

N-Dodecanoyl, N-Methyl Glucamine(GL12)과 음이온 계면활성제 혼합물의 Dynamic Surface Tension에 관한 연구

안 호 정 · 최 규 석

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1995년 9월 14일 접수, 1995년 12월 15일 채택)

Studies on the Dynamic Surface Tension of GL12 and Anionic Mixtures

Ho-Jeong Ahn and Kyu-Suk Choi

Dept. of Ind. Chemistry, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received September 14, 1995, Accepted December 15, 1995)

요 약 : 본 연구에서는 수용액 내에서 생분해도가 우수하고 인체에 mild한 비이온성 계면활성제 GL12와 범용 음이온성 계면활성제인 linear laurylbenzene sulfonate(LAS) 또는 sodium polyoxyethylene(3) glycol lauryl ether sulfate (SLES) 각각 용액의 dynamic surface tension과 이들 계면활성제 혼합용액의 dynamic surface tension이 혼합비에 따라 어떻게 변화되는지 maximum bubble pressure method를 이용하여 조사하였다. 또한 salting-out 효과가 있는 NaCl, CsCl 과 salting-in 효과가 있는 요소를 계면활성제 용액에 첨가하여 이들 염들이 용액의 dynamic surface tension에 미치는 영향에 대하여도 연구하였다. 비이온성 계면활성제인 GL12의 dynamic surface tension은 염의 존재에 영향을 크게 받지 않았으나 음이온성인 SLES와 LAS는 크게 영향을 받았다. 또한 GL12/SLES와 GL12/LAS 혼합계에서도 GL12의 함량이 많을수록 용액의 dynamic surface tension에 대한 염의 영향이 감소하였으나 LAS 또는 SLES의 함량이 증가할수록 염의 영향은 증가하였다.

Abstract: The dynamic surface tension of GL12 (easily biodegradable nonionic surfactant and mild to skin), LAS and SLES aqueous solutions and that of mixed surfactant systems were measured by the maximum bubble pressure method at different mixing ratios. The effects of various salt such as NaCl, CsCl and urea on the dynamic surface tension of mixed surfactant systems were also studied. The dynamic surface tension of GL12 was not influenced by the presence of salts. On the contrary, the dynamic surface tensions of anionic surfactants (LAS and SLES) were significantly affected by the salts. In the mixed surfactant systems, the effect of salt increased as the composition of anionic LAS or SLES increased in the GL12/LAS and GL12/SLES mixtures.

1. 서 론

계면활성제를 포함한 용액의 표면장력은 표면에 있는 계면활성제의 농도에 의하여 좌우된다. 만일 같은 종류의 계면활성제인 경우 표면에 존재하는 계면활성

제의 양이 많을수록 용액의 표면장력은 감소하게 된다. 용액이 기포형성, 유화 등에서와 같이 표면 또는 계면이 급속히 팽창되면서 새로운 표면이 생성되면 용액 내에 있는 계면활성제가 표면으로 이동하여 표면장력은 초기의 계면활성제가 없는 순수한 용액의

표면장력 값(수용액인 경우 25℃에서 72.4dyn/cm) 으로부터 계면활성제 용액의 평형 표면장력으로 감소하게 된다. 이때 평형에 도달되는 속도가 빠르면 용액의 표면장력은 빨리 평형값에 도달되나 평형에 도달되는 속도가 느리면 용액의 표면장력값은 서서히 평형값으로 감소하게 된다. 이와 같이 계면활성제 용액의 표면장력이 순수한 용액의 표면장력으로부터 평형 표면장력에 접근하고 있는 전이 상태의 표면장력을 용액의 dynamic surface tension이라 하며 이는 용액의 표면이 생성되는 속도와 시간에 따라 변하게 된다[1].

용액의 dynamic surface tension은 high rate wetting, thin film stability, foaming, retardation of drop motion, interfacial turbulence 등 공정속도가 매우 빨라 용액 내의 충분한 계면활성제 분자들이 새로이 형성된 표면으로 확산되어 평형상태에 도달되기 전에 완료되는 실제 공업적 공정에서 평형 표면장력보다 더욱 중요한 역할을 한다[2]. 용액의 Dynamic surface tension 측정법은 oscillating jet method, maximum bubble pressure method, drop growing method 등 여러 방법이 있으나[3] 용액 내에서 일정속도로 기포를 형성시키면서 기포내의 압력 변화를 측정함으로써 dynamic surface tension을 계산할 수 있는 maximum bubble pressure method가 가장 편리하고 많이 사용되고 있다.

