[Note]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

季铵盐型 Gemini 表面活性剂在金表面的吸附行为

李江文 赵发琼 曾百肇*

(武汉大学化学与分子科学学院,武汉 430072)

摘要 以邻苯二酚(CC)为电化学探针,利用循环伏安、交流阻抗等方法研究了不同阳离子 Gemini 表面活性剂 (C₁₆H₃₃(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₆H₃₃(C₁₆-C₄-C₁₆)、C₁₂H₂₅(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₂H₂₅(C₁₂-C₄-C₁₂)、C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₈H₁₇(C₈-C₄-C₆)) + C₈H₁₇(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₈H₁₇(C₈-C₄-C₁₀)) + C₈H₁₇(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂C₈H₁₇(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₈H₁₇(CH

关键词: 金电极, Gemini 表面活性剂, 邻苯二酚 中图分类号: O647

The Adsorptive Behavior of Quaternary Ammonium Gemini Surfactants at Bare Gold Electrode

LI, Jiang-Wen ZHAO, Fa-Qiong ZENG, Bai-Zhao^{*}

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China)

Abstract The adsorptive behavior of three cationic Gemini surfactants $(C_{16}H_{33}(CH_3)_2N-C_4H_8-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}(C_{16}-C_4-C_{16}), C_{12}H_{25}(CH_3)_2N-C_4H_8-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}(C_{12}-C_4-C_{12}), C_8H_{17}(CH_3)_2N-C_4H_8-N(CH_3)_2C_8H_{17}(C_8-C_4-C_8))$ at bare gold electrode has been studied with cyclic voltammetry, alternating current impedance spectra(ACIS), and quartz crystal microbalance (QCM). It is found that the electrochemical probe catechol (CC) can exhibit two pairs of redox peaks in the range of $0 \sim 0.8 \text{ V}$ (*vs* SCE) in 0.3 mol·L⁻¹ KNO₃ solutions. When some cationic Gemini surfactants are introduced into the solutions, the first pair of peaks decreases, but the second pair of peaks increases. At the same time, the anodic peaks move in positive direction and the cathodic peaks shift in negative direction. For the three Gemini surfactants, their influence on the voltammetric behavior of CC follows such order as $C_8-C_4-C_8 < C_{12}-C_4-C_{12} < C_{16}-C_4-C_{16}$. ACIS shows that in the presence of Gemini surfactants, the impedance of the electrode interface grows. For those surfactants, the impedance rises with increasing alkyl-chain length. Similar result is obtained in QCM experiment. Namely, when the alkyl-chain is longer, the Gemini surfactant makes the frequency change more. The adsorption modes of those Gemini surfactants are estimated according to the change of the first anodic peak area of CC. It is found that their adsorption belongs to Langmuir adsorption.

Keywords: Gold electrode, Gemini surfactant, Catechol

Gemini 表面活性剂是由两个单链单头基的普通表面活性剂在离子头基处通过化学键联接而成的

一类新型表面活性剂¹⁻⁹. 它具有许多独特性质, 如较低的临界胶团浓度、极强的表面活性和良好的杀菌

Received: July 11, 2005; Revised: September 8, 2005. *Correspondent, E-mail: bzzeng@whu. edu. cn; Tel: 027-87218704. 国家自然科学基金(20173040)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

