

# 十二烷基磺酸钠在正丙醇/水混合溶液中 囊泡的形成及性能

吴燕茹<sup>1</sup>, 李安明<sup>2</sup>, 高美华<sup>2</sup>, 庄文昌<sup>1,2</sup>

(1. 伊犁师范大学化学化工学院, 伊宁 835000;

2. 徐州工程学院材料与化学工程学院, 徐州 221018)

**摘要** 通过动态光散射(DLS)、透射电子显微镜(TEM)、小角X射线散射(SAXS)及傅里叶变换红外光谱(FTIR)等技术,考察了十二烷基磺酸钠(SDS)在正丙醇(NPP)/水混合溶液中的自组装行为.结果表明,NPP的引入显著提升了SDS的溶解度,在50%(质量分数)NPP/水混合溶剂中SDS的溶解度达225.71 g/L,较纯水体系(2.42 g/L)提升93倍.研究发现,在SDS/NPP/H<sub>2</sub>O三元体系各向同性相中,除了典型的胶束结构外,还观察到了囊泡聚集体的形成.随着NPP含量的逐步增加,囊泡结构逐渐向胶束转变,当NPP含量大于50%时,体系中的聚集体主要以胶束形式存在.通过FTIR光谱分析证实,SDS与NPP分子间形成的氢键( $-S=O\cdots H-O-$ )、SDS分子间的“水桥”和“阳离子(Na<sup>+</sup>)桥”( $-SO_3\cdots Na^+\cdots -SO_3$ )发挥了重要作用,有效抑制了阴离子头基间的静电排斥,这对于SDS/NPP囊泡相的形成起着关键作用.此外,SAXS与原子力显微镜(AFM)证实囊泡双层膜中存在烷基链交叉构型,交叉度为28.57%,这种高度交叉的烷基链结构也是SDS/NPP囊泡形成和稳定的内在原因.SDS/NPP囊泡在长期储存、高温处理以及冻融循环等条件下均表现出良好的稳定性,同时对亲水性染料钙黄绿素具有一定的包覆能力.另外,囊泡膜对OH<sup>-</sup>具有一定的渗透性,其跨膜渗透过程符合一级动力学模型.

**关键词** 囊泡; 十二烷基磺酸钠; 正丙醇; 自组装

中图分类号 O647

文献标识码 A

doi: 10.7503/cjcu20250210

## Formation and Properties of Sodium Dodecyl Sulfonate Vesicles in *n*-Propanol/Water Mixed Solutions

WU Yanru<sup>1</sup>, LI Anming<sup>2</sup>, GAO Meihua<sup>2\*</sup>, ZHUANG Wenchang<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yili Normal University, Yining 835000, China;

2. School of Materials and Chemical Engineering, Xuzhou University of Technology,  
Xuzhou 221018, China)

**Abstract** The self-assembly behavior of sodium dodecyl sulfonate (SDS) in *n*-propanol (NPP)/water mixed solutions was studied using methods such as dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM), small-angle X-ray scattering (SAXS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Experimental results demonstrated that the introduction of NPP significantly enhanced the solubility of SDS. In the 50% (mass ratio) NPP/water mixed solvent, the solubility of SDS reached 225.71 g/L, representing a 93-fold increase compared to the pure water system (2.42 g/L). The study reveals that in the isotropic phase of the SDS/NPP/H<sub>2</sub>O ternary system, besides the typical micellar structure, vesicle aggregates are also observed. As the NPP content progressively increased, the

收稿日期: 2025-07-31. 网络首发日期: 2025-09-17.

联系人简介: 高美华, 女, 博士, 讲师, 主要从事表面活性剂分子有序聚集体构建与性能方面的研究. E-mail: mhgao@xzit.edu.cn

庄文昌, 男, 博士, 教授, 主要从事表面活性剂和离子液体的制备与应用方面的研究. E-mail: windchant@xzit.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22302165)和江苏省双创博士计划项目(批准号: JSSCBS20221588)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22302165) and the Jiangsu Provincial Double Innovation Doctoral Plan, China (No. JSSCBS20221588).

vesicular structures gradually transformed into micelles. When the NPP content exceeded 50% (mass ratio), the aggregates within the system primarily existed as micelles. FTIR spectral analysis confirmed the formation of hydrogen bonds between SDS and NPP molecules ( $\text{—S=O}\cdots\text{H—O—}$ ), the “water bridge” and “cation ( $\text{Na}^+$ ) bridge” ( $\text{—SO}_3^- \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{—SO}_3^-$ ) between SDS molecules played crucial roles. These interactions effectively mitigated the electrostatic repulsion between the anionic headgroups, which is pivotal for the formation of the SDS/NPP vesicular phase. Furthermore, SAXS and atomic force microscopy (AFM) confirmed the presence of an interdigitated structure of alkyl chains between two leaflets configuration within the vesicle bilayer membranes, with an interdigitated degree of 28.57%. This highly interdigitated structure of alkyl chains between two leaflets is also an intrinsic factor contributing to the formation and stability of the SDS/NPP vesicles. The SDS/NPP vesicles exhibit excellent stability under various conditions, including long-term storage, high-temperature treatment, and freeze-thaw cycles. Furthermore, they exhibit a notable capacity for encapsulating hydrophilic dyes such as calcein. Additionally, the vesicle membrane demonstrates, permeability towards  $\text{OH}^-$  ions, and the transmembrane permeation process conforms to a first-order kinetic model. This study could deepen the understanding of the aggregation behavior of single-chain amphiphiles and provide valuable insights for the practical application of single-chain amphiphilic molecule vesicles.

**Keywords** Vesicle; Sodium dodecyl sulfonate; *n*-Propanol; Self-assembly

表面活性剂分子通过自组装形成的囊泡因其独特的核壳结构,在药物输送控释<sup>[1,2]</sup>、纳米粒子合成<sup>[3]</sup>、微反应器<sup>[4]</sup>及生物膜模拟<sup>[5]</sup>等领域展现出重要的应用价值. 1965年Bangham等<sup>[6]</sup>首次发现将磷脂分子分散在水性溶液中可自发形成封闭的双层囊泡. 随后,科学家们研究了多种基于不同类型表面活性剂的囊泡体系,其中离子型表面活性剂因其高表面活性及可调控的胶束-囊泡相变行为备受关注. 然而,传统囊泡体系多依赖于双链磷脂或阴阳离子表面活性剂复配系统,单链离子型表面活性剂(如十二烷基磺酸钠, SDS)由于极性头基间强的静电斥力及其临界堆积参数( $P=v/a_0 \cdot l_c$ , 其中,  $v$ 为疏水链体积,  $a_0$ 为头基截面积,  $l_c$ 为链长)的限制( $P \leq 1/3$ ),在单一水相体系中通常仅能形成球状胶束而难以自发组装为囊泡<sup>[7]</sup>. 以SDS为例,其分子结构中单一的烷基链与磺酸根头基导致 $P$ 值远低于形成囊泡所需值( $1/2 < P < 1$ ),且其具有较高的Krafft点( $38\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[8]</sup>,在常温下溶解度很低,因此大部分相关实验操作须在高温下完成,在一定程度上限制了其基础研究和实际应用. 为了突破单链离子型表面活性剂的应用局限,早期研究多采用复配策略,如Kaler等<sup>[9]</sup>在阴/阳离子表面活性剂复配体系中得到了自发形成的、且稳定性比较高的囊泡. Zhai等<sup>[10]</sup>发现盐的引入可诱导阴离子/两性离子表面活性剂复配体系胶束向囊泡转变. 研究人员在许多复配体系中观察到了囊泡相. 然而,此类方法存在显著缺陷——复配体系分子间因存在强静电吸引作用,容易形成离子对复合物,导致体系出现沉淀. 另外,复配体系的稳定性受多种因素(如温度、pH值、电解质等)影响<sup>[11]</sup>. 因此,研究无需复配或化学修饰的单链表面活性剂囊泡体系,成为胶体与界面化学领域亟待解决的关键科学问题. 近年来,混合溶剂体系为调控表面活性剂自组装提供了创新思路.

