

술평화된 호박산 알킬에스테르류의 계면성

김명수 · 정환경* · 윤인영 · 남기대

충북대학교 화공학부 공업화학전공

*삼성전자 천안반도체 AMLCD

(2001년 2월 21일 접수 ; 2001년 4월 9일 채택)

Surface-Active Properties of Sodium *bis*-Alkyl Sulfonatosuccinate

Myeong-Soo Kim · Hwan-Kyeong Jeong* · In-Young Yoon · Ki-Dae Nam

School of Chem. Eng. Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 361-763, Korea

**AMLCD Division Semiconductor Samsung Electronics, Chunan 330-300, Korea*

(Received February 21, 2001 ; Accepted April 9, 2001)

Abstract : Recently, there has been considerably interested in the development to new functional gemini type anionic surfactant, sodium *bis-n*-alkyl sulfonatosuccinate, had been synthesized through the addition reaction of sodium bisulfite to *bis-n*-alkyl maleate, in which water was azeotropically distilled by adding benzene to the reaction system, gave a good yield. All the surface activities including krafft point, surface tension, emulsion power and foaming were measured and *cmc* was evaluated in dilute solution. This results showed a lower ability in 27~30dyne/cm than single-chain surfactant with 32~35dyne/cm to surface tension. Also its *cmc* value much smaller in $(6.5\sim 10)\times 10^{-4}mol/l$ than single-chain surfactant with $(40\sim 45)\times 10^{-4}mol/l$ concentration. In foaming ability and foam stability of gemini surfactant had especially a good ability in approximately 100~150ml, and in emulsing power they exhibited a good emulsing phase and stability, and Krafft points were 0~10°C.

Keywords : sodium *bis-n*-alkyl sulfonatosuccinate, gemini anionic surfactant.

1. 서 론

계면활성제는 한 분자 내에 친수성부분과 소수성부분이 함께 공존하는 화합물로 양친매성 구조를 갖거나 혹은 극성이나 상호친매성이 서로 다른 2종 이상의 작용기를 가진 물질들을 일컫는다[1]. 그 동안 많은 구조적 형태와 특성들이 연구되고 응용되어 중

래의 일반적인 계면활성제의 형태를 벗어나 새로운 구조 및 물리화학적 특성을 가지는 계면활성제들, 예를 들면 silicone형, perfluoro, bolaform, labile 및 제미니형 계면활성제 등이 연구되기 시작하였다[2].

이들 중 구조 및 특성에 있어서 가장 흥미를 끄는 것은 제미니형 계면활성제이다. 제미니형 계면활성제는 한 분자 내에 연속적

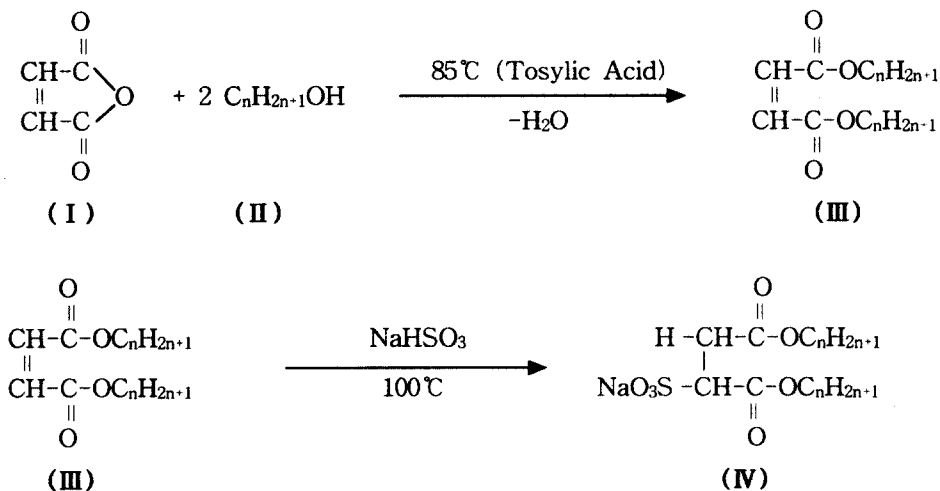
으로 이어지는 두 개의 긴 탄화수소의 사슬과 하나의 중간자(연결부)를 갖는 양친매체로써 이들은 기존의 계면활성제 형태와 전혀 다르고 특이한 성질을 갖는다고 Rosen의 연구[3]에 보고되어 있다. 이러한 제미니형태의 계면활성제는 분자내의 소수부들 사이의 사슬과 사슬회합이 연결부의 사용으로 금지되고, 또한 일반적인 미셀구조적으로 자기회합을 피하는 것으로 생각된다. 이러한 양쪽모양이 동일한 비스형태의 계면활성제는 facial, unique 및 bistype 등의 amphiphile들로 1991년에 이를 제미니계면활성제(gemini surfactant)로 명명하였다[4]. 두 개의 알킬사슬과 두 개의 에틸렌옥사이드가 부가된 화합물을 Linfield[5]가 합성하였고, Kahne[6]는 글리코실을 붙인 담집산을 붙인 "마주보는 양친매체"를 제조한 것이 시초였다. 그 이후 두 개의 친수부가 sulfate, sulfonate 및 phosphate로 되고 양쪽에 똑같은 수의 탄화수소로 된 소수부가 이중 및 삼중으로 된 제미니형 계면활성제들이 연구되었다[7-15]. 그리고 Stein[16]는 독특한 형태를 가지는 양친매체를 합성하였다. 제미니형 계면활성제는 종래의 계면활성제와 비교하여 매우 낮은 *cmc*, 보다 우수한 표면장력 저하능, 기포력, 유화력, 물에 대한 좋은 용해도, 낮은

