固／液界面に形成される界面活性剤吸着層の特性評価

—AFM による検討—

酒井 健一*・江角 邦男*,**

1. はじめに

固体微粒子表面に界面活性剤分子が吸着していく挙動は従来、吸着等温線を作成したり、懸濁粒子の ζ 電位を測定するなどして評価されることが一般的であった¹⁾。しかしながら周知のように、最近 10 年間におけるナノテクノロジーの進歩はめざましく、これまで行われてきた巨視的観点からの議論に加えて、吸着現象の微視的な解析も可能になってきた。

本稿では原子間力顕微鏡 (AFM) を利用しての吸着現象の解明、とりわけ固体基板上に形成された界面活性剤吸着層のモルフォロジー測定ならびに吸着層間相互作用力の直接測定について、これまで行われてきた実験例を紹介する。

2. 界面活性剤吸着層の直接観察

2.1 疎水表面に対する界面活性剤分子の吸着

AFM による表面像観察は、きわめて鋭利なプローブ先端と試料表面との間に働く微小な斥力を検出し、その斥力をマッピングすることで実現している。固／液界面に形成された界面活性剤吸着層の“その場”におけるモルフォロジー測定は、1994 年に Manne ら^{2,3)}によって発表されたのが始まりであった。本研究では、一鎖型の陽イオン性界面活性剤である hexadecyl trimethylammonium bromide (HTAB) をグラファイト表面上で自己組織化させて、吸着層のモルフォロジーを直接観察している。グラファイトの表面は疎水性が強く、界面活性剤はその疎水鎖を固体表面側へ配向した単分子吸着層を構築すると考えられてきたが、AFM 像を観察すると、二次元的には約 4.2 nm の周期であらわれる“縞”を確認できた。上記の周期は、HTAB 分子長のおよそ 2 倍に相当している。ここで観察された平行かつエピタキシャルな縞状構造は、三次元的にはヘミシリンドラー (半円柱) 状になっていると考えられた。

その後、陰イオン性の sodium dodecyl sulfate (SDS)⁴⁾および両性の dodecyldimethylammoniopropanesulfonate

(DDAPS)⁵⁾がイオン性の界面活性剤として試されたが、グラファイトの表面上ではいずれの場合も、HTAB と同様の周期であらわれるヘミシリンドラー状の吸着会合体を構築していた (図-1)。このような結果は、吸着会合体の形状がグラファイトの表面構造に由来することを強く示唆したものであり、会合体の形成過程は図-2 のように提案された。すなわち、(I) グラファイトの対称軸に沿って界面活性剤分子が単層吸着する。吸着の推進力は、界面活性剤の疎水鎖とグラファイト表面との間に働く疎水引力である。(II) 隣接した吸着分子間には tail-tail 相互作用 (引力) と head-head 相互作用 (斥力) が働くため、縞状の会合体に成長する。(III) 第二段階で形成された会合体を鋳型として、ヘミシリンドラー状の三次元会合体に成長する。この段階における吸着の推進力は、界面活性剤分子間の疎水相互作用であり、自己集合能ともいえる。吸着等温線の解釈⁶⁾、分子動力学シミュレーションの結果⁷⁾、ならびに熱力学的な考察⁸⁾からも、以上の吸着モデルに妥当性が認められている。

縞状構造の周期性は、界面活性剤の添加濃度とバルク溶液の塩 (対イオン) 濃度に依存する⁴⁾。これらいずれの濃度が増加しても、(I) 鋳型となる縞状会合体間の電気二重層斥力が遮蔽され、それらの間隔が狭まる可能性と、(II) ヘミシリンドラー状会合体を構成している界面活性剤分子間の head-head 相互作用が遮蔽されるために、会合体の曲率が減少し、その直径 (周期性) が広がる可能性を指摘し得る。しかしながら実際には、縞状構造の周期性は有意に狭まったため、上記の可能性のうち、前者が優先的に効いてくることが明らかとなった。より有効に静電作用を遮蔽できる二価イオンを対イオンとして添加した場合にも、同様な現象

