

Оптимизация условий процесса полимеризации в разработке микро- и нанокапсул гидрофобных агентов на основе эмульсий Пикеринга

¹Айдарова С.Б., ^{1,2}Тлеуова А.Б.*,
^{1,2}Шарипова А.А., ¹Бектурганова Н.Е.,
²Григорьев Д.О., ²Миллер Р.

¹Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева,
г. Алматы, Казахстан

²Макс-Планк институт коллоидов и межфазных поверхностей,
г. Потсдам, Германия

*E-mail: tleuova_aiym@mail.ru

Процесс полимеризации является одним из важных процессов, позволяющих получать стабильные эмульсии, что особенно важно при испарении эмульсии. В работе в результате проведенных экспериментальных работ по подбору режима процесса полимеризации разработан протокол оптимальных условий полимеризации, который заключается в проведении полимеризации при температуре 80°C с использованием инициатора персульфата калия с концентрацией 0,4 мМ. Установлено, что образованные монодисперсные частицы со средним размером частиц 200 нм имеют четко выраженную морфологию капсул, которые согласно СЭМ снимкам имеют сферическую форму, с морфологией подобной малине. Полученные результаты также согласуются с данными ТЭМ снимков, согласно которым субмикрокапсулы плотно покрыты на поверхности частицами диоксида кремния. Путем измерения зета-потенциалов частиц доказано, что после полимеризации дисперсные системы становятся коллоидно более стабильными и менее подвержены агрегации и седиментации.

Ключевые слова: Пикеринг эмульсии; полимеризация; наноэмульсии; микроинкапсулирование; спонтанное эмульгирование; субмикрокапсулы; нанокапсулы.

Пикеринг эмульсиялары негізінде гидрофобты агенттердің микро- және нанокапсулаларын өндірісінде полимеризациялану процесінің шарттарын оңтайландыру

¹Айдарова С.Б., ^{1,2}Тлеуова А.Б.*,
^{1,2}Шарипова А.А., ¹Бектурганова Н.Е.,
²Григорьев Д.О., ²Миллер Р.

¹Қ.И. Сатпаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университет,
Алматы қ., Қазақстан

²Коллоид және фазааралық беттерінің Макс Планк Институты,
Потсдам қ., Германия

*E-mail: tleuova_aiym@mail.ru

Полимеризациялау процесі тұрақты эмульсияларды алуға мүмкіндік беретін маңызды процестерінің бірі болып келеді, әсіресе эмульсияның булану кезінде. Жұмыста полимеризацияландыру процесін зерттеу негізінде оңтайлы режим таңдалды. Ол үшін полимеризацияны 80 °C-та өткізіп, инициатор ретінде калий персульфаты (концентрация 0,4 мМ) қолданылды. Таңдалған оңтайлы режим арқылы алынған бөлшектердің орта диаметрі 200 нм монодисперсті, капсулаларының анық корсетілген морфологиясы СЭМ суреттері бойынша таңқурайға ұқсаған сферикалық пішінге ие. Алынған нәтижелер ТЭМ суреттермен де сәйкес келеді, субмикрокапсулардың беті кремний диоксидаының бөлшектерімен тығыз жабылған. Бөлшектердің дзета-потенциалын зерттеу арқылы полимеризациядан кейін дисперсті жүйелер коллоидты тұрақты және агрегация мен седиментацияға азырақ ұшырайды.

Түйін сөздер: Пикеринг эмульсиялары; полимеризациялану; наноэмульсиялар; микрокапсулдау; кенеттен эмульгирлеу; субмикрокапсулалар; нанокапсулалар.

Optimization of polymerization process conditions during development of micro- and nanocapsules of hydrophobic agents based on Pickering emulsions

¹Aidarova S.B., ^{1,2}Tleuova A.B.*,
^{1,2}Sharipova A.A., ²Bekturganova N.E.,
²Grigoriev D.O., ²Miller R.

