

# 나프티온산 유도체의 합성 및 계면활성에 관한 연구

孫周煥·朴貞煥·金裕玉\*

仁荷大學校 工科大學 化學工學科

\* 東洋工業專門大學 工業化學科

## Studies on the Synthesis and Surface Activities of Naphthionic Acid Derivatives

Sohn, Joo-Hwan · Park, Jeong-Hwan · Kim, Yu-Ok \*

*Dept. of Chem Eng., In Ha Univrsity, In Cheon, Korea*

*\* Dept. of Ind. Chem., Dong Yang Technical Junior  
College, Seoul, Korea*

(Received Apr. 2, 1986)

### ABSTRACT

Four amphoteric surfactants, 1-(N-alkyl-N,N-dimethyl ammonio)-4-naphthalene sulfonates, were prepared by the alkylation of 1-(N,N-dimethylamino)-4-naphthalene sulfonic acid with chloroalkanes such as 1-decylchloride, 1-dodecyl chloride, 1-tetradecyl chloride and 1-hexadecyl chloride.

These quaternary ammonium compounds such as 1-(N-decyl-N,N-dimethylammonio)-4-naphthalene sulfonate, 1-(N-dodecyl-N,N-dimethylammonio)-4-naphthalene sulfonate, 1-(N-tetradecyl-N,N-dimethylammonio)-4-naphthalene sulfonate and 1-(N-hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-4-naphthalene sulfonate could be separated by means of thin layer chromatography and column chromatography. The surface chemical properties such as surface tension, foaming power, foam stability, wetting efficiency and solubilizing effect for these four compounds were measured. Also critical micelle concentration and hydrophilic-lipophilic balance (HLB) were evaluated. These compounds showed good surface activities as O/W type emulsifying agent and detergent.

### I. 서 론

계면활성제는 수용액내에서 계면활성을 나타내는 부분에 따라 음이온성, 양이온성, 비이온성 그리고 양쪽성 계면활성제로 구분된다. 그러나 이것들의 분자구조는 친수성 원자단과 소수성 원자단의

균형있는 화학적 연결이라는 공통점이 있다. 이 가운데 양쪽성 계면활성제는 용액의 pH에 따라 이온성이 변화하는 것이며 이것이 어떤 pH영역에서 어떠한 이온성을 나타내는지 하는 문제는 당연히 분자내에 존재하는 이온기의 pka 값에 따른다. 따라서 pka 값이 매우 큰 제 4차 암모늄기와 pka 값이 매우 작은 술포산기를 공존하는 바와 같은 것은

항상 쯔비터 이온으로 존재하기 때문에 이와 같은 형식의 것을 쯔비터 이온성 계면활성제(zwitterionic surfactant)라 한다. 한편 amine oxide형 화합물은 분자내에 음이온성기가 없어 양이온-비이온으로만 변화하기 때문에 비이온-양이온성 계면활성제(nonionic-cationic surfactant)라 한다. 그러나 이들은 모두 pH에 따라 이온성이 변화한다는 점으로 양쪽성 계면활성제의 범주에 속한다. 일반적으로 양쪽성 계면활성제는 양이온활성 원자단과 음이온활성 원자단이 분자내에 공존하는 것이며 이들 원자단의 적합한 조합으로 말미암아 이온성 허다한 것들이 합성될 수 있다. 그러나 현재 실용되고 있는 양쪽성 계면활성제를 구성하는 음이온활성 원자단으로는 주로 카복시산, 술폰산 및 황산에스테르등 이고 양이온활성 원자단으로는 주로 아민류 특히 제 4차 암모늄형 질소원자를 가진 화합물이 많다. 양쪽성 계면활성제는 pH에 따라 이온성이 변할 뿐만 아니라 첨가염에 따라서도 특이한 성상을 나타내는 바와 같은 흥미있는 성질이 있어 최근 비교적 많이 연구되어 잘 정리된 몇가지 문헌이 알려져 있다<sup>1)</sup>. 현재 계면활성제로 실용되는 나프탈렌계 화합물로는 Aerosol, Alkylene, Brecolane, Diastertol, Nekal, Diazophile, Stabilisator, Stablex Deterpal Distabex, Lomar, Peralbine 등이 제조되어 기포제, 유화제, 분산제, 습윤제, 가용화제 또는 세제로 이용되고 있으나 이들은 모두 음이온성 계면활성제에 속하며 이 계의 양쪽성 계면활성제를 대상으로 하여 계통적으로 연구한 문헌은 아직 찾아볼 수 없다. 본 연구는 당 연구실에서 시행하고 있는 Aminonphthalene Sulfonic acid류에서 유도되고 계면활성제의 합성에 관한 연구의 일환이다. Aminonaphthalene Sulfonic acid류의 이성질체의 하나인 naphthionic acid(1-amino-4-naphthalene sulfonic acid, NA로 약함)에서 1-(N, N-dimethylamino)-4-naphthalene sulfonic acid (DANS로 약함)를 얻어 이것을 탄소수 10~16 범위의 1-chloroalkane류에 의하여 과알킬화하여서 1-(N-alkyl-dimethylammonio)-4-naphthalene sulfonic acid<sup>2)</sup> (ADNS로 약함, 여기서 alkyl은 decyl, dodecyl, tetradecyl 및 hexadecyl이다)류를 합성하고 이 화합물들이 몇 가지 계면화학적 성질에 대하여 검토하였다.