〔氏名〕 さかい けんいち
〔現職〕 東京理科大学大学院理学研究科博士課程在学中
〔趣味〕 史跡散策
〔経歴〕 平成 13 年、東京理科大学大学院理学研究科修士課程修了。現在、同博士課程在学中。

〔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修了。同年から 3 年間 Lehigh 大学研究員。平成 8 年東京理科大学理学部応用化学科教授。

平成 13.9.10 受理
AFM Investigations of Adsorbed-Surfactant Layer at the Solid/Liquid Interface
Kenichi SAKAI and Kunio ESUMI

* 東京理科大学理学部

** 界面科学研究所

東京都新宿区神楽坂 1-3 (〒162-8601)

Fig. 1 300 nm AFM image showing the one-dimensional periodicity of adsorbed SDS on graphite in aqueous 5.4 mmol dm⁻³ SDS solution⁹⁾.

は確認されている⁹⁾。

非イオン性界面活性剤 poly(oxyethylene)-*n*-dodecyl ether (C₁₂E_{*n*}) がグラファイト表面に吸着しても、多くの場合、グラファイトの対称軸に沿ったヘミシリンドー状の会合体を構築する¹⁰⁾。たとえば、C₁₂E_{*n*} (*n*=5,8,9,10) はいずれも、ほぼ直線的に配列した縞状の吸着層を形成する。一方、C₁₂E₃ はグラファイト表面でラメラ状に吸着し、C₁₂E₂₃ の場合には、垂直方向に如何なる特徴をも示さない吸着層を形成する。以上の結果はイオン性界面活性剤の場合と同様、単層吸着した C₁₂E_{*n*} の二次元縞状会合体が鑄型となって、ヘミシリンドー構造に成長していく構築過程を示唆するものであり、鑄型が形成されない場合にはヘミシリンドー状の会合体に成長できないことを意味している。鑄型の形成能は、水溶液中における C₁₂E_{*n*} の相挙動と密接な関係がある。すなわち、ヘミシリンドー状の吸着会合体を形成した界面活性剤群にはヘキサゴナル(棒状ミセル)相が存在するのに対し、C₁₂E₃ と C₁₂E₂₃ の場合には、あらゆる濃度でこの相は存在しない。最近、ノニルフェノール型非イオン性界面活性剤の吸着層を直接観察した研究例が報告されたが、ヘミシリンドー状の会合体は確認されず、垂直方向に注目すべき形態を見いだすことはできなかった¹¹⁾。ノニルフェノール型界面活性剤は疎水鎖にベンゼン環が結合されているため、グラファイトの対称軸に沿った鑄型の形成が妨げられたと考えられる。

本質的にはこれまでの議論と同様であるが、糖型の非イオン性界面活性剤 (*N*-alkylmaltonamide; MAL-C_{*n*}, *n*=8,10,12,18) について興味深い吸着モデルが Holland ら¹²⁾ によって発表された。アルキル鎖が比較的短い MAL-C₁₀ と C₁₂ の場合には、構築されたヘミシリンドー構造の周期性は分子長のおよそ2倍に等しかったのに対し、-C₁₈ になると分子長の2倍よりも有意に短くなった。後者の場合、グラファイトの表面に形成された鑄型が、“ヘリリボン(矢筈組み)”構造を成していると仮定することで妥当な解釈を得ている。グラファイトの表面に界面活性剤が吸着すると、通常、ヘミシリンドー状会合体が互いに120°の交差角でドメイン構造を形成するが^{4,9,10)}、ヘリリボンモデルを

Fig. 2 Schematic illustration of surfactants adsorbed on graphite. Steps (I) and (II) represent a surfactant monolayer in a tail-to-tail configuration. Step (III) represents a hemicylindrical structure where the hydrocarbon chain of the surfactant favors contact with the hydrophobic graphite surface, while the hydrophilic headgroup favors exposure to the aqueous phase.

