

「총설」

계면활성제 수용액에 있어 구조변화에 따른 동력학적 고찰

남 기 대

충북대학교 공과대학 화학부
(2001년 4월 15일 접수)

Kinetics of Structural Transitions in Surfactant Solution

Ki-Dae Nam

*School of Chem. Eng. Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 361-763, Korea
(Received April 15, 2001)*

Abstract : While the equilibrium behaviour of surfactant solution is well studied, the understanding of the kinetics and pathways of structural transition under nonequilibrium conditions is only beginning to develop. Attention has recently been directed mainly towards micellar kinetics, transitions between micellar and lamellar phases, vesicle fusion, and phases separation in microemulsions. This progress has profited greatly from developments that have taken place in various techniques and instruments.

1. 서 론

수용액내에서 계면활성제는 평형상태에서 미셀특성은 매우 광범위하게 연구가 진행되어 미셀자체 스스로 구성되어 여러형태 구조변화성을 보여주고 있다. 그리하여 물리화학에서부터 생물학이나 의학에 이르기까지 매우 광범위한 영역에서 아주 흥미있는 과제임에도 불구하고, 특히 비평형상태나 준안정상태의 존재의식과 계면활성제의 구조적 변화성 동력학적 메커니즘에 대한 정보가 여전히 제한되어 왔다. 더욱이 계면활성제의 미셀형성에 있어 구조변화성의 동력학은 공업적응용에 대하여 아주 중요하다. 왜냐하면 그것들이 생산물의 안정성과 장기적인 저

장수명에 영향을 미치기 때문이다. 결론적으로 동력학 정보는 평형상태에 도달되었을 때를 알기 위한 필수적인 것으로 평형연구에 대해 매우 중요하다.

미셀형성에 있어 변화성은 구조론 연구에 대한 측정기술은 중대한 것이다. 전체동력학이 탁도나 점측각에서의 빛산란과 같은 독특한 기술 정보에 의해 결정되어질 수 있는 반면에 이런 방법들은 간접적으로 추론되어질 수 있는 것으로 어느 집합체(중간물)의 구조에 대한 정보를 제공하지는 않는다. 이것에 대한 보정을 시도함에 있어 비평형 상태에서 존재하는 매개물구조의 결과는 같은 변화가 평형조건하에서 서서히 교차되었을 때 관찰되는 평형 구조의 결과에 의

해 접근한다. 그러나 평형 결과는 준안정성 중간물의 비평형 전개에 대해서는 나타나지는 않을 것이다. 이 상태는 냉동전이전자현미경 (Cryo-Transmission Election Microscopy, Cryo-TEM)의 발전으로 이룩되었다. 이것은 중간물에 직접적 구조정보를 제공할 수 있다[1,2].

유리화가 매개물의 구조를 정지시키기 때문에 변화성에 따른 정도는 시료가 유리되기 전의 시차에 의존하여 연구되어질 수 있다. 비록 Cryo-TEM에 의한 간단한 준비가 다른 조작방법보다 간단한 것일지라도 주위를 요한다[3]. Cryo-TEM에 의하여 얻어진 직접적인 정보는 빛산란법으로부터 얻어진 구조적 정보로써 이상적으로 보충된다. 빛산란법은 집합체 구조의 간접적인 정보를 제공하지만 원위치 측정보다 더 나은 정보를 제공한다. 더욱이 Cryo-TEM은 구조물이 변화하는 동안 스냅(snapshot)을 집중시키는 반면 빛산란에 따른 기술은 구조물 변화의 초점을 맞추는 과정과 동력학의 보다 많은 정보를 제공할 수 있다. time-resolved small angle neutron scattering [4]과 synchrotron-based X-ray scattering [5]뿐만 아니라 정전기적이고 동력학적인 빛산란법 [6]이 요즘 개발되어 시간과 공간적인 분해능은 상당히 개선되었다. 이것은 거의 분자차원까지 길이범위 축소에 따르게 되는 집합체 구조의 전개와 시간-의존성을 허용한다. 비록 이 연구가 1997년 초기 이후로 발표된 초기의 논문이지만 이 분야는 몇 가지 주제에 따라 초점을 맞추는데 있어 매우 중요하다. 물론, 이러한 주제의 선택은 개개의 선택권에 의하여 결정된다. 즉, 첫째 미셀의 형성과 그의 파괴를 가지고 시작하게 된다. 이것은 전체적으로 계면활성제에 대한 연구이다. 그러나 요즘에 이르러 다시 공중합물의 미셀에 대한 연구나 중간매개물의 구조적인 연구에 대한 것이 추가되어 새로이 이에 대한 흥미를 가지게 되었다. 두 번째로는 미셀과 소포간의 변화성 뿐만 아니라 가용화능에 대한 반대공정이 이루어지는 동안 동력학적인 구조적인 전개를 말하여 줄 것이다. 세 번째로는 소포용액과 밀접하게 관계가 되는 라벨라-비라벨라상에 관한 변화성을 다루게 될 것이다. 그리고 마지막으로 마이크로에멀전으로부터 분산된 상의 분리와 형성을 재검토하게 된다.

