

단 신

유체 계면에서 콜로이드 흡착에 대한 전해질 농도의 영향

박범준*

*경희대학교 화학공학과
446-701 경기도 용인시 기흥구 서천동
(2013년 3월 27일 접수, 2013년 4월 21일 채택)

The Effect of Electrolyte Concentration for Colloid Adsorption toward a Fluid-Fluid Interface

Bum Jun Park*

*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Seocheon-dong, Giheung-gu, Youngin, Gyeonggi 446-701, Korea
(Received 27 March 2013; accepted 21 April 2013)

요 약

이 논문은 콜로이드 입자가 기름-물 사이의 계면으로 흡착될 때 필수적으로 존재하는 정전기적 반발력에 대한 실험적, 이론적 연구이다. 광집계(optical laser tweezers)와 피에조(piezo controller)를 사용하여, 개별 입자를 트랩(trap)한 후, 계면으로 강제 전이시킨다. 이때 수용액이 전해질을 포함한 경우에만, 입자가 계면으로 전이되며, 포함하지 않을 경우에는 흡착이 일어나지 않는다. 이러한 현상을 근본적으로 이해하기 위해, 광학 트랩핑 힘(optical trapping force)과 입자와 계면 사이에 존재하는 정전기적 분리압력(electrostatic disjoining pressure)을 정량적으로 계산하였다. 이를 바탕으로, 입자가 계면으로 흡착될 때, 그들 사이에는 필연적으로 문턱 에너지(threshold energy)가 존재함을 밝혀냈다. 콜로이드 입자가 에멀전(emulsions)이나 거품(foams) 등 두 개 이상의 섞이지 않는 유체계면을 안정화 시키는 “콜로이드 계면 활성제(colloid surfactants)” 역할을 한다는 사실을 고려했을 때, 본 연구는 이러한 입자의 흡착 현상을 근본적으로 이해하는데 있어서 중요한 지식을 제공한다.

Abstract – I present the behavior of colloidal adsorption to an oil-water interface in the presence of electrolyte in an aqueous subphase. The optical laser tweezers and the piezo controller are used to trap an individual polystyrene microsphere in water and forcibly transfer it to the interface in the vertical direction. Addition of an electrolyte (i.e., NaCl) in the aqueous subphase enables the particle to attach to the interface, whereas the particle escapes from the trap without the adsorption in the absence of the electrolyte. Based on the analytical calculations of the optical trapping force and the electrostatic disjoining pressure between the particle and the oil-water interface, it is found that a critical energy barrier between them should exist. This study will provide a fundamental understanding for applications of colloidal particles as solid surfactants that can stabilize the immiscible fluid-fluid interfaces, such as emulsions (i.e., Pickering emulsions) and foams.

Key words: Adsorption, Colloids, Fluid-fluid Interface, Optical Trapping, Disjoining Pressure

1. 서 론

콜로이드 입자(colloidal particles)는 두 개의 섞이지 않는 유체의 계면에 자발적으로 흡착하여 그 계면을 안정화 시킴으로써, 상 분리(phase separation), 유착(coalescence), 응집(flocculation) 등을 막는 역할을 할 수 있다[1]. 이러한 성질을 이용해서 콜로이드는 분자계면 활성제(molecular surfactants)의 대체제인 고체 계면 활성제(solid surfactants)로 사용될 수 있다[2]. 1907년 Pickering은 콜로이드가 연속상(continuous phase) 내에 존재하는 다른 종류의 유체 방울(droplets) 표면에 흡착되어서 안정한 에멀전(emulsions)을 제조할 수 있다는 것을 발견했는데, 이러한 에멀전을 피커링 에멀전(Pickering

emulsions)이라고 한다[3]. 현재, 이러한 형태의 에멀전을 이용하여, 화장품, 의약품, 페인트, 세제 등 다양한 산업분야에 이용하려는 노력이 진행 중에 있다[1]. 최근에는, 피커링 에멀전을 높은 온도에서 열처리를 함으로써, 입자와 입자 사이를 융합(sintering)시켜서 콜로이드솜(colloidosome)을 제조하고, 이를 약물전달(drug delivery)의 매개체로 사용하려는 노력이 있어왔다[4].

