高分子と界面活性剤の微粒子への吸着挙動

江 角 邦 男*

1. はじめに

水溶液中での高分子と界面活性剤との相互作用は種種の手法により研究されている。それらの相互作用の強さは高分子と界面活性剤との組み合わせに大きく依存し、例えば、非イオン性高分子へのイオン性界面活性剤の結合は主に疎水結合により生じ、また反対電荷同士の高分子と界面活性剤の結合では静電的ならびに疎水結合相互作用も含まれる。

一方、高分子の吸着は実験的ならびに理論的に大変興味ある課題である。吸着している高分子はコロイド分散の安定性に影響する。吸着している高分子の量が少ないときは表面が部分的に被覆されているだけなので長く伸びている高分子の鎖はコロイド粒子同士を引きつける。これは橋かけ機構と呼ばれている。また、高分子の濃度が高いときには全ての粒子は比較的密な高分子層で覆われているためコロイド系は安定である。これは粒子間に働く高分子吸着層の立体障害的な反発力によるものである。このように条件により吸着している高分子は粒子間で引力または反発力として作用する。

高分子ならびに界面活性剤混合水溶液からの高分子、界面活性剤の吸着や配向性は懸濁液やエマルション中での安定性や凝集の機構を理解するうえで非常に重要であるが研究例はあまり多くない。また、固-液界面に吸着している高分子のみのコンフォメーションは中性子散乱, NMR, エリブソメトリー, ESR などで調べられているが界面活性剤の存在下で吸着している高分子のコ

ンフォメーションに関する情報はまだ十分に得られていない。

そこで本総説では水溶液中での固体粒子上での高分子と界面活性剤の相互作用を我々の最近の研究を中心に述べる。さらに、界面活性剤存在下で粒子に吸着している高分子のコンフォメーションの変化についても議論する。

2. 吸着特性

2.1 高分子-界面活性剤の相互作用

粒子への高分子と界面活性剤の吸着はバルクや界面に存在する種類の化学種との相互作用により影響される¹⁻⁵⁾。イオン性界面活性剤は高分子と相互作用し、生成した高分子-界面活性剤錯体は高分子電解質として振る舞うことが知られている⁶⁻¹³⁾。これらの錯体の性質は粘度⁶⁻¹⁰⁾、表面張力^{8, 9)}、電気伝導度⁹⁾、染料の可溶化^{6, 9)}、透析¹⁰⁾、電気泳動⁷⁾、イオン活動度^{11, 12)}測定などにより調べられてきている。また、固体粒子の表面電荷特性は高分子と界面活性剤の両吸着挙動を決定するうえで重要な役割を果たす。特に、高分子と界面活性剤との相互作用はそれらの吸着に大きく影響する。

高分子と界面活性剤との相互作用は(1)分散媒である溶媒力の変化、(2)高分子と界面活性剤との間での静電的結合、水素結合、疎水結合の結果としての相互作

平成 10. 1. 19 受理

Adsorption Behavior of Polymer and Surfactant on Particles

Kunio ESUMI

* 東京理科大学理学部・界面研
東京都新宿区神楽坂 1-3 (〒162-8601)

〔氏名〕 えすみ くにお

〔現職〕 東京理科大学理学部応用化学科
教授 理学博士

〔趣味〕 映画鑑賞

〔経歴〕 昭和 53 年東京理科大学理学研究科博士課程終了。同年から 3 年間 Lehigh 大学研究員。平成 8 年東京理科大学応用化学科教授。

Fig. 1 Effect of PVP on surface tension of aqueous surfactant of LiDS. (Reprinted with permission from Ref. 14. Copyright 1998 American Oil Chemists's Society.)

