

폴리솔베이트 비이온성계면활성제를 함유한 3성분계의 상거동

정진기* · 신도근 · 이진희 · 남기대

*한국자원연구소, 충북대학교 공과대학 공업화학과
(1997년 3월 19일 접수, 1997년 6월 14일 채택)

The Phase Behavior of Ternary System Containing Polysorbate Nonionic Surfactants

Jin-Gi Jeong*, Do-Keun Shin, Jin-Hee Lee, and Ki-Dae Nam

*Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-350, Korea
Dept. Ind. Chem. Engng, Chung Buk National University, Cheong-Ju, Korea
(Received March 19, 1997, Accepted June 14, 1997)

요약 : 폴리솔베이트-헥산올-물의 3성분계의 상거동에 관한 메커니즘을 조사한 것으로, 등방성인 미셀영역에서 비등방성인 모자이크형 액정상을 편광현미경에 의해 관찰하였다. 액정상 및 다른 상들은 약 20~70 wt% 범위에서 관측되었으며, 이 영역에서는 보다 안정한 유화제나 분산계의 포블레이션에 대한 기본적인 데이터를 제공할 수 있다. 알킬기의 탄소수 증가에 따라 3상 영역이 감소한 반면에, 2상 영역이 증가되었으며 비등방성 액정상은 관찰되지 않았다.

Abstract : In this study, the mechanism on the phase behavior of polysorbate nonionic surfactants was investigated. In the ternary system containing water, hexanol as a polar oil and surfactant, the phase behaviors ranging from micellar region to occurrence of liquid crystal phase were observed by a crossed microscope. As results, fine mosaic texture of liquid crystal phase and other phases were examined in the range of 20~70 wt%. This range is thought to give information about the basic data for the formulation of more stable emulsifying systems or dispersed systems. According to the alkyl chain length, three phase region diminished, whereas two phase range increased without an observation of the anisotropic liquid crystalline phase.

1. 서론

계면활성제는 오래전부터 섬유화학공업에 있어서 염색조제, 정련제, 마무리제 등으로 이용되어 왔으며, 세정제, 합성수지 유화중합용 유화제, 농약 유화제, 분산제, 응집제, 기포제, 가용화제 등 전 산업분야에서 중요한 역할을 하고 있다. 계면활성제는 미셀, 마이크로에멀전, 액정, 베시클(vesicle) 등 콜로이드 차원의 분자 집합체로서의 활용가능성이 높아, 식품, 화장품, 의약품, 윤활제, 도료 등 여러 분야에 걸친 제품 및 제조 공정에 이용되고 있으며, 최근에는 초미립자의 제조[1], 새로운 폴리머의 합성[2], 유해 유기물 또는 중금속의 회수[3] 및 석유 3차 회수[4] 등 새로운 분야에서의 응용성도 연구되고 있다.

비이온성 계면활성제는 화장품, 의약품, 식품 등의 응용분야에 있어서 저자극성과 HLB값을 용이하게 변화시킬 수 있다는 장점이 있기 때문에, 이온성 계면활성제보다 그 응용성이 높

다. 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 등의 POE계 계면활성제가 주류를 이루고 있다. POE 사슬은 온도에 따라 변형이 이루어지므로 고온에서는 물과의 친수성이 감소한다[5]. 즉, POE형 비이온성 계면활성제의 물이나 오일에서의 용존상태, 상거동, 계면 물성, 기능 등은 주로 온도의 영향을 받는 경향이 있다[6]. 이것은 전상온도유화법(PIT)[7]을 이용하는 경우에는 유리하지만, 일반적인 실용 분야에 있어서는 오히려 단점이 된다.

따라서 계면활성제가 포함된 3성분(계면활성제/물/오일)계의 상거동은 매우 관심있는 물리적 특성으로서 많은 연구[8,9]가 이루어져 왔다. 특히, 계면활성제와 오일의 종류에 따라 계의 성질이 달라지므로 아직도 많은 연구의 대상이 되고 있다. 계면활성제계의 물리·화학적 특성과 상평형과의 관계를 이해하는 것은 가용화나 에멀전 생성물에 대한 보다 근본적인 접근 방법의 기초자료로서 유용하다. 비이온성 계면활성제중 POE계

와 각각 탄화수소[10] 및 알콜[11]계의 상거동에 관한 연구가 많이 이루어져 있으며, 슈가에스테르의 상거동에 관한 연구 [12]도 보고되었다. 그러나 의약, 화장품 그리고 식품 분야에 널리 사용되고 있는 폴리솔베이트-알콜-물계의 상평형에 대한 연구는 아직도 연구가 계속되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 현재 식품, 화장품 그리고 의약 등에 사용되는 폴리솔베이트계 비이온성계면활성제-헥산올-물의 3성분계의 온도 및 조성 변화에 따른 상거동을 편광현미경으로 관찰하여 각각의 용액 및 상거동을 조사하였다.

