文章编号:1000-4092(2020)04-752-07

乳液中液滴间相互作用力的测量方法*

李 宁[1,2],方申文[1,2],刘 帅[1,2],段 明[1,2]

(1.西南石油大学化学化工学院,四川 成都 610500;2.油气田应用化学四川省重点实验室,四川 成都 610500)

摘要:深入研究乳化液液滴之间的相互作用,对食品与制药工业、采油和矿物浮选等有重要的意义。传统研究分散体系稳定性的方法主要基于大量粒子的宏观性质进行判断,而通过研究单个液滴间的相互作用力来研究乳液的稳定机制目前还不成熟。测量单分散液滴间的相互作用力可直接揭示乳液稳定性机理。基于经典的DLVO理论、空间位阻和空位引力模型,借助表面力仪、原子力显微镜,全内反射显微镜和光镊技术可直接定量测定液-液界面间的不同相互作用力。本文主要综述上述测试技术应用于测量乳液中液滴间相互作用的可行性、原理和特点,对比了不同测试方法测量液滴间相互作用力的优缺点,为乳液稳定性微观机理的深入研究提供参考。参61

关键词:乳液;液滴;稳定性;相互作用力;测量方法;综述

中图分类号:O648.2*3:O572.2 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.04.031

0 前言

乳液是一种液体以微小液滴的方式分散于另一种不相溶的液体中形成的分散体系,其中液滴为内相,连续相为外相[1]。乳液主要分为3类:水包油(O/W)乳液、油包水(W/O)乳液和复合乳液,其中复合乳液又以水包油包水(W/O/W)和油包水包油(O/W/O)两种乳液最为常见[2]。乳液的稳定性在食品[3]、化妆品[4]、医药[5]、能源[6]等行业中起着至关重要的作用。乳液是热力学不稳定体系,在一定时间内,乳化液会分解成它的组分相。乳液不稳定现象主要表现为絮凝、聚结、悬浮和降解。在实际运用中对乳液的稳定性又有着不同的要求,一般可以通过聚合物[7]、聚电解质[8]、表面活性剂[9]、纳米粒子[10]等调节乳液的稳定性。

乳液的稳定和失稳在工程和环境过程中起着重要的作用,乳液的失稳机制已被广泛研究并得到认可。目前,瓶试法、动态光散射法(dynamic light scattering,DLS)、聚焦光反射测量方法(focused beam reflectance measurement,FBRM)、光学显微镜法和Zeta电位是研究乳液稳定性的常用方法。但是,这些方法只能简单测得液滴粒径,并不能直接解释粒径对乳液稳定的机理。测量乳液中液滴间的相互作用力可以直接揭示乳液稳定性机理。研究单个乳状液液滴之间的作用力以及这些相互作用力如何对乳液的稳定性产生影响,这对实际工程和生产具有重要的指导意义。

近年来,研究人员通过使用表面力仪(surface forces apparatus,SFA)、原子力显微镜(atomic force microscopy,AFM)、全内反射显微术(total internal reflection microscopy,TIRM)和光镊技术(optical tweezers,OT)等新兴技术测量液滴间的相互作用,对揭示乳液稳定性机理提供了极大的帮助。因此,本综述主要对已有的研究成果进行分析总结,旨在

* **收稿日期**:2020-12-15;**修回日期**:2020-12-17。

基金项目:国家自然科学基金青年科学项目"基于光镊技术原位研究水包油乳液双油滴间的相互作用及其稳定机理"(项目编号21703177),四川省科技计划项目"应用光镊研究不同处理剂对水基钻井液的稳定机理"(项目编号2020YJ0363)。

作者简介:李宁(1996–),男,西南石油大学化学工程专业硕士研究生(2019–),研究方向为油田化学,E-mail:190269752@qq.com。段明(1975–),男,教授,本文通讯联系人,西南石油大学应用化学专业博士(2004),研究方向为油水分离技术,通讯地址:610500四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学化学化工学院,电话:028–83037346,E-mail:mduan@swpu.edu.cn。