適用すると、このようなドメインの成り立ちも明確に説明できる。

グラファイトの代わりに、表面を化学的に疎水化した基板を用いた研究例もある。Grant ら¹³⁾ はガラスの表面を diethyloctylchlorosilane (DEOS) で覆い、この表面上に形成される C₁₂E₈ の吸着層を観察した。グラファイトの場合と異なり、垂直方向に何らかの特異なモルフォロジーを確認することはできなかった。このとき、C₁₂E₈ はその親水基を溶液側へ向けた単層吸着をしていると考えられる。また、ガラスの表面に金を蒸着し、これにアルカンチオールを作用させて得た疎水表面に C₁₂E₈ を吸着させても、DEOS 処理した表面と同様、C₁₂E₈ は単層吸着した¹⁴⁾。一方、ガラスの表面を trimethylchlorosilane (TMCS) で疎水処理した基板に C₁₂E₈ を吸着させると、グローブ状の会合体が観察された¹⁵⁾。TMCS は DEOS と異なり、ガラスの表面上で等方的であり、しかも結合されたアルキル鎖が溶液中で固定されていると考えられるため、水に接する基板の表面積を最小限にする必要性から、半ミセル状の吸着会合体が構築されたと解釈されている。

2.2 親水表面に対する界面活性剤分子の吸着

疎水表面に対してと同様、親水表面への吸着も界面活性剤分子がもつ多様な因子によって影響を受ける。巨視的な吸着等温線の測定から容易に想像され得る特性は、界面活性剤の添加濃度依存性である。Sharma ら¹⁶⁾ は HTAB を雲母表面に吸着させた場合の、モルフォロジーと添加濃度の関係を検討した。HTAB の低

Fig. 3 (a) 300 nm AFM image of the interface between amorphous silica and 10 mmol dm^{-3} HTAB solution showing the organization of the surfactant into spherical aggregates. The Fourier transform is a circular ring indicating randomly oriented²⁵⁾. (b) 300 nm AFM image showing long cylinders in 10 mmol dm^{-3} HTAB and 300 mmol dm^{-3} NaBr. The Fourier transform is not a complete circle but two arcs indicating that the cylinders axis undergoes only a small variation in direction over the scale of the image²⁵⁾.

濃度領域では不連続な会合体が観察されたが、添加濃度が増加していくと組織化されたシリンダー状構造、さらにその臨界ミセル濃度 (cmc) に達するとある一定方向へのジグザグ構造をもつ吸着会合体に成長していった。このような結果は、界面活性剤が単層吸着を経て二層吸着していくという古典的な吸着モデルを否定するものである。

雲母表面に形成された界面活性剤吸着層の系統的な研究は Patrick ら¹⁷⁾によって行われた。本研究では種々の四級アンモニウム型陽イオン性界面活性剤を用い、親水基のサイズ、アルキル鎖長ならびに対イオンの種類をパラメーターとして選択している。これらの因子はいずれも、バルク溶液中で形成されるミセルの形状に変化を与えることが知られており、固体表面上で構築された吸着会合体についてもこのような影響を端的に受けた。一例を紹介すると、親水基のサイズが小さな dodecyl trimethylammo-

nium bromide (DTAB) は棒状の吸着会合体を構築するのに対し、DTAB よりも親水基のサイズが大きい dodecyltriethylammonium bromide の場合には球状であった。すなわち、アルキル鎖長が同じ場合には、親水基の大きな界面活性剤ほど棒状よりも球状の吸着会合体を形成しやすいことになる。以上の結果は、バルク溶液中におけるミセルの形状を幾何学的に説明する界面活性剤充填パラメーター (SPP) モデル¹⁸⁾によって解釈されている。同様に、いわゆる “Gemini” 型の陽イオン性界面活性剤を吸着会合体の形成に利用した場合でも SPP モデルの適用は可能であり、SPP の減少によって曲率の大きな吸着会合体が構築された^{19,20)}。一方、親水基のサイズが同じ場合と比較すると、アルキル鎖が長くなるにつれて吸着会合体のモルフォロジーが球状からシリンダー状へ転移していく傾向が確認された¹⁷⁾。アルキル鎖長が変化しても、鎖長に対するアルキル鎖が空間に占める体積の比にほとんど変化は生じないため、上記の現象は SPP モデルでは説明がつかない。そこで注目される因子が対イオンの結合度である。