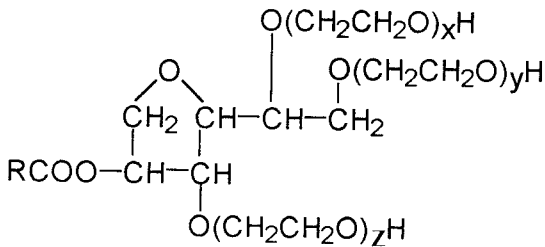
2. 실험

2.1. 시료 및 기기

계면활성제로는 일칠화학(주)으로부터 구입한 폴리솔베이트 (Polysorbate) 20, 40, 60 그리고 80을 정제없이 사용하였으며, 이들의 구조식 및 HLB값을 Scheme 1에 나타내었다. 오일은 헥산올로서 Junsei Chemical Co.에서 구입하여 사용하였으며, 물은 초순수 제조장치(모델명: Millipore)로 제조한 3차 증류수를 사용하였다. 액정의 구조는 Leitz Metallux 3 편광현미경으로 관찰하였다.

2.2. 폴리솔베이트-헥산올-물계의 조제

Table 1과 같이 폴리솔베이트를 7wt%농도로 고정시키고 헥산올과 일정 비율로 혼합시켰다. 이들을 각 포물레이션별로 충분히 혼합한 후, 랩으로 완전히 밀폐시킨 후 약 40℃에서 3일 동안 보관하여 평형에 도달시켰다. 이와 같이 평형에 이른 각각의 2성분계 폴리솔베이트-헥산올 용액을 서서히 교반하면서 여기에 물을 약 1 mL/min의 주입속도로 서서히 가하면서 상의 전이상태를 외관으로 관찰하였다. 이렇게 제조된 에멀전을 30℃로 유지된 항온조에서 3주간 보관하였다. 이후 각각의 샘플의 외관을 관찰하였다. 온도조절 순환기 및 전열판이 설치



(where, R: alkyl group, x+y+z=20)

| 상 품 명 | 화 학 식 명 | HLB value |
|----------------|--------------------------------|-----------|
| Polysorbate 20 | POE(20) sorbitan monolaurate | 16.7 |
| Polysorbate 40 | POE(20) sorbitan monopalmitate | 15.6 |
| Polysorbate 60 | POE(20) sorbitan monostearate | 14.9 |
| Polysorbate 80 | POE(20) sorbitan monooleate | 15.0 |

Scheme 1. Structural formula and HLB value of polysorbate 20, 40, 60, and 80 respectively.

되어 있는 슬라이드 위에 시료를 넣고 카메라가 부착된 편광 현미경으로 관찰하였으며, 관찰 과정 중 용매의 증발에 의한 측정오차를 방지하기 위해 슬라이드 가장자리를 바셀린으로 완전히 밀봉시킨 후 측정하였다. 이때 투명 혹은 반투명의 단일상의 시료는 그대로 관찰하였지만, 2상 혹은 3상은 원심분리기로 40℃에서 30분간 4000 rpm으로 분리시킨 후, 각각의 분리된 상들을 관찰하였다.

2.3. 에멀전의 조제

먼저, 전상유화법[13]은 종래부터 에멀전 조제에 널리 이용된 유화방법으로서 계면활성제를 미리 오일에 첨가하고, 교반하면서 물을 서서히 가하면 도중에 외상이 오일에서 물로 바뀌어 안정한 O/W형 에멀전이 된다. 이 방법으로 얻은 에멀전은 계면활성제를 첨가한 물에 오일을 첨가해 얻은 O/W형 에멀전보다 유화입자가 작고 안정하다.

그리고 전상온도유화법(PIT)에 의한 조제는 일반적으로 POE계 비이온성 계면활성제가 온도 변화에 따라 친수성 및 소수성의 HLB가 변하므로 고온에서 소수성이 증가하게 된다 [14, 15]. 따라서 오일, 물 및 비이온성 계면활성제로 되는 유화계의 상태도 고온에서는 W/O형, 저온에서는 O/W형 에멀전이 된다. 유화 형태가 바뀌는 전상온도 부근에서는 오일-물의 계면장력이 급격히 저하되므로[16] 작은 교반력으로도 미세한 에멀전을 만들 수 있다.