用により大きく影響される。(1)の変化による相互作用は表面張力測定により調べられ、また、高分子-界面活性剤錯体自体の界面活性度も表面張力の結果から判断できる。さらに、錯体の生成は粘度測定からも確認できる。

図-1にはその一例としてドデシル硫酸リチウム (LiDS) 水溶液の表面張力に及ぼすポリビニルピロリドン (PVP) の添加効果を示す¹⁴⁾。図から二つの変化点が存在し、一つは LiDS の臨界ミセル濃度より低く (T_1)、もう一つはそれより高いところにある (T_2)。 T_1 では PVP と LiDS の会合が始まる濃度に対応しており、 T_2 では LiDS による PVP との会合が飽和に達する濃度と考えられる。さらに、 T_2 を越えるとバルク中には LiDS ミセルと PVP-LiDS 錯体が共存する。このような錯体形成は粘度の増加として観察される。この増加はイオン性界面活性剤との会合による高分子コイル同士の反発による結果と考えられる。

2.2 陰イオン性界面活性剤と非イオン性高分子

図-2に正に帯電しているアルミナ粒子に PVP と LiDS を同時吸着させた結果を示す¹⁵⁾。ここでは PVP の濃度を固定 (0.2 と 0.5 g/dm³) している。PVP 単独ではアルミナ粒子に全く吸着しないが、界面活性剤濃度が増加すると PVP の吸着量は著しく増加し最大値を示した後減少する。一方、界面活性剤の吸着も増加し飽和に達する。PVP 存在下での界面活性剤の飽和吸着量

Fig. 2 Adsorption of LiDS and PVP on alumina from LiDS-PVP mixed aqueous solution containing fixed initial concentrations of PVP (0.2 and 0.5 g/dm³). (Reprinted with permission from Ref. 15. Copyright 1998 American Chemical Society.)

は PVP 添加なしに比べて少し小さくなる。これらの結果はアルミナ粒子上での PVP - 界面活性剤錯体の形成¹⁶⁾により説明される。臨界ミセル濃度以下では陰イオン性界面活性剤は正に帯電しているアルミナ粒子にその親水基を向けて速く PVP より吸着する。その結果、界面活性剤の疎水基は水中に向く。その後、PVP が界面活性剤の疎水基に疎水結合により吸着し、著しい PVP の吸着増加となる。界面活性剤の濃度が増えてくるとバルク中に PVP - 界面活性剤の錯体が生成するようになり、かつその錯体は比較的界面不活性であることからアルミナ粒子に吸着しなくなる。また、アルミナ粒子での界面活性剤の二層吸着層が錯体の形成を妨げているとも考えられる。同様な挙動はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム-ポリビニルアルコール-シリカ系²⁾、SDS-PVP - 酸化鉄系¹⁶⁾、ビス (2 - エチルヘキシル) スルフォコハク酸ナトリウム - PVP - アルミナ系¹⁷⁾などに見られる。

固-液界面での高分子と界面活性剤の相互作用は粒子表面の極性に大きく影響される。疎水性粒子としてグラファイトを選びその結果を図-3に示す¹⁸⁾。図-2と同様な傾向が見られるが PVP の吸着量の増加率は小さい。

Fig. 3 Adsorption of LiDS and PVP on graphite from single and mixed aqueous solution containing a fixed initial concentration of PVP (1.5 g dm^{-3}). (Reprinted with permission from Ref. 18. Copy right 1998 Academic Press.)

この結果からグラファイト表面の疎水性が関与しているかが分かる。さらに、親水性シリカならびに疎水性シリカへの LiDS と PVP の同時吸着からも PVP の吸着量の増加が観測されている¹⁹⁾。

2.3 陽イオン性界面活性剤と非イオン性高分子

図-4 にシリカへのドデシルトリメチルアンモニウムクロライド (DTAC) と PVP の吸着の結果を示す⁵⁾。DTAC ならびに PVP の単独系からのシリカへの吸着は高い親和性を示す。PVP の固定濃度が高い場合 (1.8 g dm^{-3}) には PVP の吸着量は DTAC の濃度の増加とともに徐々に減少し、一方 DTAC の吸着量は増加するが PVP 無添加に比べて低い。同様の挙動が固定濃度が低い場合にも起こる。水中での PVP と陰イオン性界面活性剤との相互作用に比べて PVP と陽イオン性界面活性剤との相互作用は非常に弱いので^{2, 20)}、図-4 に示される吸着挙動は PVP と DTAC とのシリカへの競争吸着であることが理解される。しかし、吸着条件を変えると高分子の吸着量の増加も見られる。例えば、高い pH でシリカにヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) を吸着させると PVA の吸着量が CTAB 無添加に比べて著しく増える²⁾。これは負に帯電しているシリカ粒子に CTA^+ イオンが静電的引力により吸着し界面活性剤の疎水基を水中に向け、

