

카르복시 베타인 유도체의 합성 및 계면활성에 관한 연구

金權鎰·孫周煥·南基大*·金裕玉**

仁荷大學校 工科學 化學工學科
*忠北大學校 工科學 化學工學科
**東洋工業專門大學 工業化學科

Studies on the Synthesis of Carboxybetaine Derivatives and Surface Activities

Kim, Kioen-Il · Sohn, Joo-Hwan · Nam, Ki-Dae* · Kim, Yu-Ok**

Dept. of Chem. Eng., In Ha University, In Cheon, Korea
** Dept. of Chem. Eng., Chung Buk National University, Cheongju, Korea*
*** Dept. of Ind. Chem., Dong Yang Technical Junior College, Seoul, Korea*

(Received Apr. 2, 1986)

ABSTRACT

1-(carboxyalkyl) trimethyl ammonium chlorides such as 1-(carboxyundecyl) trimethyl ammonium chloride and 1-(carboxytridecyl) trimethyl ammonium chloride were synthesized by the reaction of α -bromoalkanoic acid with trimethyl amine hydrochloride. In other hand, (carboxymethyl) alkyl dimethyl ammonium chlorides such as (carboxymethyl) dodecyl dimethyl ammonium chloride and (carboxymethyl) tetradecyl dimethyl ammonium chloride were synthesized by the reaction of alkyl dimethylamine with sodium chloroacetate. The four kinds of alkyl carboxy betaine such as 2-(trimethylammonio) dodecanoate, 2-(trimethyl ammonio) tetradecanoate, (dodecyl dimethylammonio) ethanoate and (tetradecyl dimethyl ammonio)ethanoate were prepared from 1-(carboxyalkyl) trimethyl ammonium chlorides or (carboxymethyl) alkyl dimethyl ammonium chlorides.

The surface activities including surface tension, emulsifying power, foaming power, foam stability, defloculating effect, effectiveness of wettability and solubilizing effect were measured and also critical micelle concentration and hydrophilic-lipophilic balance(HLB) were evaluated. These carboxy betaines show good surface activities as O/W type emulsifying agent and detergent.

I. 서 론

계면활성제의 분자구조는 비교적 큰 소수성 원자단과 비교적 강력한 친수성 원자단으로 이루어졌고

이 양원자단을 서로 적절하게 연결시킴으로써 이론상 허다한 계면활성제를 합성할 수 있을 것이다. 계면활성제는 용액내에서 해리되어 이온 또는 미셀을 형성하여 계면활성을 나타내는 이온성 계면활성제와 친수성 성분으로 이온화될 수 있는 원자단을 갖

지 아니하고도 계면활성을 나타내는 비이온성 계면활성제가 있다. 그리고 분자내에 주로 음이온 활성부분과 양이온 활성부분이 공존하여 용액의 수소이온 농도에 따라 이온성이 변화하는 양쪽성 계면활성제(amphoteric surfactant)등으로 구분된다. 지금까지 알려져 있는 양쪽성 계면활성제를 화학구조에 따라 분류하면 일반적으로 imidazoline 계, betaine 계, amino acid 계, lecithin 계, amine oxide 계 및 단백질이나 녹말에서 유도되는 macromolecule 등으로 대별된다. 양쪽성 계면활성제는 다른 형태의 계면활성제에서는 보지 못할 몇가지 특징이 있어 pH에 따라 용액의 물성이 다를 뿐 아니라 첨가염에 따라 특이한 성상을 나타내고 음이온성 계면활성제와의 상호작용으로 말미암아 세척력의 증강 및 증포작용 등 흥미있는 성상을 나타낸다. 따라서 최근 많이 연구되어 비교적 잘 정리된 문헌이 알려져 있다¹⁾. betaine 계 계면활성제는 현재 carboxybetaine 류, sulfobetaine 류, sulfobetaine 류, sulfatobetaine 류, sulfoniobetaine 류 그리고 phosphoniobetaine 류 등이 알려져 있으나 이 가운데 가장 먼저 합성된 것은 carboxybetaine 류이다. 이것은 방수제, 염색조제로 이용되는 I.G.의 persistol KF²⁾를 선구로 하여 Schmitz, Swain, Linfield, Bloch 및 Berre 등의 연구³⁾가 있고 많은 특허⁴⁾도 알려져 있어 특히 정전기 방지제, 습윤제, 염색조제 및 세제등으로 이용되는 ProductBCO 및 살균성 세제인 Tego 등이 유명하다.