推进水包油乳液中液滴间相互作用力的研究。

1　乳液中液滴间相互作用力的测量

当乳液中两个液滴在连续的水相中接近时会产生许多种胶体相互作用，包括范德华、静电、空间、疏水和水动力等相互作用[11-15]。DLVO 理论是判定分散体系稳定性的经典理论。该理论分别由 Darjaguin 和 Landau[16]在 1941 年，以及 Verwey 和 Overbeek[17]在 1948 年提出。空间排斥力[18]、溶剂化力[19]和空位吸引力[20]等被归为非 DLVO 力或拓展的 DLVO 力。各种作用力均是关于表面间距的函数，基于此可用 SFA、AFM、TIRM 和 OT 方法测量不同表面之间的作用力。

1.1　表面力仪（SFA）

1969 年，Tabor 和 Winterton 首先设计出能测量两表面间小位移的仪器。经过多年的发展，SFA 已经成为表面科学、纳米摩擦学等领域重要的研究工具之一[21-22]。SFA 利用多光束干涉技术实时测量间距及表面形态，该技术需要一对非常光滑、极薄的表面基底。SFA 用于测量表面之间相互作用的原理为经典的胡克定律[23]。SFA 能准确地获得两表面间的实时绝对距离，并适用于测量在液相环境中表面与表面间的相互作用[24]。SFA 的距离分辨率为 0.1 nm，力分辨率为 1 pN。随着分辨率的提高，各种附件不断发展，SFA 已经成为测量扩展表面间相互作用力的标准工具。其可对 DLVO 力、溶剂化力、聚合物刷的相互作用、摩擦和润滑、疏水相互作用、生物模拟黏附和蛋白质相互作用等进行定量的测定[23, 25]。目前，利用 SFA 研究云母表面沥青质分子间的相互作用力已有报道，其结果与采用微流体技术测得的油包水乳液的相互作用呈现一致性[26-27]。利用 SFA 直接研究水包油乳液液滴间的相互作用力目前还未见报道。其主要原因是 SFA 在进行相互作用力测定时需要将所研究的对象吸附在两个固定的基底表面，再通过多光束干涉法（MBI）测量两表面间的静态力和动态力、法向力和切向力等。SFA 装置本身限定了其只能测量微小宏观界面间的作用力，因此直接使用 SFA 测定乳液中两个液滴间的相互作用力是不合适的。

1.2　原子力显微镜（AFM）

1986 年，Binnig 等[28]在扫描隧道显微镜（STM）的基础上制备了第一台 AFM 样机，克服了 STM 只能对导电样品表面进行检测的局限。AFM 主要测量小探针（tip）和宏观表面的相互作用力，通过测量悬臂弹簧的偏移变形量（deflection of cantilever spring）来获得针尖与宏观表面之间的相互作用力[29]。AFM 可以在真空、超高真空、气体、溶液、电化学环境、常温和低温等环境下工作，其样品基底可以是云母、硅、高取向热解石墨、玻璃和金等[30]。AFM 的距离分辨率为 1 nm，力分辨率为 10 pN，其能在各种环境下提供高灵敏度、高空间分辨率和实时测量，是显微成像和测量弱相互作用力的实用工具。

AFM 为研究固体颗粒、可变形液滴和气泡等在一系列溶液条件下的相互作用力提供了前所未有的机会。Mate 等[31]首次用 AFM 对液体表面进行了研究，随后进行了固体颗粒-液体表面和颗粒-液滴相互作用力测量的研究[32-33]。另有研究报道了用 AFM 直接定量测量 20～200 μm 液滴涂覆聚合物之间的相互作用力[34-35]。这些研究揭示了相互作用力与液滴变形之间的关系。然而，对于液滴最小面间距与所测相互作用力之间的定量关系的研究却鲜有报道。2004 年，Gunning 等[36]提出了一种将十四烷油滴附着在 AFM 悬臂梁末端的方法，以及将油滴固定在玻璃基板上的方法。通过对液滴的界面膜进行原位修饰，证实了使用 AFM 测量液滴变形能力对界面流变具有敏感性。

2006 年，Dagastine 等[37]将两个癸烷液滴固定在 AFM 悬臂梁和基底上，测量其在一系列十二烷基硫酸钠（SDS）和 1 mmol/L $NaNO_3$ 溶液中的相互作用力，发现压电驱动速度和表面活性剂浓度都对癸烷液滴间的相互作用力有影响。2011 年，Lockie 等[38]使用 AFM 测定了不同浓度的 SDS 溶液中不同运动速度的十四烷液滴之间的动态相互作用。研究表明，在刚好高于临界胶束浓度（c_{cmc}），即浓度为 10 mmol/L 的 SDS 溶液中，十四烷液滴表面间的分离压力是由于吸附的阴离子表面活性剂分子产生的排斥电双层相互作用造成的。在浓度分别为 0.1、1、10 mmol/L 的 SDS 溶液中测定了速度为 2 μm/s 的同一对十四烷液滴间的作用力，发现不同 SDS 浓度下的力差异是由 SDS 浓度对十四烷溶液界面张力的依赖性引起的。在没有添加表面活性剂的 10 mmol/L NaCl 水溶液中测量了运动速度为 2～20

