

미셀과 임계 미셀 농도 및 이의 정의에 대한 고찰

김 홍 운 · 임 경 희*

중앙대학교 화학공학과
(2001년 3월 14일 접수)

Micelles, Critical Micelle Concentrations (CMC), and Definitions of CMC

Hong-Un Kim · Kyung-Hee Lim*

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University,
Seoul 156-756, Korea
(Received March 14, 2001)

1. 서 론

계면활성제 분자가 물이나 다른 용매 속에 녹아 있을 때, 흡착에 의해 용매의 표면에 친수성은 수화하여 물 쪽으로, 소수성 사슬은 표면의 바깥으로 향해 배열하는 경향이 있다. 농도를 계속 증가시키면 용액의 표면이 계면활성제로 포화되어 표면장력은 더 이상 줄어들지 않고 용액 내에서 계면활성제의 친수기는 외부로 소수기는 내부로 모여져 구형의 회합체가 형성된다. 이를 미셀(micelle)이라고 한다. 이러한 미셀이 처음으로 형성되기 시작하는 계면활성제 최소 농도가 임계 미셀 농도 (Critical Micelle Concentration, CMC)이다.

CMC 이상의 농도에서는 미셀 회합체가 존재하게 되므로 이들은 수용액에서 비극성 그룹들을 가용할 수 있는 유동적인(liquid-like) 탄화수소 내부를 보유하고 있으며, 미셀과 물 사이의 계면은 큰 면적을 이루므로 확산과 관련된 물질전달 등과 같은 여러 가지 활용도가 있다. 게다가, 농도에 따른 미셀의 모양과 구조가 변화되고, 온도는 계면활성제 거동에 중요한 역할을 하여 용

해도 한계가 CMC 아래에 있어 낮은 온도에서는 미셀을 형성하는 것 대신에 수화된 결정(hydrated crystal)으로 침전되는 현상이 나타난다[1]. 온도가 증가하여 용해도가 CMC와 같아지는 지점을 Krafft 온도 (T_{Kr})라 한다. 이 온도 이상에서는 용해도가 급격히 변화하여 미셀을 이루고 이들의 모양과 구조가 변화된다[2]. 또한, 기하학적인 측면에서 임계 충전 변수(critical packing parameter, P_c)를 계산하여 구조 변화[3]를 알고 이를 적용할 수 있는 경우가 있다.

미셀은 여러 가지 활용도가 있는데, 우선 나노입자(nanoparticle)의 형성을 위한 원형(templates)으로 활용될 수 있다[4-6]. 수용액 상에서 형성되는 미셀은 대부분 약 50~100개 정도의 계면활성제 분자가 자발적으로 회합되는 것으로 그 크기는 약 20~50Å 정도이다. 미셀 형성 과정은 마이크로초 시간 내에 하나의 계면활성제가 미셀로부터 방출되었다가 연속적으로 다시 결합되는 과정과 밀리초 내에 분해되어 완전한 미셀로 다시 형성되는 과정으로 매우 동적(dynamic)이므로 나노입자 형성을 위한 매

체(compartments)로서의 사용이 제한되는 경우도 있다[7]. 또한, 액정(liquid crystal)으로부터 기공 zeolite를 형성하는 기질로 사용되는 예도 있는데, silicate 이온들이 존재할 때, 실린더형 미셀을 육방형 배열을 이루도록 하면 silicates로 덮여 있는 실린더의 외부에 극성 그룹을 가진 계면활성제로부터 형성되고 유기 계면활성제를 연소시키고 비유기성 silicate를 얻으면 MCM-41 zeolite가 된다[8]. 이들의 다른 형태도 존재하는데, 입방형인 MCM-48과 층상형인 MCM-50이 그 예이다[9-13]. 또한, 미셀이 촉매로 사용될 수도 있는데, 미셀 자체가 반응물이 되는 경우, 미셀과 반응물질 사이의 상호작용이 동역학(kinetics)에 영향을 주는 경우와 미셀이 활성을 띄는 치환체를 전달하는 반응[14]에 대한 연구들이 수행되었다. 그래서, 미셀 촉매 반응은 효소 촉매 반응과 유사하여 계면활성제를 잘 선택하면, 구형의 효소와 비슷한 크기인 30~50Å 정도의 미셀이 형성되므로 반응 속도를 1000배 정도 향상시킬 수 있다[15].

여러 현상에 적용되기 위해서는 미셀이 처음으로 형성되는 농도인 CMC를 측정하는 것이 중요하다. 계면활성제 용액의 물리량은 CMC 이전과 이후의 농도에서 다른 경향을 보이는데 대체로 경향이 전환되는 점을 CMC로 택한다. 이것이 타당한지를 여러 CMC의 수학적 정의에 입각하여 살펴보기로 하였다. 또, 여러 수학적 정의들은 어떤 것들이 있는지 이를 개략적으로 설명하고 이 중에서 어느 것이 더 실제적으로 활용될 수 있는지를 검토하였다.

2. 미 셀

미셀은 1858년 스위스의 식물학자 네겔리에 의해 녹말과 셀룰로오스 등의 식물체가 복굴절을 나타내므로 이들을 현미경으로 관찰할 수 없는 아주 미세한 결정 입자로 이루어져 있다는 미소결정입자에서 유래하였다. 미소하다는 뜻을 지닌 라틴어 mica라는

말에서 미셀이라 명명하게 되었다. 지금은 네겔리가 고안했던 것과 같은 고립된 미셀의 존재는 부정되고 있으나, 녹말이나 셀룰로오스 등의 고분자 물질이 만들어 내는 고체의 결정성 부분을 미셀이라 하며, 계면활성제가 용액 속에서 일정한 농도 이상이 되면 생기는 분자 또는 이온의 집합체도 미셀이라 한다. 이 때 형성되는 미셀의 크기가 콜로이드 입자의 크기(1nm~1 μ m)에 해당되므로 이를 미셀 콜로이드라고 하기도 한다[16].

미셀의 구조는 1913년 비누 농도 변화에 따른 전기 전도도가 일반적이지 않은 변화를 나타낸 것에 근거하여 McBain이 비누 용액에서 분자 회합체가 존재한다는 주장[17]을 한 이후로 중요한 이슈가 되었다. Hartley는 미셀이 표면전하를 띤 그룹으로 구성된 구형이라고 주장[18]한 반면, McBain은 층상형(lamellar)과 구형이 공존한다는 제안을 내놓았다[19]. 그 후에 Harkins 등은 X-선 연구를 통하여 샌드위치나 층상형 모델을 제안했으며[20,21], Debye와 Anacker는 미셀이 구형이나 원판 모양보다는 막대 모양(rod-shaped)이라고 주장하였다[22]. 1956년에 Hartley의 구형 미셀 모델이 Reich에 의해 엔트로피 측면에서 확립되었고[23], 일반적으로 구형이 실제에 가까운 구조로 받아들여졌다.

이온성 계면활성제의 반대 이온으로 이루어진 구형 미셀의 예를 Fig. 1에 나타내었다. 미셀은 중심부(core) 그리고 중심부와 극성 머리 층 사이에 수화된 겹질의 2개의 특징적인 영역으로 이루어져 있다.

미셀의 중심부에는 물이 거의 없다. 최근의 핵자기 공명(NMR) 이완[24]과 중성자 산란 실험[25,26]을 통하여 중심부에는 물이 거의 침투되지 않으며, 탄화수소-물 계면의 울퉁불퉁한 정도는 물분자의 지름 크기 정도 밖에 되지 않아서 비교적 울퉁불퉁하지 않다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 미셀의 중심부에 있는 탄화수소 사슬은 액체상과 같은 성질을 나타낸다는 것도 확인되었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 핵자기 공명

(NMR)으로 탄화수소 사슬 길이에 따른 회전 시간을 측정하였을 때, 미셀 중심부에 있는 탄화수소 사슬들의 회전시간과 미셀을 형성하지 않는 액체 성분 무수알킬벤젠 용액의 회전시간이 비슷함을 관찰할 수 있었기 때문이다[27]. 이것은 미셀 중심부의 분자 거동이 액체와 같다는 Hartley의 추정[28]을 뒷받침하고 있다.