## II. 실험방법

### 1. 시약 및 장치

원료 NA 및 그 밖의 시약은 Tokyo Kasei제 특급 또는 일급을 사용하고 NA에 대하여는 JIS K 4133으로 규정된 방법에 따라 분석하였다. 이들의 녹는 점 또는 끓는 점등은 문헌과 잘 일치하고 종이 크로마토그래피 또는 기체 크로마토그래피등으로 순수한 것을 확인하였다. 알킬화는 적가칼대기, 밀폐된 컵, 온도계 그리고 염화칼슘관을 붙인 환류냉각기등을 부착시킨 300ml용량 둥근바닥 플라스크를 황은 물중탕속에 설치하여 행하였다. 적외선 스펙트럼은 Perkin-Elmer 521 적외선 분광광도계로 얻고 비색정량은 Perkin-Elmer 202 분광광도계에 의하여 행하고 녹는 점은 Electrothermal 미량측정장치로 측정하였다. 얇은 막 크로마토그래피는 HPS 204형(Toyo)을 사용하고 Plate는 유리板(5×20cm), spreader는 stahl형을 사용하였다. 표면장력은 du Nouy tensiometer로 측정하고 기포력은 ASTM D 1173, 그리고 습윤력은 ASTM D 2281로 규정된 장치에 의하여 각각 측정하였다.

### 2. DANS류의 합성

Hünig의 방법<sup>3)</sup>을 적용하여 NA를 디메틸황산으로 50~60°C에서 디메틸화하여서 얻고 acetone-ethanol(1:1, v/v)혼합용매에서 재결정하였다. 프리즘형 결정, mp. 225°C(dec), 문헌값<sup>4)</sup>, 225°C(dec)

### 3. ADNS류의 합성

Sibley 및 Shelton등의 과알킬화 방법을<sup>5,6)</sup>참작하여 합성하였다. 앞에 기술한 알킬화반응기에 D-MF 100 ml와 DANS 0.05 mole(12.6g)을 넣어 용해하고 물중탕으로 가온하면서 chloroalkane류 0.06 mole(1-chlorodecane 10.6g/1-chlorododecane 12.3g/1-chlorotetradecane 14.0g 그리고 1-chlorohexadecane 15.7g)을 서서히 첨가하고 85~90°C에서 20시간 잘 저어주었다. 반응 생성물은 실온으로 냉각하고 감압하에 농축하여 방하면 고체가 석출한다. 흡인하여 거르고 무수에 테르로 여러번 씻고 판 크로마토그래피를 행하였다. 안지름 25mm, 길이 400mm 되는 column에 105°C에서 건조한 E. Merck제 크로마토그래피용 silica gel을 320mm 높이까지 채우고 chloroform-methanol계 용매를 사용하여 용리하였다. 이

때 이동상 용매는 600 ml를 사용하고 용리액의 유속은 1ml/min로 하고 용리액은 15 ml씩 분할하여 취하였다. 다음에 기술한 바와 같은 얇은 막 크로마토그래피에 의하여 분석하여  $R_f$  값 0.53~0.54인 용리액을 모아 감압농축하여서 냉각방지하여 얻은 물질을 더운 물에서 재결정하여 다음 화합물을 각각 얻었다.