Fig. 4 Competitive adsorption of DTAC and PVP on silica containing fixed initial concentrations of PVP. PVP concentrations: (a) 0.2 ; (b) 1.0 ; (c) 1.8 g dm^{-3} . (Reprinted with permission from Ref. 5. Copy right 1998 American Chemical Society.)

PVA は PVA の疎水基部分と界面活性剤と疎水基との疎水結合により吸着するためと推定される。

2.4 陰イオン性界面活性剤と陰イオン性高分子

図-5 に正に帯電しているアルミナ粒子にポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) と SDS を吸着させた結果を示す²¹⁾。各々単独での吸着はアルミナ粒子表面

Fig. 5 Adsorption of SDS and PSS on alumina from single and their mixtures. Fixed initial concentration of PSS, 0.4 g dm^{-3} . (Reprinted with permission from Ref. 21. Copy right 1998 American Chemical Society.)

Fig. 6 Adsorption of SDS and PSS on alumina from their mixtures with PSS additive concentration. Fixed concentration of SDS, 5 mmol dm^{-3} . (Reprinted with permission from Ref. 21. Copy right 1998 American Chemical Society.)

との高い親和性を示し、主に静電的引力により起こる。PSSを一定の濃度の条件 (0.4 g dm^{-3}) 下で SDS を添加していくと、SDS の吸着量は PSS 無添加に比べると少し減少するが SDS の濃度の増加にともない増える。しかし、PSS の吸着量は著しく減少し、SDS が 5

mmol dm^{-3} 以上ではほとんど吸着しなくなる。これは吸着している PSS が SDS により置換されていることを示している。また、図-6 には SDS の濃度を固定し (5 mmol dm^{-3})、PSS の濃度を変化させたときの吸着結果を示す。PSS の吸着量は増加するが、SDS の吸着量はほぼ一定である。このときの SDS の吸着量は SDS の二層吸着に対応する。このように図-5, 6 からアルミナ粒子への SDS の吸着は PSS に比べてより強いことがわかる。

ヘマタイトへのポリアクリルアミド (PAMS, 3 mol% - SO_3^- 含む) の吸着に及ぼすドデシルスルホン酸ナトリウムの添加効果も調べられている²²⁾。正に帯電しているヘマタイト粒子に界面活性剤を PAMS より前に添加するかまたは同時に添加した場合にも PAMS の吸着量は PAMS 単独に比べて減少する。この要因として界面活性剤の拡散が PAMS より速いためであると考えられる。また、界面活性剤の吸着量は PAMS の添加順序によりあまり変化しない。これは高分子がすでに吸着している界面活性剤の脱着を引き起こさないこと、ならびに高分子が吸着してもまだ十分な界面活性剤の吸着サイトが残っていることを示唆している。

2.5 陽イオン性界面活性剤と陽イオン性高分子

三種類の陽イオン性高分子 (JR 高分子: 四級化したヒドロキシルエチルセルロース) と陽イオン性界面活性剤 (CTAB: ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド) のシリカ粒子への吸着を図-7 に示す²³⁾。図から明らかなように JR125 は単独ではシリカ粒子に吸着し高い親和性を示すが、CTAB で被覆したシリカ粒子にはまったく吸着しない。これはシリカ粒子に吸着している CTAB による電荷障壁により高分子の接近が妨げられているためと考えられる。図-8 には JR 高分子と CTAB との同時吸着の結果を示す。高分子の吸着量は次の順序で減少している: JR400 > JR30M > JR125。ここで三種類の高分子の分子量は JR30M > JR400 > JR125 の順である。これらの実験から高分子の吸着量は二つの要因により決定されることがわかる: (1) 表面に拡散できる高分子の量, (2) 平衡での表面上での各々の高分子鎖のセグメントの数。高分子が大きくなればなるほど吸着初期での表面に吸着する量は大きくなるが、表面への拡散はより遅くなる。界面活性剤との競争吸着において JR400 は最少の吸着量となるがこれはたぶん表面とほんのわずかな接触しかもたないためである。一方、JR400 吸着量はかなり大きくなる。これは