吸着会合体の形状に及ぼす対イオンの効果は絶大であり、多くの研究者によって注視されてきた。前段で紹介した Patrick らの報告によると、過剰に添加されたサリチル酸イオンは、吸着会合体を構成している各界面活性剤分子間の静電斥力を緩和し、形成される吸着会合体は球状からシリンダー状への構造転移を促されることが示された¹⁷⁾。同様の転移は、負に帯電したガラス表面に対する HTA^+ の吸着でも確認されている²¹⁾。一方、Ducker らは対イオンの効果について、固体基板の性質²²⁾、共存する一価の陽イオンの影響^{23,24)}、ならびに対イオンの極性²⁵⁾をそれぞれ基軸に据えて検討を重ねてきた。とりわけ、対イオン自身が有する構造的な性質は、吸着会合体のモルフォロジーに直接関与してくる点で興味深い。ガラス表面に形成された HTA^+ の吸着会合体に関して、一価の陰イオンの場合、臭化物イオン (Br^-) ないし硫化水素イオン (HS^-) の存在下で、二価の陰イオンの場合、チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ないしトリチオ炭酸イオン (CS_3^{2-}) の存在下で、それぞれ球状からシリンダー状への構造転移が観察された。このような転移の一例として、図-3 に HTAB 吸着層の AFM 像を示す。一方、構造転移が見られなかった、すなわち球状の吸着会合体が観察された対イオンの例としては、塩化物イオン (Cl^-)、酢酸イオン (CH_3COO^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-})、炭酸イオン (CO_3^{2-})、ならびに亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) があった。これら両者の違いは、各イオンの“柔らかさ”に由来する。すなわち、構造転移を引き起こしたイオン群は電荷の偏りが大きく、対イオンは吸着会合体の表面近くに局在するため、親水基間の静電斥力を有効に遮蔽できると考えられる。さらに二価イオンの場合には、イオン全体としての極性だけでなく、負電荷が柔らかい原子の上に局在しているときにのみ、静電斥力の有効な遮蔽が可能となる。

親水表面上で自己組織化された非イオン性界面活性剤の分子吸着層についても、検討されてきた。 C_{12}E_8 は雲母表面において、平衡時、 21°C 以下で二次元的に不連続な会合体を形成したのに対し、この温度を超えると平滑な形態に変化した²⁶⁾。AFM のプローブ先端と雲母表面間の力測定により得られたフォースカーブの解釈と、吸着層の熱力学的な安定性から、前者の場合にはルーズ

Fig. 4 Schematic illustration of the AFM force measurement between a colloidal probe and a flat plate in sample solution. This method is called as “colloidal probe atomic force microscopy”.

な二分子吸着層、後者では緻密かつ均一な二分子吸着層が構築されているものと考えられた。このような構造転移点の存在は、オキシエチレン鎖の水和性に起因しており、曇点の値とも密接な繋がりがある。一方、ガラス表面上で形成された非イオン性界面活性剤の分子吸着層は多くの場合、グローブ状であり、バルク溶液中におけるミセルの形状と大差なかった¹³⁾。ガラスの表面には水酸基が存在しており、界面活性剤分子と表面水酸基間あるいは水分子間の相互作用が同質であるためと説明されている。

