

• 研究论文 •

胶质液体泡沫(CLA)的形成及其稳定性研究

燕永利^{*a} 张宁生^b 屈撑囤^c 刘立^d 高永利^b

^a 西安交通大学能源与动力工程学院 西安 710049)

^b 西安石油大学石油工程学院 西安 710065)

^c 西安石油大学化学化工学院 西安 710065)

^d 长庆石油勘探局工程技术研究院 西安 710021)

摘要 以研究胶质液体泡沫(CLA)内部结构及其特性为最终目的,对组成为十二烷基醇聚氧乙烯(3)醚(AEO-3)/正癸烷/十二烷基硫酸钠(SDS)/水的CLA体系形成过程和稳定动力学行为进行了电导率测定和光学显微观察.通过上述两过程的电导率变化探明了CLA的形成和稳定性动力学行为,并被光学显微照片所证实.实验结果表明CLA的形成是一个低能量乳化过程,经历了水相泡沫化→油相替代气泡乳化→CLA形成.在整个乳化过程中,没有发生相的转变现象,CLA呈O/W型乳状液.其稳定性并不遵守一级动力学模型.在常温下,其电导率曲线呈直线关系;当温度超过318.15 K时,其电导率曲线近似于Langmuir等温线形.并可用Sigmoidal模型 $\sigma_t = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{1 + e^{(t-t_0)/S}} + \sigma_2$ 较好的拟合,式中, σ_t 表示 t 时的电导率值($\mu\text{S}/\text{cm}$); t 表示时间(min); σ_1 , σ_2 分别代表存储过程中电导率最小值和最大值($\mu\text{S}/\text{cm}$); t_0 对应于 σ_t 等于 $\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ 的时间 t 值(min); S 描述了电导率曲线陡峭程度(min).并提出了CLA的破乳过程包括液膜排液和液膜破裂两个阶段,同时伴随有絮凝过程发生的稳定性机理.

关键词 胶质液体泡沫(CLA);形成;稳定性;电导率;光学显微镜

Study on Formation and Stability of Colloidal Liquid Aphrons

YAN, Yong-Li^{*a} ZHANG, Ning-Sheng^b QU, Cheng-Tun^c LIU, Li^d GAO, Yong-Li^b

^a School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

^b College of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065)

^c College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065)

^d Research Institute of Engineering Technology, Changqing Petroleum Exploration Bureau, Xi'an 710021)

Abstract In an attempt to explore the nature and structure of colloidal liquid aphrons (CLA), the formation and stability of CLA composed of polyoxyethylene 3 dodecyl ether (AEO-3)/*n*-decane/sodium dodecyl sulphate (SDS)/water were investigated using the conductivity technique and microscopic observations. The formation mechanism and the stability behavior of CLA were derived from the conductivity profiles and verified by the optical micrographs. It was found that the formation was a low-energy emulsification process including a foaming stage and then the exchange of the gas for oil phase. No phase inversion took place during the whole formation process, hence the CLA represented O/W emulsion type. The stability behavior determined by conductivity analysis was described using linear equation at 303.15 K. As the temperature is above 318.15 K, the conductivity profiles of CLA, which presents a different kinetics from the first order model, conformed to the sigmoidal equation $\sigma_t = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{1 + e^{(t-t_0)/S}} + \sigma_2$, where σ_t refers to the conductivity at time t , σ_1 and σ_2 refer to the minimum and maximum conductivity during storage, respectively, t_0 is the time

* E-mail: yyl@mailst.xjtu.edu.cn; Tel: 029-82674915.

Received January 27, 2005; revised August 1, 2005; accepted September 20, 2005.

国家十五科技攻关基金(No. 2004BA610A10)资助项目.

for conductivity to reach the value of $\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$, and S is the parameter to describe the steepness of the curves. A new mechanism for CLA breakdown was proposed from analyses of the conductivity curves, which involves the simultaneous occurrence of flocculation and coalescence during CLA breakdown process. The coalescence displays two distinct stages including film drainage and film rupture driven by two independent mechanisms, respectively.

Keywords colloidal liquid aphrons; formation; stability; electrical conductivity; optical microscopy

胶质液体泡沫(CLA)是由 Sebba^[1]首先提出的, 一种独特的类似于乳状液的胶体分散体系. 该体系以其较小的粒径(平均 20 μm 以下)、较大的比表面积($1.5 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$)、优异的稳定性(可稳定储存半年以上)等特性^[2], 在化工分离^[3-7], 土壤治理^[8]和酶的固定^[9,10]等领域引起了人们的广泛兴趣. 可是, CLA 的本征结构至今没有定论, 存在学术争议^[11-13]. 它的结构最初是由 Sebba 在实验的基础上提出的一种区别于普通乳状液的结构^[14]模型, 如图 1 所示. 该模型的最大特点是 CLA 液膜是由三层表面活性剂单分子层组成. 而以 Princen^[12,13]为代表则认为 CLA 与高内相普通乳状液(HIPRE)没有本质区别, 因此, 应将术语 CLA 弃之不用, 以免引起混淆. 为了探究 CLA 结构本质, Lye 等^[15]运用低温冷冻电子显微镜(Cryo-TEM)、差示扫描量热分析(DSC)等技术对 CLA 结构进行研究, 并从组成和制备两方面论述了 CLA 与高内相普通乳状液的异同, 其研究结果在一定程度上支持了 Sebba 的假设. 可是, 该文未能提供更为直接的实验数据来解释 CLA 的内部结构.