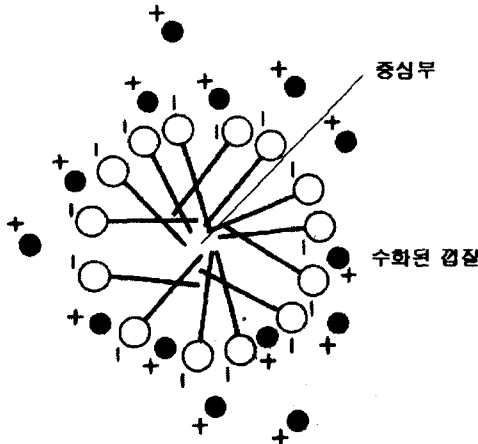


Fig. 1. 구형 미셀의 형성과 두 특정 지역

이온성 미셀에서 탄화수소 중심부는 진한 전해질 용액과 비슷한 겹질로 둘러싸여 있다. 이것은 Stern 층으로 알려진 지역에 이온성의 머리 부분과 이와 결합된 반대이온으로 구성된다. 따라서, Stern 층은 미셀의 한 부분을 차지하고 이 층이 형성되는 에너지는 미셀화의 열역학을 설명하는 분야가 되기도 한다. 물은 또한 자유분자와 수화된 상태로 이 지역에 존재하며 미셀을 수화하는 정도는 점도 데이터로부터 구할 수 있다. 이온성 계면활성제의 미셀 형성은 탄화수소 사슬의 인력과 이온의 반발력에 기인한다. 미셀의 실제 전하는 미셀의 회합도보다 작은데, 큰 분율을 가진 반대이온이 미셀과 회합되어 남아 있어서 미셀 표면에서 Stern 층을 형성하기 때문이다. 그러나, 비이온성 계면활성제의 경우에는 탄화수소 사슬 인력이 수화되어 공간을 차지하기 위해 필요한 친수성 그룹에 의해 방해를 받으므로 미셀 구

조는 친수성 그룹들 사이의 반발력과 소수성 그룹 사이의 짧은 범위에 걸쳐 나타나는 인력이 평형을 이루어 결정된다. 다시 말하면, 계면활성제의 화학 구조가 미셀의 크기와 모양을 결정한다는 것이다.

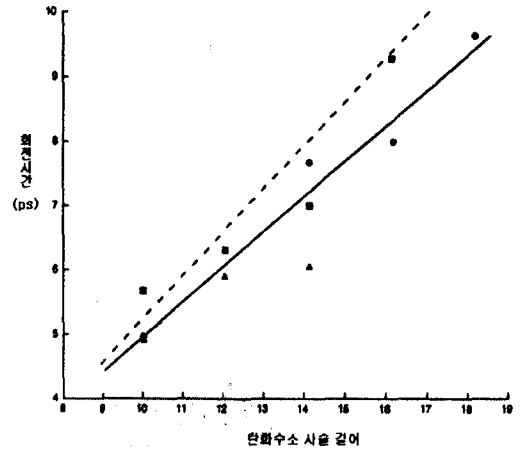


Fig. 2. 미셀을 형성하는 양이온 계면활성제의 미셀 내부에서 회전하는데 걸리는 시간 (●, $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Cl$; ■, $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$; ▲, $C_nH_{2n+1}SO_4Na$, 직선)과 무수알킬벤젠 용액(점선)과의 비교.

탄화수소 분자의 주된 역할은 소수성 효과(hydrophobic effects)의 하나로써 둘러싸고 있는 물분자의 구조를 증가시키는 것이다. 또 다른 역할로는 물끼리의 수소 결합을 파괴하는 것이다. 확실히 후자의 경우와 관련된 엔트로피 증가가 에너지 증가를 압도하기 때문에 미셀화의 추진력은 물의 부분 몰랄 엔트로피 증가에 기인된다고 믿어진다.

미셀화는 극성 머리 그룹과 소수성 사슬이 붙어 있는 긴 사슬을 가진 알콜류, 아미드류 혹은 아민류 등에는 일어나지 않는다. 따라서, 미셀화가 일어나기 위해서는 물과의 쌍극자 상호작용뿐 아니라 수소 결합을 잘 할 수 있는 전하를 띤 머리 그룹, 양쪽성 그룹, 혹은 꽤 부피가 큰 산소를 포함한 친수성 그룹이 필요하다.

계면활성제 분자들의 회합체인 미셀은 계면활성제 종류와 용액 내의 조건들에 의해 회합하는 성질이 좌우된다. 이를 근거로 하여 여러 모양이 제기되었다. 우선, 일반적으로 그 모양에 따라 구형(spherical), 실린더형(cylindrical), 반구형(hemispherical), admicelle이 있으며, 입방형(cubic), 층상형(lamellar), 육방형(hexagonal) 미셀은 액정으로도 분류될 수 있다. 이들의 구조를 Fig. 3에 나타내었다.

미셀은 콜로이드 회합체 중의 하나인데, 계면활성제, 기름(oil)과 물의 삼상에서 Fig. 3과 같이 이들의 조성에 따른 미세한 상 구조를 밝혀낸 것[29]에 근거하여 설명할 수

있다. 이 그림에서 계면활성제와 물의 2상에서 계면활성제의 농도가 증가될수록 미셀의 모양이 변화되는 것을 알 수 있다. 용액의 성질에 따라 살펴보면, 계면활성제의 농도가 증가됨에 따라 이온성 계면활성제의 경우에 미셀의 모양은 Fig. 4와 같이 구형-실린더형-육방형-층상형의 순서로 변화된다[30-33]. 이것은 Fig. 3의 물-계면활성제 변에서의 변화를 나타낸 것이다. 또한, 비이온성인 경우에 미셀은 농도가 증가됨에 따라 구형에서 직접 층상형으로 변화되는 것처럼 보인다는 설도 있다[34,35].

