

## 비수유화법에 의한 미세 O/W에멀전의 특성

이성준·노윤찬\*·강윤석·남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과, \*연세대학교 산업기술연구소 화학공학부  
(1995년 10월 7일 접수, 1996년 1월 11일 채택)

### The Characteristics of a Fine O/W Emulsion by Nonaqueous Emulsification

S. J. Lee, Y. C. Ro\*, and K. D. Nam

Dept. of Ind. Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ., Eng. Res. Inst., Seoul 120-749, Korea

(Received October 7, 1995, Accepted January 11, 1996)

**요약:** 비수유화법을 이용한 미세 O/W에멀전의 제조 기술에 관한 연구로 표면장력, 계면장력, 탁도 및 전이온도를 통하여 비수용매/기름에서의 POE(25)octyldodecyl ether의 거동을 연구하였다. POE(25)octyldodecyl ether는 물 용매에서의 미셀 형성과는 달리 비수용매에서는 용해되었다. 글리세린과 같은 용매에서는 POE(25)octyldodecyl ether의 용해력은 약했으며 표면으로 이동되었다. 표면에서 포화된 후 POE(25)octyldodecyl ether는 석출 현상을 보였다. 최종 에멀전의 평균입자 크기는 230nm 이었으며 한달 동안의 0, 25, 40, 50°C 및 순환시험에 안정하였으나 일반적인 에멀전은 불안정하였다. 따라서 적절한 용매의 조합에 의해 계면활성제의 흡착 효율을 증가시킬 수 있었다.

**Abstract:** A fine oil-in-water (O/W) emulsion using nonaqueous emulsification technique was developed and the behaviors of POE(25)octyldodecyl ether in nonaqueous solvent/oil systems were studied by observing the surface tension, interfacial tension, turbidity and transition temperature. It was found that POE(25)octyldodecyl ether existed soluble in nonaqueous solvent while, in aqueous system, it formed micelles. So, when a solvent, like glycerine in which POE(25)octyldodecyl ether has poor solubility, was added, POE(25)octyldodecyl ether moved to the surface. After saturated at surface, POE(25)octyldodecyl ether began to precipitate. The mean particle size of the final emulsion was 230nm. Also, the emulsion system was stable at 0, 25, 40, 50°C and cycling test for a month, while the conventional emulsion system showed instability. It is concluded that, by pertinent combination of solvents, the adsorption efficiency of surfactant could be improved.

#### 1. 서 론

에멀전은 입자 크기에 따라 매크로(macro), 서브마이크로(submicro), 나노파티클(nanoparticle) 및 마이크로에멀전(microemulsion) 등으로 나눌 수 있으며 이들은 외관이나 광학적 특성들이 서로 다르다. 그중 서브마이크로의 미세에멀전은 의약, 화장품 등 공업적 응용이 증대되고 있으며 또 다중에멀전, 다중

액정 및 리포솜 등 콜로이드 차원의 분자 집합체를 갖는 에멀전도 활발히 연구되고 있다.

200nm 정도의 평균 입자 크기를 갖고 있는 낮은 점성 미세에멀전은 종래 화장품 제조에 있어서 유화 안정성의 문제가 대두되어 왔다. 이러한 미세 에멀전을 제조하는 방법은 D상유화법[1], 전상온도유화법[2, 3], 전상유화법[4], 액정유화법[5] 및 비수유화법[6] 등 계면활성제의 효율을 높이는 방법과 고압

유화기를 이용한 기계적 방법[7]들이 개발되어 왔다. 다양한 유화 방법 중에서 비수유화법을 이용한 O/W 에멀전의 제조는 평균 입자 크기가 230nm의 미세에멀전을 얻을 수 있다.