2.4. 3성분계의 상변화 관찰

계면활성제를 7wt%로 고정한 후, Table 1과 같이 헥산올-물의 혼합비율을 달리하여 150 mL 시험관에 폴리솔베이트-헥산올 혼합용액을 취한 후 물을 각 포물레이션에 따라 서서히 첨가한 다음, 테프론으로 밀봉하였다. 이 시험관을 1주일 동안 50 ± 0.5℃로 항온하에 incubator에서 진탕시킨 후 정지시킨 다음 각각을 관찰하였다. 이후 온도 변화에 따른 상거동을 관찰하였다. 이와 같은 조작을 반복하여 안정한 상을 관찰하였다. 또한 계면활성제-헥산올-물을 각각 46.5:46.5:7(wt%)를 시험관에 넣은 후 항온조에서 교반하여 정지후 5초 교반, 5초 정지조작을 1분간 반복한 후 5시간 정지하여 분리상의 체적, 유화영역을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리솔베이트-헥산올-물계의 상도

폴리솔베이트-헥산올-물계의 조성 변화에 따른 상관찰 결과 Fig. 1과 같이 삼각좌표에 도시하였다. 먼저, 계면활성제-물계에 있어서 계면활성제 저농도 영역에서 L1으로 나타낸 헥산올을 가용화한 미셀용액을 관찰할 수 있었고, 반면에 계면활성제-헥산올측의 계면활성제 저농도 영역에서 L2로 나타낸 물을 가용화한 역미셀용액을 관찰하였다. 미셀용액과 역미셀용액 영역사이에 혼합미셀용액 관찰하였다. 계면활성제농도가 약 18~72 wt% 범위에서 액정상이 관찰되었으며, 특히 약 18~40wt% 범위에서 혼합미셀 및 액정상이 공존하는 3상영역이 관찰되었으며, 그 이상의 농도에서 액정상 단상만을 관찰할 수 있었다. 계면활성제가 고농도일 때 겔상과 같은 고체상태를 관찰할 수

Table 1. Formulation of Polysorbate-Hexanol-Water Ternary Systems

| Formulation Substance | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-----------------------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| Polysorbate* | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| hexanol | 0 | 9.3 | 18.6 | 27.9 | 37.2 | 46.5 | 55.8 | 65.1 | 74.4 | 83.7 | 93 |
| water | 93 | 83.7 | 74.4 | 65.1 | 55.8 | 46.5 | 37.2 | 27.9 | 18.6 | 9.3 | 0 |

*Polysorbate : Polysorbate 20, 40, 60 and 80 respectively, unit ; g

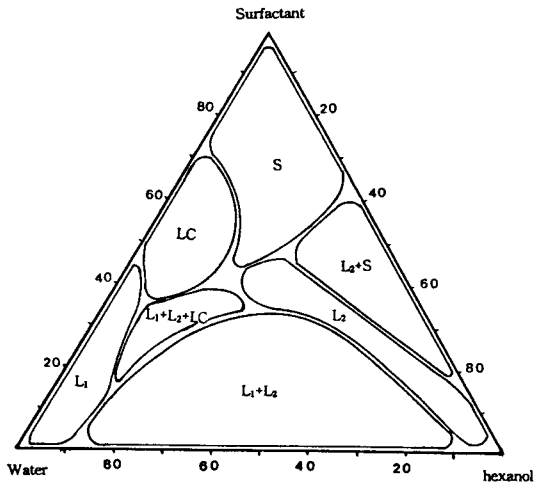


Fig. 1. The phase diagram for the polysorbate 40-hexanol-water system at 60°C.

S : solid state, L₁ : micellar solution, L₂ : reversed micellar solution, LC : liquid crystal, L₁+L₂ : mixed micellar solution, L₁+L₂+LC : three phase

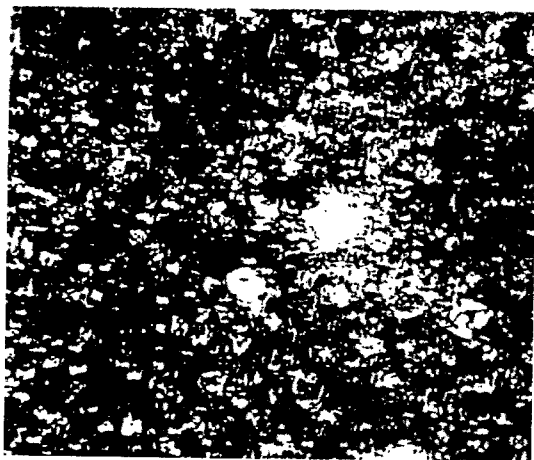


Fig. 2. Optical microscopy of aqueous polysorbate 40 solution in polarized light at 60°C×120. fine mosaic texture of lamellar liquid crystal phase.

있었다.

Fig. 2는 형성된 액정상을 편광현미경으로 관찰한 결과, 라멜라 액정상의 미세한 모자이크상을 관찰할 수 있었다. 니트상(neat phase)으로 알려진 라멜라상[17~20]은 계면활성제 분자들은 물층에 의해 분리된 이중층[21]으로 배열되어 있다. 각 물층의 두께는 보통 ± 0.5Å(0.05 nm)이라고 알려져 있는데 [22], 이것은 물의 함량에 좌우되지만, 계면활성제층의 두께는 두 개의 계면활성제 사슬길이보다 약 10~30% 정도 짧다[23, 24]고 알려져 있다.