2. 미셀의 동력학적 관계

미셀의 형성, 가용화성 및 크기의 분포등과 같은 미셀의 동력학적 고찰은 Almagre [7]과 Kahlweit [8]등이 잘 말해주고 있다. 이에 대한 이론이 공중합물의 미셀형성에 있어 주로 지배되는 메카니즘을 설명하기 위하여 작용되어질 수 있다는 것을 Alexander [9]가 잘 설명하여 주고 있다. 그 외 다른 메카니즘에 관련된 문헌들은 세미-분석적인 접근을 이용하여 연구되었다 [10]. 미셀의 응집과 분열에 대한 올리고머형의 변화성은 고농도에서 중요성이 고조되고, 이에 반하여 단위모노머의 삽입과 배제는 불용해성 블록과 주위사이에서 상호에너지가 높을 때 이루어지고 이는 저농도에서 지배적인 관계를 이루고 있다. 단위모노머가 줄고 늘어나는 비율뿐만아니라 단위모노머의 삽입과 추출에 대한 에너지의 장애와 일치하는 정보는 Almagren의 이론을 기초로 한 확률적인 동력학적 시뮬레이션으로부터 얻어졌다[11]. 이에 근접된 사실은 온도의 급상승과 실험실적 동력학 공정과정을 논하기 위하여 적용된 반응을 연구하기 위하여 응용되었다. 오늘에 이르기까지 보고된 이론들은 단지 구형이나 길게 늘어진 미셀로 제한되어 취급되어 왔고, 그에 대한 시뮬레이션의 조합에 기초를 두고 연구되었다. 이로써 계면활성제들의 이완율은 층들, 미셀농도 그리고 미셀화정도 분포에 의존한다. 미셀 사이의 공중합분자의 교환율은 정지상태에서 형광성을 측정함으로써 결정된다 [12]. 이로써 고분자의 교환율은 공중합물에서 소수성부 탄화수소의 탄소수 증가, 알킬기의 사이드체인 정도 및 블록이 분리되어 polyblock 공중합물이 형성됨에 따라 교환속도가 감소되는 결과가 보고되었다 [12].

공중합물의 미셀배열은 온도상승으로 정지빛산란측정에 의해서 나타나는 것과 같이 연속적인 이완과정에서 두 가지로 발생한다 [13]. 그리고 미셀크기 분포는 재배열되어 정성적으로 공중합 미셀의 동력학은 전통적인 계면활성제로 제한된 모델에 지배된다 [9].

또한 공중합 미셀들의 파손에 따른 반대과정은 두 가지 과정을 따른다 [14]. 미셀들은 빠르게 분해되고 결과적으로 미셀의 크기는 단일모노머로부터 직접 미셀화되어 발생하는 것에 거의 같은 속도로 향균치에 이른다. 계면활성제로 구성된 미셀들이 파괴되는 동안의 구조적 변화

성은 Time-Resolved Small Angle X-ray Scattering법에 의하여 규명되었다 [15]. 이것은 싱글뉴트론을 기초로 한 X-선 빛산란 광선의 고주파와 적절 환경의 유효성을 통하여 가능토록 하였다.