¹Kazakh National Research Technical University after K.I. Satpayev,
Almaty, Kazakhstan

²Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany
*E-mail: tleuova_aiym@mail.ru

The polymerization process is one of the most important processes to obtain stable emulsions. This is especially important when the emulsion evaporates. In the work, the protocol of optimum polymerization conditions was developed, which comprises carrying out the polymerization at a temperature of 80°C using potassium persulfate as an initiator at a concentration 0.4 mM. It was found that the formed monodisperse particles with an average size of 200 nm have a distinct morphology capsules, which according cryo-SEM pictures have spherical shape, similar to the morphology of raspberry. These results are also consistent with the data of TEM images, whereby submicrocapsules were densely coated by silica particles. It was proved by zeta-potential measurements according to which, after polymerization the disperse systems become more colloidal stable and less prone to aggregation and sedimentation.

Keywords: Pickering emulsions; polymerization; capsulation; nanocapsulation; spontaneous emulsification; nanocapsules.



Оптимизация условий процесса полимеризации в разработке микро- и нанокapsул гидрофобных агентов на основе эмульсий Пикеринга

¹Айдарова С.Б., ^{1,2}Тлеуова А.Б.*, ^{1,2}Шарипова А.А., ¹Бектурганова Н.Е.,
²Григорьев Д.О., ²Миллер Р.

¹Казакхский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казакхстан

²Макс-Планк институт коллоидов и межфазных поверхностей, г. Потсдам, Германия

*E-mail: tлеuova_aiym@mail.ru

1. Введение

При использовании капель эмульсий Пикеринга в качестве сосудов для полимеризации, твердые частицы, адсорбированные на межфазном слое масло-вода, выполняют функцию эффективного стабилизатора в ходе процесса полимеризации, без необходимости использования каких-либо обычных стабилизаторов. Когда полимеризация завершается, мономерные капли образуют органическое ядро, а твердые частицы, захваченные на поверхности, образуют неорганическую сферическую оболочку. В качестве простого одностадийного метода для изготовления гибридных полимерных частиц со структурой ядро/оболочка, полимеризация Пикеринг эмульсии вызывают особый интерес [1-6]. Различные полимерные микросферы, покрытые неорганическим веществом, приготовлены путем Пикеринг эмульсий, например, PANI/SiO₂ [7], полистирол/глина [8], поли (винилацетат) / SiO₂ [9], полистирол/ZnO [10] и т. д.

Среди разных композитов, композитные частицы полистирола, покрытые частицами SiO₂, стали, своего рода, модельной системой. Обычно используемые частицы SiO₂ являются гидрофильными; из-за обильных силанольных групп на поверхности. Как было отмечено раньше, решающим фактором, позволяющим стабилизировать однородные капли, является то, что частицы должны быть смачиваемы обеими фазами. Для того, чтобы частицы диоксида кремния адсорбировались на поверхности капель, в различных работах использовали вспомогательные мономерные, такие как 4-винилпиридин (4-ВП) [11], 2-винилпиридин (2-ВП) [12], 1-винилимида-золь (1-ВИД) [13],

2-(метакрилоил)этилтриметиламмония хлорид (MTX) [14]. Иин (Yin D.) и др. [15] синтезировали стирол/SiO₂ композитные частицы путем полимеризации Пикеринг эмульсии с этилакрилоксипропилтриметоксисилан (МПТМС), модифицирующие частицы SiO₂ и масластворимый инициатор полимеризации азобизобутиронитрил (АИБН) [15]. Как описано в данной работе, зародышеобразование в каплях мономера было существенно важным, а подавление нуклеации в водной фазе – критическим для формирования диспергированных микросфер. Ма (Ma H.) и Дай (Dai L.L.) [16] продемонстрировали успешное получение полистирол/SiO₂ композитных частиц со структурой ядро/оболочка путем полимеризации Пикеринг эмульсии с применением водорастворимого инициатора 2,2-азобис [2-метил-N- (2-гидроксиэтил) пропионамид], ВА-086. Учитывая расхождение между различными литературными данными [15-16], можно сделать вывод, что зародышеобразование в водной фазе; не обязательно должно быть безуспешным. В работе [17] дано заключение, что механизм образования микросфер ПС/SiO₂ с разной морфологией может быть изучен при разных условиях полимеризации Пикеринг эмульсий, и определено, что окончательная морфология частиц сильно зависит от синергетического эффекта концентрации SiO₂ и типа инициатора. При использовании низких концентраций SiO₂ и водорастворимого инициатора персульфата калия, дисперсные микросферы с малым количеством диоксида кремния были получены путем зарождения полимера в водной фазе.