μm/s 的十四烷液滴之间的动态相互作用。在液滴相互作用过程中，一种离子的界面吸附（最可能是氢氧根离子）足以阻止应力在界面间的转移。2015 年，Karamath 等[39]使用 AFM 比较了在各种表面活性剂和离子存在的模拟海水溶液中两个超重原油（EHCO）液滴之间的相互作用力。研究了表面活性剂、浓度及液滴接近和收缩速度对力行为的影响，发现表面活性剂十二烷基聚葡糖苷能在液滴之间产生最大的作用力，最大程度降低液滴靠近时的变形。2016 年，Shi 等[40]使用液滴探针 AFM 直接测量了在没有/有沥青质的水溶液中两个甲苯油滴之间的相互作用力。研究表明，pH 值、盐浓度、二价离子（Ca^{2+}）和沥青质浓度对油滴在水溶液中的表面相互作用力和稳定性有显著影响。其主要体现为：水溶液 pH 值越低，其负表面电位越小，油滴间的斥力越弱。Ca^{2+}的加入破坏了吸附在油水界面的沥青质的保护作用，并诱导油滴聚结。2019 年，Jamieson 等[41]使用 AFM 直接测定了 SDS 和聚乙烯吡咯烷酮（PVP）混合溶液中两十四烷液滴间的相互作用力。首先，测量了在 0.5% PVP 和一系列浓度范围的 SDS 溶液中两十四烷液滴间的相互作用力。0.5% PVP、2 mmol/L SDS 溶液的力曲线在靠近和返回之间存在明显小的滞后现象，短程的静电斥力是导致其出现的原因。引力的变化归因于 PVP/SDS 复合物对空位力的调控，而排斥力的变化则与 PVP/SDS 复合物在油水界面上的吸附和解吸有关。其次，测量了在 0.5% PVP 和 10 mmol/L SDS 溶液中两十四烷液滴以不同的固定速度靠近的动态相互作用力。当速度超过 500 nm/s 时，由于液滴间的薄膜排水引起的动态力控制了力数据，因此无法在测量中观察到空位力或静电斥力特征。最后，分析对比了不同条件下的界面张力测量、微流体技术观察、液滴 AFM 直接测量结果。力测量结果和微流体观察结果显示出很强的相关性，观察到液滴在微流体中的黏附对液滴变形和拉普拉斯压力很敏感。

1.3 全内反射显微术（TIRM）

TIRM 是由美国卡耐基梅隆大学 Prieve 等[42]于 1987 年研究出的一种有效测量胶体粒子与表面之间弱相互作用力的技术。TIRM 利用激光全反射在界面产生的瞬逝波，经过悬浮在界面上几百纳米处的胶体粒子的散射，通过统计分析得到粒子与底面的相互作用势[43-44]。粒子处于一势场中时，其在任意位置出现的几率与相应位置的势能有关，在高势能处的分布几率低而低势能处的分布几率高。TIRM 的距离分辨率为 1 nm，力分辨率可达 0.01 pN[45]。作为一种非侵入式技术，TIRM 对非常弱的相互作用力非常敏感，可测量相互作用的势能以及动态特性（扩散、黏附、分离）[46]。TIRM 已经成功地应用于研究静电力、范德华力、空位力、磁性力以及临界卡西米尔力[47-48]。目前，TIRM 主要用于测定平面液-固界面上的相互作用力，也有少量测定不混溶的液-液界面上相互作用力的报道[49-50]。

2016 年，Helden 等[50]将典型的 TIRM 实验扩展到液-液界面，测定了不同浓度的盐和离子表面活性剂（SDS）作用下，直径为 2.5 μm 的矿物油油滴在平坦的水-油界面的相互作用。在 SDS 的浓度为 0.03 ～ 0.15 mmol/L 且保持 NaCl 和 SDS 的总浓度为 0.15 mmol/L 时，相互作用势基本与表面活性剂的浓度无关。保持 SDS 的浓度为 0.15 mmol/L 时，在较高浓度的 NaCl 下，静电相互作用被屏蔽程度增大，粒子到界面的最小距离减小。