비수유화법은 D상유화법과는 달리 물이 없는 다가 폴리올만으로 구성된 외상, 즉 연속상에 서서히 오일을 가하여 폴리올/오일(oil in polyol)에멀전을 만든 후 여기에 다시 물을 가해 미세한 O/W에멀전을 만드는 방법으로 폴리올에 의해 계면활성제의 유화효율을 높이는 방법이다. 비수유화 자체는 오래 전부터 연구되어 왔으나 이 비수에멀전 즉 폴리올중오일 에멀전에 다시 물을 가하여 미세한 O/W에멀전을 만드는 방법은 최근들어 활발히 연구되고 있는 분야이다[8]. 특히 물용매를 직접 사용하는 전상유화법, 전상온도유화법 및 D상유화법과는 달리 오일과의 계면장력이 낮은 폴리올을 이용함으로써 오일의 종류나 극성에 큰 영향을 받지 않고 넓은 영역에서 보다 적은 에너지로 미세에멀전을 만들 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한 Griffin이 경험적으로 확립한 HLB값[9]에 의한 HLB시스템에 거의 영향을 받지 않으며[10] 일반 직접 유화시보다 적은량의 계면활성제로 유화력을 극대화시킬 수 있으며, 극성이 높은 에스테르 오일 및 식물성 오일도 다량 유화할 수 있는 장점을 가지고 있다. 특히 일반 유화법으로 유화가 어려운 불소, 실리콘계 물질도 쉽게 유화가 가능하다.

이러한 비수유화법에 대한 연구로는 이온성 또는 비이온성계면활성제의 종류에 따른 유화력 효과[11, 12], 비수에멀전의 계면활성제에 따른 유변학적 특성[13], 비수유화의 계면 특성[14], 글리콜이 계면 특성에 미치는 효과[15], 수용성 계면활성제의 비수용매에서의 표면과 계면 특성[16, 17] 및 폴리에틸렌 글리콜이 계면특성에 미치는 효과[18]에 대한 연구가 이루어진 바 있다. 그러나 이들 연구는 단일 비수용매에 대한 연구가 대부분으로 다양한 비수용매를 혼합했을 경우의 계면활성제 거동에 대해서는 연구가 아직 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 비수유화법에 의해 미세한 O/W에멀전을 제조하고 그에 대한 유화 안정성 평가를 하였으며, 다른 유화법보다 쉽게 미세에멀전을 만들 수 있는 비수유화법의 특성을 검토하고자 각 비수용매는 물론, 그들을 혼합했을 때의 계면활성제의 표면장력, 계면장력 및 용해상태등을 측정하였다. 또한 최종 O/W에멀전 및 제 1단계에서 생성되는 비수에멀전 자

체의 구조 및 특성을 비교 검토하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 비수에멀전 및 O/W에멀전의 제조

최종 에멀전의 제조는 두단계로 나누어지며 그 첫 단계로서 오일상인 유동파라핀(Drakeol-7, Penreco)과 프로필렌글리콜(유공), 글리세린(LG화학) 및 PEG-400(삼양화학)으로 구성된 비수용매에 유화제인 PEO(25)octyldodecyl ether(Emalex OD25JJ)를 첨가한 비수용매상을 각각 75℃ 까지 가열하여 용해시킨 후 유화기(Tokushy kika, Model-M)를 이용해 3000rpm으로 교반하면서 비수용매상에 오일을 서서히 첨가하여 4분간 유화한 후 25℃까지 냉각하여 비수에멀전을 제조하였다. 제2단계로서 첫단계에서 제조된 실온의 비수에멀전을 유화기를 이용해 3000rpm으로 교반하면서 물을 서서히 첨가하여 최종 유화물을 제조하였다.

### 2.2. O/W에멀전의 안정성 평가

온도에 따른 에멀전의 안정성을 평가하기 위해 0, 25, 40 및 50℃에서 시간에 따른 O/W에멀전의 평균 유화입자크기 변화를 입도분석기(Submicron Particlesizer, Nicomp, Model-370)를 이용하여 측정하였으며, 광안정도 측정을 위하여 자연광 및 suntest (Heraeus, Xenon lamp, 765w/cm<sup>2</sup>)를 이용하여 인공광에 노출시킨 후 평균 유화입자크기 변화를 측정하였다. 또한 에멀전의 극한의 영향을 시험하기 위하여 응고-용융 순환시험을 -10~45℃ 온도범위에서 5회 시험후 평균 유화입자 크기 변화를 측정하였다.