短链醇作为共溶剂,可通过改变溶剂极性、介电常数及氢键网络动态平衡,协同调控表面活性剂的疏水-亲水相互作用,从而诱导聚集体的形成<sup>[12-16]</sup>. 如,黄建滨等<sup>[12,13]</sup>发现阴/阳离子表面活性剂沉淀体系中引入短链醇,不仅可以使沉淀物转变为囊泡结构,还可出现表面活性剂双水相的新现象,短链醇的引入可通过降低溶剂介电常数削弱静电排斥,诱导阳离子表面活性剂形成囊泡. Kamphan等<sup>[17]</sup>通过在聚合物囊泡中添加不同的短链醇可精确调节囊泡对热和化学刺激的颜色响应. Alvarado等<sup>[18]</sup>发现短链醇可调节磷脂囊泡的尺寸、膜厚度和柔韧性. 现有研究多聚焦于表面活性剂复配和磷脂体系,对单链阴离子表面活性剂在短链醇/水混合溶剂中的自组装行为,尤其是氢键作用与溶剂介电效应对囊泡形成的协同机制尚未明晰,且对囊泡稳定性、包覆性及跨膜渗透动力学的系统性研究仍显不足. 因此,本文以单链阴离子表面活性剂SDS为模型体系,以正丙醇(NPP)为共溶剂,探究了SDS在NPP/水混合溶液中的自组装行为,特别是其囊泡结构的形成及性能,探讨了NPP对SDS溶解性的影响,以期

加深对单链表面活性剂体系聚集行为的认识,为其聚集体的实际应用提供理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

十二烷基磺酸钠(SDS, 纯度 $\geq 99\%$ )、钙黄绿素(纯度 $\geq 98\%$ )、苾(纯度 $\geq 99\%$ )、核黄素(纯度 $\geq 98\%$ ), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 醋酸双氧铀(纯度 $99\%$ ), 上海吉至生化科技有限公司; 正丙醇(NPP, 纯度 $\geq 99.5\%$ ), 国药集团化学试剂有限公司; 尼罗红(纯度 $\geq 98\%$ ), 上海源叶生物科技有限公司; 6-十二酰基-*N,N*-二甲基-2-萘胺(Laurdan, 纯度 $\geq 97\%$ ), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 其它试剂均为分析纯; 实验用水均为超纯水(电阻率 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

FE-20型pH计, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; JEM-1011型透射电子显微镜, 日本电子株式会社; ZetasizerNanoZS90型动态光散射仪(DLS), 英国马尔文仪器有限公司; SAXSessMC2型小角X射线散射仪(SAXS, Cu  $K\alpha$  射线源,  $\lambda=0.154 \text{ nm}$ , Kratky 准直系统, 图像板IP检测器), 奥地利Anton Paar公司; Vector22型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 德国Bruker Optics仪器公司; F-2700型荧光分光光度计(PL), 日本日立公司; Nanoscope IIIa型多模式原子力显微镜(AFM), 美国Digital Instruments公司.

### 1.2 十二烷基磺酸钠/正丙醇/水溶液的制备

首先配制不同NPP含量的混合溶剂(10%~90%, 质量分数): 将NPP与超纯水按质量比精确混合, 磁力搅拌(25 °C)至均相. 随后, 按目标浓度(20~300 mmol/L)称取不同质量的SDS并加入NPP/水混合溶剂中, 采用涡旋振荡器充分混匀, 然后在25 °C生化培养箱中平衡3 d以确保达到平衡.

### 1.3 pH值的测定

采用pH计在(25.0 $\pm$ 0.5) °C下对SDS/NPP/H<sub>2</sub>O三元体系的pH值进行精确测定. 测试前, 样品至少平衡10 min. 每个样品平行测量3次, 取平均值浓度由低到高进行测定.

### 1.4 负染色透射电子显微镜观测

基于负染色技术原理, 采用透射电子显微镜在100 kV加速电压下对聚集体形貌进行负染色透射电子显微镜(NS-TEM)表征, 样品制备的具体操作流程如下: 取10  $\mu\text{L}$ 待测样品滴加至200目碳支持膜铜网表面, 静置2 min使样品充分吸附后, 再使用定量滤纸吸除过量的样品. 随即滴加5  $\mu\text{L}$  1.5% (质量分数)醋酸双氧铀乙醇溶液进行负染色处理, 30 s后再次用滤纸吸除过量染色剂, 确保染色均匀且无残留. 最后将铜网置于红外灯下干燥30 min, 然后将样品密封保存于干燥器中以用于电镜形貌观测.

### 1.5 冷冻蚀刻透射电子显微镜观测

将一滴样品溶液置于样品槽中, 用滤纸吸去多余样品后, 将样品槽迅速浸入液氮冷却的液体乙烷中(-170 °C), 随后在-170 °C和 $10^{-7} \text{ Pa}$ 条件下, 用冷冻蚀刻制样台(徕卡EMBAF06, 德国徕卡公司)对样品进行蚀刻与复型处理. 接着, 以45°角度将Pt/C喷涂至样品表面, 再以90°垂直电镀一层碳膜. 最后, 在透射电子显微镜下, 于100 kV加速电压下对样品进行冷冻蚀刻透射电子显微镜(FF-TEM)表征.

### 1.6 动态光散射测试

采用动态光散射仪对样品溶液进行DLS测试[He-Ne激光光源波长633 nm, 功率4 mW, 散射角173°, 测量时间300 s, 温度(25 $\pm$ 0.5) °C], 获得聚集体的粒径分布和平均流体动力学直径( $D_h$ ). 平行测量3次, 取平均值.

### 1.7 SAXS表征

采用SAXS进行纳米结构表征. 样品经真空冷冻干燥去除溶剂残留后, 置于恒温样品室进行散射测量, 每个样品累积采集时间设置为15 min, 以保障信噪比, 原始数据经SAXSquant软件进行空气背景扣除、入射光强度校正及脱溶剂化处理.

## 1.8 AFM表征

取一滴样品滴于新剥离的云母片表面,用氮气流缓慢吹散后自然干燥,采用AFM在轻敲模式下观察形貌,其高度分辨率为0.01 nm,所用硅微悬臂弹性系数为0.4 N/m.

## 1.9 FTIR测试

采用FTIR在室温条件下通过溴化钾压片法对样品进行分子结构表征.测试参数设定为分辨率 $1\text{ cm}^{-1}$ 、波长扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 、累加扫描32次.通过OPUS 7.5软件对原始光谱进行基线校正、平滑处理及大气背景( $\text{CO}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 吸收峰)自动扣除.在进行囊泡样品的测量前,需要对样品进行真空冷冻干燥处理,以提高实验数据的准确性和可靠性.

## 1.10 荧光光谱测定

在PL测试过程中所有涉及有机溶剂的操作均在通风橱中完成,并采取相应的个人防护措施,具体实验条件如下:

(1) 微极性测定:将苾探针溶解于无水甲醇配制 $1.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 母液,取适量母液加入样品溶液,使终浓度为 $1.0\text{ }\mu\text{mol/L}$ .随后,对样品进行20 min的超声波处理,之后将其置于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 生化培养箱中静置24 h平衡待测.设置激发波长为335 nm,发射波长范围为350~550 nm,扫描速度为300 nm/min,激发和发射狭缝宽度均为2.5 nm.

(2) 广义偏振(GP)值测定:将20  $\mu\text{L}$  1.00 mmol/L的6-十二酰基-*N,N*-二甲基-2-萘胺的甲醇溶液置于干燥的具塞玻璃试管中,在室温条件下以氮气吹扫至溶剂完全挥发.向试管中加入2.00 mL待测样品溶液,密封后置于超声波清洗器中,超声处理15 min使溶质充分溶解.设置激发波长为374 nm,发射波长扫描范围为394~600 nm,扫描速率为300 nm/min,激发和发射狭缝宽度均为10 nm.