3. 미셀에서 소포성 변화성

많은 계면활성제 연구자들은 보다 안정한 소포들이 계면활성제 혼합물에서 형성된다고 보고하였다. 그들이 자발적인 형성과 간접적인 용해화는 단지 물리화학적인 관점에서 매우 흥미 있는 것일 뿐만 아니라 생물학적막, 단백질구성, 생리학 및 약물전달과 같은 다른 분야에서도 중요한 응용성을 가지고 있다. 그러므로 초기에는 이 변화성에 대하여 수많은 논문들이 생화학이나 생물물리화학적 견지에서 드러났다 [16]. 소포형성의 동력학은 산재된 빛의 강도를 분석하여 연구되었다. 양이온성 소포형성은 상경계로부터 떨어져 최종구성물로 서서히 감소되는 경향이 발견되었고 이완율에 감소는 결합에너지와 동시에 수반되는 동력학적 장애를 증가시키는 것으로 본다 [17]. 물/기름/계면활성제의 삼성분계에 있어 소포의 기본적인 메커니즘에 대한 정보는 이완율의 농도변화성에서 유도된다. 비이온성 계면활성제에서 단위모노머의 첨가는 우위를 차지하는 것으로 본다 [18]. 반면에 올리고머의 충돌들이 레시틴에서 중요한 요소로 생각된다 [19].

콜레스테롤-레시틴 소포가 성장하는 동안 형성된 집합체의 결과에 대한 보다 상세한 모형은 탁도, 동력학적 빛산란, 지질혼합과 누출물분석과 같은 다른 실험실적 기술들을 기초로 하여 제안되었다[20]. 담즙산염의 첨가에 있어서 소포는 부분적으로 혼합된 미셀을 형성하기 위하여 용해한 후 이중층막이나 파괴된 소포와 같은 수많은 중간물을 통하여 보다 큰 소포들이 재결합된다. 전체적으로 평형상태를 이루는 동안에 지질이 이동에 의하여 성장되는 소포는 수용액 매개물 안에서의 확산이나 높은 레시틴 농도에서 소포의 충돌로 조정된다. 위에 메카니즘이 간접적으로 얻어지는 반면에 cryo-TEM은 미셀이 형성된 중간 구조물에 대한 직접적인 정보를 제공하게 된다. 계면활성제에 대한 레시틴 소포의 용해화가 일어나는 동안에 다른 중간 구조물 뿐

만 아니라 중간물의 형성 없이 직접적인 이동이 이루어질 수 있다 [21]. 중간 구조물은 계면활성제 뿐만 아니라 염의 농도에 의존되고, 구조는 개환된 소포와 부분적으로 판형이나 실린더형 미셀에서 망사구조를 형성하는 다공성 판형범위에서 형성된다. 계면활성제의 낮은 농도의 첨가에 의하여 감소된 소포의 성장은 위에서 설명된 계에 대한 다른 기술로부터 추측하는 것과 같은 중간물의 이중층판을 통하여 진행되는 것으로 본다 [3].

cryo-TEM 이미지는 산란데이터에 의해 이상적으로 보여진다. time-resolved small angle 중성자 뿐만 아니라 정전기적, 동력학적 빛산란 측정은 레시틴과 담즙산염의 혼합물에서 미셀에서 소포형성이 이르기까지 일어나는 변화성-회색도를 연구하기 위하여 이용된다 [22]. 국부적으로 원통형 미셀은 변형된 자발적 곡선에 의하여 다분산 판으로 그들 형태학이 매우 빠르게 변화되는 것이 관찰되었다. 그리고 판은 시간-의존지수에 따라 보다 더 느린 과정으로 소포화로 전환된다. 중간물 집합체의 판형구조에 대한 직접적이고 간접적인 증거는 원통형 미셀과 닫혀진 이중층 구조사이의 보이지 않는 결합을 갖는다. 판형에서 소포전이의 에너지학은 이전에 가정된 것을 기초로 하여 미셀에서 소포전이에 대한 평형을 설명하기 위하여 발전된 이론[23]에 의해서 설명되어졌고, 최근에 혼합된 미셀에 대한 판형구조의 모델을 부정하였다.

