

3Y-TZP 悬浮体系二元、三元稳定性 工作区间

陈友强^{①*} 张新霓^② 陈沙鸥^② 戚 凭^②

(① 清华大学化学系 北京 100084; ② 青岛大学理工学院物理系, 青岛 266071)

摘要 用黏度法测定了不同固相含量(体积分数, ϕ)在分别改变分散剂用量(质量分数, C_w)时, 3Y-TZP 悬浮体系的黏度(η)变化规律; 用光散射法测量了不同 C_w 下稀悬浮体系中粒子的直径; 用扫描电子显微镜(SEM)摄取了悬浮体系沉积物的表面形貌. 由前述结果, 分析和讨论了粒子吸附层微观结构的变化和它们间相互作用对分散相粒子稳定性的影响, 给出了 3Y-TZP 悬浮体系稳定性的不同分散状态: 两种稳态及两种非稳态, 绘制了悬浮体系的 C_w - η , C_w - ϕ 和 ϕ - η 二元及 C_w - ϕ - η 三元稳定区间工作图. 根据 DLVO 理论, 计算、绘制了不同 ϕ 条件下, 3Y-TZP 悬浮体系的分散剂用量 C_w , 粒子间距 r , 粒子间作用势能 V_T 三元曲面势能图和 C_w - r 二元粒子运动稳定区间工作图. 由前述三元曲面势能图计算并模拟了悬浮体系的 C_w - ϕ - $V_{T,\max}$ (粒子间最高相互作用势垒)三元最高势能图和 C_w - ϕ 稳定区间工作图. 结果表明, 该理论工作图能较好地定性证明 3Y-TZP 悬浮体系中分散相粒子不同分散状态的存在, 及悬浮体系稳定性随各参数的变化规律.

关键词 3Y-TZP 悬浮体系 稳定性 DLVO 理论 粒子间作用势能

由于可以更有效地控制素坯的显微结构及杂质的含量, 减少坯体的缺陷, 成型各种复杂形状的陶瓷部件, 胶态成型技术被认为是一种较理想的成型方法, 其关键步骤之一就是制备稳定性、流变性好的高固相含量浓悬浮体^[1]. 并且, 随着选用较小粒径的陶瓷粉体作为制备原料(如 $d < 0.5 \mu\text{m}$ 或 $d \leq 100 \text{ nm}$), 高密度、细晶粒、高强度的烧结体可望在较低温度下获得. 但是, 粒径较小的陶瓷微粒, 其表面能大, 粒子团聚严重, 与此同时, 悬浮体系对影响稳定性的各因素也变得愈敏感. 若条件选择不当, 体系将因粒子团聚而絮凝, 导致成型生坯及烧结体密度

收稿日期: 2005-06-23; 接受日期: 2006-06-27

* E-mail: youqchen@yahoo.com.cn

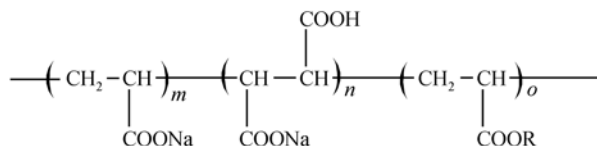
下降, 结构缺陷较多, 并最终影响陶瓷产品的使用可靠性. 所以, 研究并掌握制备条件对悬浮体系稳定性的综合作用是胶态成型成功的必要条件. 在悬浮体中, 粒子之间存在很强的范德华吸引力, 另一方面, 极性的固体粒子表面经电离或吸附带电离子, 发生晶格取代或离子溶解, 或经高分子电解质表面修饰, 使粒子相互接近后因双电层重叠或高分子的空间位阻而产生强的排斥力. 其两者作用产生的势垒大小决定了体系中粒子的分散与团聚, 因此, 研究分散相粒子稳定性的实质是研究粒子间相互作用势能的变化对粒子稳定性影响的大小. 由于粒子间作用势能受介质的离子强度、分散剂种类及用量、分散体系固相含量等多条件参数影响, 所以, 从理论上研究多项条件参数对粒子间作用势能的综合作用对稳定悬浮体系的制备同样具有重要的指导意义.

本文目的就在于以高分子聚电解质作为分散剂, 在一定 pH 值下, 从实验和理论两方面研究分散剂用量 C_w , 固相含量 ϕ , 悬浮体系黏度 η 和体系中溶液介质的离子强度 I 对 3Y-TZP 悬浮体系分散性、稳定性的影响. 根据 3Y-TZP 悬浮体系黏度随 C_w 的变化规律, 并通过粒径分析、扫描电子显微镜(SEM)的表征, 发现可将分散相粒子按其不同分散状态区分为两种稳态及两种非稳态, 并相应绘制了 3Y-TZP 悬浮体系的多组二元(C_w - η , C_w - ϕ , ϕ - η)及三元(C_w - ϕ - η)稳定区间工作图. 同时, 采用 DLVO 理论及实测分散相粒子的 ζ 电位值, 计算并讨论 C_w - ϕ - r 三元变量对粒子间作用势能的影响及 C_w - r 二元变量所给出的 V_T 对粒子运动区间的影响, 最后计算并模拟了 3Y-TZP 悬浮体系的 C_w - ϕ - $V_{T,\max}$ (粒子间最高相互作用势垒) 三元最高势能图和 C_w - ϕ 稳定区间工作图, 从理论上证实了实验所得稳定区间工作图的合理性.

1 实验部分

1.1 实验原料及浆料的制备

3Y-TZP 粉由九江泛美亚公司生产, BET 测定比表面积为 $8.26 \text{ m}^2/\text{g}$ (NOVA 1000e, Surface Area & Pore Size Analyzer, USA). 分散剂为本实验室合成的一种共聚物型分散剂, 结构式为



3Y-TZP 悬浮体系按实验要求的不同固相含量(体积分数, ϕ)配制, pH 值用 NaOH 调节. 实验前, 高固相含量悬浮体经玛瑙球(球直径为 5.00 mm), 转速为 42 r/min 条件下球磨 8 h 备用, 低固相含量悬浮体超声振荡 30 min 备用.

1.2 悬浮体系性能测试

用 Thermo Orion 420 型 pH 计(USA)测量实验用悬浮体的 pH 值. 将固相含量为 0.02% 的悬浮体超声振荡 30 min 后, 用 MALVERN Zeta-Sizer 3000HSA 分析仪(GBR)测量悬浮体系中粒子的 Zeta 电位(ζ)和颗粒的粒径. 用 Ubbelohde 黏度计测量悬浮体的相对黏度. 上述所测体系的温度均控制在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. 将不同分散剂用量(质量分数, C_w), pH 值为 9, 固相含量为 10% 的 3Y-TZP 悬浮体在玻璃片上沉积涂膜, 玻璃片尺寸为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$. 然后将样品在空气中自然晾干, 镀金后用 JOEL-840 型扫描电子显微镜(SEM, Japan)摄取沉积物表面形貌图像.

1.3 3Y-TZP 的吸附性能研究

将一定质量的分散剂加入到 3Y-TZP 粉料中, 配制成一定 pH 值, 固相含量为 10% 的悬浮体并球磨 24 h. 球磨后, 测量悬浮体系的 pH 值. 平衡后的悬浮体系经 5000 r/m 离心分离 60 min 后, 采用电位分析法对清液中所含共聚物浓度进行分析^[2]. 首先, 将一定量的分散剂样用蒸馏水稀释成 250 mL, 同时用浓 HNO_3 液调节其 pH = 2, 并通入 N_2 . 然后用一定浓度的标准 NaOH 溶液滴定此分散剂溶液, 经体积校正可获得如图 1(b)所示的分散剂溶液的电位滴定曲线及相应的一阶导数曲线, 由图 1(a)可知两峰间距与溶液中的分散剂用量为线形依赖关系. 所以, 利用图 1 可对悬浮体系的分离清液进行电位滴定从而确定清液中分散剂含量大

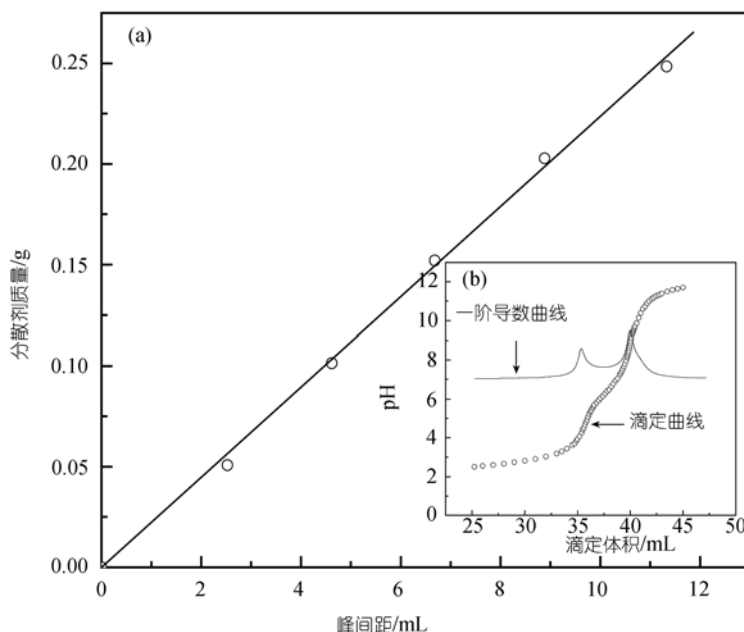


图 1 分散剂用量与一阶导数曲线两峰间距的线性关系曲线(a)和分散剂溶液的滴定曲线与其相应的一阶导数曲线(b)

小, 3Y-TZP 分散剂吸附量即可由加入悬浮体系的总分散剂用量与离心清液中分散剂含量之差获得.