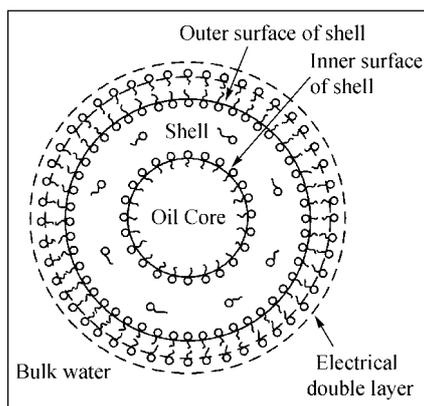


图 1 胶质液体泡沫结构示意图

Figure 1 Proposed structure of a single colloidal liquid aphron (CLA) by Sebba

胶体分散体系的形成、内部结构、稳定性和流变性之间相互影响, 密不可分. 因此, 本文通过对 CLA 形成过程和稳定性行为分析, 期望对其内部结构本质得到进一步认识和理解. 有关 CLA 的形成机理分析至今尚未见报道; 有关 CLA 的稳定性影响因素和机理却得到了

重视^[14-22]. 这些文献集中报道了诸如表面活性剂的种类和浓度、溶剂的种类和溶剂相的体积比($\text{PVR} = V_{\text{oil}}/V_{\text{water}}$), 以及体系的 pH 值、离子强度、搅拌速率、温度等对 CLA 稳定性的影响. 1998 年 Lye 等^[15]通过光散射测定, 首次提出了分散态 CLA 聚结过程符合准一级化学反应动力学模型. Scarpello 等^[18]同样利用光散射测定 CLA 粒径变化来分析其稳定性, 并提出了分散态 CLA 破乳包括破裂和絮凝两个独立过程.

电导率法是一种有效地表征泡沫或乳状液等分散体系乳化过程和稳定性行为的测试手段. 具有简便可行, 易于跟踪检测, 准确性高等特点, 因而得到广泛应用^[23-28]. 本文首次以电导率测量辅助以光学显微技术来分析 CLA 的形成过程和稳定动力学行为.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十二烷基硫酸钠(SDS, A.R.), 西安化学试剂厂生产; 十二烷基醇聚氧乙烯(3)醚(AEO-3), 活性组分 >99%, 河北邢台蓝星助剂厂生产; 正癸烷(C.P.), 日本进口分装; 去离子水, 电导率 <1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 西安交通大学医学院实验中心提供.

电导率仪: DDS-12A 型, 上海大普仪器有限公司; 光学显微镜: Olympus BH-2 型, 日本进口; 激光粒度仪: Mastersizer 2000, 英国 Malvern 公司.

1.2 CLA 的制备

CLA 的制备参照文献中描述的方法^[16]. 制备装置主要包括磁力搅拌器、250 mL 烧杯和 50 mL 滴定管. 为了制备 CLA, 我们选用十二烷基醇聚氧乙烯(3)醚作为油溶性表面活性剂, 以十二烷基硫酸钠作为水溶性表面活性剂; 溶剂正癸烷为油相, 以去离子水为水相. 制备时, 首先对含有一定浓度的 SDS 水溶液进行搅拌, 使之泡沫丰富, 然后逐渐滴加溶有 AEO-3 的正癸烷. 控制搅拌转速在 800 r/min, 滴速为 0.5 mL/min 直至理想的相体积比. 所制备的 CLA 呈现白色乳液状, 可存储长达六个月之久, 未见有明显的相分离发生, 十分稳定. 根据文献可知, 本文的 CLA 制备是一低能量乳化过程^[27,29-31].

1.3 CLA 电导率测量

用 DDS-12A 电导率仪实时检测 CLA 制备过程和静态稳定行为. 每加入等量油相体积, 对 CLA 样品进行测量一次, 始终保持电导电极位于分散体系底部; CLA 稳定行为采用稀释的方法, 按 1:10 用去离子水稀释, 然后静置, 等间隔时间测量电导率, 始终保持电导电极位于分散体系半高处. 取三次测量平均值.

1.4 CLA 光学显微镜观察

在光学显微镜 Olympus BH-2 下, 用平场光和偏振光分别对样品进行观察并拍照.

