

## 역미셀내 비이온성 고분자의 가용화에 의한 퍼콜레이션 현상의 변화

이성식<sup>†</sup> · 이은주

동아대학교 화학공학과

(1999년 12월 10일 접수, 2000년 5월 25일 채택)

### Changes of Percolation Phenomenon by Solubilization of Non-ionic Polymer into Reverse Micelles

Sung-Sik Lee<sup>†</sup> and Eun-Ju Lee

Department of Chemical Engineering, Dong-a University, 840 Hadan-dong, Saha-gu, Pusan 604-714

(Received 10 December 1999; accepted 25 May 2000)

#### 요 약

역미셀의 특성들에 대하여 퍼콜레이션 현상을 통해 조사 검토하였다. 주입법에 의한 역미셀내 비이온성 고분자의 가용화와 퍼콜레이션 현상에 미치는 그 영향은 역미셀 용액의 전기 전도도 측정법으로 정량적으로 쉽게 평가할 수 있었다. 퍼콜레이션 현상은 다양한 고분자가 가용화된 역미셀의 계면 특성에 대한 편리한 평가 기준임을 알았다. 이 퍼콜레이션 현상은 고분자-미셀 그리고 미셀-미셀간 상호작용을 명확하게 반영해 준다. 퍼콜레이션 현상은 가용화된 고분자의 특성, 농도 및 분자량 등에 의하여 변화한다. 또한, 이 현상은 알칸 용매의 사슬 길이가 짧을수록, 용액의 온도가 감소할수록 억제되었다. 그러므로, 이 퍼콜레이션 현상은 고분자 또는 단백질의 가용화가 역미셀계의 상호작용에 미치는 영향을 효과적으로 예측하고 평가할 수 있는 편리한 척도임을 알았다.

**Abstract** – Reverse micellar properties have been studied by using a percolation phenomenon. Solubilization of non-ionic polymer into reverse micelles by the injection method and its effect on the percolation phenomenon could be easily evaluated by the measurement of electrical conductivity. The percolation phenomenon is found to be a convenient measure of interfacial properties of reverse micelle solubilizing various polymers, which clearly reflects the polymer-micellar and micellar-micellar interactions, and so the percolation phenomenon should also be useful for predicting various interacting effects of solubilized polymers or proteins. The percolation phenomenon were dependent on the kinds, concentration and molecular weight of solubilized polymers. It is also suppressed with decreasing in chain length of alkane solvent and the temperature of solution. Accordingly, the percolation phenomenon should be a convenient measure to predict and estimate interaction effects in reverse micellar systems of solubilized polymers or proteins.

Key words: Reverse Micelles, Percolation, Solubilization, Polymer-Micellar, Micellar-Micellar Interaction

#### 1. 서 론

계면 활성제와 같은 양 친매성 물질이 유기상 중에서 자기 집합적으로 형성하는 역미셀 용액은 시각적으로 투명하며, 안정한 물, 오일 그리고 계면 활성제의 혼합물로서 열역학적으로는 대단히 안정하며, 물은 계면 활성제의 단일층에 의해 둘러싸여 오일로부터 분리되어 구형의 waterpool을 형성한다. 이렇게 형성되어진 역미셀계(reverse micellar system) 또는 마이크로에멀전 중의 역미셀은 나노미터 사이즈의 waterpool 내에 다양한 생체 고분자를 가용화할 수 있는 능력이 있다. 그리고 이러한 역미셀계는 발효 배지 또는 배양액으로부터의 단백질의 추출 시스템[1-8], 효소를 위한 소수성 반응 시스템[9-11] 그리고 반도체 초미립자 등의 기능성 재료[12, 13]를 만드는 데도 이용되고 있다.

그러나 단백질 추출을 위한 역미셀계의 이용은 계면활성제에 의해 단백질이 변성되기 쉽고, 단백질과 미셀간의 상호작용이 아주 강할 때에는 역추출률이 현저히 감소하는 문제점을 안고 있다. 따라서 효과적인 추출을 위해서는 단백질과 미셀간의 상호작용, 특히 정전기적, 소수적, 구조적 그리고 친화성 상호작용을 제어하는 것이 중요한 포인트이다 [8, 14]. 이러한 상호작용은 역미셀 계면의 특성과 밀접한 관계가 있다. 지금까지는 역미셀계의 특성을 파악하기 위해, 주로 상도(phase diagram)가 이용되어 왔다. 하지만 상도의 작성은 시간과 방대한 실험 데이터가 필요하며, 순수한 역미셀계의 정보 이외에는 계면의 특성에 대한 특별한 정보를 제공하지 못한다. 그러므로, 최근에는 역미셀계의 퍼콜레이션 현상으로 계면의 특성을 파악하고자 하는 활발한 연구가 진행되고 있다.

