

# 第三章 微乳液

翻译: 朱银燕 陈志萍 姚建国

本章主要讨论了表面活性剂另一重要性质, 即水-油膜的稳定性和微乳的形成。由于能够溶解其他状况不溶性物质(如水相中的非极性化合物), 这种特殊的胶体分散体系引起了广泛的注意。在过去的四十年中, 微乳的工业应用进一步扩大, 对微乳的形成、稳定性及表面活性剂分子构造的原理的理解也有了进一步的提高。本章介绍了与目前工作相关的主要理论和用于表征微乳的普遍技术。

微乳液的最好定义之一来自 Danielsson 和 Lindman [1] “微乳液是水、油和两亲分子组成的各向同性的、热力学稳定的溶液体系”。在某些方面, 微乳液被认为是小型的乳液, 例如: 液滴半径在 5-50nm 之间的分散类型为 o/w 和 w/o 的小液滴。由于微乳液和通常的乳液(粗乳状液)有很重要的区别, 这样的说法缺乏精密性。特别地, 乳液中粒径的平均尺寸不断的随时间增加, 最终的相分散 $\gamma_{o/w}$ 是在重力作用下进行的, 也就是说乳液是热力学不稳定体系, 乳液的形成需要外界工作。乳液分散相液滴一般较大( $> 0.1 \mu\text{m}$ ), 因此起外观为乳状, 而非透明。对于微乳液, 一旦条件合适就会自发形成。对于简单的含水体系, 微乳液的形成依赖于表面活性剂的类型和结构。如果表面活性剂是离子型的且只有单一烃链(如十二烷基硫酸钠, SDS), 在共表面活性剂(如中等大小的脂肪醇)和/或电解质(如 0.2 M NaCl)存在下就可形成微乳液。如是双链(如 Aerosol-OT)的离子表面活性剂, 共表面活性剂就不是必需的。这是微乳液最基本的性质之一, 即油相和水相之间的超低界面张力 $\gamma_{o/w}$ 的结果: 表面活性剂的主要作用就是将 $\gamma_{o/w}$ 降到足够低(也就是说降低能量需要增加表面积), 以便水滴和油滴发生自发分散且体系是热力学稳定的。正如 3.2.1 中所述, 超低界面张力的形成是微乳液形成的关键, 且与体系的组成有关。

直到 1943 年 Hoar and Schulman 报道了在强表面活性剂加入到水和油中后自发形成乳液[2]后人们才真正认识了微乳液。“微乳”一词的使用, 最初是 Schulman 在 1959 年描述由水、油、表面活性剂和醇形成的一个透明溶液体系时提到的。

对于用“微乳”来描述这样的体系存在许多的争论[4]。现在，由于还没有系统的使用，人们更愿意称之为“胶状乳液”[5]或“胀大的胶束”[6]。微乳液可能在 Schulman 研究之前就被发现：从上个世纪澳大利亚家庭主妇就用水/桉树油/皂片/松节油混合物洗羊毛，第一种商品微乳或许是 1928 年 Rodawald 发现的液体石蜡。在上世纪 70 年代末、80 年代初微乳的应用有了更进一步的发展，当时，发现微乳体系能够提高采油量，在当时的油价水平上，利用三次采油可获取更多的利润[7]。现在，情况不再是这样，但微乳在其它方面的应用也为人所知，如催化作用、纳米粒子的制备、太阳能转化、液液萃取（矿物、蛋白质等）。加上洗涤和润滑的经典应用，这个领域仍然有足够的重要性来吸引许多的科学家。从基本的研究观点来看，很多的进步是在了解微乳液性质后的最近 20 年取得的。特别的，由于新的、有效技术的发展，如小角中子散射（SANS），界面膜稳定性和微乳结构现在能够被详细地归类。下面的部分主要介绍基本的微乳液性质，即微乳的形成和稳定性、表面活性剂膜、分类和相行为。

## 3.2 形成和稳定性理论

### 3.2.1 微乳的界面张力

描述微乳液形成的一个简单形式是把分散相部分考虑成很小的液滴。构型熵发生变化， $\Delta S_{\text{conf}}$  可近似的表示为[8]：

$$\Delta S_{\text{conf}} = -nk_B [\ln \phi + \{(1-\phi)/\phi\} \ln(1-\phi)] \quad (3.2.1)$$

其中  $n$  为分散相的液滴数， $k_B$  为 Boltzmann 常数， $\phi$  是分散相的体积分数。缔合自由能的改变可表示为增加的新界面面积所需的自由能  $\Delta A\gamma_{12}$  和构型熵之和[9]：

$$\Delta G_{\text{form}} = \Delta A\gamma_{12} - T\Delta S_{\text{conf}} \quad (3.2.2)$$

其中， $\Delta A$  是界面面积  $A$  的改变量（半径为  $r$  的液滴面积为  $4\pi r^2$ ）， $\gamma_{12}$  是在温度  $T$  (Kelvin) 的 1 相和 2 相(如油相和水相)之间界面张力。用方程 3.2.2 取代方程 3.2.1，给出了求得 1 相和 2 相之间最大界面张力的表达式。分散时，小液滴数增加且  $\Delta S_{\text{conf}}$  是正值。如果表面活性剂能将界面张力降到足够低，3.2.2 式中的能量项  $\Delta A\gamma_{12}$  相对较小且是正值，这样允许负的（并且是有利的）自由能变化，就可自发形成微乳液。

在无表面活性剂的油-水体系中,  $\gamma_{o/w}$  是  $50 \text{ mN m}^{-1}$  级的,在形成微乳液的过程中, 界面面积  $\Delta A$  较大, 通常因数是  $10^4$  to  $10^5$ 。这样, 在无表面活性剂时 3.2.2 中的第二项数量级就是  $1000 \text{ k}_B T$ , 为了满足  $\Delta A \gamma_{12} \leq T \Delta S_{\text{conf}}$  的条件, 界面张力应该非常低(约  $0.01 \text{ mN m}^{-1}$ )。一些表面活性剂(双链离子型[10、11]和一些非离子型的)能将界面张力降到很低( $10^{-2}$  to  $10^{-4} \text{ mN m}^{-1}$ ), 但在大多数情况下, 由于在获得低界面张力之前就已达到表面活性剂的 CMC, 这样低的界面张力并不能有单一表面活性剂来获得。要进一步降低界面张力的有效方法就是加入第二种具有表面活性的物质即共表面活性剂(如一种表面活性剂或中等链长的醇)。这可在将 Gibbs 方程扩展为多组分体系后得到很好的理解[13]。界面张力与体系中表面活性剂膜的组成和每一组分的化学势  $\mu$  有关, 即:

$$d\gamma_{o/w} = -\sum_i (\Gamma_i d\mu_i) \approx -\sum_i (\Gamma_i RT d \ln C_i) \quad (3.2.3)$$

其中,  $C_i$  是  $I$  组分在混合物中的摩尔浓度,  $\Gamma_i$  是表面过剩 ( $\text{mol m}^{-2}$ )。假定浓度分别为  $C_s$  和  $C_{co}$  的表面活性剂和共表面活性剂是仅有的吸附组分(即  $\Gamma_{\text{water}} = \Gamma_{\text{oil}} = 0$ ), 则 3.2.3 式就变为:

$$d\gamma_{o/w} = -\Gamma_s RT d \ln C_s - \Gamma_{co} RT d \ln C_{co} \quad (3.2.4)$$

综合 3.2.4 式可得:

$$\gamma_{o/w} = \gamma_{o/w}^\circ - \int_0^{C_s} \Gamma_s RT d \ln C_s - \int_0^{C_{co}} \Gamma_{co} RT d \ln C_{co} \quad (3.2.5)$$

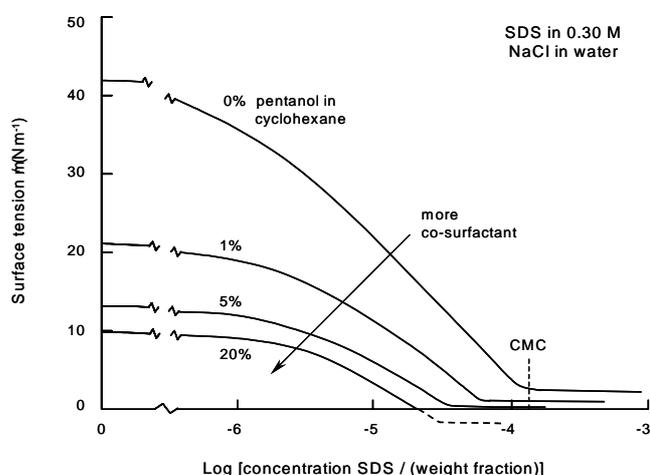
3.2.5 说明  $\gamma_{o/w}^\circ$  是由表面活性剂和共表面活性剂的表面过剩两相来降低的(表面过剩分别为  $\Gamma_s$  和  $\Gamma_{co}$ ), 因此它们的效果是叠加的。然而, 值得注意的是, 这两个分子应是同时吸附且彼此不发生相互作用(否则它们就会降低彼此的活性), 也就是说, 这两种分子应具有完全不同的化学性质, 不能形成混合胶束。对于特定的表面活性剂和共表面活性剂体系, 界面张力可以降至很低, 以至于进一步增加浓度也不会使  $\gamma_{o/w}$  成为负值。Overbeek [14]研究了盐水/环己烷/正戊醇/SDS 体系的  $\gamma_{o/w}$  随浓度的变化(图 3.1): 表面活性剂和共表面活性剂过量时界面的自发膨胀会使  $\gamma_{o/w}$  产生短暂的负值。图 3.1 中 20%戊醇的图有进一步的说明。然后,  $\gamma_{o/w}$  又达到一小的正平衡值, 自发形成微乳。这样的热力学处理最初是由 Ruckenstein 和 Chi [15] 和 Overbeek [8]提出的。方程 3.2.1 和 3.2.2 是非常近似的; 特别的, 添加的项应用于说明液滴之间的相互作用。

