

Azo色素와 양이온 계면활성제의 상호작용에 관한 연구(II)

張裁然 · 趙英美 · 金博光 · 李王圭

서울대학교 藥學大學

(Received September 20, 1984)

Studies on the Interaction of Azo Dyes with Cationic Surfactant (II)

Jae Yeon Jang, Yung Mee Cho, Bak-Kwang Kim and Wang Kyu Lee

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151, Korea

Abstract—The interaction between azo dyes and cationic surfactant was studied by absorption spectroscopy and fluorescent Rayleigh scattering. In order to presume the structure of formed micelle, methyl orange and ethyl orange as azo dyes and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as cationic surfactant were used. Informations about interaction parameter including absorption maxima, optimal conditions, and intensity of fluorescent Rayleigh scattering were obtained. When azo dyes and CTAB are formed 1:1 complex, it showed the strongest intensity of fluorescent Rayleigh scattering. On going from mixed micelle to homomicelle, it suggests successively several intermediate steps of complex structure which can be distinguished clearly from one another.

계면활성제는 최근 가장 광범위하게 사용되고 있는 물질 중의 하나이다. 그럼에도 불구하고 계면활성제의 사용은 기술적인 문제의 범주 내에 머무르고 있으며, 과학으로서의 발전이 늦어지고 있다. 이것은 계면활성제의 가장 중요한 성질인 미셀을 형성하는 성질에 대한 지식이 제한되어 있기 때문이다.¹⁾ Amphiphatic 구조를 갖는 계면활성제는 용액 중에서 어떤 농도 (CMC) 이상이 되면 미셀 구조를 형성하게 된다. 양이온계면활성제 용액 중에 색소의 sulfonate가 혼입하면 계면활성제 자체의 CMC 보다 낮은 농도에서 계면활성제와 색소의 혼합물인 혼합미셀이 형성된다.²⁾ 類似的한 head group을 갖거나³⁻⁴⁾ 또는 反對되는 하전을 갖는 계면활성제들의 혼합미셀에 관한 연구가 보고되고 있으나 이들 연구들은 hydrophobic-hydrophilic balance가 비슷한 계면활성제간의 혼합미셀에 관한 것이며, 색소와 계면활성제처럼 hydrophobic-hydrophilic balance가 크게 다른 물질간의 혼합미셀에 관한 연구는 그리 많지는 않다. 색소의 sulfonate와 양이온계면활성제간의 상호작용에 관한 연구가 종종 행해지고 있으나¹⁰⁻¹⁶⁾ 이 연구 결과들은 혼합미셀의 구조와 성질에 대하여 명확한 증거를 제시하지 못하고 있는 실정이다. 색소의 sulfonate는 양이온계면활성제가 혼입할 때 색변화를 일으키는 특성을 나타낸다.

Klotz는 methyl orange(MO)가 部分的으로 acetyl化 된 poly(ethylenimine)에 結合되던 새로운 吸收스펙트럼이 나타남을 發見하였으며, 이 현상을 非極性 acyl群에 結合된 MO分子가 stacking 되는 것에 기인한다고 說明하였다.¹⁷⁾ Quadrioglio는 색소와 양이온계면활성제, polycation과의 상호작용에 依한 새로운 吸收스펙트럼을 發見하였으며, 색소가 polyion에 stacking되는 것이 아니라 結合상태에서 多少 安定化된 不安定色소의 cis-isomer에 起因된다고 說明하였다.¹⁴⁾

最近, 陰이온色소와 양이온계면활성제간의 혼합미셀에 관한 연구가 많이 進行되고 있으며, 특히 Reeves等에 依해 크게 進전된 정보들을 얻게 되었으며,^{2,18-21)} Raman Spectra^{22,23)}에 依한 연구

도 이루어지고 있다. Reeves는 陰이온色素와 陽이온界面活性劑가 混合미셀을 形成한다는 여러 증거를 提示하였으며, 色素와 界面活性劑의 濃度比와 全體濃度에 따라 microcrystalline suspension, mixed micelle, homomicelle 등이 形成된다고 說明하였다. Quadrifoglio는 cis-isomer에 依한 스펙트럼으로 說明한 MO의 吸收 band를 그는 exciton theory를 利用하여 dimer構造로서 說明하였다.