1.5 CLA 粒径测试

在室温条件下, 将少许 CLA 样品加入到 Mastersizer 2000 激光粒度仪的烧杯中, 稀释, 搅拌, 待系统稳定后测量, 取三次测量平均值.

2 结果与讨论

2.1 CLA 的形成过程

为了探究 CLA 结构本质, 我们运用电导率仪和光学显微镜对其制备过程进行了实时跟踪检测. 图 2 为 CLA 制备过程中电导率随油相加入量的变化关系曲线. 横坐标中 0~8 代表油相滴加的不同阶段, 每一格表示滴加 5 mL; 0 表示油相滴加之前的水相充分泡沫化; 9 表示滴加结束后继续搅拌 30 min. 组成 1: AEO-3 (0.1%, V/V)/正癸烷/SDS (0.25%, g/mL)/水; 组成 2: AEO-3 (1%, V/V)/正癸烷/SDS (0.25%, g/mL)/水; 组成 3: AEO-3 (0.1%, V/V)/正癸烷/SDS (0.5%, g/mL)/水; 组成 4: AEO-3 (1%, V/V)/正癸烷/SDS (0.5%, g/mL)/水. 从图中可以看出, CLA 在不同的组成或同一组成下不同的 PVR 下的电导率变化曲线均展示了相同的变化趋势. 即在油相未加入时, 如 0 点所示, 水相充分泡沫化, 体系电导率由表面活性剂水溶液的 910 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 降到很低的状态, 基本上在 50~80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间, 这是由于泡沫化的缘故. 随着油相的缓慢加入, 泡沫不断破裂, 游离出更多的表面活性离子, 因而体系电导率迅速上升, 出现极值点, 大约在 200~400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 范围内, 如 1 或 2 点所示. 极值点过后, 随着油相继续加入, “液泡”开始形成, 表面活性离子被吸附在油-水界面, 油相含量(非导体)逐渐增大, 体系电导率开始缓慢下降, 如 2~8 点所示. 起初, “液泡”形成速率较快, 电导率下降速度也较快; 到制备后期, 体系粘度增大, “液泡”细化速率较慢, 因而电导率变化趋于平缓. 直至油相滴加结束, 电导率降至最低点. 接着对 CLA 体系慢速搅拌以排除少量残余气泡, 制备过程结束, 此时电导率有所回升, 如 9 点所示. 从上

述分析可以看出, CLA 形成过程经历了水相泡沫化 \rightarrow 油相替代气泡乳化 \rightarrow CLA 形成. 在整个形成过程中, 电导率曲线没有出现“突变”, 这也说明了 CLA 乳化没有出现如许多报道的高内相乳状液形成过程中的“相的转变”过程^[23,27,32,33], 从而证明了 CLA 体系一直处于 O/W 型. 为了进一步鉴定 CLA 的结构类型, 本文分别采用了亚甲基蓝水溶性染料和氯化钴滤纸法以鉴定 CLA 的 O/W 型, 实验结果证实了水作为连续相的结论.

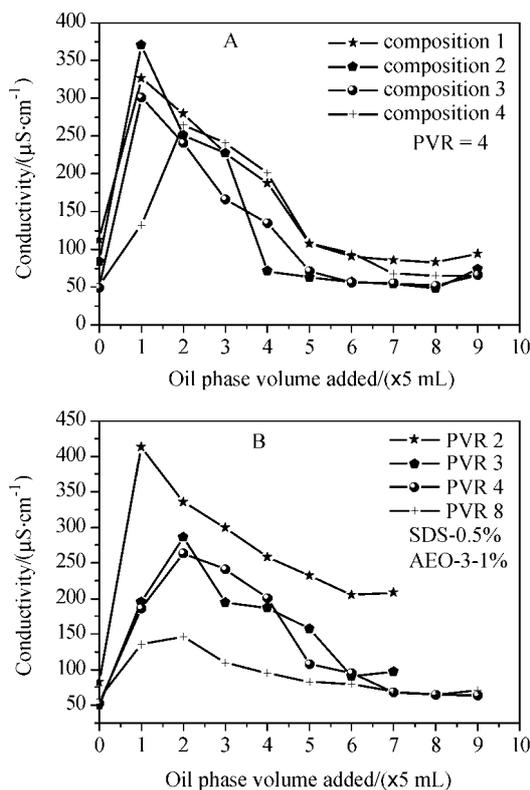


图 2 不同 CLA 系列形成过程的电导率随油相加入量的变化曲线(恒定 298.15 K 下测定)

(A) 不同组成的 CLA 系列($\text{PVR}_{\text{final}}=4$); (B) 不同 PVR 的 CLA (组成 4)系列: $\text{PVR}_{\text{final}}$ 分别为 2, 3, 4, 8