最近では、二種類の界面活性剤を同時に添加した系について、形成される混合吸着層のモルフォロジーを直接観察した研究例が報告されるようになった。添加された界面活性剤間に特異な相互作用が認められない場合、形成される混合吸着層は、二つの純粋な界面活性剤によって構築される吸着層の中間的な形状になる。典型的な例がDTABとDDAPSの混合系である²⁷⁾。また、tetradecyltriethylammonium chloride (TEC₁₄Cl) と alkyl-pyridinium chloride (C_nPC; $n=12, 14, 16$) ないし heptadecafluorodecylpyridinium chloride (HFDePC) の混合系も、この分類に属すと考えられるが、観察されたモルフォロジーは球状 (TEC₁₄Cl) あるいは棒状 (C_nPC および HFDePC) のどちらかであった²⁸⁾。一方、非イオン (C₁₄H₂₉(CH₃)₂N→O) と陽イオン (C₁₄H₂₉(CH₃)₂N⁺-OH) の混合系とみなされる tetradecyldimethylamine oxide hemihydrogenchloride (C₁₄DAO•1/2 HCl) は平滑な二分子吸着層を構築した²⁹⁾。これら両イオンの親水基間には水素結合 (N⁺-OH⁺...O←N-) が形成され、あたかも二鎖型界面活性剤のような吸着挙動を示す結果、SPP の増加をもたらしたと解釈されている。

2.3 界面活性剤/高分子混合吸着層のモルフォロジー

化粧品、医薬品、塗料などの化成品には、懸濁粒子の分散安定性を効率よく高めるため、多くの場合、複数の吸着種が混合添加されている。とりわけ、サスペンションのレオロジーを制御する目的で、汎用高分子が界面活性剤と共に添加されている場合がきわめて多く、このような混合系に対する吸着挙動の解明には大きな関心が寄せられてきた。界面活性剤と水溶性高分子が水系サスペンションに同時添加された場合、巨視的な吸着挙動は大きく二

つのパターンに分類され得る³⁰⁾。すなわち、(I)界面活性剤と高分子がバルク溶液中で複合体を形成する場合、これらは固/液界面に共吸着していく。(II)両者の間に親和力が存在しない、あるいはきわめて弱い場合には、どちらか一方が優先的に吸着していく。AFMによる界面活性剤/高分子混合吸着層のモルフォロジー測定は、以上の解析に、ナノ次元からの新たな知見を付加するものである。

SDS と非イオン性高分子の poly(vinylpyrrolidone) (PVP) は、バルク溶液中で複合体を形成するもっとも典型的な組合せである。Fleming ら³¹⁾はグラファイト表面に形成される SDS-PVP 混合吸着層のモルフォロジーを、マイクロ次元とナノ次元の双方から観察した。マイクロ次元の AFM 像は、構築された吸着層が不均一で、明瞭に区分できる二相 (滑らかな領域と粗い領域) が共存していることを明らかにした。これら二相のうち、前者は PVP に富む領域、後者は SDS の富む領域とそれぞれ解釈されている。後者をさらに高分解能 (ナノ次元) 下で観察すると、実験条件 (たとえば、PVP の添加濃度) にもよるが、おおむね、部分的に構造を乱された SDS のヘミシリンドラー状会合体を確認できた。

イオン性界面活性剤と高分子の組合せでは、混合吸着層の形成に関して、その添加順序が大きな要素となる。四級アンモニウム基を官能基としてもつ高分子を雲母表面に前吸着させ、これに SDS を後添加した場合には、SDS が球状ミセルの状態では吸着していることを示唆するグローブ状会合体が観察された³²⁾。一方、Liu ら³³⁾はきわめて最近、同符号の電荷を帯びた界面活性剤 (hexadecyltrimethylammonium chloride; HTAC) と高分子 (poly(diallyldimethylammonium chloride); PDADMAC) の混合吸着挙動を検討した。PDADMAC が前吸着したガラス表面 (PDADMAC の吸着層はきわめて平滑である) に HTAC を後添加すると、半球状の吸着会合体が新たに構築された。このような会合体の存在は、吸着している PDADMAC の骨格上に、HTAC が疎水相互作用で自己組織化していったことを意味している。一方、これとは逆に、HTAC が前吸着された状態で PDADMAC を後添加しても、HTAC の吸着モルフォロジーに有意な変化は生じなかった。後添加された高分子の影響を HTAC の吸着層が受けなかった理由としては、界面活性剤が密な吸着層を形成し、余剰な吸着サイトが表面に残されていなかったこと、および HTAC の吸着層が PDADMAC と同電荷を帯びていたために、これらの間に電気二重層斥力を生じたことが挙げられる。