3.2. 온도변화에 따른 유화영역의 변화

친수성 부분과 물사이의 상호작용은 친수성 고리 길이에 따라 변화되는 것과 마찬가지로 계의 온도변화에 따라 변화한다. 저온에서 계면활성제의 친수성부분인 POE사슬과 물사이의 수화력이 크므로 계면활성제는 친수성을 갖지만, 고온에서는 이들간의 수화력이 점점 감소하여 소수성을 갖게 된다.

Fig. 3은 7 wt%의 폴리솔베이트 20, 46.5 wt%의 헥산올, 그리고 46.5 wt%의 물로 구성된 3성분계에서 헥산올, 에멀전, 그리고 물상의 부피분율을 나타낸 것이다. 이 계에서 상전이온도(PIT)는 약 70°C이다. 유화영역은 PIT이하에서는 O/W형 에멀전이고 PIT이상에서는 W/O형 에멀전이였다. 유화 제조 5 시간 후 PIT이하 온도에서 O/W형 에멀전의 부피분율은 거의 변화하지 않았고, PIT 이상 온도에서 W/O형 에멀전의 부피분율은 서서히 증가하였다. 이는 비이온성계면활성제가 온도증가에 따라 친수성이 감소하고 소수성이 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 7 wt%의 폴리솔베이트 40, 46.5 wt%의 헥산올, 그리고 46.5 wt%의 물로 구성된 3성분계에서 헥산올, 에멀전, 그리고 물상의 부피분율을 나타내었다. 이 계에서 PIT는 약 73°C 이었다. 유화영역은 PIT 이하에서는 O/W형 에멀전의 부피분율이 서서히 증가하며 PIT 이상에서는 W/O형 에멀전의 부피분율은 서서히 증가하다가 감소하였다.

Fig. 5는 7 wt%의 폴리솔베이트 60, 46.5 wt%의 헥산올 그리고 46.5 wt%의 물로 구성된 3성분계에서 헥산올, 에멀전, 그리고 물상의 부피분율을 나타냈다. 이 계에서 PIT는 약 70°C 이었다. Fig. 6은 7 wt%의 폴리솔베이트 80, 46.5 wt%의 헥산올 그리고 46.5 wt%의 물로 구성된 3성분계에서 헥산올, 에멀전, 그리고 물상의 부피분율을 나타냈다. 이 계에서 PIT는 약 70°C 이었다.

Fig. 3~6을 비교검토한 결과, 폴리솔베이트 20에서 폴리솔베이트 60으로 갈수록 즉, 알킬기의 탄소수 증가에 따라 O/W형 에멀전의 부피분율이 다소 감소하였으며, W/O형 에멀전의 부피분율을 거의 변화하지 않았고, 65~75°C 범위에서 W+D+O의 3상 영역이 관찰되었다.

3.3. 폴리솔베이트-헥산올-물계의 농도 및 온도 변화에 따른 상변화

7 wt%의 폴리솔베이트 20을 함유하는 헥산올-물계의 농도 및 온도변화에 따른 상그림을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 실험결과를 나타낸 것으로 Iw영역은 가용화된 헥산올을 함유한 미셀용액으로 물의 농도가 헥산올에 비하여 상당히 클 때 관찰되었다. 한편, Io영역은 가용화된 물을 함유한 역미셀용

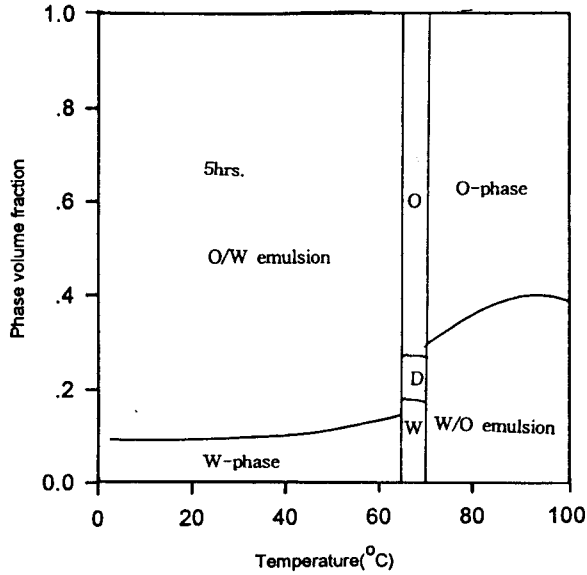


Fig. 3. The effect of temperature on the volume fraction of oil, emulsion and water phase in a polisorbate 20-hexanol-water(7 : 46.5 : 46.5wt%) system.