본 연구는 Carboxybetaine의 C₁₀~C₁₄ 알킬유도체의 합성과 이들의 계면활성을 계통적으로 비교 검토할 목적으로 Carboxybetaine의 α -탄소를 C₁₀ 및 C₁₂ 알킬로 치환한 1-(carboxyalkyl) trimethyl ammonium chloride (CAA) 2종과 C₁₂ 및 C₁₄ 알킬의 N-치환체에 해당하는(carboxymethyl) alkyl dimethyl ammonium chloride(CMA) 2종을 합성하고 이들을 탈산하여 alkyl carboxybetaine 류(ACB) 4종을 얻어 몇가지 계면활성에 대하여 검토하였다.

II. 실험방법

1. 시약 및 장치

본 연구에서 사용한 시약류는 Tokyo Kasei 제 특급 또는 일급이고 이들의 녹는 점 또는 끓는점 등은 문헌과 잘 일치하며 종이 크로마토그래피 또는 기체 크로마토그래피에 의하여 순수한 것을 확인하

였다. 장치 및 측정기류는 전보⁵⁾와 동일하다.

2. CAA류의 합성

Levene 및 Le Sueur의 방법⁶⁾을 적용하여 lauric acid 및 myristic acid를 적인존재하 브롬과 반응시켜 α -bromolauric acid 및 α -bromomyristic acid를 얻어 Beckett⁷⁾의 방법에 따라 trimethyl amine 염화수소산염을 반응시켜 다음 2종 화합물을 합성하였다.

1-(carboxyundecyl) trimethyl ammonium chloride (CUNA) : mp. 165~170 °C.

1-(carboxytridecyl) trimethyl ammonium chloride (CTRA) : mp. 160~164 °C.

3. CMA류의 합성

Coppinger의 합성방법⁸⁾에 의하여 합성한 lauryl dimethyl amine 및 myristyl dimethyl amine을 Beckett 및 Balle의 방법⁷⁾에 따라 sodium chloroacetate와 반응시켜 다음 2종 화합물을 합성하였다.

(carboxymethyl) dodecyl dimethyl ammonium chloride (CDOA) : mp. 166~168 °C, 문헌값⁷⁾, 165~166 °C.

(carboxymethyl) tetradecyl dimethyl ammonium chloride (CTEA) : mp. 164~166 °C, 문헌값⁷⁾, 163~164 °C.

4. ACB의 제조

Beckett의 방법⁷⁾에 따라 CAA 및 CMA 류를 에탄올-물(5:1, v/v) 혼합용매에 용해하고 실온에서 용액이 중성이 될 때까지 Amberlite IRA 400 OH-형을 가하여 탈산하여서 다음 4종 화합물을 얻었다.

2-(trimethyl ammonio) dodecanoate (TADO) : mp. 187 °C (dec), 문헌값⁷⁾, 188 °C (dec.).

2-(trimethyl ammonio) tetradecanoate (TATE) : mp. 186 °C (dec.), 문헌값⁷⁾, 185 °C (dec.).

(dodecyl dimethyl ammonio) ethanoate (DOAE) : mp. 185 °C, 문헌값⁷⁾, 183 °C.

(tetradecyl dimethyl ammonio) ethanoate (TEAE) : mp. 200 °C, 문헌값⁷⁾, 198~199 °C.

5. 반응생성물의 분리 및 확인

본 연구에서 반응생성물의 분석 및 분리는 Augustinsson 및 Tori의 방법^{9,10)}을 적용한 종이 크

로마토그래피와 다음과 같은 판 크로마토그래피에 의하여 행하였다. 안지름 25mm, 길이 450mm 되는 column에 잘 건조한 E. Merck 제 크로마토그래피용 silica gel (100~150 mesh)을 380mm 높이까지 채우고 butanol 포화수용액을 고정상으로 하고 불포화 butanol을 이동상으로 한 분배 크로마토그래피를 행하였다. 이때 이동상 용액은 600ml를 사용하고 1ml/min의 유속으로 각 용리액 15 ml씩을 분할하여 취하였다. 종이 크로마토그래피에 의하여 분석하여서 각각 해당하는 R_f 값을 가진 용리액을 모아 감압하에 농축하여서 냉각방치하여 얻은 물질을 더운 물에서 재 결정하였다. 이와 같이 하여 얻은 물질은 각각 0.01 mole을 80% 에탄올 용액 50ml에 용해하여 0.1N 수산화나트륨용액으로 적정하여 각각의 해리정수를 구하였고 적외선 스펙트럼을 얻어 검토하여 확인하였다.