퍼콜레이션 프로세스는 역미셀계의 전기 전도도 측정법으로 쉽게 정량화될 수 있다. 전기 전도도 측정법은 역미셀계의 구조를 평가, 또는

<sup>†</sup>E-mail: sslee@mail.donga.ac.kr

이러한 역미셀계에서 일어나는 구조적인 변화를 추측하기 위해 이용되어지고 있다[15-18]. 전기 전도도의 급격한 증가는 퍼콜레이션 현상에 의해 일어나며, 이 퍼콜레이션 현상은 미셀과 미셀간의 상호작용을 잘 설명하고 있다. 이것은 일반적으로, 구형의 물방울이 있는 역미셀계의 퍼콜레이션은 역미셀들이 물방울 집합체를 형성한 결과, 전자담체(charge carriers)가 미셀 사이를 빠르게 이동(hopping)하는 것에 의해 전기 전도도가 증가하는 것으로 이해되어지고 있다[17]. 역미셀계의 퍼콜레이션 현상은 함수올( $W_o$ ) 또는 온도를 변화시킴으로써 쉽게 얻어진다. 미셀의 집합체 구조는 퍼콜레이션 시발점 후에 전기 전도도를 급격히 증가시킨다. 여기서 퍼콜레이션 시발점은 역미셀 물방울이 집합체를 이루기 시작하는 지점을 가리킨다.

그러나 역미셀은 가용화되는 물질에 의해 크게 달라질 수 있다. 다시 말해 퍼콜레이션 시발점이 역미셀내에 가용화되는 물질(단백질 등)에 의해 변화되어 질 수 있다는 것이다. 이러한 결과는 가용화된 단백질이나 고분자와 미셀 계면과의 상호작용에 의해 퍼콜레이션 현상이 민감하게 변화함을 의미한다[19, 20]. 고분자중에 시클로덱스트린은 양동이와 같은 모양을 하고 있으므로 그 내부에 다른 물질을 수용할 수 있는 기능성 물질이다. 고체이기 때문에 액상 물질을 수용한 분말 식품이나 향료로 만들 수도 있다. 그러므로 식품, 약품 기타 분야에서 널리 사용되고 있다. 물 중의 유해 물질의 제거, 바닷물 속의 유용 물질의 채취, 기타 아미노산이나 단백질의 선택적인 분리법에 활용하기 위한 연구가 요구된다.

본 연구에서는 미셀 계면과의 정전기적 상호작용은 무시할 수 있는 시클로덱스트린 등의 비극성 고분자를 역미셀내에 가용화하여, 미셀과 미셀간의 상호작용 및 가용화된 고분자와 미셀 계면과의 상호작용 등을 퍼콜레이션 현상을 통하여 검토하였다. 그리고 역미셀의 퍼콜레이션 현상에 미치는 온도와 유기 용매의 영향에 대해서도 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 물질

역미셀 제조를 위한 계면활성제로는 AOT(sodium di[2-ethylhexyl] sulfosuccinate)를 순도 95%의 Waco Pure Chemical Industries, Ltd.(Osaka, Japan)사제를 정제 없이 그대로 사용하였다. 가용화 한 고분자 물질은 비이온성으로 순도가 각각 97%이상으로  $\alpha$ -,  $\beta$ - 그리고  $\gamma$ -Cyclodextrin [ $\alpha$ -CD(M.W.=972.85),  $\beta$ -CD(M.W.=1135.00) 및  $\gamma$ -CD(M.W.=1297.14)]는 Waco사제를, 또한 Ucon 50-HB-400(Ucon400, M.W.=1500)과 Ucon 50-HB-5100(Ucon5100, M.W.=4500)은 Ucon Carbide Chemicals and Plastics Company Inc.(New York, U.S.A.)사제를 각각 사용하였다. 용매로는 n-hexane, n-heptane, iso-octane, n-octane, n-nonane 및 n-decane을 모두 Waco사제를 정제없이 그대로 사용하였다.

