

Ahcovel계 면직물용 내구성 유연제의 합성과 물성연구

홍의석 · 전영제 · 고재용 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

Synthesis and Properties of Ahcovel Type Durable Softner for Cotton Fabrics

Hong, Eui-Suk · Jeon, Young-Je · Ko, Jae-Yong · Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea

(Received Aug., 14, 1995)

ABSTRACT

1, 3-Di(2-dodecanoylaminoethyl)-2, 7-dioxy-1, 3, 6, 8-tetraazacyclodecane[DDTD] and sorbitan monostearate(SMS) were synthesized as a main component for the softner. O/W type softner(DSA) was prepared by blending of DSA, SMS, polyoxyethylene(10) castor oil, glyceryl monooleate, and polyoxyethylene(7) stearyl ether. After treatment of DSA to all cotton fabrics, the physical properties such as tear strength, crease recovery, and flexing abrasion resistance were measured. As a result of the measurement, DSA was found to be durable softner with good softness.

I. 서 론

각종 섬유의 마무리가공¹⁾에는 유연, 난연, 발수, 대전방지 및 수지가공 등의 많은 가공이 속하는데, 이 중에서 수지가공 후에는 일반적으로 직물의 인열강도와 내마모성이 떨어지기 때문에 필수적으로 유연가공을 행하는 것이다. 유연가공시에는 처리약제로서 유연제를 사용하는데 유연제는 직물을 구성하고 있는 섬유표면에 윤활성을 부여하고 국부적으로 집중되는 외력을 분산시킴으로서 강도저하를 방지하는데 유효하게 작용한다.

유연제로서 최초로 사용된 것은 지방산 에스테르를 비누로 수성에멀전시킨 것인데,²⁾ 그 이래로 유연제의

수요가 급등하고 그 종류도 다양해져 오늘날에는 유연제의 분류법으로서 이온성, 화학구조별 및 제품 용도에 따르는 법 등 여러 갈래로 구분되고 있다.

그 중에서 제품 용도별로 구분해 보면 천연섬유인 셀룰로오스계 유연제³⁻⁵⁾와 합성섬유로서 아크릴 섬유용 유연제,^{6, 7)} 폴리에스테르 섬유용 유연제⁸⁾ 및 나일론 섬유용 유연제⁹⁾로서 나뉘어지나, 본 연구에서는 셀룰로오스계 중 면섬유용 유연제를 중점적으로 다루었다.

일반적으로 면섬유는 분자 간격이 비교적 짧기 때문에 내부 분자간 가교를 행하는 건추회복성을 좋게 하기 위해서는 분자량이 작은 수지 혹은 유연제를 선택해야 되며, 강도저하 방지 또는 촉감 개선적 입장에서 폴리에스테르 섬유와의 혼방품이 많다.

면섬유용 유연제는 셀룰로오스 자체내 히드록시기
가 많아서 유연제의 관능성기와 화학결합을 통한 내구
성 유연제가 최근 개발되기 시작하였는데, 이온성 별
로 여러가지 유연제를 면직물에 처리시의 장단점을 살
펴보면 다음과 같다.

음이온성 유연제^{10, 11)}는 면직물에 처리시 백도(whi-
iteness)가 증가되고 양호한 유연성과 형광염료와의
병용이 가능하나 음이온계이므로 pH가 낮아 수지병
용성이 곤란하다. 양이온성 유연제^{12, 13)}는 섬유에 대
한 친화력이 커서 저농도로 사용해도 부착량이 많고
우수한 유연성을 발휘하는데, 그 구조 중에 제1급 또
는 제2급 아민을 함유한 것은 내열성이 나빠서 황변현
상¹⁴⁾을 일으키고 형광염료와의 병용이 어렵다. 비이
온성 유연제^{15, 16)}는 수지병용성이 좋고, 황변현상과
형광염료와의 병용성은 음이온계 보다는 못하나 양이
온계 보다는 양호한 결과를 보이는데 치명적인 단점은
거의 없다.

따라서 비이온성의 면직물용 내구성 유연제 합성에
중점을 두었는데, 면직물에 대한 유연처리는 여러가지
어로점이 많아 아직까지 면직물용 유연제의 종류는 그
다지 많지 않은 실정이다.

본 연구에서는 직물에 내세탁성을 부여하고 독특한
bulky성 촉감을 부여하는 소위 Ahcovel계¹⁷⁾의 fatty
carbamide 유연제 원체와 역시 유연제 원체로서 유화
력을 부여하는 sorbitan monostearate를 각각 합성하
고, 여기에 3종류의 유화제를 블렌드시켜 물에 안정한
유연제를 제조하고서, 면직물에 유연처리한 후의 각종
물성변화 및 내세탁성 시험을 통한 내구성 여부를 알
아보았다.

II. 재료 및 방법

1. 시 약

2,2'-Diaminodiethylamine은 Aldrich Chemical
사제의 1급시약에 Drierite¹⁸⁾를 가해서 탈수 후 질소
기류하에서 감압증류하였다. Dodecanoic acid, octa-
decanoic acid, p-toluenesulfonic acid(PTA)는
Tokyo Kasei사제, 우레아는 국산인 동양화학사제 및
D-sorbitol은 Sigma Chemical사제를 각각 그대로
사용하였으며, 유화제로서 polyoxyethylene(10) ca-
stor oil[Nikkol CO-10, 담황색 유상액체, HLB 6.5]

과 glyceryl monooleate[Nikkol MGO, 담황색 pa-
ste상, HLB 3.0]는 Nikko Chemical사제를, poly-
oxyethylene(7) stearyl ether[Konion SA-7, 담황
색 paste상, HLB 10.7]는 한국폴리올사제를 각각 사
용하였다.

2. Fatty carbamide의 합성

교반기, 환류냉각기, 적하깔대기 및 온도계를 붙인
200mL 4구 플라스크에 dodecanoic acid 50.05(0.25
mol)을 넣고 가온하여 완전용융시킨 후 80°C에서 2,
2'-diaminodiethylamine 25.8g(0.25mol)을 가하고
질소가스를 주입하면서 180°C에서 150분간 숙성시켰
다. 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였고 본
합성의 중간 생성물로서 연담황색 고체상인 2-dod-
ecamido-2'-aminodiethylamine(DADA)을 얻었다.

다음 온도를 160°C로 유지하면서 우레아 15.0g(0.
25mol)을 30분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 이때 암모
니아 가스가 발생하기 시작하였으며, 160°C에서 3시
간 반응을 계속하여 암모니아 가스의 발생이 중지되는
때를 반응의 종말점으로 하였다. 제조된 반응생성물을
크실렌에 용해시킨 다음 10배량의 물중에 적하시켜 침
전물을 얻은 후 50°C, 7mmHg하에서 건조분쇄하여
황색 투명 반고상인 Ahcovel계 fatty carbamide인
1,3-di(2-dodecanoylaminoethyl)-2,7-dioxy-1,3,
6,8-tetraazacyclodecane[DDTD]을 얻었다.