(3) 亲水微区探测:将30  $\mu\text{L}$  钙黄绿素水溶液(20  $\mu\text{mol/L}$ )中加入2.97 mL样品溶液,超声10 min后磁力搅拌过夜,激发波长设为450 nm,发射波长范围为470~600 nm,扫描速度为300 nm/min,激发和发射狭缝均为5 nm.

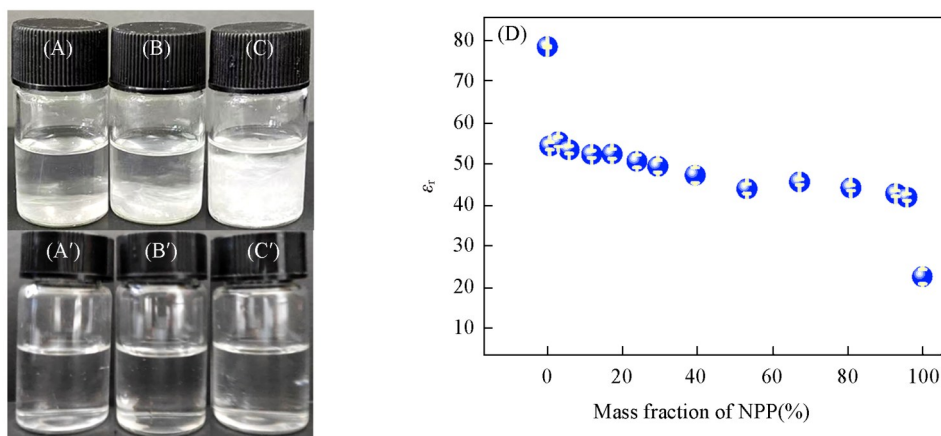
(4) 疏水微区探测:将10  $\mu\text{L}$  尼罗红的四氢呋喃溶液(2 mmol/L)置于干燥的具塞试管中,用氮气吹干,除去四氢呋喃溶剂.在试管中加入3.0 mL样品溶液,然后超声处理.激发波长设为530 nm,发射波长范围为550~750 nm,扫描速度为300 nm/min,激发和发射狭缝宽度均为5 nm.

(5) 跨膜渗透动力学研究:配制1.00 mmol/L核黄素水溶液( $\text{pH}=6.8$ ),将60  $\mu\text{L}$  该溶液加入2 mL SDS/NPP囊泡溶液(50 mmol/L,  $\text{pH}=6.8$ )超声处理30 min后磁力搅拌过夜,然后透析48 h[截留分子量(MWCO)3500 Da]去除游离核黄素,调节体系 $\text{pH}$ 至10.2(加入约5  $\mu\text{L}$  1 mol/L NaOH),激发波长设为374 nm,监测514 nm发射强度变化,扫描速度为12000 nm/min,激发和发射狭缝宽度均为5 nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 NPP对SDS溶解度的影响

阴离子表面活性剂在水中的溶解度通常受其Krafft点(临界溶解温度)限制,以SDS为例,其Krafft点约为 $38\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup>,导致室温( $25\text{ }^\circ\text{C}$ )下溶解度极低(约2.42 g/L),当浓度超过此值时,SDS/水混合物因析出沉淀而呈现肉眼可见的浑浊[图1(A)~(C)].根据文献[19]报道,短链醇可提高脂肪酸在溶液中的溶解性,能够有效抑制脂肪酸碳氢链的低温结晶化作用.为了提高SDS的溶解性,引入NPP作为共溶剂,构建SDS/NPP/ $\text{H}_2\text{O}$ 三元体系,发现正丙醇可显著提高SDS在水中的溶解度[图1(A')~(C')].当正丙醇/水混合溶剂中醇含量为20%和50%(质量分数)时,SDS的溶解度分别提升至181.08和225.71 g/L,较纯水体系(2.42 g/L)提高近93倍,且样品在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置48 h后仍保持澄清[图1(A')~(C')].图1(D)为NPP/水二元混合物的相对介电常数( $\epsilon_r$ )随NPP含量的变化.随着NPP含量增加,水/NPP二元混合物的 $\epsilon_r$ 从纯水的78.36显著降低至45左右(NPP含量50%,质量分数),溶剂极性的减弱有效削弱了SDS极性头基( $-\text{SO}_3^-$ )与水分子间的强静电相互作用<sup>[16]</sup>,进而缓解疏溶剂效应驱动分子聚集,从而提高了SDS在水中的溶解度.

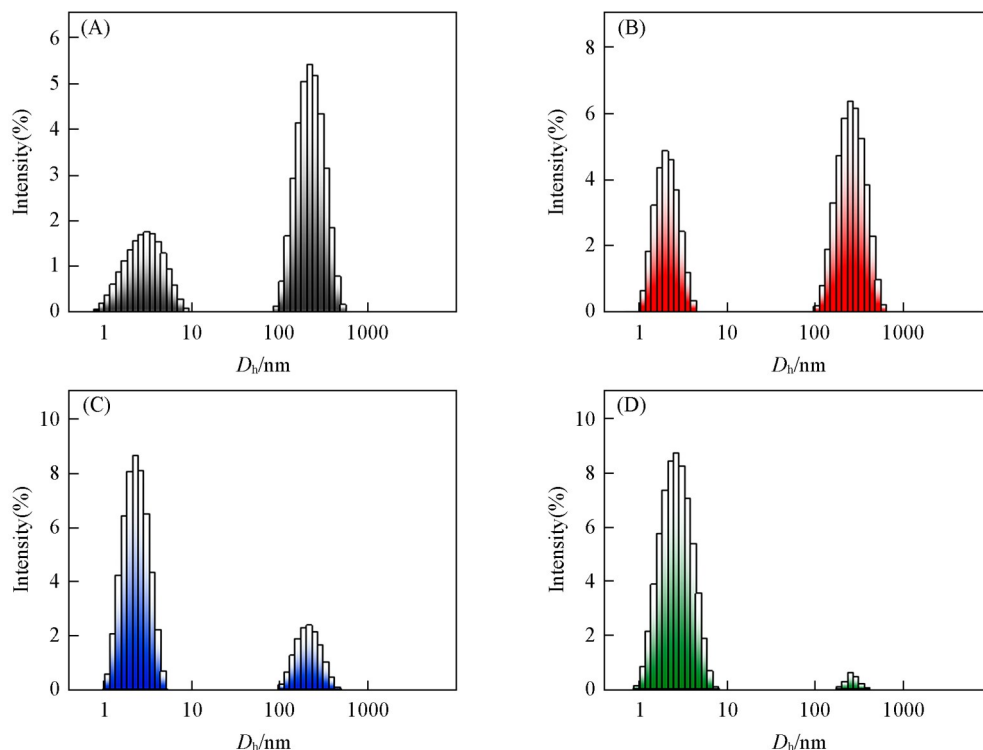


**Fig. 1** Photographs showing the appearance of SDS aqueous solutions without NPP(A—C) and SDS/NPP/H<sub>2</sub>O ternary systems(20%NPP, mass fraction)(A'—C') at 25 °C and relative dielectric constant( $\epsilon_r$ ) of the NPP/water binary mixture with the mass fraction of NPP at 25 °C(D)

(A, A')  $c_{\text{SDS}}=50$  mmol/L, (B, B')  $c_{\text{SDS}}=100$  mmol/L, (C, C')  $c_{\text{SDS}}=300$  mmol/L.

