微粒子で安定化された泡

藤 井 秀 司*, 村 上 良**

*大阪工業大学 工学部(〒535-8585 大阪府大阪市旭区大宮 5-16-1)

**ハル大学 化学科(英国ハル HU6 7RX)

Foams Stabilized with Microparticles

Syuji FUJII* and Ryo MURAKAMI**

*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology(5-16-1, Ohmiya, Asahi-ku, Osaka-shi, Osaka 535-8585)

**Department of Chemistry, University of Hull(Hull, HU6 7RX U.K.)

Keywords: Foams, Bubbles, Froths, Microspheres, Attachment, Adsorption, Air-Water Interface

1. はじめに

多数の気泡が液体または固体中に分散した系は泡と呼ばれる。液体として、水(水溶液)、油(有機溶媒)、液体状態の金属が挙げられるが、本解説では特に、水媒体中に気泡が分散した泡を取り上げる。一般に、低分子および高分子界面活性剤は気液界面に吸着し、表面自由エネルギーを低下させることから、泡の安定化剤として使用されている。このような分子レベルの泡安定化剤に加え、微粒子が泡の安定化剤として働くことも一世紀以上も以前より知られている¹⁾。微粒子が水油界面に吸着することによりエマルションが安定化されること²⁾、気体は非常に極性の低い油と捉えることが可能であることを考慮に入れると、微粒子が気液界面に吸着することにより泡を安定化することは驚きではない。このような微粒子で安定化された泡は、浮遊選鉱、洗浄、食品、浄水、放射性物質処理、原油精製など広範な工業分野において観察、利用される³⁾。

近年、微粒子を泡安定化剤として用いる研究が半世紀近くもの潜伏期の後、活発化しているが、これまでのところ、分子レベルの界面活性剤の存在下で微粒子を泡安定化剤(もしくは破泡剤)として利用する研究例が多く見られる^{2b),2d),4)}。このような界面活性剤-微粒子混合系では、両者が気液界面に競争的に吸着するため、泡の安定化について検討を行うさい、単独系に比べ複雑さをともなう。したがって、微粒子を単独で用いた泡に関する研究を行い、系を単純化することにより、泡の安定化に対する微粒子の役割に関して基礎的な知見を得ることは重要であると考えられる。また実用面において、界面活性剤の添加が望まれないこともある。このような状況の下、分子レベルの界面活性剤の不存在下で微粒子のみを粒子泡安定化剤として利用する研究が最近始まっている。微粒子合成、評価技術が発展したこの21世紀に、再度、気液界面に吸着した微粒子に光を当て、表面構造、表面化学が厳密に制御されたモデル微粒子を使用し、界面科学を学術基盤として泡に関する研究を行う意義は高いと考えられる。

本解説では主に、微粒子のみを泡安定化剤として用いて安定化された泡に関する研究を取り上げ、解説する。

2. 気液界面に吸着した粒子とその評価法

2.1 粒子の界面での吸着

微粒子で安定化された油-水エマルション系で得られているエマルションのタイプに対する粒子吸着層の曲率の効果についての議論を基にすると、比較的親水的な粒子(粒子の空気/水表面における接触角が90°以下)が水中に形成された気泡を安定化することに適していることが期待される。(図1参照)一方で、比較的疎水的な粒子(粒子の空気/水表面における接触角が90°以上)を用いた場合は、空気中に分散された水滴を安定化させることが予想される。実際 Binks らは、ナノサイズのシリカ粒子の疎水性をコントロールすることにより、気泡の水分散系(泡)と水滴の空気分散系(パウダー、ドライウォーター)間での相転換現象を実現した⁵⁾。(図1参照)したがって、微粒子で安定化された空気-水分散系も油-水分散系と同様に微粒子の濡れ性が系の特性を支配する重要な因子として取り扱いができると考えられる。

界面に吸着した真球状粒子の吸着エネルギー、つまり球状の粒子が水相から気液界面に吸着する際にともなうエネルギー変化(ΔG)は、以下の式のように表すことができる⁶⁾。

$$\Delta G = -\gamma_{aw}\pi a^2(1 - \cos \theta)^2$$

ここで、 γ_{aw} は界面の表面張力、 a は粒子半径、 θ は(粒子表面と気液界面がなす水相側の)接触角である。この式から、粒子径、気液界面張力が大きく、接触角が90°に近いほど吸着エネルギーは大きいことが理解できる。一度界面に吸着した粒子は、高い吸着エネルギーのため界面からの脱離が起こりにくく、そのため微粒子で安定化された泡は通常の分子レベルの泡安定化剤で安定化されたものと比べ、安定性が高いと考えられる。