DADA : 수득율 87%, 산가 1.7, 녹는 점 65°C

DDTD : 수득율 85%, 녹는 점 34°C

3. Sorbitan monostearate의 합성

II.2와 같은 200mL 4구 플라스크에 octadecanoic
acid 68.2g(0.24mol)과 D-sorbitol 43.7g(0.24mol)
을 넣고 질소분위기하에 100°C로 승온하여 전부 용융
시킨 후 150°C로 온도를 올려 촉매인 PTA 0.1g을 가
하고 계속 승온하여 160°C에서 2시간 분자내 전이반
응을 시켜 탈수하였다. 다음 동 온도에서 NaOH 0.5g
을 가하고서 10°C/hr의 속도로 온도를 올려 240°C에
서 30분간 에스테르화시켜 산가를 측정한 후 반응을
종결하였다.

얻어진 내용물을 크실렌에 용해시킨 다음 다량의 메
탄올에 침전시키고 II.2와 같은 방법으로 감압건조하
여 진한 암갈색 고상인 sorbitan monostearate(SM

S)를 얻었다.

수득율 83%, 산가 1.1, 녹는 점 57°C

4. 기기분석

FT-IR 분광분석은 미국 Nicolet Instrument사의 Infrared spectrophotometer(Magna Series II-550형)를 DDTD 시료인 경우는 무용제하에서 window cell에 필름을 입힌 transmission법으로서, DADA와 SMS 시료는 KBr 법으로서 각각 분석하였다.

원소분석은 미국 Perkin Elemer사제 Elemental analysis(240 C형)를 사용하여 C, H, N 함량을 측정하였다.

5. 유연제의 제조

II.2와 같은 장치를 한 200mL 4구 플라스크에 DDTD 10.5g, SMS 2.0g을 가하고 80°C로 온도를 올려 내용물을 완전용융시킨 후 3종류 유화제 Nikkol CO-10 2.0g, Konion SA-7 3.0g 및 Nikkol MGO 0g을 각각 첨가하였다. 다음 75°C의 온수 80mL를 3시간 동안 균일 교반하에 서서히 가하여 O/W형 유화시켰고 10% NaOH 수용액 0.8g을 가하여 pH 및 점도 조절을 하여 담황색 paste상 유연제(DSA)를 제조하였다.

수득율 : 94%, pH(1% 수용액) : 7.2, 점도(25°C) : 1.6 poise(Viscometer B형)

6. 인열강도의 측정

시료는 100% 면직물(60수)을 택하고, 단독처리시는 유연제 DSA 1~5%(wt)로 하여 30°C의 처리욕에서 1dip, 1nip padder로 2회 padding하여 90초간 침적시킨 후 wet pick-up은 75%로 하였다. 이들 처리시료는 90°C에서 5분간 예비건조하고 160°C에서 2분간 열경화시켰다.

수지병용처리시는 섬유가공용 수지로서 Sumitex resin 850(Sumitomo Chemical사, 에틸렌-우레아계) 10%와 촉매인 Sumitex accelerator MX(Sumitomo Chemical사제, 금속염계) 1.5%를 각각 택하였고 열경화는 140°C에서 4분간 하였으며, 이하 모든 조작은 앞의 단독처리시와 같게 하였다. 인열강도는 Elemendorf textile tearing tester(Daiei Kagaku

Sei)로서 측정하였다.

한편 세탁시험은 S. J. K. Laundry tester(Showa Juki사제)를 사용하여 marseilles soap 0.5%, Na₂CO₃ 0.2% 및 물 100g으로 제조된 세정액 속에서 70°C에서 30초간 실시하였다.

7. 방추도의 측정

방추도는 Crease recovery tester(Daiei Kagaku Seiki사제)로서 측정하였고, 배합 및 처리조건은 II.6의 수지병용처리시와 같게 하였다.

8. 굴곡마모강도의 측정

시료는 100% 면직물(40수)를 택하고, 수지병용처리시의 조성은 DSA 농도를 1~5%로 하고 수지로서 Sumitex resin 901(Sumitomo Chemical사제, 에틸렌-우레아계) 1.5%, Sumitex resin M-3(Sumitomo Chemical사제, 멜라민계) 0.5%와 촉매인 Sumitex accelerator ACX(Sumitomo Chemical사제, 아민염계) 1.5%를 각각 택하였다. 처리조건은 II.6과 같은 방법으로 하여 wet pick-up이 90%가 되도록 하였다. 예비조건은 100°C에서 5분간, 열처리는 150°C에서 3분간 경화시켰으며 Universal 법(JIS-1079)으로 측정하였다.

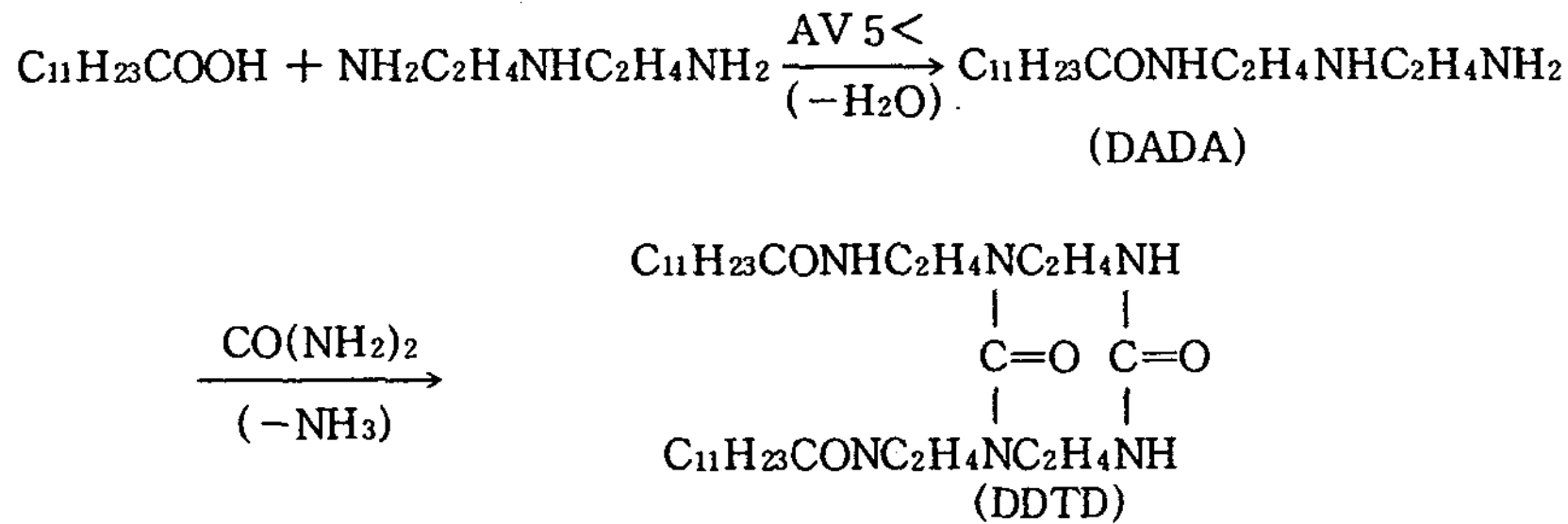
III. 결과 및 고찰

1. DDTD의 합성 확인

Morgan 등¹⁹⁾은 aliphatic acid와 aliphatic polyamine 혹은 substituted polyamine을 반응시켜서 지방산 폴리아민 축합물을 얻고 이것을 다시 우레아와 반응시켜서 fatty carbamide를 합성하였다. Park²⁰⁾은 지방산과 hydroxyethylethylenediamine을 반응시켜 모노아미드를 얻고 이것을 우레아로 축합시켜 fatty carbamide를 얻었다.