### 3.2.2 动力学稳定性

微乳液滴的内部组分的交换是为人所知的，典型的是发生在毫秒级的范围 [16,17]。它们扩散并相互碰撞。如果碰撞充分剧烈，表面活性剂膜就会发生破裂并促使液滴间的交换，这就是液滴的动力学不稳定性。然而，如果在一个非常小的液滴 ( $< 500 \text{ \AA}$ ) 内有一分散体系，液滴合并的趋势将会被能垒所阻碍。那么，这个体系将会在较长一段时间 (几个月) 内保持分散、透明的状态 [18]。这样的微乳就被认为是动力学稳定的 [19]。液滴合并的机理在  $\square$ OT 的 w/o 型微乳液中已有报道 [16]；液滴交换过程是用二阶速度常数  $k_{ex}$  特征化的，这个常数被认为是由活化作用控制的 (提高活化能  $E_a$  对溶合产生障碍) 且并不只是由扩散控制的。其他研究 [20] 表明微乳液的动力学特征是由界面的柔性, 即膜的刚性 (见 3.3.3 节) 通过对能垒的作用来影响的。在同一实验条件下, 不同的微乳体系有不同的  $k_{ex}$  值 [16]: 对于室温下的  $\square$ OT w/o 体系,  $k_{ex}$  在  $10^6$ – $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  范围内, 对于非离子的  $C_{12}E_6$ ,  $k_{ex}$  在  $10^8$ – $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  范围 [16,17,20]。无论如何, 一个平衡小液滴的外形和大小总能够保持, 这可用不同的方法进行研究 [20]。

图 3.1 含 0.30 M NaCl 的 SDS 水溶液与正戊醇的环己烷溶液间的界面张力。在盐水溶液中 SDS 可将界面张力降至接近于零, 含有 20% 的戊醇时, 在 SDS 形成胶束前界面张力可达到 0。after Lekkerkerker *et al.* [14]

图 3.1 含 0.30 M NaCl 的 SDS 水溶液与正戊醇的环己烷溶液间的界面张力。在盐水溶液中 SDS 可将界面张力降至接近于零, 含有 20% 的戊醇时, 在 SDS 形成胶束前界面张力可达到 0。after Lekkerkerker *et al.* [14]



### 3.3 物理化学性质

本节介绍了表征微乳的主要参数。相关的参考文献将会在第二章介绍。

#### 3.3.1 微乳液类型的预测

众所周知的微乳液分类是由 Winsor 提出的 [21]，他命名了四种相平衡类型。

- 类型 I: 表面活性剂在水中具有很好的溶解性时，形成 O/W 型微乳液 (Winsor I 型)。富含表面活性剂的水相与油相共存，油相中表面活性剂仅以浓度较低的单体形式存在。
- 类型 II: 表面活性剂主要存在于油相中时 W/O 型微乳液。富含表面活性剂的油相与含表面活性剂较少的水相共存 (Winsor II 型)。
- 类型 III: 是三相体系，富含表面活性剂的中相与含较少表面活性剂的水、油两相共存 (Winsor III 型或中相微乳)。
- 类型 IV: 单相 (各向同性) 的胶束溶液，充分加入两亲分子 (表面活性剂加醇) 时形成。

Winsor I, II, III 或 IV 型的形成与表面活性剂的类型和样品情况有关，主导的类型与表面活性剂分子在界面上的分布有关 (见下面部分)。正如图 3.2 中解释，相转变的产生是由电解质浓度的增加 (对于离子表面活性剂) 或温度的升高 (对于非离子表面活性剂) 引起的。表 3.1 中总结了当组成改变时阴离子表面活性剂相行为定性的变化[22]。

许多研究者致力于吸附界面膜相互作用的研究，以解释界面曲率的方向和大小。第一个概念是 Bancroft [23] 和 Clowes [24] 提出，他们认为在乳液体系中的吸附膜在属性上是双层的，由内层和外层的界面张力独立作用[25]。界面将会弯曲，这样内层表面有一个较高的张力。Bancroft 的理论是基于“乳化剂最易溶的项为外层相”，即，油溶性的表面活性剂形成 W/O 微乳液，水溶性的表面活性剂形成 O/W 微乳液。这一定性的概念在很大程度上进一步扩充，一些参数已被建议来量化表面活性剂膜的性质。在这一直他们被简单的列出。进一步关于三种微乳的类型和在相图中的位置的细节，将在 Section 3.3.3 中给出。

## R 比理论

R 比理论首先是被 Winsor 在说明两亲分子和溶剂对界面曲率的影响时提出的[21]。最初的概念是与两亲分子层和油、水区域之间的相互作用的能量联系在一起。这样，R 比就将两亲分子分散于油中的趋势与溶解于水中的趋势进行了比较。如果有利于其中一相，界面区域就呈现一定的曲率。下面是这个概念的简单描述，在其它部分也有详尽的说明[26]。

在胶束或微乳液中，可划分为三种截然不同(单相和多相)的区域: 水相(W)、油相(O)、两相区(C)。正如图 3.3 所示，将界面区当作是含有确定组分且大体剂的水相与油相是完全分开的，是非常有用的。在这个简单的图中，界面区的厚度是有限的，除了表面活性剂分子外，还含有一些油和水。

图 3.2 为分别对非离子型和离子型表面活性剂进行温度和盐度扫描的 Winsor 分类和相序结果。大部分表面活性剂处于阴影区域中。在三相体系中中相微乳液(M)与过剩的水相(W)和油相(O)处于平衡。

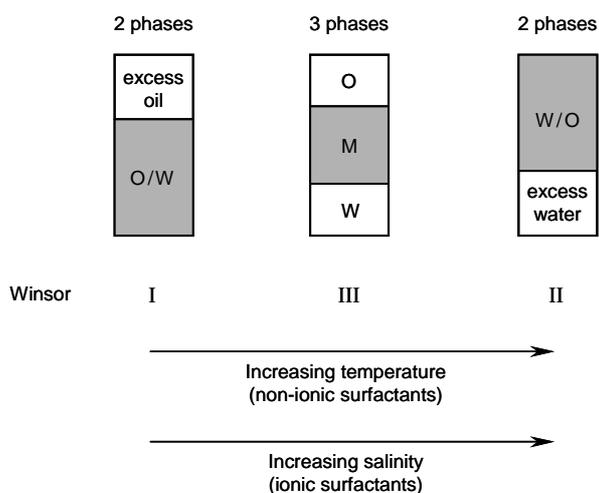
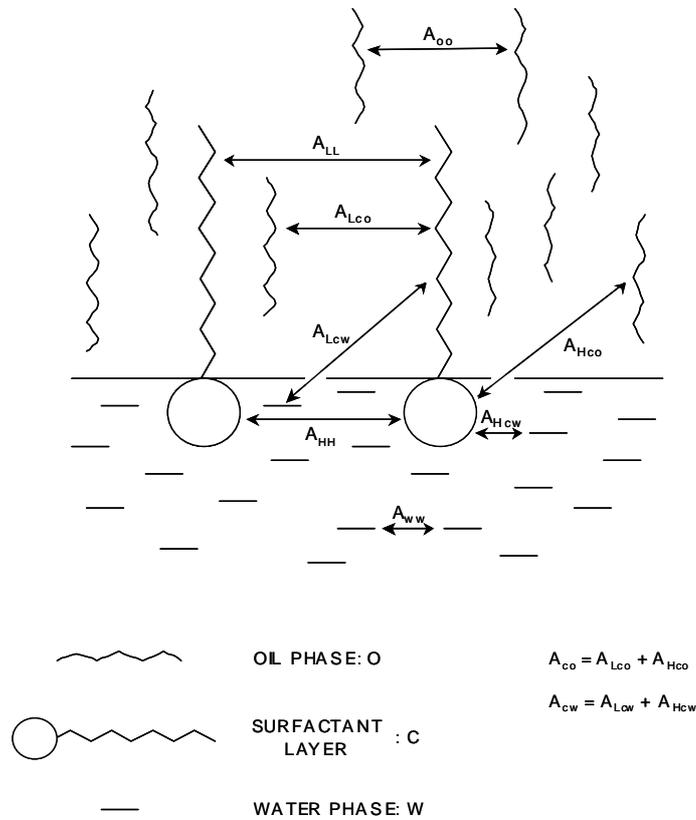


表 3.1 非离子表面活性剂的可观察的相行为的因素的定性的作用效果。

After Bellocq *et al.* [22]

扫描时的变量 (增加)	三相图的转变
盐度	I $\leftrightarrow$ III $\leftrightarrow$ II
油: 烷基碳链数	II $\leftrightarrow$ III $\leftrightarrow$ I
乙醇: 低分子量	I $\leftrightarrow$ III $\leftrightarrow$ II
高分子量	I $\leftrightarrow$ III $\leftrightarrow$ II
表面活性剂: 亲油性链长	I $\leftrightarrow$ III $\leftrightarrow$ II
温度	II $\leftrightarrow$ III $\leftrightarrow$ I

