[Review]

www.whxb.pku.edu.cn

界面扩张流变方法研究大分子与表面活性剂的相互作用

朱艳艳 徐桂英*

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100)

摘要: 结合本课题组的工作, 较系统地总结了近年来有关界面扩张流变技术在大分子/表面活性剂混合体系研究中的应用. 大量研究表明, 通过分析界面扩张粘弹性数据和界面弛豫过程的特征参数可以研究界面层微观性质, 从而阐明大分子/表面活性剂的相互作用机理, 这对实际生产和应用具有重要的指导意义.

关键词: 大分子; 表面活性剂; 界面扩张流变; 相互作用

中图分类号: O648; O647

Investigation of Macromolecule/Surfactant Interaction by Interfacial Dilational Rheology Method

ZHU Yan-Yan XU Gui-Ying*

(Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100, P. R. China)

Abstract: The applications of interfacial dilational rheology method in studying macromolecule/surfactant system were systematically summarized combining with our work. Many previous studies have indicated that this method can be used to probe the microcosmic property of interfacial layer. This is done by analyzing the interfacial dilational viscoelasticity and characteristic parameters of the interfacial relaxation process. The interaction mechanism between macromolecule and surfactant could thus be investigated. The method can be applied in practice.

Key Words: Macromolecule; Surfactant; Interfacial dilational rheology; Interaction

在食品、医药、化妆品生产以及采矿和油田开发过程中常常将表面活性剂与大分子物质复配应用, 使用这种复配体系可以减少大分子或者表面活性剂的用量, 显著提高体系的功效. 并且由于二者之间存在疏水或者静电相互作用还可能使体系具有许多独特的性质, 例如体系的粘度、界面吸附、增溶和药物传输等性能都不同于单一组分体系, 因此表面活性剂/大分子混合体系的研究一直是人们非常感兴趣的研究课题^[1-4]. 研究表面活性剂与大分子相互作用的方法很多^[4-13], 通过不同技术考察表面活性剂/大分子混合体系的界面特性研究两者的相互作用是最常用的方法^[4,14]. 表面张力法是研究两者混合体系界面行为的最经典、方便和有效的方法. 它可以得到表

面活性剂在界面的吸附量、极限分子占据面积以及两者相互作用的临界浓度和结合量等信息^[15,16]. 但表面张力方法通常更适合研究相互作用较弱的体系^[4], 而且, 表面活性剂/大分子混合体系的界面特性既取决于两者的竞争(或协同)吸附, 也依赖于所形成界面膜的结构、形态和动力性质^[17]. 界面流变技术是近年来发展起来的研究界面层动态性质的重要工具, 它可以提供溶液界面上可溶性吸附膜和不溶膜粘弹性质的信息^[4]. 与体相流变学相似, 界面流变学主要涉及到应力、形变和形变速率的关系. 根据形变方式的不同, 界面流变学主要可分为两种: 界面扩张流变^[18]和界面剪切流变^[19]. 界面扩张流变对表面活性物质的吸附和脱附动力学更为敏感^[20], 它包括大分

Received: September 8, 2008; Revised: October 9, 2008; Published on Web: December 4, 2008.

*Corresponding author. Email: xuguiming@sdu.edu.cn; Tel: +86531-88365436.

山东省自然科学基金(Y2007B32)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

子在界面上的构型变化和链段重组等;界面剪切流变则对吸附层内分子间相互作用和界面上网络结构形成更为敏感^[17].因此通过界面流变性测定可研究界面层中表面活性剂与大分子的相互作用^[14].与界面剪切粘弹性质相比,无论是实验还是理论的研究都表明,扩张性质比剪切性质要大几个数量级^[21,22].

界面膜的扩张粘弹性质以及界面物质的交换在许多工业领域中都至关重要,如:含有明胶和表面活性剂的感光乳剂的涂装过程和矿物浮选工艺等.界面粘弹性也对泡沫、乳状液的形成和稳定起着重要作用,例如三次采油乳状液液滴间界面膜强度的大小是决定乳状液稳定性的关键^[23].界面扩张粘弹性反映了界面膜抵抗扩张形变的能力,它产生的微观基础是发生在界面及其附近的微观弛豫过程,研究界面扩张粘弹性对阐明大分子/表面活性剂的相互作用机理具有重要意义.本文结合本课题组的工作,着重讨论了界面扩张流变法在大分子/表面活性剂体系的近期研究进展,以期为表面活性剂/大分子混合体系在食品、日用化工以及油田开发等领域的合理应用提供基础数据.

1 实验方法

常见的界面扩张粘弹性测量方法有振荡气泡/悬滴法和 Langmuir 槽法^[24-31].不同方法的频率适用范围不同.其中,振荡气泡法由 Lunkenhemier 发明,它测量的是当通过振荡改变气相体积时从而导致气相中气体的压力变化,后来柏林/波茨坦的 MPRI 和 Florenze 大学进一步发展了该方法^[32].Langmuir 槽法是通过滑障运动来进行界面的压缩或扩张,同时用 Wilhelmy 吊片直接测得界面张力的变化.

2 理论基础

界面扩张流变考察界面形变大小以及形变速率与张力之间的二维函数关系,当界面受到小幅谐波扰动时,界面扩张模量(E)定义为表面压(π)与面积变化(ΔA)之间的比值^[33]:

$$E = \frac{d\pi}{d\ln A} \approx -A \frac{\Delta\pi}{\Delta A} \quad (1)$$

界面扩张模量是一个与界面扩张频率(ω)有关的复数量,即:

$$E = E \exp(i\omega t) = E_r + iE_i = E_d + i\omega\eta_d \quad (2)$$

$$\tan\theta = \frac{\omega\eta_d}{E_d} \quad (3)$$

式中, E_d 是界面扩张弹性模量,或称储能模量; η_d 是

界面扩张粘度, $\omega\eta_d$ 是粘性模量,或称损耗模量; θ 是相角.

