Award Lecture Article**Studies on the Flow Characteristics of Particulate Dispersion Systems in Relation to Their Coagulation Structures**

Toru MASUKO

*Faculty of Engineering, Yamagata University
4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan*

Rheological properties of particle suspensions, in which particulate coagulation structures are involved, have been described briefly. Magnetic Ba ferrite and/or smectite were selected as the dispersed particles. The flocs composed of both magnetic particle aggregation and immobilized medium components play an important role of suspension fluidity in such a manner that they make kinds of chains. High concentration of magnetic particles in the system results in the networks among these flocs or chains in a medium. In aqueous suspensions containing smectite particles which form “card house” structures by electrostatic interaction, different types of the networks among those clay particles exist in the dispersion system. Complicated rheological characteristics of the suspensions could be explained by the dynamical mode change in the networked coagulation structures.

Key Words: Particle / Dispersion / Ba ferrite / Smectite / Rheology

構造を形成する粒子分散系の流動挙動の研究

増子 徹

(原稿受理：2006年9月29日)

1. 緒 言

物質系において均質なものはほとんどないと言えるであろう。すなわち私達の周囲には混合物や、複合化した形の物が大半である。そのような存在の一つとして粒子／媒体分散系がある。

初期のレオロジーでは、こうした不均質な粒子分散系（塗料、インク、化粧品など）を主として興味の対象とし、その塑性挙動などが検討された。一方では、粘稠なグリース等の流動に関する研究が進み、レオロジーは粘弾性理論を背景として次第に体系化されていった。特に20世紀の半ば辺りからは、高分子レオロジー（熔融体と濃厚溶液）が著しく発展する一方、粒子分散系への学術的興味は相対的に薄らいだ。

昨今、ナノ微粒子を包含する分散系が工業的に注目されている。ミクロンサイズの粒子に比べて、ナノサイズの粒子は表面エネルギーが大きいから、高度に均一分散化された系でも粒子間の相互作用によって再凝集構造（floculation structure）を形成することが多い。

本稿では、凝集性が強いがために凝集構造を形成しやすい粒子分散系のレオロジー的な特徴についていくつか検討を行った著者の研究を概説したい。

2. 磁性粒子分散系

磁気記録技術が発達し、その記録媒体としては強磁性酸化

鉄微粒子を紙や高分子フィルムに固着した磁気テープが普及した。特に1980年以降は、ビデオテープ用として記録密度が高くなるとともに、磁氣的エネルギーの大きな表面被着型酸化鉄、二酸化クロム、あるいはメタル鉄微粒子が用いられた。それらは大きな保磁力を得るため基本的に針状化された。

一方では、磁化容易軸が平板方向に垂直である板状バリウムフェライト（Ba-Fe）微粒子も検討された。それは垂直磁気記録媒体としての期待があった。ここでは、このBa-Fe微粒子を含む磁性塗料の流動性^{1,2)}の特徴を記す。

磁性塗料を作るためには、まず強磁性微粒子表面（粒子サイズ：約50 nm）を十分に界面活性剤で湿潤し³⁾、塩ビ系共重合体溶液へ湿潤された粒子を混和、均一分散させる。高分散化させるために、実際の製造工程で用いられる材料、および分散方法を採用した。磁性塗料における粒子体積分率（ ϕ_{pl} ）を変え、レオメーターを用いて分散系の流動曲線と動的特性を評価した。

ϕ_{pl} が増大するとともに、Ba-Fe微粒子分散系は次第にビンガム流動の傾向を強める。流動曲線群の一例をFig. 1に示す。これらの流動曲線をKuinの方法⁴⁾によりニュートン流動成分（粘度 η_N ）、降伏値成分 σ_y 、緩和項成分に分割する。

$$\sigma = \sigma_y + \eta_N \dot{\gamma} + \sigma_r [1 - \exp(-t_s \dot{\gamma})] \quad (1)$$

このようにして、それぞれの成分の体積分率依存性を調べた。降伏値は、 ϕ_{pl} の増加とともに上昇するが、 η_N を塑性粘度

η_{PL} と置き換えて、Thomasの考え⁵⁾に従い(2)式より求めたフロック体積分率 (ϕ_F) と良い相関があることを見出した。ここで、 η_0 は分散媒体 (=高分子溶液) の粘度である。

$$\eta_{PL}/\eta_0 = 1 + 2.5\phi_F + 10.05\phi_F^2 + 0.00273\exp(16.6\phi_F) \quad (2)$$

