

WPLYW POLIMERÓW NA WŁAŚCIWOŚCI UKŁADÓW DYSERSYJNYCH ZAWIERAJĄCYCH NANOCZĄSTKI

EFFECT OF POLYMERS ON PROPERTIES OF DISPERSIONS OF NANOPARTICLES

Waldemar Nowicki, Grażyna Nowicka

Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 6, 60-780
Poznań

Abstract

1. Wstęp
2. Stabilizacja i destabilizacja dyspersji koloidalnych przez polimery
 - 2.1. Polimery ulegające adsorpcji
 - 2.2. Polimery nie ulegające adsorpcji
3. Nanocząstki i polimery o bardzo długich łańcuchach
 - 3.1. Adsorpcja
 - 3.2. Agregacja
 - 3.3. Właściwości reologiczne
4. Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

The stability of colloidal dispersions is often modified by addition of polymers which, depending on the conditions, can induce repulsion or attraction between particles. The repulsion contributes to the stabilization of dispersions, whereas the interparticle attraction results in the dispersion flocculation. These phenomena are of great importance in many biological, medical, environmental, and chemical industrial processes [1-23] and they attract much of scientific interest. The main mechanisms of the processes which are induced both by nonionic polymers and polyelectrolytes as well as adsorbing and nonadsorbing macromolecules, are briefly reviewed in this paper.

In the majority of systems in which stabilization/flocculation processes were studied, the colloidal particles were large, compared with the radii of gyration of macromolecules. On the other hand, it was found that interactions between very small colloidal particles and large polymer molecules are important in such areas like the water and waste water purification [46-47] and paper manufacture [48]. They also play a major role in biological systems [49-51]. The systems composed of very small particles and large macromolecules have been found to reveal a number of original features [29-30,102].

The relative size of macromolecules and particles has a significant effect on the conformation of the polymer adsorbed [43,62-84], the interparticle interaction [45] and the structure of aggregates formed [28-29,74,102]. When colloidal particles are smaller than the macromolecules then a single particle accommodates only a part of the polymer chain, the rest of the molecule extends far away from the particle as a long end which can adsorb on the free surface of other particles [43,72-76,83-84]. Multiplets composed of a number of particles attached to a single polymer molecule are formed [28-29,37,51,72,84-90,102]. Properties of these multiplets determine the phase behavior of the system; if further association takes place the macroscopic phase separation is observed, otherwise the suspension is stable [37,85-86,89,102]. Primarily, the interactions between the multiplets depend on their structures which, in turn, are determined by numerous factors like the polymer-to-particle number concentration, adsorption affinity, particle interactions, architecture and conformations of polymer molecules, and others.

A number of models of the adsorption of large macromolecules on very small colloidal particles [71-79] and the flocculation and stabilization processes of fine suspensions by high-molecular-weight polymers [94-97] were proposed.

The mode of action of very long polymer chains on fine suspensions was studied with computer simulations [91-93]. The floc structures and formation kinetics were investigated as a function of polymer/particle concentration ratio and the chain conformation.

1. WSTĘP

Stabilność dyspersji koloidalnych często modyfikuje się przez dodanie polimeru, który w zależności od warunków może zwiększać lub zmniejszać trwałość agregacyjną układu. Zwiększenie trwałości nazywa się stabilizacją polimerową lub działaniem ochronnym, natomiast jej obniżenie - flokulacją polimerową. Efekty te mogą być rezultatem adsorpcji polimeru na powierzchni cząstek fazy rozproszonej lub też jedynie obecności niezaadsorbowanych makrocząsteczek w ośrodku dyspersyjnym.

Zjawiska stabilizacji i flokulacji dyspersji przez polimery znajdują bardzo szerokie i stale rosnące znaczenie praktyczne. Wykorzystuje się je, między innymi, w procesach uzdatniania wody [1-2] i oczyszczania ścieków [3], w przetwórstwie minerałów [4-5], w produkcji farb, lakierów i atramentów [6-8], w przemyśle papierniczym [9-10], ceramicznym [11-13], spożywczym [14-16], kosmetycznym [17], farmaceutycznym [18], w rolnictwie przy produkcji pasz [19] i restrukturyzacji gleb [20] a także w medycynie [21] i diagnostyce medycznej [22-23].

Rola polimerów w stabilizacji i destabilizacji dyspersji jest przedmiotem dużego i stale rosnącego zainteresowania naukowego. Świadczyć o tym może duża liczba artykułów przeglądowych, jakie ukazały się w ostatnim czasie. Dotyczyły one, między innymi, adsorpcji polimerów i jej wpływu na oddziaływanie pomiędzy cząstkami [24-26], kinetyki flokulacji [27], struktury agregatów [28-29], roli zmian konformacyjnych zaadsorbowanych makrocząsteczek w procesie flokulacji [30-32], itd.

W polskim piśmiennictwie chemicznym ukazało się niewiele opracowań na temat stabilizacji i flokulacji polimerowej. Ponadto opracowania te traktują problem raczej pobieżnie [33], lub też są częściowo nieaktualne, gdyż zostały opublikowane wiele lat temu [34-35]. Dopiero ostatnio ukazał się artykuł [36], w którym zagadnienia te zostały szerzej omówione, jednakże rola polimerów w stabilizacji i destabilizacji dyspersji jest dyskutowana jedynie w powiązaniu z wynikami badań autora.

Stabilizujące oraz flokulujące działanie polimerów zależy od bardzo wielu czynników. Należą do nich, między innymi, struktura makrocząsteczek [37] i ich konformacja w stanie zaadsorbowanym [31,38], energia oddziaływania segmentów polimerowych z powierzchnią cząstek [39], ładunek elektryczny powierzchni [40], stopień jonizacji polielektrolitu [41], rozpuszczalność polimeru w ośrodku dyspersyjnym [42]. Czynnikiem takim jest również wzajemny stosunek rozmiarów makrocząsteczek i cząstek [43-45]. W większości przypadków badania nad procesami stabilizacji i flokulacji były prowadzone na układach, w których rozmiary cząstek koloidalnych były duże w porównaniu z rozmiarami cząsteczek polimeru. Układom zawierającym cząstki o rozmiarach dużo mniejszych od rozmiarów makrocząsteczek poświęcono znacznie mniej uwagi. Natomiast ostatnie badania pokazują, że procesy flokulacji zachodzące w naturalnych zbiornikach wodnych, odgrywające zasadniczą rolę w ich samooczyszczaniu i samoregulacji, przebiegają w głównej mierze pomiędzy bardzo drobnymi, nieorganicznymi cząstkami koloidalnymi (np. cząstkami gliny, krzemionki, tlenków żelaza i magnezu) oraz polimerami o znacznie większych rozmiarach, głównie polisacharydami, których źródłem mogą być różne formy materii żywej (np. algi, bakterie, komórki fitoplanktonu, korzenie roślin itp.) [46-47]. Flokulacja bardzo drobnych cząstek przez polimery o bardzo dużych masach molowych ma też znaczenie w przemyśle papierniczym w powiązaniu z procesami zatrzymywania i odzyskiwania substancji chemicznych [48]. Badania adsorpcji makrocząsteczek na znacznie mniejszych, w porównaniu z ich rozmiarami, obiektach

odnoszą się też do oddziaływań polimerów z surfaktantami, a w szczególności z utworzonymi przez nie asocjatami (micelami) [49-51]. Układy złożone z makrocząsteczek i małych – w stosunku do cząsteczek polimerowych – cząstek koloidalnych są dobrymi modelami dla badania niektórych procesów biologicznych, np. kompleksowania pomiędzy białkami i DNA [49].