本 研究에서는 吸收스펙트럼과 Rayleigh scattering을 使用하여 아조色素와 CTAB가 相互作用하여 形成되는 여러 集合體(aggregate)들의 分光學的 性質을 조사하였으며, 그들의 可能的 構造를 추정하였다.

實驗 方法

試藥—Ethyl orange(EO), methyl orange(MO)는 市販 特級品을 ethanol로 再結晶하여 使用하였으며 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)는 特級品을 그대로 使用하였다. 吸光測定用 試料溶液은 蒸留水를 써서 1×10^{-5} M 色素溶液과 2×10^{-3} M, 1×10^{-4} M의 CTAB溶液을 만들어 測定直前에 混合하여 만들었다.

機器—吸光度測定은 Pye Unicam SP 1750의 UV spectrophotometer을 使用하였으며, recorder는 Unicam AR 25였다. Fluorescent Rayleigh scattering은 Bairo-Automic Spectrophotometer Model FC 100, recorder는 Bryans Model 2500 X-Y를 使用하였다. 測定時間은 상온에서 두 溶液을 混合시켜 5分內에 실험하였다.

實驗 結果 및 考察

아조色素의 吸收스펙트럼은 界面活性劑와 色素의 濃度比, 全體濃度 等에 따라 變化한다. 그 變化를 자세히 檢討하기 위하여 EO와 CTAB의 濃度를 變化시켜 가면서 吸收스펙트럼의 最大吸光波長(λ_{max})을 測定하여 Table 1에 表示하였다.

Table I로부터 EO의 吸收스펙트럼의 變化는 界面活性劑와 色素의 濃度比, 또는 色素의 濃度

Table I— λ max of EO in several EO and CTAB concentrations.

Conc. of CTAB (M)	Concentration of EO(M)			
	1×10^{-5}	2×10^{-5}	3×10^{-5}	4×10^{-5}
1×10^{-5}	475	473	473	473(nm)
2×10^{-5}	466	466	468	470
4×10^{-5}	410	400	402	410
6×10^{-5}	401	397	397	397
8×10^{-5}	402	399	397	397
1×10^{-4}	403	399	398	397
2×10^{-4}	403	400	399	399
4×10^{-4}	412	407	405	404
6×10^{-4}	428	424	421	420
8×10^{-4}	436	433	432	432
1×10^{-3}	460	454	450	450
1.6×10^{-3}	460	454	454	454

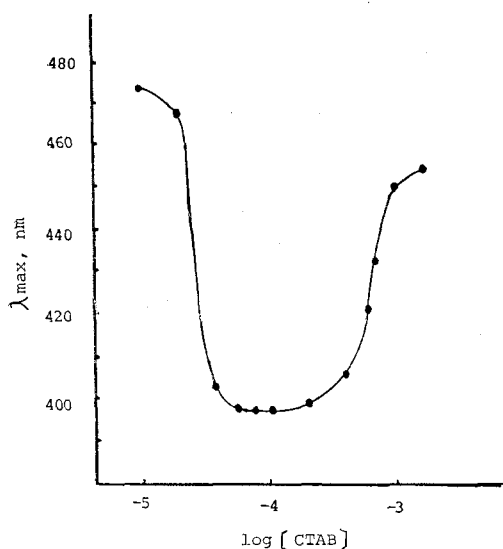


Fig. 1— λ_{\max} of EO in several CTAB concentrations.
EO conc.: $3 \times 10^{-5} \text{M}$

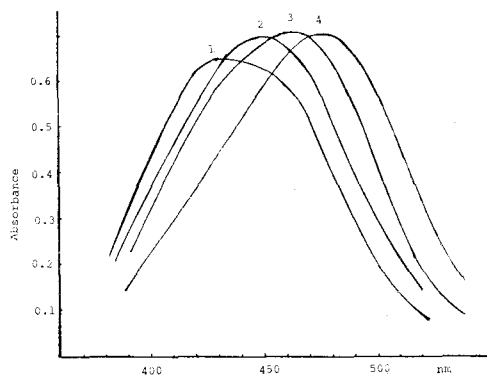


Fig. 2—Absorption spectra of EO in EtOH—H₂O mixture.
EO conc.: $3 \times 10^{-5} \text{M}$, 1) 90% EtOH, 2) 70% EtOH, 3) 50% EtOH, 4) 20% EtOH

