

## 수용액 중에서 비이온성 계면활성제와 요오드간의 상호작용에 미치는 $\text{Ca}^{2+}$ 의 영향

權五潤 · 白禹鉉<sup>†</sup>

맑음산업주식회사

<sup>†</sup> 경상대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 4. 9 접수)

## The Effects of $\text{Ca}^{2+}$ on the Interaction of Nonionic Surfactant with Iodine in Aqueous Solution

Oh-Yun Kwon and U-Hyon Paek<sup>†</sup>

Limpid industry Co. LTD, Pusan 607-123, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(Received April 9, 1992)

**요약.** 수용액 중에서 요오드와  $4-(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{H}$  [NP-(EO)<sub>40</sub>]간의 charge transfer(CT) 상호작용에 미치는  $\text{Ca}^{2+}$ 이온의 영향을 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 조사하였다. CT 상호작용에 따른 최대 흡수는 390 nm 부근에서 나타났으며,  $\text{Ca}^{2+}$ 이온 존재하에서는 370 nm 영역으로 이동되었다. 계 멀활성제 농도를 CMC 이상에서 고정시켰을 때, CT 상호작용에 따른 최대흡수곡선의 강도가  $\text{Ca}^{2+}$ 이온 첨가 농도에 따라 증가하다가 감소하는 변곡점을 보였다. CT 상호작용에 기인한 흡수곡선의 강도가 증가하는 것은  $\text{Ca}^{2+}$ 이온 존재하에서 미셀 구조가 더욱 조밀해진데 따른 요오드와의 donor-acceptor overlap 증가로 볼 수 있다. 이러한 현상들은 수용액 중에서 상대적으로 자유로이 여러가지 배향을 가질 수 있는 비이온성 계면활성제의 선형 oxyethylene(EO) 사슬이 유사 크라운 에테르 구조를 형성하여  $\text{Ca}^{2+}$ 이온과 치물은 형성할 수 있는 가능성을 보여준다.

**ABSTRACT.** The effects of  $\text{Ca}^{2+}$  ion on the charge transfer(CT) interaction of  $4-(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}$  [NP-(EO)<sub>40</sub>] with iodine in aqueous solution were investigated by UV-visible spectrophotometer. Maximum absorption wavelengths to the CT interaction were in the vicinity of 390 nm, and by the addition of  $\text{Ca}^{2+}$  ion shifted toward 370 nm. Above CMC, the intensity of the CT interaction by the addition of  $\text{Ca}^{2+}$  ion were increased and then decreased. The increase in the intensity of CT band were attributed to the increase of the donor-acceptor overlap with iodine caused by the compactness of micelle in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  ion. These phenomena suggest that the linear oxyethylene(EO) chains, relatively free to assume various configuration in aqueous solution, could form a pseudo-crown ether structures capable of forming complexes with  $\text{Ca}^{2+}$  ion.

### 서 론

요오드는 많은 유기 electron donor와 charge transfer(CT) complex를 형성하는 electron acceptor로서, 특히 polyethylene glycol<sup>1,2</sup>, lipids<sup>3,4</sup>, 그리고 비이온성 계면활성제<sup>5~10</sup>와의 상호작용은 회합체 형 성에 관한 중요한 정보를 제공해 준다. 비이온성

계면활성제의 친수성 부분을 구성하는 oxyethylene (EO) 사슬중 산소원자는 주제성이 강한 *n*-donor로서 요오드와 상호작용시 CT 상호작용에 기인한 고유한 흡수 곡선을 나타낸다. 즉 계면활성제의 첨가량이 특정농도에 이르게 되면, 요오드의 고유한 흡수 곡선이 단파장쪽으로 크게 이동할 뿐만 아니라 그

흡수강도가 크게 증가하는 물리적 성질 변화를 초래한다. 요오드의 이러한 성질을 이용함으로써, Ross 등<sup>5</sup>과 Becher<sup>6</sup>는 비이온성 계면활성제의 CMC를 결정하는 획기적 방법을 제시한 바 있다. 이와 유사한 경우로서 Chang 등<sup>11,12</sup>은 KI의 요오드 수용액 중에서  $I_3^-$ 와 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 polyoxyethylene glycol과의 상호작용에 따른 분광학적 성질을 조사한 바 있다. 그러나 수용액 중에서 요오드와 비이온성 계면활성제의 상호작용에 따른 분광학적 성질에 따른 연구는 그 유용성에도 불구하고, Ross 등에 의한 방법제시에 그쳤을 뿐이며, 보다 상세한 규명이 부족한 실정이다.