### 2-2. 방법

역미셀계(reverse micellar systems)의 전기 전도도는 TOA Electronics Ltd.의 전기 전도계 CM-40 V와 백금 전극으로 함수량( $W_o$ )과 온도의 함수로 측정하였다. 실험방법은 Fig. 1(a)와 같이 항온조 내에 역미셀 용액을 채운 시험관을 설치한 후 시험관내에 전극을 주입한다. 200 mM AOT/isooctane 용액에 주입법으로 고분자를 함유한 또는 함유하지 않은 용액을 주입하면서 퍼콜레이션 현상이 일어날 때까지 전기 전도도의 변화를 관찰하였다. 모든 역미셀 용액 샘플은 전도도 측정 상태 하에서는 단일상이었고 시각적으로 투명했다.

이때 전기 전도도의 변화는 Fig. 1(b)에 도식적으로 나타난 것처럼 용액 중의 역미셀이 안정하게 존재하는 경우에는 미셀의 함수량이 증가해도 낮은 전도도를 유지한다. 그러나 함수량이 일정한 값 이상으로 도달하면 전기 전도도가 급격히 증가한다. 이것은 미셀과 미셀간의 상호작용이 증가하여 거대한 미셀 집합체(cluster)의 형성에 의한 것으로

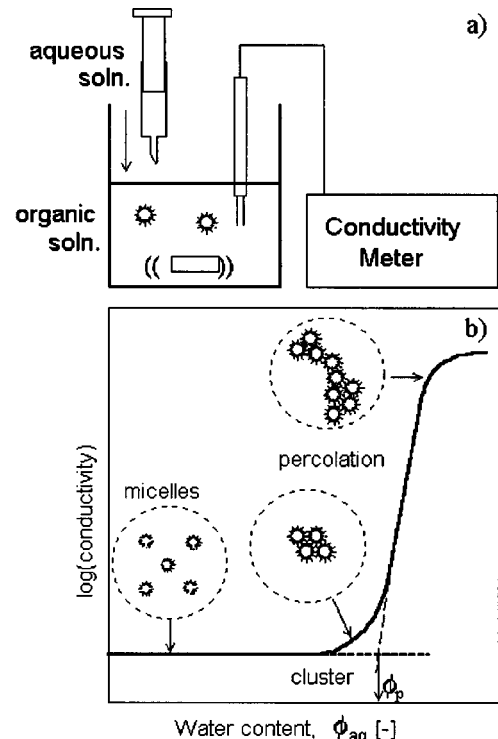


Fig. 1. Schematic diagram of (a) experimental method and (b) measurement of percolation threshold.

생각된다[17]. 전도도가 급격히 증가하는 시발점으로 정의되어지는 퍼콜레이션 시발점은 Fig. 1(b)와 같이 흔히  $\phi_{p,p}$ 로 측정되며, 비슷한 실험들이 고분자의 가용화와 알코올의 첨가 등에 대하여 발표된 바가 있다[21-23]. 본 연구에서도 퍼콜레이션 시발점은 전도도가 급격히 증가하기 시작하는 지점으로 정의하며,  $\phi_{p,p}$ 와  $\phi_p$ 는 고분자가 가용화되었을 때와 가용화되지 않았을 때의 퍼콜레이션 시발점에서의 미셀 용액과 주입법에 의해 주입된 수상의 부피비 [ $\phi_{aq} = V_{aq}/(V_{org} + V_{aq})$ ]를 의미한다.

용매에 의한 퍼콜레이션 현상의 변화는 일정 온도에서 용매가 다른 각각의 역미셀계에 주입법으로 증류수를 주입하여 퍼콜레이션 현상이 일어날 때까지 그 변화를 관찰하여, 용매의 종류 변화가 미셀간 상호작용의 변화와 미셀의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 용액의 온도가 퍼콜레이션에 미치는 영향에 관한 실험은 각각의 온도에서 역시 주입법을 이용하여 퍼콜레이션 현상이 일어날 때까지 그 변화를 관찰하였으며, 퍼콜레이션 현상에 대한 온도의 영향과 미셀간 상호작용의 변화를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 고분자 가용화와 역미셀의 퍼콜레이션 프로세스