1.4 分散剂电离性能的分析

将一定量的分散剂(约 0.2 g)溶解在 250 mL 蒸馏水中, 并用浓 HNO_3 液调节 $\text{pH} = 2$, 控制溶液的总体积为 250 mL, 然后通入 N_2 除去溶液中的 CO_2 . 以 0.1728 NaOH 标准溶液(已通入 N_2 处理)对分散剂溶液进行电位滴定. 最后采用同样的方法对未加入分散剂的空白溶液进行相同步骤的电位滴定. 上述滴定均对因滴定过程中产生的体积变化进行了相应的体积校正. 最后对空白滴定曲线进行非线性曲线拟合, 回归相关系数 $r^2 > 0.99$, 将样品滴定曲线与拟合后得到的空白滴定曲线相减即可得分散剂中可电离基团电离度 α 与 pH 的关系图(图 2). 由图 2 知, 当 $\text{pH} = 9$ 时, 分散剂已接近全部电离, 所以各体系的测试均控制在 $\text{pH} = 9$ 的条件下进行.

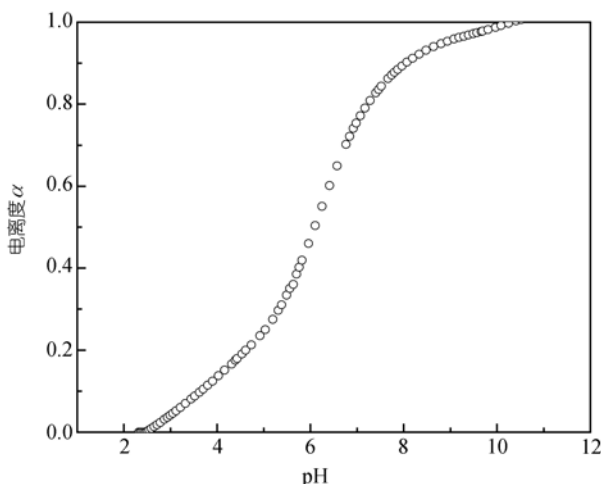


图 2 分散剂中酸性电离基团的电离度 α 与 pH 的关系曲线

2 结果与讨论

2.1 3Y-TZP 悬浮体系稳定性工作区间相关实验结果的分析

2.1.1 不同固相含量下 3Y-TZP 悬浮体系黏度与分散剂用量二元区内粒子稳定性的表征

陶瓷粉体在液相介质水中受到范德华力、库仑力、氢键、双电层排斥力及高分子空间位阻等多种力的相互作用, 其作用产生的最终势垒与分散相粒子的尺寸和数目、体系的黏度和密度分布相关, 并决定分散相体系的动力学稳定性. 黏度法作为一种常见的方法常被用来评价悬浮体系分散性的好坏^[3], 体系的分散稳

定性好, 其黏度值较低, 若体系中粒子团聚倾向大, 则其黏度值较高. 因此, 通过黏度测量可以比较悬浮体系中粒子分散的稳定性.

图 3 表示 $\text{pH} = 9$, 固相含量 φ 为 0.02% 3Y-TZP 悬浮体系中粒子 Zeta 电位 ζ 与分散剂用量 C_w 的关系, 右上插图为 3Y-TZP 粒子的分散剂等温吸附曲线. 由图中可知, 粒子对加入悬浮体系的分散剂不发生 100% 的吸附, 当 $C_w \leq 0.5\%$ 时, 粒子对约 80% 的加入体系的分散剂发生了吸附, 即加入的分散剂有 20% 未能发生吸附而溶解在水中, 其原因可能是高分子分散剂分子量具有多分散性, 它的低分子量组分因吸附能力弱, 而较易溶解于水中. 再之, 在碱性条件下, 电离后的分散剂分子与粒子表面带有相同的负电荷, 静电斥力减弱了分散剂分子的吸附能力. 由图 3 还可看出, 当 $C_w \leq 0.5\%$ 时, ζ 值随 C_w 增加而线性地增加. 当 $C_w \geq 0.5\%$ 时, 悬浮体系中粒子的 ζ 电位值基本一致, 约为 -55 mV . 与此同时, 粒子对分散剂的吸附量也始终保持为 0.4% (与 3Y-TZP 干粉的质量百分比) 左右, 说明 $C_w = 0.5\%$ 时, 3Y-TZP 粒子已达到饱和吸附, 其相应的饱和吸附量约为 0.4%, $C_w = 0.5\%$ 即为使悬浮体系发生饱和吸附的最佳分散剂用量.

图 4 表示 $\text{pH} = 9$, φ 分别为 10%, 20%, 30% 和 40% 时, 3Y-TZP 悬浮体系的 η 与

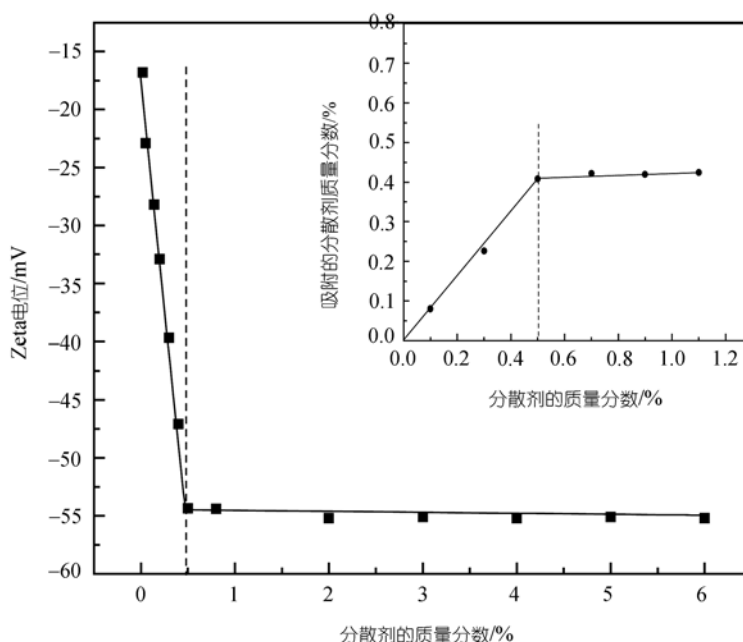


图 3 在 $\text{pH} = 9$ 时, 固相含量为 0.02% 的 3Y-TZP 悬浮体系中粒子的 Zeta 电位与分散剂质量分数的关系

右上图为 3Y-TZP 的分散剂等温吸附曲线

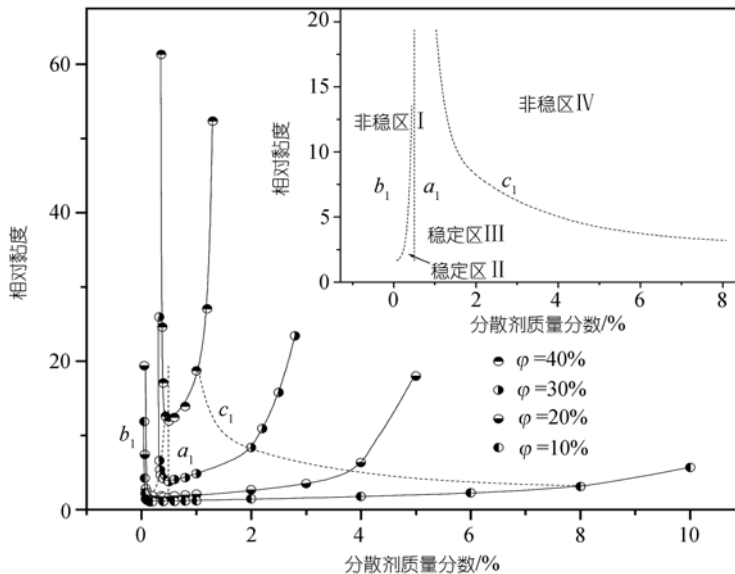
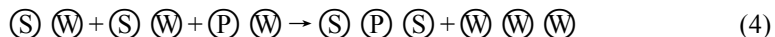
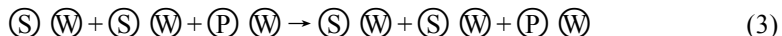


图 4 在 pH = 9 时, 不同固相含量 3Y-TZP 悬浮体系的黏度与分散剂质量分数的关系
右上插图为曲线 a_1 , b_1 和 c_1 在分散剂质量分数、黏度坐标系所区分的稳定区间图

C_w 的变化关系. 垂线 a_1 为 $\varphi=10\%\sim 40\%$ 四条曲线上黏度最低点的连线, 由于各黏度最低值均出现在 $C_w = 0.5\%$, 所以用垂线表示. 与图 3 相比, 显然黏度法与 Zeta 电位法所测最佳分散剂用量是一致的, 均为 $C_w = 0.5\%$. 由于此时, 粒子对分散剂进行了饱和和吸附, 所以垂线 a_1 被称之为临界饱和吸附线. b_1 为 $C_w < 0.5\%$ 时各曲线黏度突变点的连线, c_1 为 $C_w > 0.5\%$ 时各曲线黏度突变点的连线. 由图 4 可清晰地看出, b_1 , a_1 和 c_1 曲线把黏度与分散剂用量坐标系分成 4 个区间, 各区间所代表的悬浮体系的黏度值大小及变化趋势反映的正是粒子的分散与团聚特性. 图 4 中右上插图为曲线 b_1 , a_1 和 c_1 所分 4 区间的效果图. 对悬浮体系的非稳区 I、稳定区 II、稳定区 III 和非稳区 IV 四种区间中粒子的性质, 可用“拟化学反应法”^[4]简洁地表示:



其中, $\textcircled{\text{U}}$ 表示未饱和吸附的 3Y-TZP 粒子, $\textcircled{\text{S}}$ 表示饱和和吸附的 3Y-TZP 粒子, $\textcircled{\text{W}}$ 表示溶剂水, $\textcircled{\text{P}}$ 表示体系中过量的高分子分散剂.

