

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201303262

www.whxb.pku.edu.cn

胶体粒子表面有效电荷的实验测量

周宏伟¹ 米 利^{1,2} 刘丽霞¹ 徐升华^{1,*} 孙祉伟¹⁽¹中国科学院力学研究所微重力重点实验室, 北京 100190; ²山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014)

摘要: 胶体溶液中带电胶粒的有效电荷是计算粒子间相互作用势的一个重要参数. 在本文中用电导率-粒子数密度关系法和电导滴定法分别研究了七种粒径及表面带电情况均不相同的聚苯乙烯粒子, 结果显示两种测量方法得到的有效电荷数值具有较好的一致性, 误差在7%以内. 同时发现, 经验公式计算的有效电荷差不多是实验值的2倍, 表明文献中的经验公式对于本文所研究的胶体粒子体系不适用.

关键词: 胶体晶体; 有效电荷; 相互作用; 电导滴定
中图分类号: O648

Experimental Measurements of the Surface Effective Charge of Colloidal Particles

ZHOU Hong-Wei¹ MI Li^{1,2} LIU Li-Xia¹ XU Sheng-Hua^{1,*} SUN Zhi-Wei¹⁽¹Key Laboratory of Microgravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China; ²College of Chemistry, Chemical Engineering and Material Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, P. R. China)

Abstract: The effective surface charge of colloidal particles is an important parameter for calculating inter-particle interaction potentials. In this study, we investigated the effective charge of seven kinds of polystyrene particles having different diameters and surface charges. Two methods, conductivity-number density relationships and conductometric titration, were used to measure the effective charges. The results obtained from the two different methods show small variations of 7%. The effective charges were also calculated from empirical formulas and found to be twice as large as the experimental values, indicating these formulas cannot be universally applied to all colloidal dispersions.

Key Words: Colloidal crystal; Effective charge; Interaction; Conductometric titration

1 引言

亚微米级(submicro)或者纳米级(nano)的粒子均匀分散在分散介质(一般是水)中时形成胶体溶液. 胶体溶液中的胶粒由于对某些离子的特征吸附、表面所带基团的电离等原因, 往往带有一定的电荷, 胶粒表面所带的电荷对于胶体溶液的稳定性起着至关重要的作用. DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论对胶体的稳定性进行了定量的处理, 成功地解释了胶体的稳定性和外加电解质

对胶体稳定性的影响.^{1,2}此外, 悬浮在水溶液中的带电胶粒还可以在特定条件下形成带电胶体晶体,³成因主要是带电粒子周围双电层重叠而产生的静电排斥力, 这种条件下, 带电粒子间的相互作用势可以用 Yukawa 势^{4,5}或者是 Sogami 势^{6,7}来表示. 但是, 无论对于哪一种作用势, 粒子的有效电荷数 Z 都是一个非常重要的参数, 它直接决定了粒子间作用势的大小和范围, 进而决定了胶体晶体的结构和相变过程. 准确测量胶体粒子有效电荷并不是一件容易

Received: December 27, 2012; Revised: March 26, 2013; Published on Web: March 26, 2013.

*Corresponding author. Email: xush@imech.ac.cn; Tel: +86-10-82544099.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (11172302, 11032011).

国家自然科学基金(11172302, 11032011)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

的事情, 由于反离子的屏蔽作用, 在作用势中起实际作用的有效电荷数要远远小于胶粒表面所带基团的数目(分析电荷)⁸。

鉴于有效电荷在分析粒子间相互作用和胶体体系的相关行为规律方面的重要性, 长久以来, 如何准确确定带电粒子的表面有效电荷一直是一个颇受关注的研究内容。⁹⁻¹⁵ 研究人员采用了许多不同的方法对粒子的表面有效电荷进行了研究, 包括利用光学手段研究粒子的有效电荷与粒子半径的关系,⁹ 利用动态光散射测量电泳迁移率和电解质浓度的关系来推算出有效电荷,¹⁰ 利用扭转共振光谱通过测量胶体晶体的弹性模量来反推粒子的有效电荷(弹性有效电荷),¹¹ 以及利用电导率-数密度的关系法(迁移有效电荷)^{12,13} 和电导滴定法(滴定有效电荷)^{14,15} 研究带电粒子的有效电荷等等。