### 2.3. 표면장력 및 계면장력 측정

비수용매인 프로필렌글리콜, 글리세린, PEG-400 및 그 혼합물과 물에 대하여 PEO(25)octyldodecyl ether를 10<sup>-5</sup>~10<sup>-2</sup>mol/l까지의 농도 범위내에서 표면 장력과 계면장력을 Surface Tensiometer(Krüss, Model-K12)를 이용하여 측정하였다. 이때 사용한 표면 장력 측정법은 Du Noüy 고리화법[19]으로 고리는 백금과 이리듐의 합금 고리를 사용했고 25℃에서 측정하였다. Krüss사의 K12 tensiometer는 오차 범위 및 보정인자에 대해 자동제어가 가능하여 별도의 보정은 하지 않았다. 고리는 증류수로 잘 씻어서 알콜 버너로 태우고 다시 증류수로 씻은 후 건조시켜

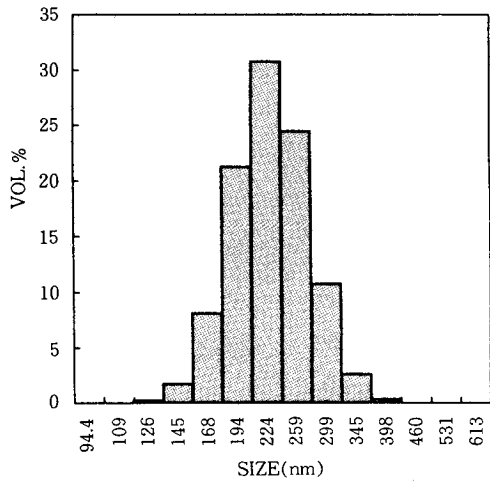


Fig. 1. Particle size distribution of O/W emulsion.

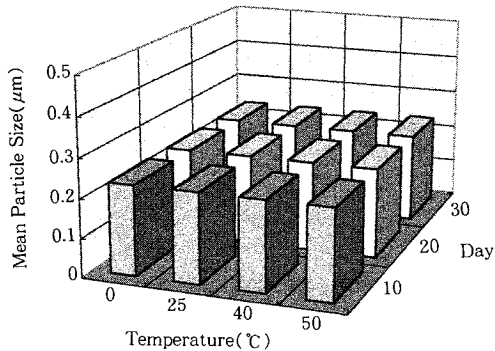


Fig. 2. Mean particle size change of O/W emulsion at 0, 25, 40 and 50 °C.

사용하였다. 또한 계면장력 측정은 유동 파라핀에 대한 계면장력으로 고리를 미는 방식을 채택하였다. 즉 오일상을 먼저 영점 조정 한 후 이를 제거하고 고리를 세척한 다음 다시 물 또는 폴리올상을 넣고 고리를 침적시킨 후 오일상을 살며시 가해 계면을 형성시킨 후 고리를 미는 방식으로 하였으며 역시 보정인자 및 오차범위가 자동제어 되어 별도의 보정은 하지 않았다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. O/W에멀전 입자의 크기 및 분포

최종에멀전의 입도 분포는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 Gaussian분포를 하고 있으며 평균 유화입자 크

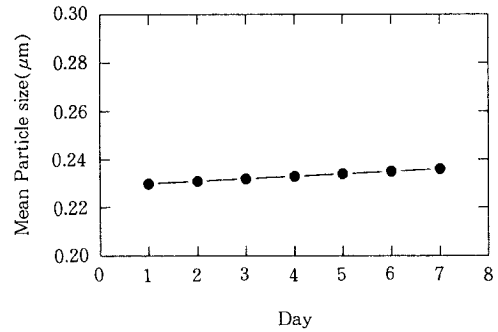


Fig. 3. Mean particle size change of O/W emulsion at day light.