このフロックとは、磁性粒子が凝集しその凝集体内部に不動成分として分散媒体を取り込みながら一種の二次粒子を形成、それが流動単位となることを想定したものである。それゆえ、 $\phi_F > \phi_{PL}$ となる。

ϕ_F を用いると、種々の流動パラメーターとの関係を説明できる。系の動的弾性率 G' 周波数依存性は、いわゆる第二平坦部を示し、それは分散粒子の二次凝集構造に起因するとされる。この第二平坦部の G' は、Fig. 2に示すように ϕ_F の増加とともに単調に増大し、 G'' も同様な傾向を示す。

つまり、フロック体積が増すと弾性率は指数関数的に増大する。いま、平坦部の高さに対する複素応力の絶対値を $|\sigma^*|$ とし、印加ひずみを γ とすると、

Fig. 1. Flow curves of Ba-Fe suspensions at various particle volume concentrations.

The symbols indicated are: (□) $\phi_{PL} = 1.66$ vol%; (△) $\phi_{PL} = 3.23$ vol%; (▽) $\phi_{PL} = 4.72$ vol%; (○) $\phi_{PL} = 6.12$ vol%; (■) $\phi_{PL} = 7.46$ vol%; (▲) $\phi_{PL} = 8.73$ vol%; (▼) $\phi_{PL} = 9.94$ vol%.

Fig. 2. The values of the second plateau levels plotted against ϕ_F .

○ : The second plateau levels in G' for Ba-Fe(a)
● : The second plateau levels in G' for Ba-Fe(b)
△ : The second plateau levels in G'' for Ba-Fe(a)
▲ : The second plateau levels in G'' for Ba-Fe(b)

$$|\sigma^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \gamma$$

と考えることができる。⁶⁾ この値を流動曲線から得た降伏値に対してプロットするとFig. 3のようになる。この図より、 $|\sigma^*| \propto \sigma_y^{1.15}$ の関係が得られるが、両者の間には密接な関係がある。

粒子濃度が増加するとともに、フロックは連結して連鎖を形成、さらに濃度が増大し ϕ_F が30 %以上の濃度領域では、フロック鎖が接触してネットワークが形成されると推定した。Fig. 4はそのモデル図である。

一方、同一分散系の濾過特性に与えるフロックサイズの影響を検討した⁷⁾が、ここではそれに触れない。

3. 粘土粒子分散系

スメクタイトは、粘土鉱物の一種で化学構造的には層状珪酸塩(フィロ珪酸塩)に属し、四面体シート $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ と八面体シート $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ or $[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ が2:1の割合で構成される。⁸⁾ すなわち、八面体シートを2枚の四面体シートがサンドイッチする形である。この2:1層状珪酸塩は、その結晶層厚が約1 nmとされるが、通常この薄片状結晶は約10層程度が積層した形、すなわち厚さ10 nm位で存在する。

粒子形状は板状で天然物で約1 μm 前後、合成物では0.1-

Fig. 3. Relationships between $\log |\sigma^*|$ and $\log \sigma_y$.

○ : The $|\sigma^*|$ values for Ba-Fe(a)
△ : The $|\sigma^*|$ values for Ba-Fe(b)

ϕ_{PL} (vol%)	1.66	2.46	3.23~4.72	6.12~9.94	
ϕ_F (vol%)	19.9	19.8	31.1~37.4	44.2~48.7	
C_{FF}	12.0	8.05	9.63~7.92	7.22~4.90	
σ_y (Pa)	0	0	0.50~3.01	8.53~29.2	
Floc structure	Isolated	Contact	Chain	Network	High density Network

G', G'' (Pa)		inflection point	Plateaus	Plateaus	Plateaus
$ \sigma^* $ (Pa)	0.113	0.464	0.937~3.95	16.1	76.4

Fig. 4. Schematic representations for the floc-network structure model in Ba-Fe particle suspensions.