비로다는 주로 계면활성제의 농도에 의하여 일어남을 알 수 있다. λ_{\max} 가 470nm 부근인 흡수곡선은 수용액에 유리된 EO에 의한 것이며, 400nm 부근의 흡수곡선은 혼합미셀의 형성에 의한 흡수곡선이다.²⁾ CTAB 농도에 따른 EO의 최대흡광파장 변화의 형태를 자세히 검토하기 위해서 $3 \times 10^{-5} \text{M}$ —EO 용액의 λ_{\max} 변화를 Fig. 1에 표시하였다. CTAB 농도 $2 \times 10^{-5} \text{M}$ 에서 $4 \times 10^{-5} \text{M}$ 의 농도범위 내에서는 급격히 blue shift하다가 CTAB의 농도가 증가함에 따라 연속적으로 red shift 하였다. Reeves²⁾ 등은 CTAB의 CMC 근처에서는 색소의 monomer가 CTAB의 homomicelle에 용해되어 색소가 비수성환경 즉 유기용매에서의 흡수곡선과 유사한 형태를 나타낸다고 하였다.

Fig. 2는 에타놀과 물의 혼합용매에서의 EO의 흡수곡선을 표시한 것이다. 90% 에타놀 함유 혼합용매에서는 432nm에서 λ_{\max} 를 나타내며, 에타놀의 함량이 적어질수록 즉 용매의 극성이 커질수록 장파장쪽으로 이동한다. 여기서 EO의 λ_{\max} 변화의 경향은 앞에서 CTAB 용액에서의 EO의 λ_{\max} 가 점차적으로 red shift하는 양상과 비슷하며, 그 λ_{\max} 의 변화범위도 비슷하다. 따라서 CTAB의 homomicelle이 형성되면 색소는 미셀에 용해되어 있으며, CTAB 농도가 증가함에 따라 미셀의 hydrophobic한 부분의 hydrophobicity가 증가하여 EO가 보다 극성부분인 micelle-water interface에 가까운部位로 이동한다고 생각할 수도 있다. 그러나 Fig. 3을 보면 CTAB의 농도가 $6 \times 10^{-4} \text{M}$ 과 $8 \times 10^{-4} \text{M}$ 일 때 EO의 λ_{\max} 는 유기용매에서의 λ_{\max} 와 비슷하지만 그 흡광도는 훨씬 작다

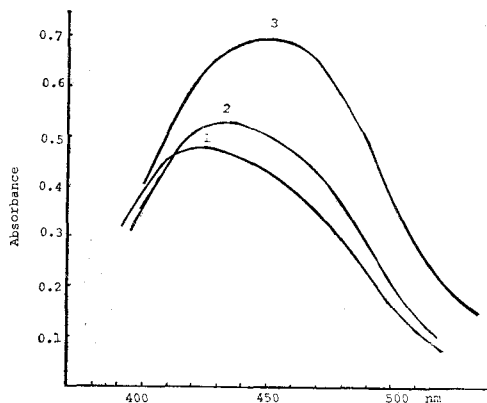


Fig. 3—Absorption spectra of EO in several CTAB concentrations.
EO conc.: $3 \times 10^{-5} \text{M}$, CTAB conc.: 1) $6 \times 10^{-4} \text{M}$, 2) $8 \times 10^{-4} \text{M}$, 3) $1 \times 10^{-3} \text{M}$