비이온성 계면활성제의 CMC에 미치는 무기염의 영향을 고찰함에 있어서, Mukerjee<sup>13</sup>와 Ray<sup>14,15</sup>는 수용액 중에서 hydrophilic보다 hydrophobic group의 salting out 혹은 salting in 효과를 강조함으로써 염첨가에 따른 용매의 성질변화가 회합체 형성에 큰 영향을 미친다고 보았다. 이러한 관점과는 달리, 최근 Myers<sup>16</sup>는 수용액 중에서 비교적 자유로운 배향을 가질 수 있는 polyoxyethylene계 비이온성 계면활성제의 선형 EO 사슬이 수화반경이 큰 양이온과 치물을 형성할 수 있는 유사 크라운 에테르 형태의 배향을 가질 수 있다고 봄으로써 염과 계면활성제간의 직접적인 상호작용이 회합체 형성에 기여할 수 있다고 보았다. 또한 Deguchi 등<sup>17</sup>은 heptaethylene glycol ether( $C_{12}E_7$ ) 미셀과 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane(TCNQ)간의 CT 상호작용에 미치는 무기염과 Urea의 영향을 규명함에 있어  $Li^+$ 이온의 ether linkage와의 치물형성에 관해 언급한 바 있다.

본 연구에서는 Myers<sup>16</sup>의 가정에 입각하여 요오드와 비이온성 계면활성제간의 CT 상호작용에 기인한 흡수곡선의  $Ca^{2+}$ 이온 첨가에 따른 영향을 고찰함으로써  $Ca^{2+}$ 이온의 비이온성 계면활성제 미셀에 의한 은폐여부를 조사하고자 한다.

## 실험

**시약.** 비이온성 계면활성제인 NP-(EO)<sub>40</sub>은 Aldrich 특급 시약을 정제하지 않고 사용하였다.

요오드는 Junsei 특급 시약을 KI 존재하에서 2차에 걸쳐 승화정제 하였으며,  $CaCl_2$ 는 Junsei 특급 시약을 이용하였다. 용매로 사용한 물은 G.S 100 System (Toyo, Japan)을 통과시켜 정제하였으며, 전도도가  $1 \times 10^{-7} \Omega^{-1}cm^{-1}$  이하인 값을 나타내었다.

**용액의 제조 및 흡광도 측정.** 계면활성제 용액은 NP-(EO)<sub>40</sub>을 물에 녹여 일정농도의 저장용액으로 만든 후 20 ml volumetric flask에서 희석하여 각각  $5 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4} M$  농도로 제조하였다. 그리고 계면활성제-염 용액은  $CaCl_2$ 를 물에 녹여 제조한 저장 용액을 상기용액에 각각 첨가함으로써 다양한 농도로 제조하였다. 요오드 수용액은 물에 정제한 요오드를 녹여서  $3.0 \times 10^{-4} M$ 로 제조하여 1시간 이내에 사용하였다. 흡광도 측정은 Beckmann Model DU-70 spectrophotometer(U.S.A)를 이용하여 25°C로 항온을 유지하면서 모든 실험을 행하였다.

## 결과 및 고찰

비교적 EO 수가 많은 nonylphenol(NP-)계 비이온성 계면활성제인 NP-(EO)<sub>40</sub>은 수용액 중에서 요오드와 CT 상호작용에 기인한 새로운 피크를 생성한다.  $Ca^{2+}$ 이온의 존재하에서 이러한 피크는 변화를 나타내는데 이러한 변화는 수용액 중에서 비이온 계면활성제의 미셀 생성 특성과  $Ca^{2+}$ 이온의 EO 사슬과의 상호작용에 관한 중요한 정보를 제공해 준다.