3. 表面間力測定による吸着層の評価

AFM の界面化学的な重要性は、単にこれが基板表面のモルフォロジーを観察できるだけでなく、プローブ先端と試料表面との間に働く相互作用力を “その場” 測定できる点にある。固/液界面に形成された界面活性剤分子吸着層の情報を表面間力測定により得ようとする試みは、1980 年代からすでに行われてきており、数々の有用かつ基礎的な知見が明らかにされている³⁴⁻³⁹⁾。しかしながら、これらの研究例はいずれも、表面間力装置 (SFA) を利用しての測定であり、装置の原理上、雲母を基板として用いなければならない制限があった。Parker ら^{40,41)}は雲母の代わりに

ガラスを基板とする SFA を独自に考案して表面間力の測定を試みたが、研究者が手軽にこれを利用できるにはいたっていない。

このような状況下で登場した新たな測定法が、Ducker ら^{42,43)}によって創始されたコロイドプローブ法である。本法は AFM チップ（カンチレバー）の先端に数 μm の真球をプローブとして取り付け、相対する試料側には真球と同質かつきわめて平滑な基板を置き、これらの表面間に作用する力を距離の関数として得るのである（図-4）。コロイドプローブ法の利点は、真球状プローブと上記の条件に合致した基板が得られれば測定の対象と成り得ることであり、後述のとおり、多様な研究目的に見合った基板が試料として用いられている。一方、二表面が物理的な接触をし、 piezo素子の伸縮量とチップの反り量が一致した領域を距離“0”とコロイドプローブ法では定義するため、吸着種がサンドウィッチのような状態で二表面間に居残った場合には、表面間距離を正確にあらわせないことが欠点として挙げられる。

コロイドプローブ法でもっとも広く利用されているのは、ガラス球と平板の組合わせである。ガラス表面は中性条件下で負に帯電するため、プローブ球と平板とが接近すると、両表面間には電気二重層斥力がはたらく。ここで界面活性剤がその cmc 以上でガラス表面に吸着すると、 C_{12}E_8 （非イオン性）の場合には上記の斥力と同時に、吸着分子層間の立体障害に由来する非 DLVO 力が検出されたが⁴⁴⁾、hexadecylpyridinium bromide（陽イオン性）の場合には付加的な相互作用力は見いだされず、電気二重層斥力のみであった⁴⁵⁾。ただし、表面電位の符号は負から正へと変化している。一方、cmc よりも十分に希薄な濃度で界面活性剤をガラス表面に吸着させると、いずれの場合でも疎水環境の形成を示唆する引力が検出された。相互作用力のこのような変化は、水系サスペンションの分散安定性を議論する上で注視に値する。

最近では、表面に何らかの“細工”をほどこした基板間の相互作用力を検討した報告例もしばしば見かける。Hu と Bard⁴⁶⁾は末端アミノ基を有するチオールの自己組織化単分子膜で金の表面を覆い、この基板上における SDS の吸着状態を明らかにした。一方、筆者ら⁴⁷⁾はアルキル四級アンモニウム基を化学的に結合させたガラス基板を用いて、界面活性剤水溶液中における表面間力を測定した。これまでの実験例からでは、対象の二表面が物理的な接触をすることで、表面に吸着していた界面活性剤分子が測定中に脱着する可能性があったが、本手法では“界面活性剤もどき”のグラフト鎖を表面に固定しておくことで、上記の恐れを軽減している。陽イオン性界面活性剤である dodecyltrimethylammonium chloride (DTAC) をその cmc よりもわずかに希薄な濃度で添加した場合における表面間力の測定結果を図-5 に示す。両表面間に静電由来の斥力が検出された距離は、化学結合させたアルキル鎖の長さが C_{12} の場合でもっとも長く、 C_8 と C_{16} の場合にはそれよりも短くなった。このような結果は、疎水性が他の二例よりも強まる C_{16} 鎖が屈曲した形態を基板表面で保持していることを示唆するものであり、図-6 のような吸着モデルを提出した。