반지름이 a 인 구형 입자가 평평한 두 개의 유체(e.g., 기름-물)들로 구성된 계면에 흡착될 때, 그 흡착 에너지(attachment energy)는 다음과 같은 식으로 쓰일 수 있다[2,5-7].

$$\Delta E_{fw} = -\pi a^2 \gamma_{ow} (1 - \cos \theta_c)^2 \tag{1}$$

$$\Delta E_{fo} = -\pi a^2 \gamma_{ow} (1 + \cos \theta_c)^2 \tag{2}$$

여기서 식 (1) 과 (2)는 각각 입자가 초기 상태에 물, 혹은 기름상에

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bjpark@khu.ac.kr
‡ 이 논문은 경희대학교 정성진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

존재할 때, 계면으로의 흡착에너지를 의미한다. 유체 계면에서 입자의 젖는 정도(wettability)는 3상(입자-기름-물) 계면에서의 접촉각(three-phase contact angle, θ_c)에 의해서 특성화될 수 있다. 예를 들면, 중립 젖음(neutral wetting, $\theta_c=90^\circ$)의 성질을 갖는 1 마이크로 크기의 입자가 기름-물 사이의 계면에 흡착될 때, 그 에너지는 대략 $\sim 10^8 k_B T$ 로서, 굉장히 큰 에너지에 해당한다[2]. 여기서 $k_B T$ 는 한 개의 입자가 지니는 열 에너지(thermal energy)에 해당하며, k_B 는 볼츠만 상수(Boltzmann's constant), 그리고 T 는 온도를 의미한다. 이러한 흡착에너지의 세기는, 입자가 계면에 흡착되는 현상이 비가역적이고, 또한 상당한 양의 에너지가 공급되지 않는 한, 입자가 자발적으로 계면으로부터 탈착(desorption or detachment) 될 수 없다는 것을 의미한다. 현재까지 이와 관련된 많은 연구가 진행되어 왔는데, 가장 최근에는 화학적으로 다른 두 개의 표면을 지닌 야누스 입자(Janus particles)가 유체 계면에 흡착될 때, 흡착 에너지를 계산하고, 이에 따른 거동하는 현상을 실험적, 이론적으로 밝혀졌다[8-11]. 이 연구에 의하면, 입자의 모양, 크기, 종횡비(aspect ratio), 그리고 젖음(wettability)에 따라 입자는 계면에 대해 똑바로 설 수 있고(upright configuration), 혹은 기울어진(tilted) 배향을 가질 수 있다[6,7]. 또한 입자들이 계면에 흡착되었을 때, 입자 간의 상호작용(interactions)은 동일 입자들이 단일상의 유체 내에 분산되어 있을 때의 그것과 완전히 달라진다는 사실이 실험과 이론을 통해서 많이 연구되어 왔다[12-18]. 이러한 계면에서 입자 간의 상호작용에 대한 연구는, 계면의 열역학적, 유변학적 성질을 변형하고 조절하는데 있어서 필수적으로 선행되어야 한다. 예를 들면, 두 개의 입자 간 상호작용의 이종성(interaction heterogeneity)에 대한 통계학적 연구는, 같은 입자들로 구성된 벌크(bulk) 상태에서의 입자 간 상호작용에 직접적으로 영향을 미친다는 사실이, 몬테 카를로 시뮬레이션(Monte Carlo simulation)에 의해서 증명되었다[17].