1.4 光镊技术（OT）

OT 是 Ashkin 等[51]在大量关于光与微粒子相互作用实验的基础上于 1986 年发明的，其出现为微观层面研究分散体系性质提供了一种有效的手段。光镊仪器是基于光子动量变化的原理，当光子通过两个不同折射率的界面时，在高度聚焦的激光束中捕获胶体粒子或液滴[52]，要求被捕获的颗粒或液滴的折射率要高于连续相[53]。OT 具有无接触、无创伤、无菌、穿透性强等特点，使得粒子间相互作用规律的研究能在可控的物理化学条件下进行。OT 的距离分辨率为 0.1 nm，力分辨率可达 0.1 pN。利用 OT 研究液滴-液滴相互作用及其作用力是一种新方法，相互作用力 F 是由光阱中粒子偏离其平衡位置的位移得到的，其测量原理也是胡克定律。由于高精度和非接触性，OT 是直接精确捕获和测量溶液中纳/微米粒子的优越工具。

2014 年，Nilsen-nygaard 等[13]首次利用 OT 研究了乳液液滴，重点研究了乳化液液滴的微分子稳定性与大分子稳定性的相对差异，得到不同稳定程度的乳状液滴的力与分离距离的关系。2016 年，

Griffiths 等[14]使用 OT 研究了由酪蛋白酸钠稳定的大豆油-水乳液液滴间的相互作用，其德拜长度大于光阱中粒子的布朗运动的标准差与 DLVO 理论的预测相一致。液滴与 5 mmol/L NaCl 水溶液界面的距离为 1.15 cm。由于离子扩散，液滴的局部盐浓度随时间增加逐渐增大。原位测定不同溶液环境中液滴间的相互作用力，随着盐从界面扩散到水中，乳状液滴之间产生相互作用力的面间距减小。2017 年，Mettu 等[54]使用 OT 测定了非离子表面活性剂戊二醇十二烷基醚（$C_{12}E_5$）稳定的十四烷乳液液滴间的相互作用力。液滴表面电势、电泳淌度和ζ电位均随着 $C_{12}E_5$ 浓度的增加而减小。当 $C_{12}E_5$ 浓度为固定值时，液滴表面电势随电解质浓度的增加而降低，进一步证实了带电油水界面的存在。

相比于应用 OT 对刚性小球间相互作用力的测试，对乳液液滴间相互作用力的研究出现较晚且尚不成熟。国内应用 OT 测量乳液液滴间相互作用的研究稍晚于国外。李银妹课题组一直致力于 OT 及其应用研究，并从 2008 年相继报道了应用 OT 研究分散体系中微粒间的相互作用[55-56]。段明课题组从 2015 年开始应用 OT 研究水包油乳液中油滴间的相互作用力[57-58]。徐建鸿课题组应用 OT 测量了乳液中液滴间的相互作用力[59-61]。2020 年，Chen 等[60]详尽地比较了 AFM 与 OT 在测量液滴间相互作用力时的不同。在 AFM 测定过程中，液滴变形时液滴前端很难靠近，且液滴前端的分离距离几乎是恒定的。AFM 测量的力-距离曲线反映的是变形引起的相互作用面积的增加，而不是相互作用力与表面分离距离的定量关系。在 OT 测量过程中，液滴中心距离的接近完全是由于液滴前端的接近造成的。OT 测量的力-距离曲线可以很好地揭示分散液滴之间的分离距离与相互作用力之间的定量关系。2020 年，Chen 等[61]提出了采用双激光光镊直接测定两个开关型乳液液滴之间的相互作用力。研究发现，随着溶液中可切换表面活性剂浓度的增加，十四烷液滴间的斥力逐渐增大。然而，当表面活性剂的浓度远高于 c_{cmc} 时，排斥力依次减小。当表面活性剂浓度较高时，由于溶液中产生了可切换的表面活性剂胶束，开始出现空位效应。根据相互作用力的测量结果，提出了一种基于可切换表面活性剂自组装/分离原理的可切换行为机理，即十四烷液滴间的静电双层斥力减弱和再增强，选择性地引入和去除二氧化碳。