然而, 目前的一些测量方法获得的表面有效电荷的结果有很大差别, Wette 等¹¹ 曾专门撰文比较了电导率-粒子数密度关系法和弹性模量法对有效电荷测量的结果, 发现弹性有效电荷比迁移有效电荷小 40% 左右, 但是存在这种差别的原因目前尚不清楚。有效电荷测量方面的问题也给胶体晶体的计算机模拟带来了困难, Tata 和 Jena¹⁶ 就指出, 由于实验上难以非常精确地确定有效电荷, 因此只能把有效电荷作为自由参数, 在一个较宽的范围内考察粒子间作用势的变化对体系性质的影响, 才能和实验结果对比, 因而, 表面电荷的测量问题已使得人们无法利用计算机模拟来定量比较理论模型和实验结果。

此外, 由于分析电荷数往往与胶粒的有效电荷数有一定的联系, 因而也有研究人员建立了从分析电荷来计算得到有效电荷的经验公式。Yamanaka 等^{14,17} 用电导滴定法研究了 NaOH 溶液的加入对二氧化硅粒子表面有效电荷的影响, 发现一定量 NaOH 的加入会导致粒子表面硅醇电离度的增大, 进而使得二氧化硅的滴定有效电荷增加; 此外, 他们还研究了乳胶粒子分析电荷和有效电荷的关系。在对这两种体系研究的基础之上, 提出了一个由分析电荷计算有效电荷的经验公式。¹⁴ Gong 和 Nakashima¹⁵ 用电导滴定法研究了乳胶粒子的有效电荷, 也提出了一个经验公式来计算粒子的自由离子系数(自由离子与全部离子之比)和有效电荷数。这两种目前已经得到一定应用的经验公式, 都是基于电导滴定法, 然而, 这些经验公式是否对每种胶体都适用, 其

应用是否合理, 这些问题仍不清楚。

从目前的研究现状来看, 电导滴定法和电导率-粒子数密度关系法是测量粒子表面有效电荷最为常用的方法。¹²⁻¹⁵ 电导率-粒子数密度法认为溶液的电导率源于溶液中所有的导电组分且这些组分对电导率的贡献具有加和性, 通过考察溶液电导率和导电组分的浓度关系即可得到迁移有效电荷。电导滴定法则通过计算在滴定终点时加入碱液的量和溶液的电导率来推算胶粒的滴定有效电荷。但目前对于这两种方法得到的有效电荷之间的关系还缺少详细的研究, 因此, 这两种方法的深入比较, 对于确定它们是否可以测得准确的表面有效电荷非常必要, 并可以进一步判断目前常用的经验公式的适用性。

本文针对上述问题, 设计了新的测量系统, 分别用电导率-数密度关系法和电导滴定法测量了七种粒径大小和带电情况不同的聚苯乙烯(PS)粒子的有效电荷, 研究对比了迁移有效电荷和滴定有效电荷之间的关系, 并把实验结果和经验公式计算的结果进行了比较。本文的研究结果可以使人们更加清楚有效电荷不同测量方法和结果之间的关系, 为准确地获得有效电荷以及计算粒子间相互作用势提供了条件。

2 实验部分

2.1 实验装置

胶体溶液中的盐浓度(主要源于空气中二氧化碳的溶入)会影响到粒子有效电荷测量结果的准确性。为了避免这种影响, 我们设计了流动式的电导率测量装置, 如图 1 所示。储液池、离子交换树脂管(G501-X8(D), Bio-Rad Laboratories, USA)、电导率测量池(DDS-12A 数字电导率仪, 上海鹏顺科学仪