Figure 2 Changes in electroconductivity as a function of oil phase content added during the emulsification process at 298.15 K (A) different composition ($\text{PVR}_{\text{final}}=4$); (B) the final value of different PVR of CLA (composition 4) being 2, 3, 4 and 8, respectively

图 3 为与图 2 横坐标上各点相对应的光学显微结构图. 从图 3 中的 1a~9a 可以看出, 随着油相不断加入和搅拌, CLA 由最初 100 μm 左右的气泡而逐渐演变为平均粒径为 10 μm 左右的乳状液颗粒, 且颗粒近似呈球形, 排列紧密. 这是由于随着油相的加入, 油相表面活性剂 AEO-3 不断增加, 进而吸附在油-水界面, 降低了界面张力, 增大了油相的铺展压, 在输入外加能量的条件下, 形成粒径越来越小的液体颗粒. 为了准确表征 CLA 粒径大小, 本文对上述 CLA 样品采用激光粒度分析仪测定, 测得其粒径分布在 1~30 μm , 平均粒径在 10.71 μm , 这与图 3(9a)基本吻合. 并发现随着 PVR 的增

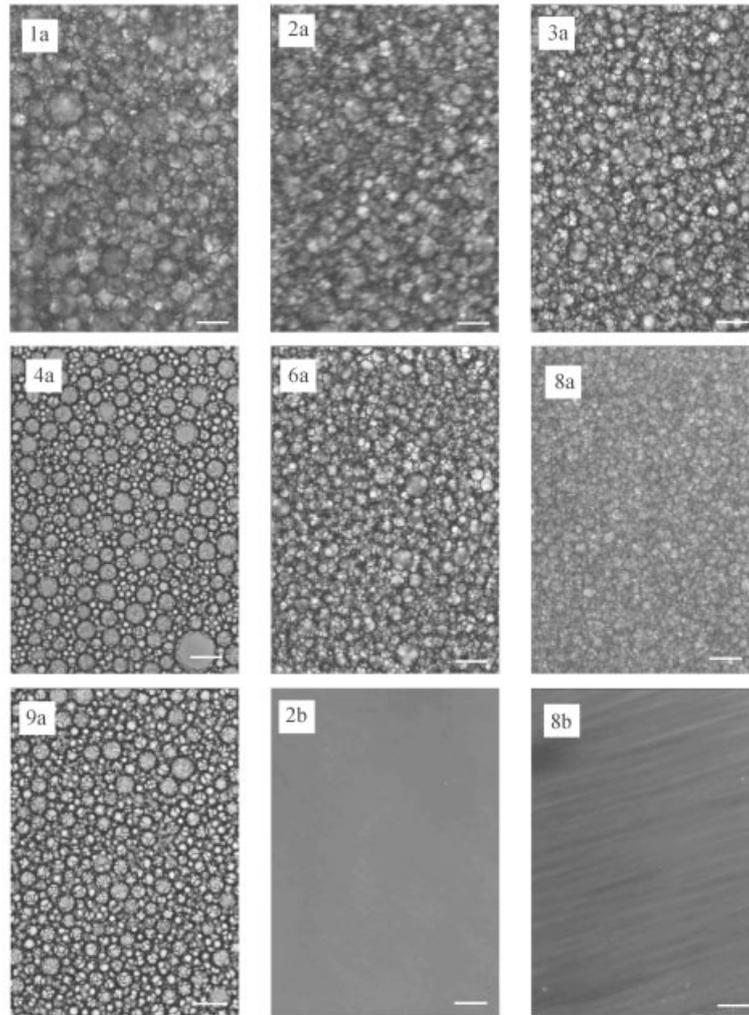


图3 CLA (组成4, $PVR_{final}=4$)系列形成过程不同阶段的光学显微图

图中的1~9标号分别与图2中的横坐标1~9相对应. a系列为平场光显微照片; b系列为偏光显微照片. 图中标尺相当于 $50\mu m$

Figure 3 Optical microscopy images of CLA (composition 4, $PVR_{final}=4$) at different stages in the formation processes 1 (bar = $50\mu m$) Labels 1~9 for each picture in the Figure 3 corresponding to the points 1~9 in the X-axis in Figure 2; a series presenting conventional optical micrographs and b series presenting polarizing micrographs

大, CLA 粒径逐渐减小. 由 $PVR=2$ 时的平均粒径大约在 $15.5\mu m$ 逐渐演变为 $PVR=8$ 时的平均粒径为 $4.6\mu m$ 左右. 如图4所示. 从图2b~8b系列偏光显微照片没有发现能够表征液晶结构的纹理信息.