0.3 μm 程度であるが、厚さが10 nm位であるから板状比がかなり大きな粒子である。

これらの粒子を水中に分散させると、結晶層間に Na^+ や Ca^{2+} などの交換性陽イオンとともに水和層が介在し、さらに水分子を吸着させるから層間は膨潤する。また、この平板状粒子が水へ分散した系内では、粒子を構成する積層結晶の平坦な表面はマイナスに荷電し、端部はプラスに荷電しているの、スメクタイト粒子濃度がある程度大きくなると面と端部が静電結合する。すなわち、「カードハウス」構造を形成する。⁹⁾ こうした構造形成は、粒子表面の電気二重層形成に影響を与える外部条件により可逆的に変化するから、スメクタイト粒子分散系の流動挙動を強く支配する。

Fig. 5. Changes in apparent viscosities of HE suspensions as a function of shearing rate.
Concentrations are: 0.4 wt% (●); 0.6 wt% (○); 0.8 wt% (◆); 1.0 wt% (◇); 1.5 wt% (■); 2.0 wt% (□); 2.5 wt% (▲); 3.0 wt% (△).

Fig. 6. Changes in apparent viscosities of SA dispersions as a function of shearing rate.
Concentrations are: 1.0 wt% (●); 1.1 wt% (○); 1.2 wt% (◆); 1.3 wt% (◇); 1.5 wt% (■); 2.0 wt% (□); 2.5 wt% (▲); 3.0 wt% (△).

3.1 スメクタイト／水分散系流動性の特徴

2-八面体型のモンモリロナイト (KP) (精製天然物) と 3-八面体型であるサポナイト (SA), スチーブンサイト (ST), ヘクトライト (HE) (いずれも合成品) の水分散系を作成し、その流動挙動を調べた。^{10,11)} 流動曲線から得た見かけ粘度のせん断速度依存性をFig. 5-Fig. 8に示す。

合成スメクタイトは1 wt%以上、またKPは2 wt%以上の濃度で非ニュートン流動を示し、shear thinning現象が観察される。せん断速度を低下させると、ほとんど同じ見かけ粘度増加を示しながら流動性が変化する。このせん断速度依存性におけるヒステリシス曲線の形状から、分散系構造破壊／再形成が可逆的に行われていることがわかる。このとき、破壊さ

Fig. 7. Changes in apparent viscosities of ST suspensions as a function of shearing rate.
Concentrations: 1.0 wt% (●); 1.3 wt% (○); 1.5 wt% (◆); 2.0 wt% (◇); 2.5 wt% (■); 3.0 wt% (□).

Fig. 8. Changes in apparent viscosities of KP suspensions as a function of shearing rate.
Concentrations: 2.0 wt% (●); 3.0 wt% (○); 4.0 wt% (◆); 6.0 wt% (◇).

れた分散系内の構造回復はかなり速い。

天然物であるKPを別として、Fig. 9に示したようにスメクタイトは2 wt%の濃度以上で著しい降伏挙動を示す。その場合は、試料を入れた容器を逆さまにしても流動が起らない。つまりゲル状になる。KPの場合は、より高い濃度にならないとこの弾性的な性質が現れず、またその強度も小さい。天然物は粒子サイズが大きく、そのために粒子平坦面と端部の静電的相互作用（引力）は粒子数が多いと有効になるのであろう。

これらの分散系を液体窒素を用いて凍結し、クライオSEMでその内部構造を見ると、Fig. 10に示したようにいずれの系もスメクタイト粒子が数 μm オーダーの大きさの空隙を持ったネットワーク構造を形成していることが観察される。粘土粒子分散系の弾性的性質は、このような構造形成が担っており、系にひずみを加えるとネットワーク構造が破壊して流動が生じ、ひずみを除去すると粒子間の静電的作用でネットワークが再形成されると考えればよい。

天然物であるモンモリロナイトのネットワーク構造には、空隙サイズに関して規則性が少なく、またネットワーク自体の厚さも薄い。スメクタイトの種類を変えて観察される流動性の相違は、このような構造上の違いに基づくと思われる。

合成スメクタイトに関して、一次粒子サイズの長径約0.1 μm に比べると、凍結された分散系に観察されるネットワーク空隙の大きさはその数十倍に達しており、想定されるカードハウス構造よりも遥かにそのサイズは大きい。これは、Pignonら¹²⁾がヘクトライト分散系に関して提案しているように、平均して数十nm程度の大きさを持つカードハウス構造体が数

百個集まって、 μm サイズに達する二次凝集体を形成し、その凝集体がさらに三次元ネットワークを構築していると考ええてよいであろう。

それは一種の階層構造が分散系内に形成されていることを意味し、ネットワークの強度はカードハウスの構造の強固さに依存すると想像される。

Fig. 9. Yield stress values observed in the smectite suspensions plotted against concentration.