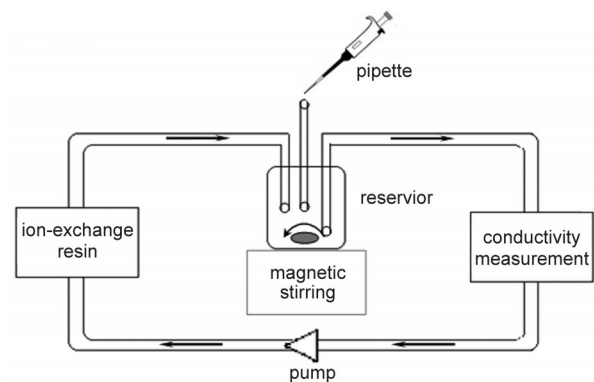


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Sketch of the experimental setup

器有限公司, 中国)、蠕动泵(BT01-YZ1515, 天津市协达伟业电子有限公司, 中国)用软管连接起来, 形成一个密封的循环装置, 蠕动泵驱动液体在装置中流动. 储液池放在恒温磁力搅拌器(RCT basic, IKA, Germany)上保持溶液恒温并混合均匀, 微量移液器用来加取PS乳液. 为了验证整套装置的去离子能力, 我们对纯水(UPRLC5DRO超纯水系统, 北京瑞蓝科工程技术有限公司, 中国)的电导率进行了在线测试. 由于空气中二氧化碳的影响, 纯水的初始电导率在 $1.5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右. 蠕动泵开启之后, 由于阴阳离子交换树脂的作用, 溶液的电导率迅速下降, 如图2所示. 大概8 min左右溶液的电导率不再下降, 稳定在 $0.2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右, 这基本上对应于纯水自身的电离. 因此, 该实验装置能够保证测量过程在完全去离子的情况下进行, 有效排除盐浓度对测量结果的影响.

2.2 实验材料和有效电荷测量过程

2.2.1 实验材料

实验中所用的PS粒子由成熟的乳液聚合法合成得到. 在合成过程中, 通过改变对苯乙烯磺酸钠的加入比例, 可以得到不同表面电荷的粒子.¹⁸⁻²¹ 粒子粒径的测量使用的是动态光散射仪(Brookhaven, BI-200SM, USA), 由于在无盐条件下动态光散射测得的流体力学半径比真实半径要大, 因此, 为了得到粒径的准确值, 测量时溶液中的盐浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,^{22,23} 30次测量结果的平均值列于表1中, a 为粒子的半径, 粒子粒径的偏差在动态光散射测量中可以用粒子的多分散度指数(PDI)来表示, $\text{PDI} < 0.05$ 表示粒子具有良好的单分散性.

2.2.2 迁移有效电荷的测量过程

电导率-粒子数密度法测量迁移有效电荷测量

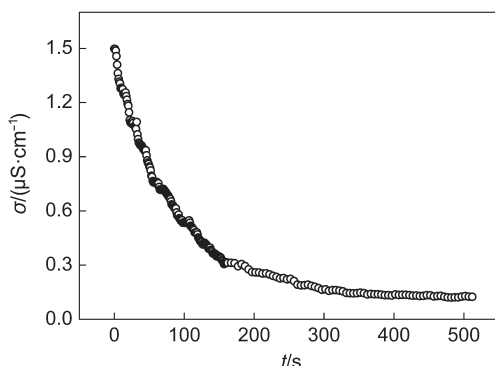


图2 水的电导率在去离子过程中的变化趋势

Fig.2 Changing tendency of the conductivity of water in the process of deionization

表1 电导率-数密度法测得的粒子迁移有效电荷
Table 1 Transported effective charge measured by conductivity-number density method