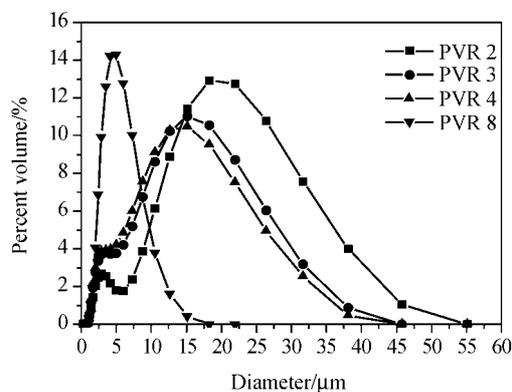


图4 不同PVR的CLA(组成4)系列粒径分布曲线

Figure 4 Typical size distribution of various CLA (composition 4)

图5绘制了不同PVR下CLA制备后存放30min后的电导率值. 从图中可以看出, 随着PVR的增大, CLA电导率反而减小. 且电导率曲线在 $PVR=3$ 时出现拐点. PVR 由2增至3时, 电导率下降较快, 由 $209\mu S/cm \rightarrow 97\mu S/cm$; 之后 PVR 继续增大, 电导率变化较为平缓, 分别为97, 87和 $71\mu S/cm$. 这是由于 $PVR=3$ 时, CLA中分散相体积分分数恰好大于74%, CLA单颗粒由球形变为多边形, 并且排列紧密, 使得导电离子(表面活性离子)的迁移必须通过更为曲折的, 狭窄的水相层, 因而电导率变化较快^[2]. 此后, 随着 PVR 增大, 其几何形状无大的变化(如图6所示), 只是油相体积含量增大, 因而电导率变化较为平缓.

2.2 CLA的稳定性分析

CLA属于热力学不稳定分散体系. 其不稳定性有几种可能的表现形式: 分层或沉降、絮凝、聚结、破乳、

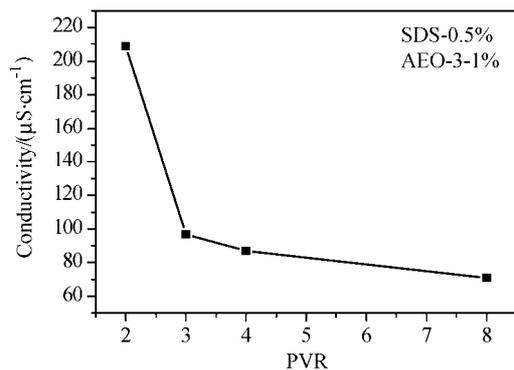


图 5 不同 CLA 系列的电导率随 PVR 的变化曲线(组成 4, 298.15 K 下测定)

Figure 5 Conductivity of CLA (composition 4) as a function of PVR at 298.15 K

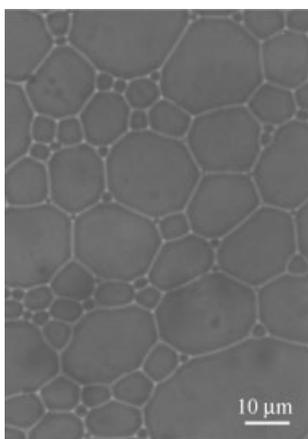


图 6 CLA 光学显微结构图(组成 4, PVR=4)

Figure 6 Photomicrographs of CLA (composition 4, PVR=4)

Ostwald 熟化等. CLA 体系在预分散溶剂萃取等化工分离过程中均以分散态存在, 因此本文探讨了分散态 CLA 的稳定动力学行为. 图 7 为不同 CLA 系列在不同温度下静置过程中电导率随时间的变化关系曲线. 从图中可以看出, 同一组成的 CLA 在不同的 PVR 下呈现出相似的电导率变化趋势. 随着破乳过程的发生, 有更多的导电离子释放出来, 体系电导率呈现逐渐增大的趋势. 温度对其稳定性有极大影响. 常温下, CLA 的电导率曲线表现为线性关系, 即 $\sigma_t = A + Bt$, 拟合结果见表 1 和图 7A 实线部分; 当温度升至 318.15 K 以上时, 其电导率变化近似于 Langmuir 等温线, 如图 7(B~D)所示. 本文采用 Sigmoidal 模型:

$$\sigma_t = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{1 + e^{-(t-t_0)/S}} + \sigma_2 \quad (1)$$

式中, σ_t 表示 t 时的电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$); t 表示破乳时间(min); σ_1 , σ_2 , t_0 , S 均为模型参数. 其中, σ_1 , σ_2 分别代表存储过程中电导率最小值和最大值($\mu\text{S}/\text{cm}$); t_0 对应于 σ_t 等于

$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ 的时间 t 值(min); S 为电导率由 σ_1 向 σ_2 转变过程所需的时间跨度(min), 因而描述了电导率曲线陡