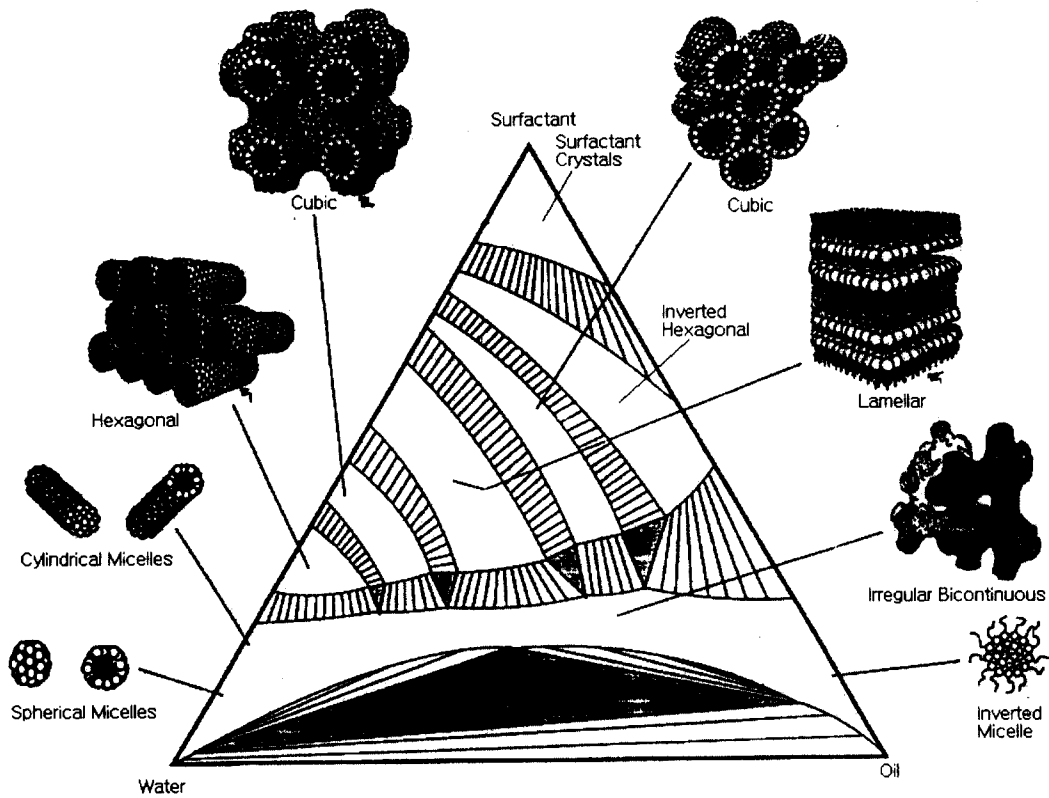


Fig. 3. 계면활성제, 기름, 물의 상도해 그림

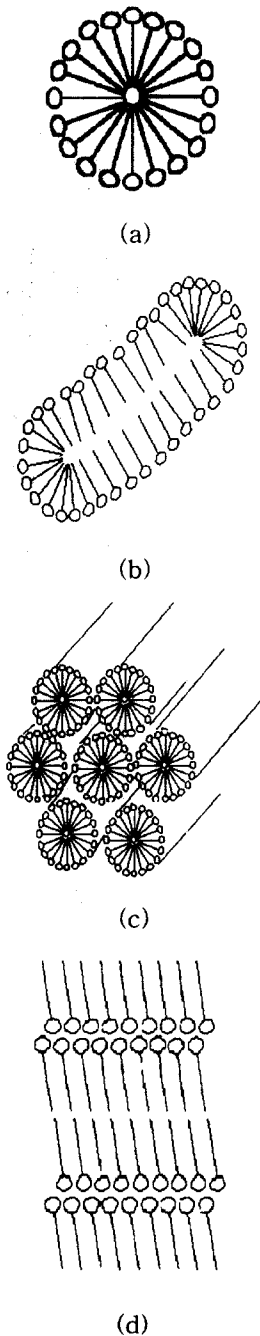


Fig. 4. 계면활성제 용액의 농도에 따른 미셀 모양과 구조의 변화 (a, 구형; b, 실린더형; c, 육방형; d, 층상형)

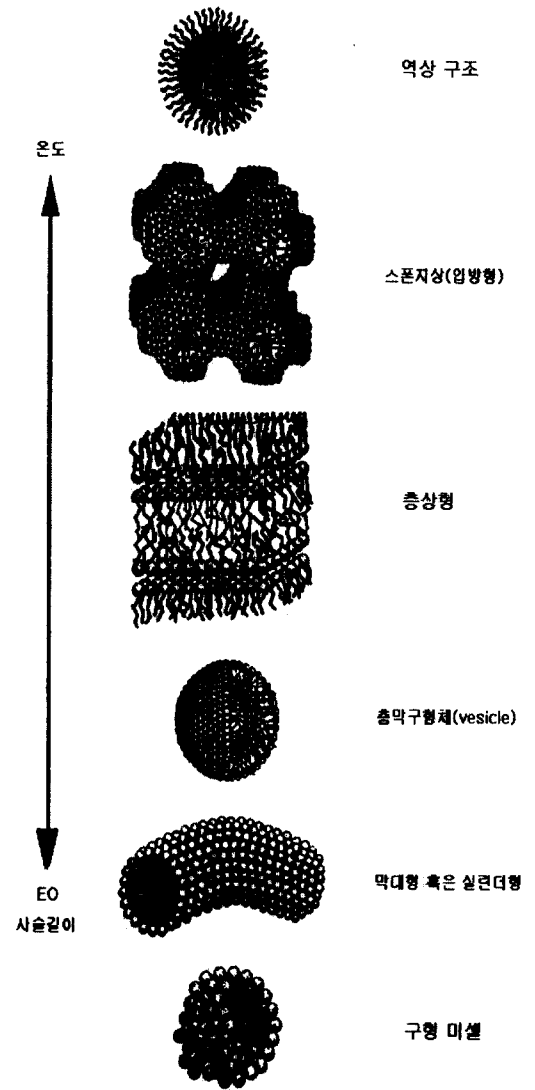


Fig. 5. 온도의 증가에 따른 콜로이드 회합체의 변화 경향

온도가 증가됨에 따라 구형, 막대형 미셀은 용막구형체→층상→스폰지상→역상 구조의 순서로 변화되는 경향을 나타낸다 (Fig. 5)[36].

또한, 계면활성제 회합구조는 기하학적 고찰에 따라서 살펴볼 수 있다. 이 때 다음과 같이 정의된 임계 충전 변수(P_c)로서 그 모양과 구조를 짐작할 수 있다.

$$P_c = \frac{V}{a_0 l_{\max}} \quad (2.1)$$

여기서, V는 소수성 사슬의 부피이고, a_0 는 친수성 머리 그룹의 면적, l_{\max} 는 소수기의 최대 길이를 나타내며, 다음 식으로 정의된다.

$$V = (27.4 + 26.9 n_c) \times 10^{-3} \text{ nm}^3 \quad (2.2)$$

$$l_{\max} \approx (0.154 + 0.1265 n_c) \text{ nm} \quad (2.3)$$

여기서 n_c 는 알킬기의 탄소수이다. (2.2)와 (2.3)식을 계산하고, a_0 는 다음과 같은 과정을 거쳐서 구한다[37].

$$a_0 = (N_{Av} \Gamma)^{-1} \quad (2.4)$$

여기서 N_{Av} 는 Avogadro 수이다. CMC 이하 농도에서는 계면활성제 용액이 이상적 거동을 나타낸다고 가정하면, 표면장력의 변화는 다음과 같이 표현된다.

$$-dy = RT\Gamma [d \ln C_{tail \text{ ion}} + d \ln C_{head \text{ ion}}] \quad (2.5)$$

(2.5)식으로부터 Γ 를 구하여 (2.4)식에 대입하면, a_0 가 계산된다. (2.5)식은 전기적 중성 즉, $C_{tail \text{ ion}} = C_{head \text{ ion}}$ 이고, 첨가되는 전해질이 없을 때에는 다음과 같이 바뀐다.

$$\frac{dy}{d \ln C_{tail \text{ ion}}} = -2RT\Gamma \quad (2.6)$$

따라서, Γ 는 γ 와 $\log C$ 의 data에서 얻은 기울기를 $-2RT$ 로 나누어 구한다. 중성 계면활성제에 대한 Γ 는 $-RT$ 로 나누어 구할 수 있다. 그러므로,

$$P_c < \frac{1}{3} : \text{구형 미셀,}$$

$$\frac{1}{3} < P_c < \frac{1}{2} : \text{실린더 및 육방형 미셀,}$$

$$\frac{1}{2} < P_c < 1 : \text{충막구형체(vesicle),}$$

$$P_c \approx 1 : \text{층상형 액정,}$$

$$P_c > 1 : \text{역상 미셀}$$

이 형성된다[2]. P_c 값에 따른 콜로이드 회합체를 Fig. 6에 나타내었다.