Fig. 1은 수용액 중에서 NP-(EO)<sub>40</sub>의 농도 변화에 따른  $3.0 \times 10^{-4} M$  요오드와의 CT 상호작용에 대한 흡수곡선을 25°C에서 측정한 것이다. 450 nm에서 나타나는 요오드의 최대 흡수 피크가  $4 \times 10^{-4} M$  농도까지는 거의 일정하게 나타나다가  $5 \times 10^{-4} M$ 이 되면 390 nm 영역으로 이동될 뿐만 아니라 흡수강도도 크게 증가함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 NP-(EO)<sub>40</sub>이  $4 \times 10^{-4} M$ 에 이를 때까지는 용매 표면에 흡착되거나 용매 내부에 monomer 상태로 확산되다가 그 농도 이상이 되면 회합체를 형성하여 용매 중에 다량 분산되고 있음을 암시하고 있다. EO 사슬을 구성하는 산소원자가 electron acceptor인 요오드와 CT complex를 형성할 수 있는 electron donor임을 상기할 때, 회합체 즉 미셀 형성은 donor-

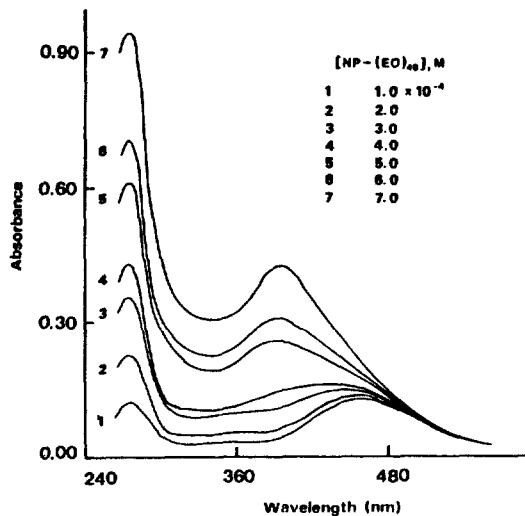


Fig. 1. The absorption spectra to the CT interaction of NP-(EO)<sub>40</sub> with  $3.0 \times 10^{-4}$  M iodine in the absence of  $\text{CaCl}_2$  in water at 25°C.

acceptor overlap을 강화시킬 수 있으며 이러한 관점에서 상기의 결과는 타당성이 입증된다.

Fig. 2는  $\text{Ca}^{2+}$ 이온 존재시 NP-(EO)<sub>40</sub> 농도 변화에 따른 요오드와의 CT 상호작용을 25°C 수용액 중에서 측정한 흡수곡선으로서, (A)와 (B)는 각각  $\text{Ca}^{2+}$  이온 농도가 0.1 M과 0.4 M인 조건에서 측정한 것이다. Fig. 1과 비교해 보면,  $\text{Ca}^{2+}$ 이온이 존재할 경우 CT 상호작용에 따른 새로운 피크의 생성이 보다 낮은 농도 영역인  $2 \times 10^{-4}$  M과  $3 \times 10^{-4}$  M 사이에서 나타날 뿐만 아니라, 최대 흡수파장이 단파장 영역으로 다소 이동됨을 볼 수 있다. (A)와 (B) 그림을 비교해 보면, 최대흡수 파장의 이동과 그에 수반되는 흡수곡선의 강도 변화방식에서 약간의 차이를 보인다.  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도가 0.1 M인 (A) 그림에서는 450 nm 영역에서 요오드의 최대 흡수 피크가 나타날 뿐만 아니라 새로운 피크의 생성에 따른 최대흡수 파장의 이동도 요오드 피크를 기점으로 하여 단파장 쪽으로 이동되는 양상을 보여 Fig. 1과 유사하다. 그러나  $\text{Ca}^{2+}$  농도가 0.4 M인 (B) 그림에서는 요오드 피크 대신 350 nm 영역에서  $\text{I}_3^-$  피크가 뚜렷해지면서 이를 기점으로 하여 새로운 피크가 장파장 쪽으로 이동되어 375 nm 영역에서 나타남을 볼 수 있다.  $\text{Ca}^{2+}$ 와 같은 양이온 존재하에서 수용액 중 요오드의 가수분해에 관한 보고가 없으므로 차후에