기는 230nm로 직접유화법, 전상유화법 등에서 얻을 수 있는 수십 µm 크기의 에멀전 보다 입자크기가 작은 나노파티클 입자를 얻었다. 이것은 오일과의 계면장력이 작은 폴리올을 이용함으로써 유화 에너지를 감소 시킬 수 있고 계면활성제의 회합성을 증가시켜 오일의 종류나 극성에 큰 영향을 받지 않고 넓은 영역에서 미세한 에멀전을 만들 수 있기 때문으로 생각된다. 또한 이러한 비수유화법에 의한 제조된 미세 에멀전은 계에 있어서 HLB의 영향을 거의 받지 않으며, 일반적으로 소수기, 친수기가 모두 큰 계면활성제를 사용하면 가용화량이 많아지기 때문에 미세 에멀전의 제조에 적당한 것으로 생각된다.

#### 3. 2. O/W에멀전의 안정성

에멀전의 안정성 시험의 목적은 일반적인 저장조건에서 에멀전의 저장수명을 예측하기 위함으로 에멀전은 열역학적으로 불안정하여 온도 변화는 액상에서의 점도변화, 수상사이에서 분자의 용해도 분할, 많은 물질의 용융과 응고등에서 에멀전에 영향을 준다. 따라서 온도변화는 에멀전 안정성의 관찰에 중요한 인자이다. 많은 시각적인 방법을 제외하고 입자크기 변화의 측정은 에멀전의 노화에서 불안정성을 설명하는 가장 적당한 방법이다. Fig. 2는 0, 25, 40°C 및 50°C에서의 시간에 따른 최종 에멀전의 온도안정성 실험 결과로 평균 유화입자 크기 변화가 거의 없어 안정함을 알 수 있었다.

자연광 및 인공광에 의한 광안정성 시험도 Fig. 3, 4에서와 같이 평균 유화입자의 크기 변화가 없이 안정함을 볼 수 있었다. 또한 에멀전의 극한의 영향을 시험한 응고-용융 순환시험도 Fig. 5와 같이 안정함

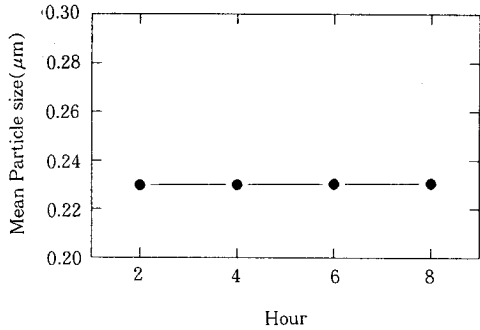


Fig. 4. Mean particle size change of O/W emulsion at artificial light.

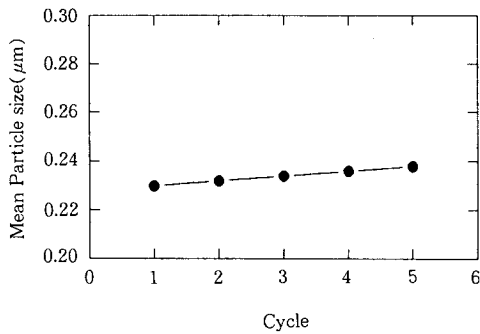


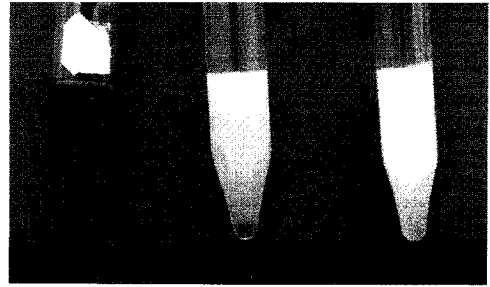
Fig. 5. Mean particle size change of O/W emulsion at freeze and thaw cycling test.

을 볼 수 있었다. 반면 같은 조성으로 물에 오일을 가하는 일반적인 직접유화법으로 유화 할 경우 제조 직후 분리되어 비수유화법을 이용한 결과와 큰 대조를 보였다.