2.2 界面に吸着した粒子の実験的評価

界面に吸着した粒子の接触角測定法の確立を目指した研究が長年行われている。さらにここ数年の間に数種の新規測定

法が提案され、注目を集めている。Paunov は、Gel trapping technique と呼称する方法を提案している⁷⁾。この方法ではまずゼラチンを 50°C にて溶解したものを水相とし、気液界面に粒子を吸着させた後、温度を室温まで下げることで水相をゲル化させ、粒子を界面に固定化する。粒子を表面に固定化したゼラチン上にポリジメチルシロキサン (PDMS) を静かに流し込み、架橋させる。次いでこの PDMS をゼラチンから引き離すことにより、粒子が PDMS 表面に転写されたサンプルを作製し、これを走査型電子顕微鏡観察することにより、接触角測定を行うという手順である。Butt らは原子間力顕微鏡 (AFM) のカンチレバーに粒子を接着し、その粒子を気泡に吸着させることにより粒子の気液界

面での接触角を測定している⁸⁾。(図 2 参照)この方法を用いると、吸着した粒子を気液界面から液相へ引き離すのに必要となるエネルギーも算出できる点が特筆に価する。これからも特別な装置を必要とせず、再現性良く、しかも簡便に行うことの出来る界面に吸着した粒子の接触角測定法の開発に関する研究が発展することと思われる。

3. 微粒子によって安定化された泡

微粒子で安定化された泡は、浮遊選鉱、洗浄、食品、浄水、放射性物質処理、原油精製など広範な工業分野において観察、利用される³⁾。微粒子の存在下で、気体と液体をポンプや攪拌機を使用して混合する単位操作を含む場合、しばしば望ま

図 1 (a) 空気-水界面に吸着した親水の ($\theta_w < 90^\circ$) および疎水的な ($\theta_w > 90^\circ$) 微粒子。(b) 油-水分散系では、比較的親水的な微粒子は o/w 型のエマルジョンを、比較的疎水的な微粒子は w/o 型のエマルジョンを形成する (上段)。空気-水分散系では、比較的親水的な微粒子は水中の気泡 (泡) を、比較的疎水的な微粒子は空気中水滴型の分散系を形成する (下段)。(c) 疎水的なナノサイズのシリカ粒子により形成された空気中水滴型の分散系 (パウダー, ドライウォーター)。(d) 比較的親水的なシリカ粒子により形成された泡。(参考文献 5 a より引用)

図 2 コロイドプローブ原子間力顕微鏡による粒子の気液界面での接触角測定 (参考文献 8 より引用, 改変)

れない泡が生成する。製紙工業分野では、繊維、タール、クレイなどの微粒子によって泡が安定化し、パイプやフィルターの目詰まりの原因となる問題が起こっている。石油分野では、蒸留過程においてアスファルト粒子で安定化された泡が生成し、これが問題点として取り上げられている。しかしながらまた一方で、浮遊選鉱、インク取り分野においては、粒子を気液界面に吸着させ、目的物質を回収するというように、泡が有効利用される場合もある。

3. 1 微粒子で安定化された泡(気泡)の特徴

3. 1. 1 合一・不均一化に対する高い安定性

泡は熱力学的に不安定な状態である。攪拌や気体の注入により形成された泡は、気泡間の合一及び気体の拡散(不均一化)により最終的に気体と液体が相分離した状態に戻る。しかしながら微粒子で安定化された泡は、合一・不均一化のどちらに対しても高い安定性を示すことが報告されている^{2d)}。

油-水エマルション系において、微粒子による液滴の安定化に関して二つのメカニズムが提案されている⁹⁾。1つは微粒子が液滴の界面上に密に吸着することにより(二次元状の固体の形成)、立体的に液滴間の合一および分散質(油、水)の拡散を防ぐ機構である(Steric stabilization mechanism: SSM)。もう1つは、単層の粒子層が二つの液滴界面に同時に吸着し、液滴間の合一を防ぐ機構(Bridging stabilization mechanism: BSM)である。泡系においては、SSMによる安定化が報告されているが、BSMの実例はまだ報告されていない。