역미셀내에서의 시클로덱스트린(이하 CD)의 가용화가 역미셀의 퍼콜레이션 현상의 변화에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2, 3 및 4는 모두 분산된 상에서 고분자를 함유하고 있는 AOT/isooctane/water 에멀전에서의 수상의 부피비의 함수  $\phi_{aq} = V_{aq}/(V_{org} + V_{aq})$ 에 대한 전기 전도도  $\kappa$ 의 변화를 나타낸 실험결과이다. 이들 결과는 여러 가지 주목할 만한 특징을 보인다. 일반적으로  $\kappa$ 에 대한  $\phi_{aq}$ 는 모두 전기 전도도 현상을 나타내고 있으며,  $\gamma$ -CD를 가용화하지 않은 상태의 역미셀계에 대한 정전기적 퍼콜레이션 시발점에 해당하는 부피비  $\phi_p$ 를 기준으로  $\gamma$ -CD의 가용화에 의한 퍼콜레이션 시발점에 해당하는 부피비  $\phi_{p,p}$ 의 변화를 도식한 결과는 Fig. 2와 같다.

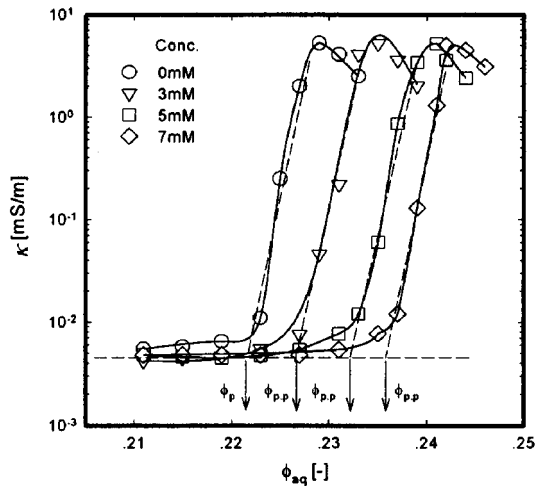


Fig. 2. Effects of the  $\gamma$ -cyclodextrin concentration on the percolation processes of the reverse micellar systems.

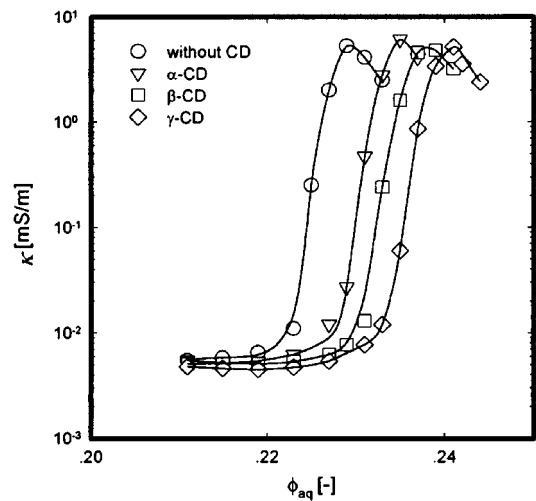


Fig. 4. Effects of the molecular weight of various cyclodextrin(CD) on the percolation processes of reverse micellar systems.

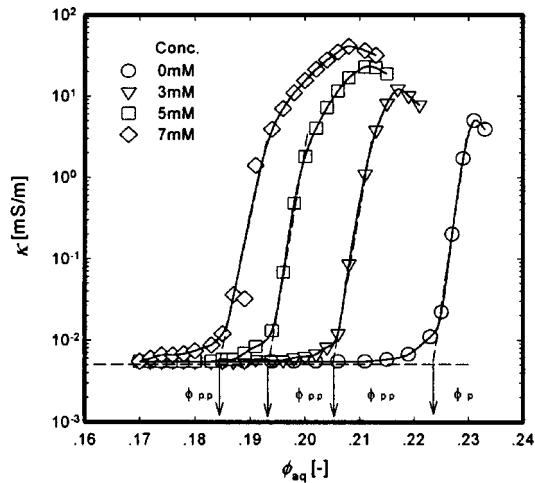


Fig. 3. Effects of the Ucon5100 concentration on the percolation processes of reverse micellar systems.

가용화하는  $\gamma$ -CD의 농도가 증가함에 따라 각각의 농도에 대한 퍼콜레이션 시발점에 해당하는 부피비  $\phi_{pp}$ 는 증가하고 있다. 이 결과는  $\gamma$ -CD 농도의 증가에 따라 미셀들이 집합체(micelles cluster)를 형성하는 미셀-미셀간 인력적 상호작용의 감소를 의미하고 있다. 즉, 유기상에의 물의 용해도( $\kappa$ 에 대한  $\phi_{aq}$ 의 변화에서의 퍼콜레이션 시발점  $\phi_{pp}$ )가  $\gamma$ -CD 농도의 증가에 따라 증가한다는 사실은  $\gamma$ -CD의 가용화에 의해 미셀-미셀간의 인력적 상호작용이 감소되어 역미셀계의 안정성이 보다 증가한다는 것을 의미한다.