功能四,己引起了人们的广泛兴趣,目前,有关 Gemini 表面活性剂的研究已涉及多个方面,如流变性质¹³、 与其它物质的相互作用。、杀菌和除污作用、表面活 性,其中对Gemini表面活性剂的吸附性能研究较多, 如Gemini表面活性剂在不锈钢表面的吸附性能及防 腐作用¹⁵, Gemini 表面活性剂在二氧化钛¹⁶、亲水性 硅石^[7]、金^[8]、MCM-41型铝矽酸盐等表面的吸附作 用及相关因素的影响^[9]. 研究表明, 阳离子Gemini 表面活性剂一般先通过直接吸附或离子交换吸附到 固体表面形成单层膜, 再通过 Gemini 表面活性剂分 子之间的相互作用形成双层或多层膜.如在硅石表 面, Gemini 表面活性剂带正电的头基与硅石表面带 负电的 SiO-的通过静电作用直接吸附^[7];在MCM-41 型铝矽酸盐表面, Gemini表面活性剂通过与表面上 的H交换而吸附¹⁹.在此基础上,溶液中的 Gemini 表面 活性剂与吸附的 Gemini 表面活性剂相互作用形 成二聚物或胶束,从而进一步吸附到固体表面[7.9]. Gemini 表面活性剂的吸附与其分子结构及固体表 面的形态、结构有关[7.9]. 如 Gemini 表面活性剂在未 经处理的硅石(SiNa)表面的吸附量是经过HCl处理 过的硅石表面(SiH)的2倍^[7]. 迄今, 有关研究多数是 探讨离子头基之间的联接基团对Gemini表面活性剂 性能的影响^[3,6,8],对端基碳链长度的影响的研究相对 较少55. 本研究以邻苯二酚为电化学探针, 应用循 环伏安法、交流阻抗法探讨阳离子Gemini表面活 性剂(C₁₆H₃₃(CH₃)₂N-C₄H₈-N(CH₃)₂C₁₆H₃₃(C₁₆-C₄-C₁₆)、 $C_{8}H_{17}(CH_{3})_{2}N-C_{4}H_{8}-N(CH_{3})_{2}C_{8}H_{17}(C_{8}-C_{4}-C_{8})以及$ C12H25(CH3)2N-C4H8-N(CH3)2C12H25(C12-C4-C12))在金表 面的吸附行为,考察端基碳链长度对表面活性剂吸 附性能的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI440 电化学石英晶体微天平(上海辰华仪器 公司). 三电极系统: 金电极(φ=2 mm)为工作电极, 饱 和甘汞电极为参比电极, 铂丝为辅助电极. 交流阻抗 在Model 273A 电分析系统(EG&G PAR Co., USA)上 进行测试.

实验所用Gemini表面活性剂均为根据参考文献 [10]合成和提纯,其纯度在95%以上.表面活性剂储 备溶液用二次蒸馏水和乙醇配制.邻苯二酚(CC)和 其它所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水. 1.2 实验方法 金电极先用 Al₂O₃ 乳剂抛光成镜面, 再置蒸馏 水中超声清洗. 实验溶液通氮气除氧 5 min, 然后将 电极系统置溶液中进行伏安扫描或交流阻抗实验. 所有实验均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 Gemini 表面活性剂对邻苯二酚伏安行为的 影响

图 1 所示为 CC 在 0.3 mol·L⁻¹ KNO₃ (pH ≈ 6) 溶液中的循环伏安图. CC 在 0~0.8 V 电位区间产生 两对氧化还原峰. 第一对峰是由 CC 发生 2e 转移产 生的,第二对峰可能与吸附态 CC 或相应的二聚体 (如邻苯二酚-邻苯二醌)的氧化还原有关[11-12].一般 情况下,第一对峰大于第二对峰。当向溶液中加入 C8-C4-C8后, CC的第一对峰变小, 第二对峰则增大 (如图 1b), 这说明 C₈-C₄-C₈吸附到金电极表面对电 极过程产生了影响[7-9]. 虽然 C8-C4-C8 的头基中的 N+ 与 CC 中的-OH 能形成氢键而加速电子传递^[13], 但 Gemini 表面活性剂的碳链又对 CC 的电子转移有 阻碍作用,这两种作用的结果使得第一对峰的峰电 流降低.与此相反,第二对峰增大,这表明两对峰可 能无直接关系,即两峰不是由 CC 连续两步氧化还 原引起的. C₈-C₄-C₈ 使 CC 的氧化峰的峰电位正移, 还原峰略微负移,峰电位差增大.这是因为 CC 的大 π 键与 C₈-C₄-C₈ 的头基之间的相互作用使 CC 的电 子转移速度减慢所致¹⁹.

增大扫描速度, CC 氧化还原峰的峰电流增大, 其第一对峰的峰电流与扫速的平方根有较好的线性 关系(图 2), 其线性方程为 *i*_m=1.91 + 0.816*v*^{1/2}, 相关