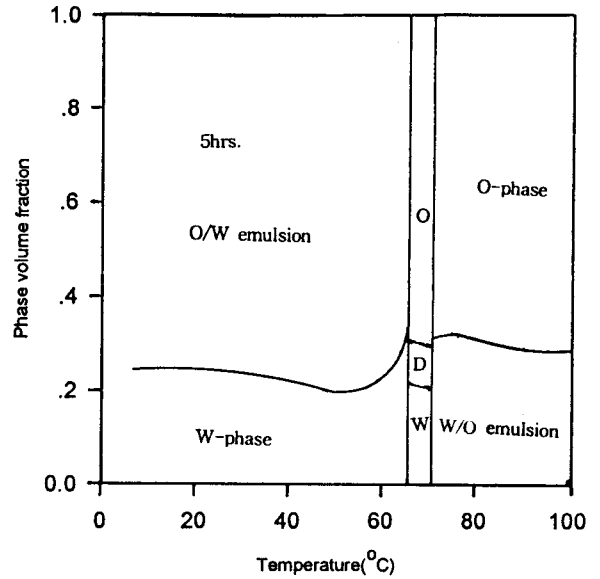


Fig. 5. The effect of temperature on the volume fraction of oil, emulsion and water phase in a polisorbate 60-hexanol-water(7 : 46.5 : 46.5wt%) system.

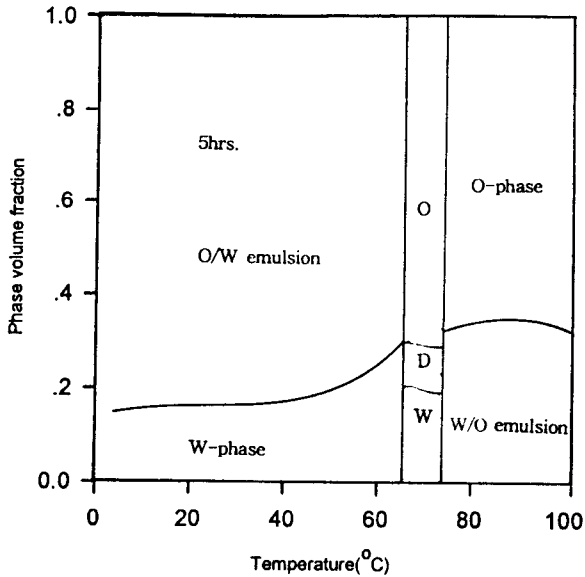


Fig. 4. The effect of temperature on the volume fraction of oil, emulsion and water phase in a polisorbate 40-hexanol-water(7 : 46.5 : 46.5wt%) system.

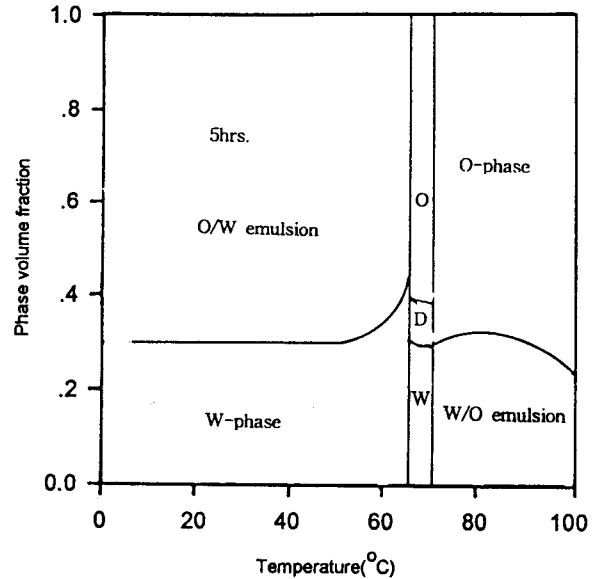


Fig. 6. The effect of temperature on the volume fraction of oil, emulsion and water phase in a polisorbate 80-hexanol-water(7 : 46.5 : 46.5wt%) system.

액으로 헥산올의 농도가 물에 비하여 상당히 클 때 관찰되었다. 약 25°C 이하에서 0.1~0.8 무게분율(weight fraction) 범위에서 물과 오일상이 공존하는 IIw-o 영역, 즉 W/O형 에멀전이 관찰되었고, 상대적으로 헥산올 무게분율이 증가함에 따라 계면활성제상과 오일상이 공존하는 IID-O 영역이 관찰되었다. 25°C 이상의 온도에서 물의 부피분율이 0.15~0.95범위에서 계면활성제-오일-물 3상이 공존하는 IIID+O+W, 다시 말해 오일과 물이 계면활성제에 의해 가용화된 영역이 관찰되었다. 특히

45~70°C 범위에서 물과 헥산올의 비율이 거의 같을 때 계면활성제상과 물상이 공존하는 IIID-W 영역이 관찰되었다. 이것은 PIT이하의 온도에서 헥산올이 계면활성제에 가용화된 상태에서 물과 공존하고 있다고 할 수 있다. Fig. 7(b)는 이들 결과로부터 나타낸 농도 및 온도 변화에 따른 상그림이다.