3. 1. 2 非球形状態

分子レベルの界面活性剤で安定化された気泡は、気液界面の面積を最小にするように球状の形をとるが、微粒子で安定

化された気泡は球状のみならず非球状(楕円、棒状など)の形をとることができる。これは適度な濡れ性をもつ微粒子は界面に不可逆的に吸着しているため、微粒子で(部分的に)覆われた二つの気泡が合一した際に気液界面の面積が減少しても粒子は界面から脱離できないために生じる^{10),11)}。(図3 参考)

3. 2 無機微粒子によって安定化された泡

本節では、無機粒子表面の化学組成の調整、分散媒である水の pH や塩濃度調整により粒子の濡れ性を調整し、泡を安定化させた研究を紹介する。

無機粒子中でも比較的容易に高純度の製品が手に入るシリカ粒子が、モデル粒子としてよく用いられている。シリカ粒子表面には SiOH 基が存在し、適当な疎水化剤(たとえばジメチルジクロロシラン: DCDMS)を用いることによりシリカ粒子表面の親水性(疎水性)を調整することが可能である。シリカ粒子の親水性の程度は未反応の表面 SiOH 基の割合で評価される(100%SiOH: 非常に親水的, 20%SiOH 以下: 非常に疎水的)。Binks と Horozov は DCDMS で処理されたナノサイズの焼結シリカ粒子(一次粒子径 30 nm)を用い、親水的($\geq 70\%$ SiOH)および非常に疎水的(14%SiOH)な粒子は気泡を安定化することができないが、適度な親水性を持つ微粒子は気泡性は合一・不均一化に対して安定な泡を形成することを示した⁹⁾。得られた個々の気泡は非球状であり、また気泡の表面は滑らかでなく皺が寄っている。さらに平面の空気-水界面に展開されたシリカ微粒子も高い表面圧では同様の皺上の形態をとることから、気泡は密な粒子層で覆われていることが示唆された。(図3 参照)

同様のナノサイズのシリカ粒子を用いて水相の pH および電解質濃度が粒子の濡れ性と泡の安定性に与える効果につい

図3 比較的親水的なナノサイズシリカ粒子で安定化された気泡の光学顕微鏡観察。(a) 無塩系, 粒子濃度 3 wt/v%, 生成 40 時間後。(b) 8.5 mM NaCl, 粒子濃度 0.86 wt/v%, 生成 5 分後。(c) 1 M NaCl, 粒子濃度 0.37 wt/v%, 生成 5 分後。(d) Langmuir トラフ上の水面に展開された比較的親水的なナノサイズシリカ粒子の圧縮後(表面圧 70 mN⁻¹)の光学顕微鏡写真。縞の方向はトラフのバリアーと同じ向きとなっている。スケールバー: 50 μ m。(参考文献 11 より引用)

ての研究も行われている^{5b),12)}。たとえば, 比較的親水的なシリカ粒子(66%SiOH)を純水と混合した際は, シリカ粒子の水懸濁液が得られるのに対し, NaCl 水溶液と混合すると泡が形成されることが明らかにされている^{5b)}。このとき泡の安定性(泡の体積)は NaCl 濃度の上昇にともない増加した。(図 4 参照) 電解質の水相への添加はデバイ長さを短めるだけでなくシリカ粒子表面の水和構造を変化させることが, 塩添加によるシリカ微粒子の疎水性の増加の原因と考えられている。

3. 3 有機微粒子によって安定化された泡

水媒体中に分散している微粒子は, 静電的, または立体的に安定化している。本節では, それぞれの安定化機構を有す

る有機高分子微粒子を泡安定化剤として使用した研究について述べる。

3. 3. 1 静電安定化粒子

Wilson は, シード乳化重合により合成した 1~4 ミクロンメートルの粒子径を有するアニオン電荷安定化ポリスチレン(PS)微粒子を使用し, 泡生成条件, 粒子径が, 泡の生成, 安定性に与える影響を詳細に検討している¹³⁾。その結果, 塩を添加することにより, 粒子が凝集状態に近い条件下で, 安定な泡が生成することを明らかにしている。また, 1.5 ミクロンメートル以上の粒子径の系でのみ安定な泡が生成することなど, 粒子サイズの影響について報告している。