krafft point 그리고 분자가 크면서도 크기가 작은 미셀을 형성하는 특성등을 갖고 있어 차세대 계면활성제라고 일컬어진다[16-18].

요즈음에 이르러서는 수질환경공해문제가 매우 심각한 사회문제로 대두되면서 생분해성이 좋으면서 계면활성능이 우수한 천연계 계면활성제에 관심이 집중되고 있으며 따라서 천연유지를 원료로 한 새로운 유형의 계면활성제와 이의 유도체 개발 및 공업적 응용이 기대된다. 이에 본 연구에서는 천연유지를 원료로 한 제미니형 음이온성 계면활성제를 계통적으로 합성하고 이들의 순수한 화합물에 대한 계면성을 비교 검토하고자 한다.

2. 실험

소수성부인 탄화수소의 탄소수가 8~14범위인 *n*-alkanol과 maleic anhydride와의 에스테르화의 탈수반응으로 *bis-n*-alkyl maleate을 얻었고, 이에 NaHSO₃의 부가반응으로 sodium *bis*-alkyl sulfonatosuccinate의 제미니형 음이온성 계면활성제를 계통적으로 합성하였으며, 이에 대한 합성과정을 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Production of sodium *bis*-alkyl sulfonatosuccinate (IV), maleate anhydride(I), *n*-alkanol(II), and *bis-n*-alkyl maleate(III).

2.1. bis-alkyl maleate 합성

고급지방 알코올류와 무수산을 에스테르 및 탈수반응을 시켰다. 즉 염화칼슘관을 부착한 환류냉각기, Hirschberg 교반기, 온도계, Dean and Stark 공비증류장치 등을 부착한 500ml 용량의 4구 둥근바닥플라스크에 maleic anhydride[Tokyo Shinyo제] 29.01g (0.25mol)을 벤젠 150ml에 용해시켜 산촉매인 *p*-toluene sulfonic acid 2~3g을 반응기에 넣은 후 첨가관에 *n*-octyl alcohol 65.11g (0.5mol), *n*-decyl alcohol 79.13g (0.5mol), *n*-dodecyl alcohol 93.17g(0.5mol) 및 tetradecyl alcohol 117.06g(0.5mol)을 각각 넣고 교반 가열하면서 30분에 걸쳐 서서히 가하여 전량 용해됨을 확인한 후 85℃에서 5시간 동안 환류반응 시켰다.