이러한 형의 fatty carbamide는 Ahcovel계 섬유조제¹⁷⁾로서 알려져 있는데, 면직물과 친화성을 갖는 유연제 또는 발수제 등의 모체로서 특히 염료의 변색 내지 일광견뢰도 저하를 초래하지 않는 우수한 성질을 지니고 있다.

또한 Baldwin 등²¹⁾은 R-O-CO-NH₂형의 carbamate에 포름알데히드를, 강산 이를 테면 halogen



Scheme 1. Syntheses of DADA and DDTD.

acid 등의 존재하에 반응시켜서 methylene-bis-carbamate를 얻었다.

이와같은 $\text{C}=\text{O}$ 가교, $-\text{CH}_2-$ 가교형성 등을 알아보고 본 연구에서는 Park과 Morgan 등의 방법을 기초로 하여 DDTD를 합성하였다.

DDTD의 합성은 Scheme 1의 일반식으로 표시된다.

Dodecanoic acid와 2,2'-diaminodiethylamine의 반응몰비를 같게 하여 중간생성물인 DADA를 얻고, 다시 DADA와 우레아의 몰비를 같게 하여 fatty carbamide인 DDTD를 얻었다.

DADA에서 DDTD를 제조 중에 160°C 의 온도를 유지시킨 것은 우레아가 동 온도에서 자체내 분해가 일어나 cyanic acid와 암모니아 가스를 생성하기 때문이다.²²⁾ 분해된 cyanic acid가 biuret으로 되기전에 DADA내의 아민 및 아마이드와 반응해서 암모니아 가스를 발생하면서 카르보닐 가교결합을 형성하는 것이다.

합성된 DADA와 DDTD의 원소분석의 중량비를 Table 1에 나타냈는데, 실측치와 계산치가 0.4% 범위 내에서 잘 일치하고 있었다.

한편 Fig. 1과 Fig. 2에 DADA와 DDTD의 FT-IR 스펙트럼을 각각 나타내었다. Fig. 1에서 DADA는 3310cm^{-1} 에 N-H 신축진동 흡수,²³⁾ 1640cm^{-1} 에 $\text{C}=\text{O}$ 의 강한 신축진동 흡수,²³⁾ 1550cm^{-1} 에 C-H 신축진동 흡수²³⁾ 및 720cm^{-1} 부근에 N-H 변각진동 흡수대 등으로 carbamide $-\text{NHCO}-$ 가 들어있음이 확인되었고, Fig. 2의 DDTD 경우는 1640cm^{-1} 부근에 $-\text{NHCO}-$ 를 나타내는 $\text{C}=\text{O}$ 의 강한 신축진동 흡수대²⁴⁾와 $-\text{NHCONH}-$ 를 나타내는 $\text{C}=\text{O}$ 의 강한 신축진동 흡수대²⁵⁾가 서로 중복되어 넓은 범위의 피이크를 이루고 있었다.

2. SMS의 합성 확인

일찍이 Hockett 등²⁶⁾은 PTA 촉매를 사용하여 sorbitol에서 sorbitan을 합성하는 경로를 밝혔고, Nicoud²⁷⁾는 mannitol과 lauric acid를 동 몰 취하고 역시 PTA 촉매하에 mannitan monolaurate를 합성하였다.

또한 최근 sorbitol에서 SMS를 얻는 합성과정²⁸⁾이 상세히 밝혀졌기 때문에, 본 실험에서는 SMS 합성 조건은 생략하고 단지 그 구조만을 FT-IR 분석과 원

Table 1. Elemental analyses for DADA, DDTD and SMS

Type	Molecular formula	C%		H%		N%	
		Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
DADA ^{a)}	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_1$	67.37	67.35	12.28	12.27	14.74	14.68
DDTD ^{b)}	$\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_4$	65.59	65.61	10.61	10.58	13.50	13.46
SMS ^{c)}	$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{O}_6$	67.13	67.10	10.49	10.53	—	—