Анализ литературы показывает, что процесс полимеризации является одним из важных процессов,

позволяющих получать стабильные эмульсии, что особенно важно при испарении эмульсии.

Процесс полимеризации проводили при разных режимах, описанных ниже. Подбирали тип и концентрацию инициатора, время полимеризации, температуру.

2. Эксперимент

2.1 Материалы

Для приготовления эмульсии масло в воде в качестве стабилизирующих твердых частиц использовалась водная суспензия гидрофильного неагрегированного аморфного диоксида кремния диаметром 30 нм, pH 9,1 (LudoxAS-40, SigmaAldrich Co., 40% мас.), в качестве основы масляной фазы применили 3-(Триметоксисили)пропил метакрилат (ТПМ, AlfaAesar, 97 %). Во всех экспериментах вода была очищена системой очистки Milli-Q. Удельное сопротивление воды 18 МΩсм при 25°C. Для полимеризации использовали инициатор персульфат калия $K_2S_2O_8$. Для промывки капсул был выбран спирт этаноловый, SigmaAldrich Co., 99,8% чистоты.

2.2 Приготовление эмульсии

За основу методики получения капсул субмикронного размера использовалась работа С. Саканны и др. [18], в которой описываются стабильно заряженные дисперсии неорганических коллоидов, вызывающие спонтанное эмульгирование гидрофобных молекул (ТПМ), для стабилизации эмульсий масло в воде.

Для получения эмульсии частицы диоксида кремния (0,772 г) разбавляли в деионизированной воде и вводили в нее заранее подготовленную смесь ТПМ (1,72 г), доводили объем воды до 40 мл. Оставляли спонтанно эмульгироваться при комнатной температуре на 2 суток.

2.3 Методы исследований

Морфология субмикрокапсул была изучена с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, ControlLEO 1550), изучение структурно-морфологических свойств капсул проводили с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ,

ZeissEM912 Omega) высокого разрешения. Образцы для ТЭМ и СЭМ были подготовлены путем высушивания капель разбавленных эмульсий на специальных подложках. Для предотвращения заряжения поверхности во время процесса измерения, производили распыление слоя платины специальным оборудованием (GATANAlto2500 Cryo), после чего образцы помещались в специальный отсек СЭМ.

Для исследования размера и дзета-потенциала частиц наноэмульсий использовали метод лазерной корреляционной спектроскопии (ZetasizerNanoZSEN3500, MalvernInstruments) при 25°C. При измерении размеров частиц инструмент выдает результат, усредняя 11 измерений отношения интенсивности от времени. Диаметры частиц и индекс полидисперсности были рассчитаны с учетом распределения размеров частиц. Все образцы отбирались сразу после остывания и полимеризации, и для измерения были разбавлены водой до необходимой концентрации.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Тип инициатора полимеризации

Использовали концентрацию (0,4 мМ) фотоинициатора азобисизобутиронитрила, который может инициировать полимеризацию при воздействии УФ-света. Результаты экспериментов показали, что с помощью этого инициатора происходит полимеризация, при этом эмульсии остаются стабильными (таблица 1).

Также использовали фотоинициаторы 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone, 99 % (AcrosOrganics, GB), которые являются маслорастворимыми, и водорастворимый инициатор – 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropio-phenone, 98 % (SigmaAldrich, Germany).

Маслорастворимый инициатор привел к разрушению эмульсии уже по время полимеризации, в то время как водорастворимый показал хорошие результаты.

Процесс полимеризации с использованием фотоинициаторов проводили при комнатной температуре. Недостатком этих инициаторов является длительное время, затрачиваемое на сам процесс, который продолжается 24 ч.

Таблица 1 – Визуальная оценка эмульсий во время полимеризации при разных концентрациях инициатора персульфата калия

Этап	Концентрация инициатора, мМ		
	0,04	0,4	1,2
До полимеризации	Однородная, цвет белый	Однородная, цвет белый	Однородно белый
Через 15 мин после начала нагрева (T=40 °C)	Однородная, цвет белый	Однородная, цвет белый	На стенках сосуда белый тонкий «осадок», легко отделяющийся при встряхивании
Через 1 час после начала полимеризации	Однородная, цвет белый	Однородная, цвет белый	Образование хлопьев
Через 24 часа после полимеризации	Однородная, цвет белый	Однородная, цвет белый	Расслоение

Был исследован водорастворимый инициатор полимеризации – персульфат калия 0,4 мМ. Основываясь на литературные данные [18], температура полимеризации была установлена 70-75°C, процесс проводили в течение часа.