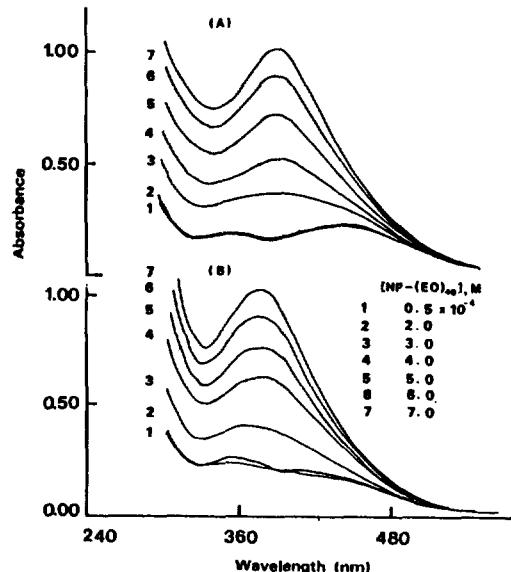


Fig. 2. The absorption spectra to the CT interaction of NP-(EO)<sub>40</sub> with  $3.0 \times 10^{-4}$  M iodine in the presence of  $\text{CaCl}_2$  in water at 25°C.  $\text{CaCl}_2$  concentration: (A) 0.1 M, (B) 0.4 M.

이러한 사실을 규명해 볼 가치가 있으리라 본다.

Chang 등<sup>11,12</sup>은 KI 수용액 중에서 요오드와 비이온성 계면활성제 간의 상호작용에 대한 연구에서  $\text{I}_3^-$  이온이 EO 사슬과 CT 상호작용 할 수 있으며, 그에 따른 흡수피크는 370 nm 영역에서 나타남을 보고한 바 있다.

이러한 사실에 비추어 볼 때 (B) 그림은 NP-(EO)<sub>40</sub>과 요오드와의 상호작용에 기인한 것이라기보다  $\text{I}_3^-$  와의 상호작용으로 보는 것이 타당하다. Fig. 2에서 얻을 수 있는 결론은 요오드가 수용액 중에서 다소 가수분해되어  $\text{I}_3^-$  이온으로 존재할지라도 화합체 형성에 관한 정보를 얻는데에는 전혀 문제가 되지 않는다는 점이다.

Fig. 3은  $\text{Ca}^{2+}$ 이온 농도를 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 M로 고정시킨 상태에서 각 농도 조건에서 NP-(EO)<sub>40</sub>의 농도 변화에 따른 요오드와의 상호작용에 기인한 최대 흡수 파장의 변화를 도시한 그림이다.  $\text{Ca}^{2+}$ 이온의 존재 유무에 따라 파장의 변화 특성이 상이하게 나타남을 볼 수 있다. 공통적인 현상은 요오드의 최대흡수 파장이 NP-(EO)<sub>40</sub>의 특정 농도에서 급격히 이동되어 곡선의 기울기가 크게 변하는

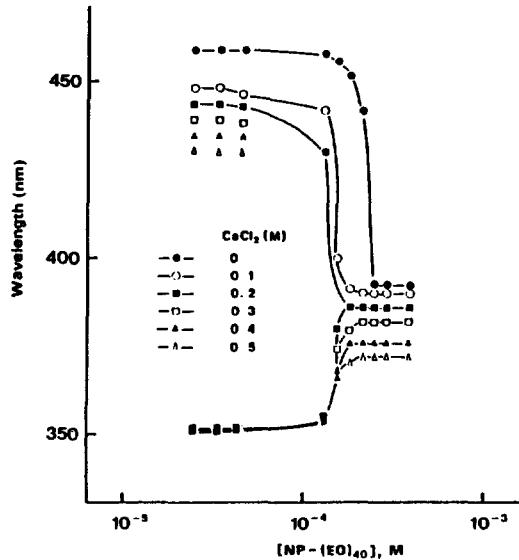


Fig. 3. The change of maximum absorption wavelength to the CT interaction of NP-(EO)<sub>40</sub> with  $3.0 \times 10^{-4} M$  iodine in the presence of various concentration of  $\text{CaCl}_2$  in water at  $25^\circ\text{C}$ .