6. 계면활성의 측정

본 연구에서 합성한 CAA류 2종, CMA류 2종 그리고 이들의 ACB류 4종에 대하여 표면장력, 유흥력, 기포력, 안정도, 분산성, 습윤성 및 가용화력 등을 각각 측정하였다. 표면장력, 유흥력, 기포력, 안정도 및 습윤성 등의 측정은 전보⁵⁾와 같고 분산성은 Baba의 측정방법¹¹⁾을 적용하여 0.025g/100ml 및 0.08g/100ml 농도 수용액 400ml에 대하여 잘 건조한 분산성 측정용 초미립 탄산칼슘(NS #100) 10g을 혼합하여 30분간 격렬하게 저은 다음 25±0.2°C인 항온 물중탕에서 일정시간에 침강되는 양을 측정하였다. 이때 MRK pH mv-meter로 측정할 용액의 pH는 CAA류 및 CMA류인 경우 3.6~4.4 이고 이들의 ACB류인 경우 6.6~6.8 이다. 한편 가용화력의 측정은 전보⁵⁾와 동일하나 λ_{max} 493mμ에서 분광광도법에 의하여 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 가용화량을 각각 구하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 합성결과 및 생성물의 확인

본 연구에서 반응생성물의 종이 크로마토그래피의 결과로부터 구한 R_f 값은 Table I에 표시하였다.

종이 크로마토그래피의 결과 전반적으로 잘 분리되었으며 본 실험에서 사용한 전개용매범위내에서는 CAA류 및 CMA류 보다 이들의 ACB류의 R_f

값이 크게 관찰되었다. 이들의 해리정수로 부터 구한 pka 값은 Table II에 표시하였다.

이 화합물들의 pka는 CAA류 및 CMA류인 경우 3.6~4.4 범위이며 이들의 ACB류인 경우 6.6~6.8 범위라는 사실을 알았다.

이 화합물들의 적외선 스펙트럼을 검토하면 ν_{c=O}

Table I. Results of paper chromatography of CAA, CMA and their ACB

Comps	R _f values X 100			
	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂
CUNA	46	55		
TADO			78	85
CTRA	51	60		
TATE			90	89
CDOA	65	63		
DOAE			63	73
CTEA	70	65		
TEAE			71	75

Filter paper: Whatman No. 1 (10 X 40 cm) for Chromatography

Developer: A₁ = butanol-ethanol-acetic acid-water(8:2:1:3, v/v) system
 B₁ = butanol saturated water
 A₂ = butanol-acetone-water (4:1:2, v/v) system
 B₂ = butanol-dioxane-water (4:1:3, v/v) system

Detection of spot: A₁, B₁ = UV light
 A₂, B₂ = dipicrylamine

Condition: relative humidity 40-45%, temperature 25°C

Table II. Dissociation constants of CAA, CMA and their ACB

Comps	pKa
CUNA	4.4
TADO	6.7
CTRA	4.2
TATE	6.8
CDOA	3.6
DOAE	6.6
CTEA	3.8
TEAE	6.7

의 stretching vibration이 CAA류 및 CMA 류에서 1760~1720 cm⁻¹에서 관찰되고 이들의 ACB 류에서도 1690~1680cm⁻¹ 영역에서 관찰된다. 그리고 ACB 류에서 관찰할 수 있는 920~900cm⁻¹ 영역의 carboxylate 기의 흡수는 CAA 류 및 CMA 류에서는 찾아볼 수 없다. 또한 제 4차 암모늄염에서 관찰할 수 있는 1000cm⁻¹ 부근의 흡수를 CAA 류 및 CMA 류에서는 분명하게 관찰할 수 있으나 이들의 ACB 류에서는 찾아볼 수 없다. 그리고 고 급 알킬의 wagging motion에서 유래되는 작은 흡수가 1400~1200cm⁻¹ 영역에 거의 같은 간격으로 나타나 있다. 이와 같은 결과와 betaine류에 대한 Hummel의 저서¹²⁾를 참작하여 비교 검토하면 각각의 화학구조가 분명해진다.