^{a)} DADA : 2-dodecamido-2'-aminodiethylamine

^{b)} DDTD : 1, 3-di(2-dodecanoyl)-2, 7-dioxy-1, 3, 6, 8-tetraazacyclodecane

^{c)} SMS : sorbitan monostearate

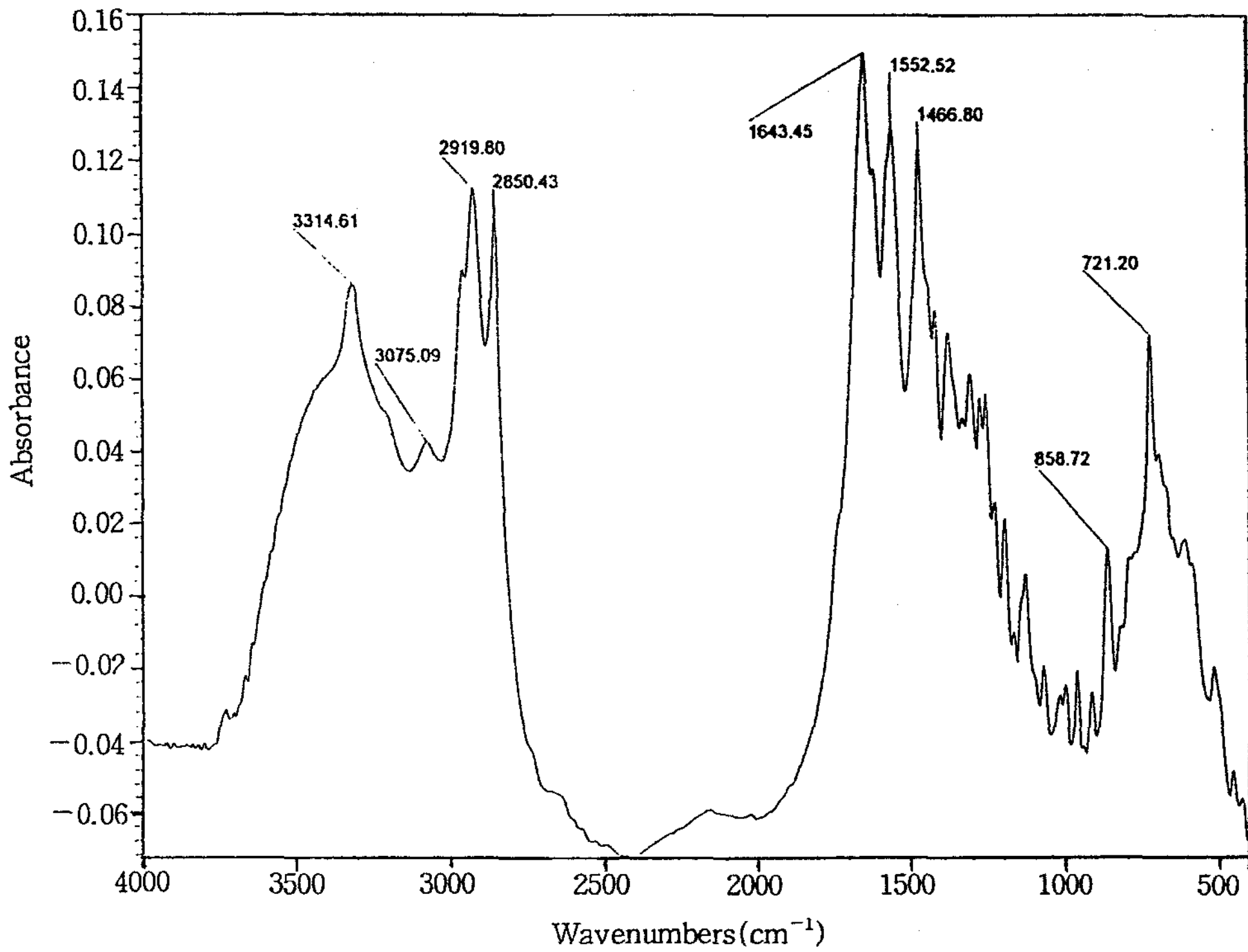


Fig. 1. FT-IR spectrum of DADA.

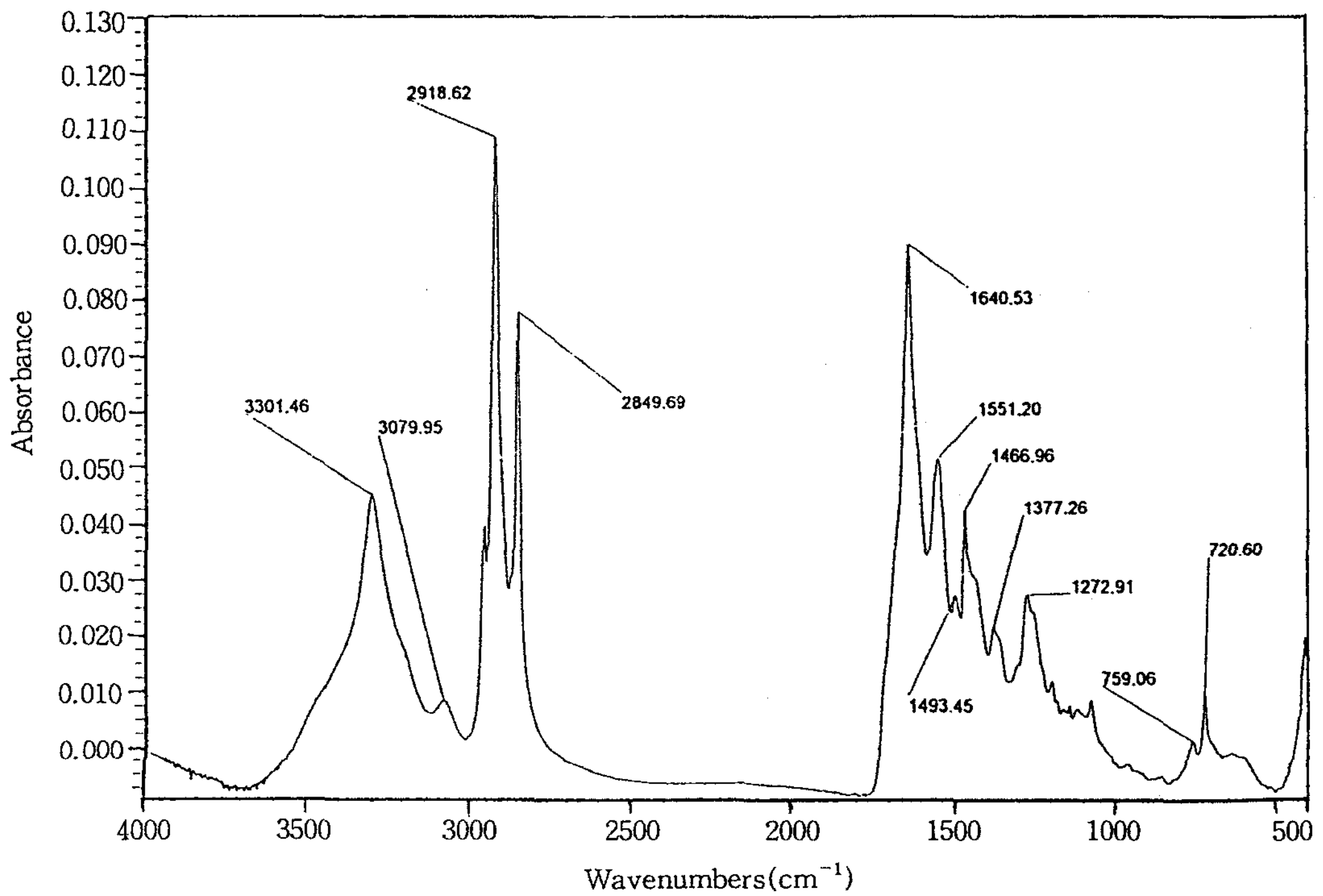


Fig. 2. FT-IR spectrum of DDTD.

소분석으로 확인하였다.

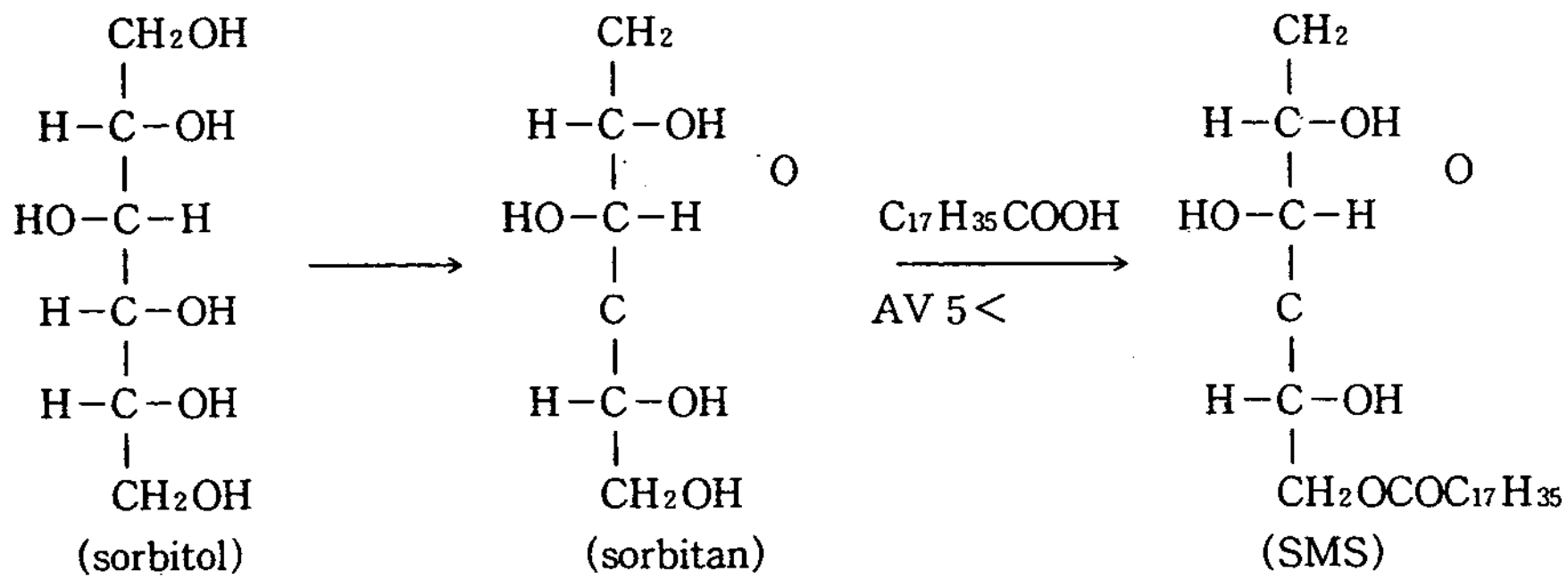
Scheme 2에 SMS의 합성구조식을, 또한 앞의 Table 1에 SMS의 원소분석 결과를 각각 나타냈는데, 원소분석에서 실측치와 계산치가 대체로 잘 일치하는 경향을 보였다.

