

## 수용액에서 Sodium hyaluronate와 Alkanediyl-bis(dimethylalkylammonium bromide) 계면활성제의 회합성질에 관한 연구

안범수<sup>†</sup>

대진대학교 과학기술대학 생명화학부, 교수  
(2021년 7월 28일 접수; 2021년 8월 24일 수정; 2021년 8월 25일 채택)

### A Study on the Aggregation properties of Sodium hyaluronate with Alkanediyl-bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants in aqueous solution

Beom-Shu Ahn<sup>†</sup>

*Division of Life Science & Chemistry, Daejin University, Pocheon 11159, Korea  
(Received July 28, 2021; Revised August 24, 2021; Accepted August 25, 2021)*

**요 약** : 수용액에서 Sodium hyaluronate(NaHA)와 Alkanediyl-bis(dimethylalkylammonium bromide) 계면활성제의 회합성질에 관한 연구를 계면활성제의 화학적 구조와 관련하여 조사하였다. 계면장력을 측정한 결과 특정 농도에서 최소값( $C_{min}$ )을 나타내는 포물선 모양의 그래프를 보여주었다. 이 최소 농도 이상에서 계면장력의 증가는 공기와 물의 접촉면에서 NaHA사슬과 이합체 계면활성제들로 이루어진 집합체의 형성과 관계있다고 생각한다. NaHA와 계면활성제의 착물결합체에서 하나의 NaHA 음전하에 대한 계면활성제의 양전하 비율을 보면 약간 양전하가 우세하나, 전체적으로 전하의 균형은 크게 벗어나지 않았다. NaHA/이합체 계면활성제의 착물결합체에서 계면활성제 농도와 점성도의 관계가 비 선형성을 나타내는 것은 계면활성제의 화학적 구조와 관계되기 때문이다. 이 비 선형성은 착물체의 성장에 따른 크기 증가와  $C_{min}$  농도 이상에서의 수축 현상과 밀접하게 관련된다고 볼 수 있다.

**주제어** : 소듐 히알루로네이트, 이합체 계면활성제, 표면장력, 점성도, 계면, 고분자 계면활성제 착물.

**Abstract** : A study on the associative properties of sodium hyaluronate (NaHA) and Alkane-bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants in aqueous solution was investigated in relation to the chemical structure of surfactants. As a result of measuring the interfacial tension, a parabolic graph showing the minimum value ( $C_{min}$ ) at a specific concentration was shown. Above this minimum concentration the increase in interfacial tension is thought to be related to the formation

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: bsahn@daejin.ac.kr)

of aggregates of NaHA chains and dimeric surfactants. The plot of viscosity vs surfactant concentration shows a slight maximum at  $c_{min}$  and a viscosity decrease at high surfactant concentrations. Viscosity nonlinear behavior is related to the size increase due to the complex growth and to the size shrinkage following from the interaction with electrolyte ions and free micelles. The results of surface tension measurements show a broad region of surface tension decrease, indicating the NaHA-surfactant interaction. The increase in surface tension above  $c_{min}$  may be related to the adsorption of clusters, consisting of free NaHA chains and dimeric surfactant. The strong adsorption of surfactant is observed at high concentrations.

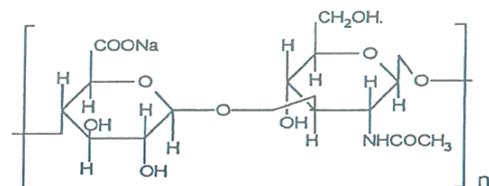
*Keywords* : sodium hyaluronate, dimeric surfactant, surface tension, viscosity, interface, polymeric surfactant complex.