Fig. 8은 7 wt%의 폴리솔베이트 40을 함유한 헥산올-물계에 대한 농도 및 온도 변화에 따른 상그림으로 Fig. 7과 비교할 때 거의 비슷한 경향을 보여주었지만, 계면활성제-헥산올-물이

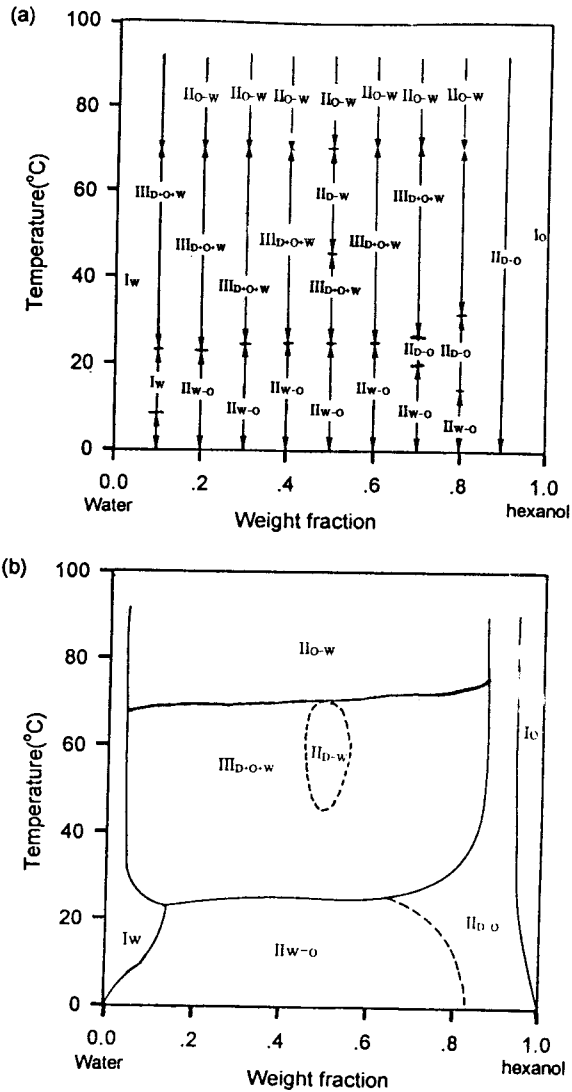


Fig. 7. The phase diagram of a polysorbate 20-hexanol-water system (polysorbate 20=7wt%).
 (a) Experimental data
 (b) Estimated phase diagram

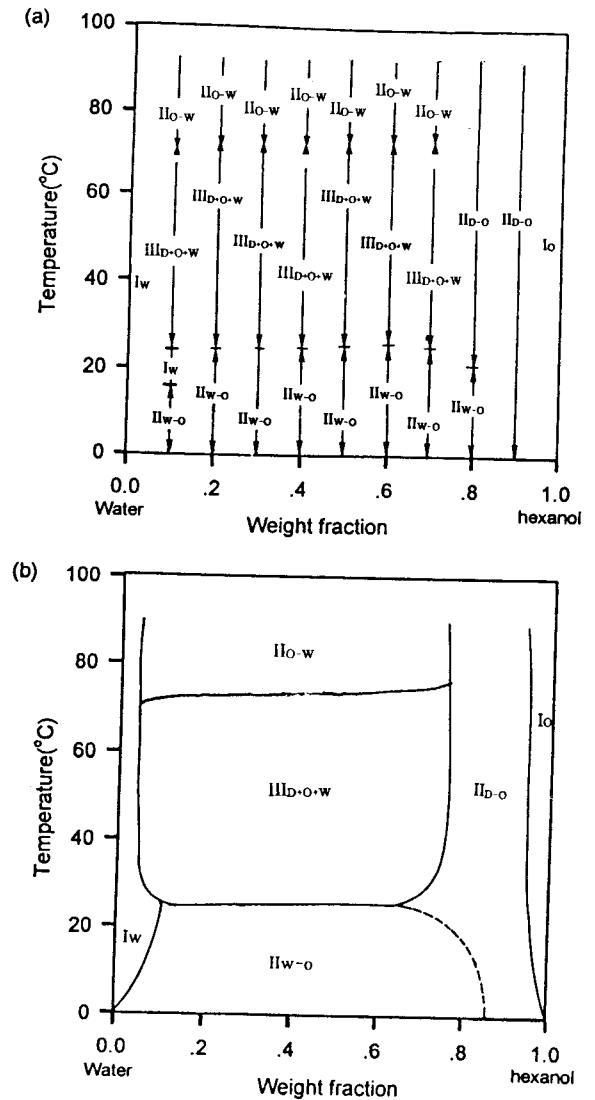


Fig. 8. The phase diagram of a polysorbate 40-hexanol-water system (polysorbate 40=7wt%).
 (a) Experimental data
 (b) Estimated phase diagram

공존하는 III_D+O+W 영역이 감소하였다. 이는 사용된 계면활성제의 HLB값이 감소함에 따라 친수성이 감소하고 친유성이 증가한 것으로 판단된다. Fig. 9는 폴리솔베이트 60 3성분계의 농도 및 온도 변화에 따른 상거동으로 물의 농도가 상대적으로 클 때 즉, 헥산올의 부피분율이 0.1보다 작을 때 헥산올을 가용화한 미셀용액 I_w영역이 관찰되었으며, 헥산올의 농도를 증가시키면 계면활성제상과 물상이 공존하는 III_D-W영역이 관찰되었다. 여기에 헥산올을 더 첨가하면 헥산올을 연속상으로 하는 III_D-O영역이 나타난다. 헥산올의 부피분율이 0.8보다 클 때, 물을 가용화한 역미셀용액 I_o영역이 관찰되었다. 폴리솔베이트 20과 폴리솔베이트 40보다 높은 온도 즉, 30°C에서 3상영역인 III_D+O+W가 관찰되었다.