	$2a/\text{nm}$	PDI	$10^8 \mu_p / (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Z_e
PS0524	106	0.04	-5.0	561
PS1213	92	0.03	-5.5	600
PS0927	84	0.03	-6.2	575
PS0530	94	0.05	-4.6	781
PS0817	100	0.05	-5.3	980
PS1201	102	0.03	-5.1	969
PS0906	112	0.04	-4.4	970

a : radius, PDI: polydispersity index, μ_p : mobility of particle, Z_e : transported effective charge

时, 首先在图1的储液池中加入一定量的水, 然后开启蠕动泵使水在系统内循环流动去离子, 同时观测溶液电导率的变化. 当水溶液的电导率不再变化时, 用微量移液器(Eppendorf Research, Germany)移取一定量的PS乳液(根据乳液中PS含量的多少, 移取量为100-150 μL 不等)加入到储液池中. 新加入的PS乳液在蠕动泵和磁力搅拌下与水混合均匀并一同进入循环系统中去除离子, 去离子过程是依靠图1中的离子交换树脂完成的, 这与文献²⁴⁻²⁶中广泛使用的方法类似. 实验中的去离子树脂装在细管之中, 管的两端放有滤网用以过滤碎小树脂和可能形成的聚集体, 减少去离子树脂在去离子之外的其它影响. 体系混合均匀后, 关闭磁力搅拌和蠕动泵, 以避免对电导率测量产生影响. 然后利用电导率仪进行测量, 待读数稳定(约2-3 min)后记下溶液的电导率. 一个数密度下的电导率测量之后再下一个数密度下的测量, 移取加入多次PS乳液可获得溶液在不同数密度时的电导率, 通过考察电导率-粒子数密度的依赖关系即可得到迁移有效电荷, 相关分析和实验结果见3.1节.

2.2.3 滴定有效电荷的测量过程

电导滴定法测量滴定有效电荷时, 首先配制含PS粒子质量分数在1%-2%之间的胶体溶液, 然后用移液器加入20-40 μL 浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液, 混合均匀后记下稳定时(停止搅拌后约2-3 min)溶液的电导率, 每加入一次NaOH溶液后记录一次电导率. 溶液的电导率呈现先下降后上升的趋势, 达到稳定的上升阶段时即可停止加入NaOH溶液, 通过分析溶液电导率随加入NaOH量的关系曲线可得到滴定有效电荷, 相关分析和实验结果见3.2节.

为了更好地和迁移有效电荷的实验测量结

果进行比较, 本文中滴定有效电荷测量时使用的是电导率-数密度测量结束之后的胶体溶液(质量分数在1%-2%之间).

3 结果与讨论

3.1 迁移有效电荷的测量原理和结果分析

Hessinger 等¹²认为溶液中所有带电组分的运动迁移都对溶液电导率有贡献, 它们具有加和性. 据此, 其提出了一个电导模型来描述单一组分胶体溶液的导电情况:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_B = neZ_o^*(\mu_p + \mu_{H^+}) + \sigma_B \quad (1)$$

其中 σ 是溶液的电导率, σ_0 和 σ_B 分别是胶体粒子的电导率和背景电导率(主要源于水的电离和杂质离子). n 是粒子的数密度, e 是一个电子所带电量, μ_p 和 μ_{H^+} 分别是胶体粒子和 H^+ (主要源于PS胶体粒子表面的磺酸基在水中的电离)的迁移率, Z_o^* 即为胶体粒子表面所带有的有效电荷数. 公式(1)中的 μ_{H^+} 为常数($36.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), μ_p 可以用激光多普勒测速仪测得, 在极低浓度下 μ_p 随数密度增加而增大, 数密度较高时, μ_p 也为常数,¹² 实验测得 μ_p 的范围为 $4 \times 10^{-8} - 8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 显然, 溶液的电导率 σ 和粒子数密度 n 之间满足线性关系, 通过测量这两者之间的依赖关系, 就可以计算得到迁移有效电荷数 Z_o^* .