## 2.2 十二烷基磺酸钠/正丙醇/水囊泡的形成

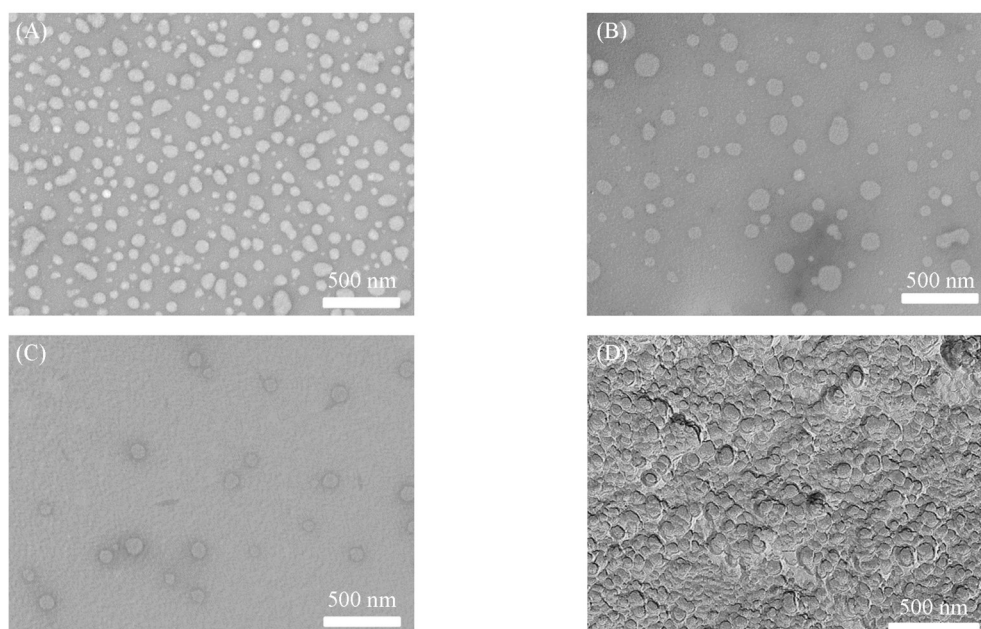
采用DLS和TEM对SDS/NPP/H<sub>2</sub>O三元体系各向同性相中的聚集体的微观结构进行多尺度表征. 以50 mmol/L SDS体系为例, 当NPP含量为80%(质量分数)时, 从DLS图[图2和图S1(A)~(C), 见本文支持信息]中可以看出, 体系中存在2个峰, 其中粒径较小的( $D_h \approx 3$  nm)为典型的胶束峰, 在 $D_h \approx 220$  nm处是较大聚集体的峰. 通过NS-TEM照片[图3(A)~(C)和图S1(D)~(F)]发现这些大聚集体的囊泡结构, 并且是多分散的, 尺寸范围为30~400 nm, 平均直径约为150 nm. 从FF-TEM照片[图3(D)]也可以看出, 大聚集体的球形囊泡结构, 直径在150 nm左右, 与NS-TEM结果一致. 值得注意的是, DLS测得的囊泡流体力学直径(220 nm)显著大于TEM统计平均尺寸(150 nm), 这归因于在DLS检测中囊泡的短暂



**Fig. 2** Size distribution of the SDS/NPP/H<sub>2</sub>O ternary system( $c_{\text{SDS}}=50$  mmol/L)

Mass fraction of NPP: (A) 10%, (B) 20%, (C) 50%, (D) 70%.

粘连效应及溶剂化层对流体半径的贡献。此外,从DLS图中还可以观察到醇含量变化对聚集体结构的显著影响。随着NPP含量的增加,DLS图中囊泡峰强度逐渐减弱而胶束峰强度相应增强。当NPP含量为50%(质量分数)时,DLS图中囊泡峰强度显著降低,在电镜图中可明显观察到囊泡数量减小。而当NPP含量达到70%(质量分数)时,囊泡峰与胶束峰的强度比降至0.06,表明体系几乎完全转变为胶束结构,同时通过NS-TEM也未观察到囊泡结构的存在(图S2,见本文支持信息)。由于胶束的尺寸过小,难以被TEM清晰分辨,因此在NS-TEM照片中未观察到任何聚集体的存在。

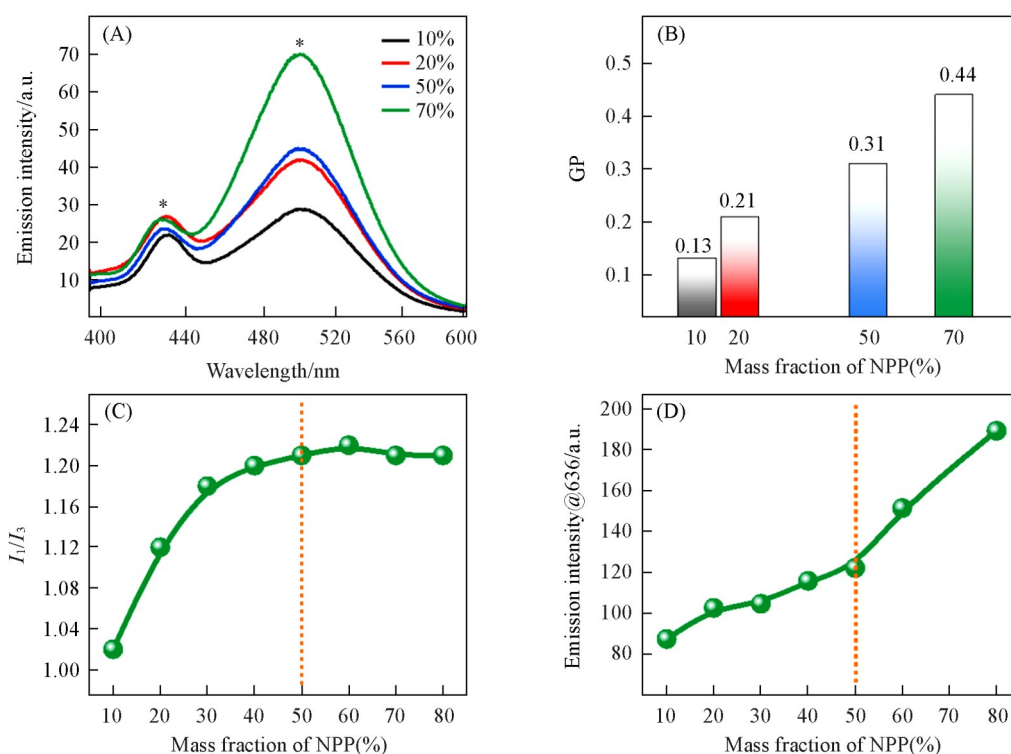


**Fig. 3** NS-TEM(A—C) and FF-TEM(D) images of the SDS/NPP/H<sub>2</sub>O ternary system( $c_{\text{SDS}}=50$  mmol/L)  
Mass fraction of NPP: (A) 10%, (B, D) 20%, (C) 50%.