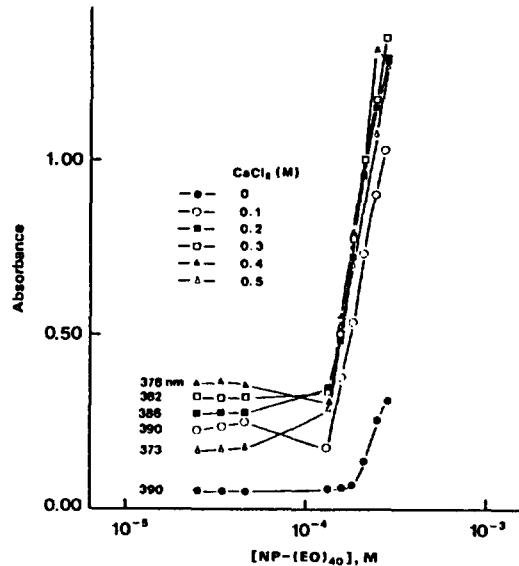


Fig. 4. The absorbance at maximum absorption wavelength plotted as a function of concentration of NP-(EO)<sub>40</sub> in the presence of various concentration of  $\text{CaCl}_2$  in water at  $25^\circ\text{C}$ .

점이 존재한다는 점이다. 이것은 Fig. 1과 2에서 새로운 피크의 생성에 따른 최대흡수 파장 변화를 상기하면 보다 이해가 용이하리라 본다. 또한  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 존재 유무에 따라 곡선의 격이는 농도가 다소 변하고 있음을 알 수 있다. 즉  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 존재할 경우가 존재하지 않을 때보다 낮은 NP-(EO)<sub>40</sub> 농도에서 최대흡수 파장의 변화를 초래한다는 점이다. 이것은  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 존재할 경우에 회합체 형성이 촉진될 수 있음을 시사하는 것으로서  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 NP-(EO)<sub>40</sub> 미셀 생성에 따른 CMC를 낮추는 인자로 작용되고 있음을 보여준다.

다만 앞서의 Fig. 2에서 언급한 바 있듯이 수용액 중에  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 존재하면 요오드는  $\text{I}_3^-$ 로 가수분해될 수 있기 때문에  $\text{I}_3^-$  이온의 생성이 많고 적음에 따라 NP-(EO)<sub>40</sub>이 요오드 혹은  $\text{I}_3^-$ 와 상호작용하게 된다.  $\text{Ca}^{2+}$  이온이  $0.1 M$  이하의 저농도에서는 요오드의 가수분자가 크지 않아서 NP-(EO)<sub>40</sub>이 요오드와 상호작용하고 있음을 보여준다. Fig. 3에서 450~460 nm에서 나타나는 요오드 피크가 NP-(EO)<sub>40</sub>과 요오드와의 CT 상호작용을 나타내는 390 nm 영역으로 이동되는 것에서 잘 알 수 있다.

$\text{Ca}^{2+}$  이온이  $0.2 M$  이상인 조건에서는 요오드의 가수분해가 촉진되어  $\text{I}_3^-$  이온이 다양 생성되고 따라서 NP-(EO)<sub>40</sub>은  $\text{I}_3^-$  이온과 상호작용하게 되며 그림에서 350 nm 영역에서 나타나는  $\text{I}_3^-$  피크가 장파장 쪽으로 이동하여 370~380 nm에서 CT 상호작용에 따른 피크가 생성됨을 볼 수 있다.

Fig. 4는  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 농도를  $0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 M$ 로 고정시킨 상태에서 각 농도 조건에서 NP-(EO)<sub>40</sub>의 농도 변화에 따른 요오드와의 CT 상호작용에 기인한 최대흡수 파장에서의 흡광도를 NP-(EO)<sub>40</sub>의 농도의 함수로서 나타낸 그림이다. Fig. 3과 같이  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 존재할 경우에 흡광도의 격이는 점이 낮아짐을 알 수 있다. 염이 존재하지 않을 때는  $2.68 \times 10^{-4} M$  농도에서, 존재시에는 농도에 관계없이  $1.34 \times 10^{-4} M$ 에서 격이는 점이 나타나서  $0.1 M$ 을 기점으로 하여 일정하게 된다. 이러한 격이는 점을 CMC로 볼 경우,  $\text{Ca}^{2+}$  존재하에서 CMC가 낮아진다는 결론이 되며, 계면 장력 측정에서 얻어진 일반적인 사실과 잘 일치한다.