## 1. 서론

Sodium hyaluronate (NaHA)는 다음성 (polyanionic) 성질을 띠는 다당류 화합물이다 (아래 그림 참조). NaHA 수용액은 점성 뿐 아니라 점탄성도 나타낸다고 알려져 있어 매우 흥미로운 화합물이다. 이런 유동성은 사슬이 딱딱하면서 용해화되는 과정, 그리고 다전해질 성질로부터 기인한다고 볼 수 있다. NaHA 수용액의 높은 점성 성질은 안과분야에서 널리 활용되고 있다 [1-5]. Alkanediyl-bis(dimethylalkylammonium bromide) 계면활성제는 이합체 계면활성제 형태로  $\{C_mH_{2m+1}(CH_3)_2N^+-(CH_2)_s-(CH_3)_2N^+-C_mH_{2m+1}\} 2Br^-$ 의 분자구조를 갖고 있으며, 여기서 s는 공간 사슬에 있는 탄소 수, m은 alkyl 기에 있는 탄소 수를 나타낸다. 이 화합물은 독특한 용액의 성질과 더불어 살균성을 띠기 때문에 많은 관심을 받아왔다 [6-8]. 계면장력의 측정과 전자현미경 사진을 보면 이 계의 물리적 성질들은 공간 길이에 크게 의존한다는 것을 알 수 있다. Head 그룹 한 개당 표면적은 s 값이 10 - 12개일 때 최대치를 나타내는데, 이 상태에서 최대의 미셀 형성과 미셀 공간 모양등이 영향을 주기 때문일 것이다 [9,10]. 미셀에서의 공간 배열은 이합체 사이의 head 기 거리 dT와 이합체 계면활성제 내 두 head 기 사이의 거리 dS에 따라 달라진다고 알려져 있다 [11, 12]. 공간 값 s가 4 - 12 범위를 가질 때는 dT가 전형적인 단일사슬 계면활성제의 그것과 크게 다르지 않고 미셀의 모양도 구형이거나 이와 유사한 모양을 한다고 밝혀졌다 [12]. s 값이 증가 할수록 dS는 dT 값에 근접하는데 이것은 s가 6-7일 경우에 해당한다.

이 범위에서는 완전히 펼쳐진 공간 길이 dS와 같은 형태의 특징을 나타낸다. s가 12이상이면 물/공기 계면에서 사슬은 너무 소수성을 갖기 때문에 물쪽에 남아 있을 수 없어 공기쪽으로 접혀진 모양을 취하게 된다. 이런 현상은 dS 값의 감소를 가져오게 된다. 반면에, s 값이 줄어들면 dS도 감소하고, s=2를 갖는 이합체 계면활성제는 사슬이 미셀을 만들기에 충분히 짧아 긴 막대 모양의 미셀을 형성할 수 있다. 이런 사실들은 s=2인 이합체 계면활성제의 용액 성질과 관계되는데 2% 이상 용액에서 점탄성이 관찰되었다.

고분자와 계면활성제 사이의 상호작용은 많은 사람들의 관심을 끌어들였다. 양전하를 띠는 고분자와 음전하를 띠는 계면활성제사이의 상호작용, 반대로 음전하의 고분자와 양전하의 계면활성제 사이의 상호작용 등이 연구되어왔다 [13-16]. 이들 연구에서는 이온성 고분자와 이온성 계면활성제 계에서는 가해지는 전해질의 농도에 따라 침전에 아주 민감하게 반응하였다 [17, 18]. 이 과정은 가역적이어서 전해질 농도를 변화시키므로써 침전 상태에서부터 원 상태로 다시 되돌아 갈 수 있다. 본 연구에서는 표면장력과 계의 탄소수, 화학적 구조 차이에 따르는 회합성질의 변화 관계를 살펴보고자한다.



## 2. 실험

4차 ammonium salts는 1-bromoalkanes을 갖는 3차 diammines을 활용하여 알려진 방법에 따라 합성하였다 [19]. 계면활성제들은 acetone/methanol 용액으로부터 결정화 시켜 정제하였으며 TLC, 원소분석을 통해 확인하였다. NaHA를 비롯한 화합물들은 Aldrich Chemicals로부터 구입하여 사용하였다. NaCl/NaHA 용액은 교반 후, 하루 밤 놓아 안정화 시킨 후 사용하였다. NaCl/NaHA/계면활성제 용액은 계면활성제를 앞에서 준비한 용액에 용해시켜 사용하였는데  $s=6, 8, 10, 12$  값에 대해서는 단일상을 나타내었다.  $s=2$ 에서는 조사된 모든 계면활성제 염 농도에서 침전이 나타났다. Krus-12 Tensiometer와 Lauda D15 Capillary Viscometer가 표면장력과 점성도 측정을 위해 이용되었으며  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 측정되었다. Osuka electronic light scattering photometer DLC-600이 광산란 측정을 위해 사용되었다. 체부피 직경  $d$ 는 Einstein-Stokes 식  $d = kT/3\pi\eta_0D$ 로부터 구했으며 cell은 di-n-butyl phthalate로 채우고  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 보관하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1. 표면장력