Fig. 6은 조성이 다른 마이크로에멀전 I, II와 비수에멀전을 실온에서 3일간 자연 방치 후 그 결과를 비교하여 나타낸 것으로 마이크로에멀전의 경우는 외상이 물로 구성되어 있기 때문에 증발에 의한 전상이 일어나 현탁이 발생하였으나 비수에멀전은 외상이 폴리올로 이루어져 외상 증발에 따른 상변화가 없기 때문에 실온 방치시 안정성이 우수함을 알 수 있었다. 따라서 이러한 특징을 이용한다면 공업적으로 이용 가치가 클 것으로 생각된다.

### 3.3. 비수에멀전의 구조

유화물의 기본 성분은 오일, 물, 계면활성제로 되어있지만 비수유화는 물대신에 폴리올을 이용하여 미세에멀전을 형성시킨다. 즉 폴리올을 함유한 계면활



Microemulsion( I ) Microemulsion(II) Nonaqueous emulsion

Fig. 6. Photograph of microemulsion and nonaqueous emulsion at 25°C.

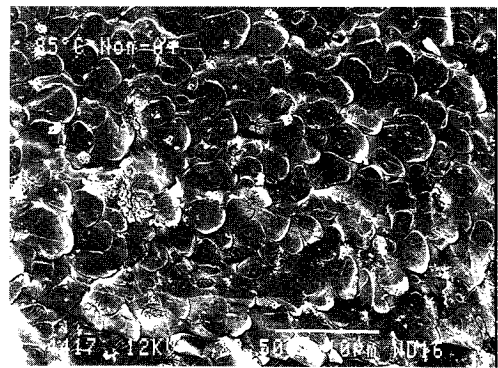


Fig. 7. SEM of microemulsion and nonaqueous emulsion.

성제 등방성 용액으로부터 출발하여 오일상을 계면활성제액에 분산시키는 것에 의해 O/D 겔에멀전을 형성시킨다. 등방성 계면활성제 용액 영역을 넘어 오일이 첨가되면 계는 백탁이 되며 백탁 영역은 D상+오일상(D+Oil)에서 생성되나 오일의 조성비가 일정비(약70%)를 초월하면 계는 투명한 겔상이 된다. Fig. 7은 비수에멀전의 구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Micrograph, Jeol, Model JSM-840A)로 분석하여 비교한 결과로 비수에멀전은 비수용매인 폴리올과 계면활성제로 이루어진 D상에 오일이 고르게 분포, 유화되어 있는 것으로 보인다. 따라서 비수에멀전은 폴리올에 계면활성제가 용해되어 있는 D상에 오일이 유화되어 있는 겔상의 O/D 에멀전인 것으로 생각된다.

Fig. 8은 PEO(25)octyldodecyl ether와 제1단계에서 형성된 비수에멀전을 시차열량계(Differential Scanning Calorimeter, CSC, Model-4211)를 이용하

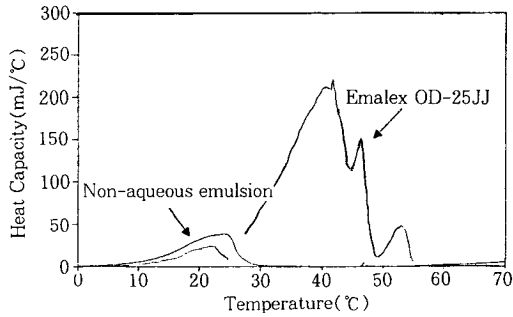


Fig. 8. DSC curve of nonaqueous emulsion and POE (25)octyldodecyl ether.