는걸 알 수 있다. 反面에 CTAB濃도가 $1 \times 10^{-3} M$ 일때는 그 吸光度와 λ_{max} 가 有機溶媒中에서의 吸光度 및 λ_{max} 와 비슷하였다. 또 EO와 CTAB의 相互作用은 ion head group間的 作用이 주가 되고 있으므로 EO가 CTAB의 homomicelle에 침투되는 깊이가 많이 달라질 可能性은 적다. 이런 사실로 미루어보아 420~440nm 사이에 λ_{max} 를 갖는 여러 吸收曲線들의 差異는 色素가 位置한 部位의 極性の 差에 依한다기 보다는 EO와 MO 각각의 色素間的 相互作用의 差異에 기인된다고 생각된다. 다시 말하면 混合미셀과 homomicelle 間에는 여러 中間단계가 存在하며 420~440nm 에서 λ_{max} 를 갖는 吸光度曲線들은 이들 中間단계에 속하는 것이라고 생각할 수 있다. 中間단계에서는 色素分子가 서로 완전히 고립되어 CTAB分子 사이에 溶解되어 있는 것이 아니고 어느정도 混合미셀에서의 형태를 이루고 있다고 생각된다. λ_{max} 450nm인 吸收曲線은 完全하게 homomicelle 에 고립되어 있는 溶解된 色素에 依한 吸收曲線으로, EO가 미셀에서 位置하고 있는 部位의 極性은 70% 에타놀溶液의 極性和 비슷하다. 아조色素와 CTAB 混合溶液의 吸收曲線의 經時變化를 檢討하였다. $3 \times 10^{-5} M$ -MO와 $6 \times 10^{-5} M$ -CTAB로 된 混合溶液의 吸收曲線의 變化를 Fig. 4에 나타내었다. 이 濃度는 CTAB와 MO의 混合미셀이 形成되는 濃度이다. 表示된 時間은 溶液조제시 부터 스펙트럼의 scan을 시작할때까지의 時間이며 scan speed는 2nm/sec이다. Fig. 4에서 보는바와 같이 溶液조제 直後에는 λ_{max} 가 378nm이며, 時間이 경과함에 따라 365nm를 거쳐, 362nm로 變化한 다음에는 一定하였다. 378nm에서 365nm로의 變化에는 isosbestic point가 形成되었다. EO의 경우에는 이러한 吸收曲線의 變化가 나타나지 않았다. 이와 같은 事實은 EO는 CTAB와 쉽게 安定된 混合미셀을 形成하지만 MO의 경우에는 不安定한 中間構造를 거쳐서 混合미셀을 形成한

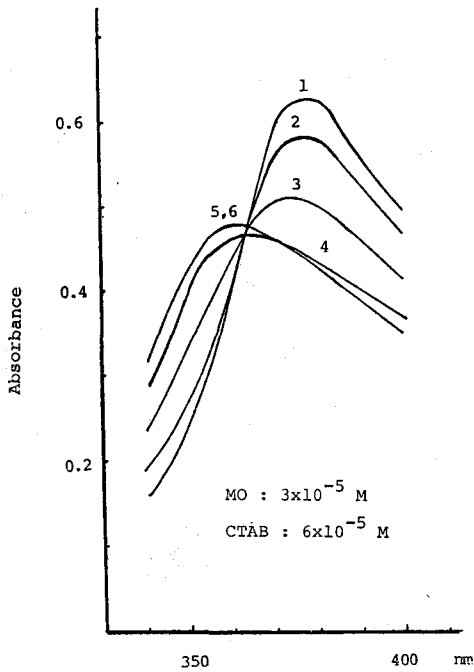


Fig. 4—The change of absorption spectrum of MO.
 1) 15sec 2) 1min 3) 1min 45sec 4) 2min
 4) 2min 30sec 5) 3min 6) 4min

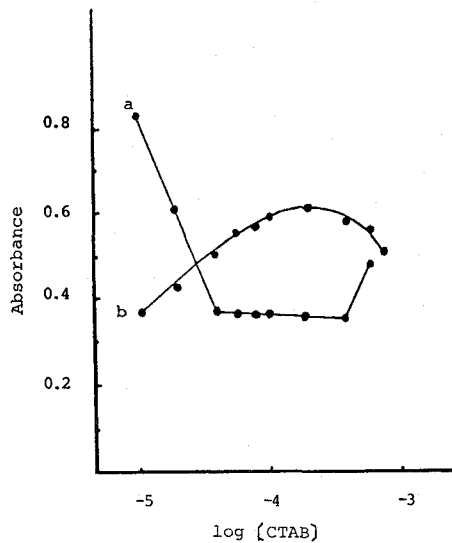


Fig. 5—Absorbance of EO in several CTAB concentrations.
 EO conc.: $3 \times 10^{-5} M$, a) at 475nm b) at 397nm