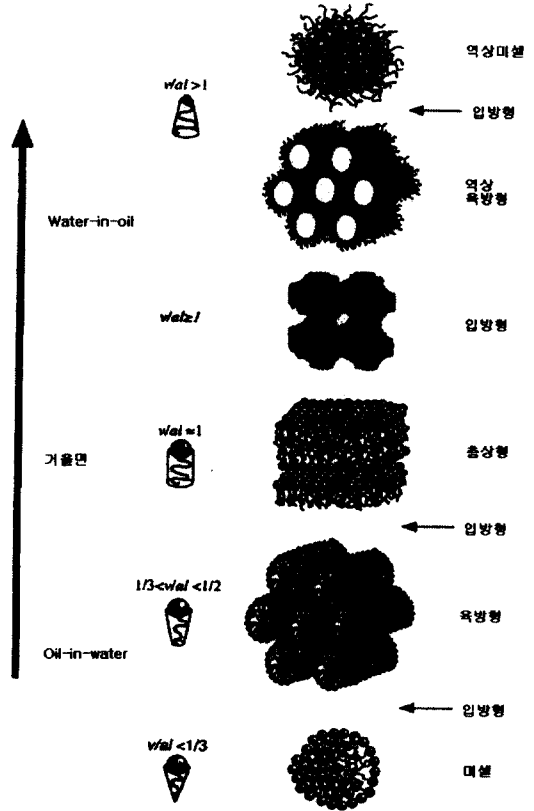


Fig. 6. 임계 충전 변수 값에 따른 콜로이드 회합체 모양과 구조

3. 임계 미셀 농도

임계 미셀 농도를 이해하기 위하여 계면활성제의 농도에 따른 표면장력 변화 추이로부터 용액 내의 계면활성제 분자들의 거동을 살펴보자 (Fig. 7)[38]. 계면활성제의 어떤 일정한 농도까지는 표면장력이 저하되며, 그보다 높은 농도에서는 표면이 포화되므로 거의 변화되지 않는다.

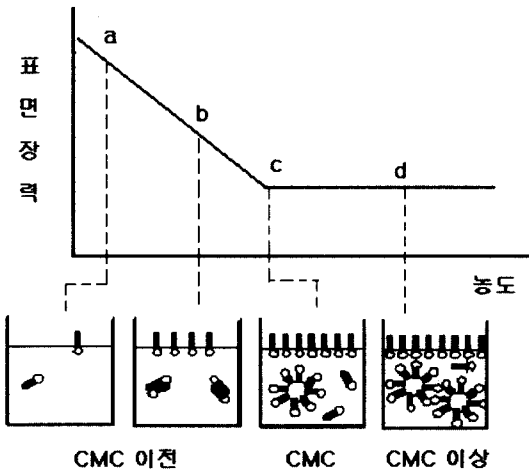


Fig. 7. 계면활성제 농도에 따른 표면장력의 변화

위 그림의 a와 b 점에 해당되는 농도 (CMC 이전의 농도)에서는 계면활성제 분자들이 일부는 표면에 배향되고 일부는 용액 내에서 분자상태로 있다. 그러나, 점 c에 도달하면 비로소 표면이 포화되고 용액 내에서는 질서있는 회합체가 형성되기 시작하는데 이때의 농도를 CMC라 한다. 계면활성제의 농도를 CMC 이상으로 높이면 표면은 포화되어 있으므로 계면활성제 분자가 표면에 흡착되지 못하고 용액 속으로 들어가 더욱 많은 수의 미셀을 형성한다. 그러므로 표면장력은 CMC 이상에서는 대체로 일정한 값을 유지한다. 표면장력 뿐만 아니라 CMC를 전후로 해서 계면활성제 수용액은 계면장력 (interfacial tension), 전기전도도 (conductivity), 가용성 (solubilization), 혼탁도 (turbidity), 자기 확산 (self diffusion) 등과 같은 물리화학적 성질이 현저히 변화한다. 그러나, Fig. 8에서 보여 주듯이 물리량에 따라 그 변화 지점이 약간씩 차이가 나므로 CMC는 Fig. 8의 빗금친 부분에서와 같이 좁은 범위의 농도 영역으로 대표된다[39,40].

Fig. 8에서와 같은 CMC 범위에서의 오차를 살펴보기 위해 실제로 20에서 30°C 사이의 온도에서 각각의 측정 방법에 따라 나타나는 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl

sulfate(SDS)의 CMC를 여러 가지 측정방법에 의해 얻은 값을 Fig. 9에서 정리하였다.

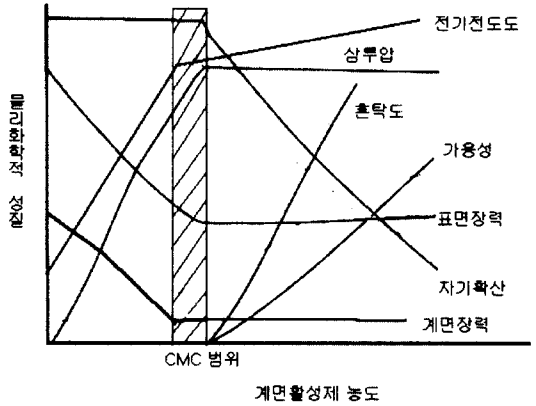


Fig. 8. 계면활성제 용액의 농도에 따른 물리화학적 변화와 CMC 범위

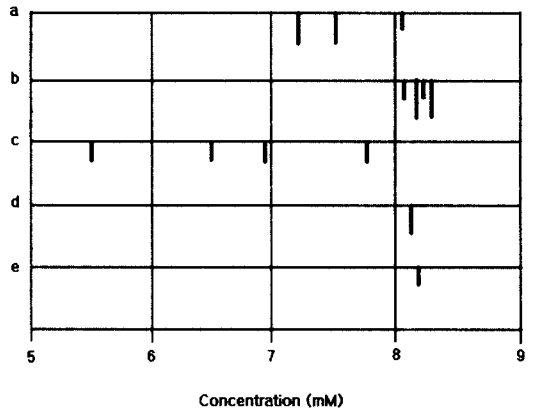


Fig. 9. 여러 측정 방법에 따라 다르게 결정되는 SDS의 CMC 값을 표시한 좌표(a: 표면장력, b: 전기전도도, c: 혼탁도, d: 가용성, e: 빛산란)

그림에서 a는 표면장력, b는 전기전도도, c는 혼탁도, d는 가용성, e는 빛산란법을 나타내고, 좌표축의 선은 측정된 CMC 값을 표시해 놓은 것이다. 이로부터 SDS의 측정된 CMC는 측정 방법에 따라 최소 5.5에서 최대 8.3mM 정도의 범위를 나타내고 있으므로[41] CMC는 농도 영역임을 뒷받침하고

있다. 이 두 값의 차이는 40%에 달하므로 측정하는 물리량에 따라 CMC가 상당히 달라질 수도 있다.

이러한 CMC를 측정하는 방법들은 여러 가지가 있다. 전기전도도법[37,42,43]은 이온성 계면활성제의 CMC를 측정할 때 이용되며 다른 방법에 비해 정밀하다(10-100 ppm)는 장점이 있다. 정제된 계면활성제를 증류수에 녹여서 적당한 농도를 만들어 이의 정해진 온도에서의 농도를 조금 희석한 다음 전기전도도를 측정하여 계면활성제의 몰랄 농도에 따른 전기 전도도 값을 그래프화하면 기울기가 다른 두 개의 직선이 나타나고 이들의 교점에서 CMC가 결정된다. 그 한 예로 30℃에서 음이온 계면활성제인 ammonium dodecyl sulfate(ADS)의 농도에 따른 전기전도도 변화와 이로부터 결정되는 CMC(6.78 mM)[44]를 Fig. 10에 나타내었다.