为了进一步验证醇含量变化对囊泡-胶束转变的影响机制,以Laurdan作为荧光探针进行稳态荧光测量。Laurdan是一种含有萘衍生物荧光基团的C12脂肪酸类似物,其发射光谱对周围环境极性高度敏感<sup>[20]</sup>。该探针可用于监测聚集体结构的变化,其发射强度随聚集体结构的改变而变化,这种变化可通过无量纲的广义偏振(GP)参数表征:  $GP=(I_{500}-I_{430})/(I_{500}+I_{430})$  [其中,  $I_{430}$  和  $I_{500}$  分别表示430和500 nm处的发射强度(激发波长374 nm)]。研究发现,当聚集体表面曲率降低(如胶束向囊泡转变过程),染料分子的溶剂化状态会相应减弱,通常伴随GP值的下降<sup>[21-23]</sup>。图4(A)显示了SDS在不同含醇溶液中的荧光发射光谱,可观察到Laurdan发射强度的特征性变化。通过计算GP值发现[图4(B)],随着NPP含量从10%增加至70%,GP值呈现明显的上升趋势(从0.13升至0.44),这一变化趋势与DLS及TEM结果高度一致,进一步证实了醇含量增加会诱导囊泡向胶束结构转变的结论。

此外,还采用芘作为微环境极性探针对SDS/NPP聚集体的微环境极性变化进行了表征。芘的荧光发射光谱在350~550 nm波长范围内呈现精细的五重峰,其中第一(374 nm)和第三(385 nm)峰强度比值( $I_1/I_3$ )对微环境极性很敏感,芘分子的微环境极性越低,则 $I_1/I_3$ 值越小<sup>[24-26]</sup>。在SDS/NPP体系的荧光发射光谱图[图S3(A),见本文支持信息]中,可观察到芘发射强度的特征性变化。图4(C)为 $I_1/I_3$ 随醇含量的变化曲线,结果表明,随着NPP含量的增加, $I_1/I_3$ 值同样呈现显著上升趋势(从质量分数10%时的1.02上升至质量分数80%时的1.21),另外,当醇含量大于50%之后, $I_1/I_3$ 值变化不大,说明芘探针所处的微环境不再变化,即聚集体不发生变化,进一步证实了醇含量增加对囊泡结构的破坏作用及囊泡向胶束转变的过程,在高NPP浓度下SDS分子重新排列形成极性更强的胶束。

尼罗红是一种疏水性染料,能够包覆在聚集体的疏水区域,因此可以根据其荧光发射强度的变化来监测具有疏水微区的聚集体结构转化<sup>[27]</sup>。从尼罗红在SDS/NPP/H<sub>2</sub>O三元体系中的荧光发射光谱图



**Fig. 4** Laurdan(A, B), pyrene(C) and Nile red(D) in the SDS/NPP/H<sub>2</sub>O ternary system

(A) Fluorescence emission spectra (the asterisk denotes the emission intensity used for GP value calculation); (B) GP values; (C)  $I_1/I_3$  values of pyrene; (D) emission peak intensity at 636 nm of Nile Red.

[图S3(B)]可以看出,在波长636 nm左右出现1个强发射峰.随醇含量的增加体系的发射峰强度( $I_{em}$ )增大,图4(D)为发射峰强度随醇含量的变化,可看出, $I_{em}$ 随醇含量的增大而增大,说明被包覆的尼罗红较多,因而表明形成了具疏水微区的聚集体.在醇含量50%(质量分数)处出现了一个明显的拐点,表明发生了聚集体的转变.这一结果与上述多种表征手段得到的结论相互印证,进一步证实了醇含量增加聚集体发生了变化,当醇含量大于50%(质量分数)时,由胶束和囊泡共存体系变为胶束体系,发生了囊泡向胶束的转变.

综上所述,研究表明,SDS能在NPP/水混合溶液中自组装过程中形成囊泡结构.然而,随着体系中醇含量的增加,囊泡结构的稳定性逐渐降低,最终转变为胶束结构.

### 2.3 十二烷基磺酸钠/正丙醇/水囊泡结构的表征

为了进一步确定所形成的聚集体是囊泡结构,通过荧光技术证明了内水核的存在,选取钙黄绿素作为亲水性客体分子进行标记研究.图5(A)为钙黄绿素在囊泡溶液和NPP/水混合溶液中的荧光发射光谱,在SDS/NPP囊泡体系中520 nm处特征发射峰的强度明显比在NPP/水混合溶液中的低.这种荧光强度的降低现象符合典型的自猝灭效应特征,源于囊泡内水核的空间限制效应<sup>[24, 28]</sup>.在封闭的囊泡内水核环境中,高浓度的钙黄绿素分子相互靠近,分子间激发态能量转移导致荧光淬灭,从而使得荧光发射强度下降.此外,随着SDS浓度的增大,荧光强度降低得更明显,源于囊泡数量或内水核数量增多,包覆的钙黄绿素量更大所致.这一现象有力证明钙黄绿素被有效包覆于囊泡内水核中,也进一步证明了囊泡结构的存在.该特性与结构较为简单的单链脂肪酸囊泡类似<sup>[28]</sup>,表明SDS/NPP囊泡在亲水性物质载药、分离富集等领域具备潜在的应用价值.

为了探讨囊泡膜的厚度,对纯SDS和冷冻干燥的SDS/NPP囊泡样品进行了SAXS表征.如图5(B)所示,在冷冻干燥的SDS/NPP囊泡的SAXS谱图中出现了两组周期性衍射峰,散射矢量( $q$ )分别为 $q_1 \approx 1.68$ ,  $q_2 \approx 3.37$ 和 $q_3 \approx 5.10 \text{ nm}^{-1}$ ;  $q'_1 \approx 2.20$ ,  $q'_2 \approx 4.39$ 和 $q'_3 \approx 6.61 \text{ nm}^{-1}$ ,两组峰均属于1:2:3的典型层状结构<sup>[16, 29]</sup>,而在纯SDS试剂中衍射峰很弱,非常不明显,表明在纯SDS试剂中没有明显的双层结构.通

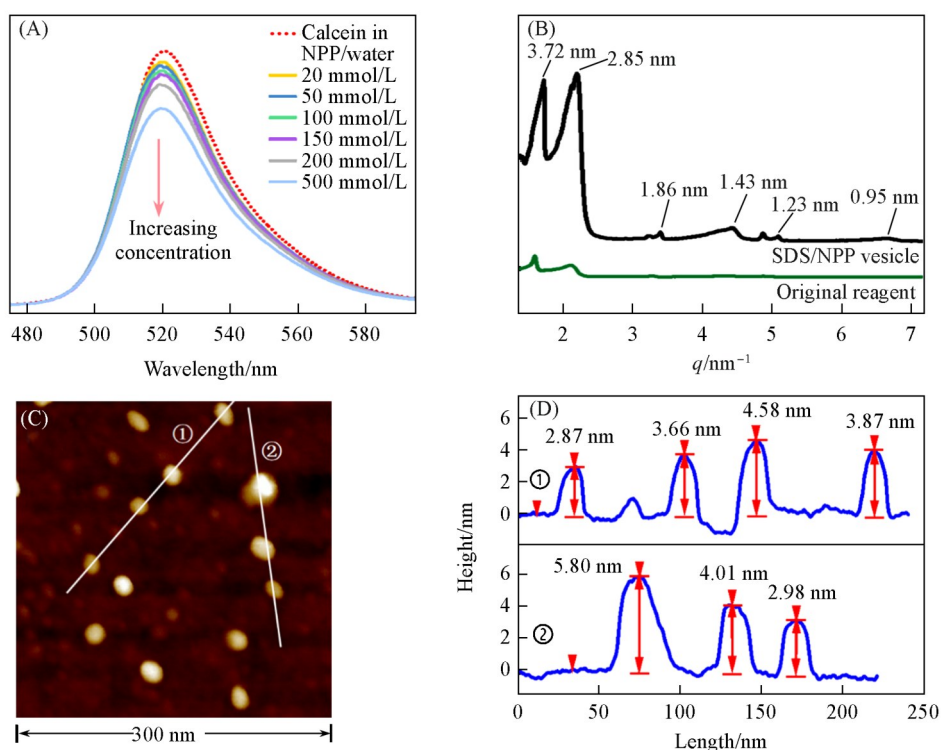


Fig. 5 Fluorescence emission spectra of Calcein encapsulated in 20%(mass fraction) NPP/water solution and SDS/NPP vesicles(20% NPP, mass fraction)(A), SAXS profiles of pure SDS and freeze-dried SDS/NPP vesicles(B) and AFM image(C) and section analyses(D) of SDS/NPP vesicles