Rehbinder[4]가 1927년에 계면활성제 용액의 dynamic surface tension을 측정하기 위하여 maximum bubble pressure method를 사용한 이래 Kloubek 등에 의하여 많은 이론 및 사용법에 대한 발전이 있었다. 이 방법은 모세관을 통하여 질소같은 불활성 기체를 계면활성제 용액 내로 불어 넣으면서 기포가 형성되도록 하여 기포가 형성되는 동안 기포내의 압력 변화를 측정함으로써 용액의 dynamic surface tension을 구할 수 있다(Fig. 1). 기포가 형성될 초기단계에는 공기/물 표면에 계면활성제의 양이 제로이나 시간이 경과함에 따라 용액 내부에 있는 계면활성제 분자들이 계면으로 확산 흡착되어 평형 값에 도달된다.

Fig. 1에서와 같이 계면활성제 용액 내에서 기포가 형성될 때 새로운 공기/물 계면이 생성된다. 이때 기포의 생성속도가 충분히 느리면 용액 내 계면활성제 분자들이 새로이 생성된 계면으로 확산 흡착되어 평형에 도달되므로 평형 표면장력에 의하여 기포의 양

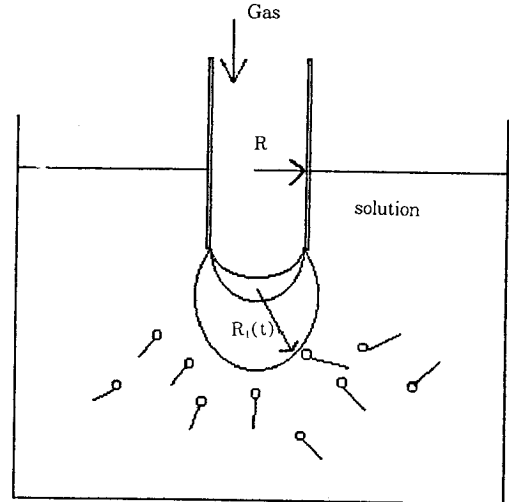


Fig. 1. Schematic diagram for the bubble growth in the surfactant solution. The curvature of bubble is minimum when the radius of bubble is same as that of capillary.

이 결정된다. 그러나 계면활성제 용액을 이용하는 실제 공정은 표면장력이 평형 값에 도달하기 이전에 완료되므로 dynamic surface tension이 공정의 특성(기포량, 유화입자의 크기)을 결정한다[5].

일반적으로 기포형성, 유화공정에서 일정한 에너지를 계에 가하게 되면 증가되는 계면의 양은 다음과 같이 표현된다.

$$W = \gamma \cdot \Delta A \quad (1)$$

여기서 W 는 계에 가하여진 에너지의 양, ΔA 는 계면의 증가량이고 γ 는 표면장력을 의미한다. ΔA 가 클수록 기포형성의 경우 생성되는 기포의 양이 많고, 유화의 경우 유화입자의 크기가 작게 되어 안정도가 좋은 유화를 얻게 된다.

이때 γ 는 평형 표면장력이 아니라 dynamic surface tension이므로 dynamic surface tension이 작을수록 계에 일정양의 에너지를 가할 경우 기포양이 많고 입자 크기가 작은 emulsion을 얻을 수 있다.

일반적으로 계면활성제 용액에 염을 첨가하면 용액의 물성 즉 평형 표면장력, 임계미셀농도, 미셀의 aggregation수, 미셀의 크기 등이 변하게 된다. 이러한 변화는 특히 이온성 계면활성제 용액에서 현저하며 염의 첨가에 의하여 용액의 평형 표면장력과 임계 미

셀농도는 감소하고, aggregation수와 미셀의 크기는 증가하는 것으로 알려져 있다[3]. 그러나 계면활성제 용액의 dynamic surface tension과 같은 동적인 과정에 염이 미치는 영향에 대하여는 아직까지 보고된 예가 없다.