反应式(1)反映的是非稳区 I 体系中粒子的反应, 其代表的是两个独立的粒子、溶剂单元相互作用的情况. 由于粒子分散剂吸附量少, ζ 值较低(如图 3 所示), 粒子间排斥势垒也较低. 因此, 粒子的布朗运动足以克服它们间的排斥势垒而充分靠近, 并产生强的范德华吸引力. 再则, 体系中分散剂用量不足, 使 3Y-TZP 粒子表面裸露点很多, 这样粒子充分接近更易使一个高分子链同时吸附两个或多个粒子, 上述两种效应使一对 $\textcircled{U}$ $\textcircled{W}$ 单元作用后产生一对双粒子及双溶剂单元, 此时悬浮体系发生絮凝, 粒子产生团聚, 分散体系处于非稳态.

反应式(2)反映的是稳定区 II 体系中粒子的反应. 此区间体系中的粒子虽未达到饱和和吸附, 表面存在裸露点, 但其 ζ 电位所产生的静电排斥势能及高分子的空间位阻仍可使粒子难以充分接近, 避免高分子桥联作用产生, 所以一对粒子溶剂单元作用后仍是两个独立的粒子溶剂单元. 由图 4 还可看出, 随着 φ 值增大, 稳定区 II 逐渐沿 a_1 线收窄. 其原因有二, (i) 由图 3 中右上插图知, 悬浮体系中始终含有未吸附的高分子分散剂, 在低 φ 值时, 它所产生的离子强度 I 很小, 其对粒子间相互作用势垒的影响及对粒子表面双电层的压缩效应也较小, 所以悬浮体系可在较宽的 C_w 范围内呈现出稳定性. 在较大 φ 值时, I 值较大, 它对粒子间相互作用势垒的降低作用及对粒子表面双电层压缩效应显著, 此时, 粒子需吸附更多分散剂分子, 减少其吸附层的缺陷并增加粒子表面的 ζ 电位, 从而以较大的粒子间排斥势垒阻止高分子桥联的产生, 所以 φ 值较大时, C_w 的稳定区间较窄. (ii) 根据 Woodcock 公式 [5]:

$$\frac{h}{d} = \left(\frac{1}{3\pi\varphi} + \frac{5}{6} \right)^{1/2} - 1, \quad (5)$$

其中, 悬浮体系第一近邻平均值 h 与粒径 d 的比值为 φ 的函数. 实验所用的 3Y-TZP 的颗粒的粒径 $d = 255 \text{ nm}$, 通过(5)式计算可得, $\varphi = 10\%, 20\%, 30\%, 40\%$ 时, 第一近邻距离平均值分别为: $h = 96.0, 42.8, 22.8, 12.3 \text{ nm}$. 可见, φ 值越大, 粒子间距接近愈快, 这样粒子间产生高分子桥联作用的概率就越大; 再者, 范德华引力与颗粒间距离的三次方成反比, 在较近粒子间距范围内, 其绝对值随粒子间距减小增加的速率要大于粒子间静电斥力绝对值随粒子间距减小增加的速率 [6~8], 所以, φ 值越大, 粒子间相互作用也就会越强, 这样因范德华引力而产生的粒子团聚的概率也就越大. 显然, 随着 φ 值的增大而不断增强的高分子桥联作用和范德华引力是使 C_w 稳定区间收窄的另一原因.

反应式(3)反映的是稳定区 III 中悬浮体系粒子的反应. 由图 3 得知, $C_w \geq 0.5\%$ 时, 粒子的 ζ 值 (-55 mV) 较大, 根据 DLVO 理论可知, 被溶剂水包围的 $\textcircled{S}$ 粒子相互接近后, 必须克服较高势垒才能团聚. 此外, 体系中游离的高分子分散剂的浓

度较低, 高分子链之间较难发生交联作用, 所以, 一对 $\textcircled{S}$ $\textcircled{W}$ 单元接近后必然分开, 结果仍是两个独立的粒子、溶剂对单元. 从图 4 中还可看出, 稳定区 III 与 II 一样, 同样表现出 C_w 的稳定区间随 φ 值增大而沿着 a_1 线不断收窄, 但在同一 φ 值下, 其 C_w 的稳定区间明显要大于稳定区 II 中的稳定区间, 且决定其特征的原因也并不相同. (i) 此区间中的粒子均处于饱和吸附状态, ζ 值 (-55 mV) 较大, 粒子间相互作用势垒较高, 且吸附层表面无结构缺陷, 此外, 过量的高分子分散剂可产生空位稳定效应^[9], 所以与稳定区 II 相比, 同一 φ 值下其 C_w 的稳定区间较宽. 但随着 φ 值的增大, 游离在体系中的分散剂浓度及所产生的 I 值也变大, 导致粒子表面双电层厚度及粒子间相互作用势垒减小, 所以, C_w 的稳定区间随 φ 值的增大而收窄. (ii) 当 φ 值较低时, 体系中含有较多的溶剂水, 所以, 只有 C_w 较大时, 游离在体系中的高分子才能发生交联作用. 与之相反, 当 φ 值较大时, 体系所含溶剂水较少, 因而, 当 C_w 较小时, 即可产生较高浓度的高分子溶液, 并发生高分子间的交联作用. (iii) 当体系的 φ 值较大时, φ 值越大, 粒子间距变得越小, 这样粒子间团聚的几率会因范德华引力急剧增大而迅速增加, 此种作用可使较高固相含量体系的稳定区间随着 φ 值的增大而收窄.

反应式(4)反映的是非稳区 IV 体系中粒子的反应, $\textcircled{P}$ $\textcircled{W}$ 表示水合的分散剂. 此时, 体系中分散剂用量过多, 使溶液中离子强度很大, 因粒子双电层对离子强度变化敏感, 其结果是使粒子的双电层厚度变得较薄, 粒子间排斥势垒较低, 再之, 较多过量的高分子之间可产生交联作用, 所以两对 $\textcircled{S}$ $\textcircled{W}$ 单元与 $\textcircled{P}$ $\textcircled{W}$ 单元充分接近后, 生成 $\textcircled{S}$ $\textcircled{P}$ $\textcircled{S}$ 团聚单元及 $\textcircled{W}$ $\textcircled{W}$ $\textcircled{W}$ 三溶剂单元. 此时, 体系的分散性如非稳区 I 中的一样受到破坏, 处于非稳态.

2.1.2 电子显微镜法、粒径法表征分散剂用量对悬浮体系稳定性的作用

根据图 4 的实验结果, 分别选取分散剂用量为 0.09%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.5%, 1% 和 10%, 固相含量均为 10% 的悬浮体系, 制备沉积物样品, 并摄取它们的扫描电子显微镜图片, 如图 5 所示. 可以看出, 当分散剂用量 C_w 为 0.09% 时(图 5(a)), 由于分散剂用量不足, 颗粒明显地团聚成串簇状态, 长度可达 $7\sim 8 \mu\text{m}$. 当 $C_w = 0.1\%$ 时(图 5(b)), 颗粒大小分布不均一, 串簇减轻. 与图 5(a)相比, 团聚程度已明显降低, 已呈现一定的分散状态. 当 $C_w = 0.2\%$ 时(图 5(c)), 沉积物表面平整、颗粒大小较均匀, 呈较好的分散状态. 当 $C_w = 0.3\%$, 0.5% , 1% 时(图 5(d)~(f)), 样品表面光滑平整、颗粒大小清晰且分布均一, 粒子处于较好的分散状态. 当 $C_w = 10\%$ 时(图 5(g)), 样品表面凹凸起伏, 粒子为较多高分子分散剂包围, 粒子呈不规则较大团聚体, 分散性极差.