이때 생성되는 물을 공비점 혼합물로 신속하게 제거하였고, 물의 생성이 중단되었을 때 반응을 종료하였다. 합성한 물질을 상온으로 냉각시켜 가성소다로 중화시킨 후 생성물을 감압농축하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

bis-n-octyl maleate

점유상물질 84.24g (수율 94%)

bis-n-decyl maleate

점유상물질 98.46g (수율 95%)

bis-n-dodecyl maleate

점유상물질 110.60g (수율 94%)

bis-n-tetradecyl maleate

백색고체 mp. 65℃ 120.18g
(수율 92%)

2.2. sodium bis-alkyl

sulfonatosuccinate의 제조

합성한 *bis*-alkyl maleate 4종에 대하여 아황산수소나트륨을 부가하여 sodium *bis-n*-alkyl sulfonatosuccinate(R_nS)의 4종

을 합성하였다. 즉 환류냉각기, 온도계 및 분류관이 부착된 3구 500ml용 둥근바닥플라스크에 *bis-n*-octyl maleate 34.3g(0.1mol), *bis-n*-decyl maleate 39.4g(0.1mol), *bis-n*-dodecyl maleate 45.2g(0.1mol) 및 *bis-n*-tetradecyl maleate 51.3g(0.1mol) 각각 벤젠 100ml에 가열용해시켜 반응기에 넣고 분류관을 통하여 sodium bisulfite 10.4g(0.1mol)이 100ml의 증류수에 녹인 다음 알칼리성 매질(pH 11)에 3시간 동안 환류반응 시켰다. 이때 물층에 있는 반응물을 분리하여 감압증류하여 얻은 것을 벤젠으로 재결정하여 다음과 같은 백색 결정의 화합물을 얻었다.

sodium *bis-n*-octyl sulfonatosuccinate(R_8S)

Wax solid, mp. 165~166℃, 41.8g
(수율 94%)

sodium *bis-n*-decyl sulfoantosuccinate($R_{10}S$)

Wax solid, mp. 180~182℃, 47.6g
(수율 95%)

sodium *bis-n*-dodecyl sulfoantosuccinate($R_{12}S$)

Wax solid, mp. 196~198℃, 52.8g
(수율 94%)

sodium *bis-n*-tetradecyl sulfoantosuccinate($R_{14}S$)

Wax solid, mp. 202~203℃, 52.0g
(수율 84%)

이들 화합물 중 $R_{12}S$ 의 IR-스펙트럼의 결과 C-O-C 스트레칭은 1120cm^{-1} , 카르보닐기(>C=O)는 1730cm^{-1} , 술평산기의 비대칭기인 -S=O는 $1155\sim 1160\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 흡수되었고 대칭성은 $1045\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났으며, -S-O의 대칭성이 620cm^{-1} 에서 나타난 것으로 보아 무수말레산의 이중결합에 술평화가 진행되었음을 알 수 있었다. 그리고 $^1\text{H-nmr}$ 스펙트라의 결과 고급지방산의 말단 메틸기의 시그날은 $\delta = 0.83\sim 0.90$ 의 범위이었으며 그 형태는 메틸기의 수소가 인접메틸기와 커플링된 삼중선으로 이는 장쇄측의 영향을 받아 그 폭이 넓게 나타났다.

$\delta = 1.25 \sim 1.30$ 범위의 시그날은 장쇄메틸렌으로 chemical shift가 거의 변화하지 않은 일직선으로 나타났고 각각의 chemical shift에서 관측되는 면적 강도는 장쇄 메틸렌의 수소수에 비례하였다. $\delta = 6.18$ 지점에서 거의 일직선인 chemical shift는 무수말레산의 초기 이중결합 탄소에 결합된 단일 수소로 관측되었다. 이로써 $R_{12}S$ 의 수소원자수의 분포를 알 수 있었으며 합성코자 한 화합물이 생성되었음을 확인할 수 있었다.

2.3. 계면성 실험

2.3.1. Krafft point의 측정

합성된 최종화합물 4종의 시료를 각각 1g 씩 취하여 100ml 용량의 시험관에 넣고 증류수로 채워 항온수조에 정치시킨 후 서서히 온도를 올려 갑자기 맑아질 때의 온도를 읽고 그 온도를 krafft point로 하였다.

2.3.2. 표면장력 실험

표면장력 측정은 모든 시료를 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mol/l}$ 농도 범위의 수용액에 대하여 고리화법으로 25°C에서 각각 측정하였다. 이때 사용한 백금관은 측정에 앞서 에탄올, 아세톤 그리고 증류수 순으로 세척한 후 건조하여 사용하였다.