Figure 3.3 油/表面活性剂/水体系界面区的相互作用能



内聚能存在于 C 层内且决定界面膜的稳定性。这在图 3.3 中有简要的描述：分子 X 和 Y 之间的内聚能定义为  $A_{xy}$ ，分子间发生相互作用时是正值。 $A_{xy}$  是在各向异性的界面 C 中表面活性剂、油、水在单位面积的内聚能。对于表面活性剂-油和表面活性剂-水的相互作用，认为  $A_{xy}$  包括两部分作用：

$$A_{xy} = A_{Lxy} + A_{Hxy} \quad (3.3.1)$$

其中， $A_{Lxy}$  是两个分子非极性部分的定量作用（典型的 London 分散力）， $A_{Hxy}$  是极性部分的定量作用，尤其是氢键键合和 Colombic 作用。这样，表面活性剂-油和表面活性剂-水的相互作用就可表示为：

- $A_{co} = A_{Lco} + A_{Hco} \quad (3.3.2)$

- $A_{cw} = A_{Lcw} + A_{Hcw} \quad (3.3.3)$

$A_{Hco}$  和  $A_{Lcw}$  通常较小，可忽略。

其它内聚能为以下相互作用：

- 水-水,  $A_{ww}$

- 油-油,  $A_{oo}$
- 表面活性剂的疏水基部分 (L),  $A_{LL}$
- 表面活性剂分子的亲水基部分 (H),  $A_{HH}$

内聚能  $A_{co}$  明显地可促进表面活性剂分子与油区的可混合能力,  $A_{cw}$  可促进表面活性剂分子与水区的可混合能力。另外,  $A_{oo}$  和  $A_{LL}$  不易与油混和, 而  $A_{ww}$  和  $A_{HH}$  不易与水混和。这样, 如果 C 中的溶剂与油本体相和水本体相的相互作用差别很小, 界面就是稳定的。如果差别太大, 也就是说 C 与其中一相的亲合力太强, 就会导致相分离。

Winsor 用分散趋势来定性的表征此变化:

$$R = \frac{A_{co}}{A_{cw}} \quad (3.3.4)$$

为了解释油的结构和表面活性剂分子间的相互作用, 提出了 R 比理论的最初表达式:

$$R = \frac{(A_{co} - A_{oo} - A_{LL})}{(A_{cw} - A_{ww} - A_{HH})} \quad (3.3.5)$$

正如前面所提到的, 在许多情况下,  $A_{Hco}$  和  $A_{Lcw}$  是被忽略的, 这样  $A_{co}$  和  $A_{cw}$  分别被近似为  $A_{Lco}$  和  $A_{Hcw}$ 。

简而言之, Winsor 的主要观点就是内聚能的 R 比理论, 界面层与油的相互作用除以界面层与水相互作用, 决定即将得到的界面曲率。这样, 如果  $R > 1$ , 界面与油接触的面积增加而与水接触的面积减少, 油相就倾向于形成连续相, 即对应的 Winsor II 型。类似的, 平衡的界面层  $R=1$ 。

## 堆积系数和微乳结构

界面曲率和微乳类型可以用几何学来进行定量的表示。这个概念是由 Israelachivili 等提出[27], 并被广泛应用于与界面分布有关的表面活性剂分子结构。正如在 2.3.3 章节中所述, 界面曲率由头基相对面积  $a_o$  和尾基的相对面积  $v/l_c$  决定的 (见 2.6 图)。就微乳液类型来说:

- 如果  $a_o > v/l_c$ , 形成 O/W 型微乳液
- 如果  $a_o < v/l_c$ , W/O 型微乳液

- 如果  $a_0 = v/l_c$ , 形成中相微乳液

## HLB 理论

另一个与分子结构、界面堆积、膜曲率有关的概念是亲水亲油平衡 (HLB)。它通常被表示为基于分子中疏水基团和亲水基团相对比例的经验方程。这个概念最初是由 Griffin 提出[28], 他表征了许多表面活性剂, 并基于表面活性剂的化学组成提出了针对非离子的烷基聚乙二醇乙醚 ( $C_iE_j$ )的经验方程。

$$HLB = (E_j \text{ wt}\% + OH \text{ wt}\%) / 5 \quad (3.3.6)$$

其中,  $E_j \text{ wt}\%$  和  $OH \text{ wt}\%$ 分别表乙氧基和羟基的重量百分数。

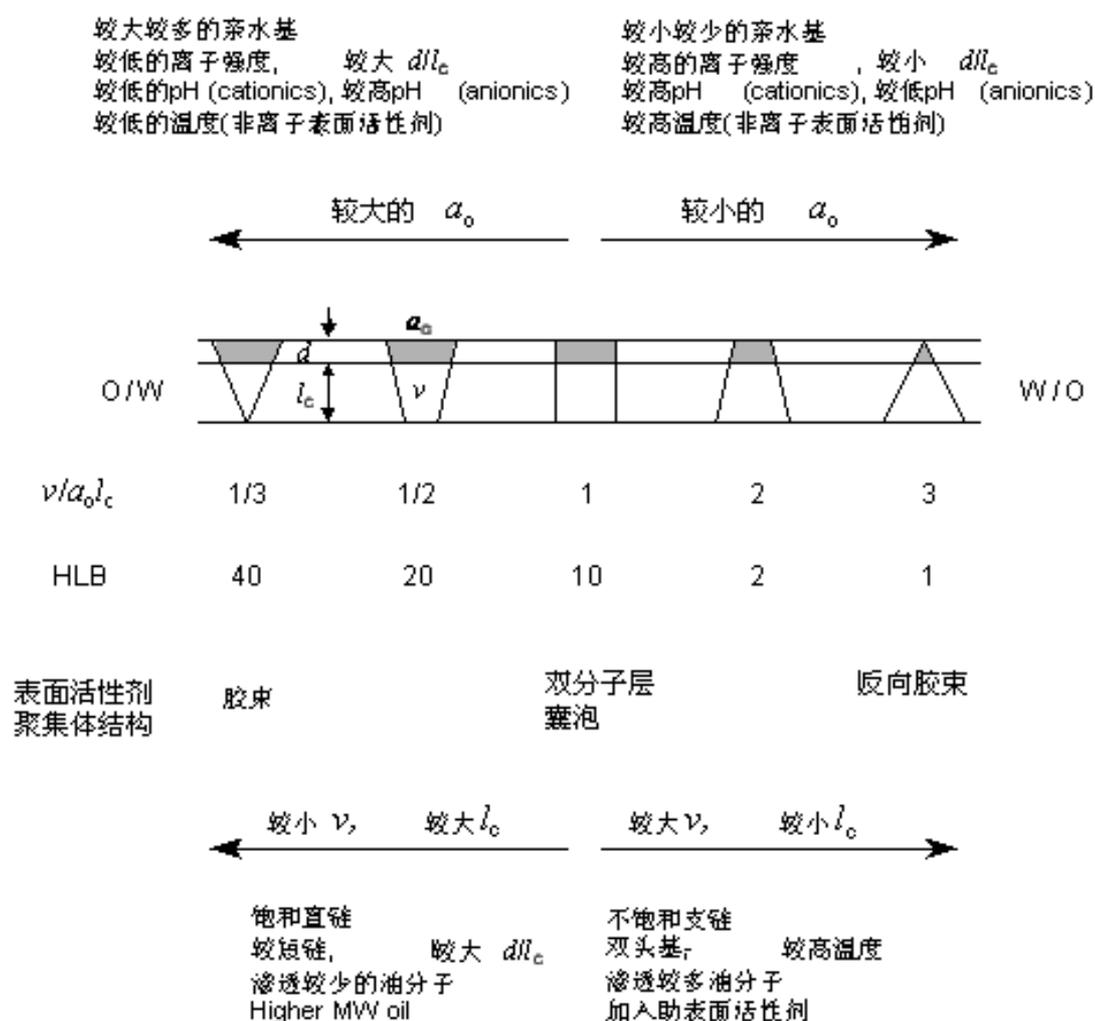
Davies 等 [30]提出了一个更一般化的经验公式, 表达了不同的亲水亲油基团与一个常数的关系:

$$HLB = [(n_H \times H) - (n_L \times L)] + 7 \quad (3.3.7)$$

其中, H 和 L 分别为亲水、亲油基团的常数,  $n_H$  和  $n_L$  分别为每个表面活性剂分子中这些基团的个数。

对于双连续结构, 也就是曲率为零,  $HLB \approx 10$  [31]. 当  $HLB < 10$  时, 形成 W/O 微乳液,  $HLB > 10$  时形成 O/W 微乳液。HLB 和堆积系数描述了相同的基本概念, 而堆积系数更适合于微乳液。表面活性剂几何学、体系的 HLB 值和堆积系数的影响在 3.4 图中进行了说明。

图 3.4 分子几何构型和体系条件对包裹参数和 HLB 值的影响。



## 相转化温度(PIT)

油包水型微乳液（和乳液）中非离子表面活性剂对温度的敏感性较高，特别是它有特殊的相转化温度（PIT）而且膜曲率由正变为负。Shinoda 等对此做了规定：

- 如果  $T < \text{PIT}$ ，形成水包油型微乳液（Winsor I）
- 如果  $T > \text{PIT}$ ，形成油包水型微乳液（Winsor II）
- 如果  $T = \text{PIT}$ ，存在一个中相微乳液(Winsor III)，而且其自发曲率为零、HLB 值大约为 10。