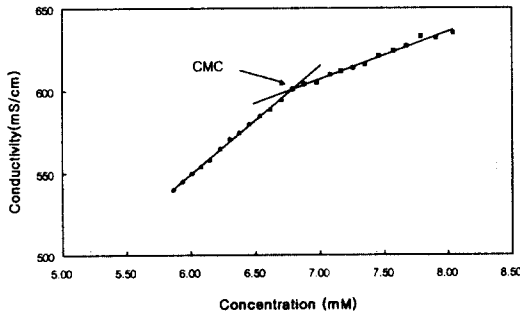


Fig. 10. 30℃에서 ADS 수용액의 농도에 따른 전기전도도 변화와 CMC 결정

이온성 계면활성제 수용액의 전기전도도가 CMC에서 변하는 것은 CMC 이전의 농도에서는 계면활성제 단분자가 강한 전해질로 작용하여 이온성에 관여하고, CMC 이후의 농도에서는 미셀이 부분적으로 이온화되어 있기 때문이다. 이 계면활성제 이온화도의 차이로부터 CMC를 결정할 수 있다[45]. 계면활성제 용액의 전기전도도(χ)는 Kohlrausch 법칙으로 다음과 같은 이온들의 몰당 이온성 전기전도도(λ_i)로 계산된다.

$$\lambda_i = z_i u_i F \quad (3.1)$$

여기서 z_i 와 u_i 는 이온의 전하와 mobility 이고, F는 Faraday 상수이다. CMC보다 낮은 농도에서는 미셀이 전혀 형성되지 않으므로 이온성 계면활성제 수용액의 전기전도도는 다음과 같은 식으로 나타난다.

$$\chi = (\lambda_{cation} + \lambda_{anion}) C_t \quad (3.2)$$

여기서 λ_{cation} 과 λ_{anion} 은 이온성 계면활성제 수용액의 양이온과 음이온의 전기전도도 이고, $\lambda_{cation} + \lambda_{anion}$ 은 χ 와 수용액에서의 계면활성제의 전체 농도인 C_t 의 그래프에서 CMC 이전의 기울기(m_1)에 해당한다. 즉,

$$m_1 = \lambda_{cation} + \lambda_{anion}, \quad (C_t < CMC) \quad (3.3)$$

CMC보다 높은 농도에서는 반대 전하를 띤 이온들이 긴 사슬 이온들의 미셀 내부로 함입되어 전기전도도가 줄어든다. 미셀에서 긴 사슬 이온들의 수와 관련된 반대이온(counterion, G)의 비(%)는 미셀의 전하를 중성화시키는 분율이 된다. 이 때, 양이온 계면활성제에 대하여 반대이온은 음이온이 되고 이의 농도(C_{anion})는 다음과 같이 된다.

$$C_{anion} = CMC + \alpha C_S \quad (3.4)$$

여기에서 α 는 미셀의 이온화도이고, $C_S = C_t - CMC$ 가 된다. 그러므로 CMC 이후의 농도에서 전기전도도는 CMC에서 수용액 중에서 해리된 양이온과 음이온, 미셀 이온과 과량의 반대이온(음이온)의 세 성분에 의해 영향을 받으므로 다음과 같이 표현된다.

$$\chi = (\lambda_{cation} + \lambda_{anion}) CMC + \lambda_{anion} \alpha C_S + \lambda_m C_m \quad (3.5)$$

여기서 $C_m = (C_t - CMC)/n$ 로서 미셀의 농도를 나타내고, $\lambda_m = \alpha n \lambda_{cation}$ 이 되어 (3.5)식은 다음과 같이 정리된다.

$$\chi = (\lambda_{cation} + \lambda_{anion}) CMC(1 - \alpha) + (\lambda_{cation} + \lambda_{anion}) \alpha C_t = \chi_0 + m_2 C_t \quad (3.6)$$

그러므로 CMC 이후 농도에서의 x 와 계면활성제 전체 농도 C_t 의 그래프에서 기울기 (m_2)는

$$m_2 = (\lambda_{cation} + \lambda_{anion})\alpha, \quad (C_t > CMC) \quad (3.7)$$

이 된다. 식 (3.3)과 (3.7)로부터 x vs. C_t 그래프의 기울기는 CMC 이전과 이후가 다를 수 있으며, 따라서 두 직선의 교점으로부터 CMC를 구할 수 있다. 더욱이, 미셀의 이온화도 α 는 두 기울기의 비로부터 구할 수 있다.

$$\alpha = \frac{m_2}{m_1} \quad (3.8)$$

CMC는 농도에 따른 표면장력을 측정하여 결정하기도 한다. du Nöuy ring 방법을 사용하면 사용되는 링은 백금 링(platinum ring)으로서 표면 에너지 값이 매우 높아 어떤 액체와도 접촉각(θ)이 0° 가 될 정도로 젖음성(wetting)이 우수하기 때문에 platinum-iridium ring과 함께 주로 사용된다. 백금 링은 아세톤과 알코올로 씻고 알코올 버너로 태운 후, 건조시켜 사용하여 불순물의 영향을 최소화한다.

Tautomerism을 사용한 경우도 있다[46]. 이온성 계면활성제에는 benzoylacetone을, 비이온성 계면활성제에는 benzoylacetoanilide가 물보다는 극성이나 비극성 유기 용매에 더 에놀화하기 쉽다. 계면활성제의 수용액에 tautomer로 케톤형과 에놀형이 있는 benzoylacetone을 충분한 시간 교반하여 용해시키고, 이를 UV 분광기로 흡광도를 측정하면, 특정한 파장에서 케톤형과 에놀형의 피크가 나타난다. 계면활성제 농도를 달리하면서 두 형태의 흡광도를 조사하면, 케톤형은 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 어느 지점까지는 일정하게 유지되다가 갑자기 줄어드는 변곡점이 생긴다. 또한, 에놀형도 마찬가지로 계면활성제 농도에 따라 일정하게 유지되다가 갑자기 증가되는 지점이 나타난다. 케톤형과 에놀형의 두 변곡점은 거

의 일치하며 이 농도가 임계 미셀 농도가 된다. 이 방법은 모든 종류의 계면활성제에 적용될 수 있고, 계면활성제의 농도에 따라 UV 흡광도만으로 결정이 되므로 비교적 간단하여 널리 사용될 수 있다. 그러나, tautomer로 쓰인 benzoylacetone이나 benzoylacetoanilide는 미셀의 전체 양에 따라 물에 대한 용해도가 결정되므로 약 0.5 mM보다 작은 CMC를 가지고 있는 계면활성제에 대해서는 적용이 될 수 없는 단점이 있다.

또한, 빛 산란법이 있는데, 계면활성제의 농도에 따른 Rayleigh 비(R_θ)의 변화 추이로부터 측정할 수 있다[47]. 어느 농도까지는 R_θ 가 거의 일정하고, 그 후에 n 개의 분자가 회합하므로 급격히 증가되는 지점이 있어서 이를 CMC라고 결정한다.

그 밖에, electromotive force(emf)와 농도로부터 결정되는 계면활성제 이온 전극 방법[48]과 계면활성제를 염료, 방향족 유기 화합물의 용해도를 ESR[49,50], NMR[51,52] 등으로 측정하는 방법 등이 있다.

4. 임계 미셀 농도의 수학적 정의와 이들의 비교

통상적으로 계면활성제 용액의 물리량의 추세 변화를 직선으로 나타내어 그 교점을 CMC로 정한다고 하였다. 과연 이것이 타당한지를 CMC의 여러 수학적 정의들과 비교하고, 이 정의들 중에서 어느 것이 가장 실제적으로 잘 적용될 수 있는지 살펴보자. CMC에 대해 수학적으로 정의된 것은 계면활성제 용액의 물리량과 전체 농도에서 최대 변화의 관계를 보인 Phillips[53], 물분율 개념을 도입한 Hall과 Pethica[54], 미셀이 단분자의 농도와 같아지는 지점을 분석한 Israelachvili 등[55]의 세 가지가 있다. 이들이 CMC를 정의하는 관점을 살펴보고 효용도를 논의해 보자.