2　结论

乳液的宏观稳定性与微观乳液液滴间的相互作用有着不可分割的联系，通过研究微观液滴间作用力的种类及大小对乳液的实际应用有一定的指导作用。表面力仪（SFA）、原子力显微镜（AFM）、全内反射显微术（TIRM）、光镊技术（OT）是目前精准定量测定不同物质间微弱相互作用力的主要方法，高灵敏度和高分辨率是其共同优点。SFA 主要测试液相中的两个光滑表面之间的力；AFM 作用范围较为广泛，主要通过高灵敏度的探针与基底间的相互作用，但周围环境很容易对探针产生影响，从而改变实验结果最终的准确性；TIRM 和 OT 都是通过激光来控制粒子具有无损伤的优点，主要研究单个自由运动的布朗粒子相互作用的能力。TIRM 主要用于测定液-固界面上物质间的相互作用力。由于乳液是一个分布相对较为均匀的体系，因此使用 TIRM 测定乳液液滴间的相互作用力并不是十分合适。OT 具有自己独特的优势，即能同时操纵多个液滴、不会对液滴本身造成影响、无外部环境影响，在进行乳液液滴间力测定时精确度高、重现性好。但液滴的形变和尺寸的处理是限制 OT 应用的关键。总的来说，目前对于乳液中液滴间相互作用力的测量主要借助于 AFM，而 OT 的使用受到越来越多研究者的关注。

参考文献：

[1] LIM J S, WONG S F, LAW M C, et al. A review on the effects of emulsions on flow behaviours and common factors affecting the stability of emulsions [J]. J Appl Sci, 2015, 15(2): 167-172.

[2] WONG S F, LIM J S, DOL S S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions [J]. J Pet Sci Eng, 2015, 135: 498-504.

[3] DIGAMBAR K, SANGEETA B, PALANISAMY B D, et al. Interface between food grade flavour and water soluble galactan biopolymer to form a stable water-in-oil-in-water emulsion [J]. Int J Biol Macromol, 2019, 135: 445-452.

[4] WANG Sijia, WU Ning. Bicompartmental phase transfer vehicles based on colloidal dimers[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(22): 20164-20170.

[5] ZHANG Jifen, ZHANG Jiao, WANG Shuai, et al. Development

of an oral compound pickering emulsion composed of nanocrystals of poorly soluble ingredient and volatile oils from traditional chinese medicine [J]. Pharmaceutics, 2018, 10(4): 170–182.

[6] LU Yao, WU Hairong, MENG Ziyu, et al. Effect of 1-octanol on the stabilization of crude oil emulsions with hydrophobically modified polyacrylamide[J]. Fuel, 2019, 256: 116007-116016.

[7] GETACHEW G, DEPETERS E J, ROBINSON P H, et al. Adsorption of polymer-surfactant mixtures at the oil-water interface [J]. Langmuir, 2012, 28(42): 14974–14982.

[8] SIMON B, PRIEVE D C, DAGASTINE R R. Direct comparison of atomic force microscopic and total internal reflection microscopic measurements in the presence of nonadsorbing polyelectrolytes [J]. Langmuir, 2005, 21(12): 5421–5428.

[9] FANTOU C, COMESSE S, RENOU F. Hydrophobically modified xanthan: Thickening and surface active agent for highly stable oil in water emulsions [J]. Carbohydr Polym, 2019, 205: 362–370.

[10] ZHOU Qianqian, SUN Yue, YI Shiting, et al. Investigation of droplet coalescence in nanoparticle suspensions by a microfluidic collision experiment [J]. Soft Matter, 2016, 12 (6): 1674–1682.

[11] GROMER A, PENFOLD R, GUNNING A P, et al. Molecular basis for the emulsifying properties of sugar beet pectin studied by atomic force microscopy and force spectroscopy [J]. Soft Matter, 2010, 6(16): 3957–3969.

[12] WEBBER G B, EDWARDS S A, STEVENS G W, et al. Measurements of dynamic forces between drops with the AFM: Novel considerations in comparisons between experiment and theory [J]. Soft Matter, 2008, 4(6): 1270–1278.

[13] NILSEN-NYGAARD J, SLETMOENB M, DRAGETA K I. Stability and interaction forces of oil-in-water emulsions as observed by optical tweezers-a proof-of-concept study [J]. RSC Adv, 2014, 4(94): 52220–52229.