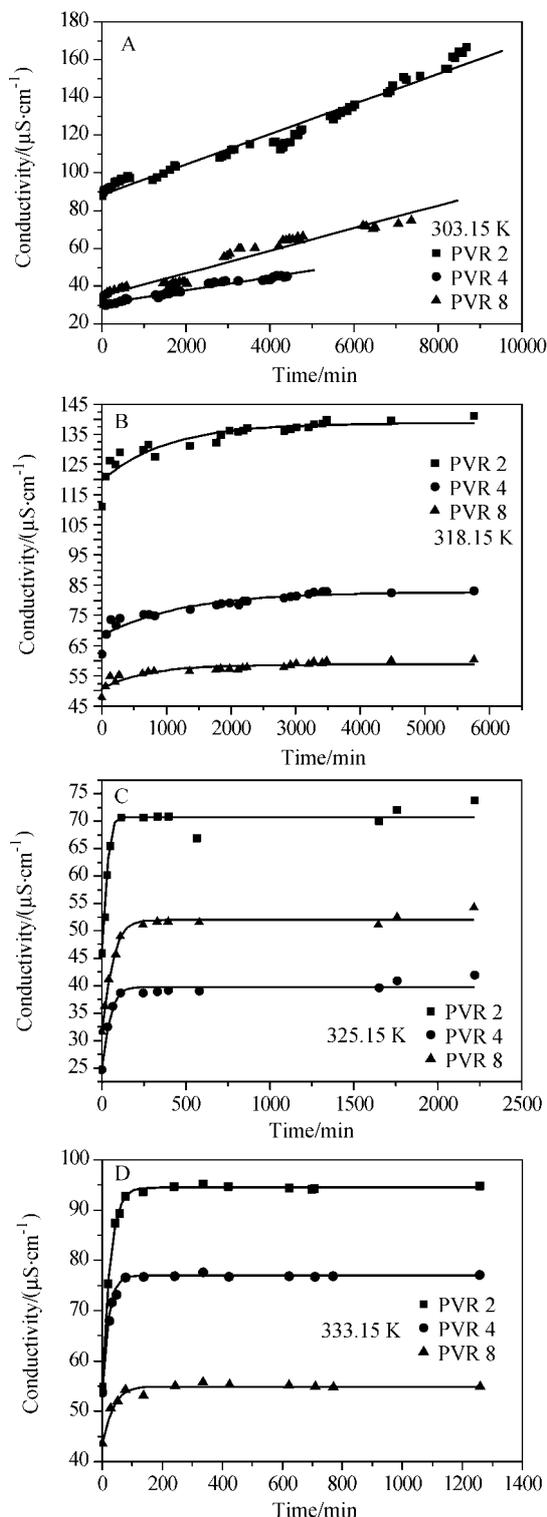


图 7 CLA(组成 4)系列不同 PVR 在不同温度下的电导率随时间的变化曲线

Figure 7 Conductivity curves for breakdown of various CLA (composition 4) as a function of time under the different temperature

表1 图7A中CLA电导率曲线线性拟合参数计算值

Table 1 The linear fitting results which describe conductivity curves in Figure 7A

CLA	A	B	R	P
PVR2-303	88.43133±0.88753	0.008±1.88233E-4	0.98354	<0.0001
PVR4-303	30.5797±0.29291	0.00355±1.16606E-4	0.98371	<0.0001
PVR8-303	34.80625±0.8318	0.00598±2.27688E-4	0.97424	<0.0001

表2 图7(B~D)中CLA电导率曲线以最小二乘法拟合参数计算值

Table 2 Summary of regression analysis for the conductivity curves in Figure 7(B~D)

CLA	σ_1	σ_2	t_0	S	R^2
PVR2-318	-747.70±5.91E4	138.75±1.96	-3817.0±7.15E4	999.71±989	0.85089
PVR4-318	-337.27±1.55E4	82.757±1.68	-4036.7±4.99E4	1211.7±1.13E3	0.88224
PVR8-318	-845.69±1.68E5	58.750±0.598	-3383.1±1.37E5	1315.46±546	0.82245
PVR2-325	35.618±5.99E5	70.714±0.938	15.210±9.11E5	17.263±1.08E5	0.95412
PVR4-325	0.46605±2.72E3	39.786±0.563	-17.533±4.36E3	36.723±498	0.95732
PVR8-325	2.5482±471	51.950±0.522	-16.989±814	47.550±122	0.98054
PVR2-333	-152.94±5.93E3	94.494±0.172	-39.138±725	13.589±31.7	0.99912
PVR4-333	-40.253±1.66E4	76.953±0.119	-24.996±3.35E3	17.876±141	0.99877
PVR8-333	18.899±714	54.914±0.303	-22.335±910	28.973±91.5	0.96834

峭程度。

参数 σ_1 , σ_2 , t_0 , S的估计采用非线性最小二乘法回归, 在Matlab 6.1上编程实现. 拟合结果见表2, 拟合曲线见图7(B~D)实线所示. 从图7中可以看出, 拟合结果令人满意(R^2 保持在0.822~0.999范围内).