Fig. 3은 SMS의 FT-IR 스펙트럼인데, 1740cm^{-1} 에 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동 흡수,²⁹⁾ 1180cm^{-1} 에 $\text{C}-\text{O}$ 의 신축진동 흡수²⁹⁾ 등으로 에스테르기가 들어있음을 확인하

였고, 3460cm^{-1} 에 넓은 범위의 $-\text{OH}$ 신축진동 흡수³⁰⁾ 및 1100cm^{-1} 에 sorbitan 구조를 나타내는 흡수피이크³¹⁾ 등으로 SMS의 구조를 확인하였다.

3. 유연제의 유화안정성

앞의 II.5에서 DDTD와 SMS는 유연제 원체로서 사용되었는데, 특히 DDTD는 Ahcovel형의 폴리아민계로서 이 계통은 직물에 까칠까칠한 독특한 촉감과



Scheme 2. Synthesis of SMS.

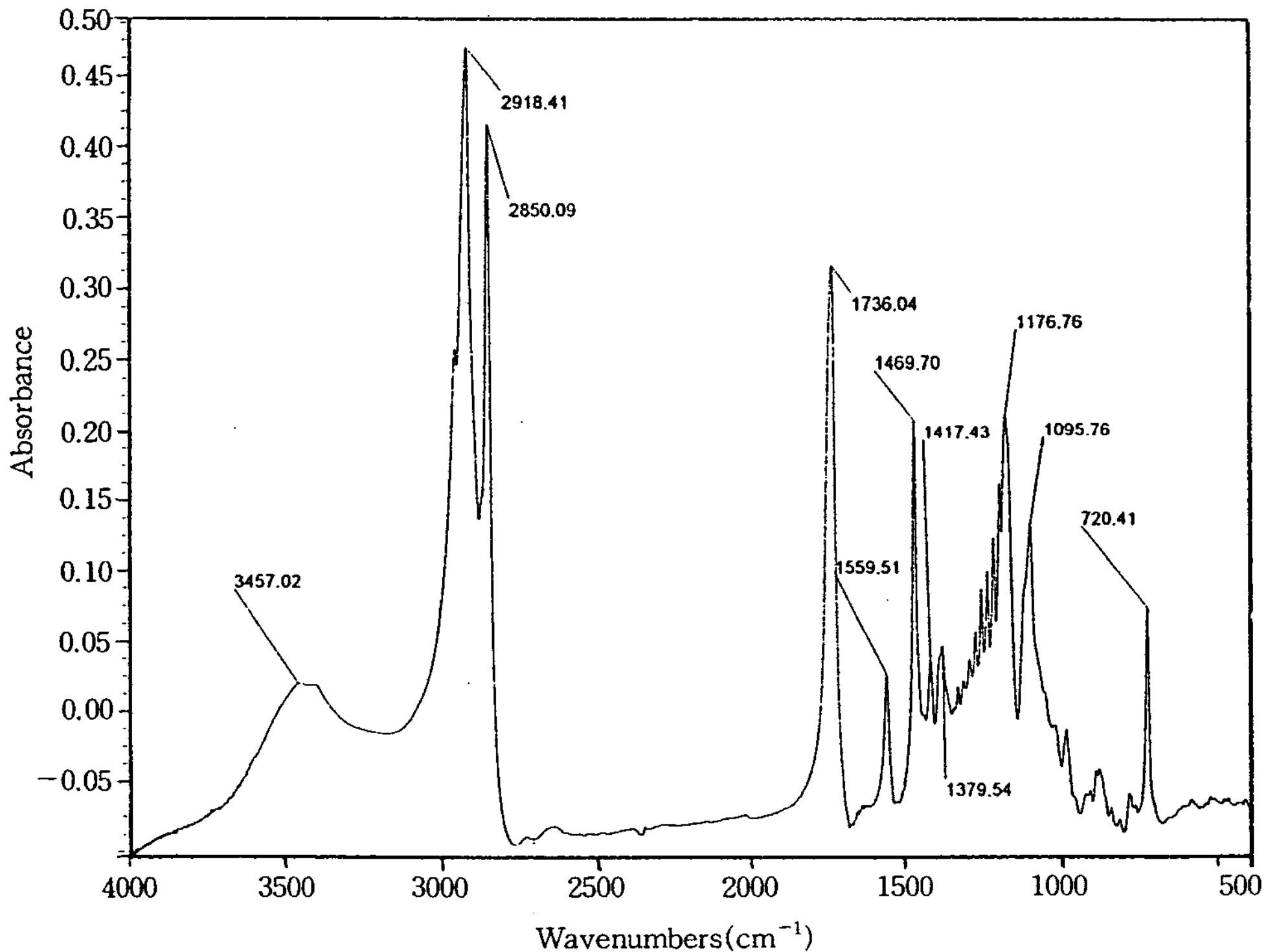


Fig. 3. FT-IR spectrum of SMS.

bulky성 및 내세탁성을 부여하는 것으로 알려져 있다.³²⁾

Griffin식³³⁾에 따른 유연제의 혼합 HLB 값은 10.4로서 O/W형 유화작용의 이상적인 범위에 속하였고, 유연제 5% 수용액으로서 80°C에서 안정여부를 판별하는 수용액 유화안정성 시험결과 오일 부유현상이 나타나지 않은 점으로 미루어 유화제의 사용량이 적정선임을 알 수 있었다.

4. 인열강도 및 방추도 거동

Fig. 4는 유연제 DSA를 면직물에 단독처리할 때의 처리농도에 따른 인열강도 변화량을 플롯한 것이다. 미처리시 면직물의 경사와 위사의 인열강도값이 각각 650g과 790g인데 비해 처리농도의 증가에 따라 인열강도가 증가하였으며, 적정 사용농도는 3wt%선이였다.

