10), 1652—1656(张磊, 王晓春, 宫清涛, 罗澜, 张路, 赵澍, 俞稼镛. 物理化学学报, **2007**, 23(10), 1652—1656)
- [19] Huang Y. P., Zhang L., Zhang L., Luo L., Zhao S., Yu J. Y., *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 5640—5647
- [20] Yan F., Zhang L., Zhao R. H., Huang H. Y., Dong L. F., Zhang L., Zhao S., Yu J. Y., *Colloids Surf. A*, **2012**, 396, 317—327
- [21] Sun T. L., Peng B., Xu Z. M., Zhang L., Zhao S., Li M. Y., Yu J. Y., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, 18(2), 161—165(孙涛垒, 彭勃, 许志明, 张路, 赵澍, 李明远, 俞稼镛. 物理化学学报, **2003**, 18(2), 161—165)
- [22] Stubenrauch C., Miller R., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 6412—6421
- [23] Zhang L., Wang X. C., Gong Q. T., Luo L., Zhang L., Zhao S., Yu J. Y., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2008**, 327, 451—458
- [24] Pereira L. G. C., Theodoly O., Blanch H. W., Radke C. J., *Langmuir*, **2003**, 19, 2349—2356.

## Effect of Branched Hydrophobic Group on the Surface Dilational Rheology of Betaine Surfactants<sup>†</sup>

GUO Lanlei<sup>1</sup>, ZHU Yangwen<sup>1</sup>, XU Zhicheng<sup>2</sup>, GONG Qingtao<sup>2</sup>,  
JIN Zhiqiang<sup>2</sup>, ZHANG Lei<sup>2\*</sup>, ZHANG Lu<sup>2\*</sup>

(1. Exploration & Development Research Institute of Shengli Oilfield Co. Ltd., SINOPEC, Dongying 257015, China;  
2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** The surface dilational rheological properties of isomeric compounds, straight chain (C<sub>16</sub>PB) and branched chain (C<sub>16</sub>GPB) hexadecyl hydroxypropyl carboxybetaines were investigated by drop shape analysis. The influences of ageing time, surface pressure, dilational frequency and bulk concentration on surface dilational modulus and phase angle were expounded. It is found that the whole hydrophilic part of betaine molecule inclines to flat on the surface when betaine adsorbs, which will lead to higher dilational modulus. The nature of adsorption film is determined by in-surface processes, such as the variation of orientation of hydrophilic group. The branched hydrophobic alkyl chains of betaine molecules improve the intermolecular interactions, not only results in higher moduli, but causes a maximum in dynamic modulus at high betaine concentration. This result indicates that the strength of surface film is strongly related to molecular arrangement, not simply determined by the surface molecule concentration.

**Keywords** Betaine; Branched chain; Dilational rheology; Surface pressure

(Ed.: V, Z, K)

<sup>†</sup> Supported by the National Science & Technology Major Project, China (No. 2016ZX05011-003) and the National Natural Science Foundation of China (No. 51373192).