Fig. 7 Effect of precoating a surface with CTAB : (a) adsorption isotherm for JR125 in the absence of CTAB ; (b) adsorption for JR125 on silica pre-coated with CTAB. (Reprinted with permission from Ref. 23. Copy right 1998 The Royal Society of Chemistry.)

Fig. 8 Adsorption isotherms showing the effect of simultaneous addition of both polymer and surfactant onto a silica surface : (a) JR125 ; (b) JR400 ; (c) JR30M. (Reprinted with permission from Ref. 23. Copy right 1998 The Royal Society of Chemistry.)

Fig. 9 Adsorption of HTAC and PSS on alumina from single and their mixtures. Fixed concentration of PSS, 0.4 g dm^{-3} . (Reprinted with permission from Ref. 21. Copy right 1998 American Chemical Society.)

表面と十分な接触をもち、かつ速い拡散のためと考えられる。

2.6 陽イオン性界面活性剤と陰イオン性高分子

一般に反対電荷同士の界面活性剤と高分子の水溶液を混合すると界面活性剤と高分子との間に静電的引力ならびに疎水性相互作用が働くために錯体が生成し沈澱を生じる場合が多い。その組み合わせの一例としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) とヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド (HTAC) がある。PSS と HTAC の沈澱が生じない条件で正に帯電しているアルミナ粒子に吸着させた結果を図-9 に示す²¹⁾。PSS 無添加の場合に HTAC の吸着は小さい。これは界面活性剤分子とアルミナ表面との静電的反発力のためと考えられる。PSS を一定濃度添加すると HTAC の吸着は特に HTAC 1 mmol dm^{-3} 以上から著しく増加する。この増加はアルミナ表面での PSS-HTAC の錯体形成によるものと示唆される。同様な挙動が正に帯電しているヘマタイト粒子に陰イオン性のポリアクリルアミドと陽イオン性のドデシルアミンを吸着させたときに観察されている²²⁾。

3. 吸着層の特性

固-液界面での高分子と界面活性剤の吸着は一般に固体上に吸着質のマイクロ構造の形成を誘導する。表面の物

Fig. 10 Changes in maximum fluorescence wavelengths of PCA for SDS-alumina and SDS-PSS-alumina systems. Fixed concentration of PSS, 0.4 g dm^{-3} . (Reprinted with permission from Ref. 21. Copy right 1998 American Chemical Society.)

理化学的性質は表面被覆率や表面での配向挙動に大きく依存する。このような表面でのマイクロ構造の探求は固-液界面での平衡が測定により乱されない限り可能である。吸着量や電位などのバルク性質の測定は *in situ* で行われているが、分光学的手法はマイクロ構造の情報を得るためには非常に有効な手段である。いままでに高分子のマイクロ構造を調べるために IR, NMR, ESR, 光相関分光法, 小角中性子散乱法, 走査型トンネル顕微鏡などが用いられてきている²⁴⁻³³⁾。

この節においては固体表面での高分子ならびに界面活性剤のマイクロ構造を ESR ならびに蛍光法から評価した結果について述べる。さらに, 高分子-界面活性剤混合系中での粒子に吸着している高分子のコンフォメーションと吸着層の厚さとの関係についても議論する。

3.1 微視的極性と微視的粘度

高分子や界面活性剤の吸着層の微視的環境の性質は蛍光法や ESR などにより調べられてきている。ピレン-1-カルボアルデヒド (PCA) の最大蛍光波長は溶媒の極性に敏感であり, 溶媒の極性が減少すると最大蛍光波長は短波長にシフトすることが知られている³⁴⁾。この手法をアルミナ粒子に吸着している高分子の PSS ならびに界面活性剤の SDS の吸着層の極性評価の結果を図-10 に示す²¹⁾。PSS (0.4 g dm^{-3}) の存在下での吸着

Fig. 11 ESR spectra of TEMPO in suspension for LiDS-alumina system: (a) without LiDS; (b) with LiDS adsorbed in the amount $77 \mu \text{mol g}^{-1}$.