HLB 值和 PIT 是相互联系的，因而术语 HLB 温度有时也被使用。

### 3.3.2 表面活性剂膜的性质

油水界面的表面活性剂膜的物理特性可用三个物理参数来表述：张力，弯曲刚性和自发曲率。它们的相对重要性取决于膜受到的限制大小。由于表面活性剂膜决定微乳液（和乳液）的静态和动态稳定性，这就容易理解这些参数与界面稳定性之间关系是非常重要的。这些包括相行为、稳定性、结构和增溶能力。

### 超低的界面张力

界面（表面）张力 $\gamma$ ，已在第二章中在平面上进行了定义，并且同样的原则用于弯曲的液液界面，也就是说，它适于那些要求增加单位数量的界面面积的工作。如 3.2.1 章节所述，微乳液形成时具有超低的界面张力， $\gamma_{o/w}$ ，一般为  $10^{-2}$  至  $10^{-4} \text{ mN m}^{-1}$ 。它们受共表面活性剂、电解质、温度、压力和油性链长度的影响。一些研究已经报道了影响 $\gamma_{o/w}$  的一些变量的作用。值得一提的是，Aveyard 及其合作者通过改变油性链长度、温度和电解质浓度对离子和非离子型表面活性剂的表面张力进行了系统的测量。例如，在体系水-AOT-正庚烷中，表面活性剂浓度（在 CMC 之上）一定的条件下，在 $\gamma_{o/w}$  与电解质(NaCl)浓度的函数图中，在 Winsor 相转化处 $\gamma_{o/w}$  出现最小值，也就是说，随着 NaCl 浓度的增加， $\gamma_{o/w}$  逐渐降低至最小值（Winsor III 构型），然后又增加至大约  $0.2\text{--}0.3 \text{ mN m}^{-1}$  (Winsor II 区域)。在电解质浓度一定的条件下，改变温度[34]、油性链长度和共表面活性剂的

浓度[35]有相似的结果。对于非离子型表面活性剂，随着温度的升高，可以看到相似的张力曲线和相转化[36]。另外，当增加表面活性剂的链长时，界面张力曲线出现在更高的温度下，而且， $\gamma_{o/w}$  最小值变小[37]。对于超低界面张力，一些标准技术手段，如 Du Nouy 环法，Wilhelmy 板法或滴体积法(DVT)是检测不到的，适合的检测技术有旋滴法(SDT) 和表面光散射法[38]。

## 自发曲率

自发曲率（自然或首选曲率）， $C_0$  定义为当水和油的数量相等时，体系中所形成的表面活性剂膜的曲率。那么，膜上没有任何外力，处于最低的自由能态。当其中一相占有优势时， $C_0$  会有一些的偏离，一般来说，界面上的每一个点都包括两个基本的曲率半径， $R_1$  和  $R_2$ ，而且，它们与基本曲率之间的关系为  $C_1 = 1/R_1$  和  $C_2 = 1/R_2$ 。平均曲率和高斯曲率是被用来表示界面弯曲度，它们的定义如下：

$$\text{平均曲率: } C = \frac{1}{2} (1/R_1 + 1/R_2)$$

$$\text{高斯曲率: } \kappa = 1/R_1 \times 1/R_2$$

$C_1$  和  $C_2$  的定义如下：表面活性剂膜上的每一点具有两个基本的曲率半径， $R_1$  和  $R_2$ ，见图 3.5。如果一个圆环放置与在表面上的某个点相切的位置上，如果这个圆的半径恰好使其在接触点上的二次导数与表面上在这个方向上的切线的二次导数相同，那么这个圆环的半径就是表面的曲率半径。表面曲率由这样的两个相垂直的圆来表述，如图 3.5(a)。

对于球体， $R_1$  和  $R_2$  相等并且同为正数；对于圆柱体， $R_2$  为无穷大；对于平面， $R_1$  和  $R_2$  均为无穷大；对于特殊的马鞍型， $R_1 = -R_2$ ，也就是说，界面上的每一点均有两个既凸又凹具有相同曲率半径的圆（图 3.5(d)）。平面和马鞍形的平均曲率均为零。

曲率  $C_0$  由分离时两相的组成和表面活性剂的类型决定。一种应用在界面的非极性一侧的观点认为：油在一定程度能渗透至表面活性剂的烃基尾部之间（图 3.6）。渗透范围越大，曲率越向极性的一面弯曲。一般，由于正曲率朝向油（负曲率朝向水），因此引起  $C_0$  的下降。油性链越长，越难以渗透表面活性剂膜并

且对  $C_0$  的影响越小。最近, Eastoe 等用 SANS 和选择性氘研究了用双链表面活性剂稳定的微乳液的溶剂渗透的程度, 结果表明, 油渗透是一相对敏感的效应, 这主要在于油和表面活性剂的化学结构。另外, 表面活性剂链长的不同和  $C=C$  双键的存在使表面活性剂/油的界面变得更无序, 因而提供了一个油混程度更高的区域。然而, 对于对称的双链表面活性剂 (例如 DDAB 和 AOT) 没有发现油混合的证据。烷基结构和分子体积对油渗透的影响也用正庚烷和环己烷进行了研究。结果发现, n-庚烷不在层面上, 而更密实的环己烷, 渗透效果就更明显。

图 3.5 不同表面的曲率原则。(a) 含普通向量的在平面上点 P 的表面活性剂的膜平面的分割; (b) 凸曲率; (c) 圆柱体曲率; (d) 鞍型曲率 [39].

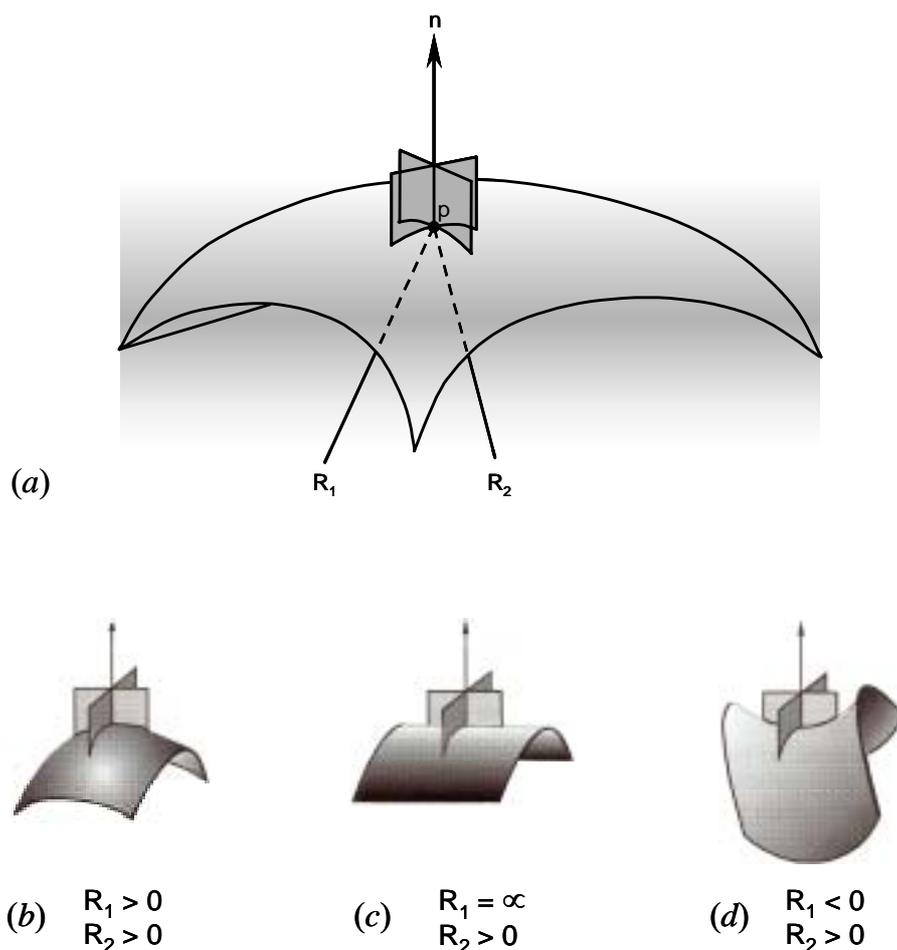
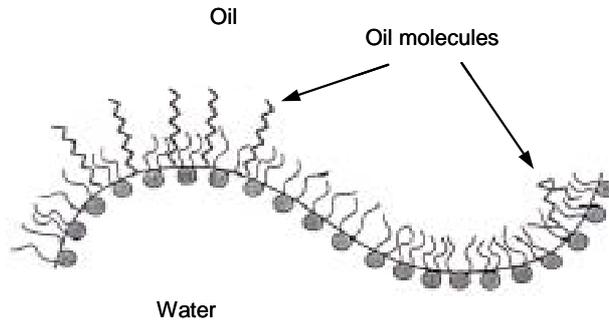


图 3.6 表面活性剂膜在极性链间的油分子渗透。当膜向水弯曲的时候，渗透的



程度变大。

表面活性剂类型和极性头基的性质也通过极性相（水相）间的不同相互作用而影响  $C_o$ 。

- 对于离子型表面活性剂，电解质浓度和温度对自发曲率的影响相反，盐浓度的增加屏蔽了带静电的头基间的斥力，也就是说，减小了头基的面积，从而引起表面活性剂膜向水相弯曲，因此  $C_o$  变小。温度的升高有两方面的影响：（1）由于更高的带相反电荷的离子的分裂导致头基静电斥力的增加，因而  $C_o$  变大。（2）表面活性剂支链越多、越卷曲， $C_o$  越小。因而温度对非极性链和静电相互作用的影响是互相竞争的。静电效应被认为占有一定优势，因而  $C_o$  随温度的增加略有增加。