相角是界面膜粘弹特性的定量表征,反映了粘性部分和弹性部分的比值.相角越小,表示界面膜弹性越强.其中储能模量,其来源是界面分子因扰动偏离平衡状态导致的能量改变,与分子间相互作用密切相关;损耗模量与表面活性剂分子在界面与体相间的交换、界面分子排布方式的改变等弛豫过程相关^[34].扩张实验的工作频率是影响扩张粘弹参数的重要因素.关于扩张频率的影响有两种极限情况,很低的扩张频率使得单层膜有足够的时间恢复平衡,当扩张频率为 0 时,界面张力的变化为零,因此界面扩张模量等于零;当扩张频率较大时,给予被扰动的界面吸附膜通过扩散交换等弛豫过程重新恢复平衡的时间就越短, E 值就较大.同时,由于弛豫过程作用时间较短,贡献较小,粘性部分所占比例就较低,相角逐渐降低.无穷大的扩张频率使得表面活性剂分子在体相与界面之间的扩散交换可以忽略,界面膜类似于不溶性单层膜,这种膜是完全弹性膜,其 E 值等于 Gibbs 弹性(E_G).因此, E 值随着频率的逐渐增大而增加,直至达到平台值^[35].

对于低分子量表面活性剂,通常认为弛豫过程主要是分子在体相与界面的扩散交换,且弛豫时间通常比较短.大分子的界面粘弹行为显著不同于传统的低分子表面活性剂.虽然大分子从体相到表面层的扩散交换过程可以忽略,但是必须考虑单体分子在表面层的不同位置之间的扩散交换过程^[36].Noskov 等^[37-39]认为在表面膜内存在两个微区:一个是紧贴着气相、比较窄的浓度区域,称为最接近微区(the proximal region);另一个是单体分子的总浓度很低,形成嵌入到液相的尾状(tail)和环状(loop)结构的区域,称为末端微区(the distal region).表面张力的大小主要决定于“最接近微区”中单体浓度的大小.大分子链内形变产生的慢弛豫过程和分子链段的扩散交换引起的快弛豫过程是大分子界面现象的基础.据此可以用来解释大分子扩张模量随其浓度的变化.

3 界面扩张流变法研究不同大分子与表面活性剂的相互作用

3.1 生物大分子/表面活性剂混合体系

3.1.1 蛋白质/表面活性剂混合体系

界面流变技术最早主要是应用于食品工业中蛋

白质吸附层对分散体系稳定性方面的研究^[40].在实际体系中使用蛋白质/表面活性剂混合体系非常普遍,由于蛋白质与表面活性剂的相互作用能显著地改变界面吸附层的性质,因此,近年来人们对有关界面流变学方法研究二者相互作用的报道倍感兴趣,它可以提供有关分子在气/液和油/水界面的竞争吸附、蛋白质构象变化和界面膜紧密程度及强度的信息^[41].

单独的蛋白质分子在界面上的吸附呈现不同的状态:表面压较小时,分子占据较大的摩尔表面面积;表面压较大时,分子则占据较小的摩尔表面面积.这意味着随着蛋白质浓度的增加,表面层厚度越来越大^[42].但当体系中同时含有非离子表面活性剂时,由于蛋白质和表面活性剂之间主要是疏水相互作用(有时也存在氢键相互作用),所形成复合物的表面活性比较差,甚至低于单纯蛋白质的活性,因此吸附层主要是蛋白质和表面活性剂二者之间的竞争吸附.而从特定的表面活性剂浓度开始,界面上几乎全部为非离子表面活性剂^[42].由于复合物构象的变化和界面上蛋白质的解吸作用,界面粘弹性参数随着蛋白质和表面活性剂的摩尔比而改变^[43].

Patino 等^[44]用 Langmuir 槽法研究了 β -乳球蛋白和甘油一酸酯混合吸附膜和伸展膜的界面扩张流变行为,发现界面扩张性质依赖于界面组成和表面压(π). β -乳球蛋白吸附膜的 E 值随着 π 的增大而增加,直到 π 大于蛋白质的崩溃压 π_c , E 值保持不变,这种增加是由单层分子之间相互作用的增强引起的.随着蛋白质体相浓度的增加(1×10^{-7} – 1×10^{-6} (w , 质量分数)),蛋白质吸附膜的 E 值逐渐增大;而且伸展膜的 E 值大于吸附膜的.其原因可能是 β -乳球蛋白单层伸展过程中蛋白质的伸展导致三级结构损失,具有环状结构的氨基酸残基相互作用增强所致. π 小于 π_c 时,蛋白质伸展膜的相角小于吸附膜,这表明蛋白质伸展有利于具有高弹性特征的界面凝胶结构的形成;而 β -乳球蛋白(1×10^{-5} (w))和甘油棕榈酸酯混合体系吸附膜和伸展膜的 E 值大于单纯 β -乳球蛋白吸附膜数值,并远小于甘油棕榈酸酯伸展膜数值,这说明 β -乳球蛋白和甘油棕榈酸酯在吸附膜和伸展膜中是共存的.当 π 大于 π_c 时,伸展膜的相角又增加,表明多层结构的形成;而混合体系的 E 值低于单纯甘油棕榈酸酯,说明单层中仍有少量 β -乳球蛋白.布鲁斯特角(BAM)也证实了这种结果.当用甘油油酸酯代替甘油棕榈酸酯时,混合体系的吸附膜 E 值却几乎等于单纯 β -乳球蛋白吸附膜之值,

π 较高时混合层的 E 值仍由蛋白质决定,混合体系单层呈现粘弹性.这说明甘油棕榈酸酯顶替界面上蛋白质分子的能力大于甘油油酸酯.

Blomqvist 等^[45]研究了 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -乳球蛋白和 F127(PEO₉₉PPO₆₅PEO₉₉)混合吸附膜扩张模量($\omega=0.13 \text{ Hz}$)随着时间和 π 的变化.单纯的蛋白质吸附膜的 E 值随着时间的延长而逐渐增大,在 1 h 时达到 $130 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,表明界面上形成了机械强度很高的分子间网络结构. E 值随着 π 的增大而不断增加,这是因为蛋白质分子的伸展使得更多的疏水部分暴露在空气中和分子间网络结构的形成.随着 F127 浓度增大,同等时间和 π 时的 E 值逐渐减小,界面流变行为逐渐由类似蛋白质向类似共聚物行为转变.混合体系的吸附膜均以弹性为主.当 F127 的浓度为 $2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,尽管此时表面主要是蛋白质,但是 F127 已经对界面粘弹性产生了影响.当 F127 的浓度为 2×10^{-7} 和 $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随着时间的延长首先形成具有粘弹性的蛋白质层,之后 F127 不断吸附到界面上, E 值经过最大值,然后随着时间的延长又减少,说明 F127 替代了界面上的蛋白质分子.当 F127 的浓度为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, β -乳球蛋白和 F127 共同吸附形成混合界面层,蛋白质分子还未被完全替代,这一点从表面张力数据不易看出.