層に取り込まれている PCA の最大蛍光波長は SDS の添加濃度にともない 464 nm から 450 nm にシフトするが, その上澄み溶液からの PCA の最大蛍光波長は徐々にシフトし SDS 7 mmol dm^{-3} 以上ではほぼ一定 (458 nm) となる。この結果は PSS-SDS の吸着層中の PCA を取り巻く極性は PSS 単独からなる極性に比べてより低い極性であることを示している。また, 吸着層の極性は上澄みの極性より著しく低いこともわかる。

吸着層の微視的粘度も 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ (TEMPO) を用いて評価されている。一般に, TEMPO の等方性の 3 本の吸収線は吸着層内でかなり影響され, 異方性のスペクトルが得られるようになる。この異方性は TEMPO の回転相関時間に関係する³⁵⁾。回転相関時間が大きいときは TEMPO を取り巻く環境の微視的粘度が高いことを意味する。図-11 に TEMPO の典型的なスペクトルを示す。界面活性剤の吸着層のないときには TEMPO は等方性の 3 本の吸収線となるが, 吸着層からの吸収線のうち高磁場側の吸収線の peak-to-peak の高さは小さくなる。これは TEMPO の回転が周りの環境により束縛されたためと考えられる。図-12 に PSS-SDS-アルミナ粒子系での TEMPO の回転相関時間の結果を示す²¹⁾。吸着層中の TEMPO の回転相関時間は SDS 添加濃度の増加にともない増えるが, 上澄みのそれは SDS 5

Fig. 12 Changes in rotational correlation times of TEMPO for SDS-alumina and SDS-PSS alumina systems. Fixed concentration of PSS, 0.4 g dm⁻³. (Reprinted with permission from Ref. 21. Copy right 1998 American Chemical Society.)

mmol dm⁻³以上から増加する。これは吸着層の微視的粘度は SDS 濃度とともに増加することを示唆している。興味あることに TEMPO からの変化と PCA から得られた変化とが非常に似ている。このように吸着層の微視的環境の情報はプローブ法により得ることができる。

3.2 吸着層中での高分子のコンフォメーション

界面活性剤共存下での固体微粒子に吸着しているポリビニルピロリドン (PVP) のコンフォメーションの変化を評価するためにスピラベル化 PVP が N-ビニル-2-ピロリドン, アリルアミン, ならびに 4-イソチオシアネイト-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-オキシルを用いて合成されている^{5, 15, 19, 36, 37}。高分子鎖に付いているニトロキンドラジカルからの ESR シグナルはコンフォメーション状態の違いから生じる吸着鎖のセグメントの運動性の変化に非常に敏感である³⁶⁻³⁸。一般に高分子の吸着コンフォメーションはループ, テイル, トレインに分類され, トレインの割合 (ここでは P 値と呼ぶ) が定量的に算出される。 P 値を求めるためのモデルスペクトルを図-13に示す。図から明らかなように高分子鎖の運動性は (a), (c), (b) の順に減少する。ここで (a) はテイル, (c) はループ, (b) はトレインと仮定する。これらの 3 つのスペクトルを重ね合わせ, 測定から得られるスペクトル

Fig. 13 ESR spectra used for simulation of spin labeled PVP adsorbed on alumina: (a) unadsorbed in water at 10°C; (b) in the frozen solution at -120°C; (c) in the molten state at 140°C; (d) reproduced by superposition of spectra in parts a-c; (e) adsorbed on alumina in water at 25°C. (Reprinted with permission from Ref. 15. Copy right 1998 Academic Press.)