- 对于非离子表面活性剂，电解质对  $C_o$  影响很小，由于温度对它们溶解度的影响很大（水或油中），因而温度是一个重要的参数。对于  $C_iE_j$  型的表面活性剂，随着温度升高，亲水单元在水中的溶解度变差并且水更难渗透至表面活性剂层。另外，在膜的另一面，油更易渗透至烃基链中，因此，对于这种表面活性剂，温度增加引起  $C_o$  更强烈的降低。这个现象解释了图 2.8（见第二章）中温度对相平衡的强烈影响。

因而，通过改变外部参数如温度、油的性质或电解质浓度，自发曲率可被调节到适当的值，而且可促进 Winsor 体系间的相互转化。另外有一些以相似的方式影响  $C_o$  的因素，包括极性头基的改变、带有相反电荷离子的类型和电价、非极性链的长度和数量、共表面活性剂或混合表面活性剂的加入。

## 膜弯曲刚性

膜刚性是与界面曲率相联系的一个重要参数。膜弯曲能的概念首先由 Helfrich [45]提出，而且现在已被认为是理解微乳液性质的一个基本模型。膜弯曲能可以用两个弹性系数[46]来表述，它们是用来测量将界面膜由预定的平均曲率改变所需的能量的：

- 平均弯曲弹性（或刚性）， $K$ ，与平均曲率相关，表示将单位面积的表面弯曲单位数量所需的能量， $K$  为正值，自发曲率为有利的。
- 弹性， $\bar{K}$ ，与高斯曲率相关，表示膜的拓扑学，其单位为焦耳，对于球形结构值为负，而双连续的立方晶相为正值。

理论上讲，弯曲系数主要与表面活性剂链长、每个表面活性剂分子在膜上的面积以及带有静电的头基间的相互作用有关。

膜刚性理论是基于与膜曲率相关联的界面自由能的。在液体界面的表面活性剂膜的自由能， $F$ ，可以由界面能  $F_i$ ，弯曲能  $F_b$ ，以及熵变  $F_{ent}$  的和得到[50]。

$$F = F_i + F_b + F_{ent} = \gamma A + \int \left[ \frac{K}{2} (C_1 + C_2 - 2C_o)^2 + \bar{K} C_1 C_2 \right] dA + nk_B T f(\phi)$$

(3.3.8)

$\gamma$ 为界面张力， $A$  为膜的总面积， $K$  为平均弹性弯曲系数， $\bar{K}$  为高斯弯曲系数， $C_1$  和  $C_2$  为两个基本曲率， $C_o$  为自发曲率， $n$  为液滴数， $k_B$  为 Boltzmann 常数， $f(\phi)$  为微乳液滴的混合熵的函数， $\phi$  为液滴核部分的体积分数。若  $\phi < 0.1$ ， $f(\phi) = [\ln(\phi) - 1]$  [50]。由于微乳液形成时具有超低的界面张力 $\gamma$ ，因此 $\gamma A$  与  $F_b$  和  $F_{ent}$  相比可以忽略不计。

如前所述，曲率  $C_1$ ， $C_2$  和  $C_o$  可由  $1/R_1$ ， $1/R_2$  和  $1/R_o$  等半径的形式来表示，对于球形液滴， $R_1 = R_2 = R$ ，界面的表面积为  $A = n4\pi R^2$ 。注意  $R_1$  和  $R_o$  为核半径而不是液滴半径。解等式 3.3.8 并除以  $A$ ，对于球形液滴（半径为  $R$ ），总自由能  $F$ ，可作如下表述：

$$\frac{F}{A} = 2K \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)^2 + \frac{\bar{K}}{R^2} + \left[ \frac{k_B T}{4\pi R^2} f(\phi) \right] \quad (3.3.9)$$

对于达到增溶度的体系（WI 或 WII 区域），微乳液与过剩的溶液相平衡，并且液滴达到最大值，也就是说，最大的核半径， $R_{\max}^{\text{av}}$ ，在总自由能最小的前提下，自然曲率半径  $R_0$  与弹性系数  $K$  和  $\bar{K}$  之间的关系如下：

$$\frac{R_{\max}^{\text{av}}}{R_0} = \frac{2K + \bar{K}}{2K} + \frac{k_B T}{8\pi K} f(\phi) \quad (3.3.10)$$

已经有许多技术被用来检测  $K$  和  $\bar{K}$ ，特别是椭圆偏光法、X-射线反射法和小角度 X-射线散射法（SAXS）。De Gennes 和 Taupin 已经发展了一个双连续微乳液的模型，对于  $C_0=0$ ，在不存在热量波动的情况下，假设液层为平面，他们由下式引入  $\xi_K$ ，它是与  $K$  相关的表面活性剂层的保留长度。

$$\xi_K = a \exp(2\pi K / k_B T) \quad (3.3.11)$$

式中  $a$  为分子长度， $\xi_K$  为膜层正常长度的关联长度，也就是在热波动存在时液层保持平面所需的距离， $\xi_K$  对于  $K$  的大小相当敏感，当  $K \gg k_B T$ ， $\xi_K$  为宏观，也就是说表面活性剂层大范围为平面，可能形成层状结构。如果降低到  $\sim k_B T$ ，那么  $\xi_K$  为微观的，有序结构是不稳定的而且可能形成无序的相，如微乳液。实验表明，对于浓缩的不溶解的单层， $K$  在  $100 k_B T$  内；对于脂质双分子层， $K$  在  $10 k_B T$  内，而在微乳液体系中  $K$  可降低到  $k_B T$  以下[60]。 $\bar{K}$  的角色也是相当重要的，然而，文献中很少有其相关的报道[e.g., 53,61]。检测表面活性剂/油/水的混合结构的重要性依旧不是很明确。

一种可供选择的，更可行的测定膜刚性的方法是计算由张力仪和 SANS 测量的复合参数  $(2K + \bar{K})$ ，对于增溶界限、WI 或 WII 体系中的液滴微乳液，该参数可能结合液滴的半径和界面张力或液滴的多分散性而得到。两种表述可能源于式 3.3.9 和 3.3.10。

**1. 界面张力  $\gamma_{o/w}$  (由 SLS 或 SDT 测得) 和平均核半径的最大值  $R_{\max}^{\text{av}}$  (由 SANS**

测得):

$$2K + \bar{K} = \gamma_{o/w} (R_{\max}^{av})^2 - \frac{k_B T}{4\pi} f(\phi) \quad (3.3.12)$$

在增溶边界上，微乳液和过剩相之间的界面张力  $\gamma_{o/w}$  可由弹性系数和  $R_{\max}^{av}$  来表述。任何新出现的面积一定为表面活性剂的单层所包含，这个能量就可以在 WI 或 WII 体系中计算，既然表面活性剂单分子层是在弯曲的微乳液滴的周围形成。为做到这一点，拉伸表面活性剂膜是必须的，由此引入  $\bar{K}/(R_{\max}^{av})^2$ 。由此而产生的液滴数量的改变引入熵的分布并且这个分布是由于包含  $\bar{K}$ ， $\bar{K}/(R_{\max}^{av})^2$  在拓扑上的改变引起。因此微乳液和过剩相之间的界面张力可由下式给出：

$$\gamma_{o/w} = \frac{2K + \bar{K}}{(R_{\max}^{av})^2} + \frac{k_B T}{4\pi(R_{\max}^{av})^2} f(\phi) \quad (3.3.11)$$

弯曲系数可由下式给出：

$$2K + \bar{K} = \gamma_{o/w} (R_{\max}^{av})^2 - \frac{k_B T}{4\pi} f(\phi) \quad (3.3.12)$$

## 2.使用由 SANS 分析得到的 Schultz 多分散性宽度 $p = \sigma / R_{\max}^{av}$ :

液滴多分散性与由热波动引起的微乳液滴的弯曲系数有关。Safran [62] 和 Milner [63] 依据球谐波描述了由液滴变化引起的热波动，他们发现引起波动的基本原因仅是由波形  $l = 0$  的变形[50]，而且  $l = 0$  的变形引起液滴大小的改变，也就是平均液滴半径的改变和由此引起的液滴分散性的改变。在最大增溶态(WI 或 WII)当两相平衡时，多分散性  $p$ ，是  $K$  和  $\bar{K}$  的函数：

$$p^2 = \frac{u_o^2}{4\pi} = \frac{k_B T}{8\pi(2K + \bar{K}) + 2k_B T f(\phi)} \quad (3.3.13)$$