2. 표면장력

표면장력의 측정결과는 Fig. 1에서 보듯이 그림에서 보는바 같이 전반적으로 표면장력의 저하능이 우수한 편이다. 대체적으로 8×10⁻¹~10⁻⁴ mole/l 농도범위에서 40~50dyne/cm까지 표면장력을 저하시킨다. CAA 류와 이것의 ACB 류에 대한 측정결과인 Fig. 1에서 보면 소수성 부분의 탄소수가 동일한 경우 같은 농도에서의 표면장력저하능에서는 특별한 차이를 찾아볼 수 없으나 소수성 부분의 탄소수 증가에 따라 비교적 큰 차이가 나타나 가령 C₁₀인 경우에는 C₁₂인 경우와 비교하여 거의 1/10 농도에서도 표면장력의 저하능이 관찰된다. 이와같은 결과는 CMA류 및 이것의 ACB 류에 대한 측정결과인 Fig. 2에서도 동일한 경향으로 관찰된다. 그리고 Fig. 1과 2를 비교하여 검토하면 소수성 부분의 탄소수가 동일한 경우 이들의 도입위치에 대하여는 큰 영향이 없다. 이 결과는 dodecyl benzene sulfonate 보다 약하나 Span 및 Tween 계 또는 sucrose ester 류 그리고 cetyl trimethyl ammonium bromide의 표면장력 저하능과 같은 정도이다¹³⁾.

3. 유화력

탄화수소계 유기용매인 벤젠과 식물성기름인 콩기름에 대한 유화력을 측정한 결과는 Fig. 3, 4, 5 및 6과 같다. 어느 경우에도 비교적 양호한 유화력을 가졌고 본 실험범위내에서는 소수성 부분의 탄소수 증가로 유화력이 감소하는 경향이며 탄소수가 동일한 경우에는 도입위치에 대한 영향은 없다. 일반적으로 CAA 류 및 CMA 류보다 이들의 ACB 류의 유

화력이 감소하는 경향으로 나타났고 벤젠보다 콩기름에 대하여 양호한 결과로 관찰되었다.

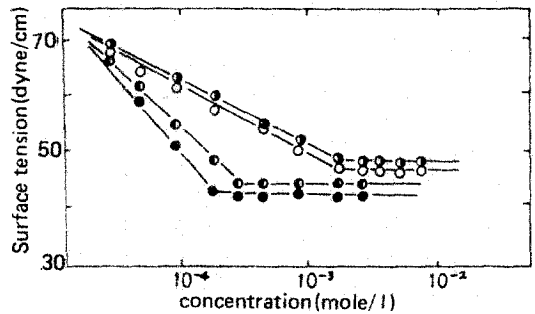


Fig. 1. Surface tension of CAA and their ACB
○: CUNA, ●: CTRA, ◐: TADO, ●: TATE

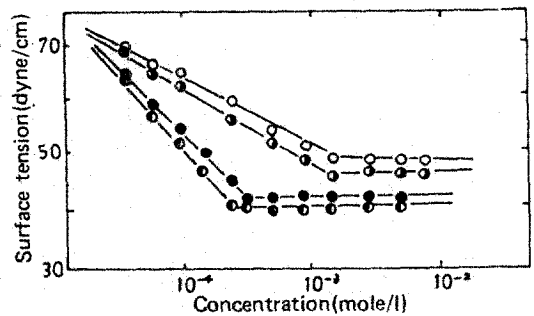


Fig. 2. Surface tension of CMA and their ACB
○: CDOA, ●: CTEA, ◐: DOAE, ●: TEAE

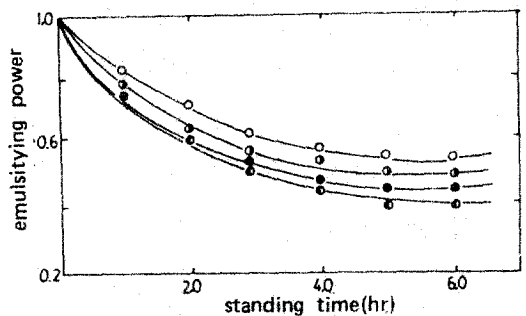


Fig. 3. Emulsifying power of CAA and their ACB for benzene at 25°C
○: CUNA, ●: CTRA, ◐: TADO, ●: TATE