实验所得的胶体粒子PS0524的 $\sigma-n$ 关系如图3所示, 图中的点是实际测得的电导率, 虚线是线性拟合的结果, 可见胶体体系的电导率和粒子数密度二者具有良好的线性关系, 通过斜率计算得到的 Z_o^* 为561. 更多粒子的 $\sigma-n$ 关系如图4所示, 可见 $\sigma-n$ 在所有胶体体系中都保持很好的线性关系. 需要指出的是, 由于 μ_p 的不同, 图4中的斜率大小并不能代表每种粒子表面电荷数的多少. 本文研究了7种粒径

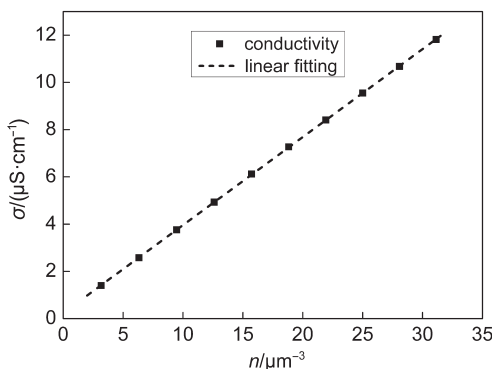


图3 PS0524的电导率-数密度关系

Fig.3 Relationship of conductivity-number density for PS0524

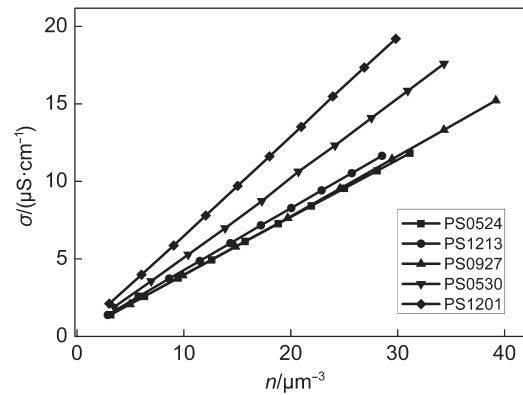


图4 更多带电粒子体系的电导率-数密度关系

Fig.4 Relationship of conductivity-number density for more charged particle systems

大小和带电情况不同的PS粒子的迁移有效电荷, 结果如表1所示.

3.2 滴定有效电荷的测量原理和结果分析

在进行电导滴定时, 溶液的初始电导率 σ_0 可以由下式来表示:¹⁵

$$\sigma_0 = \lambda_{H^+}[H^+]_f + \lambda_p[P^-] \quad (2)$$

其中 λ_{H^+} 和 λ_p 分别为氢离子和粒子的极限摩尔电导率, $[H^+]_f$ 和 $[P^-]$ 分别为自由氢离子的浓度和胶体粒子的浓度. 随着NaOH的加入, OH^- 和 H^+ 的中和反应使得溶液中 H^+ 浓度逐渐减小, 溶液电导率逐渐下降, 滴定终点时, 所有 H^+ 被完全消耗掉, 溶液电导率达到最小值. 然后随着NaOH的继续加入, OH^- 浓度增大, 溶液的电导率又开始上升. 在滴定终点时, 溶液中的 H^+ 完全被同号的 Na^+ 取代且 Na^+ 不会在PS粒子表面产生特异性吸附.^{27,28} 假设 Na^+ 在粒子表面的分布情况和 H^+ 相似, 那么滴定终点时溶液的电导率 σ_e 可以写为:

$$\sigma_e = \lambda_{Na^+}[Na^+]_f + \lambda_p[P^-] \quad (3)$$

式中 λ_{Na^+} 为 Na^+ 的极限摩尔电导率, $[Na^+]_f$ 为钠离子的浓度, 假设其和 $[H^+]_f$ 相等. 那么, 根据公式(2)和(3)就可以计算出 $[H^+]_f$:

$$[H^+]_f = (\sigma_0 - \sigma_e) / (\lambda_{H^+} - \lambda_{Na^+}) \quad (4)$$

从公式(4)中可以看出, 溶液电导率在电导滴定开始时和滴定终点时的差别, 主要是源于 H^+ 和 Na^+ 迁移率的差别. 粒子表面的磺酸基总数可以根据滴定终点时所消耗的NaOH体积 V_{NaOH} 和浓度 C_{NaOH} 计算出来:

$$[H^+]_0 = C_{NaOH} V_{NaOH} / V \quad (5)$$

式中 V 是滴定终点时溶液的总体积. 由公式(4)和(5)就可以计算出自由 H^+ 系数 f :

$$f=[\text{H}^+]_f/[\text{H}^+]_0 \quad (6)$$

粒子的滴定表面电荷密度 σ_a 可以由下式计算得到:

$$\sigma_a = \frac{10^4 C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} D}{6m\omega} \quad (7)$$

式中 D 是粒子的直径, m 、 ω 是滴定开始时胶体溶液的质量和其中所含粒子的质量分数. 滴定电荷数目 Z_a 与滴定电荷密度 σ_a 之间的关系为:

$$Z_a = \frac{\sigma_a \cdot \pi D^2}{e} \quad (8)$$

得到 σ_a 和 Z_a 后,分别乘以自由离子系数 f 就可以得到滴定有效电荷密度 σ_c 和滴定有效电荷数 Z_c .

本文用电导滴定方法测试了上述的7种PS粒子,结果列于表2之中.从表中可以看出,有效电荷数 Z_c 比分析电荷数 Z_a 小很多,说明溶液中的大部分 H^+ 被静电力束缚于粒子表面,起着很强的屏蔽作用,只有少部分 H^+ 存在于扩散层中,这部分 H^+ 所带电荷和粒子的有效电荷等值反号.自由 H^+ 和总共 H^+ 的比值称为自由离子系数 f ,本文中测得的 f 在0.039–0.078之间,比文献¹⁵中的值(0.3左右)小很多,但是和文献²⁹中的值比较接近,说明不同生产厂家、不同合成方法得到的PS粒子的自由离子系数存在比较大的差异.

3.3 结果比较分析

为了便于比较,我们把滴定有效电荷 Z_c 、迁移有效电荷 Z_{σ^*} 以及用两种经验公式计算的有效电荷列于表3中,其中经验公式I为: $f=10(Z_c/a)^{-0.8}$,¹⁵得到 f 之后乘以 Z_a 即得 Z_c ;经验公式II为: $\ln\sigma_c=0.49\ln\sigma_a-1.0$,¹⁴得到 σ_c 之后再计算出 Z_c ,方法和公式(8)类似.

从表中可以看出,对于本文中所用的7种PS粒子,无论是高带电的还是低带电的,每种粒子的滴定电荷数和迁移电荷数都很接近,误差在7%以内,同时迁移电荷数总要比滴定电荷数稍小一些.原因

表2 电导滴定法测得的粒子参数

Table 2 Parameters of the particles measured by conductometric titration method

	$\sigma_a/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	Z_a	f	$\sigma_c/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	Z_c
PS0524	4.12	9085	0.065	0.27	591
PS1213	5.37	8920	0.069	0.37	615
PS0927	5.69	7879	0.078	0.44	615
PS0530	6.16	10682	0.074	0.46	790
PS0817	8.73	17133	0.061	0.53	1045
PS1201	8.93	18233	0.055	0.49	1003
PS0906	10.4	25602	0.039	0.41	998

σ_a : analytical charge density, Z_a : analytical charge, f : fraction of free ion coefficient, σ_c : titrated effective charge density, Z_c : titrated effective charge number

表3 滴定有效电荷、迁移有效电荷、经验公式有效电荷之间的比较

Table 3 Comparisons among titrated, transported, and empirical effective charges

	Z_c	Z_{σ^*}	Relative error/%	$Z_{\text{empirical I}}$	$Z_{\text{empirical I}}/Z_c$	$Z_{\text{empirical II}}$
PS0524	591	561	-5.00	1483	2.5	1623
PS1213	615	600	-2.51	1319	2.1	1392
PS0927	615	575	-6.44	1196	1.9	-
PS0530	790	781	-1.20	1391	1.8	-
PS0817	1045	980	-6.23	1607	1.5	-
PS1201	1003	969	-3.37	1653	1.6	-
PS0906	998	970	-2.85	1906	1.9	-