[14] GRIFFITHS M R, RAUDESEPP A, MCGRATH K M, et al. Measuring the interaction between a pair of emulsion droplets using dual-trap optical tweezers [J]. RSC Adv, 2016, 6(18): 14538–14546.

[15] KILPATRICK P K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions [J]. Energy Fuels, 2012, 26 (7): 4017–4026.

[16] DERJAGUIN B V, LANDAU L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes [J]. Acta Physicochemica URSS, 1941, 14: 633–662.

[17] VERWEY E J W, OVERBEEK J T G, VAN N K. Theory of the stability of lyophobic colloids [M]. New York: Elsevier Publishing Company, 1948: 143–182.

[18] JUSUFI A, LIKOS C N, BALLAUFF M. Counterion distributions and effective interactions of spherical polyelectrolyte brushes [J]. Colloid Polym Sci, 2004, 282(8): 910–917.

[19] YANG Kan, LIN Yangzheng, LU Xiancai, et al. Solvation forces between molecularly rough surfaces [J]. J Colloid Interface Sci, 2011, 362(2): 382–388.

[20] KLESHCHANOK D, TUINIER R, LANG P R. Depletion interaction mediated by a polydisperse polymer studied with total internal reflection microscopy [J]. Langmuir, 2006, 22 (22): 9121–9128.

[21] TABOR D, WINTERTON R H S. The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces [J]. Proc R Soc Lond Ser A, 1969, 312(1511): 435–450.

[22] ISRAELACHVILI J, MIN Y, AKBULUT M, et al. Recent advances in the surface forces apparatus (SFA) technique [J]. Rep Prog Phys, 2010, 73(3): 36601–36616.

[23] DZIADKOWIEC J, JAVADI S, BRATVOLD J E, et al. Surface forces apparatus measurements of interactions between rough and reactive calcite surfaces [J]. Langmuir, 2018, 34 (25): 7248–7263.

[24] DE AGUIAR H B, MCGRAW J D, DONALDSOn JR S H. Interface-sensitive Raman microspectroscopy of water via confinement with a multimodal miniature surface forces apparatus [J]. Langmuir, 2019, 35(48): 15543–15551.

[25] KLEIN J. Forces between mica surfaces bearing layers of adsorbed polystyrene in cyclohexane [J]. Nature, 1980, 288 (5788): 248–252.

[26] ZHANG Ling, SHI Chen, LU Qianyue, et al. Probing molecular interactions of asphaltenes in heptol using a surface forces apparatus: Implications on stability of water-in-oil emulsions [J]. Langmuir, 2016, 32(19): 4886–4895.

[27] NATARAJAN A, XIE J G, WANG S Q, et al. Understanding molecular interactions of asphaltenes in organic solvents using a surface force apparatus [J]. J Phys Chem, 2011, 115(32): 16043–16051.

[28] BINNIG G, QUATE C F, GERBER C. Atomic force microscope [J]. Phys Rev Lett, 1986, 56(9): 930–933.

[29] WEISENHORN A L, HANSMA P K, ALBRECHT T R, et al. Forces in atomic force microscopy in air and water [J]. Appl Phys Lett, 1989, 54(26): 2651–2653.

[30] PREUSS M, BUTT H J. Direct measurement of forces between particles and bubbles [J]. Int J Miner Process, 1999, 56(1): 99–115.

[31] MATE C M, LORENZ M R, NOVOTNY V J. Atomic force microscopy of polymeric liquid films [J]. J Chem Phys, 1989, 90(12): 7550–7555.

[32] ASTON D E, BERG J C. Thin-film hydrodynamics in fluid interface-atomic force microscopy [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 41(3): 389–396.

[33] MALOTKY D L, CHAUDHURY M K. Investigation of capillary forces using atomic force microscopy [J]. Langmuir, 2001, 17(25): 7823-7829.

[34] METTU S, WU C, DAGASTINE R R. Dynamic forces between emulsified water drops coated with poly-glycerol-poly-ricinoleate (PGPR) in canola oil [J]. J Colloid Interface Sci, 2018, 517: 166-175.

[35] JIN Hang, WANG Wei, CHANG Hongli, et al. Effects of salt-controlled self-assembly of triblock copolymers F68 on interaction forces between oil drops in aqueous solution [J]. Langmuir, 2017, 33(51): 14548-14555.