В результате изучения полученных эмульсий для дальнейших исследований был выбран инициатор персульфат калия.

3.2 Изменение концентрации инициатора персульфата калия

Для полимеризации одинаково приготовленных эмульсий ТПМ были выбраны три концентрации инициатора

персульфата калия, мМ: 0,04; 0,4; 1,2.

Несмотря на то, что цвет эмульсии, полимеризованной персульфатом калия с концентрацией 0,04 мМ, оставался белым даже через сутки после полимеризации, СЭМ снимки показали, что капли эмульсии были полностью разрушены (рисунки 1-4).

3.3 Продолжительность полимеризации

Продолжительность процесса полимеризации варьировалась от 30 минут до 5 часов. Временем начала процесса считали время, при котором температура эмульсии доходила до 80°C.

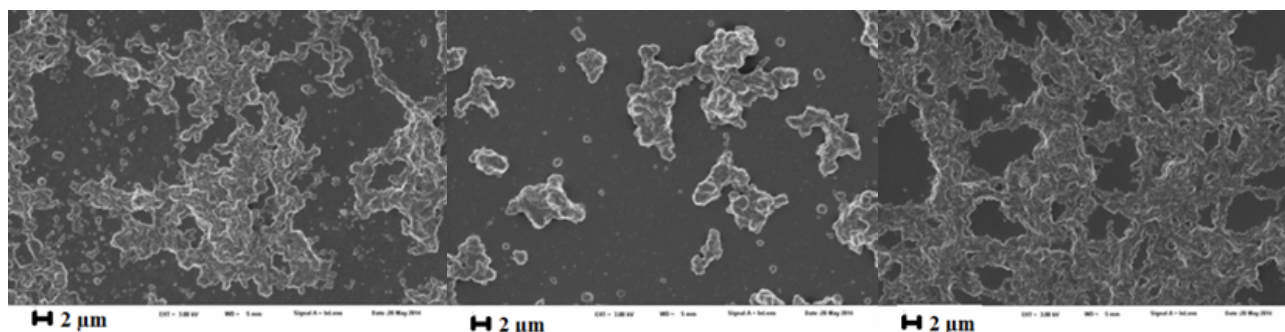


Рисунок 1 – слева: эмульсия ТПМ и ОДТМС 9 %; посередине: эмульсия ТПМ и ОДТМС 20 %, справа: эмульсия ТПМ и ОДТМС 30%

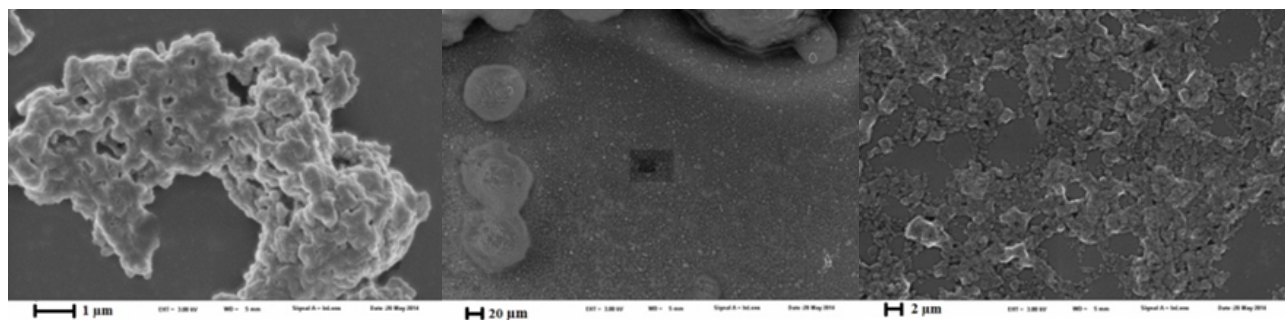


Рисунок 2 – слева: эмульсия ТПМ и ГДТМС 9 %; посередине: эмульсия ТПМ и ГДТМС 20 %, справа: эмульсия ТПМ и ГДТМС 30 %