Z_c : titrated effective charge number, Z_{σ^*} : transported effective charge, $Z_{\text{empirical I}}$, $Z_{\text{empirical II}}$: effective charge calculated from empirical formula I and II

可能是在测量迁移电荷时,随着体系中粒子数密度的增加,粒子间的相互作用逐渐增强,同时溶液的粘度也增大,导致带电粒子在电场中的运动减慢,对电导率的贡献偏小.另一方面,用两个经验公式计算的结果明显比实验结果大,经验公式I的计算值差不多是实验值的2倍;经验公式II的误差更大,并且经验公式II的适用范围有限,只适用于计算低电荷密度的粒子(滴定电荷密度在0.2–5.6 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 之间),而不能计算高电荷密度的粒子,这也是从PS0927开始的后面几种粒子的经验电荷数没有在表3中给出的原因.通过比较实验测量的有效电荷和经验公式计算的有效电荷,可以发现文献中提出的经验公式对于本文中所使用的胶体粒子体系不适用,原因可能是在PS合成制备中,由于乳液聚合和无皂乳液聚合、种子法两步聚合等合成技术上的差异,或者使用的共聚单体类型上的差异等等,导致PS粒子的成核特点、成核机理以及所得胶乳的性质各不相同,不同PS粒子对溶液中反离子的吸附能力也有差别.因此,在不同的带电粒子体系中,有效电荷和分析电荷之间的关系并不完全一致,自由离子扩散系数 f 也有比较大的差别.文献中的一些经验公式并不能涵盖所有带电粒子体系的规律,研究者们在使用这些公式时必须谨慎.

4 结论

分别用电导率–数密度关系法和电导滴定法测试了七种粒径大小和带电情况不同的PS粒子的有效表面电荷,发现测得的迁移有效电荷和滴定有效电荷结果基本一致,误差在7%以内.迁移有效电荷数比滴定有效电荷数稍小一些,可能是因为随着粒子相互作用的增强和体系粘度的增大,粒子运动减

慢所致. 鉴于文献中报道的迁移有效电荷和弹性有效电荷之间存在 40%左右的偏差, 因而可以判断, 迁移有效电荷或滴定有效电荷可以更为准确地表示粒子的表面有效电荷. 通过比较经验公式计算结果和实验结果发现, 经验公式有效电荷几乎是实际测得电荷的 2 倍, 说明这些经验公式并非对每一种胶体体系都适用, 原因可能是粒子合成技术不同导致的自由氢离子系数的差别所致, 为了获得胶粒有效电荷的准确值, 还需要辅以必要的实验测量. 本文的研究结果对于选取合适的测试方法以获得准确的有效电荷, 避免经验公式的不合理应用具有重要借鉴意义, 从而为准确计算和分析粒子间的相互作用势, 深入理解与粒子间相互作用密切相关的胶体体系的行为规律提供基础性条件.