近年来 Miller 等^[46]对表面活性剂/蛋白质混合体系的理论研究方面做出了突出的贡献.他们通过对 Jiang 和 Joos 模型的偏导数部分进行小的修正,并考虑了表面活性剂分子在界面上的倾斜和分子可压缩性等因素对 Lucassen 和 van del Tempel(单组分体系)进行修正之后,发现这些不同方法的结果是等同的,并且对研究混合体系界面膜行为都是很有有效的.应用以上模型,他们还对比烷基二甲基氧化膦(C_{10}DMPO)和 β -乳球蛋白混合体系的界面流变行为的计算和实验结果进行了比较:计算结果表明,当 C_{10}DMPO 浓度较低时,被 β -乳球蛋白覆盖的表面面积所占比例高达 98%,当 C_{10}DMPO 浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,被二者覆盖的表面面积所占比例几乎相等;而实验结果表明,随着体相中 C_{10}DMPO 浓度从 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,混合体系的 E 值逐渐减少,而且相角随着 C_{10}DMPO 浓度的增加呈现先减小后增加的趋势,与理论计算结果一致.

蛋白质与离子表面活性剂通过静电相互作用所

形成的复合物通常具有比单纯蛋白质和表面活性剂分子较高的表面活性, 仅加入少量的离子表面活性剂就可以明显改变吸附层蛋白质的结构. 随着体相中表面活性剂的进一步增大, 更多的表面活性剂通过疏水相互作用与蛋白质/表面活性剂复合物结合, 从而使得形成的复合物亲水性较强, 表面活性降低. 由于在表面上存在竞争吸附, 越来越多的复合物被表面活性剂分子所取代^[42].

Rao 等^[47]用振荡气泡法研究了十二烷基硫酸钠(SDS)和高浓度(7%(w))明胶的界面扩张流变行为. 图 1 显示了明胶/SDS 混合体系的界面流变参数变化. 随着 SDS 浓度的不断增加, 吸附膜的 E 值逐渐减小, 当 SDS 体相浓度大于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 吸附膜的性质几乎与单纯 SDS 相同. 当 SDS 浓度低于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 所测的相角几乎不变, 这就表明吸附膜本质上是弹性的. 作者认为 SDS 的加入导致明胶吸附层扩张弹性值减小是由于明胶在界面上的网络结构被破坏. 网络结构破坏的原因有三: (i) SDS 分子荷负电的头基与明胶链上的精氨酸和赖氨酸残基通过静电作用结合, 而且不仅 SDS 本身分子之间有疏水作用, SDS 也会和明胶链上的亮氨酸、异亮氨酸和蛋氨酸疏水残基相结合. SDS 结合到明胶链上带正电荷的残基就会中和明胶链上的电荷, 从而屏蔽了离子化基团的静电作用; (ii) SDS 结合到氨基残基上之后可形成氢键的作用点减少; (iii) SDS

分布在吸附层内造成自然破坏, 这一结果已被中子反射实验所证实^[48]. 这些效应在宏观上即表现为吸附层的 E 值下降.

我们研究了明胶与不同阳离子表面活性剂混合体系在气/液界面上的扩张粘弹性^[49]. 发现单纯烷基三甲基溴化铵型双子表面活性剂($\text{C}_{12}\text{C}_2\text{C}_{12}$)浓度达到 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 膜弹性和强度达到最大; 而明胶浓度低于 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附在界面上的明胶分子近乎以“平躺”的二维构象形式存在, 不能形成尾状或环状结构, 随明胶浓度增加, 界面上的明胶分子数目逐渐增加, 但其界面浓度的增加阻碍了部分尾状或环状结构的明胶分子的完全伸展, 故明胶的 E 值随浓度增大而增大, 并在 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 处出现一个极大值. 明胶浓度大于 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由于“最接近区域”和“末端区域”之间的扩散交换加快, 使得明胶的 E 值大大降低. 阳离子表面活性剂的加入能显著地改变明胶的界面粘弹性质. 当 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 明胶存在时, 体系的扩张模量和扩张弹性达到最大值所对应的 $\text{C}_{12}\text{C}_2\text{C}_{12}$ 浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 而且, 当 $\text{C}_{12}\text{C}_2\text{C}_{12}$ 浓度小于 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 体系的相角对浓度的依赖性较小, 高于此浓度时, $\text{C}_{12}\text{C}_2\text{C}_{12}$ /明胶体系的相角随浓度的变化较大. 当 $\text{C}_{12}\text{C}_2\text{C}_{12}$ 的浓度超过其 cmc 时, 体系的 E 值、相角与相同浓度的表面活性剂溶液的 E 值、相角的数值比较接近, 说明最终界面膜上的明胶分子完全被表面活性剂分子 $\text{C}_{12}\text{C}_2\text{C}_{12}$ 所取代. 这表明随 $\text{C}_{12}\text{C}_2\text{C}_{12}$ 浓度增加, 明胶和 $\text{C}_{12}\text{C}_2\text{C}_{12}$ 之间的静电和疏水相互作用将界面上的明胶分子逐渐“拉入”体相中, 界面上最终被 $\text{C}_{12}\text{C}_2\text{C}_{12}$ 分子所占据. 对比十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)/明胶和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)/明胶体系的界面粘弹性结果发现, 尽管随着表面活性剂浓度增加, 混合体系的 E 值均出现一个最大值, 但出现最大值所对应的表面活性剂浓度不同, 扩张模量最大值的数值也不同, 其大小顺序依次为明胶/ $\text{C}_{12}\text{C}_2\text{C}_{12}$ 体系 > 明胶/CTAB > 明胶/DTAB 体系.