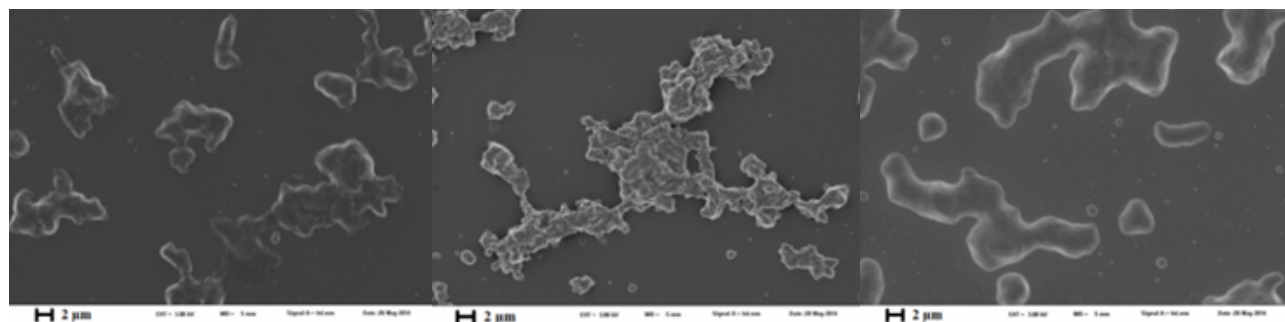


Рисунок 3 – слева: эмульсия ТПМ и ОТМС 9%; посередине: эмульсия ТПМ и ОТМС 20 %, справа: эмульсия ТПМ и ОТМС 30%

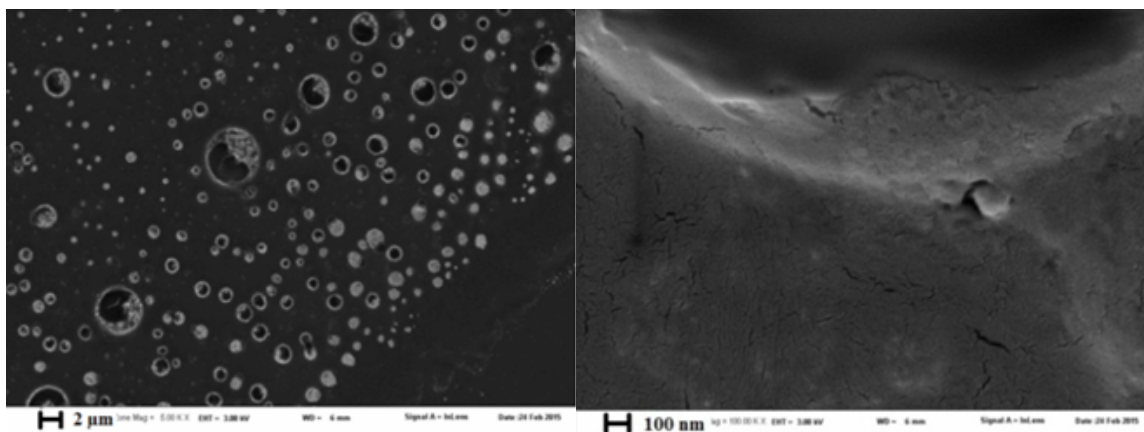


Рисунок 4 – эмульсия ТПМ, полимеризованная с использованием инициатора персульфата калия с трехкратным увеличением концентрации (1,2 мМ)