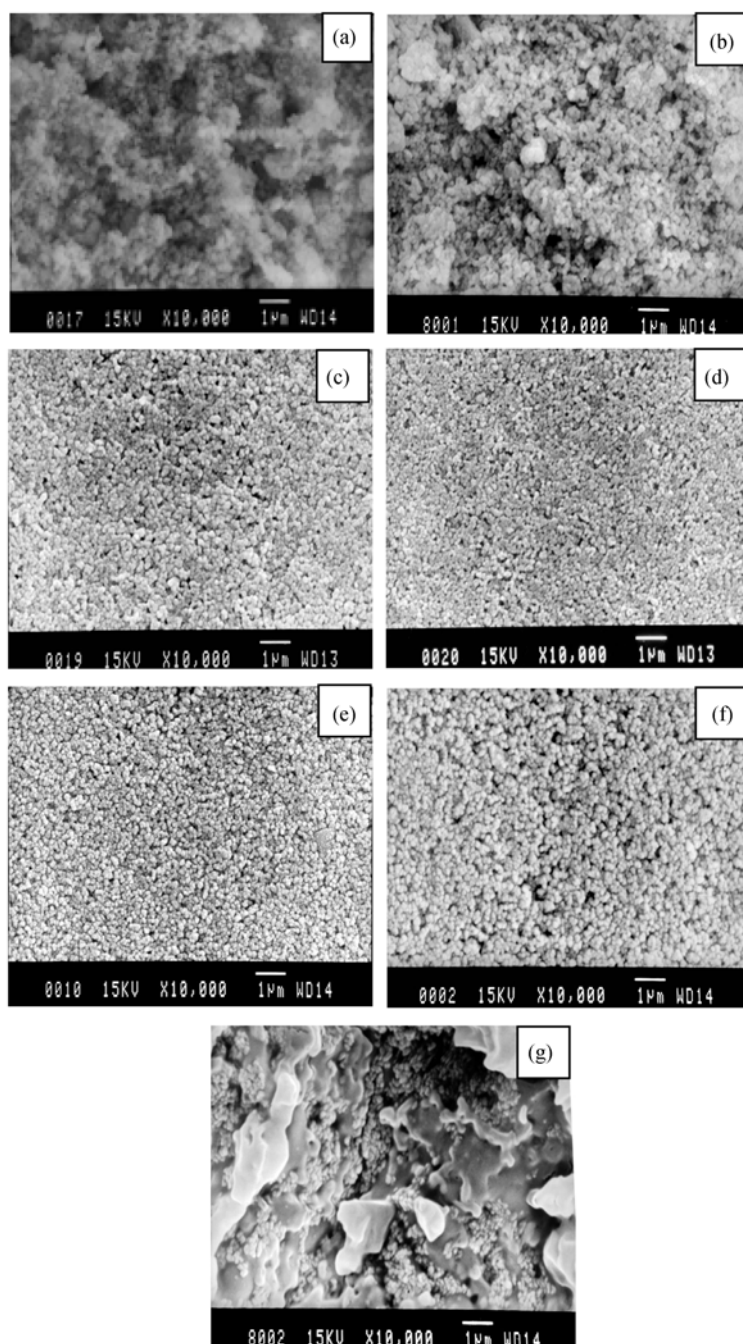


图 5 在 pH = 9 时, 不同分散剂质量分数条件下, 固相含量为 10% 的 3Y-TZP 悬浮体沉积物表面形貌的 SEM 照片

(a)~(g) 分散剂质量分数分别为 0.09%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.5%, 1%, 10%

以上结果清楚地表明, 第一, 当 C_w 在 0.1%~0.09% 内, 体系分散性会产生突变, 其突变的 C_w 范围恰与黏度法所得突变点吻合(图 4), 从而间接证明了黏度法判断突变点的有效性. 第二, 电子显微镜法和黏度法同样证明, 当 $C_w = 0.1\% \sim 1\%$ 较宽范围内, 体系分散性较好, 而 C_w 较大时, 体系发生团聚.

图 6 是 $\varphi = 0.002\%$ 的悬浮体系粒径与分散剂用量的关系曲线. 可以看出 $C_w = 0.5\%$ 时, 体系中粒子的粒径 $d = 255 \text{ nm}$, 为最小值, C_w 从 0.5% 减少到 0.1% 时, d 值只有轻微增长, 其对应的是图 4 中稳定区 II. $C_w = 0.1\%$ 时, 为粒径突变点, 小于其值时团聚体的粒径上升较快. $C_w > 0.5\%$ 时, 粒径随分散剂用量的增加变化极小, 可以认为在极稀悬浮体系中, 高分子的浓度很低, 其离子强度的影响及交联作用很弱, 所以, 粒子可在很宽的范围显示分散的稳定性, 实际上这也是图 4 中, 稳区 III 的范围随 φ 变小而变宽所显示的特点. 根据以上分析, 按粒子粒径的大小与其稳定性的关系, 可将图 6 区分为: 非稳区 I, II 和 III, 可以看出, 三区间 C_w 的宽窄实际上正反映了图 4 中, 随 φ 值减小, 各区间 C_w 范围的变化趋势.

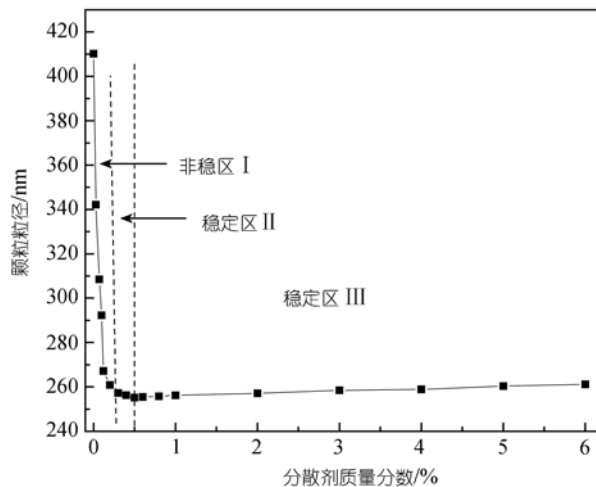


图 6 在 $\text{pH} = 9$ 时, 不同分散剂质量分数条件下 3Y-TZP 悬浮体系中粒子的平均粒径

通过上述分析可以看出电子显微镜法和粒径法所得到的粒子稳定性随 C_w 的变化规律与黏度法是一致的, 这也进一步证明了图 4 各区间划分的合理性.

2.1.3 C_w - φ - η 三元及 C_w - φ , φ - η 二元稳定区间工作图的绘制

将图 4 各曲线(包括 a_1, b_1, c_1)绘于 C_w - φ - η 三维坐标系中, 并根据模拟的曲面变化趋势, 采用数学插值法插入 $\varphi = 15\%, 25\%, 35\%$ 三条件下黏度随 C_w 的变化曲线, 即可得到图 7. 图 7 中 a_2, b_2 和 c_2 对应着图 4 中的 a_1, b_1 和 c_1 , 并把曲面分成与图 4 相对应的 4 个区间. 可以发现, 三维曲面中间的凹面(b_2, c_2 间区间)更直观显示了悬浮体系的稳定性. 将曲面上各曲线投影在 C_w - η 二元坐标系中就得到了前述的图 4.

由于通常 η 是由参数 C_w 和 pH 等所调节控制的变量, 所以 C_w - η 二元稳定区间工作图(图 4 右上插图)对制备稳定的悬浮体系具有间接的指导意义. 由于 C_w - φ 是实验操作中的易控参数, 所以, C_w - φ 二元稳定区间工作图对制备稳定的悬浮体系更具有明确的指导价值. 将曲面中 a_2 , b_2 和 c_2 投影于三维坐标系的 C_w - φ 平面, 即可得到 C_w - φ 二元稳定区间工作图(图 8), 这样如确定 φ 值, 通过图 8 就可方便找出获得稳定体系所需的 C_w 变化范围, 反之亦然, 这种功能对稳定悬浮体系的制备是有着非常重要的实际意义的.