(e) と一致させて, P 値を求める³⁹。

図-14に PVP-LiDS 系からアルミナ粒子に吸着させた PVP の P 値を示す¹⁵。 P 値はふたつの PVP の固定濃度においても LiDS の低い平衡濃度で著しく増加した後はほぼ一定となり, 吸着している PVP の大部分がトレインとして吸着していることが示唆される。また, 疎水性のグラファイト粒子¹⁸)を用いた結果 (図-15) から界面活性剤の共吸着により PVP がトレインとして吸着する傾向となる。また, 図-15 から PVP 単独の吸着において P 値は PVP の平衡濃度の増加とともに減少する。すなわち, 吸着量が増えてくると PVP は水中に伸びた状態をとりやすくなる。この変化は一般的な高分子吸着の挙動である。

図-16には競争吸着の系である PVP-DTAC-シリカでの P 値の変化を示す⁹。PVP の高い固定濃度 (1.0, 1.8 g dm⁻³) の場合には P 値は DTAC 濃度の増加とともに徐々減少するが, 低い固定濃度 (0.2 g dm⁻³) では P 値はほとんど変化しない。このような P 値の変化はシリカの分散安定性と良い相関を示す。すなわち, シリカの分散安定性は P 値の減少にともない増加す

Fig. 14 Plots of P values against LiDS concentration for LiDS-PVP-alumina system. Fixed concentrations of PVP, 0.2 and 0.5 g dm⁻³. (Reprinted with permission from Ref.15. Copyright 1998 American Chemical Society.)

る。これはシリカの分散安定性が高分子吸着層間の立体的反発力に大きく支配されていることを示すものである。

以上のように PVP - 陰イオン性界面活性剤の場合は P 値は陰イオン性界面活性剤の濃度増加にともない増加する。これは吸着層の厚みが減少することに対応すると考えられるので吸着層の厚さを光相関分光法により調べた。光相関法から吸着前と吸着後の粒子の大きさを求め、その差から吸着層の厚さが求められる。一般に多分散系の試料ではこの手法は適していない。なぜならより大きな粒子は細かい粒子より光をより散乱するので平均粒子はより大きな値にシフトするからである。そこで光相関法による測定の前に sedimentation field-flow-fractionation (SedFFF)^{40, 41)} による分離段階を採用した。このプロセスは光相関法から得られる吸着層の厚さをより信頼性の高い値にさせる。このようにして得られた吸着層の厚さと P 値の関係を図-17 に示す。吸着層の厚さは LiDS 濃度の増加にともない著しく減少するが、 P 値は増加する。Scheutjens-Fleer の吸着理論から計算されるセグメント密度分布から高分子からの吸着層の厚さは主にテイルの寄与により決まると予想できる⁴²⁾。図-17 での P 値の増加はテイルの割合の減少を示しており、吸着層の厚さの減少となる。このように P 値

Fig. 15 Plots of P values against PVP/LiDS concentration for PVP-graphite and LiDS-PVP-graphite systems. Fixed concentration of PVP, 1.5 g dm⁻³. (Reprinted with permission from Ref. 18. Copyright 1998 Academic Press.)

Fig. 16 Changes in P values for DTAC-PVP-silica system. Fixed PVP concentration is indicated by symbols on the figure. (Reprinted with permission from Ref. 5. Copyright 1998 American Chemical Society.)

Fig. 17 Relationship between the thickness of the adsorbed layer and P values for LiDS-PVP-hydrophilic silica system. Fixed concentration of PVP, 1.0 g dm^{-3} . (Reprinted with permission from Ref.19. Copy right 1998 Elsevier Science.)

と吸着層の厚さとの良い相関が得られる。同様な相関は単分散粒子であるスチレンラテックスを用いた高分子と界面活性剤の混合吸着系についても確認されている。

4. おわりに

固-液界面での界面活性剤と高分子の吸着ならびに吸着層の性質について述べてみたが実際まだ研究は不十分であり理解されていない部分が多い。しかし、工業的には多くの複雑な分子構造を持つ高分子ならびに界面活性剤が使用されているのでますます固-液界面での基礎的な知見が必要とされるであろう。今後の実験・理論研究により複雑な固-液界面での現象がより理解されることを期待する。

文 献

- 1) P. Somasundaran : *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 557 (1969).
- 2) Th. F. Tadros : *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 528 (1974).
- 3) J. Szczypa, S. Chibowski : *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 371 (1980).
- 4) H. W. Kilau, J. I. Volts : *Colloids Surf.*, **57**, 17 (1991).