혼합미셀의 다양한 형태에 있어 지질 이중층의 계면활성제에서 유발된 가용화는 이론적으로 보고되었다 [24]. 이 모델은 혼합된 집합체에 지질과 계면활성제의 혼합에 있어 곡률에너지와 엔트로피에 대해 설명하였다. 열역학적 요소를 기초로 한 이론은 결과로서 생기는 미셀의 형태를 예견하였다. 그리하여 원통형, 판형 그리고 구형 미셀들이 고려되었다. 양친매성 단분산층의 탄성변수의 값과 실험의 일치에 있어서 원통형 미셀이 가장 있음직한 집합체라는 것이 지배적이다.

4. 라멜라와 반대핵사고날의 상변화

라멜라에서 핵사고날상으로 전이는 판 이중층막의 더미에서 단분자력을 가진 판에 육각형으로 충전배열되는 격렬한 변형을 포함한다.

time-resolved cryo-TEM [1,2], NMR과 차동의 주사열량계를 사용하여, 큰 단위라벨라 소포에서 반대 육각형미셀들의 전이를 연구했다 [25]. 중간물의 연구과제에 있어 모호함을 피하기 위해서, 계는 상전이온도까지 가열할 때, 반대입방상이 발견되어질 수 있는 양이 형성되지 않는 것으로 선택한다. 상이 소멸한 후에 이웃한 막들사이에서 수많은 작은 결합들이 발견된다. 그것은 육각형의 순서를 가진 배열을 형성하는 이중층의 평판안에서 집합을 이루게 된다. 결과적으로, 이런 유사 핵사고날구조는 확산에 의해서 이웃한 이중층으로부터 지질분자를 얻어, 반대 육각형의 작은 범위안에서 길게 늘어지게 된다.

또한 이 전이의 조사는 milisecond 범위 안에서 분석을 하는 구조적 변화의 시간과정을 가능하게 하는 time-resolved synchrotron-based X-ray 실험으로 얻었다. 라벨라 → 비라벨라 상전이에 대한 동력학 연구들이 인지질에서 이루어지는 반면에, 라벨라 → 당지질의 수용성 서스펜션의 반대 육각형 전이에 대한 최근 연구 [25]는 지질 사슬길이와 당의 헤드그룹의 입체화학에 대한 전이메커니즘의 의존성에 대해 보고되었다. 단당류 지질을 조사한 모든 것은 독특한 이완시간을 보여주고, 두 개의 중간물을 포함하는 일반적인 메커니즘이 당지질류에 대해서 동일하다는 것이 어느 정도 증명되었다.

5. 소포의 용융

소포의 동력학적 안정성은 그들의 용융하는 경향과 큰 소포를 형성하는 것에 의해서 결정된다. 원래 용융은 두 가지 단계로 일어난다. 처음으로, 두 개의 소포는 상호간의 매우 밀접한 접근에 의해서 모이게 된다. 두 번째 단계에서, 두 개의 이중층 즉, 이 과정에서 바깥쪽과 안쪽 단분자 막의 구성요소 뿐만 아니라 수용성 함유 혼합물이 용융된다. 독특한 기술을 사용한 광범위한 연구는 용융하는 동안에 일어나는 자세한 결과와 동력학에 대해 보고되었다. 용융은 상전이와 유사한 유형으로 이루어지고, 여기에 또한 비이중층 중간물의 형성을 포함하는 이웃한 막들사이에서 다소의 연결이 생겨난다 [26].