그래서 본 연구에서는 최근 환경 친화성이 우수하고 인체에 자극성이 매우 작아 세계 등 공업적 응용이 확대되고 있으며 수용액 내에서 효소 특히 셀룰로오스 분해효소인 셀룰라아제와 상용성이 좋은 당류 계면활성제의 일종인 n-dodecanoyl, n-methyl glucamine(GL-12) 용액의 dynamic surface tension에 관하여 조사하였다. 또한 이 계면활성제가 범용 음이온성 계면활성제인 SLES, LAS와 서로 다른 혼합비로 혼합 되었을 때 dynamic surface tension이 어떻게 변화 되는지도 연구하였으며 세계 또는 세정제의 제품 성능을 향상시키기 위하여 첨가될 수 있는 염(NaCl, CsCl, 요소)이 어떻게 이 혼합계의 dynamic 물성인 dynamic surface tension에 영향을 미치는지도 조사하였다.

2. 실험

계면활성제 용액의 dynamic surface tension은 Kruss Company(Hamburg, Germany)의 bubble pressure tensiometer 모델 BP2를 이용하여 상온에서 측정하였다. 초 고순도의 질소 가스를 계면활성제 용액 내로 불어 넣으면서 기포를 형성시켰으며 dynamic surface tension을 측정하는 동안 기포의 생성 횟수는 초당 0.5에서 10Hz까지 변화시켰다. N-dodecanoyl, n-methyl glucamine(GL-12)는 문헌에 보고된 방법으로 합성하였으며[6] NaCl(Aldrich Chem.), CsCl(Junsei Chem. Japan), 요소(Yakuri Chem.) 등은 모두 시약급을 구입하여 사용하였다. 계면활성제의 농도는 미셀의 분해 재생성 등 micellar kinetics의 영향을 받지 않도록 하기 위하여 임계 미셀농도의 1/2로 고정하였으며[7] 여기에 음이온 계면활성제인 linear laurylbenzene sulfonate(LAS) 또는 sodium polyoxyethylene(3) glycol lauryl ether sulfate(SLES)를 각각 10:0, 2:8, 5:5, 2:8과 0:10의 비율로 혼합하여 혼합 계면활성제 용액의 dynamic surface tension을 측정하였다. 또한 이들 혼합 계면활성제 용액에 NaCl, CsCl과 Urea 등을 첨가시키면서 상온에서 용액의 dynamic surface tension을 측

정하였다.

3. 결과

일반적으로 용액 내에서 기포가 형성될 때 기포 주변에서의 force balance는 다음과 같이 표현된다[8].

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} + \frac{4\chi}{R^2} \frac{dR}{dt} + \frac{4\Delta\mu}{R} \frac{dR}{dt} \quad (2)$$

이 식에서 Δp 는 기포안과 밖의 압력차이며, dR/dt 는 기포반경의 팽창속도, $\Delta\mu$ 는 액체와 기체의 사이의 점도차, γ 는 공기/액체 계면사이의 표면장력 그리고 χ 는 액체 표면의 dilatational viscosity이다. 본 실험의 경우를 포함한 보통의 경우에 $(\Delta\mu dR/dt)/\sigma$ 는 10^{-5} 이하이고 액체 표면의 dilatational viscosity도 10^{-5} order이므로 식 (2)는 다음과 같이 Laplace-Young 식으로 표시된다[9].

$$\Delta P(t) = \frac{2\gamma(t)}{R_i(t)} \quad (3)$$

윗 식으로부터 시간에 따라 기포의 반경, 기포안과 밖에서의 압력차를 구함으로써 용액의 dynamic surface tension을 시간의 함수로써 측정할 수 있다.

Fig. 1에서 공기가 모세관을 통하여 용액 내로 들어가면 기포가 형성되기 시작하고 이때 기포의 반경은 초기 무한대에서(flat 상태) 점점 감소하여 기포 반경이 모세관의 반경과 같았을 때 최소가 된 다음 다시 증가되기 시작한다. 따라서 기포 반경이 모세관 반경에 도달 되었을 때가 기포의 반경(curvature)은 최소가 되므로 식(3)에 의하여 Δp 값이 최대가 된다. 기포형성 과정 중 압력 변화를 표시하면 Fig. 2와 같이 된다[10].