2.3.3. 기포력 및 그의 안정성 측정

기포력 및 거품의 안정도 측정은 JIS K-3362(Ross-Miles 법)의 계면활성제 시험방법에 따라 측정하였다. 기포력 측정장치를 수직으로 세우고 25°C 일정온도의 물의 외관에 순환시켜 온도를 일정하게 유지시키고 일정농도의 시험액 50ml를 기포측정장치의 내부벽을 따라 조심스럽게 흘러내린 후에 측정장치 윗 부분에 시험액 200ml를 넣고 기포력 측정장치에 부착시킨 다음 시험액의 상단에 있는 코크를 열어서 시험액이 기포 측정 장치의 액면 중심위치에 떨어지도록 하여 발생하는 기포의 양(ml)을 표시하고, 5분 후 거품량을 동일한 방법으로 측정하여 거품의 안정도로 표시하였다.

2.3.4. 유화력 측정

본 실험에서 유화력은 Rosano의 방법[19]을 적용하여 측정하였다. 즉 눈금이 새겨진 길이 약 30cm의 유리마개로 막을 수 있는 메스플라스크에 1.0wt% 농도의 시료수용액 50ml를 취하고 여기에 유화시험액인 벤젠 및 대두유 등 50ml 씩 취하여 30분간 격렬하게 흔들어 유화시키고 25°C의 항온 물 중탕 내에서 정치하여 일정시간마다 유화성의 전 용적에 대한 비율을 구하여 유화력으로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Krafft point

무수말레인산의 이중결합에 술포화시켜 얻어진 제미니형 음이온성 계면활성제의 일종인 R_nS 의 4종에 대한 krafft point를 측정 한 결과는 Table 1에 일괄 표시하였다. 이는 0°C ~ 10°C 범위였고 이들은 통상 사용되는 ABS나 LAS보다 높았다. 그리고 소수성부의 탄소수가 많아질수록 krafft point의 온도가 상승하였다.

Table 1. Krafft Point, cmc and γ_{cmc} of Sodium bis-*n*-Alkyl Sulfonatosuccinate at pH=11

Comp'd	Kp(°C)	γ_{cmc} (dyne/cm)	$cmc \times 10^4$ (mol/l)
A	0	29	10.1
B	0	30	6.5
C	5	28	9.3
D	10	27	7.0
E	15	35	40.5
F	10	32	45.2

A; Sodium bis-*n*-octyl sulfonatosuccinate
 B; Sodium bis-*n*-decyl sulfonatosuccinate
 C; Sodium bis-*n*-dodecyl sulfonatosuccinate
 D; Sodium bis-*n*-tetradecyl sulfonatosuccinate
 E; ABS, and F; LAS.

3.2. 표면장력 저하능

R_nS류 4종에 대한 희박한 수용액에 대한 것을 2.3.2의 방법으로 표면장력을 측정한 결과를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 솔폰산기가 도입된 종래의 단일사슬 음이온성 계면활성제인 ABS나 LAS와 소수성부 탄화수소의 탄소수가 같은 제미니형 음이온성 계면활성제(R₁₂S)의 표면장력을 비교하여 보면 ABS는 35dyne/cm, LAS는 32dyne/cm였지만[20], 제미니형 음이온성 계면활성제는 28dyne/cm로 단일 사슬 화합물에 비하여 보다 낮은 표면장력 저하능을 나타내었다. 종래의 단일사슬 화합물에 있어서는 소수성부의 탄소수 증가에 따라 표면장력이 점점 낮아지는 경향을 나타내었지만 본 실험에서 새로운 구조를 갖는 제미니형 음이온성 계면활성제인[A~D]의 경우 소수부의 탄소수가 C₁₀~C₁₄로 증가할 때는 단일사슬 화합물에서와 마찬가지로 표면장력이 저하되었지만 소수부의 탄소수가 C₈~C₁₀로 증가함에 따라서는 오히려 표면장력이 상승하는 경향을 보였으며 이러한 현상은 제미니형 음이온성 계면활성제에서 소수부의 탄소수가 적은 것을 사용하여도 단일사슬 계면활성제의 탄소수가 큰 것과 같은 효과를 얻을 수 있다는 데에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 표면장력을 저하시키는 농도 범위에 있어서도 제미니형 음이온성 계면활성제는 단일사슬의 계면활성제인 ABS나 LAS에 비해 보다 낮은 농도에서 표면장력이 감소됨을 보였다. *cmc*는 표면장력법으로 구하여 그 결과를 Table 1에 표시하였다. 단일사슬의 음이온성 계면활성제인 ABS나 LAS인 경우 $4.0 \times 10^{-3} \sim 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 인 반면, 이와 소수성부의 탄소수가 거의 같은 제미니형 음이온성 계면활성제의 *cmc*는 $7.0 \times 10^{-4} \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 로 매우 낮은 농도를 보였다.