콜로이드 입자의 계면현상에 대한 많은 연구와 산업적 중요성에도 불구하고, 입자와 계면 사이에 필수적으로 존재하는 상호작용에 관한 연구는 매우 미흡한 상황이다. 이러한 상호작용은, 입자가 계면에 비가역적으로 흡착되기 직전에 존재하기 때문에, 콜로이드 입자의 계면 활성제로서의 활용을 위해 반드시 선행되어야 하는 연구이다. 특히 탄화수소 기름과 물에 의해서 형성된 유체 계면은 음의 전하(negative charge)를 지니고 있다는 사실이 실험적으로 증명되었다[19]. 만약 음의 전하를 가진 콜로이드 입자가 유체 계면으로 접근하게 되면, 정전기적 반발력(electrostatic interactions)은 입자가 계면에 흡착되는 것을 막게 되고, 결국은 계면 활성제로서의 역할을 할 수 없게 된다.

본 연구에서는, 입자가 계면에 흡착되기 위한 조건을 광집계(optical laser tweezer)와 피에조(piezo controller)를 이용하여 조사할 것이고, 또한 이론적 계산을 통하여 이러한 흡착 현상을 본질적으로 이해하고자 한다. 실험 결과를 기술하기 전에, 본 연구에 사용된 실험 방법과 절차를 살펴본다.

2. 실험 절차

유체의 계면은 기름(*n*-decane, Acros Organics, 99+%)과 물(Ultrapurified water, resistivity > 18.2 M Ω ·cm)에 의해서 형성된다[16]. 이러한 유체 계면은 필수적으로 음전하를 띄게 되는데, 대략 $\psi \approx -80$ mV 임이 실험을 통해서 밝혀졌다[19]. 아래층을 형성하는 수용액은, 지

름(2a)이 3.1마이크론의 구형 폴리스티렌(polystyrene, Invitrogen Corporation)을 포함하는데, 입자의 표면은 황산염 그룹(sulfate group, surface charge $\sigma=7.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and ζ -potential $\psi \approx -80$ mV)을 가지고 있다. 수용액상에 전해질의 농도를 증가시키기 위해 염화나트륨(NaCl)이 첨가된다. 이 입자가 물-기름의 계면에 위치할 때, 3상 접촉각(three-phase contact angle, θ_c)은 약 90° 로 측정되었고, 이것은 입자의 질량 중심(center of mass, COM)이 유체의 계면과 일치함을 의미한다[20].

광집계 장치(optical laser tweezers apparatus)는 도립형 광학 현미경(inverted microscope) 주변에 설치된다[21]. 4W CW Nd:YAG 레이저 소스(파장 $\lambda=1064$ nm, Coherent Compass 1064-400M)에 의해서 발생된 레이저 빔(laser beam)은 현미경의 대물렌즈(63x water immersion objective, NA 1.2, Zeiss C-Apochromat)를 통과한 후, 큰 각으로 수렴($\sim 130^\circ$)하게 되고, 초점 평면 근처에 입자가 있게 되면, 그 입자는 자발적으로 빔(beam)의 초점으로 이동하게 된다. 이때 AOD (Acousto-optic deflectors, AA Opto-electronics AA.DTS.XY-400)를 사용하여 레이저 빔 방향의 수직인 평면(XY-plane)상에서의 위치를 조절할 수 있다. 레이저 빔과 평행한 방향으로 입자의 위치를 조절하기 위해서 피에조(Piezo controller)가 사용되는데, 이것은 대물렌즈의 물리적 위치를 조절하고, 따라서 레이저 초점을 상하로 바꾸는 역할을 한다[22].

광집계와 피에조를 이용하여 입자를 기름-물 계면에 전이시키기 위해서, 물 층에 분산된 입자를 광집계로 트랩(trap)한다. 피에조를 이용하여 이 트랩된 입자를 10 nm씩 계면에 닿을 때까지 위쪽 방향으로 이동시킨다. 입자가 계면에 흡착되고 난 후, 레이저 초점이 일정 위치에 도달한 후에, 아래쪽 방향으로 레이저 초점을 이동시킨다. 이때 광학 현미경과 CCD 카메라(Hitachi KP-M1, 29.97 frames/s)를 이용하여 입자가 이동하는 동안의 이미지를 얻는다. 이미지 분석 프로그램(ImageJ)을 이용하여 각각의 위치에서 입자의 밝기(brightness)에 대한 수치를 얻는다[23].