W niniejszej pracy główną uwagę poświęciliśmy oddziaływaniom nanocząstek, tj. cząstek koloidalnych o rozmiarach w granicach od około 5 do 50 nm [52,53], z polimerami o bardzo długich łańcuchach. Po wstępnym, ogólnym przedstawieniu roli polimerów w stabilizacji i destabilizacji dyspersji, przeszliśmy do omówienia wyników badań nad zachowaniem się układów, w których rozmiary cząsteczek polimerowych były duże w porównaniu z rozmiarami cząstek.

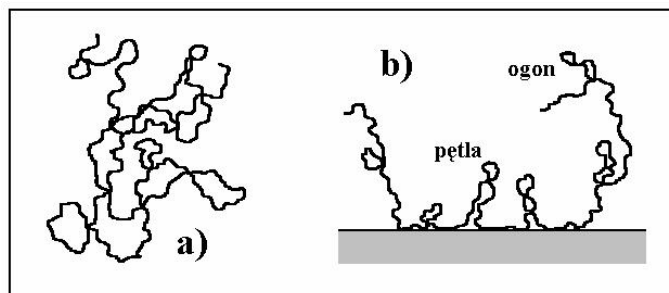
2. STABILIZACJA I DESTABILIZACJA DYSPERSJI KOLOIDALNYCH PRZEZ POLIMERY

2.1. Polimery ulegające adsorpcji

Rezultat działania polimeru ulegającego adsorpcji zależy, w pierwszym rzędzie, od jego stężenia. Przy dużych stężeniach dochodzi do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek grubymi warstwami polimerowymi. Warstwy te, podczas zbliżania się cząstek, przenikają się wzajemnie powodując zmniejszenie entropii konformacyjnej segmentów polimeru. Wynikający stąd wzrost entalpii swobodnej powoduje odpychanie pomiędzy cząstkami pokrytymi przez zaadsorbowane polimery. Ponadto, zwiększenie stężenia segmentów w obszarze wzajemnego przenikania się warstw powoduje wzrost lokalnego ciśnienia osmotycznego i, w rezultacie, także entalpii swobodnej. Zwiększenie trwałości agregacyjnej układu dyspersyjnego spowodowane wystąpieniem powyższych efektów, zwanych odpowiednio efektem entropowym i mieszania, nazywa się stabilizacją steryczną. Jeżeli stabilizujący polimer jest polielektrolitem, stabilizacja steryczna może być dodatkowo połączona ze stabilizacją elektrostatyczną, wynikającą ze wzajemnego odpychania się jednoimiennie naładowanych warstw adsorpcyjnych. Ten połączony mechanizm stabilizacji nazywa się często stabilizacją elektrosteryczną.

Agregację sterycznie stabilizowanych cząstek koloidalnych można wywołać poprzez pogorszenie rozpuszczalności zaadsorbowanego polimeru w ośrodku dyspersyjnym, zmieniając temperaturę układu lub skład ośrodka dyspersyjnego przez dodanie, na przykład, nierozpuszczalnika [42]. W przypadku suspensji zawdzięczających swoją trwałość wyłącznie oddziaływaniom sterycznym, temperatura (stężenie nierozpuszczalnika) wystąpienia flokulacji odpowiada temperaturze (stężeniu nierozpuszczalnika), przy której rozpoczyna się rozdział fazowy w układzie: stabilizujący polimer - ośrodek dyspersyjny.

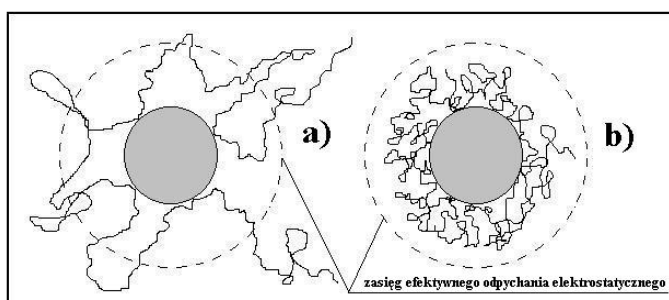
Na ogół tylko ułamek całkowitej liczby segmentów zaadsorbowanej makrocząsteczki znajduje się w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią adsorbentu. Pozostałe segmenty tworzą pętle i ogony, jak to schematycznie przedstawiono na rys. 1 [54]. Jeżeli do układu dyspersyjnego doda się stosunkowo niedużą ilość polimeru, niewystarczającą do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek, wówczas jeden łańcuch może adsorbować się jednocześnie na dwu lub więcej cząstkach koloidalnych tworząc między nimi mostki



Rys. 1. Wpływ adsorpcji na konformację polimeru: a) izolowany kłębek polimerowy w roztworze, b) zaadsorbowana makrocząsteczka.

polimerowe. Tworzenie mostków jest możliwe wtedy, gdy długość zaadsorbowanych pętli i ogonów polimerowych jest większa od zasięgu odpychania elektrostatycznego pomiędzy cząstkami. Powstałe w wyniku mostkowania agregaty łączą się w większe skupiska, które po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów ulegają sedymentacji.

W chwili przyłączenia do powierzchni konformacja cząsteczki polimeru niewiele różni się od konformacji swobodnej makrocząsteczki. Dopiero adsorpcja kolejnych segmentów prowadzi do jej deformacji i rozprzestrzenienia na powierzchni. Szybkość dochodzenia zaadsorbowanego polimeru do stanu równowagi zależy od wielu czynników i na ogół przebiega bardzo powoli. Proces ten może trwać tygodniami, miesiącami lub nawet dłużej [55]. Świeżo zaadsorbowany polimer jest na ogół efektywniejszym flokulantem, gdyż w porównaniu z konformacją równowagową segmenty sięgają dalej od powierzchni, jak pokazano to schematycznie na rys. 2, zwiększając prawdopodobieństwo utworzenia mostków. W praktyce najczęściej mamy do czynienia właśnie z flokulacją nierównowagową [56-58], tj., jednoczesnym przebiegiem procesów tworzenia mostków polimerowych i rekonformacji zaadsorbowanych makrocząsteczek.



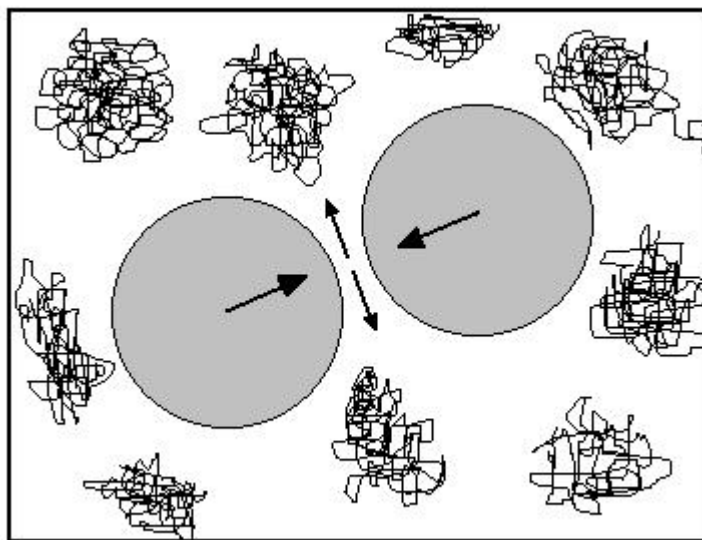
Rys. 2. Struktura łańcucha polimerowego na cząstce koloidalnej a) bezpośrednio po przyłączeniu, b) po rekonformacji