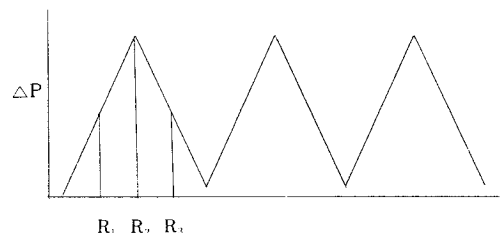


Fig. 2. The change of pressure inside the bubble by the growing process. The periodic feature represents the repeated formation of bubble.

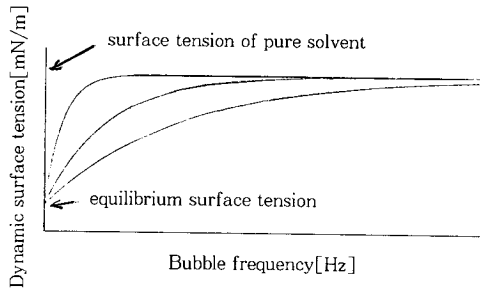


Fig. 3. The dynamic surface tension of surfactant solution vs. the frequency of bubble formation.

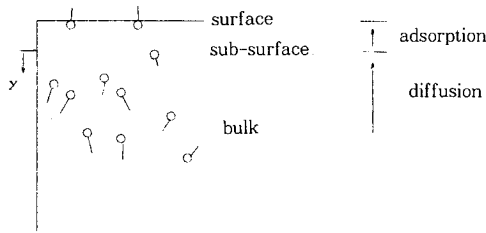


Fig. 4. The schematic model for the adsorption of surfactant monomers from the bulk to the newly generated surface. Only adsorption process takes place from the sub-surface to the surface without further diffusion.

이때 단위시간당 형성되는 기포의 수가 증가할수록 (기-액 표면의 생성속도가 빠를 수록) 용액 내의 계면활성제 분자가 단위 표면적당 흡착되는 농도가 적게 되어 dynamic surface tension이 증가된다. 이때 기포의 생성 속도가 매우 느리면 용액의 dynamic surface tension은 평형 값과 같게 되고 기포형성 속도가 매우 빠르면 이 계면활성제 용액의 dynamic surface tension은 계면활성제가 없는 순수한 용액의 표면장력 값과 같아진다.

Fig. 3에서 그래프의 형태는 용액 내 계면활성제 분자의 종류, 확산 및 기-액 계면으로의 흡착속도에 좌우되며 이는 계면활성제의 농도, 탄소수 길이, 친수성기의 종류, 용액의 pH, 온도, 용액 내 염의 존재 유무와 다른 계면활성제의 존재 유무에 좌우된다. 일반적으로 계면활성제의 소수성이 증가할수록 즉 소수성 부분의 탄소가 증가할수록 dynamic surface tension은 감소한다[11].

Fig. 4에서 계면활성제 용액의 표면이 급격히 팽창되어 초기단계인 시간 $t=0$ 일 때 표면에 계면활성제

농도(Γ)가 0이라면 용액 내의 계면활성제 분자들이 표면으로 확산되어 흡착되므로 용액의 표면장력은 시간이 경과함에 따라 평형값으로 접근하게된다. 이때 평형에 도달되는 속도는 (1) 용액 내 계면활성제 분자들의 확산속도, (2) 표면에서 계면활성제 분자들의 흡착속도에 의하여 좌우된다. 만일 용액 내 계면활성제의 농도가 임계농도 이상이면 미셀이 계면활성제 분자들의 단량체로 분해되는 속도에도 영향을 받는다[12]. 표면과 아주 인접한 지역의 용액 내에서 더 이상의 확산이 일어나지 않고 표면으로의 흡착만이 일어나는 경계면을 Sub-surface라 정의하면 용액의 표면이 새롭게 형성된 후 용액 내부에서 Sub-surface로의 확산은 Fick의 제2법칙에 의하여 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{4}$$

여기서 D는 계면활성제 분자의 확산계수, C는 농도, t는 시간, x는 Sub-surface로부터 용액 내부로의 거리를 의미한다.

또한 용액 내 계면활성제의 농도가 낮고 Sub-surface와 surface 사이에 흡착되는 속도가 빨라 항상 평형 상태가 존재한다고 가정하면 (pseudo-equilibrium state)이 흡착은 linear, Langmuir, Freundlich adsorption isotherm 등 여러 관계식으로 표현될 수 있다[13, 14].