3. 결과 및 토의

Fig. 1에 보여지는 바와 같이, 물에 분산된 입자를 레이저로 트랩하면, 입자의 질량 중심이 레이저의 초점(laser focus(LF)=focal plane)으로 이동하게 된다. 이때 레이저의 방사력(radiation or scattering force)에 의해 입자의 질량 중심이 레이저의 초점보다 살짝 위에 위치하게 되는데, 그 변위가 굉장히 작기 때문에 무시할 수 있다[24,25]. 따라서, 입자가 물속에서 레이저에 의해서 트랩될 때, 레이저의 초점(LF)과 입자의 질량 중심(COM)이 동일하다고 가정할 수 있다(Fig. 1에서 점선으로 된 원). 피에조에 의해서 입자가 계면 방향으로 이동하고, 계면으로의 전이가 일어나는 순간, 입자는 자발적으로 평형상태, 즉 90° 의 접촉각을 이루기 위해 좀 더 위쪽으로 이동하게 된다(Fig. 1). 이때 입자의 질량 중심은 레이저 초점보다 좀 더 위쪽에 위치하게 되고(LF \neq COM), 이에 해당하는 입자의 밝기(brightness)는 물속에서 평형을 이룰 때(LF=COM)의 그것보다 밝다.

수용액 상에 일정량의 전해질(0.1 mM NaCl)을 첨가하게 되면, 입자가 계면으로 레이저 트랩에 의해서 강제이동 될 때, 자발적으로 흡착되는 현상이 발견된다. Fig. 2는 입자를 트랩하고 있는 레이저의 변위(displacement)가 위쪽 그리고 아래쪽으로 변하는 동안 입자의 밝기의 변화를 나타낸다. 구간 a-b는 물 속에 입자가 존재할 때, 입

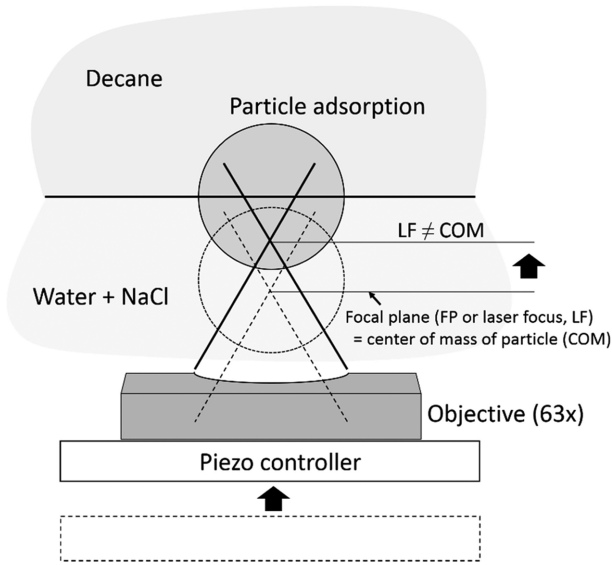


Fig. 1. Schematic of experimental setup. A particle trapped by the optical laser tweezers in the aqueous phase translates toward the decane-water interface via the piezo controller. The focal plane after the adsorption to the interface is not identical to the laser focus.