따라서 제미니형 음이온성 계면활성제는 매우 적은 양을 사용하더라도 단일사슬 계면활성제보다 더 우수한 특성을 기대할 수 있다고 본다. 단일사슬의 계면활성제에서는 소수성부의 탄소수 증가에 따라 *cmc*가 저농

도 쪽으로 이동하는 경향을 보여주었지만 제미니형인 경우 탄소수 C₁₀~C₁₂로 증가함에 따라서는 *cmc*가 오히려 증가하는 결과를 가져왔다. 이렇게 제미니형 계면활성제가 종래의 단일사슬 계면활성제와 달리 특이한 성질을 보이는 이유는 표면장력에 있어서 표면에 흡착된 계면활성제 분자들의 소수부 사이에 상호작용이 있거나 또는 소수부가 길어질수록 분자내에서 연결부의 엄격한 사슬-사슬간에 서로 반발하려는 경향에도 불구하고 소수부끼리 회합하려는 성향 때문인 것으로 생각된다. *cmc*에 있어서도 제미니형 계면활성제는 표면장력 저하능과 마찬가지로 단일사슬 계면활성제와는 다른 경향을 보였다. 이와 같이 제미니형 계면활성제가 갖고 있는 독특한 성질은 다 방면의 공업적 응용에 매우 유리할 것으로 기대되며 이에 대한 연구활동은 여러 분야에서 활발하게 이루어지고 있다[4].

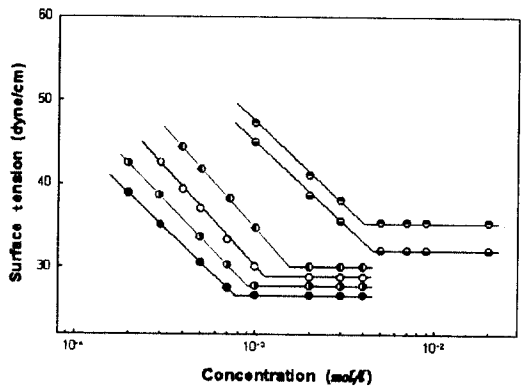


Fig. 1. Surface tension vs. concentration of sodium bis-*n*-alkyl sulfonato succinate, ABS and LAS at 25°C (○; sodium bis-*n*-octyl sulfonato succinate[A], ●; sodium bis-*n*-decyl sulfonato succinate[B], ○●; sodium bis-*n*-dodecyl sulfonato succinate[C], ●●; sodium bis-*n*-tetradecyl sulfonato succinate[D], ○●; ABS[E], and ●●;LAS[F]).

3.3. 기포력과 그의 안정도

기포력의 측정 결과(Fig. 2) 단일사슬을 갖는 기존의 계면활성제 ABS는 60ml, LAS는 55ml이었으며 소수부의 탄소수가 같은 제미니형 음이온성 계면활성제인 [C]는 170ml로 매우 우수한 기포력을 나타내었고 그 외의 [A,B,D]에 있어서도 150~200ml로 기포력이 매우 우수하였다. 이와 같이 기체·액체사이의 표면장력을 저하시켜 기포를 생기게 하는 일반적인 기포성질만으로도 제미니형 음이온성 계면활성제가 단일사슬의 계면활성제에 비해 기포력이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 기포 안정도에 있어서도 Fig. 2에서 보는바와 같이 제미니형 음이온성 계면활성제들은 120~150ml로 기포력이 안정함을 보였다. 따라서 제미니 계면활성제의 기포력 및 기포안정도가 우수하기 때문에 이러한 특성을 필요로 하는 공업적 응용성이 기대된다.