평형 표면장력 변화는 Gibbs식에 의하여

$$d\gamma = -\Gamma^s(c)d\mu = -\Gamma^s(c)RT \frac{dc}{c} \tag{5}$$

또한 농도가 매우 낮은 경우 Langmuir식이 합리적이므로 흡착식은

$$\Gamma^s(c_s) = \Gamma_m^s K_p C_s / (1 + K_p C_s) \tag{6}$$

(4), (5), (6) 식으로부터

$$\gamma(t) = \gamma_0 - RT \Gamma_m^s \ln[1 + K_p c(t)] \tag{7}$$

가 얻어진다. 여기서 K_p 는 Langmuir isotherm에서 평형 흡착 상수이며, Γ_m^s 는 maximum adsorption을, γ_0 는 순수 용액의 표면장력을 나타낸다. 엄밀히 Gibbs 식 (식 (5))은 평형상태일 때만 성립이 가능하나 위에서 언급된 바와 같이 pseudo-equilibrium state의 가정을 도입하면 식 (5)와 (6)를 조합하여

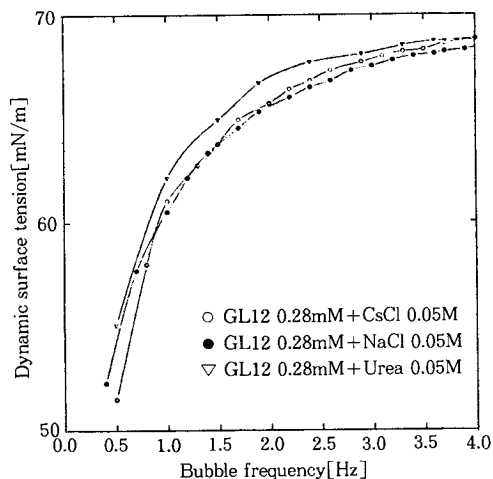


Fig. 5. The dynamic surface tension of GL12 in the presence of various salts.

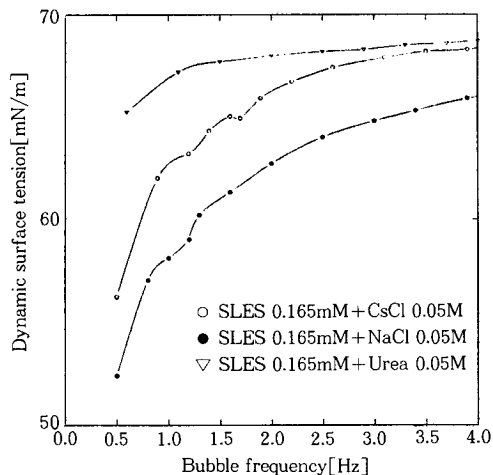


Fig. 6. The dynamic surface tension of SLES in the presence of various salts.

사용할 수 있다[15].

식 (7)로부터 알 수 있듯이 계면활성제 용액이 동적인 과정 중에 갖는 dynamic surface tension값은 그 용액의 평형물성(Γ_m , K_m , D)들과 밀접한 관계가 있다. 염의 존재 유무, 용액의 pH, 온도 및 계면활성제의 분자구조에 따라 평형물성 값들이 변화하게 되며 이 변화되는 양만큼 용액의 dynamic surface tension은 식 (7)에 의하여 관계지어짐을 알 수 있다.

염이 계면활성제 혼합물의 dynamic surface tension에 미치는 영향을 구체적으로 조사하기 위하여

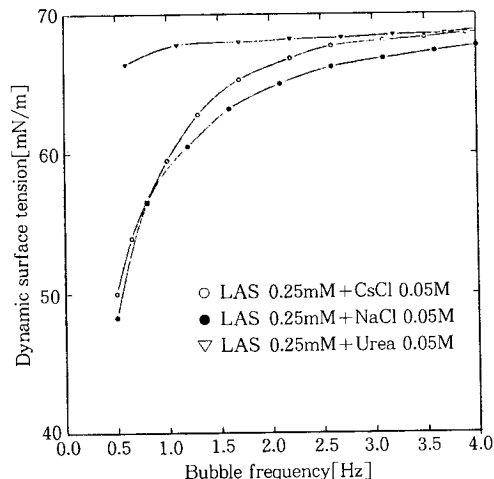


Fig. 7. The dynamic surface tension of LAS in the presence of various salts.