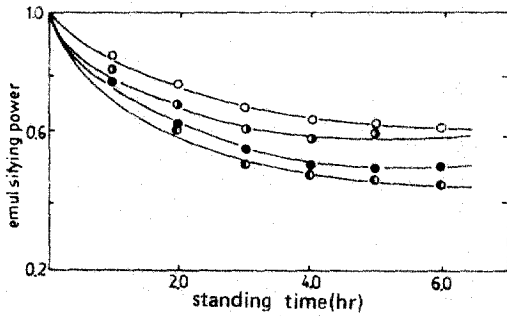


Fig. 4. Emulsifying power of CAA and their ACB for soybean oil at 25°C.

○: CUNA, ●: CTRA, ◐: TADO, ◑: TATE

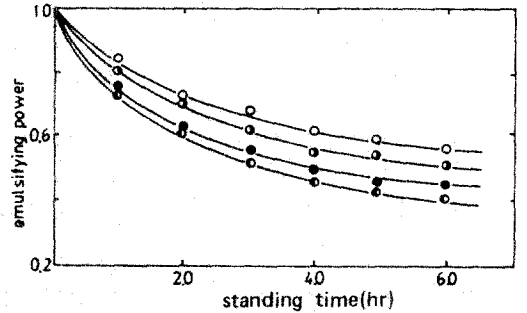


Fig. 6. Emulsifying power of CMA and their ACB for soybean oil at 25°C

○: CDOA, ●: CTEA, ◐: DOAE, ◑: TEAE

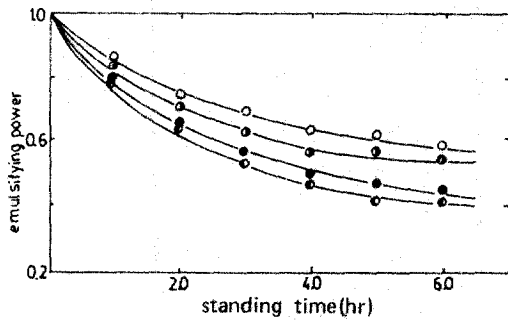


Fig. 5. Emulsifying power of CMA and their ACB for benzene at 25°C

○: CDOA, ●: CTEA, ◐: DOAE, ◑: TEAE

4. 기포력 및 안정도

기포력과 안정도의 측정결과는 Table III와 같다. 전체적으로 기포력이 양호하고 계면활성제의 농도 (0.05g/100ml ~ 1.0g/100ml 범위내에서는 농도의 증가에 따라 기포력이 커지고 안정도도 증가하는 경향이다. 이들의 기포력은 비이온성 계면활성제보다 우수하고 양이온성 계면활성제의 기포력에 필적한다¹⁴⁾. 그리고 CAA 류 및 CMA 류 보다 이들의 ACB 류의 기포력과 안정도가 약간 큰 경향으로 관찰되고 소수성 부분의 탄소수가 동일한 경우 치환위치에 대한 영향은 찾아볼 수 없다.

5. 분산성

일정농도 수용액내에서의 탄산칼슘에 대한 분산

Table III. Foaming power and foam stability of CAA, CMA and their ACB

Comps	Concentration (g/100ml)				
	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00
CUNA	30 (24)	35 (29)	38 (33)	42 (37)	45 (40)
TADO	31 (24)	34 (28)	37 (32)	45 (39)	49 (45)
CTRA	40 (34)	44 (39)	49 (44)	54 (48)	58 (52)
TATE	41 (34)	46 (41)	52 (46)	57 (51)	63 (57)
CDOA	32 (25)	35 (30)	39 (34)	43 (37)	49 (44)
DOAE	33 (25)	36 (31)	41 (35)	47 (41)	42 (46)
CTEA	45 (39)	51 (45)	55 (49)	62 (57)	66 (58)
TEAE	47 (41)	53 (47)	58 (52)	65 (59)	73 (66)

Unit: mm

Parentheses are foam stability at 25°C

성을 측정한 결과는 Fig. 7 및 8에 도시한바와 같다. 그림에서 보면 전반적으로 0.025g/100ml의 묽은 수용액에서 침강속도가 빠르지만 0.08g/100ml 수용액에서는 침강속도가 느리다. 따라서 이 농도 수용액에서는 양호한 분산능을 기대할 수 있다. 또한 이들의 분산성은 소수성 부분의 탄소수 증가나 치환위치 등에는 큰 차가 없는 것으로 관찰되었다.