소포집합체는 다른 시약에 의해 일으킬 수 있다. 이온에 관해서, 베릴륨 이온은 의외로 높은 유효성을 갖는다 [27]. 응집물은 베릴륨 이온의

초기농도에서 가파르게 증가하고 다음에 포화값에 접근한다. 고분자에서 야기된 응집은 소포 표면의 탈수와 이중층의 변형과 함께 감소하는 힘에 의해 지배된다 [28]. 상대적으로 안정한 소포무리가 형성되지만, 응집된 소포의 이중층이 용융이 일어나기 위해 변형되는 높은 고분자 농도에서 일어난다. 용융의 경향은 단분자의 자발적인 곡률에 의존한다. 곡률은 계면활성제의 첨가에 의해 조절될 수 있다 [29]. 예를 들어, 소포를 포함하는 콜산염은 낮은 고분자농도에서 녹는다 [30]. 이중층이 접촉되어 있는 것 뿐만 아니라 두 소포에 흔히 이중층이 공유되어 있는 응집된 소포의 직접적인 상은 cryo-TEM를 사용하여 얻는다 [31]. 소포크기 분포의 시간전개는 소포확산과 소포들간의 반응이 통합되어 있는 볼츠만 전이방정식에 의해 이론적으로 보고되었다[32]. 열역학적 평형은 용해의 증가 또는 소포의 분열쇠퇴에 의해 이루어진다. 양쪽 경우에 대해서 전형적인 소포크기의 시간-의존성이 주워진다.

6. 마이크로에멀전

마이크로에멀전은 열역학적으로 물, 기름과 계면활성제의 안정한 혼합물이다. 여기서 계면활성제는 물과 기름사이의 경계면을 덮고 있다. 그러므로 조성은 분산된 것의 부피와 연속상 뿐만 아니라 그들 경계면의 면적을 결정한다. 유화 경계의 면적을 결정한다. 유화 경계의 범위를 넘어서 이런 구박은 최적의 반경유지가 계면활성제 막의 자발적인 곡률에 의해 주워졌을 때 더 이상 접해지지 않을 수 있다. 이 두 개의 상 범위에 있어, 과잉의 분산성은 배출되고 최적의 반경을 가지는 더 작은 방울이 마이크로에멀전과 동시에 존재하게 된다.

O/W형 마이크로에멀전 평형에서 과잉 기름상의 분리는 온도상승에 의해 일으킬 수 있다. 탁도 실험은 균등한 핵생성-과정을 나타낸다 [33]. 낮은 온도의 소멸에 있어서, 계는 준안정하고 더 큰 소멸에 대한 불안정한 범위에 대해서 선명한 경계면을 보여준다. 핵 형성상태의 존재와 높이 뿐만 아니라 초기정상상태 핵생성율은 모노머첨가에 의해 집합체가 성장을 일으킨다는 가정하에 계면활성제 막의 곡률장에너지에 의해서 이해되어질 수 있다 [43]. 소멸 후에

몇몇 작은 물방울은 손실되고 Ostwald-ripening 과 같은 과정에 의해 성장하는 동안에 물방울의 대부분은 크기가 감소한다. 자발적인 곡률로부터 벗어나 있는, 성장 입자들의 곡률자유에너지 증가는 작은 물방울 크기에 감소로부터의 증진에 의해서 평형이 될 때까지 이 과정에 반대가 된다. 구조적 변화의 더욱 상세한 정보는 time-resolved small-angle neutron scattering에 의해서 쉽게 얻을 수 있다 [35]. 성장하는 물방울에 최대 민감도는 작은 물방울로부터 공헌과 일치시킴으로써 얻는다. 이것은 동위원소의 치환과 대조하여 산란에 많은 변화에 기인한다.

만약 상분리가 온도 급상승에 의해서 보다 연속적인 온도변화에 의해 일어난다면, 탁도에 있어 주목할만한 진동과 배열이 W/O 마이크로에멀전에서 관찰된 것처럼 발생한다 [36]. 그것들은 큰 물방울의 교차형성과 다음에 물이 충분한 과잉 상의 성장을 증진시키기 위한 분리으로써 설명된다. 계가 충분히 과열되자마자 진동의 새로운 순환이 시작되고, 주기는 계면활성제 농도와 온도변화율에 의존하게 된다. 에너지장애와 진동의 과잉열은 곡률 자유에너지를 기초로 하여 계산되어질 수 있고, 방울의 충돌은 물질교환의 주요한 메카니즘으로 이 가정하에서 계산되어질 수 있다. 계단식에 응집이 가정되어 시뮬레이션은 작고 큰 물방울의 형성에 반대하는 불안정성이 물방울의 크기분포에 있어 진동을 야기시킬 수 있다.