将图 7 中 b_2 , a_2 和 c_2 , a_2 两组曲线分别投影于 φ - η 平面可分别得到 $C_w \leq 0.5\%$

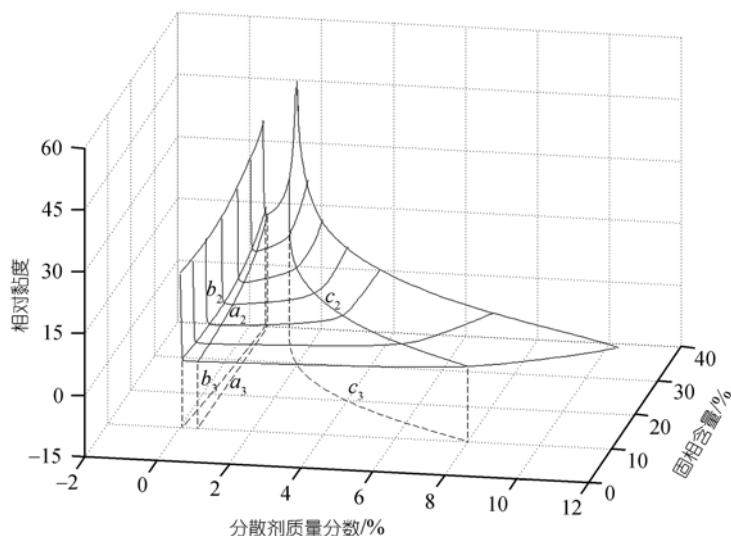


图 7 分散剂质量分数、固相含量、3Y-TZP 悬浮体系的黏度三元稳定区间工作图

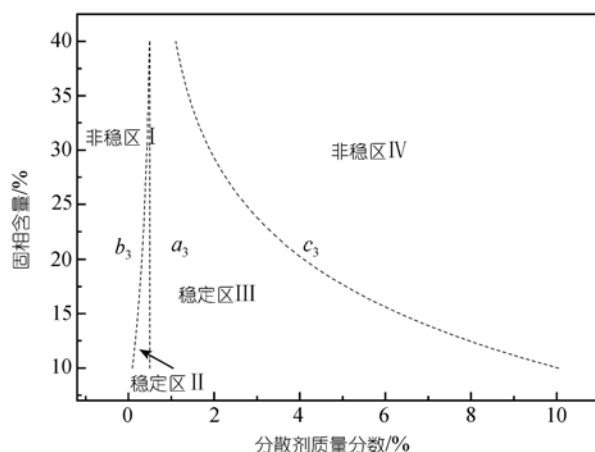


图 8 3Y-TZP 悬浮体系的分散剂的质量分数、固相含量二元稳定区间工作图

时和 $C_w \geq 0.5\%$ 时的两个(图 9) φ - η 二元稳定区间工作图. 比较图 9 得知: (i) 同一 η 值下, 稳定区 III 的 φ 稳定区间大于稳定区 II 的 φ 稳定区间. (ii) 同一 φ 值下, 稳定区间 III 的 η 稳定区间同样大于稳定区 II 的 η 稳定区间. 表明分散剂用量不足所产生的粒子表面裸点对粒子稳定性的影响要大于过量分散剂所产生的 I 的增加及高分子交联作用对粒子稳定性的作用.

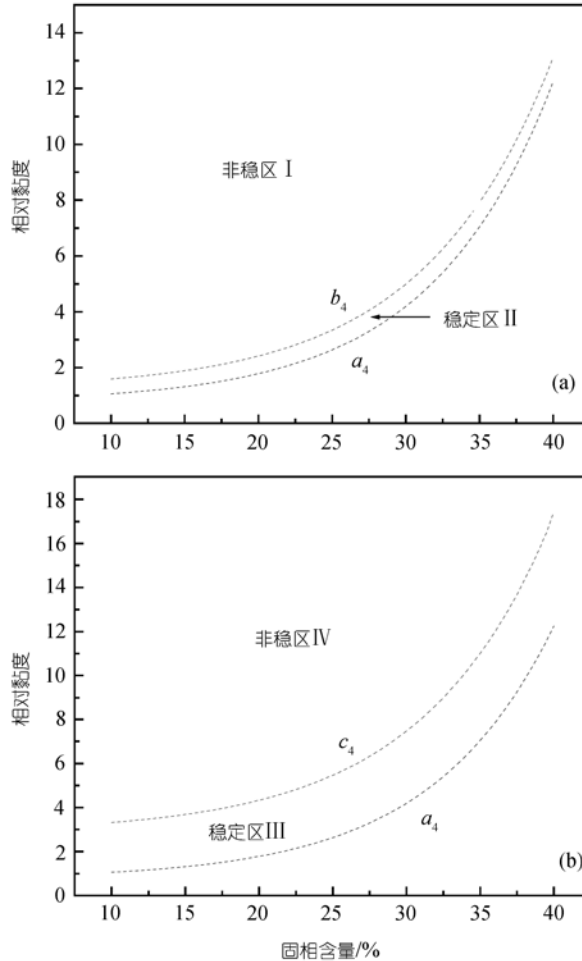


图 9 $C_w \leq 0.5\%$ (a)和 $C_w \geq 0.5\%$ (b)时, 3Y-TZP 悬浮体系的固相含量、黏度二元稳定区间工作图

2.2 3Y-TZP 悬浮体系的 DLVO 理论计算及分析

2.2.1 不同 φ 下, C_w - r (粒子中心间距)- V_T (粒子间作用势能)三元参数曲面的计算与模拟

根据静电排斥稳定(DLVO)理论, 两个胶粒间的相互作用势能 V_T 为吸引势能

V_A 与排斥势能 V_R 之和^[7]:

$$V_T = V_R + V_A. \quad (6)$$

吸引势能与范德华引力有关:

$$V_A = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right), \quad (7)$$

排斥势能可由粒子间静电斥力表示:

$$V_R = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\psi^2 \ln(1 + e^{-\kappa s_0}), \quad ka > 10 \text{ 时}, \quad (8)$$

$$V_R = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\psi^2 e^{-\kappa s_0}, \quad ka < 5 \text{ 时}, \quad (9)$$

其中, A 为 3Y-TZP 的有效 Hamaker 常数, a 为胶粒的半径, κ^{-1} 是 Debye-Hückel 长度, ψ 是胶粒的表面电位, 由于粒子的 ψ 与其 ζ 电位值较为接近, 所以在下述的公式计算中, 以 ζ 值代替 ψ 值使用.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0\epsilon_r kT}{e^2 \sum n_i Z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\epsilon_0\epsilon_r kT}{2e^2 I} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$I = \frac{1}{2} \sum n_i Z_i^2,$$

$$s_0 = r - 2a,$$

其中, ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和溶剂的相对介电常数, r 为粒子中心间距, s_0 为球粒表面最近距离, n_i 和 Z_i 分别为溶液中第 i 种离子的摩尔浓度及价数, I 为溶液的离子强度.

溶液本体相中的离子强度 I 可认为由三部分构成: (i) 未被吸附的分散剂所释放的 Na^+ (浓度表示为 C_1) 和分散剂分子链上所带负离子基团 RO^- (浓度表示为 C_2). (ii) 调节体系 pH 值时所引进的 Na^+ (浓度为 C_3). (iii) 体系中的 OH^- (浓度为 C_4) 和 H^+ (浓度为 C_5), 根据图 2 知, 当 pH = 9 时, 高分子分散剂可认为已全部电离, 所以溶液中分散剂所释放的 Na^+ 离子数等于它所含 $-\text{RONa}$ 基团数. 根据图 3 又知, $C_w \leq 0.5\%$ 时, 未吸附的分散剂量为 $C_w \times 20\%$, $C_w \geq 0.5\%$ 时, 未吸附的分散剂量为 $C_w - 0.4\%$. 此外, 已知分散剂中可电离基团完全被中和成 Na^+ 盐时,

$$\frac{\bar{M}_n}{\text{平均每个高分子链上所含RONa基团数}} = 92.07,$$

其中, $\bar{M}_n$ 为高分子分散剂的数均分子量.

对 1 m^3 单位体积的悬浮体系来说, 游离在水中的分散剂所含 Na^+ 摩尔数 n 为

$$n = \frac{1 \text{ m}^3 \text{ 单位体积悬浮体系中未吸附的分散剂重量}}{92.07},$$

对 1 m^3 单位体积的悬浮体系来说, 其液相体积可表示为

$$v = 1 - \varphi,$$

这样 C_1 可表示为

$$C_1 = \frac{6.05 \times 10^6}{92.07} \cdot \frac{\varphi}{1 - \varphi} \cdot C_w \times 20\%, \text{ 当 } C_w \leq 0.5\% \text{ 时}, \quad (10)$$

其中, 6.05 为 3Y-TZP 的密度, 单位为 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

$$C_1 = \frac{6.05 \times 10^6}{92.07} \cdot \frac{\varphi}{1 - \varphi} \cdot (C_w - 0.4\%), \text{ 当 } C_w \geq 0.5\% \text{ 时}, \quad (11)$$

因溶液介质的 $\text{pH} = 9$, 所以有

$$C_4 = [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad C_5 = [\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

由于体系本体相呈电中性, 所以有

$$C_1 + C_3 + C_5 = C_2 + C_4,$$

因 $C_1 = C_2, C_5 \leq C_4$, 所以 $C_3 \approx C_4 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

文献 [10,11] 报道, 反离子主要分布在带电固体表面周围, 同号离子被排斥而离开固体表面, 所以可认为质点周围离子氛主要由反离子构成, 即影响双电层性质的主要是反离子, 又由于高分子负离子的离子强度难以计算, 所以, 在计算下式 I 时忽略了 C_2 :

$$2I = \sum n_i Z_i^2 = C_1 + C_3 + C_4 + C_5 \approx C_1 + 2C_4. \quad (12)$$

当 $C_w \leq 0.5\%$ 时, 将(10)式代入(12)式中, 并令此时 $\sum n_i Z_i^2 = \beta_1$, 则

$$\beta_1 = \sum n_i Z_i^2 = \frac{6.05 \times 10^6}{92.07} \cdot \frac{\varphi}{1 - \varphi} \cdot C_w \times 20\% + 2 \times 10^{-2}. \quad (13)$$

当 $C_w \geq 0.5\%$ 时, 将(11)式代入(12)式中, 并令此时 $\sum n_i Z_i^2 = \beta_2$, 则

$$\beta_2 = \sum n_i Z_i^2 = \frac{6.05 \times 10^6}{92.07} \cdot \frac{\varphi}{1 - \varphi} \cdot (C_w - 0.4\%) + 2 \times 10^{-2}. \quad (14)$$