W przypadku, gdy flokulant jest polielektrolitem, którego cząsteczki posiadają ładunek elektryczny o znaku przeciwnym do ładunku powierzchni cząstek, głównym mechanizmem destabilizacji suspensji może być neutralizacja ładunku. Silnie naładowane makrocząsteczki będą ulegać dużemu rozprzestrzenieniu na powierzchni cząstek, tworząc warstwy adsorpcyjne o małej grubości. Jeżeli ilość dodanego polielektrolitu będzie niewystarczająca do całkowitego pokrycia cząstek, na ich powierzchni utworzy się mozaika dodatnio i ujemnie naładowanych obszarów. Przyciąganie elektrostatyczne "łat" o przeciwnych ładunkach, znajdujących się na sąsiednich cząstkach, prowadzi do

nieodwracalnej agregacji zwanej flokulacją mozaikową (ang. *electrostatic mosaic (patch) flocculation*) [59]. Proces flokulacji przebiegający zgodnie z tym mechanizmem zachodzi najczęściej wtedy, gdy flokulantem jest polielektrolit o stosunkowo małej masie molowej [27]. Jeżeli ilość dodanego polielektrolitu jest na tyle duża, że w wyniku jego adsorpcji dochodzi do prawie całkowitego zobojętnienia ładunku elektrostatycznego cząstek, wówczas destabilizacja może być wynikiem oddziaływań van der Waalsa; odpychanie steryczne wytworzone przez cienkie warstwy adsorpcyjne jest niewystarczające do ochrony suspensji przed koagulacją.

2.2. Polimery nie ulegające adsorpcji

Polimer, który nie ulega adsorpcji na powierzchni cząstek może również w istotny sposób wpływać na trwałość agregacyjną dyspersji koloidalnych [42]. Przyczyną braku adsorpcji polimeru może być, na przykład, zbyt duże powinowactwo cząsteczek fazy rozpraszającej do powierzchni cząstek koloidalnych lub też całkowite pokrycie cząstek cząsteczkami surfaktantu albo innego, silnie oddziaływującego z powierzchnią polimeru. Jeżeli w układzie zawierającym niezaadsorbowany polimer cząstki koloidalne zbliżą się, wskutek ruchów termicznych, na odległość mniejszą od średnicy kłęбка polimerowego, to wówczas stężenia polimeru w przestrzeni pomiędzy cząstkami i w obszarze zewnętrznym nie będą jednakowe (ze względu na nieobecność segmentów polimerowych w pierwszym z obszarów). W ten sposób powstanie niezrównoważone ciśnienie osmotyczne, które spowoduje łączenie się cząstek, jak pokazano schematycznie na rys. 3. Takie obniżenie stabilności układu dyspersyjnego, wywołane przez nieadsorbujący się polimer, można nazywać flokulacją deplecyjną [6] (ang. *depletion flocculation*). W pewnych warunkach polimer nie ulegający adsorpcji może również zwiększać trwałość suspensji [60-61] i można wtedy mówić, przez analogię, o stabilizacji deplecyjnej (ang. *depletion stabilization*).



Rys. 3. Schemat flokulacji deplecyjnej.

Jak wynika z powyższego, mechanizmy procesów stabilizacji i flokulacji, wywoła-

nych przez adsorbujące się polimery różnią się zasadniczo od tych, które są spowodowane jedynie obecnością makrocząsteczek w ośrodku dyspersyjnym. W dalszej części pracy ograniczymy się do omówienia zjawisk wywołanych przez polimery ulegające adsorpcji na powierzchni cząstek koloidalnych.

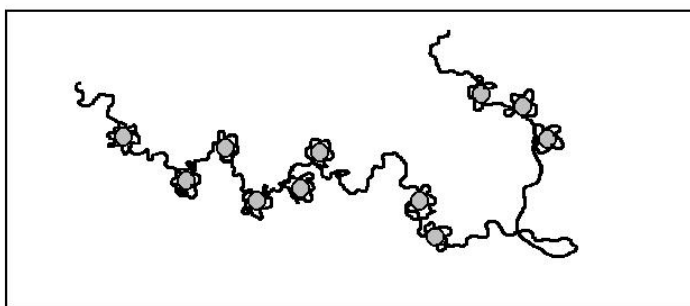
3. NANOCZĄSTKI I POLIMERY O BARDZO DŁUGICH ŁAŃCUCHACH

3.1. Adsorpcja

O przebiegu procesów stabilizacji i flokulacji decyduje w głównej mierze wielkość adsorpcji polimeru oraz jego konformacja na powierzchni cząstek. Po raz pierwszy badania nad wpływem wielkości cząstek, lub inaczej - promienia krzywizny powierzchni - na adsorpcję polimeru przeprowadzili Garvey i wsp. [62]. Zaobserwowaną zależność pomiędzy wielkością cząstek lateksów polistyrenowych i grubością warstwy zaadsorbowanego poli(alkoholu winylowego) autorzy przypisali czynnikowi geometrycznemu. Opierając się na wynikach swoich wcześniejszych badań przyjęli, że objętość zajmowana przez zaadsorbowane makrocząsteczki jest stała, a jedynie dostęp segmentów polimeru do obszarów przylegających do powierzchni jest tym łatwiejszy im mniejsze są cząstki. Wzrost stężenia segmentów polimerowych w rejonach przypowierzchniowych pociąga za sobą zmniejszenie grubości warstw adsorpcyjnych. Późniejsze badania doświadczalne wykazały jednak, że koncepcja Garvey'a i wsp. stanowi zbyt duże uproszczenie zagadnienia. Baker i wsp. [63] stwierdzili na przykład, że hydrodynamiczna grubość warstwy adsorpcyjnej utworzonej z poli(tlenku etylenu), (PTE), rosła szybciej wraz z promieniem cząstek, niż wynikałoby to z czysto geometrycznych rozważań, co według autorów świadczyło o stopniowych zmianach strukturalnych wywołanych zmianami krzywizny powierzchni. Podobną tendencję znaleziono dla adsorpcji kopolimeru blokowego typu ABA (A = PTE, B = poli(tlenek propylenu)), o nazwie handlowej Pluronic, na cząstkach lateksu polistyrenowego [64]. Z kolei Singh i wsp. [65] zaobserwowali, badając adsorpcję polistyrenu, którego łańcuchy zawierały na jednym z końców grupy funkcyjne odpowiedzialne za oddziaływanie z powierzchnią, że zależność pomiędzy ilością zaadsorbowanego polimeru a promieniem krzywizny przechodzi przez maksimum, gdy promień cząstki zrównuje się z grubością warstwy adsorpcyjnej. Zaobserwowana zależność jest jakościowo zgodna z wynikami rozważań teoretycznych Liguire'a i Leiblera [66]. Natomiast Lee i wsp. [67-68] stwierdzili, że grubość warstwy adsorpcyjnej utworzonej przez kopolimery z grupy Pluronic na cząstkach lateksu polistyrenowego o promieniu 305 nm jest mniejsza, niż na cząstkach o promieniu 85 nm. Ostatnio Hariharan i wsp. [69] potwierdzili, na podstawie przeprowadzonych eksperymentów nad adsorpcją polimerów blokowych ulegających agregacji, wpływ promienia krzywizny powierzchni na grubość warstwy adsorpcyjnej, jednocześnie stwierdzając jednak, że obecnie istniejące teorie wyolbrzymiają ten efekt. Z kolei Farinha i wsp. [70] badając bardzo podobne układy doszli do wniosku, że struktura i grubość warstwy adsorpcyjnej silnie zależy od promienia cząstki. Tak duże rozbieżności w ocenie efektu krzywizny wynikają z faktu, że konformacja zaadsorbowanych makrocząsteczek zależy od bardzo wielu czynników. Na przykład, zupełnie różnych konformacji zaadsorbowanych makrocząsteczek można oczekiwać w przypadku homopolimeru, którego wszystkie segmenty posiadają jednakowe powinowactwo do powierzchni, i kopolimeru, którego

jedne fragmenty mogą być przyciągane do powierzchni, inne zaś od niej odpychane.