Table 1. Surface Tensions and Interfacial Tensions to Liquid Paraffin of Solvents at 25°C

Solvent	Surface tension (dyne/cm)	Interfacial tension (dyne/cm)
Water	72.1	55.2
P.G.	36.4	11.0
Glycerine	56.2	30.2
PEG-400	45.2	10.6
Polyol mix.*	39.1	12.2

\*Polyol mix. : P.G. 62.6%, Glycerine 18.7%, PEG-400 18.7%

여 상전이 변화 온도를 측정된 결과를 나타낸 것으로 계면활성제 자체는 42°C에서 상전이 변화 피크가 나타났다. 이는 PEO(25)octyldodecyl ether의 경우 42°C에서 고상에서 액상으로 상전이가 일어나므로 이때 흡열시 나타나는 피크로 생각된다. 비수에멀전의 경우는 계면활성제와는 달리 25°C 부근의 낮은 온도에서 상전이 변화 피크를 보여주고 있다. 이는 비수용매 혼합물인 각 폴리올의 화학적 특성에 따라 계면활성제의 용해도차가 있으므로 25°C의 낮은 온도에서 상전이 변화가 일어남을 알 수 있다.

### 3. 4. 비수용매에서의 계면활성제의 거동

Table 1은 물과 각 폴리올 및 폴리올 혼합용매에서의 표면장력과 계면장력을 측정된 결과로 폴리올 및 폴리올 혼합용매의 표면장력 및 계면장력은 물보다 상당히 낮게 나타났다. 이는 유화시 용매로 폴리올을 사용하면 적은 에너지로 쉽게 유화가 가능하다는 것을 보여주는 것이다.

Fig. 9는 수용액에서의 계면활성제인 PEO(25)

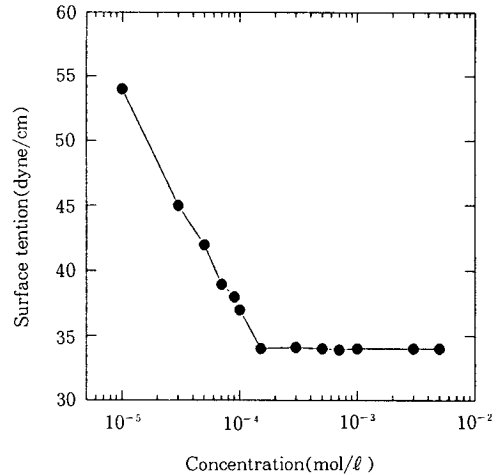


Fig. 9. Surface activity of POE(25)octyldodecyl ether in aqueous solvent at 25°C.

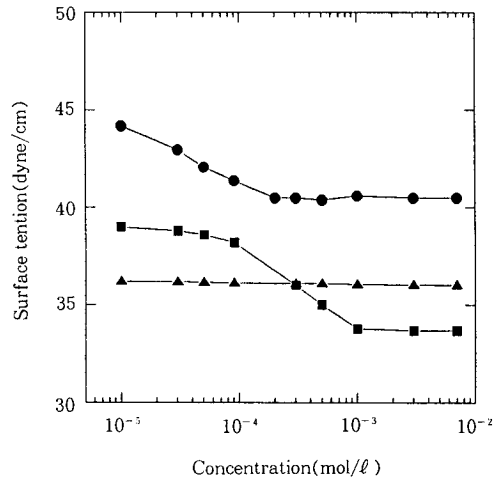


Fig. 10. Surface activity of POE(25)octyldodecyl ether in non-aqueous solvent at 25°C. ● : PEG-400, ■ : Polyol mix.(P.G. 62.6%, Glycerine 18.7%, PEG-400 18.7%), ▲ : P.G.

octyldodecyl ether의 표면장력저하능을 표면장력 측정을 통하여 알아 본 것으로  $10^{-3}$ mol/l 부근에서 cmc를 형성하였고 그때의 표면장력은 34dyne/cm 이었다. Fig. 10은 비수용매에서의 계면활성제인 PEO(25) octyldodecyl ether의 표면장력저하능으로 플로 펠렌글리콜에서는 계면활성제 증가에 따라 표면장력 변화가 거의 없어 표면장력저하능이 없는 것으로 나타났다으나 PEG-400과 폴리올 혼합 용매에서는 각각