Fig. 5는 DSA를 수지병용 처리했을 때의 농도에 따른 인열강도를 나타낸 결과인데, 유연제 사용농도 1 wt% 이하에서는 세탁전의 경사와 위사의 인열강도 값이 세탁 3회 후의 값보다 높았으나 농도 2wt% 이상에서는 반대로 세탁 3회 후의 인열강도 값이 더 높은 양호한 추세를 보였다. 따라서 내구성 유연제임을 알 수 있었고, 대체적으로 유연제와 가공수지와 의 상

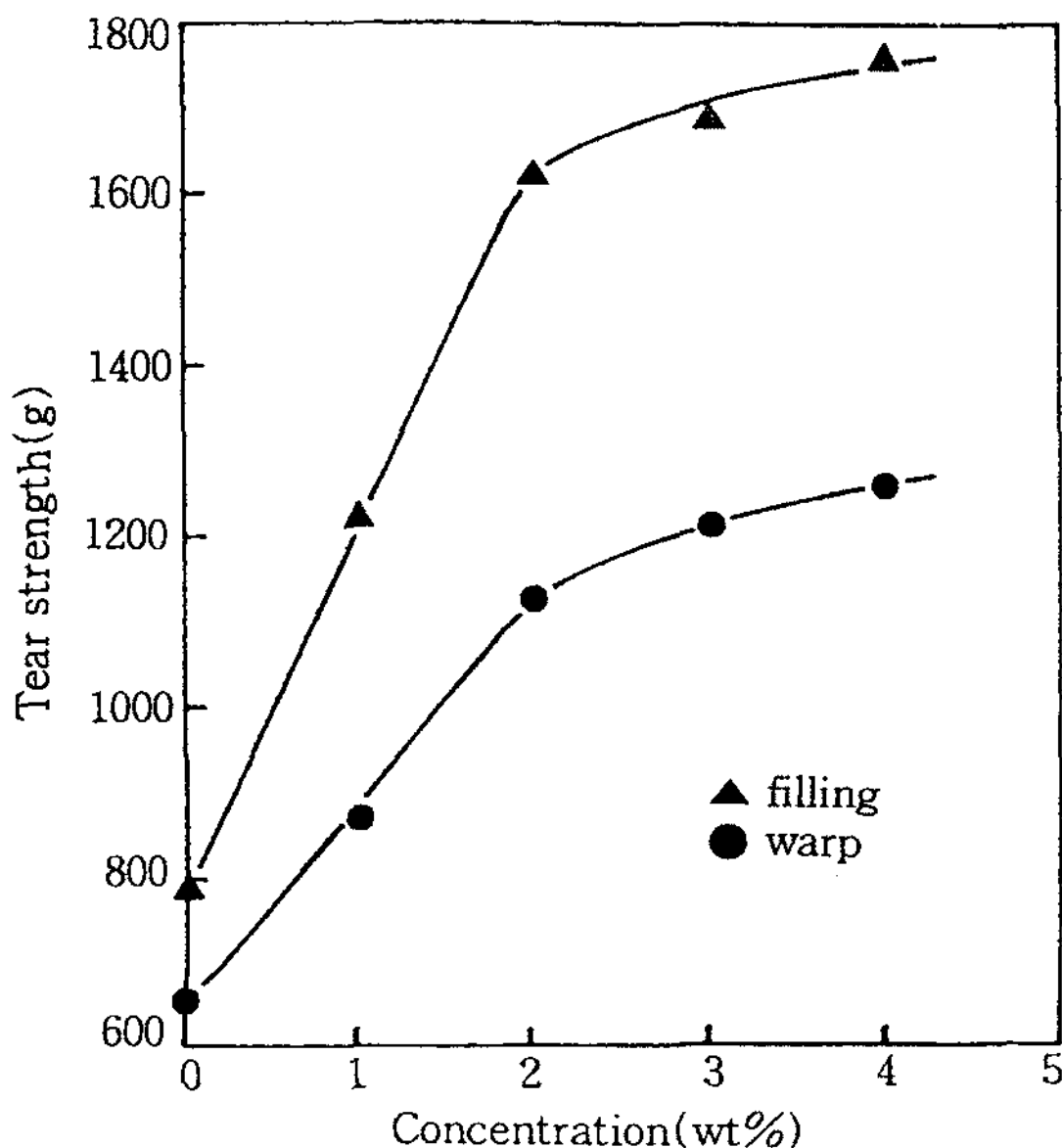


Fig. 4. Relationship between treating concentration and tear strength of DSA in initial treatment.

용성도 무난하였다.

Fig. 6은 수지병용 처리시의 DSA 농도에 따른 방추도 결과를 나타낸 것인데, 가공수지만 처리된 미처리시의 경우 면직물의 경사와 위사의 방추도 값이 각각