Kettlewell らは, カチオン性ラジカル重合開始剤を用いた沈殿重合により, ミクロンサイズのカチオン電荷安定化 PS 粒子を合成し, この粒子が Wilson の系とは異なり, 添加物を加えない水媒体中で泡を安定化することを明らかにしている¹⁴⁾。気液界面はマイナス電荷を有していることを考慮に入れると¹⁵⁾, 静電引力がドライビングフォースとなり, 粒子が界面に吸着していることが考えられる。

Velev らは, ビスフェノール A ベースのミクロンサイズのエポキシマイクロロッドを合成し, これを泡安定化剤として使用することにより, 乾燥後も安定な泡の作成が可能であることを報告している¹⁶⁾。気液界面においてマイクロロッドは絡まりあい, 泡を機械的にも安定化している。

3. 3. 2 立体安定化粒子

著者らはポリビニルピロリドン(PNVP)を分散安定剤とする分散重合, または乳化重合により合成したサブミクロンサイズからミクロンサイズの PS 粒子が, 水-空気界面に吸着することにより, 水中で気泡を安定化可能であることを見つけ出した¹⁷⁾。(図 5 a 参照) 気液界面に吸着した PS 粒子は界面においてコロイド結晶を形成しており, 乾燥後も泡は 3 次元立体構造を失うことはなかった。また乾燥した泡はモアレパターン(図 5 b 参照), 構造色を示し, 新規光学材料として応用が考えられる。また, 同様に, PNVP を分散安定剤とする分散重合により合成した, ポリメタクリル酸メチル粒子, ポリプロモスチレン粒子, ポリアクリロニトリル粒子は泡を安定化するが, ポリ(メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル)粒子は安定化しないなど, 粒子の極性が泡の安定化に影響を及ぼす可能性を示唆している^{17b)}。

さらなる機能を泡に付与するために, 刺激応答性の高分子

図 4 NaCl の添加により誘起された微粒子の懸濁液から泡への転移現象。(a) 親水的なシリカ粒子は塩の不存在では微粒子は水相に分散されるが, NaCl の添加により泡を安定化させる。(b) 安定化の程度(泡の体積)は塩濃度の上昇に伴い増加する。生成後○: 10 分, ▲: 1 時間, □: 2 日, ●: 2 ヶ月。高い NaCl 濃度においては泡に含まれる過剰のシリカ粒子の沈降に由来する泡体積の見かけ上の減少が起こる。(参考文献 5b より引用)

図 5 ポリスチレン粒子で安定化された泡とモアレパターン(参考文献 17 より引用)

を含有する高分子微粒子を泡安定剤として使用することにより、泡の安定性を外部刺激によって制御可能な、刺激応答性泡のシステム構築を目指す研究が始まっている。このシステムは、pH、熱、塩などの外部刺激によって粒子表面の親水性、疎水性をコントロール(気液界面への濡れ性を制御)することにより、界面への粒子の吸着、脱離、つまり泡の安定化、消泡を on demand で行うものである。

著者らは、pH 応答性高分子であるポリアクリル酸(PAA)が粒子表面に吸着した PS 粒子を使用し、pH 応答性の泡を作り出している(図 6 参照)。粒子表面の PAA の pK_a (pH 4.5)以下では、PAA はプロトン化し気液界面に吸着することが可能となり、安定な泡が生成した。一方で、pH 6 以上では、PAA は脱プロトン化し解離状態となり、高い親水性を示すことにより水媒体中に分散するのみで、泡は安定化されなかった。さらに、低 pH で安定化されている泡に、アルカリ添加することにより on demand で消泡が可能であることも明らかにしている¹⁸⁾(図 6 参照)。

さらに最近、Dupin らは、pH 応答性高分子であるポリ 2 ビニルピリジン(P2VP)ミクロゲル粒子が泡安定化剤として機

能し、酸の添加により消泡が可能であることを見出している¹⁹⁾。

4. 微粒子で安定化された泡の評価方法

4. 1 気泡の顕微鏡観察

光学顕微鏡は、サンプル作製、および操作が比較的簡便であり、ミクロンサイズからサブミリのサイズの泡の湿潤状態での観察に適しており、泡の平均径を求める際に便利である。共焦点レーザー顕微鏡も湿潤状態での泡の観察に適しており、蛍光物質を含有する高分子微粒子で安定化された泡を観察すると、円光が見られることから、実際に微粒子が気液界面に吸着することにより泡が安定化されていることが確認されている¹⁷⁾。