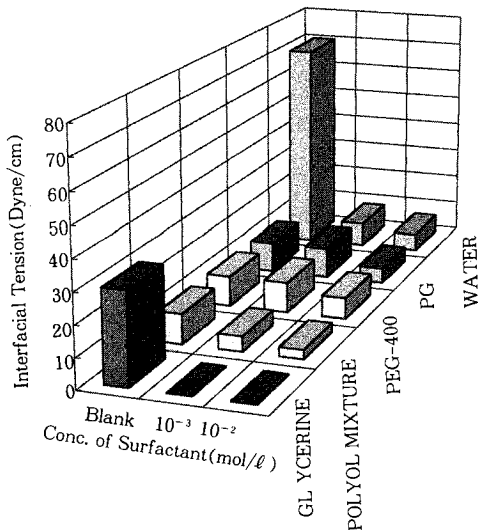


Fig. 11. Interfacial activity of POE(25)octyldodecyl ether in aqueous solvent and non-aqueous solvents at 25°C.

표면장력의 저하능이 일어났으며 계면활성제가 일정 농도 이상이 되면 더 이상의 표면장력저하능이 없는 것으로 나타나 물용매에서와 같이 계면활성제가 용매 표면에 포화 흡착되었음을 알 수 있다.

Table 2. Turbidity of POE(25)Octyldodecyl Ether in Aqueous Solution and Nonaqueous Solution at 25°C

Solvent	Turbidity(Haze %)
D.I. Water	0
10 <sup>-2</sup> mol/l D.I. water soln.	0
10 <sup>-2</sup> mol/l P.G. soln.	0
10 <sup>-2</sup> mol/l Polyol mix. soln.	18.4
10 <sup>-2</sup> mol/l PEG-400 soln.	91.4

\*Polyol mix. : P.G. 62.6%, Glycerine 18.7%, PEG-400 18.7%

Fig. 11은 계면활성제의 농도 변화에 따른 물, 폴리에올 및 폴리에올 혼합등의 용매와 오일과의 계면장력 변화를 측정된 것으로 물의 경우는 계면활성제가 첨가됨으로서 계면장력 변화가 큰 폭으로 나타났으나 폴리에올과 폴리에올 혼합용매에서는 계면활성제 첨가 전, 후의 계면장력 변화가 크지 않았다. 그러나 폴리에올 혼합용매에서 계면장력이 가장 낮았으며 그때의 계면활성제 농도는 10<sup>-2</sup>mol/l 이었다.

Table 2는 물 및 폴리에올, 폴리에올 혼합 용매에서의 계면활성제의 용해 상태를 비색계(Colorimeter, 電色社, Model NDH-300A)를 사용하여 탁도를 측정한

Solvent	Water	PG	Palyol Mix.
Surface activity	 10 <sup>-2</sup> mol/l	 10 <sup>-2</sup> mol/l	 10 <sup>-2</sup> mol/l
Schematic diagram of Surfactant in a dissolved state (20°C)	 Clear	 Clear	 Haze
Viscosity of emulsion(※)	Separation	3,400cps	8,400cps

Fig. 12. Behaviors of POE(25)octyldodecyl ether in aqueous solvent and non-aqueous solvents(●— : Surfactant monomer of liquid state hydrophobic chain, ●~ : Surfactant monomer of crystal state hydrophobic chain).

것으로 물 자체 및 수용액에서는 투명하게 용해되어 있었고 프로필렌글리콜 역시 투명하게 용해 되었으나 PEG-400과 폴리에올 혼합용매에서는 탁도를 보여주고 있다.