1-(N-decyl-N,N-dimethylammonio)-4-naphthalene sulfonate (DENS 로 약함): mp. 194°C (dec.), Anal. Calcd. for  $C_{22}H_{34}NO_3S$ : C, 67.3; H, 8.7. Found. C, 66.9; H, 8.1.

1-(N-dodecyl-N,N-dimethylammonio)-4-naphthalene sulfonate (DONS 로 약함): mp. 210°C (dec.), Anal. Calcd. for  $C_{24}H_{38}NO_3S$ : C, 68.5; H, 9.1. Found. C, 68.1; H, 8.4.

1-(N-tetradecyl-N,N-dimethylammonio)-4-naphthalene sulfonate (TENS 로 약함): mp. 212°C (dec.), Anal. Calcd. for  $C_{26}H_{42}NO_3S$ : C, 69.6; H, 9.4. Found. C, 69.2; H, 9.7.

1-(N-hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-4-naphthalene sulfonate (HENS 로 약함): mp. 221°C (dec.), Anal. Calcd. for  $C_{28}H_{46}NO_3S$ : C, 70.5; H, 9.7. Found. C, 70.9; H, 9.2.

4. 반응 생성물의 분석 및 확인

Nangold 및 Bay 등의 방법<sup>7-9)</sup>을 적용한 얇은 막 크로마토그래피에 의하여 분석하고 적외선 스펙트럼의 검토, 원소분석의 결과등을 참작하여 확인되었다.

5. 계면 활성의 조사방법

ADNS류 4종에 대하여 표면장력, 기포력, 안정도, 유화력, 습윤력 및 가용화력등을 각각 측정하였다. 표면장력은 ASTM D 1331로 규정된 계면활성제 시험방법에 따라  $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-5}$  mole/l 농도범위의 수용액에 대하여 25°C에서 각각 측정하였다. 기포력 및 안정도는 ASTM D 1173으로 규정된 Ross - Miles법에 따라 0.05, 0.10, 0.25, 0.50 및 1.0 g/100ml 농도 시험액에 대하여 각각 3회 동일하게 조작하여 측정된 값을 평균하여 표시하였다. 유화력은 Kimura의 방법<sup>11)</sup>을 적용하여 1.0%농도 시험용액 20ml와 콩기름 및 벤젠등 유화시험액 5ml에 대하여 25°C에서 측정하였다. 습

윤력은 ASTM D 2281로 규정된 Draves 시험<sup>12)</sup>을 적용하여 측정하고 가용화력은 색소가용화법<sup>13)</sup>을 적용하여 0.25, 0.50, 0.75 및 1.0 mole/l 수용액에 대한 OT의 가용화량을  $\lambda_{max}$  497 m $\mu$ 에서 분광광도법에 의하여 구하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 합성 결과

본 연구에서 합성원료로 사용한 NA를 JIS K 4133의 규정에 따라 분석한 결과 순도 79.4%, 수분 5.0%, 가용성 아민 (N/10 아질산 나트륨용액의 소비량) 4.6 ml, 물에 난용성 성분 0.4%이며 JIS규정에 벗어나지 아니한다. 반응생성물의 얇은 막 크로마토그래피의 결과로부터 구한 각각의  $R_f$  값은 Table I에 표시한 바와 같다.

Table I. Results of thin layer chromatography of ADNS

Compds.	$R_f$ Values ( X 100)	
	A	B
NA	39	39
DANS	50	21
DENS	53	23
DONS	53	23
TENS	54	23
HENS	54	23

Plate : glass plate (50 x 200 mm)

Absorbent : Silica gel G for Chromatography, E. Merck (0.25 mm)

Developer : (A) Propanol-Chloroform-methanol-10N aq. ammonia (10:10:5:2, v/v) system

B) Ethylacetate-acetone-10N aq. ammonia (62:28:10, v/v) system

Detection : iodine solution spray.