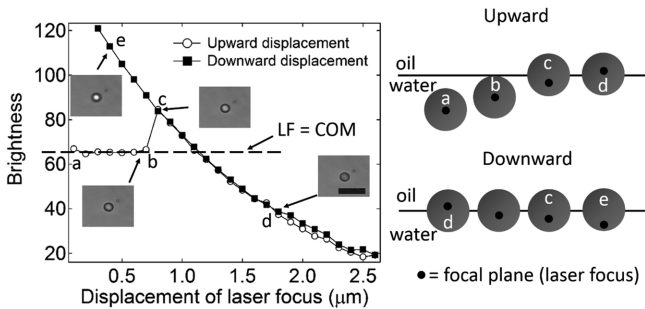


Fig. 2. Profile of the brightness change during displacing the z-position of the optical trap which holds a polystyrene particle. The schematic indicates the relative position between the particle and the laser trap focus (black dot) while the trap position is translated upward and downward. The scale bar is 10 μm.

자의 밝기는 변하지 않고 있는데, 이것은 레이저 초점과 입자의 질량 중심이 일치하고 있음을 의미한다(Fig. 2에서 점선). 입자가 기름-물 계면으로 흡착되는 순간 (구간 b-c), 밝기가 갑자기 증가한다. 앞서 언급한 바와 같이, 이 사실은 입자의 질량 중심이 레이저 초점보다 위에 있다는 것을 나타내고, 따라서, 입자의 계면으로의 흡착력이 레이저에 의한 트랩핑 힘보다 더 크다는 것을 반증한다. 이것에 대한 좀 더 자세한 설명은 다음 단락에서 다루도록 한다. 입자가 계면에 접촉하게 되면 강한 흡착에너지(공식 (1))에 의해 자발적으로 평형상태에 도달하게 되고, 이때 접촉각은 평형상태의 값($\theta_c=90^\circ$)을 가지게 된다(Fig. 2에서 경우-c). 레이저 초점이 계속 위쪽으로 이동함에 따라 입자의 밝기는 점점 감소하게 되고, 레이저 초점은 입자의 질량중심보다 위에 있게 된다(Fig. 2에서 경우-d). 후속적으로, 레이저 초점이 아래 방향으로 이동함에 따라 입자의 밝기는 증가하게 되고, 그 행로는 위쪽 방향으로 이동하는 경우와 동일하다(Fig. 2에서 원과 사각형 심볼). 여기서 중요한 점은, 입자가 계면에 흡착하고 난 후, 입자의 위치는 레이저 초점의 위치와 무관하게 동일하다는 점이다.

수용액에 전해질을 첨가하지 않은 경우는 입자가 계면으로 전이 되는 현상이 발생되지 않는다. 이것은 입자와 유체 계면 사이에 존재하는 정전기적 반발력(electrostatic disjoining pressure, 분리압력)이 존재하기 때문이라 여겨진다. 두 개의 동일한 표면전하($\hat{\psi} = \frac{e\psi}{k_B T}$)를 가진 평평한 면 사이의 분리 압력에 대한 무차원식(non-dimensional equation)은 다음과 같이 쓸 수 있다[26].

$$\hat{\Pi}_{el} = \frac{\Pi_{el}}{\gamma\kappa} = \frac{64n_0k_B T}{\gamma\kappa} \tanh^2\left(\frac{\hat{\psi}}{4}\right) e^{-\hat{h}} \quad (3)$$

이 식에서 γ 는 유체와 유체 사이의 표면 장력(surface tension), $\kappa = [(1000eN_A/2I)(\epsilon_w\epsilon_0k_B T)]^{-1/2}$ 는 역 드바이 가림 거리(inverse Debye screening length), $\hat{h} = \kappa h$ 는 입자 표면과 계면 사이의 거리(무차원), $n_0=1000N_A I$ 는 수용액상의 이온 수 밀도(number density of ions), N_A 는 아보가드로 수(Avogadro's number), I 는 수용액의 이온세기(ionic strength), e 는 기본 전하(elementary charge), 그리고 ϵ_w 와 ϵ_0 는 물과 진공상태의 유전상수이다. 이 식은, $\kappa a \gg 1$ 일 경우에, 데자긴 근사법(Derjaguin approximation)에 의해서 구형 입자와 평평한 계면 사이의 방정식으로 표현될 수 있다. 무차원식으로 쓰여진 분리압력에 해당하는 힘(정전기적 반발력, double layer interaction force)은 다음과 같다.