4.1. Phillips의 정의

계면활성제 용액의 물리 화학적 성질 (물리량) ϕ 와 농도 곡선에서 다음과 같이 구배가 최대로 변화되는 농도를 CMC라고 정의하였다.

$$\left(\frac{d^3\phi}{dC_i^3} \right)_{C_i=CMC} = 0 \quad (4.1)$$

여기에서 C_i 는 계면활성제의 전체 농도이다. 어떤 물리량 ϕ 가 Fig. 11의 a와 같이 변한다고 하자. 이때 CMC는 통상적으로 두

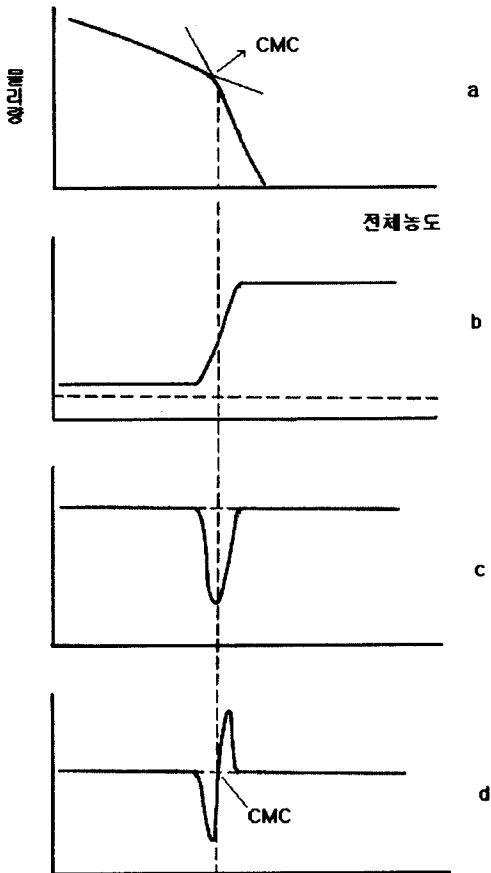


Fig. 11. 어떤 물리량의 농도에 따른 변화량과 Phillips의 정의에 의한 CMC 결정 모식도

선형 부분의 교점을 취하여 택한다. 물리량 ϕ 를 전체 농도에 대하여 1차, 2차, 3차 미분한 양을 Fig. 11의 b, c, d에 각각 나타내었는데, CMC에서 $\frac{d\phi}{dC_i}$ 는 변곡점, $\frac{d^2\phi}{dC_i^2}$

는 최대점, $\frac{d^3\phi}{dC_i^3}$ 은 0이 됨을 알 수 있다.

따라서 CMC에서 식 (4.1)이 성립함을 확인할 수 있다.

CMC에 대한 Phillips의 정의를 dioctadecyldimethylammonium chloride (DODAC)의 농도에 따른 표면장력(ST) 측정으로부터 조사해 보자. 이 계면활성제 수용액의 표면장력을 Fig. 12에 나타내었다.

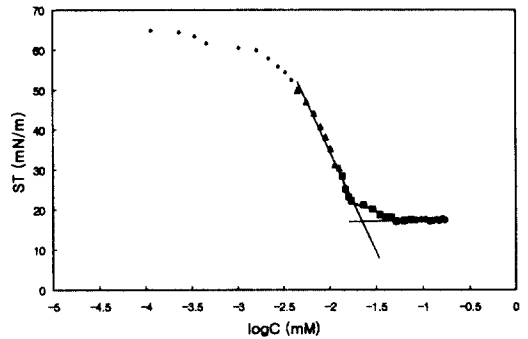


Fig. 12. DODAC의 농도에 따른 표면장력 (ST) 변화와 CMC 결정

농도가 증가함에 따라 표면장력이 감소하다가 어느 농도 이상에서 일정해지는 경향은 이미 앞에서 설명하였다. Fig. 8에서와 같이 표면장력이 급격히 변화되는 지점을 찾기 위해 감소되는 구간과 일정해지는 구간에 1차 추세선을 그어서 교차되어 결정되는 CMC 농도는 0.0224 M이다. 이에 비해 Phillips의 정의에 따라 곡선 부분을 6차 다항식으로 맞춤(fitting)하고 세 번 미분하여 0이 되는 값은 0.0241 M이었다. 이 값은 통상적으로 구한 CMC 값과 7.6%의 오차를 나타내었다. 그러므로, 두 직선의 교점으로 구한 CMC와 Phillip의 정의에 의해 수학적으로 계산된 CMC는 실험 오차 범위 내에서

일치함을 알 수 있다.

Moroi 등[56]은 Phillips의 정의를 단분자 계면활성제의 농도 C_S , 미셀의 농도 C_M , 그리고 반대이온 농도 C_G 사이의 미분방정식으로 표시하였다. 이들의 방법을 닫힌 회합 모델 (closed association model)에 대하여 적용해 보자. 계면활성제 분자(S) n 개와 반대이온(G) m 개가 미셀(M)을 형성하고 오직 이 회합수의 미셀만 있다고 하자. 이를 화학반응식처럼 표현하면



이 되며, 이것은 닫힌 회합 모델의 기초이기도 하다. 계면활성제 이온에 대한 전하 수지는

$$\nu_s C_t = C_s + \sum_i n_i C_{M_i} \quad (4.3)$$

이 되며, ν_s 는 계면활성제 이온의 valence 이다. 또한 이 계에 대해서 물성 ϕ 를

$$\phi = \alpha_s C_s + \alpha_g C_g + \alpha_{M_n} C_M \quad (4.4)$$

와 같이 나타낼 수 있는데, 이 때 α_s , α_g , α_{M_n} 은 각각 계면활성제, 반대이온, 미셀의 부분 몰 물리량이다. C_S 을 ϕ 로 간주하여도 CMC에서 식 (4.1)은 성립된다[57]. 미셀을 함유한 계면활성제 수용액에서 전기중성도는 항상 만족되어야 하므로

$$z_g C_g + z_s C_s + (z_g m + z_s n) C_{M_n} = 0 \quad (4.5)$$

이 성립한다. 여기에서 z_s 와 z_g 는 계면활성제 분자와 반대이온의 전하를 나타낸다. 반응식 (4.2)에 대하여 평형상수 K 는

$$K_n = \frac{a_{M_n}}{a_g^m a_s^n} \approx \frac{C_{M_n}}{C_g^m C_s^n} \quad (4.6)$$

이 되며 a 로 표시된 양들은 활동도를 나타낸다.

식 (4.6)에서 활동도가 농도로 대치된 것은 비이상적 거동은 회합 과정뿐이라는 가정에서 비롯된다. 회합 과정의 비이상적 거

동은 원리상 용액 이론을 사용하여 활동도를 구함으로서 완화시킬 수 있다. 미셀을 이상 거동으로 가정하면, 단분자들과 미셀 사이의 크기에서 큰 차이가 나기 때문에 더 어려워진다. 미셀은 또한 자기들끼리 강한 상호작용을 한다. 이온성에 대해 상호작용은 평균 분리가 약 $(8-10)/x$ 보다 작을 때 현저하며 CMC에 가까운 계면활성제 농도에서 일어난다. 여기서 x^{-1} 은 이중층의 두께를 나타낸다. 또한 이온성 미셀이 형성되면 그 지역에서 전기 포텐셜이 높아지기 때문에 반대이온들이 머리카락과 회합하려는 경향이 강해진다. 이것이 비이상성의 또 하나의 원인이 된다.

식 (4.5)와 (4.6)로부터

$$C_{M_n} = K_n C_g^m C_s^n = \frac{z_g}{z_g m + z_s n} C_g + \frac{z_s}{z_g m + z_s n} C_s \equiv \beta_g C_g + \beta_s C_s \quad (4.7)$$

를 얻으며 β_g 와 β_s 는 아래의 식으로 정의된다.

$$\beta_g = \frac{z_g}{z_g m + z_s n} \quad (4.7a)$$

$$\beta_s = \frac{z_s}{z_g m + z_s n} \quad (4.7b)$$

또한 식 (4.7)과 (4.4)는 각각

$$\nu_s C_t = (1 - n\beta_s) C_s - n\beta_g C_g \quad (4.8)$$

$$\phi = (\alpha_s - \alpha_{M_n} \beta_s) C_s + (\alpha_g - \alpha_{M_n} \beta_g) C_g \quad (4.9)$$

이 된다. 그러므로 C_t 에 대하여 ϕ 를 세 번 미분하면

$$\frac{1}{\nu_s^3} \frac{d^3 \phi}{dC_t^3} = \frac{\alpha_g - \alpha_{M_n} \beta_g - \alpha_g \beta_s n + \alpha_s \beta_g n}{(1 - \beta_s n - \beta_g n C_g')^5} \times [C_g''' (1 - \beta_s n - \beta_g n C_g') + 3\beta_g n C_g''^2] \quad (4.10)$$

이 얻어진다. 여기에서 C_g' , C_g'' , 그리고 C_g''' 는 C_g 를 C_s 로 일차, 이차, 삼차 미

분한 것을 나타낸다. CMC에서 식 (4.10)의 왼쪽 항은 0이 되므로

$$C_g'''(1 - \beta_s n - \beta_g n C_g') + 3\beta_g n C_g''^2 = 0 \quad (4.11)$$

을 얻는다. 이 식은 계면활성제 수용액의 물리량을 수학적으로 표현할 수 있더라도 해석적으로 CMC를 구하기가 쉽지 않음을 설명해주고 있다. 이 식은 비선형성이 매우 큰 미분방정식이기 때문이다.