반면에, Ucon5100을 역미셀계에 가용화한 경우, Ucon5100 농도의 증가에 따라 역미셀계에 대한 정전기적 퍼콜레이션 시발점에 해당하는 부피비  $\phi_p$ 가 Fig. 3과 같이 감소하였다. 이것은 Ucon5100의 가용화에 의한 미셀-미셀간 인력적 상호작용의 증가와 물의 용해도를 감소시켜 역미셀계의 불안정성을 증가시킨다는 것을 의미한다. 보고된 문헌에 따르면 역미셀 계면과 상호작용이 강한 고분자(단백질, Cytochrome c)는 가용화에 의해 퍼콜레이션 현상이 촉진된다고 설명하고 있다[18, 19].

Fig. 4는 역미셀계에 안정성 효과가 있는 다른 고분자들을 비교하기 위해 고분자가 들어있지 않은 상태의 역미셀계에 대한 정전기적 퍼콜레이션 시발점에 해당하는 부피비  $\phi_p$ 를 기준으로, 같은 농도의 고분자( $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD)에 대한 퍼콜레이션 시발점에 해당하는 부피비  $\phi_{pp}$

의 변화를 검토하였다. 그 결과  $\alpha$ -CD(MW=972.85) 보다는  $\beta$ -CD(MW=1135.00),  $\beta$ -CD 보다는  $\gamma$ -CD(MW=1297.14)가 역미셀계에 대한 안정화 효과가 크며, 역미셀계에 안정화 효과가 있는 고분자들은 분자량이 클수록 안정화 효과가 크다는 것을 알 수 있다. 고분자의 농도 또는 분자량의 증가에 의해 야기된  $\phi_{pp}$ 의 변화는 역미셀계에 가용화된 고분자의 표면 특성과 관계하고 있을 것이다. 생체 고분자의 경우, 가용화된 단백질들은 미셀 계면에 의해 정전기적, 소수적, 구조적, 그리고 친화성 상호작용과 같은 상호작용을 한다고 널리 알려져 있다[18, 24]. 퍼콜레이션 시발점과 가용화된 고분자간의 상관적인 관계를 검토하였다. Fig. 5에는 미셀에 가용화된 고분자들의 농도에 대한  $\Delta\phi_p(=\phi_{pp}-\phi_p)$ 의 변화를 나타내었다. CD, Ucon의 농도와  $\Delta\phi_p$  사이에는 선형적인 상호관계가 있다.  $\beta$ 값은 고분자 농도(Cpoly)에 대한 수상의 부피비의 변화량( $\Delta\phi_p$ )의 기울기로 정의한다. 최근 Hong 등[18, 22-23]은 이 선형적인 관계의 기울기 값을  $\beta$ 로 표현하여, 고분자의 가용화에 의한 역미셀계의 안정성을 나타내는 인자로서 정의하고 있다. CD들은 플러스 값의  $\beta$ 를 갖는 반면 Ucon들은 마이너스 값의  $\beta$ 를 가지는 것을 볼 수 있다. 플러스 값의  $\beta$ 는 역미셀계의 안정화, 또는 고분자 가용화에 의한 미셀-

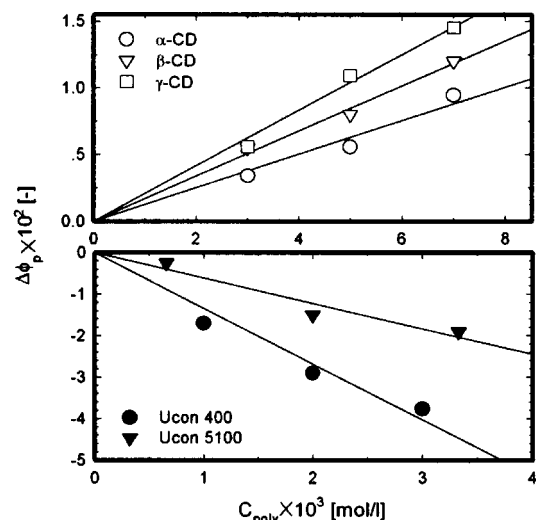


Fig. 5. Effects of polymer concentration on the threshold. (a) Cyclodextrin (CD), (b) Ucon.