Pierwsze rozważania teoretyczne dotyczące adsorpcji polimerów na bardzo małych obiektach dotyczyły najprostszego przypadku, tj., adsorpcji giętkich łańcuchów [71-72]. Pincus i wsp. [72] zauważyli, że w przypadku, gdy rozmiary cząstek są dużo mniejsze od rozmiarów kłębków, tylko część segmentów tworzących łańcuch wystarcza do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek polimerem. Pozostała część łańcucha tworzy długie ogony lub też adsorbuje się na kolejnych cząstkach. Obliczenia trajektorii łańcucha wokół małych cząstek kulistych doprowadziły autorów [72] do wniosku, że w układzie takim powstają agregaty przypominające sznury koralu, pokazane schematycznie na rys. 4. Tworzenie takich "koralowych" struktur zaobserwowali wcześniej Cabane i Duplessix [51] w układzie zawierającym PTE i micelle dodecylosiarczanu sodu w środowisku wodnym.



Rys. 4. Adsorpcja dużej, giętkiej makrocząsteczki na bardzo małych cząstkach koloidalnych.

Późniejsze prace teoretyczne [73-76] nad adsorpcją polimerów na bardzo małych obiektach wskazują, że konformacja zaadsorbowanego polimeru zależy od promienia krzywizny cząstki. Istnieje pewien graniczny promień krzywizny, którego wartość zależy od właściwości roztworu polimeru [73] lub energii adsorpcji [74]. Jeśli promień cząstki nie przekracza wartości granicznej, w konformacji łańcucha przyczepionego do cząstki można wyróżnić dwie zasadnicze struktury: warstwę adsorpcyjną utworzoną przez fragment makrocząsteczki znajdujący się w pobliżu powierzchni cząstki oraz ogon, stanowiący pozostałą część łańcucha. Warstwa adsorpcyjna ma strukturę zbliżoną do tej, jaka tworzy się na płaskiej powierzchni. Ponieważ jednak wystąpienie dużej pętli na powierzchni małej cząstki w dobrym dla polimeru rozpuszczalniku jest mało prawdopodobne [73], grubość warstwy adsorpcyjnej jest niewielka w porównaniu ze średnicą kłębka polimeru; natomiast jest porównywalna z promieniem cząstki. Pozostała część łańcucha, stanowiąca ogon, zachowuje się praktycznie jak swobodny kłębek.

Na drodze teoretycznych rozważań wykazano, że dla pewnej optymalnej liczby cząstek przyłączonych do pojedynczej liniowej cząsteczki polimeru układ osiąga minimum energii swobodnej [77-78]. Liczba ta jest funkcją parametrów geometrycznych (liczby i długości segmentów polimeru oraz promienia cząstek), oraz energii oddziaływania segmentów z powierzchnią. Symulacja układu zawierającego liniowe makrocząsteczki oraz cząstki o średnicach porównywalnych z długością segmentu Kuhna badanego polimeru wykazały, że wraz ze wzrostem energii oddziaływań optymalna liczba przyłączonych cząstek początkowo maleje, a następnie rośnie.

Liczba przyłączonych cząstek osiąga wartość optymalną, jeżeli pozwala na to sto-

sunek liczby cząstek do liczby makrocząsteczek obecnych w układzie. W ogólniejszym przypadku liczbę cząstek przypadającą na makrocząsteczkę można opisać zmodyfikowanym rozkładem Poissona [79]. Porównanie wyprowadzonych na tej podstawie izoterm adsorpcji z danymi doświadczalnymi pokazało, że adsorpcja długich łańcuchów na powierzchni małych cząstek zależy przede wszystkim od masy molowej polimeru, jego konformacji w roztworze, wielkości cząstek koloidalnych oraz powinowactwa polimeru do powierzchni.

W ostatnim czasie problemowi wpływu krzywizny powierzchni na adsorpcję polimerów poświęca się coraz więcej uwagi, najczęściej jednak w kontekście adsorpcji na powierzchniach porowatych lub na micelach [80-82]. W dalszej części artykułu ograniczymy się do omówienia tylko tych prac, które dotyczą oddziaływania polimerów z nanocząstkami koloidów fazowych (metatrwałych).

Pierwsze prace doświadczalne poświęcone adsorpcji makrocząsteczek na cząstkach, których rozmiary były mniejsze od rozmiarów kłębków polimerowych, przeprowadzili Van der Beck i Cohen Stuart [83], a nieco później Lafuma i wsp. [84]. Autorzy pierwszej pracy [83], badając hydrodynamiczną grubość warstwy adsorpcyjnej utworzonej przez PTE o bardzo dużej masie molowej na małych cząstkach krzemionki (ludox), potwierdzili pośrednio teoretyczne przewidywania Pincusa i wsp. [72], że nie biorące udziału w adsorpcji fragmenty łańcucha tworzą długie ogony, sięgające daleko od powierzchni cząstki. Autorzy drugiej pracy [84] badali bardzo podobny układ, jednak poprzez dobór pH ośrodka dyspersyjnego regulowali również oddziaływanie segmentów polimeru z powierzchnią. Szacując grubość warstwy adsorpcyjnej z pomiarów lepkości doszli do wniosku, że argumenty podane wcześniej przez Garvey'a i wsp. [62] są niewystarczające do wyjaśnienia wpływu promienia krzywizny na konformację zaadsorbowanego polimeru. Ponadto, autorzy [84] stwierdzili, że w przypadku bardzo małych cząstek jedna makrocząsteczka wystarczała do maksymalnego pokrycia powierzchni kilku cząstek jednocześnie.

Konformacje zaadsorbowanego PTE o różnych masach molowych na cząstkach koloidalnej krzemionki o różnej wielkości badali także Cosgrove i wsp. [43], stosując metodę małokątowego rozpraszania neutronów oraz ^1H -jądrowego rezonansu magnetycznego. Na podstawie analizy uzyskanych rezultatów autorzy stwierdzili, że względne rozmiary adsorbentu i adsorbentu mają istotne znaczenie w przebiegu adsorpcji polimeru. Dla pełniejszego zobrazowania procesów zachodzących w układzie, w którym makrocząsteczki są duże w porównaniu z cząstkami koloidalnymi, autorzy przeprowadzili ich symulacje stosując metodę dynamiki molekularnej. Ze względu na konieczne uproszczenia symulowano adsorpcję jednego lub kilku łańcuchów na pojedynczej cząstce koloidalnej. Nie mniej, rezultaty tych symulacji ponownie wykazały, że w przypadku dużego stopnia pokrycia powierzchni przez polimer tylko część segmentów łańcucha bierze udział w adsorpcji, reszta zaś tworzy długie ogony. W przypadku małego stopnia pokrycia prawdopodobne jest natomiast tworzenie mostków polimerowych.