Latnikova 等^[50]研究了 F68 ($\text{PEO}_{76}\text{PPO}_{20}\text{PEO}_{76}$)、DTAB 和 SDS 对 β -酪蛋白动态界面粘弹性的影响. 结果表明, 单纯 β -酪蛋白的动态界面粘弹性随时间的变化出现两个最大值, 这对应于蛋白质亲水和疏水两部分从“最接近区域”到以环状或者尾状形式存在的“末端区域”结构的连续转变. 第一个最大值出现区域是蛋白质的亲水部分形成中间或者末端部分, 以环状形式进入亚相, 蛋白质片段在“最接近区

图 1 40 °C 不同频率时明胶/SDS 混合体系的界面流变参数变化^[47]

Fig.1 Interfacial dilational viscoelastic parameters of gelatin/SDS mixed system at different frequencies at 40 °C^[47]

(A) complex surface moduli E^* , (B) phase angle ϕ , (C) storage moduli E' , (D) loss moduli E'' ; ω/Hz : (■) 0.03, (●) 0.05, (▲) 0.1, (▼) 0.25; SDS: sodium dodecyl sulfate

域”和“末端区域”之间发生扩散交换,界面扩张模量值下降;第二个出现区域是蛋白质的疏水部分以环状或者尾状形式进入亚相.离子表面活性剂对 β -酪蛋白动态界面流变性质的影响是由表面活性剂与蛋白质的带相反电荷的基团之间的相互作用引起的.随着DTAB浓度的增加,扩张模量的第一个最大值先增加后减小;而第二个最大值随着DTAB的加入不断减小直至消失.随SDS浓度的增加,扩张模量的第一个最大值不断减小直至消失,而第二个最大值则不断增大,当SDS的浓度大于 $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,仅可看到第二个最大值,而且随着SDS的加入不断减小.当 $\text{pH}=7$ 时, β -酪蛋白带负电荷,这部分电荷主要属于N-终端的亲水部分, β -酪蛋白/DTAB复合物疏水性增强,阻止了环状或者尾状结构进入临近区域,第一个最大值增大;随DTAB浓度增加,蛋白质亲水和疏水两部分的差别越来越小,第二个最大值消失,而蛋白质/DTAB复合物亲水性增强,DTAB在界面上的吸附量增加,第一个最大值不断减小.SDS的加入使得整个蛋白质/SDS的复合物疏水性增强,因此亲水部分对动态界面流变性质的影响减弱,直至第一个最大值消失.而F68与 β -酪蛋白的作用机理是前者逐渐取代吸附层内的蛋白质,使得界面流变行为逐渐由蛋白质控制转向由共聚物控制.

3.1.2 多糖类高分子/表面活性剂混合体系

多糖类生物高分子主要包括黄原胶、壳聚糖、纤维素和淀粉等几种类型.与传统化学工业中的合成高分子相比,多糖类生物高分子具有许多诱人的特性和奇妙的功能^[51-53].它们来源于天然产物,不仅在工业上应用可以实现可持续性,而且对环境友好.

Babak等^[54]通过振荡气泡法对比研究了壳聚糖(Ch)、疏水修饰的壳聚糖(C_{12}Ch)和壳聚糖与SDS混合体系(Ch-SDS)的界面扩张粘弹性在相同频率下随时间的变化.结果表明,Ch的界面扩张弹性最大数值几乎为0,而 C_{12}Ch 和Ch-SDS分别为60和80 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$.导致大分子吸附层界面扩张弹性差异的主要原因可能有以下两方面:(i)大分子相互作用导致吸附能量增加;(ii)大分子横向相互作用(内聚力).在测定时间内弹性模量随着 π 的增大而增加,Ch和 C_{12}Ch 的 π 差别不大,二者弹性模量的差别主要是由第二方面原因造成.对于 C_{12}Ch 和Ch-SDS(两者每个高分子离子中含有等量的烷基基团),尽管 C_{12}Ch 的表面压低于Ch-SDS,但是弹性模量几乎相

同,这反映了以共价键结合到 C_{12}Ch 大分子上的烷基链横向疏水相互作用导致凝胶结构形成,因此对弹性数值起到了明显作用. C_{12}Ch 和Ch-SDS的界面扩张粘性最大数值分别为5和20 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$,这种差别主要是由于吸附层内烷基链横向疏水作用的强度不同. C_{12}Ch 烷基链疏水间相互作用的能量较高,这使得吸附层抵抗破裂的能力较强,因此损失能量较小,粘性模量较小;Ch-SDS复合物中,SDS的烷基链以相对较弱的静电作用结合到带相反电荷的大分子链上,虽然烷基链间也存在疏水相互作用,然而振荡变形时会导致其出现可逆的破裂变化,这种周期性的破裂和重建导致较大的能量损失,因此粘性模量较大.

我们研究了羟丙基甲基纤维素(HPMC)和具有不同链长的季铵盐表面活性剂 C_nTAB 混合溶液在空气/水界面上的扩张粘弹性^[55].发现HPMC加入到不同浓度的CTAB溶液后,体系的扩张弹性仍然保持随频率增加不断上升的趋势,但粘性部分则相反,而且溶液的扩张粘弹性对频率的依赖性大大降低,混合溶液的扩张弹性数值和单纯的 C_nTAB 溶液相比均明显降低.图2示出了HPMC/CTAB混合溶液的扩张弹性与单纯的CTAB溶液的比较结果,图中的理论计算值为CTAB溶液的扩张弹性数值与单纯0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ HPMC溶液的数值的简单加和.显然,实验测定结果远远低于理论计算值,表明HPMC和CTAB在表面上存在相互作用和竞争吸附. HPMC溶液中加入CTAB后,体系的扩张弹性也显著低于单纯的HPMC体系(0.05 Hz时,0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ HPMC的扩张弹性数值为25.40 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$),此值高于CTAB的,

图2 不同体系扩张弹性随CTAB浓度的变化^[55]
Fig.2 Dependence of dilational elasticity on CTAB concentration^[55]

CTAB: cetyltrimethylammonium bromide; HPMC: hydroxypropyl methyl cellulose

表明该浓度范围内 HPMC 形成的界面的弹性和强度与 CTAB 相比更高. 加入 CTAB 后由于 CTAB 具有较高的表面活性, 从体相向表面的扩散会将一部分的 HPMC 分子从表面上替代下来, 因此导致扩张弹性降低, 气/液界面膜的弹性和强度均下降.