Condition : relative humidity, 50-60% temperature, 25°C

얇은막 크로마토그래피의 결과 전반적으로 잘 분리되었고 (B)용매를 사용할 경우 분리능이 좋은 경향으로 관찰되었다. 이들의 적외선 스펙트럼을 비교검토하면 NA에서 찾아볼 수 있는  $\nu_{N-H}$  3,500  $cm^{-1}$ , 3,300  $cm^{-1}$ 의 방향축 1차아민의 특유한 두개의 stretching vibration을 DANS 및 ADNS

류 등에서는 찾아볼 수 없다. 그러나 DANS 류에서는  $\nu_{C-H}$  2810 $cm^{-1}$ ,  $\nu_{N-C}$  1320 $cm^{-1}$ 의 방향족 3 차아민의 stretching vibration을 관찰할 수 있고 ADNS 류에서는 1,350~1,190 $cm^{-1}$  영역에 걸쳐 거의 같은 간격으로 작은 흡수띠가 나타나 있는데 이것은 고급 알킬의 wagging motion<sup>14)</sup>에서 유래된 것이라 생각된다. 그리고 제 4 차 암모늄 화합물의 전형적인 흡수물 1,000~960 $cm^{-1}$  부근에서 관찰할 수 있다. 이러한 결과와 얇은막 크로마토그래피 및 원소분석의 결과등을 종합하여 고찰하면 이들의 화학구조에 모순이 없다는 것을 알 수 있다.

2. 표면장력

ADNS 류 4 종에 대한 표면장력의 측정결과는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 계면활성제의 가장 큰 특성의 하나는 높은 농도에서도 물의 표면장력을 크게 저하시키는 것이다. 탄소수가 적은 동족체열의 계면활성제에서 탄소수가 표면장력과의 관계는 원칙적으로 Traube의 법칙<sup>15)</sup>이 성립된다. 그러나 alkylsulfate계 계면활성제에서는 C<sub>9</sub>에서도 계면활성이 크고<sup>16)</sup> C<sub>12</sub>에서 표면장력의 저하가 최대 값을 보이고 그 이상의 탄소수 증가에 따라 다시 감소하지만<sup>17)</sup> 결사슬이 많을 경우에는 C<sub>18</sub>에서 표면장력이 가장 낮은 값을 보인다<sup>18)</sup>. 또 alkylbenzene sulfonate류의 표면장력과 농도와의 관계는 Griess 및 Kolbel 등에 의하여 C<sub>7</sub>~C<sub>14</sub> 범위의 것에 대하여 자세히 연구되었고<sup>19,20)</sup> 탄소수가 적은 것은 표면장력의 저하능이 좋지 못하나 일반적으로 농도의 증가 또는 탄소수의 증가로 표면장력이 감소되어 결국 일정하게 되는 경향을 나타낸다고 알려져 있다. 순수한 물의 표면장력은 20°C, 40°C, 60°C, 및 80°C에서 각각 72.8, 69.6, 66.2 그리고 62.6 dyne/cm<sup>21)</sup>이며 25°C에서 0.05% oleylsulfate 수용액, 50°C에서 0.05% cetyltrim-