AFM による画像評価と同じく、表面間力測定から界面活性剤／高分子混合吸着層に関する知見を得ようとする試みも、きわめて重要かつ興味深い。しかしながら、このような報告例は非常に少なく^{48,49)}、今後の展開が待たれる。

Fig. 5 Normalized force curves between glass surfaces with covalently attached quaternary ammonium groups. All measurements were performed in aqueous 12 mmol dm^{-3} DTAC solution containing 10 mmol dm^{-3} NaCl as a background electrolyte.

Fig. 6 Schematic representation of DTAC adsorption on glass with covalently attached quaternary ammonium groups⁴⁷⁾.

4. おわりに

本稿では、AFM により明らかにされてきた界面活性剤の吸着特性を概説してきた。各節で紹介してきたように、このような研究は今後、ますます詳細な実験条件の検討ならびに複雑系への展開に移行していくことが予想される。AFM と同じく、微小な領域の解析を得意とするエリブソメトリーや X 線・中性子の小角散乱なども併用することにより、ナノ次元における複雑な吸着現象の解明が推進されていくことを期待する。

文 献

- 1) 江角邦男：色材，**70**, 675 (1997).
- 2) S. Manne, J. P. Cleveland, H. E. Gaub, G. D. Stucky, P. K. Hansma : *Langmuir*, **10**, 4409 (1994).
- 3) S. Manne, H. E. Gaub : *Science*, **270**, 1480 (1995).
- 4) E. J. Wanless, W. A. Ducker : *J. Phys. Chem.*, **100**, 3207 (1996).