References

- (1) Ise, N.; Sogami, I. S. *Structure Formation in Solution*; Shaanxi Science and Technology Press: Xi'an, 2007; pp 38–45; translated by Chen, S. R. [Ise, N.; Sogami, I. S. 高分子·胶体化学新论. 陈声荣, 译. 西安: 陕西科学技术出版社, 2007: 38–45.]
- (2) Hiemenz, P. C. *Principles of Colloidal and Surface Chemistry*; Peking University Press: Beijing, 1986; pp 504–515; translated by Zhou, Z. K., Ma, J. M. [Hiemenz, P. C. 胶体与表面化学原理. 周祖康, 马季铭, 译. 北京: 北京大学出版社, 1986: 504–515.]
- (3) Okubo, T. *Polym. J.* **2008**, *40*, 882. doi: 10.1295/polymj.PJ2007182
- (4) Auer, S.; Frenkel, D. *J. Phys.: Condes. Matter* **2002**, *14*, 7667. doi: 10.1088/0953-8984/14/33/308
- (5) Gu, L. Y.; Xu, S. H.; Sun, Z. W.; Wang, J. T. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350*, 409. doi: 10.1016/j.jcis.2010.07.009
- (6) Sogami, I.; Ise, N. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6320. doi: 10.1063/1.447541
- (7) Ise, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10279. doi: 10.1039/c000729c
- (8) Gislser, T.; Schulz, S. F.; Borkovec, M.; Sticher, H.; Schurtenberger, P.; Daguanno, B.; Klein, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9924. doi: 10.1063/1.467894
- (9) Strubbe, F.; Beunis, F.; Neyts, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 302. doi: 10.1016/j.jcis.2006.04.034
- (10) Tirado-Miranda, M.; Haro-Pérez, C.; Quesada-Pérez, M.; Callejas-Fernández, J.; Hidalgo-Álvarez, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 74. doi: 10.1016/S0021-9797(03)00324-2
- (11) Wette, P.; Schöpe, H. J.; Palberg, T. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10981. doi: 10.1063/1.1480010
- (12) Hessinger, D.; Evers, M.; Palberg, T. *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 5493. doi: 10.1103/PhysRevE.61.5493
- (13) Salh, R. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357* (3), 1044. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.042
- (14) Yamanaka, J.; Hayashi, Y.; Ise, N.; Yamaguchi, T. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 3028. doi: 10.1103/PhysRevE.55.3028
- (15) Gong, Y. K.; Nakashima, K.; Xu, R. *Langmuir* **2001**, *17*, 2889. doi: 10.1021/la001483n
- (16) Tata, B. V. R.; Jena, S. S. *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 562. doi: 10.1016/j.ssc.2006.06.005
- (17) Yamanaka, J.; Matsuoka, H.; Kitano, H.; Ise, N. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *134*, 92. doi: 10.1016/0021-9797(90)90255-M
- (18) Shouldice, G. T. D.; Vandezande, G. A.; Rudin, A. *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*, 179. doi: 10.1016/0014-3057(94)90157-0
- (19) Sun, Z. W.; Zeng, F.; Wang, Z. Y.; Xie, X. L.; Tong, Z. *J. Funct. Polym.* **2001**, *14*, 381. [孙再武, 曾 钊, 王朝阳, 谢小莉, 董 真. 功能高分子学报, **2001**, *14*, 381.]
- (20) Madaeni, S. S.; Ghanbarian, M. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 1356.
- (21) Kim, J. H.; Chainey, M.; Elaasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 171. doi: 10.1002/pola.1992.080300201
- (22) Du, X.; Xu, S. H.; Sun, Z. W.; Aa, Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2807. [杜 嫒, 徐升华, 孙祉伟, 阿 燕. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2807.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100941
- (23) Suzuki, D.; Horigome, K. *Langmuir* **2011**, *27*, 12368. doi: 10.1021/la203035e
- (24) Wette, P.; Schope, H. J.; Palberg, T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174902. doi: 10.1063/1.2075047
- (25) Evers, M.; Garbow, N.; Hessinger, D.; Palberg, T. *Phys. Rev. E* **1998**, *57*, 6774. doi: 10.1103/PhysRevE.57.6774
- (26) Xu, S.; Zhou, H.; Sun, Z.; Xie, J. *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 010401. doi: 10.1103/PhysRevE.82.010401
- (27) Oman, S. *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 943. doi: 10.1016/0013-4686(91)85298-L
- (28) Labib, M. E.; Robertson, A. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *77*, 151. doi: 10.1016/0021-9797(80)90426-9
- (29) Ito, K.; Ise, N.; Okubo, T. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5732. doi: 10.1063/1.448561