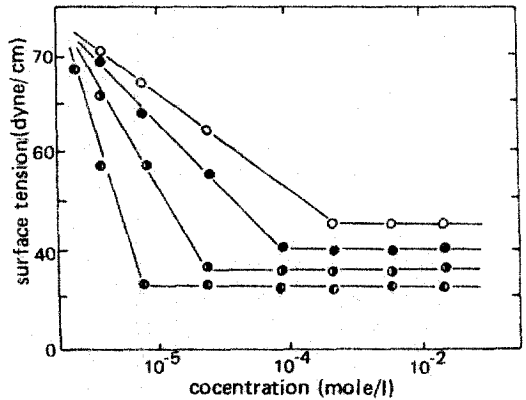


Fig. 1. Surface tension of various ADNS  
○ : DENS, ● : DONS, ● : TENS, ● HENS

ethyl ammonium bromide 수용액 그리고 0.05% saccharose stearate 수용액등의 표면장력은 각각 35.0, 36.3 및 33.7 dyne/cm 라 알려져 있다<sup>22,23)</sup>. 본 연구에서 합성한 ADNS 류 4 종에 대하여 측정 한 표면장력은 그림에서 보는 바와 같이 대체적으로 10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup> mole/l 농도 범위에서 35~50 dyne/cm 까지 저하시켰다. 이와 같은 결과는 전형적인 음이온성 계면활성제인 alkylsulfate와 비교하여 약간 약하다 할지라도 비이온성 계면활성제인 decylpolyethylene ether 계와 필적할 만하다<sup>19)</sup>. 그리고 소수성 부분의 탄소수 증가에 따라 표면장력의 저하능이 커지는 경향으로 관찰되었는데 이 결과는 이른바 Traube의 법칙에 따르는 경향이라 하겠다.

3. 기포력 및 안정도

ADNS 류 4 종에 대한 기포력 및 안정도의 측정 결과는 Table II에 표시하였다.

Table II. Foaming power and foam stability of various ADNS

Comps.	Concentration (g/100ml)				
	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00
DENS	82 (56)	86 (68)	96 (72)	105 (80)	102 (73)
DONS	81 (52)	94 (69)	103 (73)	112 (84)	110 (76)
TENS	90 (67)	101 (76)	114 (82)	126 (92)	107 (82)
HENS	97 (69)	111 (83)	125 (89)	130 (106)	123 (90)

Unit: mm, Parentheses are foam stabilities at 25°C.

표에서 보는 바와 같이 기포력은 우수한 편이며 비이온성 계면활성제의 기포력 보다 크고 음이온성 계면활성제의 기포력에 필적하다.<sup>24)</sup> 또 소수성 부분의 탄소수 증가로 기포력과 안정도는 증가하는 경향이고 0.5g/100ml 수용액의 기포력이 가장 양호하다.

4. 유화력

ADNS류 4종에 대한 탄화수소계 용매 및 식물

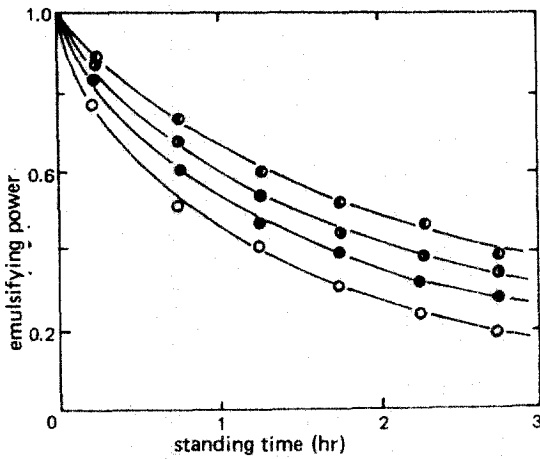


Fig. 2. Emulsifying power of various ADNS for benzene at 25°C  
○: DENS, ●: DONS, ◐: TENS, ●: HENS

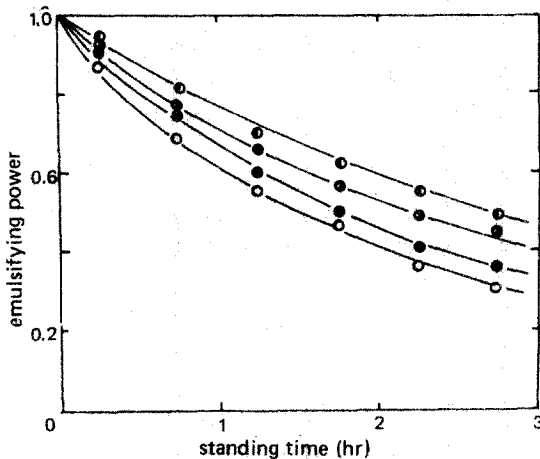


Fig. 3. Emulsifying power of various ADNS for soybean oil at 25°C  
○: DENS, ●: DONS, ◐: TENS, ●: HENS

성 기름에 대한 유화력의 측정결과는 Fig. 2 및 3과 같다.