比较疏水基长度影响时发现, HPMC/十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)溶液的扩张弹性最高, HPMC/CTAB 体系次之, HPMC/DTAB 的最低. DTAB 的扩张弹性低于 CTAB, 这主要是由于 DTAB 具有较短的疏水链, 相对较弱的疏水作用导致其与 HPMC 形成复合物的能力较弱, 因此界面上形成的膜相对于 CTAB 来说不够致密. 通过测定混合体系的表面张力等温线对以上现象进行了解释: HPMC/ C_n TAB 溶液的表面张力变化分为三个阶段, 第一阶段为表面上 HPMC 和表面活性剂分子共同存在; 第二阶段溶液中增加的表面活性剂分子主要在体相中与 HPMC 形成复合物; 第三阶段溶液中开始形成正常的表面活性剂胶束. 对三种表面活性剂界面粘弹性的测定中, 所研究的 CTAB (1×10^{-4} – $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 DTAB (4×10^{-4} – $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的浓度范围均处在表面张力等温线的第二阶段, 此时表面上大部分被表面活性剂分子所占据, 溶液中继续增加的 CTAB 或 DTAB 主要参与了复合物的形成. 而 TTAB 浓度范围 (3×10^{-5} – $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 处在表面张力曲线的第一阶段, 表面上有较多的 HPMC, 故混合溶液的扩张弹性较高.

3.2 合成大分子/表面活性剂混合体系

尽管合成大分子/表面活性剂混合体系在实际应用中起着重要的作用, 但是多年来则是集中在对体相性质的研究^[56,57]. 近年来人们开始关注大分子/表面活性剂混合体系的界面流变行为, 这种方法可以提供有关界面上结构形成和分子间相互作用本质的重要信息^[58].

3.2.1 水溶性聚合物/表面活性剂混合体系

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚醚类大分子均为典型的非离子水溶性聚合物, 已广泛应用于许多工业领域. 我们通过界面流变性测定研究了这类大分子与羧酸盐型阴离子表面活性剂的相互作用^[59]. PVP/油酸钠($C_{17}H_{33}COONa$)混合体系的界面扩张粘弹性结果表明, 混合体系的 E 最大值所对应的浓度 ($12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 低于单纯的 $C_{17}H_{33}COONa$ 所对应的油酸钠浓度 ($120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 这表明 PVP 的加入极大地增强了体系的界面粘弹性. 当混合体系中 $C_{17}H_{33}COONa$ 浓

度超过 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx \text{cac}$, cac 为临界聚集浓度) 时, 界面上 $C_{17}H_{33}COONa$ /PVP 膜的 E 值降低, 几乎接近于纯 $C_{17}H_{33}COONa$ 的模量值. 由此可以推断, 对于纯 PVP 溶液而言, PVP 分子吸附在界面上, 它们之间形成分子内或分子间聚集体, 当向其中加入 $C_{17}H_{33}COONa$ 后, 相互作用形成了 $C_{17}H_{33}COONa$ /PVP 复合物. 随着 $C_{17}H_{33}COONa$ 浓度增加, 更多的 $C_{17}H_{33}COONa$ 分子吸附在界面上, PVP 和 $C_{17}H_{33}COONa$ 分子之间的疏水相互作用使得几乎所有的 PVP 分子从界面转移到体相中, 这样溶液界面上几乎被 $C_{17}H_{33}COONa$ 分子所占据, 因此最终混合体系的表面张力和 E 值都几乎与纯 $C_{17}H_{33}COONa$ 体系相同. 当溶液中存在 NaCl 和 NaI 时, $C_{17}H_{33}COONa$ /PVP 溶液的最大 E 值出现在 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这是因为 NaX 的加入使 $C_{17}H_{33}COONa$ /PVP 复合物的形成出现在更低的浓度. 而且 NaCl 在较低浓度时就可使 E 值迅速降低, 此现象可用盐促进了 PVP 和 $C_{17}H_{33}COONa$ 之间的相互缔合来解释.

L64($\text{PEO}_{13}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{13}$) 是 Pluronic 嵌段聚醚的一种, 摩尔比为 1:1、1:3 和 1:5 的 L64/ $C_{17}H_{33}COONa$ 复配体系 E 值与扩张频率和体系的组成均有关. 随着 $C_{17}H_{33}COONa$ 在混合体系中摩尔比的增加, 扩张模量的最大值出现在更低的 L64 浓度(如图 3)^[60]. 例如, 在扩张频率为 0.1 Hz, L64 与 $C_{17}H_{33}COONa$ 的摩尔比为 1:1 和 1:3 时, L64/ $C_{17}H_{33}COONa$ 复配体系扩张模量的最大值分别出现在 1 和 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 1:5 的 L64/ $C_{17}H_{33}COONa$ 复配体系的扩张模量最大值分别出现在 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这表明 $C_{17}H_{33}COONa$ 加入到 L64 溶液中提高了体系的表面活性.

图3 L64/ $C_{17}H_{33}COONa$ 复配体系的扩张模量随着 L64 浓度的变化^[60]

Fig.3 Variation of dilational modulus as a function of L64 concentration for L64/ $C_{17}H_{33}COONa$ mixed system^[60]

L64: $\text{PEO}_{13}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{13}$; $\omega=0.1 \text{ Hz}$

在 CTAB 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大值,

CTAB 浓度高于其 cmc 后,混合体系的 E 值与单独表面活性剂溶液的数值接近,且该数值很小, L64/CTAB 体系的粘性部分随频率增加也基本不变. 与 L64 具有相近分子量的 17R4 ($\text{PPO}_{14}\text{PEO}_{24}\text{PPO}_{14}$)/CTAB 混合体系的 E 值远低于 17R4 和 CTAB 单独溶液模量值的简单加和,甚至低于单纯 CTAB 的模量值,而且随着 CTAB 浓度增加, E 值及其粘性部分均在 $c_{\text{CTAB}}=3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 出现一个最大值,而单独 CTAB 在浓度为 $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出现最大值. 这说明 17R4 与 CTAB 在界面发生了相互作用. 但当 CTAB 浓度达到 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,混合溶液的 E 值及其粘性部分之值与纯 CTAB 者比较接近,说明此时界面膜上的 17R4 分子完全被小分子活性剂 CTAB 取代. Pluronic 嵌段共聚物与小分子表面活性剂的作用机理主要是共聚物的 PPO 段与活性剂的烷烃链间的疏水作用. 可以推断,随着 CTAB 浓度的增加,CTAB 疏水基团与 PPO 段发生相互作用,界面上形成 17R4/CTAB 的复合物,这导致 17R4 的疏水性减弱,亲水性增强,混合膜的 E 值有增大的趋势,继续增大 CTAB 浓度致使界面上的 17R4 分子被完全结合,复合物进入体相溶液,界面完全被 CTAB 分子所取代,此时混合膜的扩张粘弹性表现为单独 CTAB 的粘弹性. E 达到最大值; 17R4/CTAB 混合体系的 E 值及其粘性部分均大于 L64/CTAB 体系的,说明 17R4/CTAB 混合界面膜的强度高于后者;且混合膜的粘弹性数值与 17R4 和 L64 单独体系模量值的相对大小关系一致,这说明随着界面复合物的形成,混合体系扩张粘弹性仍主要由共聚物决定^[61].