다는 것을 의미한다. MO와 EO의 構造의인 差異는 $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$ 의 差異밖에 없다. 따라서 混合미셀을 形成하는데 色素의 hydrophobic part의 hydrophobicity가 한 因子가 되고 있음을 알 수 있다. $3 \times 10^{-5}M$ -EO溶液의 475nm와 397nm에서의 吸光度가 CTAB濃度變化에 따라 變하는 값을 Fig. 5에 나타내었다. CTAB가 $4 \times 10^{-5}M$ 일때 475nm에서의 吸光度는 급격히 낮아져 가장 작은 吸光度를 나타내나 397nm에서의 吸光度는 中間程度의 값을 나타내고 있으며, CTAB濃도가 더 증가하면 475nm에서의 吸光度는 거의 變化가 없으며, 397nm에서의 吸光度는 많이 증가한다. 475nm에서의 吸光度는 水溶液中에 유리된 色素의 量을 나타내는 척도이며, 397nm에서의 吸光度는 混合미셀中에서의 色素의 dimer의 量을 나타내는 척도이므로, Fig. 5의 結果는 混合미셀이 形成될때 아조色素는 水溶液中에 유리된 상태로 있을 때와는 전혀 다른 상태로 變化하지만, 모든 色素分子가 397nm의 吸收曲線을 나타내는 dimer構造로 되는 것이 아니고, 그와 類似한 構造를 유지하고 있는 色素分子도 存在하고 있음을 의미하고 있다. 즉 混合미셀에서의 色素分子의 존재 형태는 固定된 한가지 형태라기 보다는 다양한 형태를 갖고 있다고 생각되여진다. 아조色素와 CTAB가 混在하면 아조色素나 CTAB가 單獨으로 存在할 때보다 Rayleigh scattering이 매우 현저하게 증가된다. 本實驗에서는 fluorimeter의 excitation波長과 emission波長을 같게 놓고 Rayleigh scattering을 測定하였다. Rayleigh scattering은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 波長이 變함에 따라 같이 變化한다. excitation波長을 연속적으로 變化시킬때 Rayleigh scattering의 強度變化를 scanning하여 Fig. 7에 表示하였다. EO와 CTAB가 混在하면 單獨으로 存在할때 보다 Rayleigh scattering의 強度가 현저하게 증가함을 볼 수 있다. MO의 경우에는 더욱 크게 증가하는데 EO의 경우보다 約 4倍程度 강한 Rayleigh scattering을 나타낸다. 이 현상은 아조色素와 CTAB가 混在하면 Rayleigh scattering을 強하게 일으키는 錯化合物을 形成하거나 또는 작은 粒子를 形成하여 Tyndall scattering을 나타내기 때문이므로 생각할 수 있다. Fig. 8, 9는 EO 또는 MO의

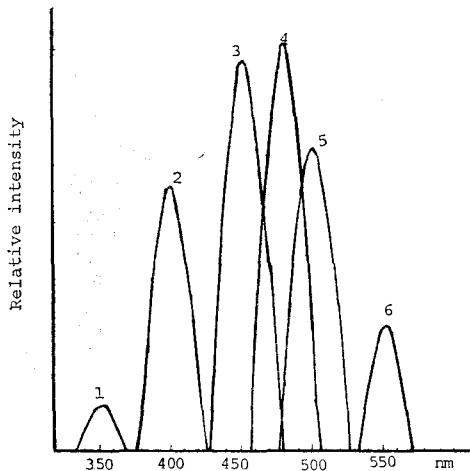


Fig. 6—Rayleigh scatterings of EO in CTAB solution at different excitation wavelengths.
EO conc.: $3 \times 10^{-5}M$, CTAB conc.: $6 \times 10^{-5}M$, Excitation wavelength: 1) 350nm, 2) 400nm, 3) 450nm, 4) 475nm, 5) 500nm, 6) 550nm

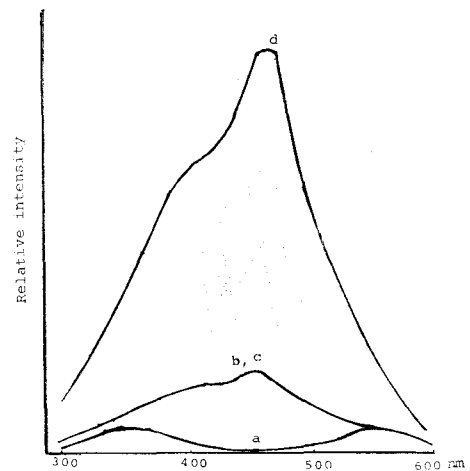


Fig. 7—Fluorescent Rayleigh scattering intensity versus excitation wavelength.
a) $3 \times 10^{-5}M$ EO, b) $6 \times 10^{-5}M$ CTAB, c) deionized water, d) $3 \times 10^{-5}M$ EO, $6 \times 10^{-5}M$ CTAB