salting-out 효과가 있는 NaCl, CsCl과 salting-in 효과를 갖는 요소를 순수 GL12, LAS 또는 SLES와 GL12/LSA, GL12/SLES 혼합물에 첨가하여 이들 용액의 dynamic surface tension을 측정하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 비이온성인 GL12의 경우 salt의 영향을 거의 받지않았으나 음이온성인 LAS, SLES의 경우에는 염의 존재에 크게 영향을 받았다 (Fig. 6, 7). 음이온성인 LAS나 SLES 비슷한 salt의존도 경향을 보여 용액의 dynamic surface tension 값은 $\text{NaCl} < \text{CsCl} < \text{urea}$ 수용액 순으로 나타났다. 이러한 결과는 염이 식 (7)에 표시된 계면활성제 용액의 평형물성들에 미치는 영향과 일치하였다.

Salting-out 효과가 있는 NaCl, CsCl은 이온성 계면활성제 용액의 dynamic surface tension을 감소시키는 반면 salting-in 효과가 있는 요소는 용액의 dynamic surface tension을 증가시켰다. 이는 salting-out 효과에 의하여 이온성 계면활성제가 수용액 내에서 이온화되는 양이 감소하므로 수용액 내에 용해되지 못하고 공기/물 계면으로 흡착되는 경향이 증가하기 때문이며, salting-in 효과가 있는 요소는 이와 반대로 이온성 계면활성제의 수용액 내 이온화를 증가시켜 계면활성제가 공기/물 계면보다는 용액의 내부에 존재하도록 하기 때문이다[16].

한편 같은 salting-out 효과가 있는 경우에도 NaCl이 CsCl보다 salting-out 효과가 현저하였는데 이는 Na 이온과 Cs 이온의 수용액 내 이온 크기로부터 설

Table 1. Comparison between Na⁺ and Cs⁺ of Bare Ion Size, Hydrated Ion Size and Hydration Number in Water

	Bare ion size (nm)	Hydrated ion size(nm)	Hydration number
Na ⁺	0.095	0.36	4~5
Cs ⁺	0.169	0.33	1~2

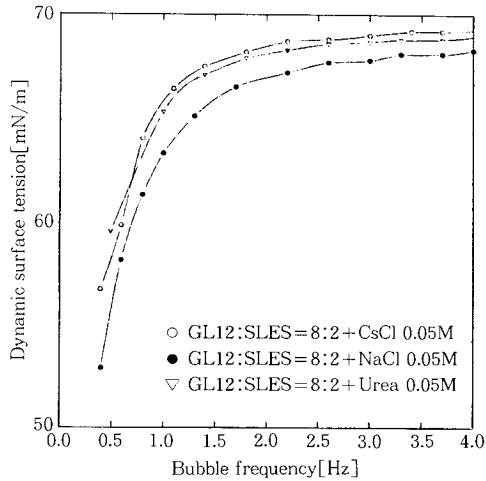


Fig. 8. The dynamic surface tension of GL12/SLES mixture in the presence of various salts at the 8:2 mixing ratio.

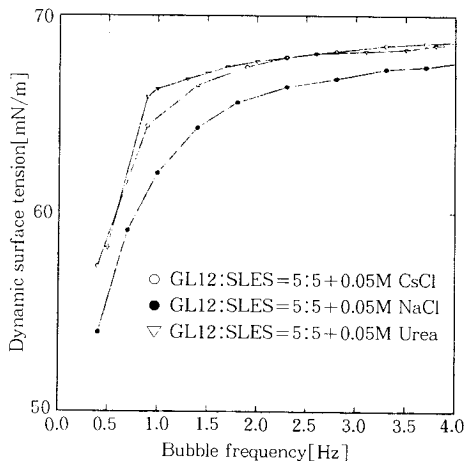


Fig. 9. The dynamic surface tension of GL12/SLES mixture in the presence of various salts at the 5:5 mixing ratio.