Fig. 10은 7wt%의 폴리솔베이트 80을 함유한 3성분계에 대한 상거동으로 헥산올의 부피분율이 0.1보다 작고 온도가 약

80°C일 때 헥산올을 가용화한 I_w영역이 관찰되었고 헥산올의 부피분율이 증가함에 따라 계면활성제상과 물상이 공존하는 III_D-W영역이 관찰되었으며 약 20°C 이하에서 물상과 오일상이 공존하는 II_w-O영역이 관찰되었으며 헥산올의 부피분율이 0.6 이상에서는 약 30°C에서 3상영역이 관찰되었고 20°C 이상에서 약 85°C까지 계면활성제, 물 그리고 헥산올상이 공존하는 III_D+O+W영역이 관찰되었다. 헥산올의 부피분율이 0.7보다 클 때 헥산올과 계면활성제상이 공존하는 III_D-O영역이 관찰되었고 헥산올의 부피분율이 0.9 이상일 때 물을 가용화한 I_o영역이 관찰되었다.

Fig. 7~10에서 보는 바와 같이 7wt%의 폴리솔베이트-헥산올-물계에 대한 농도 및 온도변화에 따른 상변화 관찰 결과 액정상을 관찰할 수 없었고 폴리솔베이트 20에서 폴리솔베이트 80으로 갈수록 3상영역이 감소하고 2상영역이 증가하는 것

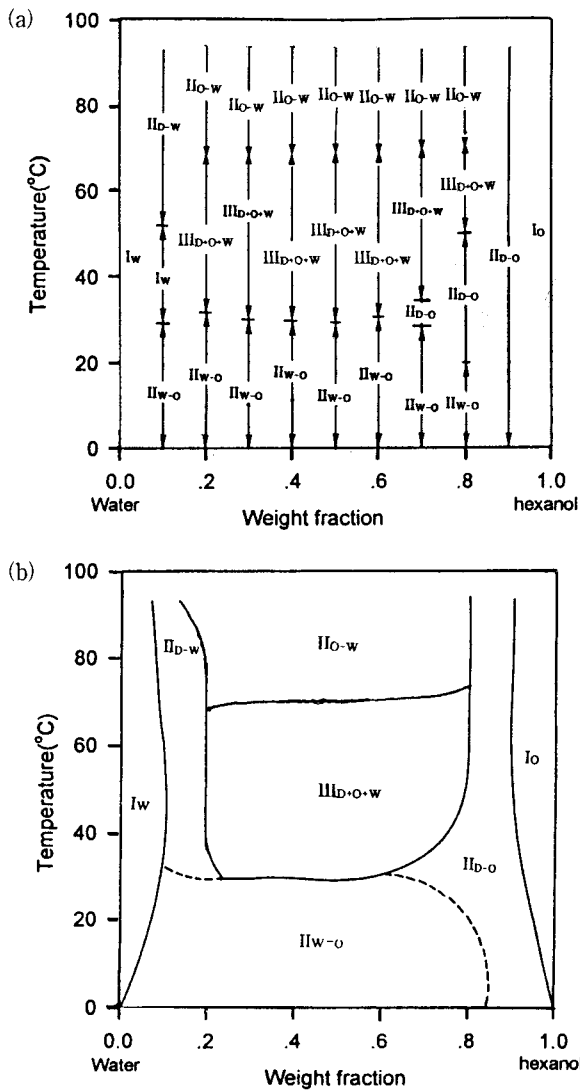


Fig. 9. The phase diagram of a polysorbate 60-hexanol-water system (polysorbate 60=7wt%).
 (a) Experimental data
 (b) Estimated phase diagram