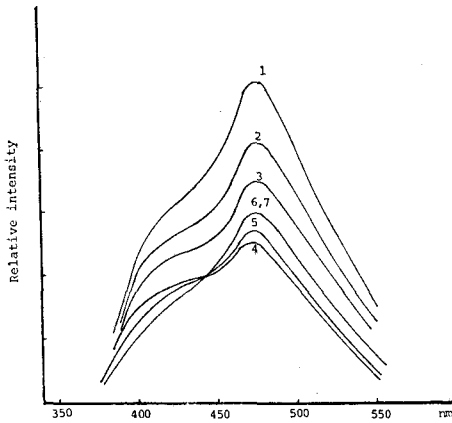


Fig. 8—The change of Rayleigh scattering type of EO in CTAB solution.
 EO conc.: $3 \times 10^{-5}M$, CTAB conc.: $6 \times 10^{-5}M$ 1) 1min 20sec, 2) 2min 30sec, 3) 3min 30sec, 4) 6min 30sec, 5) 8min, 6) 15min, 7) 20min

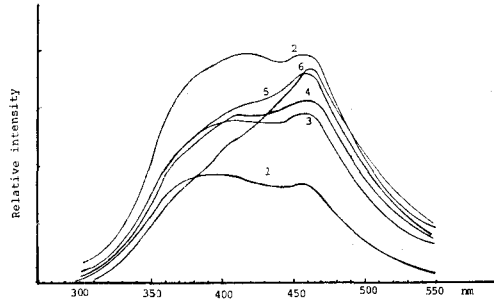


Fig. 9—The change of Rayleigh scattering type of MO in CTAB solution.
 MO conc. $3 \times 10^{-5}M$, CTAB conc. $6 \times 10^{-5}M$ 1) 2min, 2) 3min, 3) 10min, 4) 12min, 5) 30min, 6) 60min

CTAB와을 혼합미셀의 Rayleigh scattering의 경시變化를 나타낸 것이다. 이 濃度는 혼합미셀이 形成되는 濃度이다. CTAB나 色素가 單獨으로 存在하는 溶液에 있어서는 Rayleigh scattering 強度가 變하지 않으나 混合溶液에 있어서는 時間에 따라 多樣하게 그 형태가 變化하고 있다. 이것은 아조色素와 CTAB가 形成하는 集合體가 安定된 형태가 아니고 계속 流動적으로 變化하기 때 문인 것으로 추정된다. 또 특이한 事實은 EO의 경우 混合溶液 조제 直後부터 강한 Rayleigh

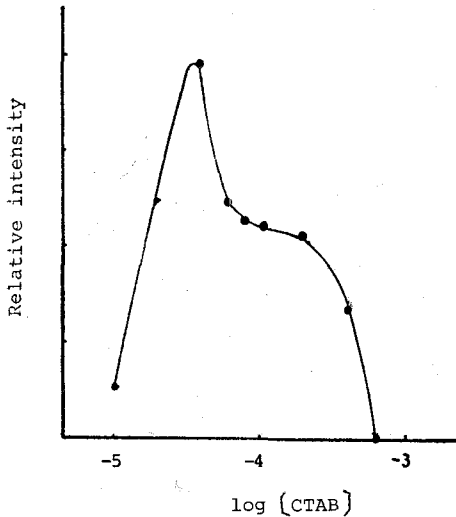


Fig. 10—Fluorescent Rayleigh scattering intensity of EO in CTAB solution.
 EO conc.: $3 \times 10^{-5}M$, CTAB conc.: $6 \times 10^{-5}M$, Excitation wavelength 475nm