聚电解质是一类应用非常广泛的荷电大分子. 荷相反电性的聚电解质/表面活性剂混合体系界面流变性质的研究也备受重视^[62]. 其一般性规律是,表面活性剂浓度较低时,吸附层通常呈现粘弹性行为,这是由于聚电解质/表面活性剂两组分在界面上的协同吸附;当表面活性剂浓度较高时,由于聚电解质从界面上发生解吸,表面几乎被表面活性剂分子占据,此时为流体界面^[4]. Miller 等^[63]报道了聚苯乙烯磺酸钠(PSS)/DTAB 混合体系在气/液界面上随时间和表面活性剂浓度变化的扩张流变行为. 可以将研究的整个表面活性剂浓度范围划分为两个具有不同界面粘弹性的区域,而在这之间存在一个界面

粘弹性发生突变的窄小区域. 当表面活性剂浓度较低时,扩张粘弹性数值随着时间的延长逐渐增大至 $60\text{--}100 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,表明表面层内 PSS 和 DTAB 发生强烈的相互作用. 而且此时 PSS 的界面流变行为与高浓度的 PSS 溶液是一致的,用经典 Goddard 模型不能解释此区域内的实验结果,因此 Miller 等^[63]对该模型进行了修正,他们考虑了聚苯乙烯链的疏水本质,认为表面活性剂碳氢链与聚苯乙烯主链链段之间,链段以及碳氢链之间的相互作用形成二维聚集体结构,由于聚电解质不同链间互相纠缠和疏水基团之间的结合使得整个吸附层呈现刚性,因此 E 值很高. 窄小区域的 E 值突然降低则是由于在表面层的二维聚集体结构转化为微凝胶结构,这一假设与椭圆光度法所测结果一致. 表面活性剂浓度继续增大导致表面层内结构松散,因此 E 值下降. 结果也说明界面粘弹性对聚合物构象的变化是比较敏感的. Noskov 等^[64]研究了聚二甲基丙基二甲基氯苯胺(PDAC)/SDS 混合体系的界面扩张流变行为,得到了与 PSS 和 DTAB 吸附膜类似的结果. 表面活性剂浓度较低时,聚合物/表面活性剂复合物具有很高的表面活性,因此“最接近区域”PDAC 浓度很高,较低的表面活性剂浓度不能完全中和 PDAC 链段的电荷,结果刚性吸附层内,由于荷电基团的排斥力使得 E 值较高. 当表面活性剂的浓度达到带电荷的聚合物单体浓度时,界面上微粒的形成导致 E 值下降. 但通过以上这两个体系所得到的表面活性剂浓度对扩张模量的依赖性关系并不是所有聚电解质/表面活性剂的特征,而与电解质分子结构密切相关.

油/水界面与气/液表面不同. 在油/水界面上,油分子和水分子受到了异相分子吸引,有可能形成一种“两亲性界面缔合物”. 江龙院士等^[65]研究表面活性剂/聚丙烯酰胺在油/水界面的流变性时证实了这一点. 我们^[66]也研究了含有不同浓度 HPAM(部分水解聚丙烯酰胺)时 CTAB 水溶液/液体石蜡的界面粘弹性. 固定 CTAB 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HPAM 的浓度分别为 10 、 20 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,体系的界面粘弹性如图 4 所示. 可以看出,随着 HPAM 含量增加, E 值逐渐增大;而相角 $\tan\theta$ 降幅很大,这说明弹性模量对扩张模量的贡献增大,或者界面的弹性增强. 可能的原因是,当 CTAB/HPAM 混合界面层发生扩张或压缩时,界面吸附分子会产生两种弛豫行为,一种是 CTAB 分子在体相和界面之间的扩散交换过程,

值

图4 不同 HPAM 浓度时 CTAB 的油/水界面粘弹性随扩张频率的变化^[66]

Fig.4 Dependence of oil/water interfacial dilational viscoelasticity of CTAB on oscillating frequency at different HPAM concentrations^[66]

(A) dilational modulus, (B) $\tan \delta$; $c(\text{HPAM})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: (■) 0, (●) 10, (▲) 20, (▼) 50; $c(\text{CTAB})$: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HPAM: hydrolyzed polyacrylamide

另外一种是在界面上 CTAB/HPAM 复合物弛豫行为, 例如大分子链的卷曲或伸展、分子取向等过程, 与单独 CTAB 的情况相比, 当界面层面积发生相同变化时, 混合体系的界面张力变化更多, 相应的 E 值也更大。

3.2.2 疏水修饰的聚合物/表面活性剂混合体系

疏水缔合水溶性聚合物(HAWSP)是近年来备受关注的—种新材料, 在一定浓度时疏水基团之间相互结合因而溶液粘度明显增加。此外, 这类聚合物还具有抗盐、抗剪切等特殊性质。尤其是由于丙烯酰胺类水溶性非离子聚合物常作为粘度调节剂用在三次采油中而引起了人们的特别关注^[67]。近年来, 国内外对疏水缔合共聚物/表面活性剂混合体系的表面张力、粘度等体相流变性质研究较多, 但对其界面流变性质的研究则较为少见。Zhao 课题组^[68,69]在这方面做了大量工作。

赵滩等^[36]采用界面张力弛豫法研究了疏水缔合聚合物聚丙烯酰胺/2-乙基己基丙烯酸酯(P(AM/2-EHA))在正辛烷/水界面上的扩张粘弹性质, 考察了不同类型表面活性剂 SDS、辛基酚聚氧乙烯醚(TX-100) 和 CTAB 对其界面扩张性质的影响。研究发现, 界面上的表面活性剂分子可以与聚合物的疏水嵌段形成类似混合胶束的聚集体, 表面活性剂分子与聚集体之间存在快速交换。这种弛豫过程的特征时间远比分子在体相与界面间的扩散交换时间短。当界面面积增大时, 上述混合胶束中的表面活性剂分子能快速释放, 在界面层内原位快速消除界面张力梯度, 从而大大降低界面扩张弹性。界面上的 CTAB 分子与聚合物链节上的负电中心通过较强的