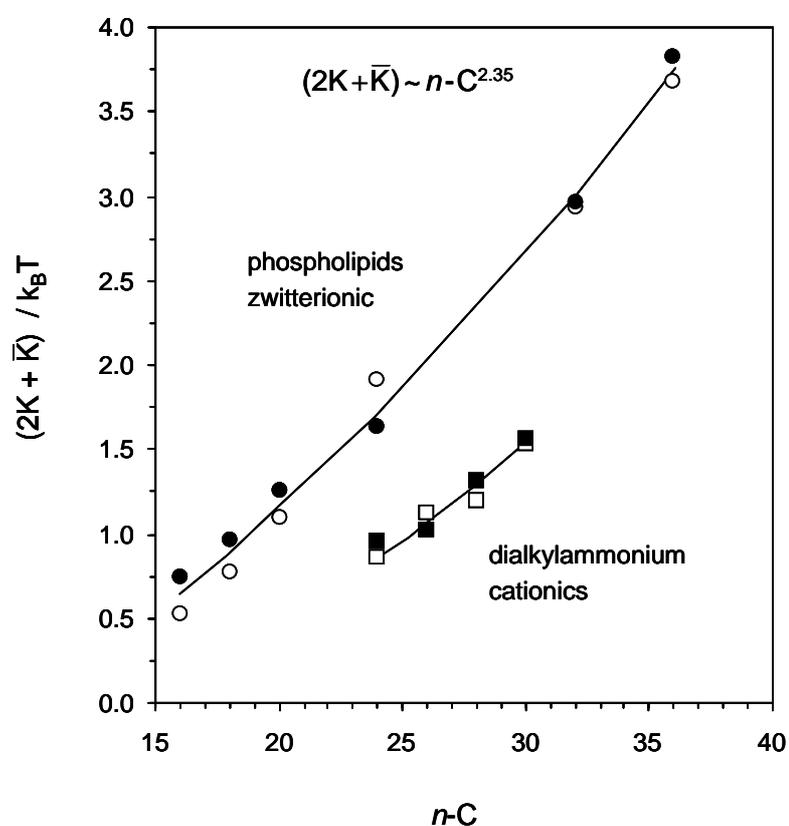
$u_o$  表示  $l = 0$  时的波形的振幅，多分散性由 SANS Schultz 多分散参数  $R_{\max}^{av}$  给出，式 3.3.13 可写作：

$$2K + \bar{K} = \frac{k_B T}{8\pi(\sigma/R_{\max}^{av})^2} - \frac{k_B T}{4\pi} f(\phi) \quad (3.3.14)$$

因而式 3.3.12 和式 3.3.14 利用 SANS 和张力的数据给出了  $(2K + \bar{K})$  两个相近的

表述。这种方法表明在 WI 微乳液体系中使用非离子膜[50,65]，在 WII 体系中使用阳离子[64]和两性离子膜[66]。图 3.7 为 Eastoe 等得到的结果，最后面的两个为烷基碳数  $n-C$  的函数。3.3.12 和 3.3.14 之间的一致性也表明它们可以被放心的使用。这些值与目前的静态机械理论相一致，静态机械理论认为  $K$  在  $n-C^{2.5}$  到  $n-C^3$  间波动，因而对  $\bar{K}$  仅有很小的影响。

图 3.7 模硬度  $(2K + \bar{K})$  与 Winsor II 微乳的烷基链的总碳数的函数



SANS	$(2K + \bar{K}) = \frac{k_B T}{8\pi(\sigma/R_{\max}^{av})^2} - \frac{k_B T}{4\pi} f(\phi)$	● ■
SANS & tensiometry	$(2K + \bar{K}) = \gamma_{o/w} (R_{\max}^{av})^2 - \frac{k_B T}{4\pi} f(\phi)$	○ □

### 3.3.3 相行为

微乳液的溶解性和界面性质依赖于压力、温度以及成分的性质和浓度。稳态相图(或相图)的测定,以及水(盐)-油-表面活性剂-醇体系中形成不同结构的位置随各因素变化是非常重要的。一些类型的相图能从包含的变化因素的个数上被识别。使用一个适当的表达方式,就可能不仅描述存在的单相区和多相区的界线,而且表示出相间的平衡(连结线、连结三角、临界端点等)。在下面三相图和两相图的简单描述,和表示它们组成的相律。

#### 相律

相律使变数(或自由度)的数目由体系的成分和状态来确定。一般写作:

$$F = C - P + 2 \quad (3.3.15)$$

这里  $F$  是状态独立变量或自由度,  $C$  是独立组分数,  $P$  是体系中的相数。一个系统依照  $F$  等于 0、1、2 等, 分别叫做不变, 单变的, 双变的等。举例来说, 在最简单的情况是一个有三个成分和二相的体系,  $F$  是单变的, 有着固定的温度和压力。这表示一个成分的物质或质量分数在一相中能变化, 但是在两相中的所有其它成分是固定的。

一般的说, 微乳液至少包含三个成分: 油(O), 水(W)和两亲分子(S), 而且像先前提到的共表面活性剂(醇)及电解质通常要加入来调节体系统的稳定性。在这个论题中, 所有的体系能被认为是简单的 O-W-S 体系: 每当一个共表面活性剂被用, 油醇比保持常数, 而且假设醇不同任何其他的成分互相影响的这样混合体系在第一个假设下能被当做一个三个组分的体系。在不变的压力, 成分-温度相行为表示为图 3.8。

然而, 如此的一张相图的结构相当复杂并且耗费时间。因此它是时常方便地通过研究特定的相分割来简化体系。变数通过一个体系稳定或者结合二个或更多的变数来减少其个数。然后, 三元相图和二元相图就能做出。

#### 三相图

在不变的温度和压力下, 有着简单的三个组分的微乳液的三个相图被划分为

如图 3.9 所表示的两个或四个区域。在各种情况, 在分层线以上的单相区的每个成分点对应着一个微乳液。在这条线以下的成分点对应于多相区大体上包含微乳液与水相或有机相或两者相平衡, 即 Winsor 型体系 (参见 3.3.1 节)

全部的成分在二个相区内的体系 (举例来说, 在图 3.9 (a) 和图 3.9(c) 中的点 O), 将作为两相存在, 表现为 "连结线" 的两端, 也就是 m 和 n 两相。因此, 在一个特定的连结线上的每点有着相同的共存相(m 和 n), 但不同的相对体积。当两个共轭相有相同的成分( $m=n$ ), 这就对应于褶点 P(或临界点)。如果三相共存 (图 3.9(b)), 也就是符合到 WIII, 体系在不变的温度而且压力依照相律是不变量。然后, 有三个相的体系组成的三角形区域的成分不变化, 其边界是包围它的相邻二相的连结线。形式是三角形的三个相的不变的成分的区域, 因此叫 "连结三角" [26].

任何的全部成分, 例如图 3.9(b)的点 q 在连结三角里将会划分为对应于三角形的顶点 A, B 和 C 的三相。改变位置 q, A, B 和 C 成分是不变的, 在三角形各处全部的成分中, A, B 和 C 的量在变化但它们的成分不变。

图 3.8 相棱镜, 在不变的压力描述三元体系的相行为。

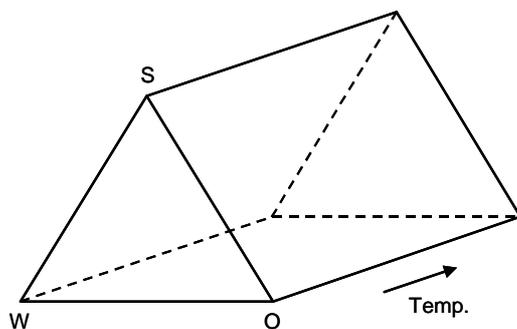
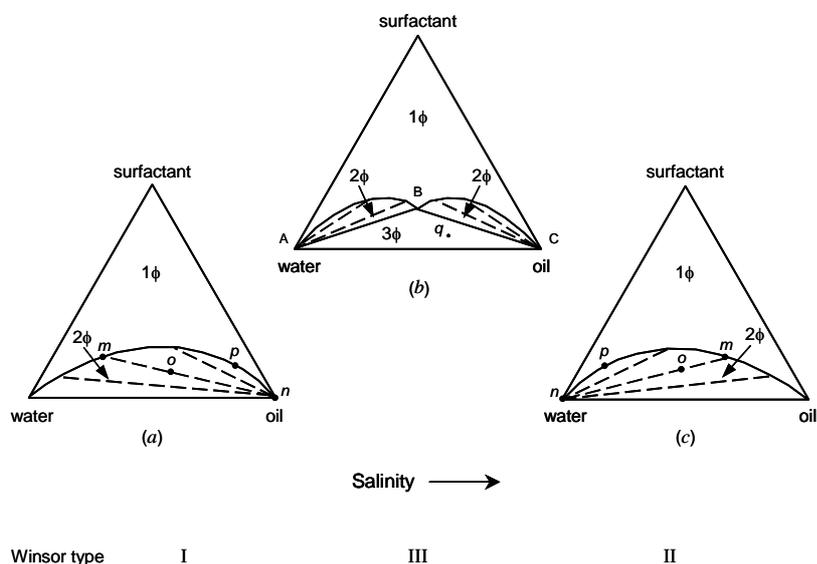


图 3.9 在不变的温度和压力下, 由简单的水-油-表面活性剂体系形成的有着两相或三相区的三相图。

(a) Winsor I 型, (b) Winsor II 型, (c) Winsor III 型.



## 二元相图

如前提及, 三相图可能是比较进一步由固定一些参数及一起 (举例来说, 水和电解质成为、盐水, 或水和油成为水/油比) 结合二个变数单一化, 也就是, 减少自由度。然后, 体系相图经过相棱镜减少到平面的区域一项研究。这样的拟二元相图例子有非离子的和阴离子的表面活性剂如图 3.10 到 3.12 。

图 3.10 为一个非离子的表面活性剂-水-油三元体系的概要的相图。既然温度是非离子表面活性剂的一个决定性的因数, 拟二元相图  $\phi_w = \phi_o$  定义的平面部分, 这里  $\phi_w$ 、 $\phi_o$  分别地是水和油的体积分数。然后, 在不变的压力, 在一个单相的区域中定义体系需要二个独立变数 ( $F=2$ ) 的确认, 也就是温度和表面活性剂浓度。

图 3.10(b)中显示的区域在相平衡  $W+M+O$ ( $M$  为微乳液相)下, 用来决定  $TL$  和  $TU$ , 分别地对应于低的和高的温度。最小量的表面活性剂溶解相等量的水和油, 表示为  $Cs^*$ [68]。  $Cs^*$  越低, 表示表面活性剂越有效率。

图 3.11 为一个非离子的表面活性剂-水-油三元体系举例说明第二种可能区

域的测定：压力和表面活性剂浓度保持常数，留下二变数：温度和水/油比。（ $\phi$  w-o）。这张图表展示了各种不同的表面活性剂相作为温度和水/油比的函数变化情况。[68].