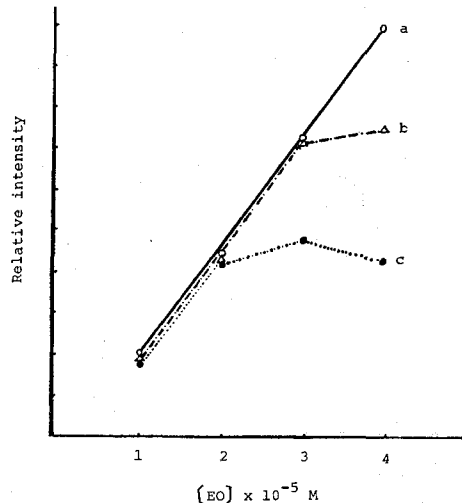


Fig. 11—Rayleigh scattering intensity of EO in several CTAB concentrations.
 CTAB conc.: a) $4 \times 10^{-5}M$, b) $3 \times 10^{-5}M$, c) $2 \times 10^{-5}M$

scattering을 나타내지만 MO의 경우에는 혼합용액 조제 직후에는 Rayleigh scattering이 매우 약하지만, 시간이 경과함에 따라 점점 증가하여 약 3분 후에는 가장 강한 강도를 나타낸다. 이 시간은 Fig. 4에서 λ_{max} 가 378nm로 변화하는데 걸리는 시간과 잘 일치하고 있다. 이 결과는 MO가 CTAB와 혼합미셀을 형성할때 불안정한 초기구조가 존재함을 뒷받침 해주고 있다. Fig. 10은 CTAB의 농도를 변화시켰을때 $3 \times 10^{-5}M$ -EO용액의 475nm에서의 Rayleigh scattering강도를 나타낸 것이다.脫이온수에 의한 Rayleigh scattering강도를 영점으로하여測定하였으며,測定시간은 용액조제後 3분後이며, scanning speed는 20nm/sec로 하였다. 이 그림을 보면 Rayleigh scattering강도의 변화는 EO와 CTAB가 형성하는錯化合物構造와 相關關係가 있음을 알 수 있다. CTAB濃도가 $4 \times 10^{-5}M$ 일때 最大강도를 나타내었다가 混合미셀이 形成되는 濃度에서는 급격히 감소하며, 混合미셀이 形成되어 있는 濃度범위 內에서는 비슷한 強度를 나타낸다. 混合미셀이 CTAB의 homomicelle의 형태로 바뀐에 따라 Rayleigh scattering의 強度는 더욱 감소하여 CTAB濃도가 $6 \times 10^{-5}M$ 이면 zero가 된다. EO와 CTAB間의 相互作用에 依해 강한 Rayleigh scattering을 나타내는 構造가 될때 EO와 CTAB間에는 一定한 反應比가 存在하는 것 같다. Fig. 11에서 보면 CTAB의 濃도가 一定한 경우, EO濃도가 CTAB濃도와 같아질 때까지는 濃도에 증가함에 따라 산란強度도 比例的으로 증가하지만, 그 以上の 濃도가 되면 거의 증가하지 않는다. 이 結果로부터 강한 Rayleigh scattering을 나타내는 構造는 EO와 CTAB가 1:1로 結合되어 있는 것으로 생각된다. 또 이 結果로부터 아조色素과 CTAB는 混合미셀을 形成하기 전에도 1:1로 結合된 complex를 形成함을 알 수 있다. 또 이 構造는 混合미셀이 形成될 때에도 그대로 유지되고 있는 것으로 보여진다.

結 論

1. 아조色素과 CTAB의 混合미셀에 있어서 色素는 한가지 형태로만 存在하는 것이 아니고, 여러 형태로 存在하며, 그들 사이에는 變換이 이루어지고 있다.
2. 아조色素과 CTAB間의 相互作用은 ion head group間의 作用뿐만 아니라 hydrophobic part間의 作用도 重要的한 역할을 하고 있다.
3. 混合미셀의 形成은 매우 빠르게 이루어지나 混合미셀에서 homomicelle로의 變化는 연속적으로 이루어지고 있으며, 여러 中間단계가 存在한다.
4. 아조色素과 CTAB의 complex는 當량으로 反應하며, 이 complex는 混合미셀이 形成되기 전에도 形成되며, 混合미셀이 形成된 後에도 그 構造를 유지하고 있다.
5. Rayleigh scattering의 형태는 色素와 CTAB로 된 集合體의 형태와 어떤 關係가 있으리라고 추정되나 이 問題에 對해서는 今後 더 많은 연구가 必要하다고 사료된다.

本 研究는 1984年度 서울大學校 藥學종합연구소 연구보조비로 충당되었음.