[36] GUNNING A P, MACKIE A R, WILDE P J, et al. Atomic force microscopy of emulsion droplets: Probing droplet-droplet interactions [J]. Langmuir, 2004, 20(1): 116-122.

[37] DAGASTINE R R, MANICA R, CARNIE S L, et al. Dynamic forces between two deformable oil droplets in water [J]. Science, 2006, 313(5784): 210-213.

[38] LOCKIE H J, MANICA R, STEVENS G W, et al. Precision AFM measurements of dynamic interactions between deformable drops in aqueous surfactant and surfactant-free solutions [J]. Langmuir, 2011, 27(6): 2676-2685.

[39] KARAMATH J R, VALLEJO-CARDONA A A, CERÓN-CAMACHO R, et al. Relative performance of several surfactants used for heavy crude oil emulsions as studied by AFM and force spectroscopy [J]. J Pet Sci Eng, 2015, 135: 652-659.

[40] SHI Chen, ZHANG Ling, XIE Lei, et al. Interaction mechanism of oil-in-water emulsions with asphaltenes determined using droplet probe AFM [J]. Langmuir, 2016, 32(10): 2302-2310.

[41] JAMIESON E J, FEWKES C J, BERRY J D, et al. Forces between oil drops in polymer-surfactant systems: Linking direct force measurements to microfluidic observations [J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 544: 130-143.

[42] PRIEVE D C, LOO F, LANNI F. Brownian motion of a hydrosol particle in a colloidal force field [J]. Faraday Discuss Chem Soc, 1987, 83: 297-307.

[43] PRIEVE D C, FREJ N A. Total internal reflection microscopy: A quantitative tool for the measurement of colloidal forces [J]. Langmuir, 1990, 6(2): 396-403.

[44] 敖卓. 胶体间相互作用的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011: 11-16.

[45] WALZ J Y. Measuring particle interactions with total internal reflection microscopy [J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 1997, 2(6): 600-606.

[46] BIKE S G. Measuring colloidal forces using evanescent wave scattering [J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2000, 5(1/2): 144-150.

[47] VOLPE G, BRETTSCHNEIDER T, HELDEN L, et al. Novel perspectives for the application of total internal reflection microscopy [J]. Opt Express, 2009, 17(26): 23975-23985.

[48] DOICU A, VASILYEVA A A, EFREMENKO D S, et al. A light scattering model for total internal reflection microscopy of geometrically anisotropic particles [J]. J Mod Opt, 2019, 66(10): 1139-1151.

[49] BEVAN M A, EICHMANN S L. Optical microscopy measurements of κT-scale colloidal interactions [J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2011, 16(2): 149-157.

[50] HELDEN L, DIETRICH K, BECHINGER C. Interactions of colloidal particles and droplets with water-oil interfaces measured by total internal reflection microscopy [J]. Langmuir, 2016, 32(51): 13752-13758.

[51] ASHKIN A, DZIEDZIC J M, BJORKHOLM J E, et al. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles [J]. Opt Lett, 1986, 11(5): 288-290.

[52] LIU Shuai, HU Yue, XIA Jing, et al. In situ measurement of depletion caused by SDBS micelles on the surface of silica particles using optical tweezers [J]. Langmuir, 2019, 35(42): 13536-13542.

[53] REN Gaihuan, WANG Maoxin, WANG Lei, et al. Dynamic covalent silica nanoparticles for pH switchable Pickering emulsions [J]. Langmuir, 2018, 34(20): 5798-5806.

[54] METTU S, BERRY J D, DAGASTINE R R. Charge and film drainage of colliding oil drops coated with the nonionic surfactant $C_{12}E_5$ [J]. Langmuir, 2017, 33(20): 4193-4123.

[55] 任洪亮. 光镊测量胶体粒子间及界面与粒子间相互作用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008: 17-24.

[56] 钟敏成. 光镊研究分散体系中微粒的运动[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010: 55-65.

[57] 李林御. 基于光镊技术的O/W乳状液稳定性研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015: 37-54.

[58] 胡月. 基于光镊技术原位研究微粒间相互作用[D]. 成都: 西南石油大学, 2020: 21-29.

[59] CHEN An, JING Yu, SANG Funing, et al. Determination of the interaction mechanism of 10 μm oil-in-water emulsion droplets using optical tweezers [J]. Chem Eng Sci, 2018, 181: 341-347.