Zestawione powyżej rezultaty wskazują, że istotne szczegóły procesu adsorpcji polimeru na małych cząstkach zależą od ich promienia. Z termodynamicznego punktu widzenia, im mniejszy jest promień cząstki tym mniejszy jest spadek entropii konformacyjnej zaadsorbowanego łańcucha. Jednocześnie jednak zmniejsza się energia adsorpcji, gdyż zmniejsza się liczba punktów kontaktu łańcucha z powierzchnią. Badając

równowagę adsorpcji, von Goeler i Muthukumar [80] wykazali nawet, że może istnieć pewien graniczny promień cząstki, poniżej którego adsorpcja w ogóle nie zachodzi.

3.2. Agregacja

Całkowite pokrycie powierzchni cząstek polimerem, który dobrze rozpuszcza się w ośrodku dyspersyjnym, chroni je przed agregacją. Jednakże, jak wyliczyli Wijmans i wsp. [45], energia odpychania pomiędzy dwiema małymi kulistymi cząstkami pokrytymi przez zaadsorbowany polimer jest znacznie mniejsza niż można by oczekiwać na podstawie obliczeń przeprowadzonych dla równoważnej płaskiej powierzchni. Polimer zaadsorbowany na zakrzywionej powierzchni ma bowiem, jak sugerują autorzy, większą możliwość wydostania się poza obszar znajdujący się pomiędzy zbliżającymi się cząstkami.

Pierwsze prace doświadczalne, poświęcone badaniu agregacji zachodzącej w układach zawierających nanocząstki i makrocząsteczki, przeprowadzono stosując niejonowe polimery łańcuchowe. Wong i wsp. [85] badali układ PTE - koloidalna krzemionka, natomiast Spalla i Cabane [86] śledzili agregację zachodzącą pomiędzy poliakryloamidem o bardzo dużej masie molowej i nanocząstkami dwutlenku ceru. W obu przypadkach stwierdzono obecność agregatów powstałych w wyniku adsorpcji pojedynczego łańcucha na kilku cząstkach jednocześnie. Agregaty takie, w celu ich odróżnienia od tworów będących wynikiem dalszej asocjacji, będziemy nazywać - zgodnie z propozycją autorów jednej z powyższych prac [86] - multipletami. Struktura multipletów oraz ich wzajemne oddziaływania decydowały o statycznych właściwościach suspensji. Układ pozostawał stabilny, jeżeli pokrycie powierzchni cząstek polimerem było całkowite lub, gdy zakres odpychania elektrostatycznego pomiędzy multipletami był większy od grubości warstwy adsorpcyjnej. W przeciwnym przypadku tworzenie mostków polimerowych pomiędzy cząstkami wchodzącymi w skład różnych multipletów (segmenty zewnętrznej części warstwy adsorpcyjnej jednego multipletu adsorbowały się na powierzchni cząstki tylko częściowo pokrytej przez polimer i wchodzącej w skład innego multipletu) prowadziło do makroskopowego rozdziału fazowego na duże flokuły i ośrodek dyspersyjny. Struktura multipletów zależała od stosunku stężeń cząstek i polimeru w układzie, od siły jonowej ośrodka dyspersyjnego oraz od energii adsorpcji. Pierwsze dwa czynniki określały głównie średnią liczbę cząstek przypadającą na multiplet oraz najmniejszą możliwą odległość pomiędzy nimi. Z kolei energia adsorpcji wpływała na konformację zaadsorbowanych makrocząsteczek; silna adsorpcja (układ: krzemionka i PTE [85]) powodowała deformację kłęбка i multiplety przyjmowały wydłużony kształt, zgodnie z przewidywaniami Pincusa [72], podczas gdy struktura multipletów utworzonych przez dwutlenek ceru i poliakryloamid [86] (słaba adsorpcja) była bardzo zbliżona do tej, jaką posiadały swobodne makrocząsteczki w ośrodku dyspersyjnym.

Agregację w układach zawierających bardzo drobne cząstki koloidalne i polielektrolity o bardzo dużych masach molowych badał Wall i wsp. [37,87-90], przy czym makrocząsteczki posiadały ładunek elektryczny o znaku przeciwnym do ładunku powierzchni cząstek. Na podstawie analizy uzyskanych rezultatów autorzy zaproponowali mechanizm agregacji zachodzącej w takich układach. Zgodnie z tym

mechanizmem pierwszy, bardzo szybki etap, polega na przyłączaniu cząstek do przeciwnie naładowanych cząsteczek polielektrolitu. Zachodząca jednocześnie kompensacja ładunku elektrycznego makrocząsteczek powoduje ich kontrakcję. Oba te procesy w układzie amylopektyna - koloidalna krzemionka zachodziły w czasie krótszym niż 1s [89], a utworzone na tym etapie agregaty zbudowane były z pojedynczych łańcuchów i pewnej liczby cząstek, podobnie jak to miało miejsce w przypadku polimerów niejonowych. Drugi etap, prowadzący w rezultacie do makroskopowego rozdziału fazowego, jest wolniejszy i zachodzi wskutek oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy cząstkami i makrocząsteczkami należącymi do różnych multipletów. O jego wystąpieniu decyduje stosunek stężeń cząstek i makrocząsteczek. Jeżeli ten stosunek jest zbyt mały, to każda z wprowadzonych do układu cząstek może utworzyć jednocześnie kilka wiązań z łańcuchem, co w wyniku powoduje całkowite pokrycie powierzchni polimerem i tym samym uniemożliwia dalszą asocjację. Natomiast w przypadku zbyt dużej liczby wprowadzonych cząstek wszystkie dostępne grupy jonowe cząsteczki polielektrolitu biorą udział w tworzeniu wiązań z powierzchnią już w pierwszym etapie agregacji. Brak wolnych, nie wysyconych grup powoduje, że tworzenie wiązań cząstka-polimer pomiędzy multipletami nie jest możliwe. Agregację multipletów wskutek oddziaływań van der Waalsa uniemożliwia natomiast odpychanie elektrostatyczne wynikające z faktu, że sumaryczny ładunek przyłączonych cząstek przewyższa ładunek cząsteczki polielektrolitu.

Flokulujące działanie polielektrolitów w stosunku do nanocząstek zależy od architektury łańcuchów. Stwierdzono na przykład, że stopień agregacji koloidu wpływa na efektywność flokulacji spowodowanej przez liniowe cząsteczki, natomiast efektu takiego nie zaobserwowano w przypadku polielektrolitu o łańcuchach rozgałęzionych [37]. Jako przyczynę różnego zachowania się obu polimerów podano znacznie większą wrażliwość konformacji liniowych makrocząsteczek na rozmieszczenie ładunków elektrycznych na cząsteczce. Zaobserwowano ponadto, że zależności pomiędzy wydajnością flokulacji a stężeniem elektrolitu mają nieco inny charakter dla obu rodzajów cząsteczek. W przypadku polimerów rozgałęzionych, wzrost siły jonowej zwiększa, zgodnie z oczekiwaniami, zarówno wydajność flokulacji, jak i zakres względnych stężeń cząstek i polimeru, przy których ona zachodzi. Natomiast zdolność liniowego polimeru do flokulowania nanocząstek maleje, gdy stężenie elektrolitu przekroczy pewną wartość. Autorzy [37] sądzą, że jest to wynikiem zwartej konformacji przyjmowanej przez giętkie makrocząsteczki w ośrodkach o dużej sile jonowej, ograniczającej liczbę cząstek, które mogą zostać przyłączone.

Wzajemne oddziaływania pomiędzy cząstkami wchodzącymi w skład multipletu, także wpływają na konformację cząsteczek polimeru [37,90].