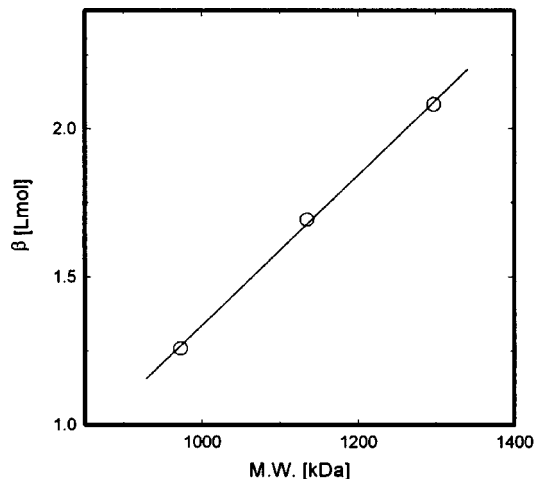


Fig. 6. Effects of molecular weight of Cyclodextrin on the reverse micellar system's stability,  $\beta$ .

미셀간 상호작용이 감소하며, 이와 같이 가용화가 역미셀계에 안정화 효과가 있는 고분자들은 Type A 고분자로 정의된다. 반면에, 마이너스 값의  $\beta$ 는 역미셀계의 불안정화, 또는 고분자 가용화에 의한 미셀-미셀간 상호작용의 증가를 의미한다. 이러한 고분자들은 역미셀계의 불안정화 효과를 유발시키는 Type B 고분자로 정의되고 있다. 단백질의 경우에도 두 가지 유형(Type A와 Type B)이 존재하였다[18].

### 3-2. 비이온성 고분자가 가용화된 역미셀계의 안정성( $\beta$ )

역미셀계에 안정화 효과가 있는 CD들의 퍼콜레이션 시발점은 CD가 들어있지 않은 상태의 퍼콜레이션 시발점에 해당하는 부피비( $\phi_p$ ) 보다 높은 값의  $\phi_{aq}$ 로 이동되었으며,  $\Delta\phi_p(=\phi_{p,p}-\phi_p)$ 와 고분자의 농도 사이에는 선형적인 상관관계가 있었다. 안정화 효과가 있는 CD들의 분자량과 안정성인자인  $\beta$ 값과의 관계를 조사하였다. Fig. 6의 결과와 같이  $\beta$ 값이 CD 분자량의 증가에 따라 선형적으로 증가하고 있다. 이 결과를 보다 자세히 분석하기 위해서는 역미셀내의 물의 구조를 생각해 볼 필요가 있다. 역미셀내의 물은 일반적으로 수소결합에 의해 구조를 형성하는 구조수와 그렇지 않은 자유수로 나눌 수 있다. 역미셀내에 고분자가 가용화되면 구조수가 증가한다. 가용화 고분자의 분자량의 증가, 즉 물의 가용화량의 증가는 이러한 구조수의 증가에 의한 것으로 추측된다. 실제로 Hong[18] 등은 고분자의 표면 소수성 증가에 따라  $\beta$ 값이 증가한다고 설명하고 있다. 한편, 고분자의 분자량이 같은 경우라도 강한 표면 소수성을 가지는 고분자는 보다 많은 구조수를 필요로 한다. Ucon과 같이 마이너스 값의  $\beta$ 를 가지는 물질에 대해서는 고분자의 구조적인 특성과 AOT 계면활성제와의 독특한 상호작용 등을 고려할 필요가 있다.

### 3-3. 퍼콜레이션 시발점에서의 알칸 용매 사슬 길이와 온도의 효과

역미셀계의 퍼콜레이션 시발점  $\phi_p$ 에 미치는 용매의 영향을 실험한 결과는 Fig. 7과 같다. 알칸 용매의 사슬의 길이가 짧을수록 퍼콜레이션 시발점  $\phi_p$ 은 감소하고 있으며, 가지가 있는 iso-octane이 n-octane 보다는 좀더 높은  $\phi_p$ 값을 가진다. 이것은 알칸 용매 사슬길이가 길수록, 뾰족한 AOT 사슬의 집합으로 이루어진 미셀 계면의 막 사이로 용매 분자의 침투가 어렵게 되어, 미셀이 용매 내에서 불안정한 구조를 갖게 되기 때문이다. 반면에 알칸 용매의 사슬 길이가 짧은 경우에는, 용매 분자가 미셀의 계면 사이에 침투하기 용이하게 되며 더욱 안정한 미셀이 된다[24]. 또한 용매 분자량의 증가는 미셀 계면 사이로의 용매의 침투도가 감소하게 되며, 퍼콜레이션 시발점은 감소하는 방향, 즉 미셀간의 상호작용이 크게 된다[25].