The symbols indicated are : SA (▲) ; HE (◆) ; ST (■) ; KP (●).

Fig. 10. Cryo-SEM pictures for the smectite aqueous suspensions. Different kinds of network structures are observed in the system.

3.2 分散系の pH を変えた場合の流動挙動

合成HE／水系のpHを変えると、粒子表面において水酸基の電離やプロトン付加などが生じ、粒子端部の電荷が変化して凝集状態に変化を与えることが考えられる。そこで、十分に透析を行ったヘクトライトを用い、その水分散系に硝酸あるいは苛性ソーダを加えてpHを変えた試料 (Table I) を得、それらの流動特性を検討した。¹³⁾

Fig. 11は、応力制御型レオメーターを用いて得た分散系の応力 (σ) - ひずみ (γ) 曲線である。系にある水準以上の応力が加わるとひずみ増大は著しく進行し、降伏挙動が現れる。このときの応力を、降伏値 (σ_v) として定義する。また、Fig. 11に現れている直線部分の勾配はおよそ1に近いから、降伏値以下ではフック弾性的な変形をすると考えて、ずり弾性率 G を求めることができる。その結果をまとめてTable IIに示した。 G および σ_v は、pH=8.2で最大となり、この状態でゲル構造が最も強固になる。

同様に応力制御レオメーターを用いて、この系に一定の応力を掛け、ひずみの時間変化を調べた。すなわちこれはクリープ実験に相当する。また、印加した一定応力を除去し、ひずみの時間変化を追うと、クリープ回復が起こる。その様子をFig. 12に示した。得られたひずみの時間変化をFig. 13の4要素モデルを用いて表現することが可能であり、それぞれの弾性率および粘性率を求め、Table IIとTable IIIにまとめて示した。

ここで、クリープ曲線解析には (3) 式を、回復曲線解析には (4) 式を用いる。ここで、 λ_1 は遅延時間である。

$$\gamma(t) = \frac{\sigma}{G_0} + \frac{\sigma}{G_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_1}\right) \right] + \frac{\sigma}{\eta_0} t \quad (3)$$

$$\gamma(t) = \gamma_1 \exp\left(-\frac{t-t_1}{\lambda_1}\right) + \frac{\sigma}{\eta_0} t_1 \quad (4)$$

これらの実験から得られるずり弾性率、ならびに粘性率変化は、先の降伏値と同じくpH=8.2で最大となり、分散系はこのpH値で最も強固になることがわかる。pHによる弾性率、降伏値の変化をまとめてFig. 15に示した。この場合、遅延時間はpHによらずほぼ一定で、クリープ進行時には約15秒位、またクリープ回復時で約40秒程度であった。回復時には、構造形成をするため粒子が適切な位置まで拡散をすることが必要であり、それで遅延時間が長くなると推定される。

この系のクライオSEM写真およびそれらのスケッチをそれぞれFig. 14(a)およびFig. 14(b)に示す。弾性率の高いpH=8.2の系では、形成されたネットワーク構造の壁が厚く、また全体に網目が連続して構成されている。pH=10.6の系では、網目が小さく、同時にネットワークが不連続になる。pH=6.2の系では、網目を構成する壁が薄く、不連続部分が多い。

こうした形態的な観察から、定性的にはネットワークが不連続であることが系の弾性率低下を招くと考える。系のpHを変えることで、HE粒子の表面電位が変動し、粒子が積層しやすくなること、あるいは、積層された粒子がネットワークを

Fig. 11. Stress-strain curves of synthetic hectorite suspensions at a concentration of 1.65 wt%.

The symbols indicated are : pH = 6.0 (○); pH = 6.5 (●); pH = 8.2 (□); pH = 10.4 (△); pH = 11.3 (▲).