Początkowy etap formowania się agregatów w wyniku odwracalnej adsorpcji długich łańcuchów na drobnych cząstkach koloidalnych badali, przy użyciu metody skalowania, Aubouy i Raphaël [74]. Wykazali, że kłębki polimerowe mogą przyjąć jedną z charakterystycznych struktur w zależności od relacji pomiędzy wielkością cząstki i liczbą segmentów łańcucha. Stwierdzono, że dwa ważne parametry opisujące właściwości agregatów, a mianowicie ilość zaadsorbowanego polimeru i grubość warstwy adsorpcyjnej, zależą od długości łańcucha i promienia krzywizny cząstki. Zależności te mają odmienny charakter dla każdej z analizowanych struktur.

Wiele informacji o przebiegu tak złożonych procesów, jakich przykładem jest flo-

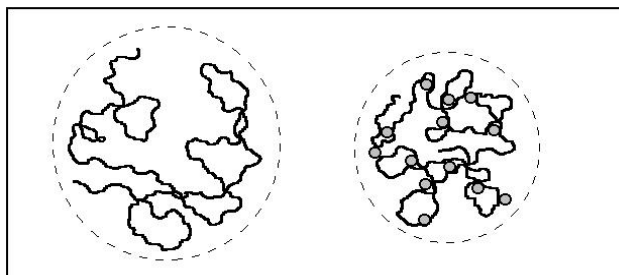
kulacja polimerowa, można uzyskać na podstawie symulacji komputerowych. Badania takie, dotyczące agregacji pomiędzy bardzo długimi, elektrycznie obojętnymi makrocząsteczkami oraz drobnymi, kulistymi cząstkami koloidalnymi, przeprowadzili Stoll i wsp. [91-93]. Autorzy badali zarówno kinetykę flokulacji, jak i strukturę powstających agregatów. Symulacje przeprowadzono zakładając różne (1) stosunki stężeń cząstek i polimeru, (2) początkowe konformacje makrocząsteczek, (3) prawdopodobieństwa wystąpienia oddziaływań cząstka-cząstka, cząstka-polimer oraz polimer-polimer, a także (4) liczby wymiarów przestrzeni symulacyjnej. Stwierdzono, między innymi, że wymiar fraktalny agregatu silnie zależy od początkowej konformacji (giętkości) kłębka polimerowego i różni się od wartości uzyskiwanych dla agregatów cząstek powstających bez udziału polimeru. W wyniku nieodwracalnego przyłączenia cząstek do łańcucha polimerowego powstaje multiplet, którego rekonformacja może przebiegać przez wiele etapów: od początkowo luźnej postaci, poprzez twory zbliżone kształtem do hantli i sznura koralu, aż do zwartej struktury będącej wynikiem zapadnięcia się multipletu pod wpływem sił van der Waalsa. Ewolucja multipletu zależy od wyjściowej konformacji łańcucha polimeru i może ulec zahamowaniu z wytworzeniem struktur metastabilnych. Szybkości tworzenia multipletów i ich dalszej agregacji silnie zależą od stosunku stężeń cząstek i polimeru oraz od początkowej konformacji makrocząsteczek, przy czym szybkości obu procesów różnią się znacznie. Proces łączenia się multipletów przebiega znacznie wolniej. Mimo dużych różnic pomiędzy mechanizmem tego procesu a mechanizmem prostej koagulacji, równania opisujące kinetykę koagulacji można wykorzystać do opisu agregacji multipletów.

Stabilność układu powstałego przez wprowadzenie drobnych cząstek koloidalnych do roztworu polimeru zależy od stosunku stężeń cząstek i związku wielkocząsteczkowego. Zakładając, że liczba cząstek zawartych w multiplecie jest przypadkowa oraz, że sedymentacji ulegają multiplety zawierające określoną ich liczbę, skonstruowano prosty model odwracalnej flokulacji pozwalający przewidywać stabilność układu koloidalnego na podstawie początkowego stężenia suspensji i roztworu polimeru [94]. Model ten rozwinęto, badając metodami symulacji komputerowej dyfuzję i nieodwracalne przyłączanie cząstek do makrocząsteczek. Uzyskano w ten sposób rozkłady cząstek w multiplecie oraz wydajności flokulacji układu przez polimer. Wykazano, że zależą one od efektywności zderzeń cząstek z makrocząsteczkami oraz od sposobu zmieszania roztworów [95]. Hsi i Lin [96] opracowali również model pozwalający wyznaczyć wydajność flokulacji przy założeniu odwracalnej i nieodwracalnej adsorpcji polimeru.

Stabilność układów koloidalnych zawierających multiplety można mierzyć położeniem równowagi sedymentacji i dyfuzji tych multipletów. Równowaga ta ulega przesunięciu, gdy zmienia się długość nici polimerowej łączącej cząstki w multiplet, na skutek ograniczenia zdolności cząstek do wykonywania ruchów Browna [97]. Wykorzystując prosty model multipletu (w którym cząstki przyjmują położenia opisane zmodyfikowanym rozkładem Gaussa [98]) wykazano, że stabilność układu jest funkcją długości łańcucha oraz wielkości i liczby zawartych w nim cząstek koloidalnych. Zmiana liczby przyłączonych cząstek, jak również zmiana długości łańcucha jest zatem przyczyną przesuwania równowagi sedymentacji. Korzystając z koncepcji sprężystego multipletu rozwinęto modele odwracalnej i nieodwracalnej flokulacji polimerowej i skonfrontowano je z wynikami doświadczalnymi [99].

3.3. Właściwości reologiczne

Wiele informacji o strukturze agregatów tworzących się w wyniku adsorpcji polimerów na cząstkach koloidalnych oraz o ich wzajemnych oddziaływaniach można uzyskać na podstawie badań reologicznych. Szeroko zakrojone badania nad wpływem polimerów na właściwości reologiczne suspensji koloidalnych przeprowadzili Otsubo i wsp. Wyniki ich dotychczasowych prac, których podsumowanie można znaleźć w artykułach [28,29], pokazują wyraźnie, że struktura agregatów powstałych w wyniku flokulacji zależy od masy molowej polimeru oraz wielkości cząstek. Ponadto stwierdzono, że tworzenie mostków polimerowych pomiędzy cząstkami koloidalnymi prowadzi do wystąpienia unikatowych efektów reologicznych, nie spotykanych w przypadku agregacji wywołanej innymi czynnikami, przy czym dwa z nich można zaobserwować wyłącznie w układach zawierających cząstki małe w porównaniu z rozmiarami makrocząsteczek. Pierwszy efekt polega na obniżeniu lepkości roztworu polimeru w wyniku wprowadzenia cząstek koloidalnych. Obniżenie to przypisano zmniejszeniu rozmiaru kłębków pod wpływem zaadsorbowanych cząstek, schematycznie przedstawionemu na rys. 5. Drugi efekt, zaobserwowany w przypadku polimerów wykazujących małe powinowactwo do powierzchni cząstek, polega na występowaniu maksimum na krzywych zależności lepkości układu od szybkości ścinania. Obecność tego maksimum Otsubo tłumaczy rozciąganiem kłębków polimerowych tworzących "mostki" pomiędzy cząstkami koloidalnymi, zachodzącym wskutek dostarczonej energii ścinania. Mostki te są stosunkowo giętkie, gdyż słabe powinowactwo adsorpcyjne polimeru do cząstek powoduje tylko niewielką kontrakcję kłębków. Zmagazynowana energia sprężysta jest przyczyną wzrostu lepkości układu, zachodzącego jedynie w wąskim przedziale szybkości ścinania.