电荷吸引作用形成复合物。当界面面积增大时, 上述混合胶束中的 CTAB 分子释放较慢, 界面张力梯度较大。非离子表面活性剂 TX-100 分子量较大, 扩散速率较慢, 它在界面上与聚集体间的交换比阴离子表面活性剂 SDS 慢, 其特征时间约为 0.9 s。

Wang 等^[70]还通过界面张力弛豫法研究了疏水缔合聚合物聚丙烯酰胺/2-苯乙基丙烯酸(P(AM/POEA))和 SDS 混合体系在辛烷/水界面的扩张粘弹性质。当聚合物溶液浓度为 $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着 SDS 的加入, 极限扩张弹性数值不断减小, 粘性部分随振荡频率的增加出现最大值, 而且 SDS 浓度越大, 出现最大值所对应的频率越小。这是因为界面上的大分子被 SDS 取代, 分子间相互作用减弱。当聚合物溶液浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随 SDS 的加入, 极限扩张弹性数值先增大后减小, 这可能是因为界面上聚合物浓度较低, 即使在很低的表面活性剂浓度下, 吸附在界面上的 SDS 分子也决定了界面膜的扩张粘弹性质。继续增大 SDS 浓度, 界面上的大分子逐渐被 SDS 取代, 导致极限扩张弹性数值降低。

4 结束语

以上综述表明, 扩张流变技术已成为研究大分子与表面活性剂相互作用的简便而有效的实验手段。通过分析界面扩张粘弹性数据和界面弛豫过程的特征参数, 可以得知分子间的相互作用以及分子在界面上可能存在的聚集状态等信息, 阐明界面膜的微观性质, 这对实际生产和应用具有重要的理论指导意义。今后, 随着界面扩张流变学以及其它技术的进一步发展和综合应用, 如果既能获得吸附层的

变化,又可给出吸附层结构和组成的可靠的定量信息,并能有效地确定泡沫和乳状液的稳定性与界面扩张流变性之间的对应关系,那么,含有大分子/表面活性剂混合体系对于工业生产和生命过程等必将发挥越来越重要的作用。

References

- Lucassen-Reynders, E. H. Physical chemistry of surfactant action (Surfactant Science Series Vol. 11). New York: Marcel Dekker Inc., 1981: 131
- Goddard, E. D.; Ananthanpadmanabhan, K. P. Interactions of surfactants with polymers and proteins. New York: CRC Press, Inc., 1993: 1
- Kwak, J. C. T. Polymer-surfactant systems. New York: Marcel Dekker Inc., 1998: 267
- Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2007**, **132**: 69
- Xu, G. Y.; Luan, Y. X.; Liu, J.; Yu, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(5): 577 [徐桂英, 栾玉霞, 刘 静, 于 丽. 物理化学学报, **2005**, **21**(5): 577]
- Wu, D.; Xu, G. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(2): 254 [吴 丹, 徐桂英. 物理化学学报, **2006**, **22**(2): 254]
- Luan, Y. X.; Xu, G. Y.; Chen, A. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(2): 185 [栾玉霞, 徐桂英, 陈爱民. 物理化学学报, **2003**, **19**(2): 185]
- Li, Y. M.; Yuan, S. L.; Xu, G. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(10): 986 [李一鸣, 苑世领, 徐桂英. 物理化学学报, **2003**, **19**(10): 986]
- Regismond, S. T. A.; Gracie, K. D.; Winnik, F. M.; Goddard, E. D. *Langmuir*, **1997**, **13**: 5558
- Chari, K.; Seo, Y. S.; Satija, S. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 11442
- Monteux, C.; Williams, C. E.; Meunier, J.; Anthony, O.; Bergeron, V. *Langmuir*, **2004**, **20**: 57
- Lynch, I.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 7515
- Chari, K.; Antalek, B.; Kowalczyk, J.; Eachus, R. S.; Chen, T. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 9867
- He, Q.; Zhang, Y.; Lu, G.; Miller, R.; Möhwald, H.; Li, J. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2008**, **140**: 67
- Richardson, R. M.; Pelton, R.; Cosgrove, T.; Zhang, J. *Macromolecules*, **2000**, **33**: 6269
- Noskov, B. A.; Alexandrov, D. A.; Loglio, G.; Miller, R. *Colloids Surf. A*, **1999**, **156**: 307
- Patino, J. M. R.; Fernández, M. C.; Sánchez, C. C.; Niño, M. R. R. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, **313**: 141
- Blomqvist, B. R.; Warnheim, T.; Claesson, P. M. *Langmuir*, **2005**, **21**: 6373
- Monteux, C.; Mangeret, R.; Laibe, G.; Freyssingas, E.; Bergeron, V.; Fuller, G. *Macromolecules*, **2006**, **39**: 3408
- Murray, B. S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **7**: 426
- Bonfillon, A.; Langevin, D. *Langmuir*, **1993**, **9**: 2172
- Monteux, C.; Fuller, G. G.; Bergeron, V. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 16473
- Li, T. M.; Zhao, L. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1996**, **12**(8): 709 [李佟茗, 赵丽燕. 物理化学学报, **1996**, **12**(8): 709]
- Monroy, F.; Kahn, J. G.; Langevin, D. *Colloids Surf. A*, **1998**, **143**: 251
- Kovalchuk, V. I.; Krägel, J.; Makievski, A. V.; Ravera, F.; Liggieri, L.; Loglio, G.; Fainerman, V. B.; Miller, R. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **280**: 498
- Ravera, F.; Ferrari, M.; Santini, E.; Liggieri, L. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **117**: 75
- Kovalchuk, V. I.; Miller, R.; Fainerman, V. B.; Loglio, G. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **114**: 303
- Stubenrauch, C.; Fainerman, V. B.; Aksechenko, E. V.; Miller, R. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 1505
- Erni, P.; Fischer, P.; Windhab, E. J. *Langmuir*, **2005**, **21**: 10555
- Kausch, C. M.; Kim, Y.; Russell, V. M.; Medsker, R. E.; Thomas, R. R. *Langmuir*, **2003**, **19**: 7354
- Bai, Y.; Xu, G. Y.; Xin, X.; Sun, H. Y.; Zhang, H. X.; Hao, A. Y.; Yang, X. D.; Yao, L. *Colloid Polym. Sci.*, **2008**, **286**: 1475
- Hansen, F. K. *Langmuir*, **2008**, **24**: 189
- Li, J. B.; Kretschmar, G.; Miller, R.; Möhwald, H. *Colloids Surf. A*, **1999**, **149**: 491
- Zhang, C. R.; Li, Z. Q.; Luo, L.; Zhang, L.; Song, X. W.; Cao, X. L.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(2): 247 [张春荣, 李振泉, 罗 澜, 张 路, 宋新旺, 曹绪龙, 赵 淮, 俞稼铺. 物理化学学报, **2007**, **23**(2): 247]
- Tadros, T. F. Colloid stability: The role of surface forces-Part I. Weinheim: Wiley-Vch., 2007: 295
- Wang, D. X.; Luo, L.; Zhang, L.; Wang, Y. Y.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(11): 1205 [王东贤, 罗 澜, 张 路, 王宜阳, 赵 淮, 俞稼铺. 物理化学学报, **2005**, **21**(11): 1205]
- Noskov, B. A.; Akentiev, A. V.; Bilibin, A. Y.; Zorin, I. M.; Miller, R. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, **104**: 245
- Noskov, B. A.; Akentiev, A. V.; Loglio, G.; Miller, R. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 7923
- Noskov, B. A.; Akentiev, A. V.; Miller, R. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **255**: 417
- Pereira, L. G. C.; Théodoly, O.; Blanch, H. W.; Radke, C. J. *Langmuir*, **2003**, **19**: 2349
- Girardet, J. M.; Humbert, G.; Creusot, N.; Chardot, V.; Campagna, S.; Courthaudon, J. L.; Gaillard, J. L. *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, **243**: 515
- Miller, R.; Fainerman, V. B.; Makievski, A. V.; Kragela, J.; Grigorieva, D. O.; Kazakov, V. N.; Sinyachenko, O. V. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2000**, **86**: 39
- Murray, B. S.; Ventura, A.; Lallemant, C. *Colloids Surf. A*, **1998**, **143**: 211
- Patino, J. M. R.; Fernández, M. C.; Niño, M. R. R.; Sánchez, C. C.