$$\hat{F}_{el} = \frac{\kappa F_{el}}{\gamma} = \frac{128\pi a n_0 k_B T}{\gamma} \tanh^2(\hat{\psi}) e^{-\hat{h}} \quad (4)$$

예를 들어, 순수한 기름-물의 계면에 대하여, $\gamma=50$ mN/m, $\kappa^{-1}\approx 200$ nm, $\hat{\psi} \approx -80$ mV이고, $h=300\sim 200$ nm일 때, 힘은 대략 $F_{el} \approx 150\sim 250$ pN이다. 0.1 mM의 전해질을 물속에 첨가할 때, $\kappa^{-1}\approx 30$ nm 이고, 이때 계산된 힘은 약 $F_{el} \approx 1\sim 6$ pN 정도로 감소한다. 이러한 감소는, 전해질에 포함되어 있는 반대쪽 전하가 입자의 표면과 유체 계면의 표면 전하를 가리기(screening) 때문에 발생한다. 레이저 빔에 의해 발생하는 최대 힘은 레이 옵틱스 근사법(ray optics approximation)에 의해서 계산될 수 있는데, 레이저 파워가 $P=150$ mW 일 때 대략 $F_{trap}^{max} \approx 70$ pN이다[24,25]. 이러한 레이저 빔에 의한 최대 힘은 전해질을 포함했을 경우의 정전기적 반발력보다는 크고 포함하지 않았을 경우보다는 작다. 따라서 전자의 경우 레이저 빔은 입자가 계면으로 전이시킬 수 있는 충분한 힘을 제공하지만, 후자의 경우는 그렇지 않다. 이러한 결과는, 수용액상의 전해질 농도가, 입자가 유체계면 흡착되는 조건을 결정짓는 중요한 요건임을 반증한다.

4. 결 론

본 연구에서는, 콜로이드 입자가 유체와 유체 사이의 계면으로 전이될 때 입자와 계면간의 정전기적 반발력의 영향에 대해 조사하였다. 수용액상에 전해질이 포함되어 있을 때, 표면 전하(surface charge)가 반대쪽 이온(counterions)에 의해 가려지기(screening) 때문에, 입자는 유체 계면에 자발적으로 전이된다. 이때 강한 흡착에너지 때문에 입자는 즉시 평형상태의 접촉각을 갖게 된다. 반대로 전해질을 포함하지 않을 경우에는, 광집계가 만들어 내는 최대 힘(maximum trapping force)이 입자의 유체사이의 반발력을 극복하지 못하고, 따라서 계면으로의 전이가 일어나지 않게 된다. 본 연구에서 얻어진 결과는, 고체 입자가 콜로이드 계면 활성제로 이용될 때, 발견될 수 있는 현상들을 근본적으로 이해하기 위해 활용될 수 있다는 점에서 그 중요성을 두고 있다. 앞으로의 연구는, 전해질의 양을 미세하게 조절

하거나 혹은 입자의 모양 및 표면성질을 변화시킴으로써, 입자가 계면으로 전이될 수 있는 여러 가지 임계조건에 대해 포괄적으로 조사할 것이다.