Rys. 5. Zmniejszenie rozmiaru kłębka polimerowego spowodowane adsorpcją bardzo drobnych cząstek koloidalnych.

Właściwości reologiczne układów złożonych z bardzo drobnych cząstek koloidalnych oraz dużych - w porównaniu z nimi - makrocząsteczek badali również Liu i wsp. [100-101]. W zależności od stężenia polimeru i cząstek stwierdzano wzrost lub obniżenie lepkości pod wpływem przyłożonych naprężeń ścinających; w stężonych suspensjach obserwowano nawet przejścia zol - żel i odwrotnie. Szczególne właściwości mechaniczne tych układów przypisano obecności multipletów, których struktura i wzajemne oddziaływania ulegały zmianom pod wpływem ścinania.

Ostatnio Cabane i wsp. [102] zastosowali metodę małokątowego rozpraszania neu-

tronów do badania wpływu ścinania na zachowanie się struktur utworzonych przez nanocząstki krzemionki i wielkocząsteczkowy PTE. Badane przez nich układy zawierały 30-60% ilości polimeru, potrzebnej do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek. W stanie stacjonarnym suspensje te zawierały multiplety, kształtem przypominające sznury koralu, nie ulegające dalszej agregacji. Pod wpływem ścinania multiplety - "korale" ulegały rozciąganiu oraz ustawiały się wzdłuż osi ruchu. Po przekroczeniu krytycznej szybkości ścinania następowała częściowa desorpcja polimeru, która umożliwiała tworzenie połączeń pomiędzy multipletami (segmenty polimerowe jednego multipletu adsorbowały się na odsłoniętej powierzchni cząstki należącej do innego multipletu). Połączenia pomiędzy końcami "koralu" są bardziej prawdopodobne ze względu na mniejsze odpychanie elektrostatyczne występujące przy takim ich wzajemnym ustawieniu oraz z uwagi na fakt, że właśnie na końcach znajdują się niezaadsorbowane, tworzące długie ogony, fragmenty makrocząsteczek. Taki sposób agregacji prowadził do powstawania długich, nitkowatych tworów. Przyłożenie jeszcze większych naprężeń ścinających powodowało dalszą agregację - jeżeli dostarczona energia była na tyle duża, że umożliwiała tworzenie trójwymiarowych, usieciowanych struktur. Ten szczególny, trójstopniowy proces asocjacji zachodzący w układach złożonych z nanocząstek i bardzo długich łańcuchów polimerowych, rozpoczynający się tworzeniem multipletów, które pod wpływem rosnącej szybkości ścinania najpierw łączą się w długie, cienkie agregaty, a następnie tworzą trójwymiarowe struktury, jak również łatwość manipulowania właściwościami suspensji poprzez dobór stężeń polimeru i cząstek lub siły jonowej ośrodka dyspersyjnego, są interesujące ze względu na możliwość wykorzystania właściwości tych układów przy regulacji przepływu ośrodków płynnych.

4. PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L.M. G a n, K.W. Y e o h, C.H. C h e w, L.L. K o h, T.L. T a n, J. Appl. Polym. Sci., 1991, **42**, 225.
- [2] B.A. B o l t o, Prog. Polym. Sci, 1995, **20**, 987.
- [3] A. O r z e s z k o, G. O r z e s z k o, Polimery, 1994, **39**, 315.
- [4] N. D e o, K.A. N a t a r a j a n, Miner. Metall. Process., 1999, **16**, 29.
- [5] N.C. K a r m a k e r, S.K. R a t h, B.S. S a s t r y, R.P. S i n g h, J. Appl. Polym. Sci., 1998, **70**, 2619.
- [6] E. K a m i ń s k a, R. W i ś n i e w s k i, Polimery, 1993, **38**, 567.
- [7] R. J a n a r d h a n, P.H. G e d a m, P.S. S a m p a t h k u m a r a n, J. Colloid Interface Sci., 1990, **140**, 391.
- [8] J.H. S p i n e l l i, Adv. Mater., 1999, **10**, 1215.
- [9] L. W a g b e r g, T. N o r d q v i s t, Nord. Pulp Paper Res., 1999, **14**, 247.
- [10] A. S w e r i n, L. Ö d b e r g, L. W a g b e r g, Colloids Surf. A, 1996, **113**, 25.
- [11] L. B e r g s t r o m, E. S j o s t r o m, European Ceram. Soc., 1999, **19**, 2117.
- [12] N.S. B e l l, L.W. W a n g, W.M. S i g m u n d, F. A l d i n g e r, Z. Metalk., 1999, **90**, 388.
- [13] J.A. K o l t a y, D.L. F e k e, Compos. Pt. A - Appl. Sci. Manuf., 1999, **30**, 231.
- [14] I.Y. K h o l k i n, V.V. V i g l a z o v, V.B. K i n d, H.D. M e t t e e, Appl. Biochem. Biotechnol., 1999, **82**, 135.

- [15] E. Dickinson, Int. Dairy J., 1999, **9**, 305.
- [16] L. Crees, E. Senogles, E. Whayman, J. Appl. Polym. Sci., 1991, **42**, 837.
- [17] D. Miller, E.M. Wiener, A. Turowski, C. Thuning, H. Hoffmann, Colloids Surf. A, 1999, **152**, 155.
- [18] R. Duro, C. Souto, J.L. Gomez-Amoza, R. Martinez-Pacheco, A. Concheiro, Drug Dev. Ind. Pharm., 1999, **25**, 817.
- [19] K. Henriksen, L. Berthelsen, R. Matzen, J. Agr. Eng. Res., 1998, **69**, 115.
- [20] D.A. Laird, Soil Sci., 1997, **162**, 826.
- [21] C. Schmidt, R. Bodmeier, J. Control. Release, 1999, **57**, 115.
- [22] V.P. Torchilin, *Immobilized Enzymes in Medicine*, Springer - Verlag, Berlin, 1991.
- [23] H.K. Ha, J.H. Shin, S.E. Rha, Y.S. Lee, K.B. Park, M.G. Lee, P.N. Kim, Y.H. Ahn, Radiology, 1999, **211**, 197.
- [24] M. Kawaguchi, A. Takahashi, Adv. Colloid Interface Sci., 1992, **37**, 219.
- [25] G.J. Fleer, J.M.H.M. Scheutjens, w: *Coagulation and Flocculation. Theory and Applications* (B.Dobiáš, Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York-Basel-Hong Kong, 1993.
- [26] P. Luckham, Curr. Op. Colloid Interface Sci., 1996, **1**, 39.
- [27] M.B. Hocking, K.A. Klimchuk, S. Lowen, J. Macromolec. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys., 1999, **C39**, 177.
- [28] Y. Otsubo, Heterogen. Chem. Rev., 1996, **3**, 327.
- [29] Y. Otsubo, Curr. Topics Colloid Interface Sci., 1997 **1**, 1.
- [30] Y. Adachi, Adv. Colloid Interface Sci., 1995, **56**, 1.
- [31] X. Yu, P. Somasundaran, J. Colloid Interface Sci., 1996, **178**, 770.
- [32] M.A.C. Stuart, G.J. Fleer, Ann. Rev. Mater. Sci., 1996, **26**, 463.
- [33] E. Makarewicz, Polimery, 1996, **41**, 290.
- [34] G. Gdaniec, B. Matuszewska, W. Wójcik, Wiad. Chem., 1976, **30**, 607.
- [35] B. Matuszewska, G. Gdaniec, W. Wójcik, Wiad. Chem., 1977, **31**, 451.
- [36] F. Lafuma, Polimery, 1998, **43**, 104.
- [37] A. Larsson, C. Walldal, S. Wall, Colloids Surf. A, 1999, **159**, 65.
- [38] H.W. Walker, S.B. Grant, Langmuir, 1996, **12**, 3151.
- [39] M. Holmberg, R. Wigren, R. Erlandsson, P.M. Claesson, Colloids Surf. A, 1997, **129-130**, 175.
- [40] J. Meadows, P.A. Williams, M.J. Garvey, R. Harrop, J. Colloid Interface Sci., 1991, **148**, 160.
- [41] G. Durand-Piana, F. Lafuma, R. Audebert, ibid., 1987, **119**, 474.
- [42] D.H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, Orlando, 1983.
- [43] T. Cosgrove, P.C. Griffiths, P.M. Lloyd, Langmuir, 1995, **11**, 1457.
- [44] K. Furusawa, Z. Shou, N. Nagahashi, Colloid Polym. Sci., 1992, **270**, 212.