이들은 유기용매나 식물성 기름에 대하여 어느 정도의 유화력을 가졌고 안정한 에멀존을 형성할 수 있다. 이들의 유화력은 소수성 성분의 탄소수 증가에 따라 큰 차이점을 보이지 않으나 약간 커지는 경향으로 관찰되고 식물성 기름에 대한 유화력이 유기용매보다 좋은 결과로 관찰되었다. 이에 관하여는 HLB를 참작하여 더욱 검토되어야 할 것이다.

5. 습윤력

습윤력시험의 결과는 Fig. 4와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 수용액의 농도에 따른 skein의 침강시간은 대체적으로 좋은 직선관계가 이루어지고

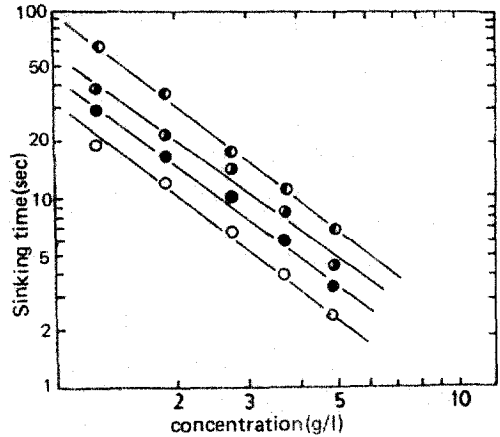


Fig. 4. The effectiveness of wettability of ADNS.  
○: DENS, ●: DONS, ◐: TENS, ●: HENS

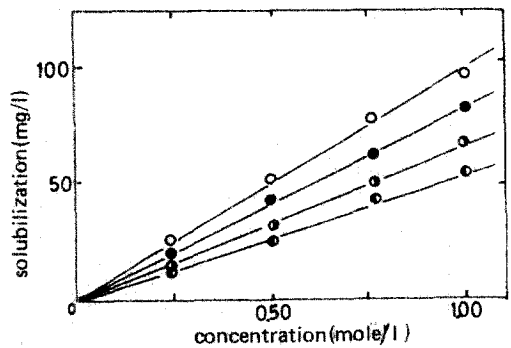


Fig. 5. Solubilization of orange OT with ADNS  
○: DENS, ●: DONS, ◐: TENS, ●: HENS

소수성 성분의 탄소수 증가에 따라 습윤력은 감소하는 경향으로 관찰되었다.

6. 가용화력

orange OT에 대한 가용화력을 측정한 결과는 Fig. 5와 같다. 가용화력은 비교적 양호하고 소수성 성분의 탄소수 증가로 가용화량은 감소하는 경향으로 나타났다.

7. 임계미셀 농도

임계미셀농도는 여러가지 방법<sup>25)</sup>으로 추정할 수 있으나 본 연구에서는 이 화합물들의 표면장력의 측정결과로부터 추정하였고 Table III에 표시하였다. 표에 나타난 바와 같이 ADNS류 4종화합물의 임계미셀농도는  $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-4}$  mole/l 범위이고 소수성 성분의 탄소수 증가에 따라 낮은 농도쪽으로 옮겨지는 경향으로 나타났다.

8. 친수성과 친유성의 균형값

Davies가 제안한 계산식<sup>26)</sup>을 적용하여 산정한 HLB 값을 Table 3에 표시하였다. 이들 화합물의 HLB 값은 10~13 범위로 산정되었다. 따라서 O/W형 유화제 또는 세제로서의 성능을 기대할 수 있다.