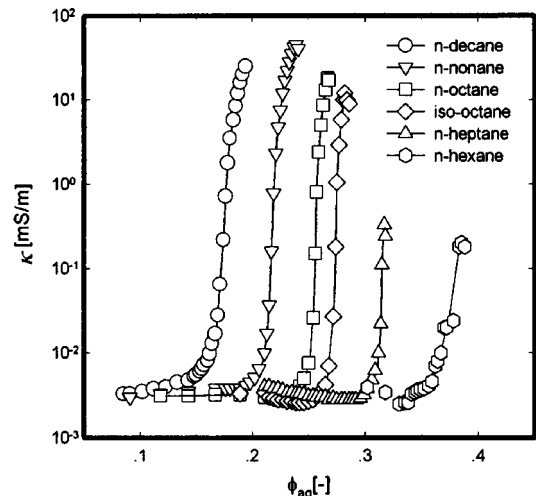


Fig. 7. Effects of the alkane solvent on the percolation threshold.

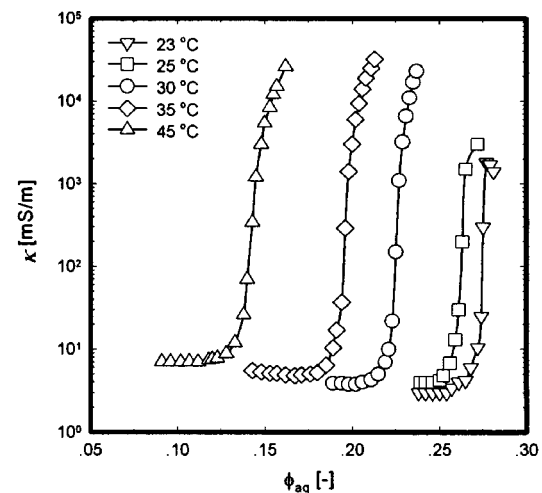


Fig. 8. Effects of the temperature on the percolation threshold(AOT/ Isooctane system).

온도의 변화가 퍼콜레이션 현상과 미셀간의 상호작용에 미치는 영향은 Fig. 8과 같다. 미셀간 상호작용은 온도에 강하게 의존한다. 온도의 증가에 따른 퍼콜레이션 시발점의 감소는 역미셀계의 불안정화를 의미하고 있다. 온도의 증가는 미셀간의 소수성 상호작용에 의해 일어나는 AOT의 이온화 가능성, 이온 확산의 범위와 AOT 역미셀계 충돌 빈도의 가능성 등을 증가시킨다[17]. 온도의 감소로, 미셀의 집합체 형성이 억제되기는 했지만, 퍼콜레이션 현상이 일어났을 때의 최대 전도도 값은 감소했다. 이것은 온도의 감소로 역미셀간의 소수성 상호작용이 감소하기 때문이라고 생각된다. 그러므로 온도의 조절은 미셀-미셀간의 상호작용을 제어할 수 있는 좋은 방법이 될 수 있다.

## 4. 결 론

전기 전도도 측정법을 이용한 퍼콜레이션 현상은 다양한 고분자 또는 단백질 등이 가용화된 역미셀계에서의 마이크로 계면의 고분자-미셀, 미셀-미셀간의 상호작용 등을 민감하고 편리하게 측정할 수 있다. 이 퍼콜레이션 현상을 이용해 고분자와 미셀간의 정전기적 상호작용은 무시할 수 있는 비극성 고분자가 가용화된 역미셀계의 특성을 조사하였다.

미셀-미셀간 상호작용은 가용화된 고분자의 종류와 농도에 강하게 의

존한다는 것을 알 수 있다. 역미셀계는 가용화된 CD 분자량 증가에 따라 보다 안정화( $\beta > 0$ ) 되었으며, 반면에 Ucon의 가용화는 역미셀계를 불안정화( $\beta < 0$ ) 시켰다. 그리고 미셀-미셀간 상호작용은 알칸 용매의 사슬 길이와 용액의 온도의 감소에 따라 억제되었다. 그러므로, 이 퍼콜레이션 현상은 고분자 또는 단백질이 가용화된 역미셀계에서의 상호작용 효과를 예측하고 평가할 수 있는 편리한 척도가 됨을 알았다.