6. 습윤력

습윤력 시험의 결과는 Fig. 6 및 7에 도시한바와 같다. 이들 수용액의 농도에 따른 skein의 침강속도는 직선관계가 성립되고 어느 경우에도 소수성 부분의 탄소수 증가에 따라 습윤력은 약간 감소하는 경향이거나 탄소수가 동일한 경우 치환위치가 다른 ACB 류에서는 다른 점을 찾아볼 수 없다.

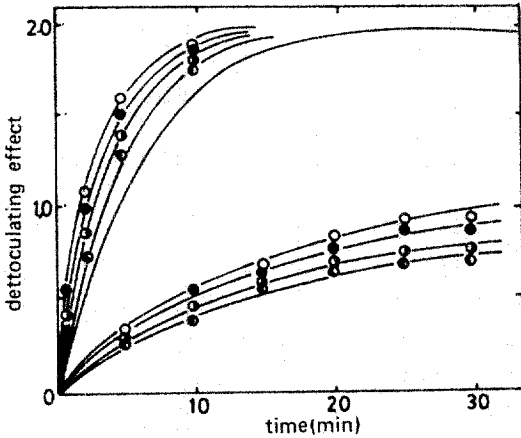


Fig. 7. Deflocculating effect of CAA and their ACB at 25°C
○: CUNA, ●: CTRA, ◐: TADO, ●: TATE

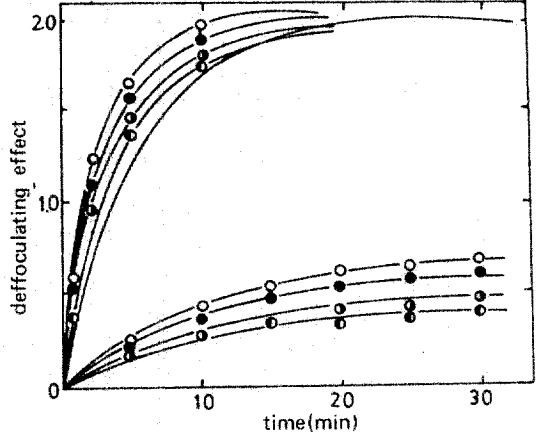


Fig. 8. Deflocculating effect of CMA and their ACB at 25°C
○: CDOA, ●: CTEA, ◐: DOAE, ●: TEAE

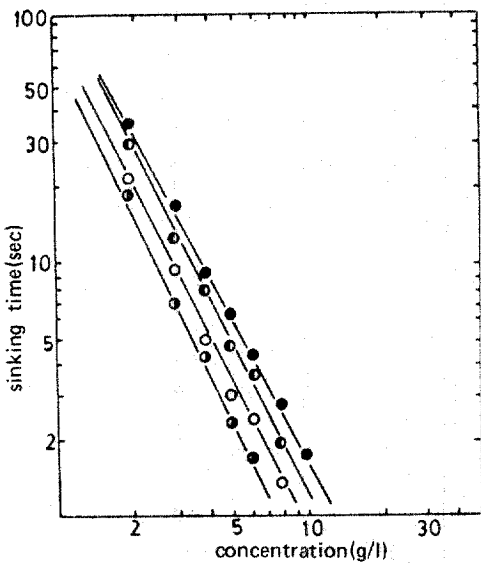


Fig. 9. The effectiveness of the wettability of CAA and their ACB at 25°C
○: CUNA, ●: CTRA, ◐: TADO, ●: TATE