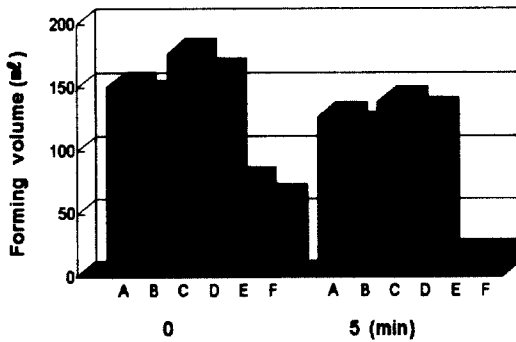


Fig. 2. Foaming volume and foam stabilities of sodium bis-n-alkyl sulfonatosuccinate, ABS and LAS with Ross-Miles method in 0.1wt% at 25°C (A; sodium bis-n-octyl sulfonatosuccinate, B; sodium bis-n-decyl sulfonatosuccinate, C; sodium bis-n-dodecyl sulfonatosuccinate, D; sodium bis-n-tetradecyl sulfonatosuccinate, E; ABS, and F; LAS).

3.4. 유화력

혼합되지 않는 두 액상의 한쪽을 연속상 내에 미세한 입상으로 분산시키는 것이 유화현상이며 여기서 생성된 분산계가 에멀전이다.

에멀전 형태의 결정에 가장 큰 영향을 끼치는 것은 유화제의 종류이다. 친수성이 강한 유화제는 O/W형 에멀전을 소수성이 강한 유화제는 W/O형 에멀전을 만들기 쉽다는 것이 Bancroft의 규칙[21,22]으로 알려져 있으며, 안정한 에멀전을 얻기 위해서는 계면활성제의 선택이 매우 중요하다. 본 연구에서 2.3.4의 방법으로 유화력을 측정한 결과는 Fig. 3과 4에 나타내었다. 식물성 기름인 soybean oil나 유기용매인 벤젠에 대한 유화력은 전반적으로 우수하였으며 특히 소수성 탄화수소의 탄소수가 ABS나 LAS과 동일한 R₁₀S의 경우 단일사슬의 계면활성제(ABS, LAS)에 비해 우수한 유화력을 보

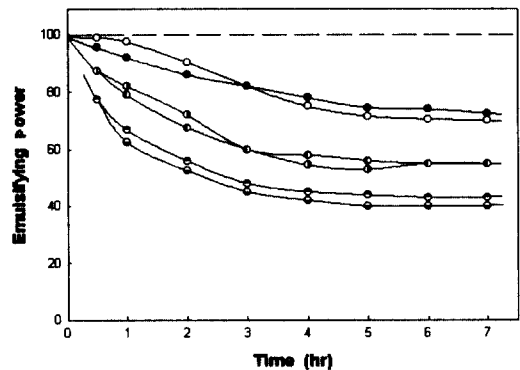


Fig. 3. Emulsifying power of sodium bis-n-alkyl sulfonatosuccinate for soybean oil at 25°C (○; sodium bis-n-octyl sulfonatosuccinate, ●; sodium bis-n-decyl sulfonatosuccinate, ◐; sodium bis-n-dodecyl sulfonatosuccinate, ◑; sodium bis-n-tetradecyl sulfonatosuccinate, ◒; ABS, and ◓; LAS).

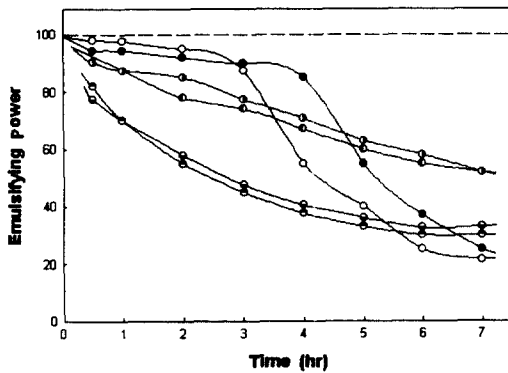


Fig. 4. Emulsifying power of sodium bis-n-alkyl sulfonatosuccinate for benzene oil at 25°C (○; sodium bis-n-octyl sulfonatosuccinate, ●; sodium bis-n-decyl sulfonatosuccinate, ◐; sodium bis-n-dodecyl sulfonatosuccinate, ◑; sodium bis-n-tetradecyl sulfonatosuccinate, ◒; ABS, and ◓; LAS).