Fig.1 Voltammograms of catechol (CC) at gold

electrode

Solution condition: (a) 1 mmol·L⁻¹ catechol+0.3 mol·L⁻¹ KNO₃, (b)1 mmol·L⁻¹ catechol+0.3 mol·L⁻¹ KNO₃+1 μ mol·L⁻¹ C₈-C₄-C₈; scan rate: 100 mV·s⁻¹; accumulation time: 30 s; open circuit 系数为 0.998. 可见 CC 的第一步氧化是受扩散控制 的. 当溶液中有 C₈-C₄-C₈ 时, CC 的第一个氧化峰的 峰电流也与扫速的平方根成较好的线性关系, 线性 方程为 $i_{pal}=2.11+0.538v^{12}$, 相关系数为 0.994. 这说 明在有 C₈-C₄-C₈ 的情况下, CC 的第一步氧化还原仍 然受扩散控制. 此时它的第二个氧化峰的峰电流则 与扫速成线性关系, 线性回归方程为 $i_{pa2}=0.0349 +$ 0.0132v, 相关系数为 0.995, 说明 CC 的第二步氧化 是受吸附控制. 这与反应物同 C₈-C₄-C₈ 的协同吸附 有关.

2.2 富集电位和富集时间的影响

向 CC 溶液中加入 C₁₆-C₄-C₁₆, 在开路条件下富 集, CC 的第一对峰减小, 第二对峰增大, 峰电位差 变大. 施加电位富集(如-0.1V), CC 的第一对峰消失, 第二对峰增大, 峰电位差也变大. 当富集电位从-0.1 V变到-0.6 V时, CC的氧化还原峰基本不变(图 3A). 这说明施加富集电位后, C₁₆-C₄-C₁₆ 能迅速吸附到金 电极表面, 并很快达到平衡. 其他几种表面活性剂的 情况与此类似. 由于在开路条件下, 它们的影响已很 明显, 故实验中均采用开路富集.

Gemini 表面活性剂的吸附是影响 CC 伏安行 为的主要原因,故富集时间的长短影响CC的伏安峰





Fig.2 Dependence of peak currents of peak 1 (A) and peak 2 (B) on scan rate

Conditions are the same as in Fig.1.

(图3B). 在1 mmol·L⁻¹ CC 溶液中, Gemini表面活性 剂的吸附在开路富集 30 s 时达到平衡. 当富集时间 超过 30 s 后, 它的氧化还原峰基本保持不变, 故本 实验在富集 30 s 后进行测定.

2.3 Gemini 表面活性剂浓度的影响

图 4A 所示为 C₈-C₄-C₈ 的浓度对 CC 氧化还原 峰的影响. 增大 C₈-C₄-C₈ 的浓度, CC 的第一对峰的 峰电流逐渐减小, 第二对峰的峰电流逐渐增大. 这是 因为随着 C₈-C₄-C₈ 浓度的增大, C₈-C₄-C₈ 在金电极 表面的吸附量增加, 并可能形成胶束或多层膜, 使 CC 的电子传递受到的阻碍增大, 第一对峰因此变 得不明显. 但此时与 C₈-C₄-C₈ 协同吸附的反应物在 电极表面的富集量则增大, 致使第二对峰增大. 增大 C₈-C₄-C₈ 的浓度, CC 氧化还原所受的影响变大. 当 C₈-C₄-C₈ 的浓度超过 5 μmol·L⁻¹ 后, CC 氧化还原峰 的峰电流几乎不再变化. 这表明它在金电极表面的 吸附达到饱和状态, 对 CC 氧化还原的影响也趋于 稳定. 随着 C₈-C₄-C₈ 的浓度增大, CC 氧化峰逐渐正 移, 还原峰逐渐负移. 当它的浓度超过 5 μmol·L⁻¹



图3 富集电位(A)和富集时间(B)对CC的氧化还原峰的影响

Fig.3 Influence of accumulation potential (A) and accumulation time (B) on the redox peaks of CC solution composition: $1 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \text{ CC}+0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ KNO}_3$ (a), $1 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \text{ CC}+0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ KNO}_3 + 0.5 \mu \text{mol} \cdot L^{-1} \text{ C}_{16}-\text{C}_4-\text{C}_{16}$ (b to h); accumulation potential (A): under open circuit, -0.1, -0.2, -0.3, -0.4, -0.5, -0.6 V (from b to h); accumulation time (B): 0, 10, 30, 60, 120, 180 s (from b to g); other conditions as in Fig.1 后, CC 的峰电位基本不再变化,这也说明随 C₈-C₄-C₈ 浓度的增大,其影响趋于稳定.当加入 C₁₂-C₄-C₁₂、 C₁₆-C₄-C₁₆ 时,可以观察到相似的现象.它们的影响 达到最大时的浓度分别为3 μmol·L⁻¹和1 μmol·L⁻¹. 这表明 Gemini 表面活性剂碳链越长,使 CC 与电极 表面隔得越远,因此对 CC 氧化还原的影响越大.