将(13)和(14)式分别代入(6)式得

(i) $ka > 10$ 时, 如 $C_w \leq 0.5\%$,

$$V_T = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) + 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a \psi^2 \ln \left[1 + e^{-\left(\frac{\epsilon_0^2 \cdot N_A \cdot \beta_1}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{\frac{1}{2}} (r - 2a)} \right], \quad (15)$$

如 $C_w \geq 0.5\%$,

$$V_T = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) + 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\psi^2 \ln \left[1 + e^{-\left(\frac{e_0^2 \cdot N_A \cdot \beta_2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{\frac{1}{2}} (r-2a)} \right]. \quad (16)$$

(ii) $ka < 5$ 时, 如 $C_w \leq 0.5\%$,

$$V_T = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) + 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\psi^2 e^{-\left(\frac{e_0^2 \cdot N_A \cdot \beta_1}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{\frac{1}{2}} (r-2a)}, \quad (17)$$

如 $C_w \geq 0.5\%$,

$$V_T = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) + 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\psi^2 e^{-\left(\frac{e_0^2 \cdot N_A \cdot \beta_2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{\frac{1}{2}} (r-2a)}. \quad (18)$$

图 10~16 是采用(15)~(18)式绘制的 $\varphi = 50\%, 40\%, 30\%, 20\%, 10\%, 1\%, 0.1\%$ 条件下的 C_w - r - V_T 三维立体图. 可以看出, 在任一 φ 下的 C_w - r - V_T 立体曲面中(任一图中), $C_w = 0.5\%$ 时, 所对应的曲面上的曲线最凸, 即不同 C_w 下, $C_w = 0.5\%$ 时的 V_T 最大, 此时粒子间接近至某距离时, 粒子间相互作用势垒达到最大值 $V_{T,\max}$, 对应为每个图中曲面凸起处的最高点. 此外, 还可看出, φ 越小, 曲面位置越高, 曲面凸面变化越平缓, 体系中粒子间作用势能越高, 即在较宽 C_w - r 变化范围内 V_T 值均较高. 以上分析表明, φ 越低, 悬浮体系的稳定性越好, 且任一 φ 下, $C_w = 0.5\%$ 时, 悬浮体系稳定性最好.

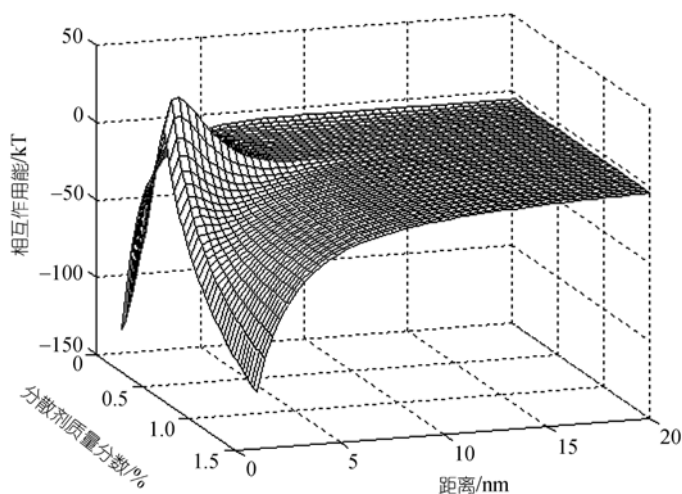
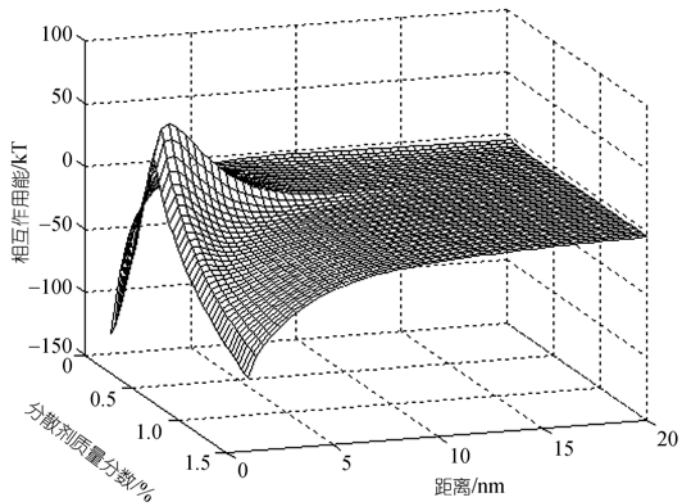
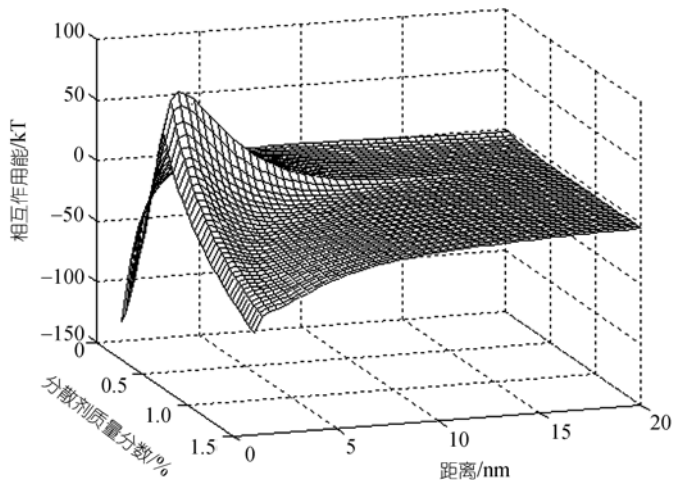


图 10 $\varphi = 50\%$ 条件下的 C_w - r - V_T 三维立体图

图 11 $\varphi = 40\%$ 条件下的 C_w - r - V_T 三维立体图图 12 $\varphi = 30\%$ 条件下的 C_w - r - V_T 三维立体图

2.2.2 C_w - r 二元稳定运动区间工作图

用 $V_T = 15$ kT 的平面从 r 值的无穷大处往其零值方向移动, 与如图 10~16 的曲面相切, 并且只考虑与势垒峰上升曲面相交的曲线, 这样便可得如图 17 所示的 $\varphi = 50\%, 40\%, 30\%, 20\%, 10\%, 5\%, 2\%, 1\%, 0.5\%, 0.3\%, 0.2\%, 0.1\%$ 条件下, $V_T = 15$ kT, 一组 $r_{\min}$ 随 C_w 的变化曲线 $b_{50}, b_{40}, \dots, b_{0.1}$, 其中 $b_{50}, b_{40}, \dots, b_{10}$ 表示在右上插图中. 这里 15 kT 被假设为粒子的热运动动能, 所以各曲线 $b_n (n = 50, 40, \dots)$

的物理意义应是一定 φ 下, 不同 C_w 时, 粒子间可靠近的最近距离 $r_{\min}$. 如果将各曲线端点依次如图 17 右上插图所示相连(连线分别为 a' , b'), 可得有关稳定粒子运动区间的 C_w 和 $r_{\min}$ 二元稳定区间的工作图(为使图表清晰, 此稳定粒子运动区间工作图及连线 a' 和 b' 只在右上插图中表示). a' 和 b' 下方为粒子的非稳区, 上方为粒子的稳定运动区间. 由图 17 可看出, (i) 在稳定区中, 粒子间最短只可接近到 $r_{\min}$ 而无法再进一步靠近, 可以想象 $r_{\min}$ 越大, 吸附在粒子表面上的高分