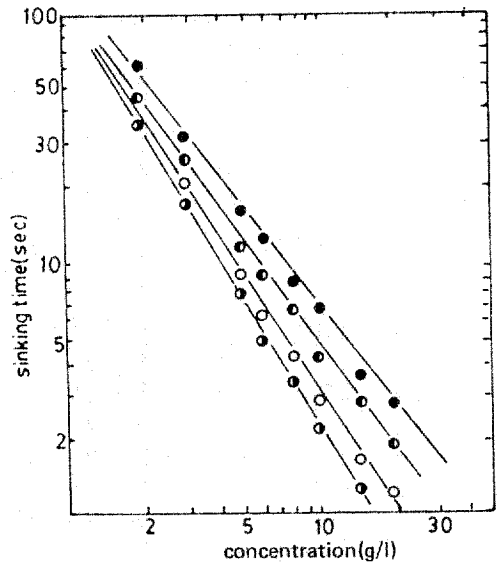


Fig. 10. The effectiveness of the wettability of CMA and their ACB at 25°C
○: CDOA, ●: CTEA, ◐: DOAE, ●: TEAE

7. 가용화력

색소가용화법에 의한 가용화력의 측정결과는 Fig. 11 및 12 와 같다. 가용화력은 대체적으로 양호하고 소수성 부분의 탄소수 증가에 따라 양호한 경향으로 관찰되었다.

8. 임계미셀농도의 추정

표면장력-농도곡선으로부터 구한 임계미셀농도를 Table IV에 표시하였다. 본 연구에서 합성한 화합물의 임계미셀 농도는 $1.35 \times 10^{-3} \sim 3.05 \times 10^{-4}$ mole/l 범위로 추정되었으며 소수성 부분의 탄소수 증가로 저 농도쪽으로 이행되는 경향을 나타냈으나 소수성 부분의 탄소수가 동일한 경우 치환위치가 다른 ACB 류에 대한 영향은 없는 것으로 관찰되었다.

9. HLB의 산정

본 연구에서 합성한 화합물들의 HLB 값은 Davies의 계산식¹⁵⁾을 적용하여서 산정하였고 이결과를 Table IV에 표시하였다.

Table IV. Critical micelle concentration and hydrophilic-lipophilic-balance of CAA, CMA and their ACB

Compds	CMC (mole/l)	γ_{cmc} (dyne/cm)	HLB
CUNA	1.56×10^{-3}	46	
TADO	1.35×10^{-3}	43	27
CTRA	3.05×10^{-4}	48	
TATE	2.25×10^{-4}	47	26
CDOA	2.05×10^{-3}	47	
DOAE	2.50×10^{-3}	48	27
CTEA	2.00×10^{-4}	42	
TEAE	1.89×10^{-4}	41	26

여기서 구한 ACB류의 HLB 값은 26~27 범위로 산출되었다. 따라서 이 화합물들은 O/W형 유화제로서 적합한 것으로 생각되며 세제로서의 성능도 기대할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

α -bromoalkanoic acid 와 trimethyl amine 염 가수소산염으로부터 CUNA, CTRA 등 CAA 류 2종을 얻고, alkyl dimethyl amine 과 sodium chloroacetate로부터 CDOA, CTEA 등 CMA 류 2

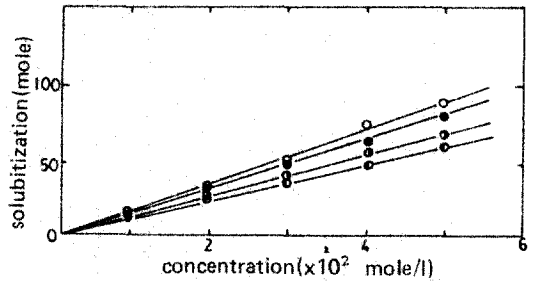


Fig. 11. Solubilization of CAA and their ACB at 25°C
○: CUNA, ●: CTRA, ◐: TADO, ◑: TATE

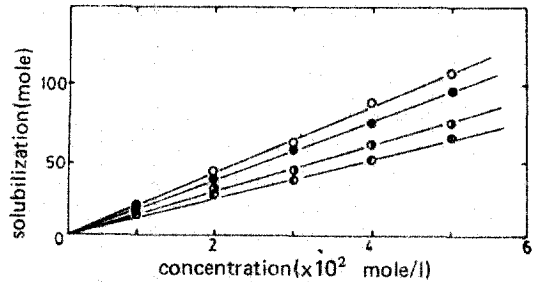


Fig. 12. Solubilization of CMA and their ACB at 25°C
○: CDOA, ●: CTEA, ◐: DOAE, ◑: TEAE

종을 얻었다. 그리고 이들을 Amberlite IRA 400 OH⁻ 형으로 처리하여서 TADO, TATE, DOAE 및 TEAE 등 ACB 류 4 종을 얻었다.