表1列出了303.15 K时CLA电导率曲线拟合结果, 且拟合结果良好($R>0.974$). 其中直线斜率B反映了CLA储存过程中电导率变化的快慢, 即B值愈大, 电导率变化愈快, CLA稳定性愈差. 当PVR等于2时, 直线斜率B值大于其它两种情况(PVR=4或8), 说明其稳定性最差. 这是由于随着PVR增大, CLA粒径减小, 两种表面活性剂在油/水界面相互作用, 形成致密的界面膜, 增加了液膜强度, 液泡聚结速度减慢, 稳定性随之提高. 至于PVR=4时的B值小于PVR=8时的反常现象, 可能是由于在稀释操作中, 控制比例不当, 造成PVR=8时稀释比例过小($>1/10$), 因而造成PVR=8样品絮凝速度较快, 影响其稳定性.

表2中模型参数S值大小反映了CLA样品在318.15, 325.15, 333.15 K条件下电导率变化快慢. S愈大, 陡峭程度愈小, CLA稳定性愈好. 从表2中可以看出, 在同一温度下, 随着PVR值增大, S值依次增大, 说明其稳定性依次增强; 当PVR相同时, 随着温度升高, 溶液粘度降低, 排液速度加快, 表现在S值依次减小, CLA稳定性逐渐降低.

本文提出的这一模型与已报道的有关CLA稳定性行为遵循化学反应一级动力学模型不同^[15,20,22]. 但与先前报道的有关普通乳状液的稳定动力学行为曲线较为

相似^[34~37]. Scarpello等^[18]指出分散态CLA破乳包括破裂和絮凝两个独立过程. 且只有液膜破裂过程符合化学反应一级动力学模型, 并不包括絮凝过程. 结合本文结果, 可以认为CLA的稳定行为并不遵守化学反应一级动力学模型. 更为有趣的是, 本文作者在前不久讨论的有关胶质气体泡沫(CGA)排液动力学曲线也呈现Langmuir等温线形, 且均能用Sigmoidal Hill模型很好的拟合. 所表现出的稳定性动力学行为与CLA稳定动力学曲线有相似之处. 说明CLA与CGA在内部结构和稳定性机理上具有一定的共性.

分析CLA稳定性机理, 可以认为, 分散状态的CLA的稳定动力学行为包括聚结和絮凝两个独立的过程, 而聚结主要表现为液膜排液过程以及液膜破裂过程. 起初, CLA液膜较厚, 液泡破裂现象并不明显; 另外, CLA分散性好, 粒径小, 絮凝速度较快. 因此, 第一阶段表现为排液动力学控制过程, 主要由重力和布朗运动所驱动, 受温度和电解质等因素影响. 在常温下, 图7A直线部分表现为第一阶段, 由于稳定性很好, 第二阶段平台曲线部分尚未出现; 升高温度至318.15 K以上, 受温度影响, 布朗运动加快, 体系粘度降低, 这些都使得排液速度加快, 很快达到第二阶段, 如图7(B~D)所示. 第二阶段为液膜的“薄化”过程. 是在毛细管力作用下的排液过程, 对应排液曲线的接近平台部分. 这一阶段主要是液膜的“薄化”, 排液速率很小, 直至液膜很薄($<0.1 \mu\text{m}$), 这时范德华力和静电排斥力起决定作用, 最终液膜破裂, 液泡发生聚结^[18,34,38,39].

3 结论

(1) CLA 形成过程为一低能量乳化过程, 经历了水相泡沫化→油相替代气泡乳化→CLA 形成. 在整个乳化过程中, 没有发生相的转变现象. CLA 呈 O/W 型乳状液.

(2) 温度对 CLA 稳定动力学行为有着显著影响. 常温下, CLA 的电导率曲线表现为线性关系; 温度高于 318.15 K 时, 其稳定动力学并不遵守一级化学反应动力学模型, 其电导率曲线近似于 Langmuir 等温线形, 可用 Sigmoidal 模型 $\sigma_t = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{1 + e^{-(t-t_0)/S}} + \sigma_2$ 较好的拟合. CLA 的破乳行为包括聚结和絮凝同时发生的两个过程, 且聚结过程可分为液膜排液和液膜破裂两个阶段.

本文的研究结果有助于对 CLA 结构本质的理解, 另一方面对于 CLA 在工程中的应用和优化具有积极的指导作用.