4.2. Hall과 Pethica의 정의

Phillips와 비슷한 개념으로 물분율의 개념을 도입하여 다음과 같이 정의하였다.

$$\left[\frac{\partial(x_1 + x_m)}{\partial x_d} \right]_{T,P} = 0.5 \quad (4.12)$$

여기서 x_1 과 x_m 은 각각 미셀이 아닌 것과 미셀일 때의 계면활성제의 물분율이고, x_d 는 다음과 같이 정의된다.

$$x_d = x_1 + n x_m \quad (4.13)$$

이를 좀 더 자세히 살펴보자[58]. n 개의 단분자 계면활성제 S 가 S_n 을 이루는 비이온성 계면활성제의 경우, 즉 $nS \leftrightarrow S_n$ 에서 평형상수와 전체 농도는 다음과 같다.

$$K_{mic} = \frac{C_{S_n}}{C_S^n} \quad (4.13a)$$

$$C_t = n C_{S_n} + C_S = n K_{mic} C_S^n + C_S \quad (4.13b)$$

또한, n 개의 단분자 계면활성제 S 와 m 개의 반대이온이 회합하여 미셀을 이루는 경우(식 (4.2))에 대하여 평형상수는 식 (4.6)으로 주어지므로 전체 농도는 다음과 같이 된다.

$$C_t = C_S + n K_{mic} C_S^{m+n} \quad (4.14)$$

여기서 CMC는 첨가되는 계면활성제가 회합체를 이루는 것을 더 선호하는 농도로서 첨가되는 단분자가 미셀 상태로 남아 있게 되는 지점이다. 즉,

$$\frac{\partial(n C_{S_n})}{\partial C_t} \Big|_{C_{CMC}} = \frac{\partial C_S}{\partial C_t} \Big|_{C_{CMC}} = \frac{1}{2} \quad (4.15)$$

이다. 여기서 1/2은 CMC 부근에서 계면활성제 분자가 용액 속으로 가거나 미셀에 들어갈 확률이 같음을 반영하는 것이다. 식 (4.15)을 풀기 위해 이의 역수를 취하면,

$$\frac{\partial C_t}{\partial C_S} \Big|_{C_{CMC}} = 2 \quad (4.16)$$

먼저 비이온성인 경우에 식 (4.13b)와 (4.16)을 이용하여 정리하면,

$$(C_S)_{CMC}^{n-1} = (n^2 K_{mic})^{-1} \quad (4.17)$$

이 된다. 여기서 $(C_S)_{CMC}$ 는 미셀을 형성한 후의 단분자의 농도가 되므로 (4.13b)와 (4.17)식을 결합한 전체 농도를 CMC라고 하여 다음으로 표현된다.

$$C_{CMC} = (C_S)_{CMC} \left(1 + \frac{1}{n} \right) \quad (4.18)$$

이온성인 경우에 (4.16)식을 (4.14)식에 적용하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_t}{\partial C_S} \Big|_{C_{CMC}} &= 1 + (m+n)n K_{mic} (C_S)_{CMC}^{n+m-1} = 2 \\ (m+n)n K_{mic} (C_S)_{CMC}^{n+m-1} &= 1 \end{aligned} \quad (4.19)$$

(4.19)식은 다음과 같이 정리된다,

$$(C_S)_{CMC}^{n+m-1} = [(n+m)n K_{mic}]^{-1} \quad (4.20)$$

그러므로 (4.14)과 (4.20)식으로부터 이온성인 경우에는 다음과 같은 식으로 정리된다.

$$C_{CMC} = \left(\frac{n+m+1}{m+n} \right) (C_S)_{CMC} \quad (4.21)$$

(4.21)식에서 $m=0$ 인 비이온성의 경우에 (4.18)식과 일치함을 알 수 있다.

이상과 같이 비이온성과 이온성 계면활성제에 대해 이 정의를 따라 CMC를 결정하려면 식 (4.17)과 (4.21)에서 나타나듯이 비이온성 물질인 경우 회합수(n)와 미셀을 형성

하고 난 이후의 단분자의 농도, $(C_s)_{CMC}$, 를 알아야 한다. 또, 이온성인 경우는 회합수와 반대이온의 이온화 수(m)와 미셀을 이루고 난 후의 단분자의 농도를 알아야 한다. $(C_s)_{CMC}$ 를 알기가 힘들므로 수학적으로 정의는 되었지만, CMC를 정확히 계산하기는 쉽지 않아 보인다.

4.3. Israelachvili 등의 정의

미셀에서의 계면활성제 농도가 벌크에서 단분자의 농도와 같을 때의 농도를 CMC라고 하였다. 다시 말하면, 매우 희석된 계면활성제 수용액에서 회합수가 n 인 미셀 내에 포함된 계면활성제의 몰분율이 x_n 일 때 열역학적 평형식은 다음과 같다.

$$\mu_n^0 + \frac{kT}{n} \ln(x_n/n) = \mu_1^0 + kT \ln x_1 \quad (4.21)$$

여기서 k 는 Boltzmann 상수, T 는 실험 온도, 아래 첨자 1은 분리된 계면활성제를 나타낸다. (4.21)식을 몰분율 x_n 에 대하여 쓰면 다음과 같다.

$$x_n = n x_1^n \exp\left[\frac{n(\mu_1^0 - \mu_n^0)}{kT}\right] \quad (4.22)$$

또한, 수용액에서의 계면활성제 전체농도의 몰분율 x_t 는 다음과 같다.

$$x_t = \sum_{n=1}^{\infty} x_n \quad (4.23)$$

그러므로 평균 미셀 회합수 \bar{n} 은 미셀 농도가 단분자 농도로 변화되는 속도로서 다음과 같이 표현된다.

$$\bar{n} = \frac{\partial \ln(x_t - x_1)}{\partial \ln x_1} \quad (4.24)$$

일반적으로 관찰되는 \bar{n} 은 계면활성제가 큰 회합체를 형성함으로써 자유 에너지가 줄어들기 때문에 그 값이 40 이상이므로 (4.24)식의 미셀 농도 $x_t - x_1$ 는 단분자 농도 x_1 의 함수로 변하게 될 것이다. 여기서, CMC는 다음이 성립하는 x_1 의 값 즉, 전체 농도

의 반이 되는 단분자의 농도로 정의된다.

$$x_t - (x_1)_{CMC} = (x_1)_{CMC} \quad (4.25)$$

여기서, x_1 이 CMC보다 조금 작을 때에는 미셀 농도는 단분자 농도보다 훨씬 작다. 하지만, $x_1 > (x_1)_{CMC}$ 에 대해서는 미셀 농도가 x_1 보다 훨씬 크게 된다. 이 경우에도 (4.25)식에서 미셀을 이루고 난 후의 단분자의 농도와 미셀의 농도가 1:1이 되는 농도를 알기는 어렵다. 그러므로 이 정의도 수식적으로 정의는 될 수 있지만, 실제 계면활성제 수용액에서 해석적으로 결정하기는 쉽지 않다.