Fig. 12. Creep and recovery curves of the hectorite suspensions at a concentration of 1.65 wt%. Applied stress σ was 1.0 Pa ($t = 0-120$ s); σ was 0 Pa ($t = 120-240$ s). The symbols indicated are the same as shown in Fig. 11.

Table I. The pH dependence of elastic properties in synthetic hectorite suspensions.

pH	6.0	6.5	8.2	10.4	11.3
σ_v / Pa	1.31	9.42	14.1	9.22	5.36
G / Pa	57.2	303	626	267	170

Fig. 13. The mechanical 4-element model for the hectorite suspensions utilized in this study.

Fig. 14(a). Cryo-SEM pictures for the hectorite suspensions at various pH conditions. The concentration was 1.65 wt%.

Fig. 14(b). Schematic representations for the networks in the suspension corresponding to those in Fig. 14(a).

Table II. Rheological parameters for creep curves in Fig. 12.

pH	6.0	6.5	8.2	10.4	11.3
G_0 / Pa	58.6	315	569	283	129
$G_1 \times 10^{-2}$ / Pa	1.91	15.1	22.1	15.2	6.57
$\eta_1 \times 10^{-3}$ / (Pas)	3.08	27.8	23.1	23.8	10.8
λ_1 / s	16.1	18.4	10.5	15.6	16.4
$\eta_0 \times 10^{-4}$ / (Pas)	1.31	13.3	28.2	16.4	6.83

Table III. Rheological parameters for creep recovery curves in Fig. 12.

pH	6.0	6.5	8.2	10.4	11.3
G_0' / Pa	61.5	442	734	330	144
$G_1' \times 10^{-2}$ / Pa	2.19	9.93	10.2	13.9	6.93
$\eta_1' \times 10^{-3}$ / (Pas)	8.83	44.5	50.4	34.9	23.4
λ_1' / s	40.3	44.8	49.4	25.1	33.7
$\eta_0' \times 10^{-4}$ / (Pas)	0.741	8.16	35.6	10.7	4.62

形成することにpHが寄与している。この場合、粒子の ζ 電位はpHとともに単調減少しているの、そのみでネットワーク形成性を説明するのは難しいと思われる。

ここでは、スメクタイト／水分散系の流動性について、特

Fig. 15. Elastic properties of the hectorite suspensions at a concentration of 1.65 wt%.

にpHの影響を中心に述べた。粒子表面の荷電状態により、粒子表面の電気二重層形成（反発ポテンシャルの主体）が大きな影響を受けるので、この分散系の凝集構造は著しく変化する。それゆえ、pH以外に分散系へ塩の添加¹⁴⁾あるいはアルコールの添加¹⁵⁾などを行うと、この系における粒子凝集状態すなわちネットワーク形成に影響を与えるから、結果として流動性を大きく変化させる。なお、具体的な反発ポテンシャルに関する計算の結果などは、原論文を参照されたい。

スメクタイト粒子の結晶層間（これをギャラリーと呼ぶことが多い）へ、アルキルアンモニウム塩を導入して親油化すると、有機溶媒へ分散させることが可能になるが、その場合

の分散系レオロジーについてはあまり検討がなされていない。その場合は、カードハウス構造およびネットワーク構造が形成されないであろうから異なった流動特性が発現すると想像される。

4. 粒子分散系における動的構造研究への期待

前項において述べた2種類の粒子分散系は、粒子間に磁氣的または静電的相互作用が存在すると考えられ、粒子凝集が起こりやすい。粒子間に働く引力の違いはあっても、一次粒子あるいはフロクの形成するネットワーク構造がそれら分散系の流動性を支配すると推理した。

これからますます盛んになると思われるナノ粒子を含む分散系のレオロジー研究は、静的あるいは動的測定のいずれをも一層広範に行うことが大切と考える。すなわち、粒子体積分率（濃度）、温度を変えながら、降伏値、塑性粘度、動的粘弾率周波数依存性、ひずみ依存性などを再現性良く、かつ多角的にデータを収集する必要がある。

また、従来から塗料業界で行われているように、粒子の化学組成を知ることはもちろん、物理的性質として、平均粒径とその分布、形状、比表面積、界面化学的特徴などは可能な限り把握しておくべきであろう。