- 5) K. Esumi, M. Oyama : *Langmuir*, **9**, 2020 (1993).
- 6) S. Saito : *J. Colloid Interface Sci.*, **15**, 283 (1960).
- 7) T. Isemura, Y. Kimura : *J. Polym. Sci.*, **16**, 90 (1955).
- 8) M. N. Jones : *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 36 (1967).
- 9) H. Arai, M. Murata, K. Shinoda : *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 223 (1971).
- 10) K. E. Lewis, C. P. Robinson : *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 539 (1970).
- 11) I. Murata : *J. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 782 (1962).
- 12) C. Botre, F. De Marths, M. Solinas : *J. Phys. Chem.*, **68**, 3624 (1964).
- 13) F. A. Green : *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 481 (1971).
- 14) T. Nojima, K. Esumi, K. Meguro : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 64 (1992).
- 15) H. Otsuka, K. Esumi : *Langmuir*, **10**, 45 (1994).
- 16) C. Ma, C. Li : *J. Colloid Interface Sci.*, **131**, 485 (1989).
- 17) K. Esumi, Y. Takaku, H. Otsuka : *Langmuir*, **10**, 3250 (1994).
- 18) H. Otsuka, K. Esumi : *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 113 (1995).
- 19) H. Otsuka, K. Esumi, T. A. Ring, J. -T. Li, K. D. Caldwell : *Colloids Surf.*, **116**, 161 (1996).
- 20) M. J. Schwuger : *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 491 (1973).
- 21) K. Esumi, A. Masuda, H. Otsuka : *Langmuir*, **9**, 284 (1993).
- 22) B. M. Moudgil, P. Somasundaran : *Colloids Surf.*, **13**, 87 (1985).
- 23) I. M. Harrison, J. Meadows, I. D. Robb, P. A. Williams : *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 3919 (1995).
- 24) O. E. Ohrn, *J. Polym. Sci.*, **19**, 199 (1956).
- 25) B. J. Fontana, J. R. Thomas : *J. Phys. Chem.*, **65**, 480 (1961).
- 26) R. R. Stromberg, E. Passaglia, D. J. Tutas, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **A 67**, 431 (1963).
- 27) G. J. Howard, P. McConnell : *J. Phys. Chem.*, **71**, 2974 (1967).
- 28) E. Killmann, R. Eckart : *Makromol. Chem.*, **144**, 45 (1971).
- 29) T. Miyamoto, H. J. Cantow : *Makromol. Chem.*, **162**, 43 (1972).
- 30) E. Killmann : *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **17**, 57 (1988).
- 31) J. A. Baker, R. A. Pearson, J. C. Berg : *Langmuir*, **5**, 339 (1989).

- 32) T. Cosgrove, K. Ryan : *Langmuir*, **6**, 136 (1990).
- 33) L. Quali, E. Pefferkorn : *Macromolecules*, **29**, 686 (1996).
- 34) K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas : *J. Phys. Chem.*, **81**, 2176 (1977).
- 35) J. Martinie, J. Michon, A. Rassat : *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1818 (1975).
- 36) I. D. Robb, R. Smith : *Polymer*, **18**, 500 (1977).
- 37) K. K. Fox, I. D. Robb, R. Smith : *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **70**, 1186 (1974).
- 38) H. Hommel : *Adv. Colloid Interface Sci.*, **54**, 209 (1995).
- 39) H. Sakai, Y. Imamura : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1749 (1980).
- 40) J. -T. Li, K. D. Caldwell : *Langmuir*, **7**, 2034 (1991).
- 41) J. -T. Li, K. D. Caldwell, W. Machtle : *J. Chromatogr.*, **517**, 361 (1990).
- 42) M. A. C. Stuart, F. H. W. H. Waajen, T. Cosgrove, B. Vincent, T. L. Crowley : *Macromolecules*, **17**, 1825 (1984).
-