- 5) W. A. Ducker, L. M. Grant : *J. Phys. Chem.*, **100**, 11507 (1996).
- 6) F. G. Greenwood, G. D. Parfitt, N. H. Picton, D. G. Wharton : *Adsorption from Aqueous Solution* (W. J. Weber Jr. and E. Matijevic, eds.), Adv. Chem. Series, 79, American Chemical Society, Washington, D. C., 135 (1968).
- 7) S. Bandyopadhyay, J. C. Shelley, M. Tarek, P. B. Moore, M. L. Klein : *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6318 (1998).
- 8) R. A. Johnson, R. Nagarajan : *Colloids Surf. A*, **167**, 31 (2000).
- 9) E. J. Wanless, W. A. Ducker : *Langmuir*, **13**, 1463 (1997).
- 10) H. N. Patrick, G. G. Warr, S. Manne, I. A. Aksay : *Langmuir*, **13**, 4349 (1997).
- 11) H. N. Patrick, G. G. Warr : *Colloids Surf. A*, **162**, 149 (2000).
- 12) N. B. Holland, M. Ruegsegger, R. E. Marchant : *Langmuir*, **14**, 2790 (1998).
- 13) L. M. Grant, F. Tiberg, W. A. Ducker : *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4288 (1998).
- 14) L. M. Grant, T. Ederth, F. Tiberg : *Langmuir*, **16**, 2285 (2000).
- 15) J. L. Wolgemuth, R. K. Workman, S. Manne : *Langmuir*, **16**, 3077 (2000).
- 16) B. G. Sharma, S. Basu, M. M. Sharma : *Langmuir*, **12**, 6506 (1996).
- 17) H. N. Patrick, G. G. Warr, S. Manne, I. A. Aksay : *Langmuir*, **15**, 1685 (1999).
- 18) J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham : *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72**, 1525 (1976).
- 19) S. Manne, T. E. Schaffer, Q. Huo, P. K. Hansma, D. E. Morse, G. D. Stucky, I. A. Aksay : *Langmuir*, **13**, 6382 (1997).
- 20) M. L. Fielden, P. M. Claesson, R. E. Verrall : *Langmuir*, **15**, 3924 (1999).
- 21) S. B. Velegol, B. D. Fleming, S. Biggs, E. J. Wanless, R. D. Tilton : *Langmuir*, **16**, 2548 (2000).
- 22) J. - F. Liu, W. A. Ducker : *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8558 (1999).
- 23) W. A. Ducker, E. J. Wanless : *Langmuir*, **15**, 160 (1999).
- 24) R. E. Lamont, W. A. Ducker : *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7602 (1998).
- 25) V. Subramanian, W. A. Ducker : *Langmuir*, **16**, 4447 (2000).
- 26) J. Dong, G. Mao : *Langmuir*, **16**, 6641 (2000).
- 27) W. A. Ducker, E. J. Wanless : *Langmuir*, **12**, 5915 (1996).
- 28) T. W. Davey, G. G. Warr, M. Almgren, T. Asakawa : *Langmuir*, **17**, 5283 (2001).
- 29) H. Kawasaki, M. Syuto, H. Maeda : *Chem. Lett.*, 972 (2000).
- 30) H. Otsuka, K. Esumi : *Structure-Performance Relationships in Surfactants* (K. Esumi and M. Ueno, eds.), Marcel Dekker, New York, Chapter 11 (1998).
- 31) B. D. Fleming, E. J. Wanless, S. Biggs : *Langmuir*, **15**, 8719 (1999).
- 32) A. Dedinaite, P. M. Claesson, M. Bergström : *Langmuir*, **16**, 5257 (2000).
- 33) J. - F. Liu, G. Min, W. A. Ducker : *Langmuir*, **17**, 4895 (2001).
- 34) R. M. Pashley, J. N. Israelachvili : *Colloids Surf.*, **2**, 169 (1981).
- 35) R. M. Pashley, P. M. McGuiggan, B. W. Ninham, J. Brady, D. F. Evans : *J. Phys. Chem.*, **90**, 1637 (1986).
- 36) R. M. Pashley, P. M. McGuiggan, R. G. Horn, B. W. Ninham : *J. Colloid Interface Sci.*, **126**, 569 (1988).
- 37) P. Kékicheff, H. K. Christenson, B. W. Ninham : *Colloids Surf.*, **40**, 31 (1989).
- 38) C. E. Herder, P. M. Claesson, P. C. Herder : *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, 1933 (1989).
- 39) P. C. Herder : *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 346 (1989).
- 40) J. L. Parker, V. V. Yaminsky, P. M. Claesson : *J. Phys. Chem.*, **97**, 7706 (1993).
- 41) M. W. Rutland, J. L. Parker : *Langmuir*, **10**, 1110 (1994).
- 42) W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley : *Nature*, **353**, 239 (1991).
- 43) W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley : *Langmuir*, **8**, 1831 (1992).
- 44) M. W. Rutland, T. J. Senden : *Langmuir*, **9**, 412 (1993).
- 45) K. E. Bremmell, G. J. Jameson, S. Biggs : *Colloids Surf. A*, **146**, 75 (1999).
- 46) K. Hu, A. J. Bard : *Langmuir*, **13**, 5418 (1997).
- 47) K. Sakai, K. Torigoe, K. Esumi : *Langmuir*, **17**, 4973 (2001).
- 48) K. E. Bremmell, G. J. Jameson, S. Biggs : *Colloids Surf. A*, **155**, 1 (1999).
- 49) I. Muir, L. Meagher, M. Gee : *Langmuir*, **17**, 4932 (2001).