명될 수 있다. Table 1에 표시된 바와 같이 Na⁺의

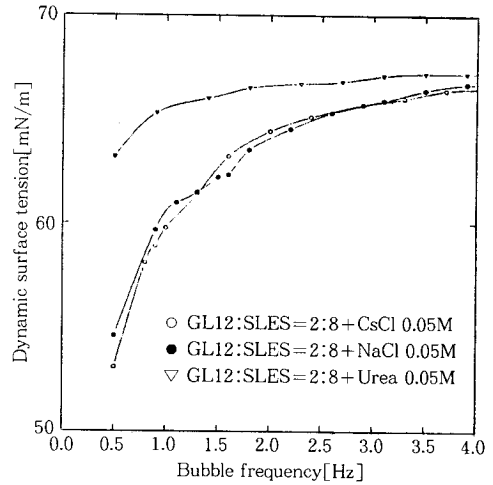


Fig. 10. The dynamic surface tension of GL12/SLES mixture in the presence of various salts at the 2:8 mixing ratio.

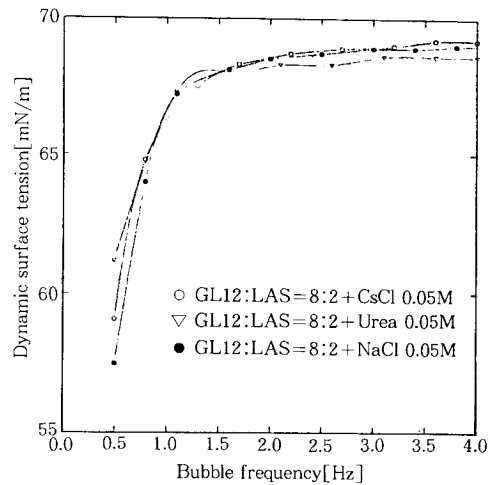


Fig. 11. The dynamic surface tension of GL12/LAS mixture in the presence of various salts at the 8:2 mixing ratio.

경우 수용액 내 이온의 크기가 Cs⁺보다 크다. 이는 Na⁺의 bare ion size가 Cs⁺보다 크나 가지고 있는 전하의 양은 같으므로 Cs 이온의 단위면적당 표면전하가 Na 이온보다 커서 hydration force가 크다. 이러한 이유 때문에 Na 이온이 Cs 이온보다 salting-out 효과가 크므로 음이온성인 LAS 또는 SLES 용액의 dynamic surface tension을 더욱 감소시킬 수 있다 [17].

GL12/LAS 또는 GL12/SLES 혼합계에서 salt의

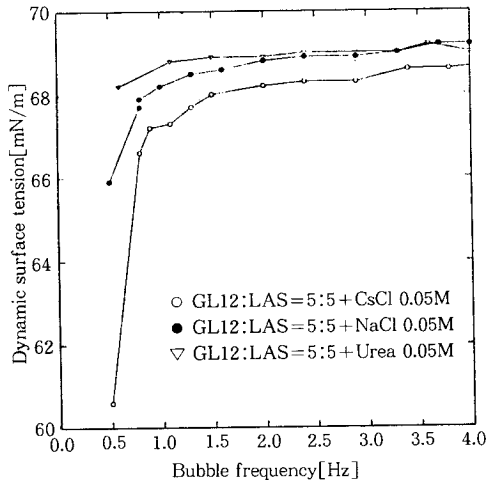


Fig. 12. The dynamic surface tension of GL12/LAS mixture in the presence of various salts at the 5:5 mixing ratio.

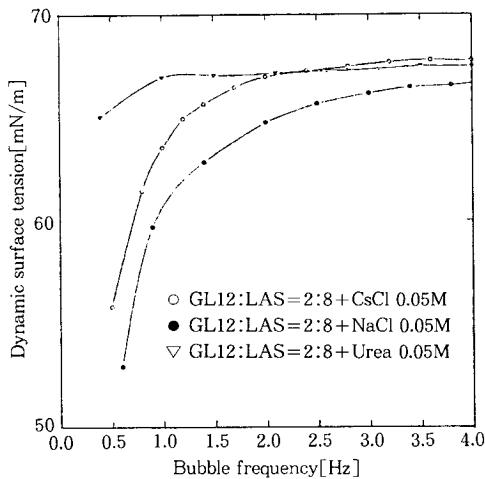


Fig. 13. The dynamic surface tension of GL12/LAS mixture in the presence of various salts at the 2:8 mixing ratio.