[60] CHEN An, LI Shaowei, XU Jianhong. A novel approach to study the interactions between polymeric stabilized micron-sized oil droplets by optical tweezers [J]. Chin J Chem Eng, 2020, 28(5): 1368-1374.

[61] CHEN An, LIU Xueyan, WU Yuxin, et al. Interactions between CO_2-responsive switchable emulsion droplets determined by using optical tweezers [J]. Langmuir, 2020, 36(17): 4600-4606.

Measuring Methods of the Interaction Force between Droplets in Emulsions

LI Ning[1,2], FANG Shenwen[1,2], LIU Shuai[1,2], DUAN Ming[1,2]

(*1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 2. Province Key Laboratory of Oil and Gas Field Applied Chemistry, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China*)

Abstract: In-depth study of the interactions occurring between emulsion droplets is important to a range of applications from the food and pharmaceutical industries to oil recovery and mineral flotation. The traditional method of studying the stability of dispersion system is mainly based on the judgement of macroscopic properties of large number of particles. However, it is not mature to study the stability mechanism of emulsion by studying the interaction force between single droplets. The stability mechanism of emulsion can be directly elaborate by measuring the interaction force between monodisperse droplets. Based on the classic DLVO theory, the model of steric repulsion and depletion attraction, the surface force apparatus, atomic force microscope, total internal reflection microscope and optical tweezers were used to directly determine the interaction force between liquid and liquid interface. In this paper, the feasibility, principle and characteristic of the above measurement technologies applied to measure the interaction between droplets in emulsion were mainly reviewed, the advantage and disadvantage of different test methods for measuring the interaction force between droplets were compared, which provided reference for further research on the microscopic mechanism of emulsion stability.

Keywords: *emulsion*; *droplet*; *stability*; *interaction force*; *measurement method*; *review*

(上接第737页。continued from p.737)

[75] ZHANG Y M, CHU Z L, DREISS C A, et al. Smart wormlike micelles switched by CO_2 and air [J]. Soft Matter, 2013, 9(27): 6217–6221.

[76] LI D X, REN S R, ZHANG P F, et al. CO_2-sensitive and self-enhanced foams for mobility control during CO_2 injection for improved oil recovery and geo-storage[J]. Chem Eng Res Des, 2017, 120: 113–120.

[77] Al-ANAZI H A, SHARMA M M. Evaluation of a pH-sensitive polymer for gravel-packing operations [J]. SPE Drill Complet, 2002, 17(1): 27–35.

[78] Al-ANAZI H A, SHARMA M M. Use of a pH sensitive polymer for conformance control [C]//International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, February 20–21, 2002.

[79] KYOON C S, ERMEL Y M, BRYANT S L, et al. Transport of a pH-sensitive polymer in porous media for novel mobility-control applications [C]// SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, April 22–26, 2002.

[80] ZHANG Y M, HAN Y X, CHU Z L, et al. Thermally-induced structural transitions from fluids to hydrogels with pH-switchable anionic wormlike micelles [J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 394: 319–328.

[81] CHU Z L, FENG Y J. pH-switchable wormlike micelles [J]. Chem Commun, 2010, 46(47): 9028–9030.

[82] FENG Y J, CHU Z L. pH-Tunable wormlike micelles based on an ultra-long-chain "pseudo" gemini surfactant [J]. Soft Matter, 2015, 11(23): 4614–4620.

Environmentally Self-Adaptive Oilfield Chemicals: A Literature Review

FENG Yujun

(*Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, P R of China*)

Abstract: After more than half a century's development, the oilfield chemical chemicals have become an indispensable materials for oil and gas production. However, the harsh oil and gas environment such as low permeability, high temperature and high salinity also poses new challenges to the research and development of organic oilfield chemical materials such as polymers and surfactants. The traditional "passive resistance" strategy cannot fully meet the requirements. In this paper, a new idea of "environmentally self-adaptive oilfield chemical materials" was proposed. Based on the author's own work, the principle, performance and potential of permeability adaptive polymer, temperature-adaptive polymer and surfactant, salinity-adaptive polymer, CO_2-adaptive viscoelastic surfactant and pH adaptive viscoelastic surfactant were introduced on principle, properties and potential applications. Finally, the future trend of environmentally adaptive materials used in oil and gas production was prospected.

Keywords: *oilfield chemicals*; *environmentally self-adaptive*; *stimuli-responsive*; *smart polymer*; *viscoelastic surfactant*; *review*