4. 2 気泡度や泡の安定性の観察

一般に、気泡度や泡の安定性を求めるための泡の体積の観察は肉眼により行われる。Horozov と Binks は市販のスキナーを用いて、automated dispersion stability analyzer (DiStA 24)装置を開発し、泡の合一、クリーニングを簡便に一定時間おきに評価することに成功している。自動的に評価するだけでなく、肉眼では観測できない泡の不安定化を検知することを可能にした²⁰⁾。

4. 3 マイクロチャネル気泡の作成

マイクロチャネルの使用は単分散性の高い気泡の作成だけでなく、微粒子の気液界面吸着の速度に関する研究を可能にする。Subramaniam らは 3 つのチャネル(一つは気体、他の二つは水媒体用)を有する装置を用いて、微粒子で安定化された気泡のサイズや安定性を精密に調整した²¹⁾。(図 7 a 参照)この装置を用いた研究の中で、高い流速(10 cm s^{-1})のときのみ、再現性良く微粒子で覆われた気泡が形成されたことから、粒子は数十マイクロ秒のタイムスケールで界面に吸着されることが示唆された。さらに、一つのチャネルにローダミンで修飾された粒子分散液を、他方にフルオロセインで修飾された粒子の分散液を流すことにより、気泡を二つの異なる半球状の粒子集合体で覆うことに成功している(Janus shell)²¹⁾。

図 6 ポリアクリル酸が粒子表面に吸着したポリスチレン粒子で安定化された刺激応答性泡：(a) pH 2.5 で安定化されている泡、(b) 媒体の pH を 2.5 から 5.0 に調整直後、(c) pH 5.0 にて 24 時間静置後(参考文献 18 より引用)

図 7 (a)マイクロチャネルによる二種類の粒子[ローダミンで修飾されたポリスチレン粒子(直径 $4.9 \mu\text{m}$), フルオロセインで修飾されたポリスチレン粒子(直径 $4.0 \mu\text{m}$)]で覆われた気泡の生成。(b)気泡表面に吸着した微粒子層は近似的に二つの領域をもつ。(参考文献 21 より引用)

5. おわりに

微粒子で安定化された泡について概観してきた。粒子表面修飾技術を駆使して表面性質を厳密に制御した微粒子を設計、合成、評価し、その性質と泡の性質との間にある関連性を明らかにしていく研究が必要であると考えられる。さらに、物理的刺激(温度、光、電場、磁場など)、および化学的刺激(pH、イオン濃度、溶媒変化)によって安定性が制御可能な泡の開発の要求が高まってくることは間違いないと考えられる。また、微粒子で安定化された泡をテンプレートとする機能性材料創出も今後注目を集める研究分野となろう。

謝 辞

本稿で述べた著者らの研究の一部は、Sheffield 大学(英国)の Steven P. Armes 教授, Hull 大学(英国)の Bernard P. Binks 教授と行った研究である。この場をお借りし、感謝の意を表したいと思う。また、本稿で述べた著者(藤井)の研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金の若手研究(スタートアップ)制度による支援(課題番号:18850024)を受けた。

(2007-10-1 受理)