图 4B 所示为 Gemini 表面活性剂浓度与 CC 的 第一个氧化峰面积的关系.在一定浓度范围内, CC 的第一个氧化峰的面积与 Gemini 表面活性剂浓度 呈较好的线性关系.如 C₈-C₄-C₈在 0~3 µmol·L⁻¹浓 度范围内与 CC 第一个氧化峰的峰面积的线性回归 方程为 A=1.06-2.81c_{sur}(Surf 代表表面活性剂),相关 系数为 0.996.由于峰面积的减少与表面活性剂吸附 量的增加有关,因此,峰面积的变化也可表明表面活 性剂吸附量的变化.由此可知, C₈-C₄-C₈在裸金电极 表面的吸附符合Langmuir 吸附模型.加入其他两种 表面活性剂能观察到相似现象.C₁₂-C₄-C₁₂在0~0.5 µmol·L⁻¹范围内的线性方程为A=10.7-13.2c_{surb},相关 系数为0.995; C₁₆-C₄-C₁₆在0~1 µmol·L⁻¹范围内的线性 方程为A=8.35-7.54c_{surb},相关系数为0.998.说明这几



图 4 C_s-C₄-C₈ 浓度对 CC 氧化还原峰的影响(A), Gemini表 面活性剂浓度与CC第一个氧化峰的峰面积的关系(B)



种表面活性剂在金电极表面均为Langmuir吸附^[11]. 由图4B可知,在相同浓度下,这三种表面活性剂对 CC氧化还原峰的影响大小为 $C_8-C_4-C_8 \ll C_{12}-C_4-C_{12} < C_{16}-C_4-C_{16}$.

2.4 不同条件下电极的交流阻抗谱

图 5A 是金电极在含有不同 Gemini 表面活性 剂溶液中的交流阻抗图. 由图可知, 相应溶液的阻抗 大小顺序为 C₁₆-C₄-C₁₆ > C₁₂-C₄-C₁₂ > C₈-C₄-C₈ > 空白 溶液. 这说明三种 Gemini 表面活性剂都能吸附到金 电极表面, 影响CC的电极反应. 烷基链长的表面活 性剂在金电极表面的吸附较强, 影响大一些. 增大 C₈-C₄-C₈的浓度, 阻抗相应增大. 当C₈-C₄-C₈浓度增大 到5 μmol·L⁻¹时, 阻抗达到最大; 继续增大C₈-C₄-C₈ 的浓度, 阻抗略有减少(如图5B所示), 随后基本保持 不变. 这表明当C₈-C₄-C₈的浓度达到5 μmol·L⁻¹时, C₈-C₄-C₈在金电极表面的吸附达到饱和. 在此基础上



图 5 金电极在不同溶液中的交流阻抗谱(A), C₈-C₄-C₈浓度 对阻抗的影响(B)

Fig.5 EIS of a gold electrode in different solutions (A), and influence of C_8 - C_4 - C_8 concentration on the EIS

> A: (a) $0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ KNO}_3 + 1 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \text{ CC}$, (b) $0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ KNO}_3 + 1 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \text{ CC} + 0.5 \mu \text{mol} \cdot L^{-1} \text{ C}_8 - \text{C}_4 - \text{C}_8$, (c) $0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ KNO}_3 + 1 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \text{ CC} + 0.5 \mu \text{mol} \cdot L^{-1} \text{ C}_{12} - \text{C}_4 - \text{C}_{12}$, (d) $0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ KNO}_3 + 1 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \text{ CC} + 0.5 \mu \text{mol} \cdot L^{-1} \text{ C}_{16} - \text{C}_4 - \text{C}_{16}$; B: $\text{C}_8 - \text{C}_4 - \text{C}_8$ concentration: 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5, and $10 \mu \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (from a to h); potential: 0.311 V; other conditions are as in Fig.1.



图 6 石英晶体振动频率随时间的变化曲线

继续增大C₈-C₄-C₈的浓度,溶液性质也发生一定变 化^[7,14],使金电极表面的阻抗略微减小,但随后基本 不变.这与前面的伏安实验结果基本一致.