마이크로에멀전 형성의 역과정은 계면활성제으로써 블록공중합물과 용매로서 두 개의 균형고분자와 유사한 것을 상용하여 보고하였다 [37]. 이런 계의 거동은 저분자 마이크로에멀전의 것과 유사하고, 더욱이 균일한 상은 이런 계에서 쉽게 이용될 수 있고, 초기상태일 때 취급된다. 마이크로에멀전에서는 전이는 온도상승에 의해서 일어나고 구조적 전위는 빛산란과 time-resolved small-angle neutron scattering에 의해서 설명된다. 마이크로에멀전의 주기적 구조는 시간이 흐름에 따라 더욱 조직화 되는 것으로 그것들은 조잡함을 겪게되고 열적 변천의 의존에 의해 나타나는 큰 범위에 결점과 공존하게 된다.

여러 이론적인 개념들은 콜로이드 분산의 불안정에 대한 중요한 메카니즘을 제공하는 Ostwald-ripening [37]의 고전적 이론의 확장에 근거를 두고 있다. 작은 물방울로부터의 물질의

확산과 큰 물방울의 축합을 설명하고 있는 반면에, 물방울 용해의 기여는 무시되고 있다. 한정된 분산상 용적에서 Ostwald-ripening방정식의 직선화된 분석적 해석과 방울크기분포로 조합되어진 수직인 루틴을 사용하여 모형화하였다 [38]. 마이크로에멀전에서 분자이동은 연속적인 매개물을 통한 확산에 의해 결정되어질 뿐만 아니라 계면활성제 층을 통한 침투에 의해 제한되어진다. 이 부수적인 효과는 컴퓨터 시뮬레이션을 사용하였다 [39]. 분산상 안에 남은 종류들은 Ostwald-ripening으로 막아낼 수 있다. 새로운 안정화 기준은 두 가지 체제로 나누어진다. 트랩(trapped)된 높은 분율에서 방울크기 분포는 평형분포상태로 급격히 감소한다. 낮은 분율에서 두 입자수는 트랩에서 더 작은 물방울이 많아 더 큰 방울은 대체로 트랩에서 고갈된다 [40]. 상분리의 전체과정은 초기 핵생성 뿐만 아니라 후의 단계로 Ostwald-ripening은 자기합수 모델과 서로 응집한다 [41].

7. 결 론

구조적 전이의 조사는 소포의 성장 또는 마이크로에멀전에서의 상분리에 좀더 나은 이해를 위한 실험과 이론에서 중요한 과정으로 되었다. 그럼에도 불구하고 많은 전이에 있어 실험실적 자료와 유용한 모델들이 정확하지 않다. 그러나 최근 측정기술에 있어 발전된, 특히 time-resolved cryo-TEM과 scattering 기술은 적절한 공간과 시간적 해석으로 일나는 것이다. 이런 발전들은 현재 이론적 모델에 대한 입력으로 유용한 데이터를 제공할 것이고 구조적 전이의 동력학에 있어 지식을 개선하는데 중요한 도움을 줄 것이다.

참고문헌

1. Y. Talmon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **100**, 364(1996).
2. M. Almgren, K. Edwards, and J. Gustafsson, *Curs. Opin Colloid Interface sci.*, **1**, 270 (1996).
3. K. Edwards, J. Gustafsson, M. Almgren, and G. Karlsson, *J. Colloid Interface sci.*