文 献

- 1) W. Ramsden ; *Proc. R. Soc. London*, **72**, 156 (1903).
- 2) (a) S. U. Pickering ; *J. Chem. Soc.*, **91**, 2001 (1907). ; (b) B. P. Binks ; *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **7**, 21 (2002). ; (c) R. Aveyard, B. P. Binks and J. H. Clint ; *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **100-102**, 503 (2003). ; (d) B. P. Binks and T. S. Horozov ; *Colloidal Particles at Liquid Interfaces* (Cambridge Univ. Press, 2006). ; (e) Y. Nonomura ; *Chem. Chem. Ind.*, **58**, 12 (2005) (in Japanese). ; (f) M. Aratono and H. Matsubara ; *Kagaku*, **61**, (10), 68 (2006) (in Japanese). ; (g) S. Fujii ; *J. Adh. Soc. Jpn.* **43**, 22 (2006) (in Japanese).
- 3) (a) J. J. Bickermann ; *Foams* (Springer-Verlag : Berlin, 1973). ; (b) P. R. Garrett ; *Defoaming ; Theory and Industrial Applications ; Surfactant Science Series 45* (Marcel Dekker Inc. : New York, 1993). ; (c) R. K. Prudhomme and S. A. Khan ; *Foams ; Theory, Measurement and Applications, Surfactant Science Series 57* (Marcel Dekker Inc. : New York, 1997).
- 4) (a) R. J. Pugh ; *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **64**, 67 (1996). ; (b) R. Aveyard, B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, T. G. Peck and C. E. Rutherford ; *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **48**, 93 (1994).
- 5) (a) B. P. Binks and R. Murakami ; *Nat. Mater.*, **5**, 865. (2006). ; (b) B. P. Binks, B. Duncumb and R. Murakami ; *Langmuir*, **23**, 9143 (2007).
- 6) S. Levine, B. Bowen and S. J. Partridge ; *Colloids Surf.*, **38**, 325 (1989).
- 7) V. N. Paunov ; *Langmuir*, **19**, 7970 (2003).
- 8) (a) G. Graeme, K. Buscher, M. Preuss, M. Kappl, H.-J. Butt and K. Graf ; *J. Phys. : Condens. Matter*, **17**, S 445 (2005). ; (b) G. Gillies, M. Kappl and H.-J. Butt ; *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 114-115, 165 (2005). ; (c) M. Preuss and H.-J. Butt ; *J. Colloid Interf. Sci.*, **208**, 468 (1998).
- 9) B. P. Binks and T. S. Horozov ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 773 (2006).
- 10) (a) A. B. Subramaniam, M. Abkarian, L. Mahadevan and H. A. Stone ; *Nature*, **438**, 930 (2005). ; (b) A. B. Subramaniam, C. Mejean, M. Abkarian and H. A. Stone ; *Langmuir*, **22**, 5986 (2006).
- 11) B. P. Binks and T. S. Horozov ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3722 (2005).
- 12) (a) Z. Du, M. P. Bilbao-Montoya, B. P. Binks, E. Dickinson, R. Ettelaie and B. S. Murray ; *Langmuir*, **19**, 3106 (2003). ; (b) E. Dickinson, R. Ettelaie, T. Kostakis and B. S. Murray ; *Langmuir*, **20**, 8517 (2004). ; (c) T. Kostakis, R. Ettelaie and B. S. Murray ; *Langmuir*, **22**, 1273 (2006).
- 13) J. C. Wilson ; *A Study of Particulate Foams*, DPhil Thesis, University of Bristol, UK (1980).
- 14) S. L. Kettlewell, A. Schmid, S. Fujii, D. Dupin and S. P. Armes ; *Langmuir*, in press (2007).
- 15) (a) H. A. McTaggart ; *Philos. Mag.*, **44**, 386 (1922). ; (b) Y. Fukui, S. Yuu and K. Ushiki ; *Powder Technol.*, **54**, 165 (1988). ; (c) R. Yoon and J. L. Yordan ; *J. Colloid Interf. Sci.*, **113**, 430 (1986). ; (d) M. Takahashi ; *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21858 (2005).
- 16) R. G. Alargova, D. S. Warhadpande, V. N. Paunov and O. D. Velev ; *Langmuir*, **20**, 10371 (2004).
- 17) (a) S. Fujii, A. J. Ryan and S. P. Armes ; *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7882 (2006). ; (b) S. Fujii, P. D. Iddon, A. J. Ryan and S. P. Armes ; *Langmuir*, **22**, 7512 (2006). ; (c) S. Fujii, S. P. Armes, P. D. Iddon and A. J. Ryan ; GB Pat. 524186.4 (2005).
- 18) B. P. Binks, R. Murakami, S. Fujii, A. Schmid and S. P. Armes ; *Langmuir*, **23**, 8691 (2007).
- 19) D. Dupin, J. R. Howse, S. P. Armes and D. P. Randall ; *Submitted Phys. Chem. Chem. Phys.* (2007).
- 20) T. S. Horozov and B. P. Binks ; *Langmuir*, **20**, 9007 (2004).
- 21) A. B. Subramaniam, M. Abkarian and H. A. Stone ; *Nat. Mater.*, **4**, 553 (2006).