Table III. Critical micelle concentration and hydrophilic-lipophilic balance of ADNS

Compolds.	CMC ( $\times 10^5$ mole/l)	HLB (Davies)
DENS	30	13.2
DONS	10	12.2
TENS	3	11.6
HENS	1	10.3

IV. 결 론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다. NA를 디메틸화한 다음 염화알칸류에 의하여 과알킬화하여서 DENS, DONS, TENS 및 HENS 등 4종의 ADNS를 합성하였다. 이들 화합물은 얇은 막 크로마토그래피 및 판 크로마토그래피등으로 잘 분리할 수 있다. 이들 화합물은 소수성 성분의 탄소수에 따라 약간의 차이는 있으나 이들 수용액은  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  mole/l 농도에서 35~50 dyne/cm 까지 표면장력을 저하시키고 기포성, 유화성, 습윤성 및 가용화성등 계면활성을 나타낸다. 그리고 이

들 화합물에 대하여 표면장력법을 적용하여 추정한 임계미셀농도는  $3.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mole/l 범위로 관찰되고 Davies 식을 적용한 HLB 값은 10~13 범위로 산정되었다. 따라서 이들 화합물은 O/W형 유화제 또는 세제로서의 성능을 기대할 수 있다는 사실을 알아 냈다.

문 헌

- Laughlin, R.G., Advances in Liquid Crystals, Vol. 3, (edited by Brown, G.H.), Chapter 2 and 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.H.), Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A. (1981)
- 이들 화합물의 명명은 Fletcher, Demer 등이 권장한 방법을 적용하였다. Fletcher, J.H, Demer, O.C and Fox, R.B.: Nomenclature of Organic Compounds, P. 190, American Chemical Society, Washington, U.S.A. (1974)
- Hünig, H., Chem. Bericht., 85, 1056 (1952)
- Fussgänger, V., Bericht., 35, 977 (1902)
- Sibley, R.L., U.S. Pat., 2,245,162 (1948)
- Shelton, R.S., Van Campero, M.G., Tilford, C.H., Lang, H.C., Nisonger, L., Bandelin, F.J. and Rubenkoenig, H.L., J. Am. Chem. Soc., 68, 753 (1946)
- Nangold, H.K. and Kammereck, R., J. Am. Oil Chem. Soc., 39, 201 (1962)
- Bay, K., Fette. Seifen Anstrichm., 67, 217 (1965)
- 刘米, 石渡, 小西, 三階, 山中, 界面活性劑分析法, p. 82, 辛書房, 東京都, 日本, (1975)
- Miles, G.D. and Ross, J., J. Phys. Chem., 48, 280, (1944)
- 木村, 柏谷, 油化學, 24, 121(1975)
- Draves, E. and Clarkson, A., Am. Dyes Repr., 20, 201 (1931)
- Kolthoff, I.M. and Stricks, W., J. Phys. & Colloid Chem., 52, 915 (1948)
- Meikeljohn, R.A., Meyer, R.J., Aronoric, S.M., Schnette, H.A. and Meloch, V.W., Anal. Chem., 29, 329 (1953)

15. Traube, I., *Ann. Chem.*, **265**, 27 (1891)
16. Martens, K.M., *Fette. Seifen Wachs*, **79**, Nov. 4, 49, 78 (1953)
17. Machemer, H.; *Angew. Chem.*, **64**, 213 (1952)
18. Machemer, H., *Melliand Textilber*, **40**, 56, 174 (1959)
19. Griess, W.; *Fette. Seifen Anstrichm.*, **57**, 24, 168, 236 (1955)
20. Kölbel, H. and Kühn, P., *Angew. Chem.*, **73**, 290 (1961)
21. *International Critical Table*, **4**, 432 (1928)
22. Stirton, A.J., Weil, J.K., Strawitike, A.A. and James, S.; *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **29**, 199 (1952)
23. Adam, N.K. and Shute, H.K., *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 758 (1938)
24. 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)
25. Wright, K.A., Abbott, A.D., Siverts, V. and Tartar, H.V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 549 (1939); Carrin, M.L. and Harkins, W.D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 679 (1947); Herzfeld, S.H.; *J. Phys. Chem.*, **56**, 953 (1952); Sata, N. and Kyuzyo, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **26**, 177 (1953)
26. Davies, J.T., *Proc. Intern. Congr. of Surface Active Substance*, 2nd (Lodon), **1**, 426 (1957)