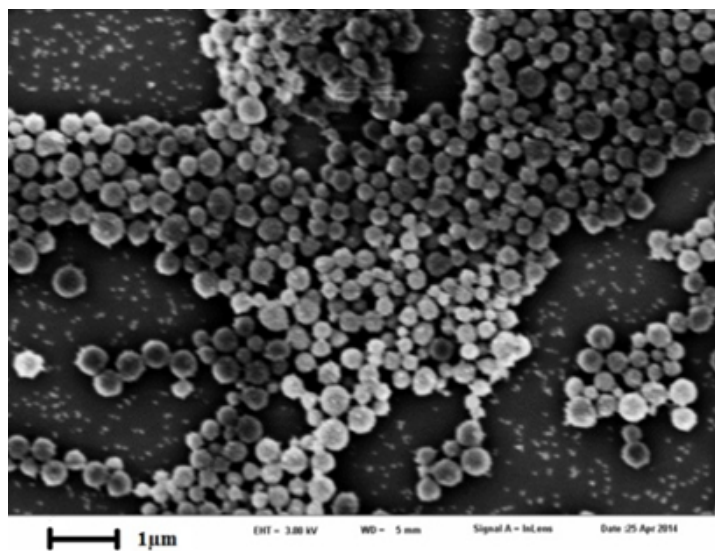


Рисунок 5 – фотография СЭМ капсул ТПМ после полимеризации с адсорбированными наночастицами диоксида кремния (масштаб 1 мкм)

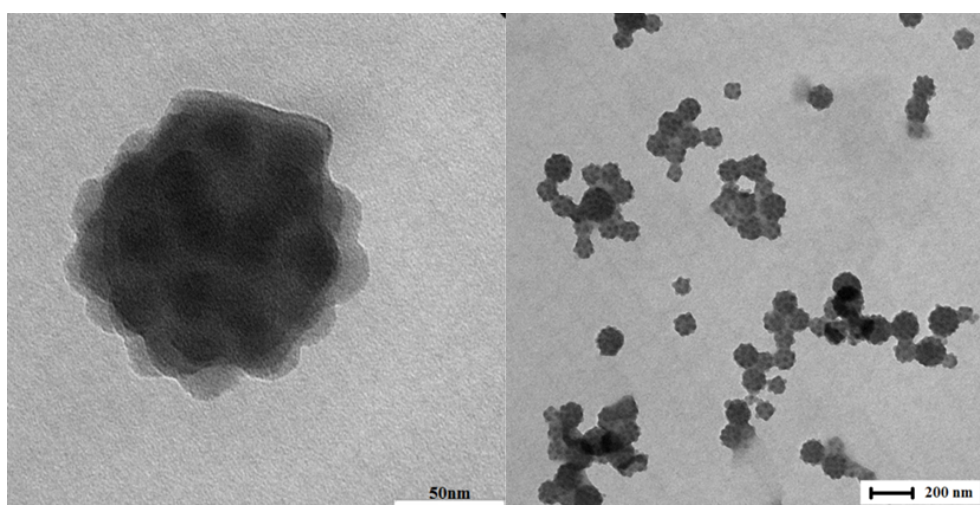


Рисунок 6 – фотографии ТЭМ капсул ТПМ после полимеризации

3.4 Температура процесса полимеризации

После добавления персульфата калия один образец эмульсии оставили при комнатной температуре, остальные нагревали до 40°C и 80°C. При нагреве более 80°C вода начинает активно испаряться, и образуются пузырьки газа на стенках колбы, что мешает продолжительному процессу полимеризации, и структура эмульсии быстро разрушается.

Образцы, оставленные при комнатной температуре и полимеризованные при 40°C, не полимеризовались и разрушились.

На рисунках 5 и 6 показаны СЭМ снимки полученных путем полимеризации капсул ТПМ при использовании инициатора персульфата калия с концентрацией 0,4 мМ, при температуре 80°C на водяной бане, сделанные с помощью, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, соответственно.

Из рисунка видно, что частицы практически монодисперсны и распределены равномерно, со средним размером частиц 200 нм, отсюда можно определить четко выраженную морфологию капсул.

Анализ рисунков, сделанных сканирующей электронной микроскопией, показал, что полученные частицы имеют сферическую форму, с морфологией подобной малине. Такая структура подтверждена и фотографиями, сделанными на трансмиссионном электронном микроскопе, на которых видно, что субмикрокапсулы плотно покрыты на поверхности частицами диоксида кремния.

Для определения стандартной погрешности экспериментов; были исследованы образцы эмульсий, приготовленные несколько раз независимо друг от друга при одинаковых условиях. В таблице 3 показаны размеры и дзета-потенциалы частиц субмикрокапсул, полученных в этих экспериментах, и рассчитано стандартное отклонение их основных характеристик.

Расчеты показали, что стандартное отклонение размеров капсул до полимеризации составляет 6,09%, для дзета-потенциала – 18,14%, после полимеризации – 7,71%, а для дзета-потенциала – 1,6%. Средний размер капсул в полученных эмульсиях до полимеризации равен 120 нм, а после полимеризации возрастает до 230 нм.