2.5 石英晶体微天平研究

考虑到 CC 与 Gemini 表面活性剂在溶液中可 能发生相互作用而影响伏安行为和阻抗谱,我们采 用石英晶体微天平做了进一步考察.结果表明, Gemini 表面活性剂确实能吸附到金表面引起晶片 频率变化(图6).在相同条件下,它们引起频率变化的 顺序为 Δf (C₈-C₄-C₀) < Δf (C₁₂-C₄-C₁₂) < Δf (C₁₆-C₄-C₁₆), 对应晶片上吸附物的质量分别为 87、186、232 ng.显 然,碳链长的吸附量较大.从图 6 可知,对于 C₈-C₄-C₈,晶片频率的变化不断波动,而对于 C₁₂-C₄-C₁₂ 和 C₁₆-C₄-C₁₆,频率的变化较平稳.这与它们的吸附强弱 有关.烷基链短的吸附行为不太稳定,烷基链长的, 吸附力较强,晶片的频率变化较稳定.

3 结 论

邻苯二酚(CC)在 KNO₃(pH ≈ 6.00)溶液中于
0~0.8 V 之间产生两对氧化还原峰,加入阳离子型
Gemini 表面活性剂后, CC 的第一对峰变小,第二对

峰增大,氧化峰正移,还原峰负移.这是由 Gemini 表面活性剂在金电极表面的吸附引起的.Gemini 表面活性剂的吸附与 CC 的伏安行为相关,根据 CC 伏安峰的变化可知 Gemini 表面活性剂的吸附情况,从而用伏安技术对其进行研究.三种 Gemini 表面活性剂(C₁₆-C₄-C₁₆、C₁₂-C₄-C₁₂、C₈-C₄-C₈)的联接基相同,但烷基链长度不同,因而吸附能力也不相同,它们的吸附强弱为 C₈-C₄-C₈ < C₁₂-C₄-C₁₂ < C₁₆-C₄-C₁₆,因此它们对 CC 氧化还原峰的影响的大小为 C₈-C₄-C₈ < C₁₂-C₄-C₁₂ < C₁₆-C₄-C₁₂ < C₁₆-C₄-C₁₂ < C₁₆-C₄-C₁₅

References

- 1 Zhao, X. J. Progress in Chemical, **1999**, **11**: 347 [赵剑曦. 化学 进展(Huaxue Jinzhan), **1999**, **11**: 347]
- 2 Sikiric, M.; Primozic, I.; Filipovic-Vincekovic, N. J. Colloid Interf. Sci., 2002, 250: 221
- 3 Xu, X. M.; Lin, Y. S. Chem. J. Chin. Univ., 2004, 25(7): 1334 [徐晓明, 林永生. 高等学校化学学报 (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), 2004, 25(7): 1334]
- 4 Qiu, L. G.; Liu, H. Chin J. Appl. Chem., 2004, 21(5): 506 [裘灵 光, 刘 卉. 应用化学 (Yingyong Huaxue), 2004, 21(5): 506]
- 5 Qiu, L. G.; Xie, A. J.; Shen, Y. H. Mater. Chem. Phys., 2004, 87: 237
- 6 Atkin, R.; Craig, J. S. V.; Wanless, E. J.; Biggs, S. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 2978
- 7 Chorro, M.; Chorro, C.; Dolladille, O.; Partyka, S.; Zana, R. J. Colloid Interf. Sci., 1999, 210: 134
- 8 Boschkova, K.; Feiler, A. Langmuir, 2002, 18: 7930
- 9 Meziani, M. J.; Benalla, H.; Zajac, J.; Partyka, S.; Jones, D. J.
 J. Colloid Interf. Sci., 2003, 262: 362
- 10 Rosen, J. M.; Song, D. L. J. Colloid Interf. Sci., 1996, 179: 261
- de Carvalho, R. M.; Kubota, L. T.; Rath, S. J. Electroanal. Chem., 2003, 548: 19
- 12 Tompson, R. H.; Ritchnie, I. M. Aust. J. Chem., 1983, 36: 885
- 13 Wan, B. Q.; Xia, C. L.; Yang, X. Chemical Research and Application, 1995, 7(2): 125 [万本强, 夏昌林, 杨 旭. 化学研 究与应用(Huaxue Yanjiu Yu Yingyong), 1995, 7(2): 125]
- 14 Wetting, S. D.; Verrall, R. E. J. Colloid Interf. Sci., 2001, 244: 377