第三个例子(图 3.12) 是一个阴离子的表面活性剂 Aerosol-OT，而且这令人感兴趣的是这个特别的拟二元相图将会在这个论文各处用到。为了要获得  $F=2$ ，当在不变的压力一个单相的区域中定义为三组分 W-O-S 体系的时候，表面活性剂浓度这个参数是固定的。二个变量是温度和  $w$ ，是水与表面活性剂摩尔比， $w=[\text{水}]/[\text{表面活性剂}]$ 。 $w$  表示每表面活性剂分子溶解的水分子的数目，所以这个相图表示表面活性剂的效率,如微乳化效率。进一步的关于 AOT 的相行为能在别处被发现 [69,70].

图 3.10 二元相行为在用非离子的表面活性剂形成三相微乳液体系。

(a) 经过相棱镜在相等的水和油容量的区域。

(b) 简单的相图：温度对表面活性剂浓度  $C_s$ 。

TL 和 TU 分别是在相平衡 W+M+O 时低的和高的温度。T\* 是三相的三角形是等边时的温度, 也就是, 当中相微乳液在那时候包含相等量的水和油的时候。这种情况也被称为平衡点。Cs\* 是在平衡的情况下, 中相微乳液中表面活性剂浓度。

‘Lam’ 表示层状液晶相。参见 Olsson 和 Wennerström [68].

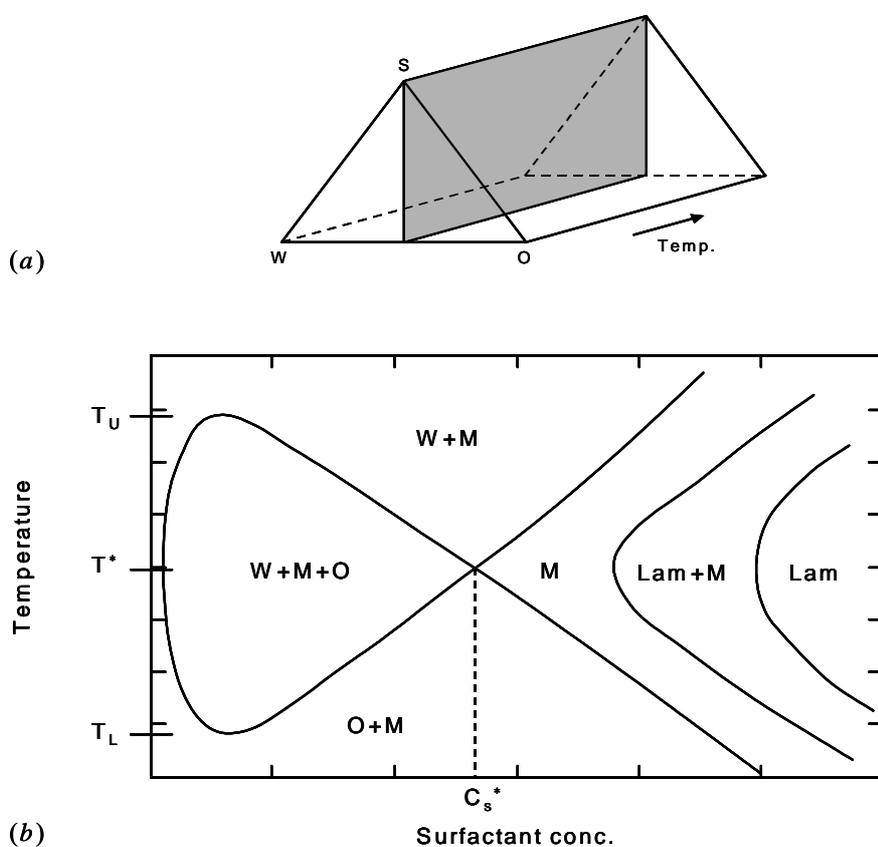


图 3.11 用非离子的表面活性剂形成三元微乳液体系中二元的相行为。

(a) 经过相棱镜在不变的表面活性剂浓度的一个区域。

(b) 简单的相图，在不变的表面活性剂浓度下，温度对油的体积分数。

也显示是在微乳液相 (M) 的不同区域中被发现的各种不同的微细构造，在液相中，比较高的温度对应于微乳与过量的水相平衡 (M+W)，比较低的温度对应于微乳与过量的油相平衡 (M+O)。在中间的温度一个层状相分别地在比较高的水含量和比较高的油含量是稳定的。

在 Olsson 和 Wennerstr 之後[68].

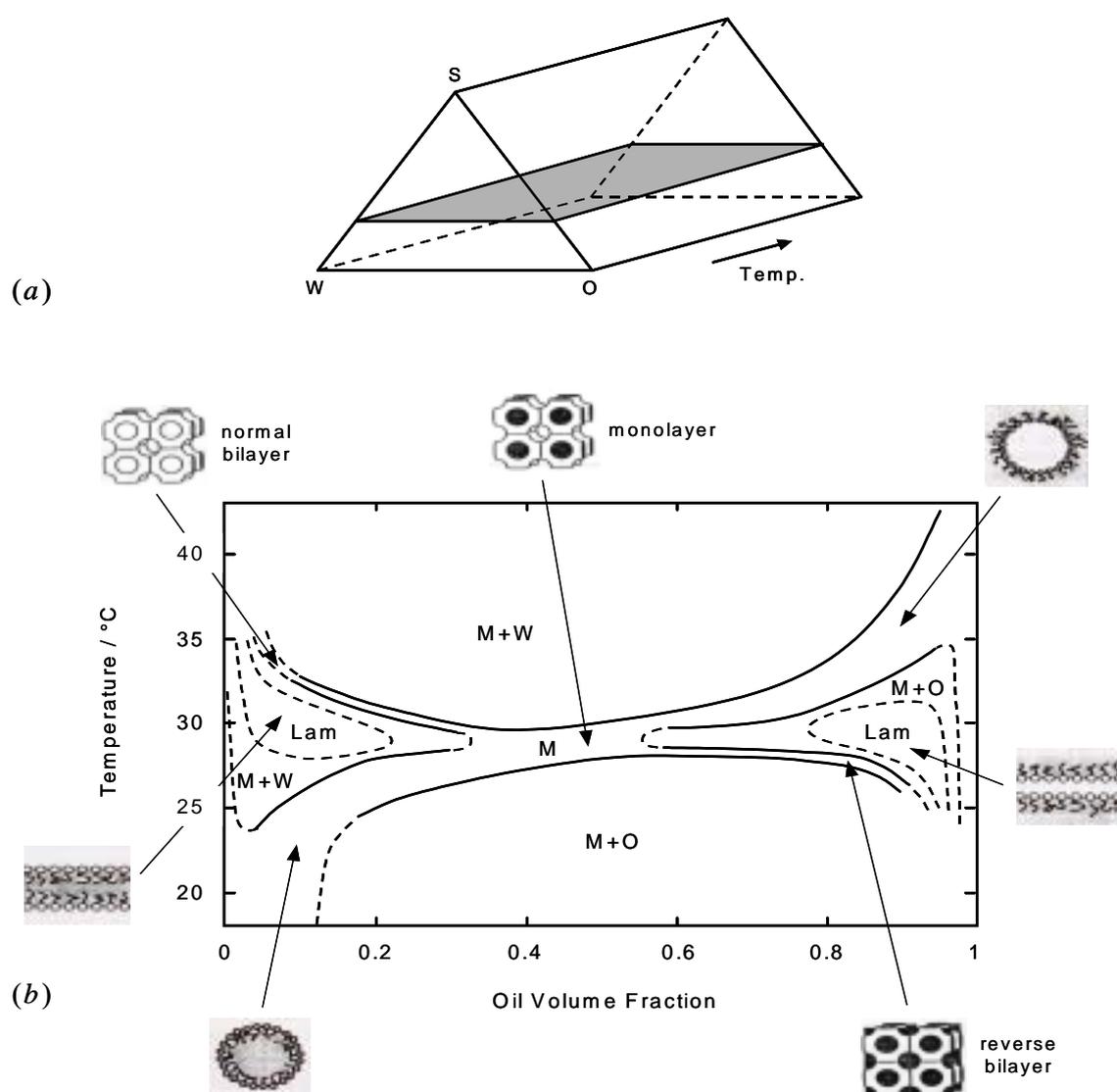
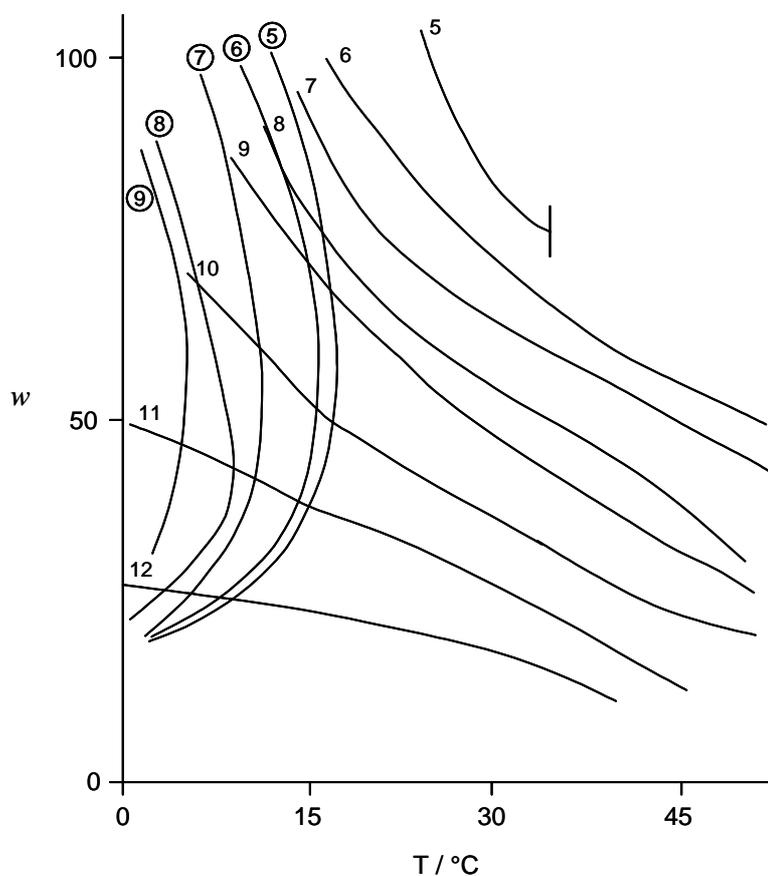