文 獻

1. M.J. Rosen, *Surfactant and interfacial phenomena*, Wiley-Intersci. Pub., New York (1978).
2. R.L. Reeves and S.A. Harkaway, Mixed micelles of methyl orange dye and cationic surfactants. Micellization, solubilization, microemulsions. 2, 819-34 (1976).
3. H.W. Hoyer and A. Marmo, The electrophoretic mobilities and critical micelle concentrations of the decyl-, dodecyl- and tetradecyltrimethyl-ammonium chloride micelles and their mixtures. *J. Phy. Chem.* 65, 1807 (1961).
4. J.H. Clint, Micellization of mixed nonionic surface active agents. *J. Chem. Soc. Faraday I*, 71, 1327 Vol. 28, No. 5, 1984

- (1975).
5. A.B. Scott, H.V. Tartar and E.C. Lingafelter, Electrolytic properties of aqueous solutions of octyltrimethylammonium octanesulfonate and decyltrimethylammonium decanesulfonate. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 698 (1943).
 6. E.W. Anacker, Light scattering by solns. of octyltrimethylammonium octanesulfonate and octyltrimethylammonium decanesulfonate. *J. Colloid Sci.* 8, 402 (1953).
 7. H.W. Hoyer, A. Marmo, and M. Zoellner, Some colloidal properties of decyl- and dodecyltrimethylammonium dodecyl sulfate. *J. Phys. Chem.* 65, 1804 (1961).
 8. H.W. Hoyer and T.L. Doerr, Light scattering studies on solns. of decyltrimethylammonium dodecyl sulfate. *J. Phys. Chem.* 68, 3494 (1964).
 9. B.W. Barry and G.M.T. Gray, Mixed micelle formation in aqueous solns. of alkyltrimethylammonium cholates. *J. Colloid Interface Sci.* 52, 314 (1975).
 10. C.F. Hiskey and T.A. Downey, The colloid error of indicators. *J. Phys. Chem.* 58, 835 (1954).
 11. L.K.J. Tong, R.L. Reeves and R.W. andrus, Effect of solubilization by surfactants on the kinetics of alkyl decompn. of indoaniline dyes. *J. Phys. Chem.* 69, 2357 (1965).
 12. M.C. Corrin and W.D. Harkins, Determination of the critical concentration for micelle formation in solution of colloidal electrolytes by the spectral change of a dye. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 679 (1947).
 13. C.E. Williamson and A.H. Corwin, Dyes as biologic probe and dye microenvironments. *J. Colloid Interface Sci.* 38, 567 (1972).
 14. F. Quadrifoglio and V. Crescenzi, The Interaction of methyl orange and other azo dyes with polyelectrolytes and with colloidal electrolytes in dilute aqueous solution. *J. Colloid & Interface Sci.* 35, 447 (1971).
 15. R. Hague and W.U. Malik, A spectrophotometric study of the interaction of surface-active agents with dyes. *J. Phys. Chem.* 67, 2082 (1963).
 16. W.V. Malik and S.P. Verma, Physicochemical studies on the binding of dyes with surface-active agent with dyes. *J. Phys. Chem.*, 70, 26 (1966).
 17. I.M. Klotz, G.P. Royer and A.R. Sloniewsky, Macromolecule-small molecule interactions, *Biochemistry* 8, 4752 (1969).
 18. R.L. Reeves, R.S. Kaiser and H.W. Mark, The nature of species giving spectral changes in an azo-dye on interaction with cationic surfactants below the CMC. *J. Colloid & Interface Sci.* 45, 396 (1973).
 19. R.L. Reeves, The nature of mixed micelles from anionic dyes and cationic surfactants. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6019 (1975).
 20. R.L. Reeves, The effect of reacting and competing counterions on the hydrolysis kinetics of an anionic dye ester in mixed micelles with CTAB. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6025 (1975).
 21. R.L. Reeves, R.S. Kaiser, M.S. Maggic, E.A. Sylvestre and W.H. Lawton, Analysis of the visual spectrum of methyl orange in solvents and in hydrophobic binding sites. *Can. J. Chem.* 51, 628 (1973).
 22. B-K. Kim, A. Kagayama, Y. Saito, K. Machida, and T. Uno, Resonance raman spectra of methyl orange bound to protein and cationic surfactants. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 1394 (1975).
 23. T. Takenaka and T. Nakanaga, Resonance raman spectra of monolayers adsorbed at interface between carbon tetrachloride and a dye. *J. Phys. Chem.* 80, 475 (1976).