一方、*in situ*で粒子分散系の動的凝集構造が把握できるようになれば、物性すなわちレオロジー特性との対比が一層やりやすくなるし、モデル考察が充実するはずだ。ナノサイズの無機系粒子に対しては、放射光による時分割X線小角散乱を用いた検討が粒子の揺らぎ評価を含めて有力と思われ、¹⁶⁾また水を媒体とする分散系では、媒体を重水として小角中性子散乱によって動的凝集構造の把握を行うことが可能である。後者は、主としてヨーロッパで積極的に実施されている。¹⁷⁾一方、モンテカルロ法による計算機シミュレーションにより、クレイ粒子分散系のゾルゲル転移を扱う試みもある。¹⁸⁾

著者は、磁性粒子分散系では乾燥塗膜の形態学的観察から、また、スメクタイト／水分散系では低温凍結した場合のSEM写真から動的粒子凝集構造を推定したが、そうした手法にはやはり不満が残る。

5. 結 言

私達の生活の中で、レオロジー的な現象は無数に見られる。さまざまな粒子を含む食品、あるいは化粧品などは全て面白いレオロジー現象を示すのである。20年前に比べると、コンピューター技術や先端材料技術の発展によってレオロジー測定器自体は著しい進歩を遂げつつあり、しかも扱いやすくなり安価になった。日常的な物質について、改めて高性能レオメーターを用いて物性を評価し直し、同時にそれらの粒子凝集構造を把握すると、今まで気の付かなかった興味深い内容が浮かび上がるのかもしれない。

この分野の基礎的なレオロジー的研究が継続して行われることを期待している。

謝 辞

末尾となりましたが、本稿で述べた「構造を形成する粒子分散系の流動挙動」に関する一連の研究およびレオロジー普及活動に対し、2005年度日本レオロジー学会功績賞を私が拝受いたしました。

この名誉ある賞を頂戴するに当たり、西成勝好会長と理事会の諸兄姉、そして本会会員の皆様に、厚く御礼を申し上げます。また升田利史郎先生におかれましては、お忙しい中にもかかわらず、推薦の労を取って下さいました。改めて深甚の謝意を表します。

本研究の共同研究者として活躍された山形大学助手（故）工藤益男氏は、9ヶ月間の闘病の甲斐なく2002年8月12日に不帰の人となりました。改めて哀悼の意を述べますとともに、同氏のご協力に心より感謝をいたします。

REFERENCES

- 1) Kudo M, Iwakura K, Masuko T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **22**, 32 (1994).
- 2) Kudo M, Tsuneoka Z, Iwakura K, Masuko T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **24**, 93 (1996).
- 3) Kudo M, Otani T, Masuko T, *Nihon Kagaku Kaishi*, 1998, No6, 425.
- 4) Kuin PN, *IEEE, Trans Magn*, **MAG-23**, 97 (1987).
- 5) Thomas DG, *J Colloid Sci*, **20**, 267 (1965).
- 6) Onogi S, Matsumoto T, Warashina Y, *Trans Soc Rheol*, **17**, 175 (1974).
- 7) Kudo M, Nagasaki T, Masuko T, *Shikizai Kyokaishi*, **69**, 83 (1996).
- 8) The Clay Science Society of Japan ed., “*Clay Handbook*”, 2nd ed., (1987), Gihodo.
- 9) van Olphen H, “*An Introduction to Clay Colloid Chemistry*”, 2nd ed., (1977), John Wiley.
- 10) Monnma T, Kudo M, Masuko T, *Nendo Kagaku*, **37**, 47 (1997).
- 11) Monnma T, Kudo M, Masuko T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **25**, 119 (1997).
- 12) Pignon F, Magnin A, Piau JM, *J Rheol*, **42**, 1349 (1998).
- 13) Ishijima H, Kudo M, Masuko T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **28**, 79 (2000).
- 14) Masuko T, Kudo M, Ishijima H, Yamagata Y, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **29**, 139 (2001).
- 15) Masuko T, Kudo M, unpublished.
- 16) Mourchild A, Delville A, Lambard J, Lecolier E, Levitz P, *Langmuir*, **11**, 1942 (1995).
- 17) Ramsey JDF, Linder P, *J Chem Soc Faraday Trans*, **89** (23), 4207 (1993).
- 18) Dijkstra M, Hansen JP, Madden PA, *Phys Rev Lett*, **75** (11), 2236 (1995).