5. 전망

계면활성제 용액에서 분자들이 자발적으로 회합하여 형성되는 콜로이드 회합체들 중에서 미셀에 대해 전체적으로 살펴보았다. 미셀의 활용도가 많아짐에 따라 막연히 미셀이 형성된다는 것으로 머무르지 않고 여러 변수들에 의한 모양과 구조의 변화를 알고 적당한 조건을 택한다면, 보다 높은 활용도를 기대할 수 있다. 앞서도 살펴본 바 있는 Mobile Corporation Material 그룹의 변형된 zeolite 촉매는 2-20 nm 범위에서 미셀의 모양에 따라 mesoporous 물질로 응용될 수 있다는 것을 보였다. 이 뿐만 아니라 미셀 및 다른 콜로이드 회합체가 요즘 새로운 분야로 떠오른 나노기술에 다양하게 응용되어 액정의 거동을 나타내는 유기 리간드(ligand)가 결합된 금속 화합물인 metallomesogens와 같은 나노입자들을 생성한 경우도 있다[59]. 앞으로 전달체의 조절, 표면 변형체 등과 2차원과 3차원 콜로이드 결정 등에 응용될 수 있으리라 기대된다.

미셀의 특성을 결정하는 임계 미셀 농도는 그 측정방법에 따라 측정 물리량의 급격한 변화 지점인 좁은 범위를 가지는 영역이므로 이의 타당성을 수학적으로 정의된 이론들과 비교해 본 결과 표면장력이나 전기전도도와 같은 계면활성제 용액의 물리 화학적 성질을 세 번 미분하여 0이 되는 농도

를 CMC로 정의한 것이 실제적으로 잘 적용되어 실험 데이터만 가지고도 계산될 수 있음을 알았다. 이로부터 통상적으로 어떤 물리량의 변화 교점을 취하여 CMC를 정하는 것은 타당하다고 할 수 있다. 나머지 두 수학적 정의는 어느 정도 비슷한데, 이들이 수식적으로 정의는 되었지만, 회합수를 측정하고 반대이온 결합도를 결정해야 하며, 특히 CMC에서의 단분자의 농도를 측정해야 하므로 이론적인 계산에는 유용하다. 하지만, 농도에 따른 계면활성제 용액의 물리량 변화로부터 CMC를 계산하기는 쉽지 않음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. B. Lindman and H. Wennerström, "Topics in Current Chemistry", vol. 87, Springer-Verlag, Berlin (1980).
2. B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, and B. Kronberg, "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution", p. 84, John Wiley and Sons, New York (1997).
3. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", 2nd ed., p. 381, Academic Press, San Diego (1992).
4. J. H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry, Characterizations and Applications of Micelles, Microemulsion, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host-Guest Systems and Polyions", John Wiley, New York (1982).
5. J. H. Fendler, "Membrane Mimetic Approach to Advanced Materials", Springer-Verlag, Berlin (1992).
6. M. A. Fox, *Research on Chemical Intermediates*, **15**, 153 (1991).
7. M. P. Pileni, *Langmuir*, **13**, 3266 (1997).
8. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
9. <http://akunger1.chemie.uni-maiz.de/Allan/Welcome.html>
10. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Hresge, K. D. Smith, T.-W. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
11. T. Sun and J. Y. Ying, *Nature*, **389**, 704 (1997).
12. Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang and J. I. Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997).
13. S. A. Bragshaw, E. Prouzet and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
14. H. Morawetz, *Adv. Catal.*, **20**, 341 (1969).
15. Y. Moroi, "Micelles: Theoretical and Applied Aspects", Chapter 11, Plenum, New York and London (1992).
16. 국윤환 외, "콜로이드와 계면활성제", 대광서림 (1995).
17. J. W. McBain, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 99 (1913).
18. G. S. Hartley, "Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts", Hermann, Paris (1936).
19. J. W. McBain, "Colloid Chemistry, Theoretical and Applied (J. Alexander, ed.)", Reinhold, New York (1944).
20. R. H. Mattoon, R. S. Stearns, and W. D. Harkins, *J. Phys. Chem.*, **15**, 209 (1947).
21. W. D. Harkins, *J. Phys. Chem.*, **16**, 156 (1948).
22. P. Debye and E. W. Anacker, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 644 (1951).
23. I. Reich, *J. Phys. Chem.*, **60**, 257 (1956).
24. B. Halle and G. Caström, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2142 (1981).

25. D. Benedough, S.-H. Chen and W. C. Koehler, *J. Phys. Chem.*, **87**, 153 (1983).
26. B. Cabane, R. Duplessis and T. Zemb, "Surfactants in Solution (K. L. Mittal and B. Lindman ed.)", Plenum Press, New York (1983).
27. P. Stilbs, H. Walderhang and B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4762 (1983).
28. G. S. Hartley, "Micelles - Retrospect and Prospect" (1930s).
29. H. T. Davis, *Colloids and Surfaces A*, **91**, 9 (1994).
30. W. L. Courchene, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1870 (1964).
31. Y. Iwadare and T. Suzawa, *Nippon Kagaku Zasshi*, **90**, 1106 (1969).
32. D. Bendedouch, S.-H. Chen, and W. C. Koeler, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2621 (1983).
33. Y. Chevalier and C. Chachaty, *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 489 (1984).
34. T. Kawaguchi, T. Hamanaka, and T. Mitsui, *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 437 (1983).
35. K. S. Birdi, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **70**, 23 (1985).
36. B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, and B. Kronberg, "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution", p. 100, John Wiley and Sons, New York (1997).
37. D. F. Evans and H. Wennerström, in "Colloidal Domain", p. 68-69, VCH Publishers Inc. (1994).
38. http://www.chemilab.com/surfact/surf_solution.htm.
39. A. W. Adamson, and A. P. Gast, "Physical Chemistry of Surfaces", 6th ed., p. 479-480, John Wiley and Sons. Inc., New York (1997).
40. R. J. Hunter, "Foundations of Colloid Science", vol. 1, p. 565, Oxford Science Publications (1987).
41. G.C. Kresheck, "Water: A Comprehensive Treatise, Vol. 4, Aqueous Solutions of Amphiphiles and Macromolecules" (F. Franks, ed.), pp. 96-98, Plenum Press, New York (1975).
42. R. D. Vold, and M. J. Vold, "Colloid and Interface Chemistry", p. 891, Addison-Wesley, Sydney (1983).
43. J. H. Clint, "Surfactant Aggregation", p. 110, Chapman and Hall, New York (1992).
44. K.-H. Kang, H.-U. Kim, K.-H. Lim, *Colloid Surface A*, in print (2001).
45. A. Dominguez, A. Fernandez, N. Gonzalez, E. Iglesias, and L. Montenegro, *Journal of Chemical Education*, **74**(10), 1227, 1997.
46. K. Meguro and N. Shoji, "Solution Chemistry of Surfactants (K. L. Mittal ed.)", vol. 1, Plenum Press, New York (1979).
47. A. H. Beesley, Ph.D.thesis, University of Minnesota (1990).
48. D. F. Evans and H. Wennerstrom, "The Colloidal Domain", p. 144-147, VCH Publishers Inc. (1994).
49. J. R. Chen and R. Gomer, *Surf. Sci.*, **79**, 413 (1979).
50. J. R. Chen and R. Gomer, *Surf. Sci.*, **81**, 589 (1979).
51. M. B. Liu and P. G. Wahlbeck, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1484 (1976).
52. C. W. Muhlhause, L. R. Williams and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2594 (1985).
53. J. N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561 (1955).
54. D. G. Hall and B. A. Pethica, "Nonionic Surfactants (M.J. Schick, ed.)", Chapter 16, Dekker, New York (1967).
55. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and

- B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **72**, 1525 (1976).
56. Y. Moroi and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 333 (1988).
57. S. D. Hamann, *Aust. J. Chem.*, **31**, 919 (1978).
58. D. F. Evans and H. Wennerstrom, in "Colloidal Domain", p. 136-138, VCH Publishers Inc. (1994).
59. A. M. Giroud-Godquin, and P. M. Maitlis, *Angewandte Chemie, International Ed. in English*, **30**, 375 (1991).