영향을 조사하였을 때 음이온성 계면활성제의 양이 증가할수록 salt 의존성이 증가 하였다. GL12/SLES 혼합계에서 혼합비율이 8:2에서 염을 첨가하였을 때 용액의 dynamic surface tension은 NaCl<CsCl<urea의 용액 순서이나 그 차이가 크지않다(Fig. 8). 그러나 염에 대한 의존성이 높은 SLES의 함량이 증가할수록 혼합계의 dynamic surface tension도 염의 종류에 따라 크게 변하게 된다(Fig. 9, 10).

GL12/LAS 혼합계에서도 GL12/SLES 혼합계와

마찬가지로 염에 대한 의존성이 높은 LAS의 함량이 증가할수록 혼합계의 dynamic surface tension도 salt의 영향을 크게 받았다(Fig. 11~13).

4. 결 론

1. 계면활성제 용액이 동적인 과정 중에 갖는 dynamic surface tension은 용액의 평형물성들과 밀접한 관계가 있으며,
2. 비이온성인 GL12는 이 계면활성제의 평형물성과 마찬가지로 salting-out 효과를 갖는 NaCl, CsCl 또는 salting-in 효과를 갖는 요소의 존재에 용액의 dynamic surface tension이 크게 영향을 받지 않았다.
3. 그러나 음이온성인 LAS와 SLES 용액의 dynamic surface tension은 모두 염의 존재에 크게 영향을 받으며 용액의 dynamic surface tension 감소 효과는 urea<NaCl<CsCl 순서이었다.
4. GL12/SLES의 혼합계도 염에 의하여 dynamic surface tension이 영향을 받으며 특히 SLES의 함량이 증가할수록 그 정도는 증가되었다. 또한 혼합계의 dynamic surface tension 감소에 미치는 정도는 순수 음이온성 계면활성제일 때와 마찬가지로 urea<NaCl<CsCl 순서이었다.
5. GL12/LAS 혼합계에서도 GL12/SLES 혼합계와 같이 LAS의 양이 증가할수록 dynamic surface tension의 염에 대한 의존성이 높았으며 용액의 dynamic surface tension은 urea<NaCl<CsCl 순으로 나타났다.

참고 문헌

1. L. K. Filippov, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 49 (1994).
2. X. Y. Hua and M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 652(1988).
3. A. W. Adamson, in "Physical Chemistry of Surfaces", chapter 2(5th. ed.), John Wiley & Sons Inc., New York(1990).
4. V. B. Fainerman, R. Miller, and P. Joos, *Colloid & Polymer Sci.*, **272**, 731(1994).
5. T. Tamura, Y. Kaneko, and M. Ohyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 493(1995).
6. G. Sugihara, M. Hagio, and M. Tanaka, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 49(1994).

- loid Interface Sci.*, **123**, 544(1988).
7. G. Geeraerts and P. Joos, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **90**, 149(1994).
 8. L. E. Scriven, *Chem. Eng. Sci.*, **12**, 98(1960).
 9. R. L. Kao, D. A. Edwards, D. T. Wasan, and E. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 247(1992).
 10. C. A. MacLeod and C. J. Radke, *J. Colloid Interface Sci.*, **160**, 435(1993).
 11. T. Gao and M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 242(1995).
 12. S. G. Oh, "The Importance of Micellar Lifetime in Relation to Various Technological Processes", Ph. D Thesis, University of Florida, Gainesville(1993).
 13. K. Lunkenheimer and Ch. Wedler, *Tenside Surf. Det.*, **30**, 5(1993).
 14. J. H. Harwell and J. F. Scamehorn, in "Mixed Surfactant Systems", edited by K. Ogino and M. Abe, Marcel Dekker, Inc. New York(1993).
 15. R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", chapter 16, John Wiley & Sons Inc., New York(1960).
 16. D. Attwood and A. T. Florence, "Surfactant Systems : Their Chemistry, Pharmacy and Biology", chapter 2, Chapman and Hill, London (1983).
 17. J. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", 2nd. ed., chapter 4, Academic Press, London(1992).