References

- Sebba, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *40*, 468.
- Sebba, F. *Foams and Biliquid Foams-Aphrons*, John Wiley & Sons, New York, **1987**, p. 103.
- Zhang, C.; Valsaraj, K. T.; Constant, W. D.; Roy, D. *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 1463.
- Wang, Y. D.; Chen, M.; Xu, L. L.; Dai, Y. Y. *Chin. J. Chem. Eng.* **2000**, *8*, 103.
- Hong, Y. K.; Lee, D. W.; Lee, P. C.; Hong, W. H.; Chang, H. N. *Biotechnol. Lett.* **2001**, *23*, 983.
- Shi, J. H.; Gu, G. H.; Fu, X.; Wang, M. Y.; Hu, Z. S. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *194*, 207.
- Hu, W.; Sun, Y.; Ye, R. Q.; Wu, S. S.; Liu, H. L. *Chin. J. Chem. Eng.* **2003**, *11*, 367.
- Vidrine, W. K.; Willson, C. S.; Valsaraj, K. T. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *175*, 277.
- Lye, G. J.; Pavlou, O. P.; Rosjidi, M.; Stuckey, D. C. *Biotechnol. Bioeng.* **1996**, *51*, 69.
- Lamb, S. B.; Lamb, D. C.; Kelly, S. L.; Stuckey, D. C. *FEBS Lett.* **1998**, *431*, 343.
- Bergeron, V.; Sebba, F. *Langmuir* **1987**, *3*, 857.
- Princen, H. M. *Langmuir* **1988**, *4*, 486.
- Platz, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 384.
- Sebba, F. *Chem. Ind.* **1984**, (10), 367.
- Lye, G. J.; Stuckey, D. C. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *131*, 119.
- Matsushita, K.; Mollah, A. H.; Stuckey, D. C.; Cerro, C.; Bailey, A. I. *Colloids Surfs.* **1992**, *69*, 65.
- Zhang, C.; Valsaraj, K. T.; Constant, W. D.; Roy, D. *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 1059.
- Scarpello, J. T.; Stuckey, D. C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 409.
- Lamb, S. B.; Stuckey, D. C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2000**, *75*, 681.
- Lee, D. W.; Hong, W. H.; Lee, T. Y.; Lee, C. H. *Sep. Sci. Technol.* **2002**, *37*, 1897.
- Kim, B. S.; Hong, Y. K.; Hong, W. H. *Korean J. Chem. Eng.* **2002**, *19*, 669.
- Hahm, H. C.; Lee, D. W.; Hong, W. H.; Lee, T. Y.; Lee, C. H. *Korean J. Chem. Eng.* **2003**, *20*, 716.
- Kunieda, H.; Fukui, Y.; Uchiyama, H.; Solans, C. *Langmuir* **1996**, *12*, 2136.
- Ozawa, K.; Solans, C.; Kunieda, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *188*, 275.
- Phianmongkhon, A.; Varley, J. *Colloid. Surf. B-Biointer-faces* **1999**, *12*, 247.
- Al-Malah, K. I.; Azzam, M. O. J.; Omari, R. M. *Food Hydrocolloids* **2000**, *14*, 485.
- Forgiarini, A.; Esquena, J.; González, C.; Solans, C. *Langmuir* **2001**, *17*, 2076.
- Azzam, M. O. J.; Omari, R. M. *Food Hydrocolloids* **2002**, *16*, 105.
- Mira, I.; Zambrano, N.; Tyrode, E.; Márquez, L.; Peña, A. A.; Pizzino, A.; Salager, J. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 57.
- Porrás, M.; Solans, C.; González, C.; Martínez, A.; Guinart, A.; Gutiérrez, J. M. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *249*, 115.
- Usón, N.; Garcia, M. J.; Solans, C. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *250*, 415.
- Izquierdo, P.; Esquena, J.; Tadros, T. F.; Dederen, C.; Garcia, M. J.; Azemar, N.; Solans, C. *Langmuir* **2002**, *18*, 26.
- Izquierdo, P.; Esquena, J.; Tadros, T. F.; Dederen, C.; Feng, J.; Garcia, M. J.; Azemar, N.; Solans, C. *Langmuir* **2004**, *20*, 6594.
- Elizalde, B. E.; Pilosof, A. M. R.; Dimier, L.; Bartholomai, G. B. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, *66*, 1454.
- Elizalde, B. E.; Pilosof, A. M. R.; Bartholomai, G. B. *J. Food Sci.* **1991**, *56*, 116.
- Kiekens, F.; Vermeire, A.; Samyn, N.; Demeester, J.; Remon, J. P. *Inter. J. Pharm.* **1997**, *146*, 239.
- Geiger, S.; Tokgoz, S.; Fructus, A.; Jager-Lezer, N.; Seiller, M.; Lacombe, C.; Grossiord, J. L. *J. Control. Release* **1998**, *52*, 99.
- Bhakta, A.; Ruckenstein, E. *Langmuir* **1995**, *11*, 4642.
- Kim, Y. H.; Koczko, K.; Wasan, D. T. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *187*, 29.