Путем измерения дзета-потенциалов доказано, что после полимеризации дисперсные системы становятся коллоидно более стабильными и менее подвержены агрегации и седиментации, так как дзета-потенциал эмульсий после полимеризации возрастает почти до -50 мВ.

4. Заключение

В результате проведенных экспериментальных работ по подбору режима процесса полимеризации, а также на основе литературных данных разработан протокол оптимальных условий полимеризации, который заключается в проведении полимеризации при температуре 80°C с использованием инициатора персульфата калия с концентрацией 0,4 мМ при медленном и аккуратном перемешивании капель.

Установлено, что образованные монодисперсные частицы со средним размером 200 нм имеют четко выраженную морфологию капсул, которые, согласно СЭМ снимкам, имеют сферическую форму, с морфологией подобной малине. Полученные результаты также согласуются с данными ТЭМ снимков, на которых субмикрокапсулы плотно покрыты на поверхности частицами диоксида кремния.

Путем измерения дзета-потенциалов частиц доказано, что после полимеризации дисперсные системы становятся коллоидно более стабильными и менее подвержены агрегации и седиментации.

Список литературы

- 1 Hasell T., Yang J.X., Wang W.X., Li J., Brown P.D., Poliakoff M. Preparation of polymer-nanoparticle composite beads by a nanoparticle-stabilised suspension polymerization // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol.17. – P.4382-4386.
- 2 Yang J., Hasell T., Wang W.X., Li J., Brown P.D., Poliakoff M. Preparation of hybrid polymer nanocomposite microparticles by a nanoparticle stabilised dispersion polymerization // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – Vol.18. – P. 998-1001.
- 3 Zhang J., Chen K.Q., Zhao H.Y. PMMA colloid particles armored by clay layers with PDMAEMA polymer brushes // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – Vol.46. – P.2632-2639.
- 4 Cauvin S., Colver P.J., Bon S.A.F. Pickering stabilized miniemulsion polymerization: preparation of clay armored latexes // *Macromolecules*. – 2005. – Vol.38. – P.7887-7889.
- 5 Voorn D.J., Ming W., Herkvan A.M. Polymer-clay nanocomposite latex particles by inverse Pickering emulsion polymerization stabilized with hydrophobic montmorillonite platelets // *Macromolecules*. – 2006. – Vol.39. – P.2137-2143.
- 6 Chen K.Q., Yang Y.F., Sa Q.N., Shi L.Q., Zhao H.Y. Suspension polymerization stabilized by triblock copolymer with CdS nanoparticles // *Polymer*. – 2008. – Vol.49. – P.2650-2655.
- 7 He Y., Yu X. Preparation of SiO₂ nanoparticle-armored polyaniline microspheres in a Pickering emulsion // *Materials Letters*. – 2007. – Vol.62. – P.2071-2074.
- 8 Bon S.A.F., Colver P.J. Pickering miniemulsion polymerization using laponite clay as a stabilizer // *Langmuir*. – 2007. – Vol.23. – P.8316-8322.
- 9 Wen N., Tang Q., Chen M., Wu L. Synthesis of PVAc/SiO₂ latices stabilized by SiO₂ nanoparticle // *Journal of Colloid and Interface*

Science. – 2008. – Vol.320. – P.152-158.

10 Jeng J., Chen T.Y., Lee C.F., Liang N.Y., Chiu W.Y. Growth mechanism and pH regulation characteristics of composite latex particles prepared from Pickering emulsion polymerization of aniline/ZnO using different hydrophilicities of oil phases // *Polymer*. – 2008. – Vol.49. – P.3265-3271.

11 Zou H., Wu S., Shen J. Preparation of silica-coated poly(styrene-co- 4-vinylpyridine) particles and hollow particles // *Langmuir*. – 2008. – Vol.24. – P.10453-10461.

12 Balmer J.A., Mykhaylyk O.O., Fairclough J.P.A., Ryan A.J., Armes S.P., Murray M.W., Murray K.A., Williams N.S.J. Unexpected facile redistribution of adsorbed silica nanoparticles between latexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol.132. – P.2166-2168.