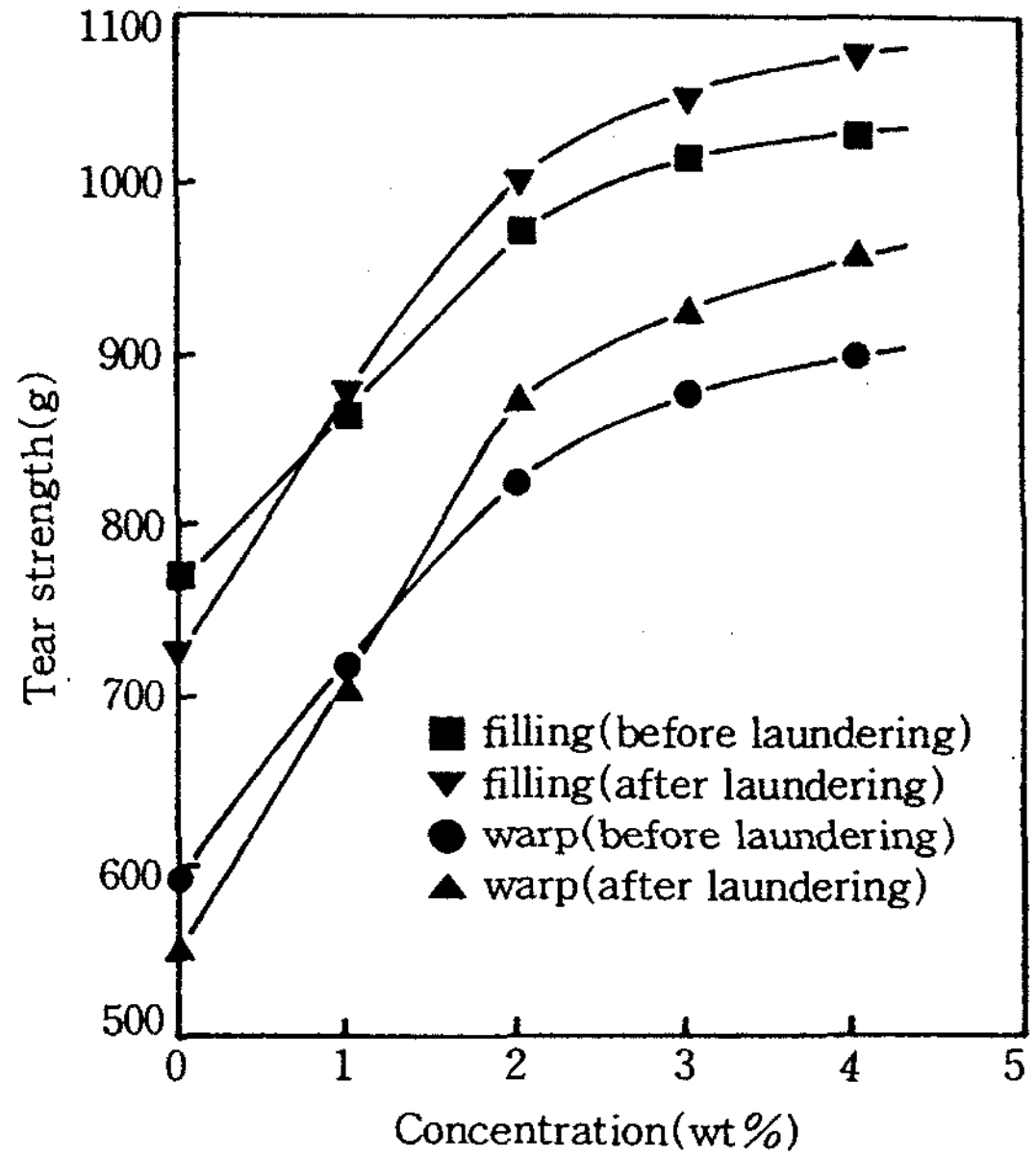


Fig. 5. Relationship between treating concentration and tear strength of DSA in conjunct treatment.

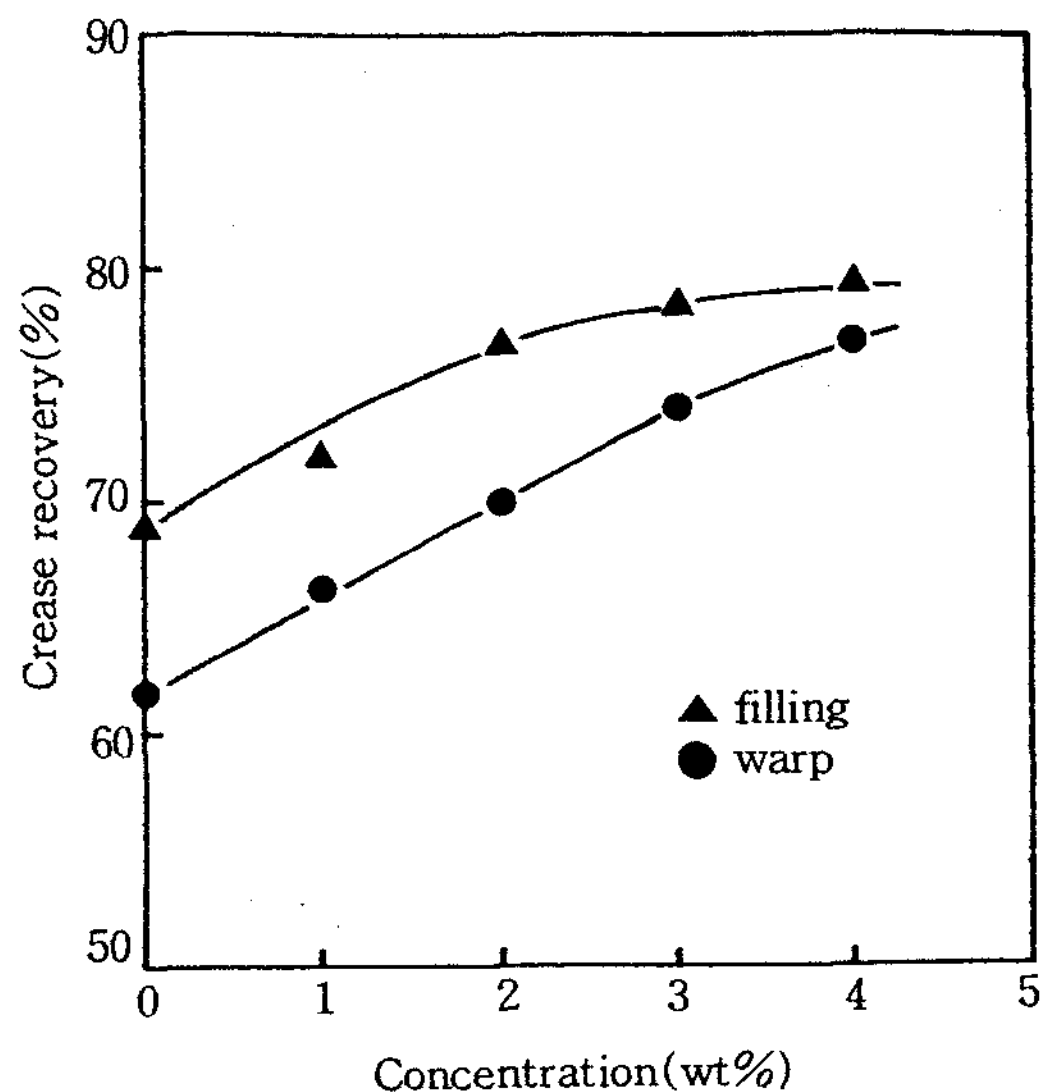


Fig. 6. Relationship between treating concentration and crease recovery of DSA in conjunct treatment.

62%와 69%를 나타내었으나, 농도 증가에 따라 방추도 값이 상승되는 점으로 미루어 상당한 유연효과를 지님을 알 수 있었고, 적정 사용농도는 3wt% 선으로 나타났다.

5. 굴곡마모 강도의 거동

유연제 DSA와 수지병용 처리시의 농도에 따른 굴곡마모강도의 변화를 플롯하여 Fig. 7에 표시하였다. 대체로 DSA의 농도 증가에 따라 굴곡마모 강도가 떨어지지 않고 조금씩 향상되는 결과를 나타내었다.