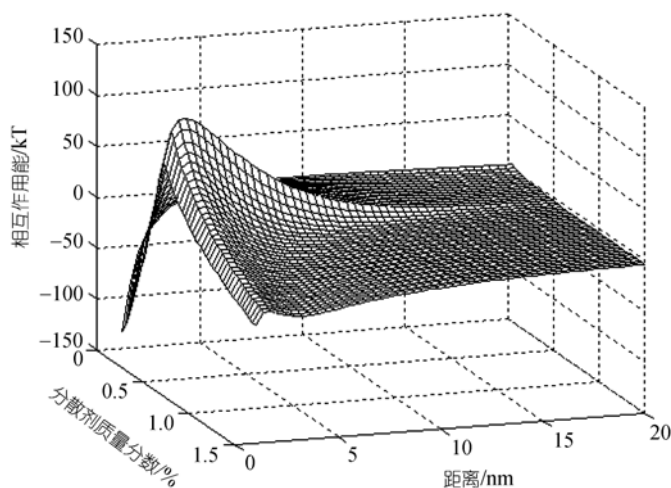


图 13 $\varphi = 20\%$ 条件下的 C_w - r - V_T 三维立体图

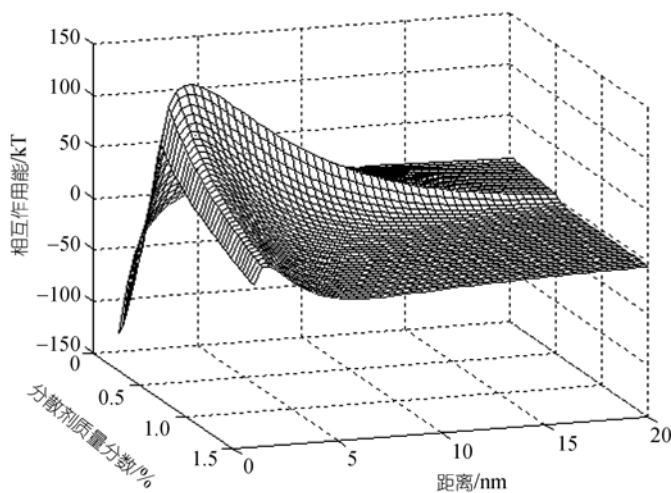


图 14 $\varphi = 10\%$ 条件下的 C_w - r - V_T 三维立体图

子链越难与另一粒子上的裸露点发生高分子桥连作用, 所以理论上, φ 越小, 由于其 $r_{\min}$ 越大, 这样未饱和吸附的粒子稳定性越高, 即未饱和吸附的粒子在较低 φ 值时, 也可表现出稳定性. 这一推论与实验所得结果是十分吻合的. (ii) 对任一曲线 b_n (即体系的 φ 值不变), 当 $C_w > 0.5\%$ 时, $r_{\min}$ 随 C_w 的增大而不断减小, 表明此时增大 C_w 会降低粒子的稳定性. 可以推论当分散剂过量时, 如再考虑高分子分散剂之间可发生交联作用, 粒子的稳定性必然会进一步下降, 这与前述的实验结果也是一致的. (iii) 对极稀和较低 φ 悬浮体系, 曲线 b_n 都在 $C_w = 0.5\%$ 时, 出

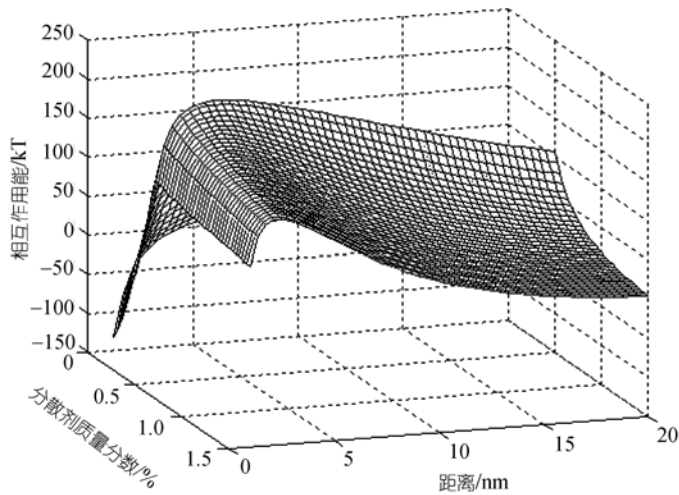


图 15 $\varphi = 1\%$ 条件下的 C_w - r - V_T 三维立体图

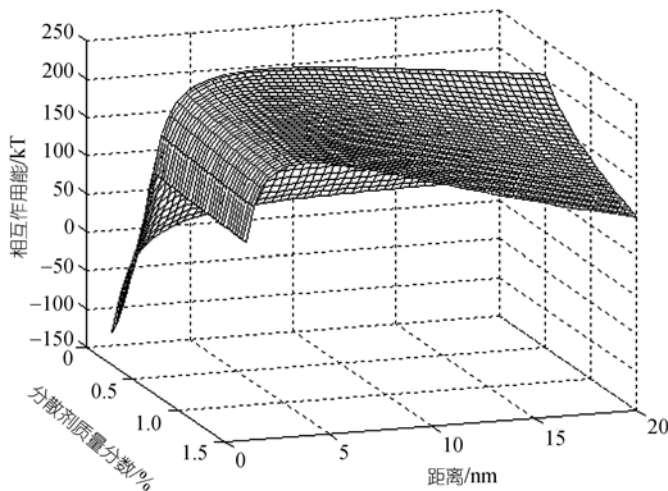


图 16 $\varphi = 0.1\%$ 条件下的 C_w - r - V_T 三维立体图

现 $r_{\min}$ 最大值, 表明不同分散剂用量时, $C_w = 0.5\%$ 时, 体系中的粒子最稳定, 显然, 这与实验中发现的, 较低 φ 悬浮体系可在 $C_w = 0.5\%$ 时获得最低黏度值的现象是一致的. (iv) b' 为一水平直线, 表示 $C_w > 0.5\%$ 时, 不同 φ 条件下, 增大 C_w 可使粒子间可靠近的最小 $r_{\min}$ 即 $r_{\min, \min}$ 相同. 根据(16)和(18)式知, $V_T = 15 \text{ kT}$ 时, $r_{\min}$ 仅是 I 的函数(其他变量均可视为常数), 这样当 $r_{\min} = r_{\min, \min}$ 时(即 $r_{\min}$ 落在直线 b' 上), I 便为一定值, 令其为 $I_{\max}$. 根据(14)式知

$$I \propto \beta_2 \propto \frac{\varphi}{1-\varphi} (C_w - 0.4\%),$$

I 同时是 φ 和 C_w 的函数, 所以 φ 值变化时, 可相应改变 C_w 使 $I = I_{\max}$, 并使 $r_{\min, \min}$ 为一定值, 这就是为什么 $b_{50}, b_{40}, \dots, b_{0.1}$ 的右端低点 $r_{\min, \min}$ 均落在 b' 上而不随 φ 的变化而变化的原因. (v) $C_w \leq 0.5\%$ 时, $b_{50}, b_{40}, \dots, b_{0.1}$ 均存在宽窄不同的接近水平的平台, 即其 $r_{\min}$ 基本不随 C_w 的改变而改变, 如图中虚线区域所示, 且平台区域在 φ 较大和较小时均较窄. 根据(15)和(17)式知, $V_T = 15 \text{ kT}$ 时, $r_{\min}$ 是 ψ 和 I 的函数, 所以 C_w 减小, 会使 ψ 减小, 并最终使 $r_{\min}$ 变小, 由(13)式知

$$I \propto \beta_1 \propto \frac{\varphi}{1-\varphi} (C_w - 0.4\%),$$

C_w 减小, 会使 I 减小, 并最终使 $r_{\min}$ 增大. 因而 C_w 减小所产生的这两种相反作用使 $r_{\min}$ 值在一定 C_w 范围内变化很小, 表现为粒子间可靠近的最近距离不依赖于分

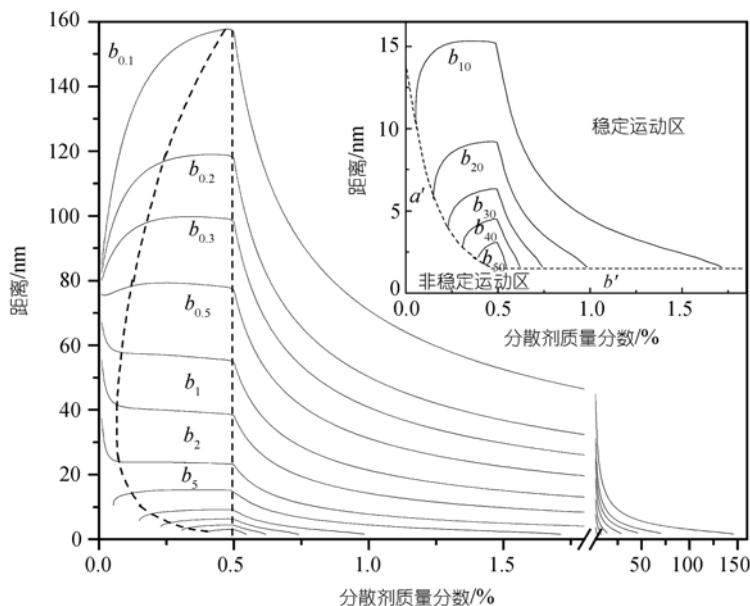


图 17 $V_T = 15 \text{ kT}$ 时, $\varphi = 50\%, 40\%, 30\%, 20\%, 10\%, 5\%, 2\%, 1\%, 0.5\%, 0.3\%, 0.2\%, 0.1\%$ 条件下相应的各组 $r_{\min}$ 随 C_w 的变化曲线 $b_{50}, b_{40}, \dots, b_{0.1}$ 及粒子的稳定运动区间

散剂用量的变化而变化. 但当 ϕ 较大时, I 值较大, 此时 C_w 的变化所产生的 ψ 值的改变对 $r_{\min}$ 值的影响大于此时 C_w 的变化所产生的 I 值变化对 $r_{\min}$ 所产生的影响, 从而表现为 b_n (n 值较大) 曲线平台较窄. 当 ϕ 较小时, I 值较小, 此时, I 值的变化对 $r_{\min}$ 值所产生的影响大于 ψ 值改变所产生的影响, 结果同样使 b_n (n 值较小) 曲线平台较窄. 所以, ϕ 较大或较小时, b_n 曲线平台均较窄, 虚线区域呈半椭圆状.