图 3.12 用阴离子的表面活性剂 Aerosol-OT(AOT) 在各种不同的直链- 链烷烃溶剂中形成三元微乳液体系中拟二元相图。在不变的表面活性剂浓度和压力水/表面活性剂摩尔比  $w$ , 对应于温度。烷烃碳数表示如下：有环的数字对应比较低的温度(溶解)边界, TL。没有环的数字对应于较高的温度(薄雾)边界, TU。单相微乳液区域位于 TL 和 TU 之间。在 TL 以下, 体系为一个微乳液相和多余的水相平衡(WII 型)。在 TU 以上, 体系由一个微乳液相分成富含表面活性剂的相和多余的油相平衡。在 Fletcher et al 之後。[16].



## REFERENCES

1. Danielsson, I.; Lindman, B. *Colloids Surf. A* **1981**, *3*, 391.
2. Sjöblom, J.; Lindberg, R.; Friberg, S. E. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, *125*.
3. Schulman, J. H.; Stoeckenius, W.; Prince, M. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1677.
4. Shinoda, K.; Friberg, S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1975**, *4*, 281.
5. Adamson, A. W. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *29*, 261.3.
6. Friberg, S. E.; Mandell, L.; Larsson, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *29*, 155.
7. Shah, D. O., Ed. '*Surface Phenomena in Enhanced Recovery*' Plenum Press, 1981, New York.
8. Overbeek, J. Th. G. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1978**, *65*, 7.
9. Tadros, Th. F.; Vincent, B. in '*Encyclopaedia of Emulsion Technology*' Becher, P. Ed., Vol. 1, Marcel Dekker, 1980, New York.
10. Kunieda, H.; Shinoda, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *75*, 601.
11. Chen, S. J.; Evans, F. D.; Ninham, B. W. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1631.
12. Kahlweit, M.; Strey, R.; Busse, G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3881.
13. Hunter, R. J. '*Introduction to Modern Colloid Science*' Oxford University Press, 1994, Oxford.
14. Lekkerkerker, H. N. W.; Kegel, W. K.; Overbeek, J. Th. G. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1996**, *100*, 206.
15. Ruckenstein, E.; Chi, J. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1975**, *71*, 1690.
16. Fletcher, P. D. I.; Howe, A. M.; Robinson, B. H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 985.
17. Fletcher, P. D. I.; Clarke, S.; Ye, X. *Langmuir* **1990**, *6*, 1301.
18. Biais, J.; Bothorel, P.; Clin, B.; Lalanne, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *80*, 136.
19. Friberg, S.; Mandell, L.; Larson, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *29*, 155.
20. Fletcher, P. D. I.; Horsup, D. I. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1992**, *88*, 855.
21. Winsor, P. A. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 376.
22. Bellocq, A. M.; Biais, J.; Bothorel, P.; Clin, B.; Fourche, G.; Lalanne, P.; Lemaire,

- B.; Lemanceau, B.; Roux, D. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1984**, *20*, 167.
23. Bancroft, W. D. *J. Phys. Chem.* **1913**, *17*, 501.
24. Clowes, G. H. A. *J. Phys. Chem.* **1916**, *20*, 407.
25. Adamson, A. W. ‘*Physical Chemistry of Surfaces*’ Interscience, 1960, p 393.
26. Bourrel, M.; Schechter, R. S. ‘*Microemulsions and Related Systems*’ Marcel Dekker, 1988, New York.
27. Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525.
28. Griffin, W. C. *J. Cosmetics Chemists* **1949**, *1*, 311.
29. Griffin, W. C. *J. Cosmetics Chemists* **1954**, *5*, 249.
30. Davies, J. T. *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Act.* Vol. 1 Butterworths, 1959, London.
31. Israelachvili, J. N. *Colloids Surf. A* **1994**, *91*, 1.
32. Shinoda, K.; Saito, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *34*, 238.
33. Shinoda, K.; Kunieda, H. in ‘*Encyclopaedia of Emulsion Technology*’ Becher, P. Ed., Vol. 1, Marcel Dekker, 1983, New York.
34. Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clarke, S.; Mead, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1986**, *82*, 125.
35. Aveyard, R.; Binks, B. P.; Mead, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1986**, *82*, 1755.
36. Aveyard, R.; Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I. *Langmuir* **1989**, *5*, 1210.
37. Sottmann, T.; Strey, R. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1996**, *100*, 237.
38. Langevin, D., Ed. ‘*Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques*’ Marcel Dekker, 1992, New York.
39. Hyde, S.; Andersson, K.; Larsson, K.; Blum, Z.; Landh, S.; Ninham, B. W. ‘*The Language of Shape*’ Elsevier, 1997, Amsterdam.
40. Eastoe, J.; Dong, J.; Hetherington, K. J.; Steytler, D. C.; Heenan, R. K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 65.
41. Eastoe, J.; Hetherington, K. J.; Sharpe, D.; Dong, J.; Heenan, R. K.; Steytler, D. C. *Langmuir* **1996**, *12*, 3876.

42. Eastoe, J.; Hetherington, K. J.; Sharpe, D.; Dong, J.; Heenan, R. K.; Steytler, D. C. *Colloids Surf. A* **1997**, *128*, 209.
43. Eastoe, J.; Hetherington, K. J.; Sharpe, D.; Steytler, D. C.; Egelhaaf, S.; Heenan, R. K. *Langmuir* **1997**, *13*, 2490.
44. Bumajdad, A.; Eastoe, J.; Heenan, R. K.; Lu, J. R.; Steytler, D. C.; Egelhaaf, S. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2143.
45. Helfrich, W. Z. *Naturforsch.* **1973**, *28c*, 693.
46. Kellay, H.; Binks, B. P.; Hendriks, Y.; Lee, L. T.; Meunier, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *9*, 85.
47. Safran, S. A.; Tlusty, T. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 252.
48. Szleifer, I.; Kramer, D.; Ben-Shaul, A.; Gelbart, W. M.; Safran, S. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6800.
49. Winterhalter, M.; Helfrich, W. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 327.
50. Gradzielski, M.; Langevin, D.; Farago, B. *Phys. Rev. E* **1996**, *53*, 3900.
51. Safran, S. A. in 'Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution' Vol. 369 of *NATO Advanced Study Institute, Series C: Mathematical and Physical Sciences*, Chen, S. H.; Huang, J. S.; Tartaglia, P. Ed.; Kluwer, Dordrecht, 1992.
52. Meunier, J.; Lee, L. T. *Langmuir* **1991**, *46*, 1855.
53. Kegel, W. K.; Bodnar, I.; Lekkerkerker, H. N. W. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3272.
54. Sicoli, F.; Langevin, D.; Lee, L. T. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4759.
55. De Gennes, P. G.; Taupin, C. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2294.
56. Daillant, J.; Bosio, L.; Benattar, J. J.; Meunier, J. *Europhys. Lett.* **1989**, *8*, 453.
57. Shneider, M. B.; Jenkins, J. T.; Webb, W. W. *Biophys. J.* **1984**, *45*, 891.
58. Engelhardt, H.; Duwe, H. P.; Sackmann, E. *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, 395.
59. Bivas, I.; Hanusse, P.; Botharel, P.; Lalanne, J.; Aguerre-Chariol, O. *J. Physique* **1987**, *48*, 855.
60. Di Meglio, J. M.; Dvolaitzky, M. Taupin, C. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 871.
61. Farago, B.; Huang, J. S.; Richter, D.; Safran, S. A.; Milner, S. T. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1990**, *81*, 60.

62. Safran, S. A. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 2073.
63. Milner, S. T.; Safran, S. A. *Phys. Rev. A* **1987**, 36, 4371.
64. Eastoe, J.; Sharpe, D.; Heenan, R. K.; Egelhaaf, S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 944.
65. Gradzielski, M.; Langevin, D. *J. Mol. Struct.* **1996**, 383, 145.
66. Eastoe, J.; Sharpe, D. *Langmuir* **1997**, 13, 3289.
67. Rock, P. A. '*Chemical Thermodynamics*' MacMillan, 1969, London.
68. Olsson, U.; Wennerström, H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, 49, 113.