过布拉格方程可计算得出双层膜的厚度分别为 3.72 和 2.85 nm, 已知 SDS 分子完全伸展长度约为 1.75 nm(图 S4, 见本文支持信息)。膜厚 3.72 nm 大于 2 个 SDS 分子的长度, 表明形成的双层膜中 SDS 分子的烷基链无交叉<sup>[29]</sup>。另一组双层膜厚度为 2.85 nm, 小于 2 个 SDS 分子的长度, 即双层膜中的烷基链可能为交叉结构, 这种交叉结构在 SDS/NPP 囊泡的形成和稳定中起到了关键作用<sup>[24, 29-31]</sup>。此外, 采用 AFM 对 SDS/NPP 囊泡样品进行表征, 如图 5(C), 也观察到大聚集体的形成。可以看到, 一些聚集体高度约为 3.66~4.58 nm, 而另一些高度值较小, 约为 2.87~2.98 nm[图 5(D)], 即对应着两种不同结构的双层膜, 与 SAXS 测试结果基本一致。另外, 有的高度达 5.80 nm 可能是沉积在云母表面塌陷的囊泡<sup>[26]</sup>。综上所述, SAXS 与 AFM 的结果均表明, 该体系中存在两种不同厚度的双层膜。这一现象可归因于单链双亲分子 SDS 在组装时具有较高的构象自由度, 其膜结构不如双链磷脂刚性, 易呈现多种分子堆积状态, 这一结构特征与文献[32]报道的核碱基@酮基辛酸钠囊泡的结构特性一致。

#### 2.4 十二烷基磺酸钠/正丙醇/水囊泡的形成机理

根据胶体化学中的堆积参数理论<sup>[7]</sup>, SDS 因其强水化头基( $-\text{SO}_3^-$ )的静电排斥作用难以自发形成囊泡结构, 在 SDS 体系中引入正丙醇, 不仅能提高 SDS 的溶解度, 还可自发形成囊泡结构。十二烷基磺酸钠是一种单价阴离子表面活性剂, 在水溶液中可以  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-$ (去质子化)和  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{H}$ (质子化)两种形式存在, 其在溶液中的存在形式主要取决于体系中溶液的 pH 值。当醇含量为 20%(质量分数)时, 体系 pH 值为 7.47~8.64(图 S5, 见本文支持信息), 十二烷基磺酸是强酸, 在弱碱性条件下主要以去质子化的  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-$ 形式存在于溶液中。

已有研究表明, 醇分子中的羟基容易与羧基、磷酸及磺酸中的氧形成氢键<sup>[17, 31]</sup>。因此, 在本研究体系中  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  与  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-$  之间可通过氢键相连, 如图 6(A)所示。需要指出的是, 图 6(A)仅为展示氢键作用的简化模型, 不表示严格的化学计量关系。实际上, NPP 与 SDS 的摩尔比在一个较宽的范围内呈现动态变化。以 50 mmol/L SDS 体系为例, 实验测得形成囊泡时 NPP 与 SDS 的摩尔比为 9.9~150.1。需要说明的是, 由于 NPP 与水完全互溶, 且本体系中同时存在胶束与囊泡两种聚集体, NPP 分子在体系

中的分布具有多相性：一部分 NPP 分子参与构成囊泡的双层结构，另一部分 NPP 则增溶于胶束的栅栏层中。这种分布特性使得精确确定囊泡中的分子比例变得较为复杂。同时，为了证明存在氢键，对冷冻干燥 SDS/NPP 囊泡样品的 FTIR 光谱进行测定，并与 SDS 和 NPP 试剂进行了比较，如图 6(B) 所示。在 2927 和 2853  $\text{cm}^{-1}$  处出现的峰为烷基的 C—H 伸缩振动峰，它们的位置在 SDS 试剂和 SDS/NPP 囊泡之间没有发生变化<sup>[33]</sup>。相较于纯 SDS 试剂，SDS/NPP 囊泡在 1716  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 1 个新的吸收峰，可能归因于氢键的形成<sup>[16,24,31]</sup>。此外，在 1186  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰应该是由 SDS 磺酸基(—SO<sub>3</sub>H)中 S=O 基团的伸缩拉伸，相对于 SDS 试剂，SDS/NPP 囊泡中该峰移至 1204  $\text{cm}^{-1}$ ，为 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH 与 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>3</sub> 之间可通过氢键相连提供了进一步的证据<sup>[24]</sup>。此外，两个相邻的 S=O 基团通过氢键作用形成“水桥”结构[图 6(A)]，有利于囊泡的形成和稳定存在。类似的结构已有文献报道，如可能存在于烟酸盐和酮羧酸盐体系中<sup>[26, 29]</sup>。另外，阴离子头基之间可形成“阳离子(Na<sup>+</sup>)桥”(—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>···Na<sup>+</sup>···—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)可有效减弱它们之间存在的较强的静电排斥，电荷屏蔽效应也是囊泡稳定的关键因素。

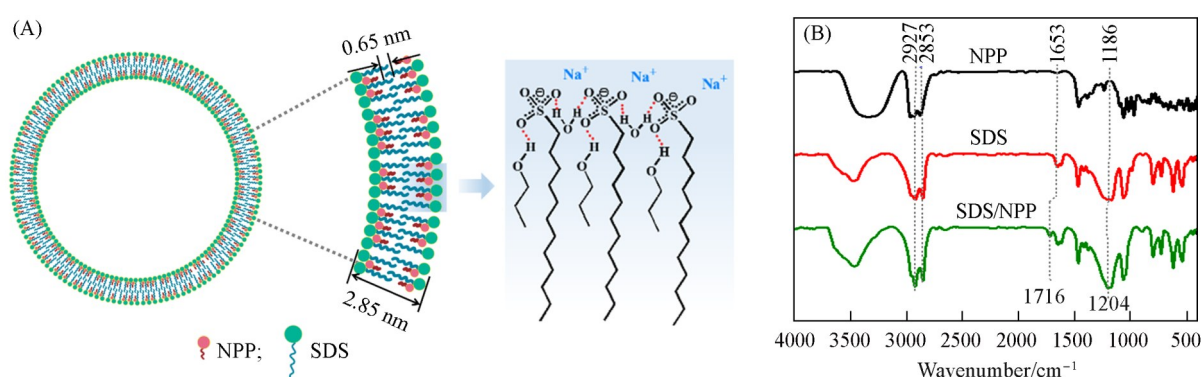


Fig. 6 Schematic illustration of SDS/NPP vesicle(A) and FTIR spectra of pure NPP, pure SDS and freeze-dried SDS/NPP vesicles(B)

除以上原因之外，SDS/NPP 囊泡的稳定存在和烷基链的相互交叉结构有密切关系。通过 SAXS 与 AFM 测得囊泡膜层中存在交叉构型(膜厚 2.85 nm)[图 5(B)和(C)]。根据双层膜厚度(约 2.85 nm)和单分子长度(约 1.75 nm)计算这种交叉构象的交叉度为 28.57%，与十二烷磷酸钠囊泡体系(约 25%)接近<sup>[31]</sup>。通过疏水作用 SDS 间疏水链的局部交叉可降低膜层曲率应力，并减少头基间距，从而增强囊泡膜的稳定性。极有可能这种烷基链的高度交叉结构是 SDS/NPP 囊泡形成和稳定的内在原因<sup>[24,29-31]</sup>。

因此，醇的加入一方面改善了溶剂性能，通过降低其介电常数和极性，削弱了 SDS 分子间的疏溶剂效应，从而提高 SDS 的溶解度<sup>[16,34]</sup>；另一方面，通过氢键和离子-偶极相互作用减弱了分子头基间的静电斥力，减小了其有效面积，并借助疏水相互作用以及烷基链之间的交叉作用调控疏水链的有效体积( $V$ )与长度( $l_c$ )，从而使  $P$  值提升至囊泡形成的范围内( $1/2 < P < 1$ )<sup>[7]</sup>。然而，当 NPP 含量超过 50%(质量分数)时，过量的 NPP 会嵌入囊泡的疏水层中，引发空间位阻效应并干扰氢键网络，导致囊泡数量显著减少，体系中以胶束为主。