- 161, 299 (1993).
4. SU. Egelhaaf and P. Schurtenbergen, *Physica B.*, 234-236, 276-278 (1993).
 5. W. Bras and AJ. Ryan, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **75**, 1-43 (1988).
 6. SU. Egelhaaf and P. Schurtenbergen, *Rev. Sci. Instr.*, **67**, 540 (1996).
 7. EAG. Aniansson, SN Wall, M. Almgren, H. Hoffmann and I. Kielmann, *J. Phys. Chem.*, **80**, 905 (1976).
 8. M. Kahlweit, *J. Colloid Interface sci.*, **90**, 92 (1982).
 9. A. Halperin and S. Alexander, *Macromolecules*, **22**, 2403 (1989).
 10. T. Haliloglu, I. Bahar, B. Erman and WL. Mattice, *Macromolecules*, **29**, 4764 (1996).
 11. FK von Gottberg, KA Smith and TA Hatton, *J. Chem. Phys.* **108**, 2232 (1993).
 12. S. Creutz, J. Wan Stan, FC. De Schryer and R. Jerome, *Macromolecules*, **31**, 681 (1998).
 13. B. Michels, G. Waton and R. Zana, *Langmuin*, **13**, 3111 (1997).
 14. C. Honda, Y. Abe, T. Nose, *Macromolecules*, **29**, 6778 (1996).
 15. J. Eastoe, Js. Dalton, A. Downer, G. Jones and D. Clarke, *Langmuin*, **14**, 1937 (1998).
 16. J-L, Rigaud, B. Pitard and D. Levy, *Biochem. Biophys. Acta*, **1231**, 223 (1995).
 17. AJ O'connor and TA. Hatton, *Langmuin*, **13**, 6931 (1997).
 18. SE Friberg, S. Campbell, L. Fei, H. Yang, R. Patel and PA. Alkens, *Colloid Surf. A* **129-130.**, 167(1997).
 19. SE. Cambell, Z. Zhang, SE. Friberg, R. Patel, *Langmuin*, **14**, 590 (1998).
 20. AS Luk, EW Kale and SP. Lee, *Biochemistry*, **36**, 5633 (1997).
 21. M. Silvander, G. Karisson and K. Edwards *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 104 (1996).
 22. SU. Egelhaaf and P. Schurtenberger, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **104**, 152 (1997)
 23. P. Fromherz, *Chem. Phys. Lett.*, **94**, 259 (1983).
 24. MM. Kozlov, D. Lichtenberg and D. Andelman, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 6600 (1997).
 25. DP. Siegel and RM Epand, *Biophys. J.* **73**, 3089 (1997).
 26. JK. Lee and BR. Lentz, *Biochemistry*, **36**, 6251 (1997).
 27. H. Minami, T. Inoue and R. Shimozawa, *Langmuin*, **12**, 3574 (1996).
 28. D. Meyuhas, S. Nir and D. Lichtenberg, *Biophys. J.*, **71**, 2602 (1996).
 29. L. Chemomordik, A. Chanturiya, J. Green and J. Zimmerberg, *Biophys. J.*, **69**, 922 (1995).
 30. D. Meyuhas and D. Lichtenberg, *Biophys. J.*, **71**, 2613 (1996).
 31. A. Caria, O. Regev and A. Khan., *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 19 (1998).
 32. L. Golubovic and M. Golubovic, *Phys. Rev. E.*, **56**, 3219 (1997).
 33. J. Morris, U. Oisson and H. Wennerström, *Langmuin*, **13**, 606 (1997).
 34. H. Wennerström, J. Morris and U. Oisson, *Langmuin*, **13**, 6972 (1997).
 35. SU. Egelhaaf, P. Schutenberger, J. Morris, U. Oisson and H. Wennerström, *ILL Annu Rep.*, 14 (1996).
 36. D. Vollmer and J. Vollmer, *Physica A.*, **249**, 307 (1998).
 37. P. Taylor, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **75**, 107 (1998).
 38. HW Yarranton and JH Masliyah, *J. Colloid Interface Sci.*, **196**, 157 (1997).
 39. Y. De Smer and L. Deriemaeker, *Langmuin*, **13**, 6884 (1997).
 40. A. Webster and ME. Cates, *Langmuin*, **14**, 2068 (1998).
 41. C. Sagui, DS. O'Gorman and M. Grant, *Phys. Rev. E.*, **56**, R21 (1997).