2.2.3 C_w - ϕ - $V_{T,\max}$ 三元稳定区间工作图

取不同 ϕ 下的 C_w - r - V_T 三元势能图(如图 10~16)中不同 C_w 下的 $V_{T,\max}$, 并将 $V_{T,\max}$ 与其相应的 C_w - ϕ 作图可得 C_w - ϕ - $V_{T,\max}$ 三元最高势垒图(图 18). 由计算知, 任一 ϕ 时, 不同 C_w 下的 $V_{T,\max}$ 的最大值均出现在 $C_w = 0.5\%$. 用 $V_T = 15$ kT 平面与图 18 中的曲面相交, 并将相交曲线及 $C_w = 0.5\%$ 所对应的势垒曲线投影于 C_w - ϕ 坐标系中, 可得图 19.

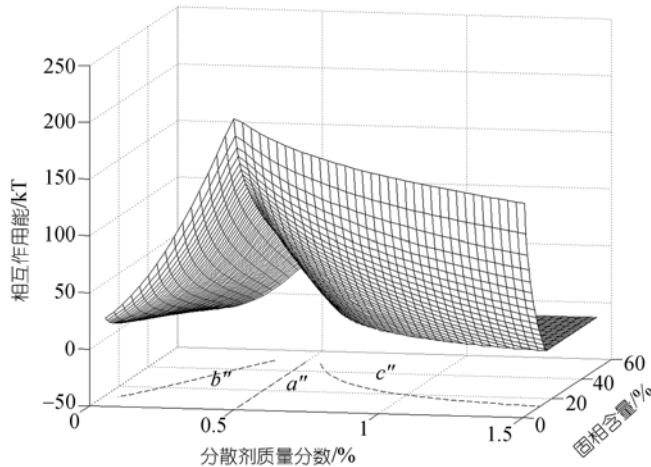


图 18 C_w - ϕ - $V_{T,\max}$ 三元最高势垒图

这样, 图 19 可被区分为两种非稳区和两种稳定区四部分. b'' 左部和 c'' 右部所对应的曲面上的 $V_{T,\max} < 15$ kT, 粒子间作用势垒较低, 难以阻止粒子团聚的产生, 所以被区分为非稳区 I 和非稳区 IV. b'' 和 c'' 间所对应的空间曲面上的 $V_{T,\max} \geq 15$ kT. 粒子间作用势垒较高, 粒子的热运动能难以跨越粒子间势垒发生团聚, 所以被区分为稳定区 II 和稳定区 III. 此外, a'' 直线对应的是曲面上任一 ϕ , 不同 C_w 下 $V_{T,\max}$ 的最大值, 所以 a'' 直线上对应的体系是不同 ϕ 下最稳定的体系. 从图 18 还可看出随 ϕ 增大, b'' 和 c'' 沿 a'' 逐步收敛, 体系稳定区间收窄, 表明 $C_w = 0.5\%$ 时, 可制备最高 ϕ 值的稳定体系.

比较理论计算所得的图 19 与实验所得的图 8 可以发现, 两者所反应的悬浮体系 C_w 和 ϕ 稳定区间工作图的变化规律是一致的. 这也就从理论上定性证实了

前述实验所给出的分散相粒子的不同稳定状态及其变化规律的正确性.

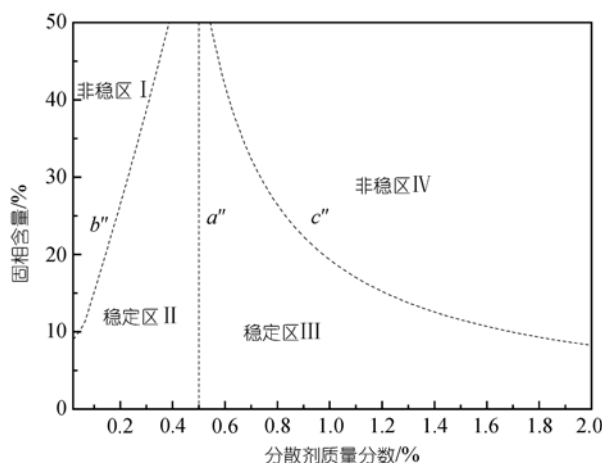


图 19 根据 DLVO 理论计算的 3Y-TZP 悬浮体系的 C_w 和 ϕ 稳定区间工作图

理论计算中的不足:

(i) DLVO 理论只适合计算极稀及较低固相含量的悬浮体系, 而不适用于高固相含量的悬浮体系中粒子间的相互作用. 本文计算中虽然包含了对高固相含量悬浮体系的计算, 但同时也包含了稀悬浮体系到低固相含量体系的胶粒间相互作用的计算, 且研究的目的着重于反映 ϕ 的变化对粒子间相互作用大小变化趋势的影响, 所以文中所得结果仍具有很好的定性分析价值.

(ii) 对粒子间相互作用势能进行理论计算时, 胶粒被考虑成粒径呈单分散的球形粒子, 但实验中所使用的 3Y-TZP 粒子形状并非球形, 其粒径也存在多分散性.

(iii) 计算中, 把 ζ 电位与粒子的表面电位 ψ 做了等同处理, 这在极稀或低固相含量的体系中, 当粒子的扩散双电层分布范围较宽时, ζ 和 ψ 相差较小; 但当体系中电介质浓度很高, ψ 也很大, 扩散层受到了压缩, 此时, ζ 和 ψ 相差较大.

(iv) 计算中, 未考虑当分散剂用量不足时, 粒子间可发生的高分子桥联作用而使粒子团聚; 同样, 也未考虑当分散剂过量时, 高分子间可产生交联作用而使粒子团聚.

(v) 计算中未考虑高分子链及链上的基团所产生的空间位阻对粒子间相互作用势能的贡献.

3 结论

(i) 通过黏度法测定 3Y-TZP 悬浮体系的黏度在不同 ϕ 下随 C_w 的变化规律.

采用光散射法分析稀悬浮体系中粒子粒径, 及摄取悬浮体沉积物表面形貌, 发现 3Y-TZP 粒子可按分散状态不同分为两种稳定态和两种非稳态. 而且, 悬浮体系稳定区间随 ϕ 增大而收敛.

(ii) 根据实验结果, 绘制了 3Y-TZP 悬浮体系的 C_w - ϕ - η , C_w - ϕ 和 ϕ - η 多组稳定区间工作图. 其中 C_w - ϕ 稳定区间工作图对于获取所需稳定悬浮体的制备参数具有很现实的指导意义.

(iii) 根据 DLVO 理论的计算与分析, 利用 C_w - r - V_T 三元曲面势能图, 绘制了 C_w - ϕ - $V_{T, \max}$ 最高势垒曲面图, 并取粒子运动动能为 15 kT, 绘制了 3Y-TZP 悬浮体系的 C_w - ϕ 稳定区间工作图, 从理论上证实了 3Y-TZP 粒子的两种稳定态和两种非稳定态的存在, 及体系的稳定区间 II 和 III 随 ϕ 增大而沿直线 $C_w = 0.5\%$ 不断收敛的变化规律.

(iv) 利用 C_w - r - V_T 三元曲面势能图, 给出了 C_w - r 二元 3Y-TZP 粒子稳定运动区间工作图, 发现: (i) $C_w \geq 0.5\%$ 时, $b_{50}, b_{40}, \dots, b_{0.1}$ 最小值 $r_{\min, \min}$ 相同(即落在同一水平直线 b' 上). (ii) 如图 9 中虚线区域所示, 位于此区间的任一 ϕ 值下的粒子间的 $r_{\min}$, 基本不随 C_w 的变化而变化. (iii) 对 ϕ 值一定的体系, 当 $C_w > 0.5\%$ 时, $r_{\min}$ 随 C_w 的增大而不断减小, 即粒子的稳定性随 C_w 的增大而下降. (iv) 对极稀和 ϕ 值较低的悬浮体系, 其任一 ϕ 值的体系, $r_{\min}$ 都在 $C_w = 0.5\%$ 时出现最大值, 即此条件下粒子最稳定.

参 考 文 献

- 1 江琳沁, 高 濂, 刘阳桥, 等. Tiron 对纳米 Al_2O_3 悬浮体系性能的影响. 无机材料学报, 2003, 18(1): 65—69
- 2 Hackley V A. Colloidal processing of silicon nitride with poly(acrylic acid): I. Adsorption and electrostatic interactions. J Am Ceram Soc, 1997, 80(9): 2315—2325
- 3 陈友强, 张新霓, 陈沙鸥, 等. 共聚物型分散剂对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 水悬浮体系分散性能的影响. 硅酸盐学报, 2005, 33(2): 170—174
- 4 Hiemenz P C. Principles of colloid and surface chemistry. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1986. 653—659
- 5 Barnes H A, Hutton J F, Waler K. An Introduction to Rheology. Oxford: Elsevier Press, 1989
- 6 Horn R G. Surface forces and their action in ceramic materials. J Am Ceram Soc, 1990, 73(5): 1117—1135
[\[DOI\]](#)
- 7 Sigmund W M, Bell N S, Bergström L. Novel powder-processing methods for advanced ceramics. J Am Ceram Soc, 2000, 83(7): 1557—1574
- 8 Israelachvili J N. Intermolecular and Surface Forces. New York: Academic Press, 1995. 177
- 9 Kissa E. Dispersions, Characterization, Testing, and Measurement. New York: Marcel Dekker, 1999. CH6
- 10 周阻康, 顾惕人, 马季铭. 胶体化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1986. 245
- 11 Hiemenz P C. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1986. 717—722