Fig. 5는 NP-(EO)<sub>40</sub>을 특정 농도로 고정시켰을 때,  $\text{Ca}^{2+}$  이온 농도에 따른 흡수 곡선의 변화를 나타낸

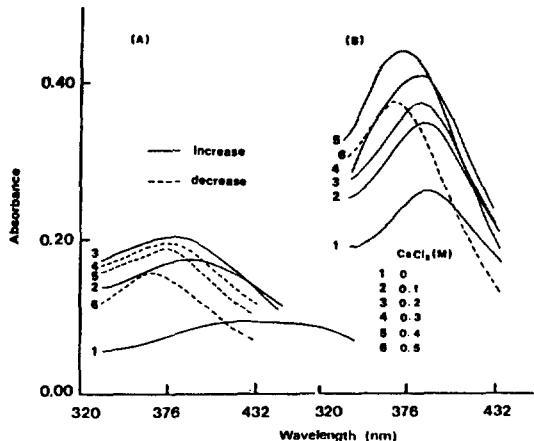


Fig. 5. The change of absorbance at maximum absorption wavelength as a function of the concentration of  $\text{CaCl}_2$  in water at  $25^\circ\text{C}$ .  $\text{NP-(EO)}_{40}$  concentration: (A)  $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ , (B)  $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

것이다. (A)와 (B)는 각각  $\text{NP-(EO)}_{40}$ 의 농도 조건을 다르게 한 것으로서, Fig. 1에서 보는 바와 같이 새로운 피크가 생성되기 적전인 흡수곡선 4의 농도 조건인  $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ 에 대한 것이 (A)이고, 새로운 피크가 완전히 생성된 흡수곡선 7의 농도 조건인  $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ 에서 측정한 것이 (B)이다. 여기서 요오드와 EO 사슬간의 CT 상호작용에 따른 최대흡수 피크의 강도가  $\text{Ca}^{2+}$  이온 농도에 따라 증가하다가 특정  $\text{Ca}^{2+}$  이온 농도 이상에서는 감소하게 되는데 이때 증가하는 곡선들을 실선으로, 감소하는 곡선들을 점선으로 나타내었다.  $\text{Ca}^{2+}$  이온 존재하에서 CT 상호작용에 따른 최대흡수 피크의 강도가 증가하는 현상은 요오드와 EO 사슬간의 donor-acceptor overlap이 증대된 것으로 해석할 수 있다. 그러나 이러한 overlap의 증대의 요인을 회합체수가 늘어나서 미셀 크기가 커진 경우보다는 미셀 구조가 느슨한 형태에서 수축되어 조밀하게 된 상태로 보는 것이 더 설득력이 있다. 이러한 해석은 Myers<sup>16</sup>와 Deguchi<sup>17</sup>의 관점과도 잘 일치한다. 즉, 크라운 에테르류가 양이온과 차물을 형성할 수 있듯이, 비이온성 계면활성제의 EO 사슬이 수용액 중에서 상대적으로 자유로이 여러 가지 배향을 가질 수 있는 유사 에테르 구조를 형성하여 양이온의 크기가 적당할 경우 이들과 차물을 형성할 수 있다는 점이다. 특히  $\text{Ca}^{2+}$  와 같은 수화반경이 큰 이온일 경우는 HLB blance가

큰, 즉 EO 수가 상대적으로 많은 경우가 더욱 효과적일 것으로 추측할 수 있다. 그 이유는 EO 수가 많아지면 EO의 수소결합에 의한 수화가 더욱 촉진되므로 미셀의 형성이 상대적으로 어려워질 뿐만 아니라 미셀을 구성하는데 따른 분자수도 크게 감소하게 된다는 점이다. 이러한 조건에서 EO 사슬의 배향은 더욱 자유로워지고 유사 크라운 에테르 구조의 부피도 증가하게 되어  $\text{Ca}^{2+}$  와 같은 수화 반경이 큰 이온도 쉽게 차물을 형성할 수 있을 뿐 아니라 결과적으로 EO 사슬을 조여들게 하는 효과로 작용할 수 있다는 점이다.  $\text{Ca}^{2+}$  이온 존재하에서 미셀형성 촉진 현상은 Fig. 5(A)에 잘 나타나 있다.

$\text{Ca}^{2+}$  가 첨가되지 않은 흡수곡선 1은 요오드 피크가 CT 상호작용에 따른 새로운 피크로 발전해가는 중간 단계에 있으며, 이것은 용액 중의 미셀 형성이 초기 단계에 있음을 암시한다. 그러나  $\text{Ca}^{2+}$  가 첨가된 흡수곡선은 CT 상호작용에 따른 피크와 동일하며 결국 한정된 계면활성제 농도에도 불구하고 염첨가에 따라 미셀 형성이 촉진되고 있음을 잘 보여준다. 그리고 점선으로 나타낸 곡선들은 360 nm의 단파장쪽으로 이동되면서 강도가 감소하고 있음을 알 수 있다.