이들 화합물들에 대한 계면화학적 성질을 검토한 바에 의하면 이들 수용액은 $8 \times 10^{-4} \sim 10^{-4}$ mole/l 농도범위에서 40~50 dyne/cm까지 표면장력을 저하시킨다. 그리고 유화성, 기포성, 분산성, 습윤성 및 가용화성 등 계면활성을 나타낸다는 사실을 알았다. 이들 화합물 수용액의 표면장력-농도곡선으로부터 구한 임계미셀농도는 $3.05 \times 10^{-4} \sim 1.35 \times 10^{-3}$ mole/l 범위이고 CAA 류 및 CMA 류의 해리정수(pka)는 3.8~4.4 범위이고 이들의 ACB 류의 pka는 6.6~6.8 범위라는 것을 알았다. 그리고 ACB 류의 HLB 값은 26~27 범위로 산출되었다. 따라서 이 화합물들은 O/W형 유화제 및 세제로서의 성능을 가졌을 것으로 예측할 수 있다.

文 獻

1. Ferley, G.W., J. Am. Oil Chem. Soc., 55, 98 (1978); Laughlin, R.G., Advances in Liquid

- Crystals, Vol. 3, Academic Press, New York, U.S.A., (1978); Schick, M.J.: Surfactant Science Series, Vol. 12, Amphoteric Surfactants (edited by Bluestein, B.R. and Hilton, C.L.) Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A., (1981).
- I.G.: U.S. Pat., 2,217,846 (1940).
 - Schmitz, A., Fette. Seifen Anstrichm., **55**, 10 (1953); Swain, A.P., Braun, D.F. and Naegle, S.K., J. Org. Chem., **18**, 1087 (1953); Linfield, W.M., Abend, P.G. and Darvis, G.A., J. Am. Oil Chem. Soc., **40**, 114 (1963); Bloch, M., Koefner, A. and Melloh, W., Fette. Seifen Anstrichm., **73**, 175 (1971); Le Berre, A. and Delacroix, A., Bull. Soc. Chim. Fr., **718**, 2404 (1973)
 - Takaku, M. and Okabe, K., J. Pat., 76,113,820 (1976); Koch K. and Rutzen, H., Ger. Pat., 2,600,779 (1977); Wechsler, J.R., Baker, T.G., Thomas, G., Battaglini, G.T. and Shradski, F.S.: U.S. Pat., 4,189,593 (1980)
 - 孫, 朴, 金, 本誌, **3(1) 65-71(1986)**
 - Levene, M., J. Biol. Chem., **717**, 707 (1937); Le Sueur, H.R., J. Chem. Soc., Trans., 2, 1888 (1905); Hell, C. and Sadomsky, J. Chem. Bericht., **24**, 2388 (1891)
 - Beckett, A.H. and Wood, R.J., J. Pharm pharmacol, **15**, 422 (1963)
 - Coppinger, C.M., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1372 (1953)
 - Augustinsson, K.B. and Grahn, M., Acta Chem. Scand., **7**, 706 (1953)
 - Tori, K. and Nakagawa, T., Kolloid Z. Polym., **187**, 44 (1963)
 - 馬場, 並木, 前田, 工化, **67**, 2077(1964)
 - Hummel, D., Identification and Analysis of Surface Active Agents. by Infrared and Chemical Methods, P. 131, Interscience, New York, U.S.A. (1964)
 - Adam, N.K., and Shute, H.L., Trans. Faraday Soc., **34**, 758 (1938); Osipow, L., Snell, F.D. and Finethlar, A.: Ind. Eng. Chem., **84**, 1454 (1956)
 - Sanders, H.L., Soap and Sanitary Chemicals, **27**, 39 (1951); Stirton, A.J., Weil, J.K. and Bistline, R.G., J. Am. Oil Chem. Soc., **31**, 13 (1954).
 - Davies, J.T : Proc. Intern. Congr. of Surface Active Substance, 2nd (London), **1**, 426 (1957)