总之，SDS/NPP 囊泡的形成归因于溶剂效应、氢键作用、烷基链交叉及电荷屏蔽的协同作用，使得 SDS 在无需复配或修饰的条件下突破单链双亲分子的自组装限制，形成稳定的囊泡结构。

## 2.5 囊泡的稳定性

为了系统评估 SDS/NPP 囊泡在极端环境下的应用潜力，通过长期储存、高温处理及冻融循环实验考察其结构稳定性。将囊泡溶液于室温(25 °C)储存 12 个月，未观察到溶液出现浑浊、沉淀等聚集现象，且 NS-TEM 照片显示囊泡形态完整且尺寸分布与初始状态一致[图 S6(A)，见本文支持信息]，表明其具有优异的长期储存稳定性。进一步通过高温加速实验验证热稳定性，将囊泡溶液在 40 和 80 °C 恒温处理 6 h 后，体系仍保持澄清透明，且 TEM 照片中未见囊泡破裂或融合[图 S6(B)和(C)]，此外，将囊泡溶液先在 -20 °C 的低温环境下冷冻 6 h，随后于 25 °C 的条件下解冻复融，以此模拟实际应用中可能遭遇的温度剧烈变化场景。NS-TEM 表征结果显示囊泡仍维持完整的双层结构[图 S6(D)]。上述结果表

明, SDS/NPP囊泡在极端环境下仍能维持结构完整性, 因此具备良好的储存稳定性, 热稳定性以及冻融稳定性.

## 2.6 跨膜渗透动力学

为了深入探究 SDS/NPP 囊泡膜对 OH<sup>-</sup> 的跨膜渗透动力学特性, 选取亲水性核黄素作为荧光探针, 借助动态荧光技术开展系统性研究. 核黄素 (pK<sub>a</sub>≈10.2) 在中性水溶液环境中呈质子化状态, 能够产生强烈荧光, 而处于碱性溶液时则发生去质子化不发荧光<sup>[26,29,35]</sup>. 为了确保后续渗透动力学实验中观测到的荧光信号能够真实反映 OH<sup>-</sup> 的跨膜传输过程, 考察了 SDS/NPP 囊泡在不同 pH 值条件下的稳定性. NS-TEM 结果(图 S7, 见本文支持信息)表明, SDS/NPP 囊泡在 pH=6~11 范围内仍然稳定存在. 这归因于十二烷基磺酸是强酸, 其 pK<sub>a</sub> 极低, 在该 pH 区间内始终以完全去质子化的形式稳定存在. 因此, 在后续跨膜渗透实验中所记录的核黄素荧光变化可排除囊泡自身解离所带来的干扰.

包覆核黄素的 SDS/NPP 囊泡体系在 pH=6.8 时, 514 nm 处的荧光发射强度 ( $I_{em}$ ) 为 853.8 a. u. ( $\lambda_{ex}$ =374 nm), 发射的荧光来源于吸附在膜表面和包覆在囊泡水核内的核黄素. 将核黄素-囊泡溶液 pH 从 6.8 调节至 10.2 后,  $I_{em}$  随时间 ( $t$ ) 的变化见图 7(A). 可以看出,  $I_{em}$  值迅速下降至 245.3 a. u., 降幅约为 71%, 这是由于吸附在囊泡外表面的核黄素迅速发生脱质子化反应. 随后,  $I_{em}$  随时间逐渐降低, 是因为囊泡水核内的核黄素逐渐脱质子化. 这表明 SDS/NPP 囊泡对 OH<sup>-</sup> 离子具有渗透性, 膜内外能够形成一定的 pH 梯度, 并且由于膜结构对渗透作用的阻隔, 这种 pH 梯度能维持一段时间.

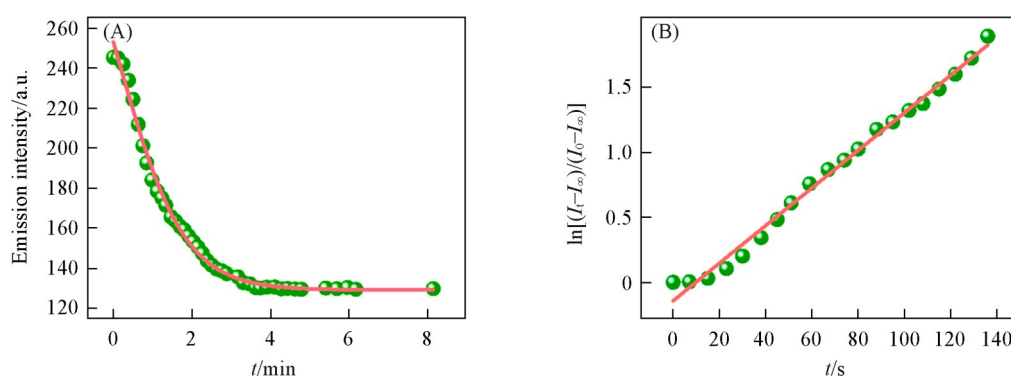


Fig. 7 Time-dependent change in emission intensity of riboflavin entrapped within SDS/NPP vesicle system(A) and fitting plot of first-order kinetic model for OH<sup>-</sup> permeation across SDS/NPP membranes(B)

OH<sup>-</sup> 渗透通过囊泡膜的一级动力学方程为

$$\ln\left(\frac{I_t - I_\infty}{I_0 - I_\infty}\right) = -k_1 t \quad (1)$$

式中:  $I_0$  为刚调节 pH 后 ( $t=0$ ) 的荧光发射强度;  $I_t$  为  $t$  时刻的荧光强度;  $I_\infty$  为  $t \rightarrow \infty$  (即达到渗透平衡) 时的荧光发射强度.

采用 OH<sup>-</sup> 跨膜渗透一级动力学方程对荧光强度衰减数据进行拟合[图 7(B)],  $\ln[(I_t - I_\infty)/(I_0 - I_\infty)]$  与  $t$  呈良好的线性关系, 拟合得到相关系数 ( $R^2$ ) 为 0.991, 表明 OH<sup>-</sup> 通过 SDS/NPP 囊泡膜的渗透过程复合一级动力学模型. 通过拟合直线斜率计算得出渗透速率常数  $k_1 = 1.45 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 与文献报道的一些脂肪酸及其衍生物类囊泡体系 ( $0.76 \times 10^{-2} \sim 3.98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[28, 29, 35]</sup> 相近, 高于一些双链表面活性剂囊泡体系 ( $3.4 \times 10^{-4} \sim 8.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[36]</sup>, 表明 SDS/NPP 囊泡膜具有良好的离子渗透性. 渗透半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 与  $k_1$  的关系式为

$$t_{1/2} = \ln(2/k_1) \quad (2)$$

由式(2)可以计算出 SDS/NPP 囊泡体系中 OH<sup>-</sup> 的  $t_{1/2}$  约为 0.79 min, 与一些脂肪酸及其衍生物类的囊泡体系的值 (0.29~2.24 min) 相近<sup>[28, 29, 35]</sup>. 并且根据囊泡的平均直径 (150 nm) 和膜厚度 (2.85 nm), 可

以推算出SDS/NPP囊泡的双层膜面积( $A_V$ )为 $6.80 \times 10^4 \text{ nm}^2$ , 其内水核体积( $V_V$ )为 $1.76 \times 10^6 \text{ nm}^3$ , 渗透系数( $P_{\text{perm}}$ )可由下式计算:

$$P_{\text{perm}} = \frac{k_1 V_V}{A_V} \quad (3)$$

计算得到渗透系数 $P_{\text{perm}} = 3.7 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$ , 与脂肪酸及其衍生物类囊泡体系( $0.15 \times 10^{-8} \sim 6.1 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$ )<sup>[28,29,35]</sup>相近, 表明SDS/NPP囊泡膜对 $\text{OH}^-$ 表现出较高的跨膜渗透速率, 为其在药物控释、环境响应性材料等领域的应用提供了重要的理论依据。