## 사용기호

[AOT] : concentration of AOT [M]  
 $C_{poly}$  : concentration of synthetic polymer [M]  
 MW : average molecular weight [ - ]  
 T : temperature [°C]  
 $W_o$  : water content, molar ratio of  $H_2O$  to AOT,  $[H_2O]/[AOT]$  [ - ]

## 그리스 문자

$\kappa$  : electrical conductivity [mS/m]  
 $\phi_p$  : percolation threshold without polymer [ - ]  
 $\phi_{p,p}$  : percolation threshold with polymer [ - ]  
 $\Delta\phi_p$  :  $\phi_{p,p} - \phi_p$  [ - ]  
 $\phi_{aq}$  : volume fraction of aqueous phase in reverse micellar phase,  
 $V_{aq}/(V_{aq} + V_{org})$  [ - ]  
 $\beta$  : stability parameter of reverse micellar systems [ $l\text{mol}^{-1}$ ]

## 첨자

aq : aqueous solution  
 org : organic phase  
 p : percolation threshold  
 poly : synthetic polymer

## 참고문헌

- Goklen, K. and Hatton, T. A.: *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 831(1987).
- Luisi, P. L., Giomini, M., Pileni, M. P. and Robinson, B. H.: *Biochim. Biophys. Acta.*, **947**, 209(1988).
- Hatton, T. A.: "Surfactant-Based Separation Processes," Scamehorn, J. F. and Harwell, J. H. ed., Marcel Dekker, New York, 55(1989).
- Dekker, M., Vant Riet, K., Bijsterbosch, B. H., Wolbert, R. B. G. and Hilhorst, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 49(1990).
- Dekker, M., Riet, K. V. and Van Der Pol, J. J.: *Chem. Eng. J.*, **46**, B69(1991).
- Kuboi, R., Hashimoto, K. and Komasaawa, I.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 335(1990).
- Kuboi, R., Mori, Y. and Komasaawa, I.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 763(1990).
- Kuboi, R., Yamada, Y., Mori, Y. and Komasaawa, I.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17**, 607(1991).
- Martinek, K., Klyachko, N. L., Kabanov, A. V., Khmel'nisky, Yu. L. and Levashov, A. V.: *Biochimica et Biophysica Acta*, **981**, 161(1989).
- Larpernt, C. and Patin, H.: *J. Mol. Cat.*, **72**, 315(1992).
- Kuboi, R., Yamada, Y. and Komasaawa, I.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 72(1992).
- Hirai, T., Imamura, E., Matsumoto, T., Kuboi, R. and Komasaawa, I.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 296(1992).
- Shiojiri, S., Hirai, T. and Komasaawa, I.: *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 137(1997).
- Kelly, B., Wang, D. C. and Hatton, T. A.: *Biotechnol. Bioeng.*, **42**, 1199(1993).
- Jada, A., Lang, J. and Zana, R.: *J. Phys. Chem.*, **93**, 10(1989).
- Jada, A., Lang, J. and Zana, R.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 387(1990).
- Alexandridis, P., Holzwarth, J. F. and Hatton, T. A.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 8222(1995).
- Kuboi, R., Hong, D.-P., Komasaawa, I., Shiomori, K., Kawano, Y. and Lee, S.-S.: *Solv. Extr. Res. Dev. Japan*, **3**, 223(1996).
- Huruguen, J. P., Authier, M., Greffe, J. L. and Pileni, M. P.: *Langmuir*, **7**, 243(1991).
- Holovko, M. and Badia, J. P.: *Chem. Phys. Letters*, **204**, 511(1993).
- Suarez, M.-J., Levy, H. and Lang, J.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 9808(1993).
- Hong, D.-P., Kuboi, R. and Komasaawa, I.: *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 334(1997).
- Hong, D.-P. and Kuboi, R.: *Biochem. Eng. J.*, 23(1999).
- Larsson, K. M. and Pileni, M. P.: *Eur. Biophys. J.*, **21**, 409(1993).
- Lang, J. and Jada, A.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 1946(1988).
- Cassin, G., Illy, S. and Pileni, M. P.: *Chem. Phys. Letters*, **221**, 205(1994).