였다. 반면 제미니형 계면활성제는 일반적으로 높은 유화 안정성을 보였지만 유기용매인 벤젠에서 탄화수소의 탄소수가 C₈인 경우는 3시간 후부터 갑자기 유화상이 깨지는 현상을 나타내기도 하였다. 일반적으로 단일 사슬의 계면활성제가 친수성은 같고 소수성부인 탄화수소의 탄소수가 증가함에 따라 유화력이 감소하는 경향을 보이는 것과는 달리 본 실험에서 합성한 제미니형 음이온성 계면활성제는 탄소수 증가와는 무관한 특성을 보였다.

4. 결론

1. 소수성부 탄화수소의 탄소수가 C₈~C₁₄범위의 고급지방 알코올 4종과 무수말레산을 산촉매 하에 탈수반응으로 소수성부의 탄화수소 사슬 두 개가 에스테르화 되는 bis-n-alkyl maleate를 효과적으로 합성하였다. 이때 생성되는 물을 벤젠과의 공비점 혼합물로 제거하였고, 친수성부인

술폰산기를 도입하고자 아황산수소나트륨을 부가시켜 4종의 제미니형 음이온성 계면활성제를 좋은 수율로 합성하였다.

2. sodium bis-n-alkyl sulfonatosuccinate (R_nS)류의 4종에 대한 순수한 수용액에서 계면성을 비교 검토한 결과 krafft point는 0~10°C, 표면장력 저하능은 27~30dyne/cm, cmc값은 $(6.5\sim 10)\times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 이었다. 이와 같이 제미니형 음이온성 계면활성제는 단일 사슬을 갖는 계면활성제보다 계면성이 매우 우수하여 차세대 계면활성제로서의 기대성이 크다.

참고문헌

1. 남기대 · 정노희 · 권석기, *유기공업화학*, p. 127, 보성각 (1997).
2. M. R. Porter, "Handbook of Surfactant" 2nd ed., p. 26-92, Sully South Wales (1994).
3. M. J. Rosen, *CHEMTEC*, **33**, 105 (1993).
4. F. M. Menger and C. A. Littau, *J. Amer. Oil Chem. Sci.*, **115**, 10083 (1993).
5. T. J. Micich and W. M. Linfield, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **65**, 820 (1988).
6. Y. Cheng, D. M. Ho, D. Kahne, and M. A. Bruck, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7319 (1992).
7. Y. P. Zhu, K. Ishihara, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, and M. Okahara, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **42**, 161 (1993).
8. A. Masuyama, Y. P. Zhu, M. Okahara, and M. J. Rosen, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **41**, 301 (1992).
9. M. Okahara, A. Masuyama, T. Nagata, and Y. P. Zhu, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **40**, 473 (1988).
10. Y. P. Zhu, Y. Kirito, A. Masuyama, M. J. Rosen, and M. Okahara, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **69**(7), 626 (1992).

11. Y. P. Zhu, K. Ishihara, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, and M. Okahara, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **42**(2), 86 (1993).
12. Y. P. Zhu, A. Masuyama, and M. Okahara, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **68**(4), 268 (1991).
13. Y. P. Zhu, A. Masuyama, Y. I. Kirito, and M. Okahara, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **68**, 539 (1991).
14. Y. P. Zhu, A. Masuyama, and M. Okahara, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **67**(7), 459 (1990).
15. Y. P. Zhu, A. Masuyama, Y. Sumida, and M. Okahara. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **37**(9), 746 (1990).
16. T. M. Stein and S. H. Gellman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **114**, 3943 (1992).
17. F. M. Menger, *Angew Chem. Int. Engl.*, **30**, 1086 (1991).
18. M. J. Rosen, "Surface Interfacial Phenomena" 2nd ed. Wiley-Interscience Publication, New York (1989).
19. H. L. Rosano, D. Tohn, and J. H. Whittan, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **59**, 360 (1982).
20. 西一郎, 界面活性劑 便覽, p. 55-70, 産業圖書 (1900).
21. P. Shermann, "Emulsion Science", Academic Press, New York (1968).
22. W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, **17**, 501 (1913).
23. R. Sowada and J. C. McGowan, *Tenside Surf. Det.*, **29**, 109 (1992).