감 사

이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

References

- Binks, B. P., and Horozov, T. S., "Colloidal Particles at Liquid Interfaces," Cambridge University Press, New York(2006).
- Binks, B. P., "Particles as Surfactants-Similarities and Differences," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 21-41(2002).
- Pickering, S. U., "Emulsions", *J. Chem. Soc. Trans.*, **91**, 2001-2021(1907).
- Dinsmore, A. D., *et al.*, "Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles," *Science*, **298**, 1006-1009(2002).
- Binks, B. P. and Fletcher, P. D. I., "Particles Adsorbed at the Oil-Water Interface: A Theoretical Comparison between Spheres of Uniform Wettability and "Janus" Particles," *Langmuir*, **17**, 4708-4710(2001).
- Park, B. J. and Lee, D., "Equilibrium Orientation of Nonspherical Janus Particles at Fluid-Fluid Interfaces," *ACS Nano*, **6**, 782-790(2012).
- Park, B. J. and Lee, D., "Configuration of Nonspherical Amphiphilic Particles at a Fluid-Fluid Interface," *Soft Matter*, **8**, 7690-7698 (2012).
- Brugarolas, T., Park, B. J. and Lee, D., "Generation of Amphiphilic Janus Bubbles and Their Behavior at an Air-Water Interface," *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3924-3931(2011).
- Park, B. J., Brugarolas, T. and Lee, D., "Janus Particles at an Oil-Water Interface," *Soft Matter*, **7**, 6413-6417(2011).
- Park, B. J., *et al.*, "Geometrically and Chemically Anisotropic Particles At An Oil-water Interface," *Soft Matter*, **9**, 3383-3388 (2013).
- Park, B. J., *et al.*, "Double Hydrophilic Janus Cylinders at an Air-Water Interface," *Langmuir*, **29**, 1841-1849(2013).
- Aveyard, R., *et al.*, "Measurement of Long-Range Repulsive Forces between Charged Particles at an Oil-Water Interface," *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 246102-4(2002).
- Hurd, A. J., "The Electrostatic Interaction Between Interfacial Colloidal Particles," *J. Phys. A: Math. Gen.*, **45**, L1055-L1060 (1985).
- Park, B. J. and Furst, E. M., "Attractive Interactions Between Colloids at the Oil-Water Interface," *Soft Matter*, **7**, 7676-7682 (2011).
- Park, B. J. and Furst, E. M., "Micromechanics of Colloidal Aggregates at the Oil-Water Interface," *Soft Matter*, **7**, 7683-7688 (2011).
- Park, B. J., *et al.*, "Direct Measurements of the Effects of Salt and Surfactant on Interaction Forces between Colloidal Particles at Water-Oil Interfaces," *Langmuir*, **24**, 1686-1694(2008).
- Park, B. J., Vermant, J. and Furst, E. M., "Heterogeneity of the Electrostatic Repulsion between Colloids at the Oil-Water Interface," *Soft Matter*, **6**, 5327-5333(2010).
- Pieranski, P., "Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals," *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 569(1980).
- Marinova, K., *et al.*, "Charging of Oil-Water Interfaces due to Spontaneous Adsorption of Hydroxyl Ions," *Langmuir*, **12**, 2045-2051(1996).
- Masschaele, K., *et al.*, "Finite Ion-Size Effects Dominate the Interaction between Charged Colloidal Particles at an Oil-Water Interface," *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 048303(2010).
- Pantina, J. P. and Furst, E. M., "Directed Assembly and Rupture Mechanics of Colloidal Aggregates," *Langmuir*, **20**, 3940-3946 (2004).
- Lee, M. H. and Furst, E. M., "Response of a Colloidal Gel to a Microscopic Oscillatory Strain," *Phys. Rev. E*, **77**, 041408 (2008).
- Schneider, C. A., Rasband, W. S. and Eliceiri, K. W., "NIH Image to Image J: 25 years of Image Analysis," *Nat. Meth.*, **9**, 671-675(2012).
- Ashkin, A., "Forces of a Single-Beam Gradient Laser Trap on a Dielectric Sphere in the Ray Optics Regime," *Biophys. J.*, **61**, 569-582(1992).
- Park, B. J. and Furst, E. M., "Optical Trapping Forces for Colloids at the Oil Water Interface," *Langmuir*, **24**, 13383-13392 (2008).
- Paunov, V. N. and Binks, B. P., "Analytical Expression for the Electrostatic Disjoining Pressure Taking into Account the Excluded Volume of the Hydrated Ions between Charged Interfaces in Electrolyte," *Langmuir*, **15**, 2015-2021(1999).