이상의 결과를 종합하여 Fig. 12와 같이 각 용매에서 계면활성제의 거동을 도식화 할 수 있다. 즉 물의 용매에서는 계면활성제가 표면흡착에 의하여 표면장력저하능을 나타내었고 과량의 계면활성제는 미셀을 형성하여 용해된 상태로 존재한다[20]. 비수용매인 프로필렌글리콜에서는 투명한 상태로 단분자 혹은 이분자 상태로 용해되어[21] 계면활성제의 표면흡착은 일어나지 않고 따라서 표면장력저하능은 나타나지 않게 되는 것으로 생각된다. 반면 폴리에올 혼합용매에서는 표면활성 능력도 보여주고 약간의 탁도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 계면활성제의 용해력이 떨어지는 글리세린과 PEG-400이 혼합되어 계면활성제가 용매로부터 석출된 결과로 해석할 수 있으며 따라서 폴리에올 혼합 용액에서는 단분자 혹은 이분자의 용해 상태 및 석출 효과에 의한 흡착 상태가 공존하는 것으로 해석할 수 있다. 이러한 현상이 유화시 계면활성제를 계면에 효율적으로 흡착시킬 수 있는 추진력(driving force)으로 작용하여 적은 계면활성제만으로도 미세에멀전을 형성하는 중요한 요소가 됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

비수유화법에 의해 미세한 O/W에멀전을 제조하고 그에 대한 안정성 평가를 하였다. 또한 비수에멀전의 구조 및 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 비수용매인 폴리에올의 계면장력은 물보다 훨씬 낮기 때문에 비수유화법을 이용한 유화는 물용매를 이용한 유화법 보다 적은 에너지로 쉽게 유화가 가능함을 알 수 있었다.

2. 비수용매에서 계면활성제는 물용매에서의 미셀형성과는 달리 폴리에올의 종류에 따라 용해와 석출 현상이 나타났고 그중 프로필렌글리콜 용매에서는 친수성 계면활성제가 쉽게 용해되었으나 표면장력 및 계면장력의 저하능이 크지 아니 하였다. 반면 글리세린, PEG-400 및 이들과 프로필렌글리콜의 혼합 용매에서는 친수성계면활성제가 석출현상을 보였고 프

로필렌글리콜용매보다 높은 표면장력 및 계면장력 저하능을 나타냈다.

3. 비수유화에서는 폴리에올용매에 의한 계면활성제의 용해와 석출현상이 미셀 형성에 영향을 주었고 용해력이 뛰어난 용매에 용해력이 약한 용매를 가하면 표면장력 및 계면장력저하에 상승효과를 보였다.

4. 비수에멀전은 연속상이 폴리에올로서 증발에 따른 전상이 없어 외상이 물인 O/W에 멀전보다 안정성이 우수해 공업적 응용에 기대성이 크다.

#### 참고 문헌

1. 平井義 和, 鷺谷廣道, *Fragrance Journal*, **4**, 34 (1993).
2. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258(1969).
3. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647(1967).
4. H. Sagatini, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 738 (1981).
5. 鈴木敏幸, *Fragrance Journal*, **4**, 23(1993).
6. 鈴木喬, 特許公告 昭和57-29213(1982).
7. 植田光一, *Fragrance Journal*, **4**, 57(1993).
8. 鈴木喬, *Fragrance Journal*, **7**, 25(1993).
9. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **5**, 249 (1954).
10. R. V. Peterson and Ph. D., R. D. Hamill, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **19**, 627(1968).
11. J. D. McMahon and R. D. Hamill, *J. Pharm. Sci.*, **52**, 12(1963).
12. R. V. Peterson and J. D. McMahon, *J. Pharm. Sci.*, **53**, 6(1964).
13. R. V. Peterson and R. D. Hamill, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 11(1966).
14. R. V. Peterson and R. D. Hamill, *J. Pharm. Sci.*, **54**, 4(1965).
15. G. O. Curme and F. Johnston, "Glycols" Reihold Publishing Co., New York(1952).
16. M. J. Schick and F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1062(1957).
17. B. J. McNicoll and H. P. Schreiber, "Solution Chemistry of Surfactants" Wiley, New York, 1,

- 367(1979).
18. S. Magdassi and S. G. Frank, *J. Dispersion Science and Tech.*, **7**, 3(1986).
19. Du No y, "Surface Equilibris of Colloids", J. J. Little and Ives Co., New York(1926).
20. D. Myers, "Surface Interface and Colloids" VCH Publishers Inc., 305(1991).
21. 南基大, 界面活性劑(1), 修書院, 91(1991).