- Biomacromolecules*, **2006**, *7*: 2661
- 45 Blomqvist, B. R.; Ridout, M. J.; Mackie, A. R.; Wärmheim, T.; Claesson, P. M.; Wilde, P. *Langmuir*, **2004**, *20*: 10150
- 46 Aksenenko, E. V.; Kovalchuk, V. I.; Fainerman, V. B.; Miller, R. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**, *122*: 57
- 47 Rao, A.; Kim, J.; Thomas, R. R. *Langmuir*, **2005**, *21*: 617
- 48 Cooke, D. J.; Dong, C. C.; Thomas, R. K.; Howe, A. M.; Simister, E. A.; Penfold, J. *Langmuir*, **2000**, *16*: 6546
- 49 Wu, D.; Xu, G. Y.; Feng, Y. J.; Li, Y. M. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2007**, *40*: 345
- 50 Latnikova, A. V.; Lin, S. Y.; Loglio, G.; Miller, R.; Noskov, B. A. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*: 6126
- 51 Kurita, K.; Akao, H.; Yang, J.; Shimojoh, M. *Biomacromolecules*, **2003**, *4*: 1868
- 52 Grant, J.; Cho, J.; Allen, C. *Langmuir*, **2007**, *23*: 4688
- 53 Keda, S.; Kumagai, H. *J. Agric. Food Chem.*, **1997**, *45*: 3452
- 54 Babak, V. G.; Desbrières, J. *Mendeleev Commun.*, **2005**, *15*: 35
- 55 Li, Y. M.; Xu, G. Y.; Xin, X.; Cao, X. R.; Wu, D. *Carbohydr. Polym.*, **2008**, *72*: 211
- 56 Kogej, K.; Skerjanc, J. *Langmuir*, **1999**, *15*: 4251
- 57 Kogej, K.; Theunissen, E.; Reynaers, H. *Langmuir*, **2002**, *18*: 8799
- 58 Zhang, J. Y.; Wang, X. P.; Liu, H. Y.; Tang, J. A.; Jiang, L. *Colloids Surf. A*, **1998**, *132*: 9
- 59 Xin, X.; Xu, G. Y.; Wu, D.; Gong, H. J.; Zhang, H. X.; Wang, Y. J. *Colloids Surf. A*, **2008**, *322*: 54
- 60 Xin, X.; Xu, G. Y.; Wang, Y. J.; Mao, H. Z.; Zhang, Z. Q. *Eur. Polym. J.*, **2008**, in press
- 61 Shi, X. F. Master Dissertation. Jinan: Shandong University, 2008 [史晓峰. 硕士学位论文. 济南: 山东大学, 2008]
- 62 Ritacco, H.; Kurlat, D.; Langevin, D. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*: 9146
- 63 Noskov, B. A.; Loglio, G.; Miller, R. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*: 18615
- 64 Noskov, B. A.; Grigoriev, D. O.; Lin, S. Y.; Loglio, G.; Miller, R. *Langmuir*, **2007**, *23*: 9641
- 65 Wang, X. P.; Zhang, J. Y.; Tang, J. A.; Jiang, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1998**, *14*(1): 88 [王新平, 张嘉云, 唐季安, 江 龙. 物理化学学报, **1998**, *14*(1): 88]
- 66 Zhang, H. X.; Xu, G. Y.; Wu, D.; Wang, S. W. *Colloids Surf. A*, **2008**, *317*: 289
- 67 Wang, Y. Y.; Dai, Y. H.; Zhang, L.; Luo, L.; Chu, Y. P.; Zhao, S.; Li, M. Z.; Wang, E. J.; Yu, J. Y. *Macromolecules*, **2004**, *37*: 2930
- 68 Sun, T. L.; Zhang, L.; Wang, Y. Y.; Zhao, S.; Peng, B.; Li, M. Y.; Yu, J. Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *255*: 241
- 69 Wang, Y. Y.; Zhang, L.; Sun, T. L.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *270*: 163
- 70 Wang, Y. Y.; Dai, Y. H.; Zhang, L.; Tang, K.; Luo, L.; Gong, Q. T.; Zhao, S.; Li, M. Z.; Wang, E. J.; Yu, J. Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *280*: 76