### 3 结 论

以单链阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)为模型体系, 探究了其在正丙醇(NPP)/水混合溶剂中的自组装行为, 特别是在囊泡结构形成及性能方面的表现。研究发现, NPP的引入显著提升了SDS在室温下的溶解度, 这归因于溶剂极性削弱了SDS的疏溶剂效应。在此基础上, 通过DLS, TEM, SAXS, AFM及PL等表征手段, 证实了SDS/NPP/ $\text{H}_2\text{O}$ 体系中囊泡的成功构筑。研究发现, SDS在低NPP含量(<50%)范围内时, 体系为胶束和囊泡共存体系, 随着NPP含量的增加(>50%), 囊泡稳定性逐渐降低, 最终转变为胶束结构。SDS/NPP囊泡的稳定存在源于SDS与NPP分子间形成的氢键( $-\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-$ )、SDS头基间的“水桥”和“ $\text{Na}^+$ 桥”有效削弱了静电排斥以及烷基链相互交叉(交叉度28.57%)的协同作用。而当NPP含量的大于50%时, 囊泡数量显著减少, 体系变为胶束为主, 过量的NPP会嵌入膜层疏水区, 引发空间位阻效应, 并竞争氢键网络促使囊泡向胶束转变。此外, SDS/NPP囊泡在长期储存、高温处理以及冻融循环等条件下均表现出良好的稳定性, 且具有一定的包覆能力。同时SDS/NPP囊泡膜对 $\text{OH}^-$ 离子具有良好的渗透性, 其渗透速率常数 $k_1 = 1.45 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 渗透半衰期 $t_{1/2} \approx 0.79 \text{ min}$ , 渗透系数 $P_{\text{perm}} = 3.7 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$ , 表明该囊泡膜具备快速的离子传输能力, 为其在药物控释、环境响应性材料等领域的应用提供了理论依据。本研究不仅突破了单链离子型表面活性剂难以自发形成囊泡的限制, 还加深了对单链双亲分子聚集行为的理解, 也为单链双亲分子的实际应用提供了有价值的信息。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250210>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Yan T., Li F., Qi S., Tian J., Tian R., Hou J., Luo Q., Dong Z., Xu J., Liu J., *Chem. Commun.*, **2020**, 56(1), 149—152
- [ 2 ] Zong W., Chai Y. H., Shao X. T., Li J., Zhang X. N., *Fine Chemicals*, **2022**, 39(11), 2290—2296, 2336(宗薇, 柴云鹤, 邵小桐, 李军, 张旭男. 精细化工, **2022**, 39(11), 2290—2296, 2336)
- [ 3 ] Van Herk A. M., *Biomacromolecules*, **2020**, 21(11), 4379—4387
- [ 4 ] Wang T., Fei J., Yu F., Xu X., Cui Y., Li J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(45), e202411981
- [ 5 ] Yan Y., Yang H., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(41), 2406210
- [ 6 ] Bangham A. D., Standish M. M., Watkins J. C., *J. Mol. Biol.*, **1965**, 13(1), 238—252
- [ 7 ] Lombardo D., Kiselev M. A., Magazù S., Calandra P., *Adv. Condens. Matter Phys.*, **2015**, 2015(1), 151683
- [ 8 ] Weil J. K., Smith F. D., Stirton A. J., Bistline R. G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1963**, 40(10), 538—541
- [ 9 ] Kaler E. W., Murthy A. K., Rodriguez B. E., Zasadzinski J. A., *Science*, **1989**, 245(4924), 1371—1374
- [ 10 ] Zhai L. M., Zhao M., Sun D. J., Hao J. C., Zhang L. J., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(12), 5627—5630
- [ 11 ] Horbaschek K., Hoffmann H., Hao J. C., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104(13), 2781—2784
- [ 12 ] Tang S. H., Huang J. B., Wang C. Z., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2002**, 18(12), 1071—1075(唐世华, 黄建滨, 王传忠. 物理化学学报, **2002**, 18(12), 1071—1075)
- [ 13 ] Tang S. H., Huang J. B., Dai L. R., Wang C.Z., Fu H.L., *Acta Chim. Sinica*, **2002**, 60(1), 1—3(唐世华, 黄建滨, 戴乐蓉, 王传忠, 付宏兰. 化学学报, **2002**, 60(1), 1—3)
- [ 14 ] Han F., Fu H. L., He X., Huang J. B., *Acta Chim. Sinica*, **2003**, 61(9), 1399—1404(韩峰, 付宏兰, 何潇, 黄建滨. 化学学报, **2003**, 61(9), 1399—1404)
- [ 15 ] Huang J. B., Han F., Wu T., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2003**, 19(8), 779—784(黄建滨, 韩峰, 吴涛. 物理化学学报, **2003**, 19(8), 779—784)



- [16] Gao M. H., Yao Z. Y., Du N., Deng Q. H., Liu L. J., Liu J. Q., Hou W. G., *ChemNanoMat*, **2021**, 7(5), 553—560
- [17] Kamphan A., Charoenthai N., Traiphol R., *Colloids Surf. A*, **2016**, 489, 103—112
- [18] Alvarado Galindo F., Venzmer J., Prévost S., Hoffmann I., Gradzielski M., *Colloids Surf. A*, **2024**, 702, 135014
- [19] Tirado D. F., Tenorio M. J., Cabañas A., Calvo L., *Chem. Eng. Sci.*, **2018**, 190, 14—20
- [20] Jiang D., Lin Y. C., Shin S., Choe Y., Cho N. J., *J. Phys. Chem. B*, **2025**, 129(24), 5976—5988
- [21] Du N., Song R. Y., Li H., Song S., Zhang R. J., Hou W. G., *Langmuir*, **2015**, 31(46), 12579—12586
- [22] Bruckner R. J., Mansy S. S., Ricardo A., Mahadevan L., Szostak J. W., *Biophys J.*, **2009**, 97(12), 3113—3122
- [23] Budin I., Debnath A., Szostak J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(51), 20812—20819
- [24] Gao M. H., Du N., Yao Z. Y., Li Y., Chen N., Hou W. G., *Soft Matter*, **2021**, 17(9), 2490—2499
- [25] Kalyanasundaram K., Thomas J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99(7), 2039—2044
- [26] Xu H. F., Du N., Song Y. W., Song S., Hou W. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, 509, 265—274
- [27] Mukherjee S., Raghuraman H., Chattopadhyay A., *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.*, **2007**, 1768(1), 59—66
- [28] Xu H., Du N., Song Y., Song S., Hou W., *Soft Matter*, **2017**, 13(19), 3514—3520
- [29] Roy A., Maiti M., Roy S., *J. Chem. Eng. Data*, **2015**, 60(8), 2209—2218
- [30] Zhang H. S., Yuan S. L., Sun J. C., Liu J. Q., Li H. P., Du N., Hou W. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 506, 227—235
- [31] Gao M., Du N., Yao Z., Li Y., Chen N., Hou W., *Soft Matter*, **2021**, 17(17), 4604—4614
- [32] Yao Z., Du N., Chen N., Liu J., Hou W., *J. Mol. Liq.*, **2022**, 360, 119516
- [33] Sheng Y., Zhou B., Zhao J., Tao N., Yu K., Tian Y., Wang Z., *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 272(2), 326—329
- [34] Harun A. R. G., Biswajit G., Ranjit B., *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115(29), 9040—9049
- [35] Roy A., Maiti M., Roy S., *Langmuir*, **2012**, 28(35), 12696—12703
- [36] Bhattacharya S., Haldar S., *Langmuir*, **1995**, 11(12), 4748—4757

(Ed.: F, K, S)