- [45] C.M. Wijmans, F.A.M. Leermakers, G.J. Fleer, *Langmuir*, 1994, **10**, 4514.
- [46] J. Buffle, K. Wilkinson, S. Stoll, M. Filella, J. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 2887.
- [47] K. Wilkinson, E. Balnois, G.G. Leppard, J. Buffle, *Colloids Surf. A*, 1999, **155**, 287.
- [48] K. Andersson, H. Larsson, *Nord Cellulosa*, 1984, **1**, 55.
- [49] R.R. Netz, J.-F. Joanny, *Macromolecules*, 1999, **32**, 9026.
- [50] L. Piculell, K. Bregfeldt, S. Gerdes, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 3675.
- [51] B. Cabane, R. Duplessix, *J. Phys. (France)*, 1982, **43**, 1521.
- [52] S.K. Friedlander, H.D. Jang, K.H. Ryu, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**, 173.
- [53] P.G. de Gennes, *Croat. Chem. Acta*, 1998, **71**, 833.
- [54] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. II, Academic Press, London-San Diego-New York-Boston-Sydney-Tokyo-Toronto, 1995.
- [55] T.G. M. van de Ven, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1994, **48**, 121.
- [56] E.G.M. Pelssers, M.A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, *Colloids Surfaces*, 1989, **38**, 15.
- [57] J. Gregory, *ibid.*, 1988, **31**, 231.
- [58] T. Matsumoto, Y. Adachi, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **204**, 328.
- [59] N. G. Hoogeveen, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer, *Colloids Surf. A*, 1996, **117**, 77.
- [60] R.I. Feigin, D.H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, **74**, 567.
- [61] R.I. Feigin, D.H. Napper, *ibid.*, 1980, **75**, 525.
- [62] J.M. Garvey, T.F. Tadros, B. Vincent, *ibid.*, 1976, **55**, 440.
- [63] J.A. Baker, R.A. Pearson, J.C. Berg, *Langmuir*, 1989, **5**, 339.
- [64] J. Li, K.D. Caldwell, N. Rapoport, *ibid.*, 1994, **10**, 4475.
- [65] N. Singh, A. Karim, F.S. Bates, M. Tirrell, K. Furusawa, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2586.
- [66] C. Ligoure, L. Leibler, *ibid.*, 1990, **23**, 5044.
- [67] J. Lee, P.A. Martic, J.S. Tan, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **131**, 252.
- [68] J. Lee, P.A. Martic, J.S. Tan, *ibid.*, 1990, **136**, 415.
- [69] R. Hariharan, C. Biver, J. Mays, W.B. Russel, *Macromolecules*, 1998, **31**, 7506.
- [70] J.P.S. Farinha, J.M.R. d'Oliveira, J.M.G. Martinho, R. Xu, M.A. Winnik, *Langmuir*, 1998, **14**, 2291.
- [71] S. Alexander, *J. Phys. (France)*, 1977, **38**, 977.
- [72] P.A. Pincus, C.J. Sandroff, T.A. Witten, *ibid.*, 1984, **45**, 725.
- [73] M. Aubouy, E. Raphaël, *Macromolecules*, 1998, **31**, 4357.
- [74] C.M. Marques, J.F. Joanny, *J. Phys. (France)*, 1988, **49**, 1103.
- [75] T.M. Birshtein, O.V. Borisov, *Polymer*, 1991, **32**, 916.
- [76] C.M. Wijmans, F.A.M. Leermakers, G.J. Fleer, *Langmuir*, 1994, **10**, 1331.
- [77] E.M. Rozhkov, P.G. Khalatur, *Kolloid. Zh.*, 1996, **58**, 823.
- [78] L.H. Zherenkova, D.A. Mologin, P.G. Khalatur, A.R.

- Khokhlov, Colloid Polym. Sci., 1998, **276**, 753-768.
- [79] W. Nowicki, G. Nowicka, *ibid.*, 1995, **273**, 473.
- [80] F. von Goeler, M. Muthukumar, J. Chem. Phys., 1994, **100**, 7796.
- [81] S. Jorge, A. Rey, *ibid.*, 1997, **106**, 5720.
- [82] R.P. Sear, J. Phys.: Condes. Matter., 1998, **10**, 1677.
- [83] G.P. Van der Beek, M.A. Cohen Stuart, J. Phys. (France), 1988, **49**, 1449.
- [84] F. Lafuma, K. Wong, B. Cabane, J. Colloid Interface Sci., 1991, **143**, 9.
- [85] K. Wong, P. Lixon, F. Lafuma, P. Lindner, O. Aguerre Charriol, B. Cabane, *ibid.*, 1992, **153**, 55.
- [86] O. Spalla, B. Cabane, Colloid Polym. Sci., 1993, **271**, 357.
- [87] S. Wall, P. Samuelsson, G. Degerman, P. Skoglund, A. Samuelsson, J. Colloid Interface Sci., 1992, **151**, 178.
- [88] D. Biddle, C. Walldal, S. Wall, Colloids Surf. A, 1996, **118**, 89.
- [89] A. Larsson, S. Wall, *ibid.*, 1998, **139**, 259.
- [90] A. Dahlberg, A. Larsson, B. Åkerman, S. Wall, Colloid Polym. Sci., 1999, **277**, 436.
- [91] S. Stoll, J. Buffle, J. Colloid Interface Sci., 1996, **180**, 548.
- [92] S. Stoll, J. Buffle, *ibid.*, 1998, **205**, 290.
- [93] P. Chodanowski, S. Stoll, Colloid Polym. Sci., 2000, **278**, 406.
- [94] A. Molski, W. Nowicki, *ibid.*, 1989, **267**, 506.
- [95] W. Nowicki, G. Nowicka, *ibid.*, 1995, **273**, 298.
- [96] J.-P. Hsu, D.-P. Lin, *ibid.*, 1996, **274**, 172.
- [97] W. Nowicki, G. Nowicka, Can. J. Chem., 1997, **75**, 1248.
- [98] W. Nowicki, G. Nowicka, Colloid Polym. Sci., 1999, **277**, 469.
- [99] W. Nowicki, G. Nowicka, Polish. J. Chem., 1998, **72**, 1076.
- [100] S.F. Liu, F. Lafuma, R. Audebert, Colloid Polym. Sci., 1994, **272**, 196.
- [101] S.F. Liu, V. Legrand, M. Gourmand, F. Lafuma, R. Audebert, Colloids Surf. A, 1996, **111**, 139.
- [102] B. Cabane, K. Wong, P. Lindner, F. Lafuma, J. Rheol., 1997, **41**, 531.