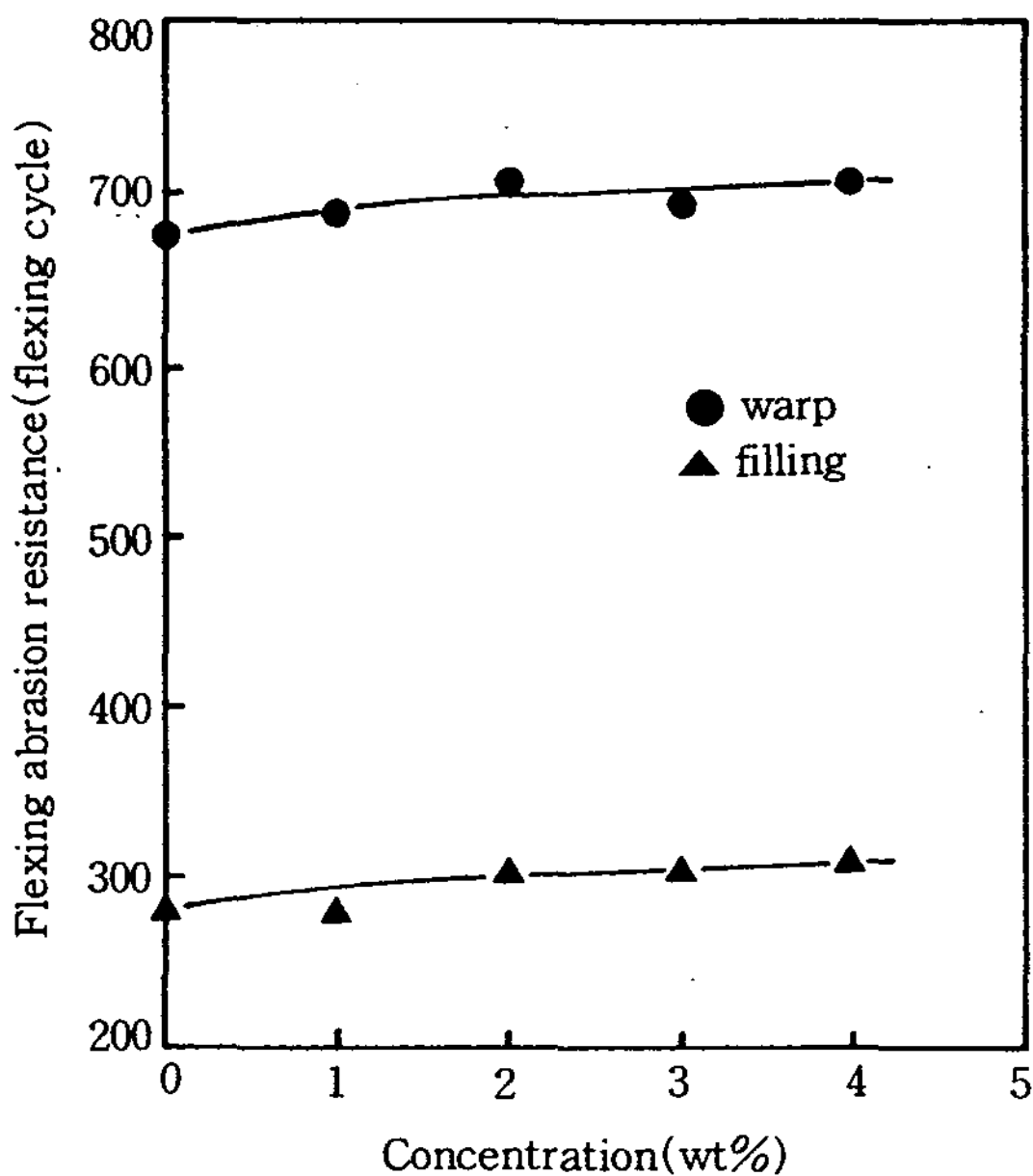


Fig. 7. Relationship between treating concentration and flexing abrasion resistance of DSA in conjunct treatment.

IV. 결 론

합성된 fatty carbamide와 sorbitan monostearate를 유연제 원체로 하고, 여기에 유화제 3종류를 가하여 O/W형 내구성 유연제를 제조한 후, 면직물에 유연처리하고서 유연효과를 검토해 본 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 제조된 유연제 DSA의 혼합 HLB 값은 10.4이었고, 물에 양호한 유화안정성을 나타내었다.
2. DSA와 섬유가공용 수지와는 상용성은 좋은 편

이며, 면직물에 대한 DSA의 적정사용 농도는 3wt% 선이었다.

3. DSA농도 1wt% 이상에서는 세탁전보다 3회 세탁 후 인열강도값이 오히려 증가하였는데, 이는 DSA가 내구성 유연제임을 입증해 주는 것이다.

4. 인열강도, 방추도 및 굴곡마모강도 측정결과 DSA는 양호한 유연성을 지닌 유연제임을 알 수 있었다.

문 헌

1. Sakagami, S. : "Yearbook of Dyeing and Finishing", p. 609, Sen-I Sha, Osaka(1980).
2. McCarthy, J. P. and Drozdowski, R. E. : *Soap Cosmet. Chem. Spec.*, 65(1), 33(1989).
3. Sebastian, S. A. R., Bailey, A. I., Briscoe, B. J. and Tabor, D. : *Text. Res. J.*, 56, 604 (1986).
4. Brueckmann, R. and Simenc, T. : Euro. Patent, 415,279 B1(1994).
5. Berenbold, H. : *Tenside Surfactants Deterg.*, 27 (1), 34(1990).
6. Carrison, F. J. : *Bol. Intextar Inst. Invest. Text. Corp. Inc.*, 93, 71(1988).
7. Milwisky, B. : *Happi Household Pers. Prod. Ind.*, 24(9), 40(1987).
8. Saika, S. : *Sen-I*, 32(8), 313(1980).
9. Hochereuter, R. : U. S. Patent, 3,793,352 (1974).
10. Mooney, W. : *Text. Asia*, 11(12), 62(1980).
11. Carr, E. R. and Damaso, G. R. : *Cana. Patent*, 1,315,915 C(1993).
12. Osburn, Q. W. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 453 (1982).
13. Jeschke, R., Ploog, U., Uphues, G., Waltenberg, P. and Waltenberger P. : U. S. Patent, 5,296,622 A(1994).
14. Czech, A. M., Fried, C. A., Kuo, A. and Sabia, A. J. : Euro. Patent, 577,039 A1(1994).
15. Salvi, A. S. : *Colurage*, 27(19), 27(1980).
16. Brock, M. and Kelkenberg, H. : Euro. Patent, 607,529 A2(1994).

17. Miller, L. M. : *Am. Dyest. Repr.*, 42, 435 (1953).
18. Ikada, E. : *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., 45, 352(1967).
19. Morgan, W. L. and McLead, E. D. : U. S. Patent, 2,304,369(1942).
20. Park, H. S. : *J. Korean Soc. Textile Eng. and Chem.*, 26, 19(1989).
21. Baldwin, A. W. and Roger, M. A. : Brit. Patent, 538,846(1941).
22. Applegath, F. and Franz, R. A. : *J. Org. Chem.*, 26, 3304(1961).
23. Hummel, D. : "Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infrared and Chemical Methods", p. 49, John Wiley & Sons Inc., Sydney(1962).
24. *Ibid.*, p. 98.
25. *Ibid.*, p. 223.
26. Hockett, R. C., Fletcher, H. G., Sheffield, E.

- L., and Goepf. R. M. : *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 927(1946).
27. Nicoud, G. : *J. Rech. Centre Natl. Rech. Sci., Lab. Bellevue(Paris)*, 227(1950).
28. Porter, M. R. : "Handbook of Surfactants", pp. 159~163, Blackie & Son Ltd., New York (1991).
29. Bellamy, L. J. : "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p. 179, John Wiley & Sons Inc., New York(1966).
30. *Ibid.*, p. 96.
31. Hummel, D. : "Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infrared and Chemical Methods", p. 124, John Wiley & Sons Inc., Sydney(1962).
32. Tokiwa, F. : "Surfactant", p. 169, Kao Corporation, Tokyo(1983).
33. Griffin, W. C. : *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1(5), 311(1949).