13 Chen M., Wu L., Zhou S., You B. Synthesis of raspberry-like PMMA/SiO₂ nanocomposite particles via a surfactant-free method // *Macromolecules*. – 2004. – Vol.37. – P.9613-9619.

14 Zhang Y., Zou Q., Shu X., Tang Q., Chen M., Wu L. Preparation of raspberry-like polymer/silica nanocomposite microspheres via emulsifier-free polymerization in water/acetone media // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – Vol.336. – P.544-550.

15 Yin D., Zhang Q., Jia Y., Zhang H. Effect of particle coverage on morphology of SiO₂-covered polymer microspheres by Pickering emulsion polymerization // *Colloids and Surfaces A*. – 2010. – Vol.367. – P.70-75.

16 Ma H., Dai L.L. Synthesis of polystyrene-silica composite particles via onestep nanoparticle-stabilized emulsion polymerization // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – Vol.333. – P.807-811.

17 Zhou H., Shi T., Zhou X. Preparation of polystyrene/SiO₂ microsphere via Pickering emulsion polymerization: Synergistic effect of SiO₂ concentrations and initiator sorts // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol.266. – P.33-38.

18 Sacanna S., Kegel W. K., Philipse A. P. Spontaneous oil-in-water emulsification induced by charge-stabilized dispersions of various inorganic colloids // *Langmuir*. – 2007. – Vol.23. – P.10486-10492.

References

- 1 Hasell T, Yang JX, Wang WX, Li J, Brown PD, Poliakoff M (2007) *J Mater Chem* 17:4382-4386. <http://dx.doi.org/10.1039/b705917e>
- 2 Yang J, Hasell T, Wang WX, Li J, Brown PD, Poliakoff M (2008) *J Mater Chem* 18:998-1001. <http://dx.doi.org/10.1039/b715927g>
- 3 Zhang J, Chen KQ, Zhao HY (2008) *J Polym Sci Part A* 46:2632-2639. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.22593>
- 4 Cauvin S, Colver PJ, Bon SAF (2005) *Macromolecules* 38: 7887-7889. <http://dx.doi.org/10.1021/ma051070z>
- 5 Voorn DJ, Ming W, Herkvan AM (2006) *Macromolecules* 39:2137-2143. <http://dx.doi.org/10.1021/ma052539t>
- 6 Chen KQ, Yang YF, Sa QN, Shi LQ, Zhao HY (2008) *Polymer* 49:2650-2655. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.009>
- 7 He Y, Yu X (2007) *Materials Lett* 62:2071-2074. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.08.018>
- 8 Bon SAF, Colver PJ (2007) *Langmuir* 23:8316-8322. <http://dx.doi.org/10.1021/la701150q>
- 9 Wen N, Tang Q, Chen M, Wu L (2008) *J Coll Interf Scie* 320:152-158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.059>
- 10 Jeng J, Chen TY, Lee CF, Liang NY, Chiu WY (2008) *Polymer* 49:3265-3271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.05.027>
- 11 Zou H, Wu S, Shen J (2008) *Langmuir* 24:10453-10461. <http://dx.doi.org/10.1021/la800366j>
- 12 Balmer JA, Mykhaylyk OO, Fairclough JPA, Ryan AJ, Armes SP, Murray MW, Murray KA, Williams NSJ (2010) *J Am Chem Soc* 132:2166-2168. <http://dx.doi.org/10.1021/ja910139a>
- 13 Chen M, Wu L, Zhou S, You B (2004) *Macromolecules* 37:9613-9619. <http://dx.doi.org/10.1021/ma048431f>
- 14 Zhang Y, Zou Q, Shu X, Tang Q, Chen M, Wu L (2009) *J Coll Interf Sci* 336:544-550. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.003>
- 15 Yin D, Zhang Q, Jia Y, Zhang H (2010) *J Coll Surf A* 367:70-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.06.021>
- 16 Ma H, Dai LL (2009) *J Coll Interf Sci* 333:807-811. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.007>
- 17 Zhou H, Shi T, Zhou X (2013) *Appl Surf Sci* 266:33-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.054>
- 18 Sacanna S, Kegel WK, Philipse AP (2007) *Langmuir* 23:10486-10492. <http://dx.doi.org/10.1021/la701311b>