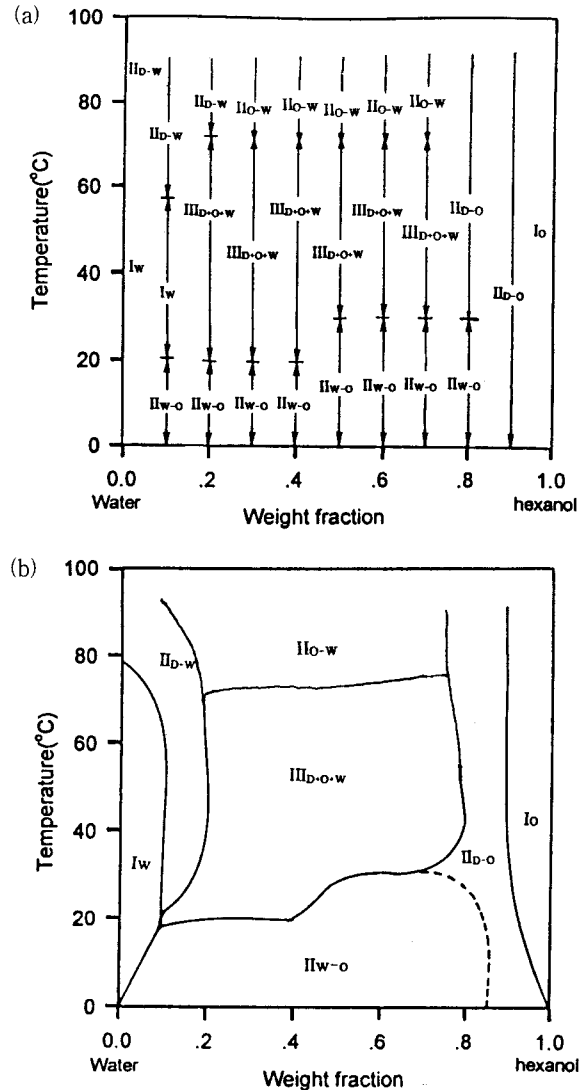


Fig. 10. The phase diagram of a polysorbate 80-water-hexanol system (polysorbate 80=7wt%).
 (a) Experimental data
 (b) Estimated phase diagram

을 관찰할 수 있었다. 이는 HLB값의 감소로 인한 친수성이 약간 감소하고 소수성이 증가하기 때문일 것으로 생각된다. 그리고 폴리솔베이트 60과 폴리솔베이트 80은 거의 유사한 경향을 나타내었는데 이것은 HLB값이 거의 같고(14.9와 15.0), 알킬기인 올레일(oleyl)의 2중결합에 의한 소수성효과[22]가 감소한 것이라고 사료된다.

4. 결 론

1) 폴리솔베이트-물계의 상영역을 조사한 결과 50%까지 미셀용액의 분포를 나타냈으며, 약 20~70% 농도에서 액정이 일부 관찰됨을 편광현미경으로 확인하였다.

2) 7wt%의 계면활성제를 함유한 헥산올-물계에 대한 온도 변화에 따른 상부피 변화를 관찰한 결과, 폴리솔베이트 20으로

부터 폴리솔베이트 80으로 갈수록 O/W형 에멀전의 상부피가 감소하였고, W/O형 에멀전의 상부피는 거의 변화하지 않았으며, W/D/O 영역은 약 65~75°C에서 형성되었다.

3) 7wt%의 계면활성제를 함유한 헥산올-물계에 대한 농도 및 온도 변화에 따른 상거동 관찰 결과, 폴리솔베이트 20으로부터 폴리솔베이트 80으로 갈수록 3상 영역이 감소한 반면에, 2상 영역이 증가되었으며 비등방성 액정상은 관찰되지 않았다.

참 고 문 헌

1. K. Kandori, K. Kon-no, and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, 115, 579(1987).
2. E. Haue and S. Qutubuddin, *J. Polymer Sci.*, 26, 429 (1988).

3. J. F. Scamehorn and J. H. Harwell, Eds., "Surfactant-Based Separation Processes", Marcel Dekker, New York (1989).
4. D. O. Shah and R. S. Schechter, Eds., "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", Academic Press Inc., New York (1977).
5. G. Karstrom, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4962(1985).
6. H. Kunieda and K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 371(1973).
7. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258(1969).
8. H. Kunieda and K. Shinoda, *Fragrance J.*, **17**, 24(1989).
9. R. J. James and R. L. Goldemberg, *J. Soc. Cosm. Chemists*, **11**, 461(1960).
10. H. Sagitani, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 738(1981).
11. H. Kunieda and K. Haishima, *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **38**, 642(1989).
12. N. Ushio, C. Solans, and H. Kunieda, *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **42**, 31(1993).
13. P. Becher, "Emulsion Theory and Practice", Reinhold, New York, (1975).
14. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 78(1968).
15. H. Kunieda and K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1711 (1978).
16. M. J. Rosen and Z.P. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 456(1984).
17. J. W. McBain, *J. Chem. Soc.*, **127**, 851(1926).
18. F.B. Rosevear, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **19**, 581(1954).
19. P.A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68**, 1(1968).
20. G.J.T. Tiddy, *Phys. Reports*, **57**, 1(1980).
21. F. Booth, *Proc. R. Soc. London A*, **203**, 533(1950).
22. C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469(1974).
23. F. Husson, H. Mustachi, and V. Luzzati, *Acta Cryst.*, **6**, 668(1960).
24. I. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. N. Ninham, *J. Phys. Faraday Trans. II*, **72**, 1525(1976).