상기 실험에서 첨가한  $\text{Ca}^{2+}$  이온 농도는 자연수 조건에서 보다 매우 큰 농도임을 알 수 있다. 만일  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 EO 사슬의 유사 크라운 에테르구조에 의해 차물을 형성함으로써 미셀 내부에 은폐되어 있는 것이 사실이라면 미셀에 의한  $\text{Ca}^{2+}$  이온 은폐 능력에는 한계가 있으며 수용액 중에 은폐되지 않은  $\text{Ca}^{2+}$  이온은 요오드를 미셀과 상호작용 하기 전에  $\text{I}_3^-$ 로 가수분해 시킴으로 인하여  $\text{I}_3^-$  와 미셀간의 CT 상호작용을 유발하게 된다고 볼 수 있다. 이러한 현상은  $\text{Ca}^{2+}$  의 고농도에서 더욱 현저해 지며, 흡수곡선이 하강하는 것은 요오드와 EO,  $\text{I}_3^-$  와 EO의 CT 상호작용에 따른 흡수곡선의 몰흡광계수 차이에 기인한다고 볼 수 있다.

결론적으로  $\text{NP-(EO)}_{40}$ 의 미셀 형성에 미치는  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 영향은  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 EO 사슬이 형성하는 유사 크라운 에테르 구조와 차물형성에 의해  $\text{NP-(EO)}_{40}$ 의 미셀 내부로 은폐되는 Mechanism으로 해석하는 것이 보다 타당하다고 보여지며, 이에 대한 중요한 단서가 우리의 또 다른 실험에서 얻어졌기 때문에

차후에 보다 분명한 논의가 가능하리라 본다. 이와 아울러 합성세제의 활성 성분을 비이온성 계면활성제로 일부 대체할 경우 경수에 구애됨이 없이 세척이 잘 되므로 builder 양을 줄일 수 있다는 연구 결과<sup>18</sup>에 비추어 볼 때, 음이온성과 비이온성 계면활성제의 혼합 미셀 형성과 미셀 표면에 상대적으로 길게 노출된 EO사슬에 의한  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  이온의착물형성에 의한 은폐 효과라는 mechanism 설정은 매우 흥미롭다. 특히 음이온성 계면활성제와의 혼합 미셀 형성시 탄화수소의 사슬 형태와 길이 및 EO수에 미치는  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 영향은 차후에 연구해 볼 가치가 있으리라 본다.

### 인용문현

- C. F. Hiskey and F. F. Cantwell, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 166 (1966).
- N. Kaneniwa, A. Ikekawa, and H. Hayase, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 2635 (1974).
- B. B. Bhowmik, G. L. Jendrasiak, and B. Rosenberg, *Nature*, **215**, 824 (1967).
- P. Namdy and B. B. Bhowmik, *Chem. Phys. Lipids*, **42**, 303 (1987).
- S. Ross and J. P. Oliver, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1671 (1959).
- P. Becher, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1675 (1959).
- P. H. Elworthy, *J. Pharmacol.*, **12**, 293 (1960).
- T. Kenjo and T. Matsumoto, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **10**, 418 (1961).
- T. Kenjo and T. Matsumoto, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **10**, 683 (1961).
- J. E. Carless, R. A. Challis, and B. A. Mulley, *J. Colloid Sci.*, **19**, 201 (1964).
- J. H. Chang, M. Ohno, K. Esumi, and K. Meguro, *J. Colloid and Surface*, **40**, 219 (1989).
- J. H. Chang, M. Ohno, K. Esumi, and K. Meguro, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1664 (1988).
- P. Mukerjee, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1**, 241 (1967).
- A. Ray, *Nature*, **231**, 313 (1971).
- A. Ray and G. Nemeth, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6786 (1971).
- D. Myers, "Surfactant Science and Thchnology", VCH Publishers, Inc., New York, p. 124, 1988.
- K. Deguchi and K. Meguro, *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 223 (1975).
- M. F. Cox, N. F. Borys, and T. P. Matson, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **62**, 1139 (1985).