Fig. 1(a)는 0.4M NaCl 수용액에서 이합체 계면활성제  $\log c$ (농도)에 따라 표면장력이 어떻게 변하는지를 나타내고 있다 ( $s = 8, 10, 12$ ). 그림을 보면 농도 변화에 따라 직선 형태로 서서히 감소하다가 임계미셀 농도(cmc)에서 기울기가 변하면서 더 이상 감소하지 않는다는 것을 알 수 있다. Fig. 1b의 NaHA를 가했을 경우 앞에서와 같은 기울기의 교차 대신, 표면장력이 넓은 범위에 걸쳐 낮은 값을 보여주고 있다.  $\log c$ 에 대한 표면장력이 넓게 낮은 값을 나타내는 것은 용액에 NaHA가 있으면 계면활성제의 미셀화 과정에서 순간적인 상전이가 일어나지 않았다는 사실을 의미한다. NaHA 사슬과 계면활성제 사이의 상호작용은 넓은 농도 범위에 걸쳐 일어났다. cmc가 없다는 것은 이상한게 아니라 다른계에서도 관찰되는 사실이다. 측정된 데이터들은 포물선 모양을 그리며 농도 의존성을 나타내고 있다. 최소 표면장력 값 이상에서 농도가 증가하면서 비선형

적으로 변화하는 것은 특이하다고 볼 수 있다. 계면활성제 농도를 증가시키더라도 공기/물 계면에서 표면장력을 감소시키는 계면활성 단량체의 양을 줄여야 할 것이다. NaCl  $c_s = 0.25\text{M}$ 의 NaHA-NaCl- $s$ -12 용액에서 표면장력과  $\log c$  사이의 그래프를 Fig. 2a에서 보여주고 있다. 앞에서와 마찬가지로 넓은 범위에 걸쳐 표면장력의 최소화 값이 나타나고 있다. 또한 최소 표면장력에서 농도  $c_{\min}$ 와 탄소꺾수  $s$ 와의 관계를 Fig. 2b에서 보여주고 있다. NaHA 없이 NaHA-NaCl- $s$ -12 이합체 계면활성제 계의 경우도 Fig. 2b에 함께 나타나있다. NaHA 없을 때  $\log \text{cmc}$  (임계미셀농도)와  $s$ 는 선형의 비례관계를 보여준 반면,  $\log c_{\min}$ 의 값은 낮은  $s$ 에서 일정하였고 다른 일정한 수준에 도달할 때까지  $s$ 가 증가하면서 이 값은 감소추세를 나타내었다.

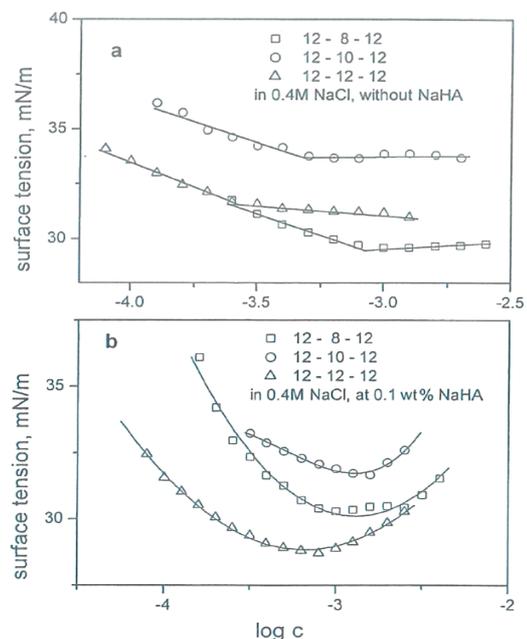


Fig. 1. Surface tension of NaCl- $s$ -12 dimeric surfactant system in aqueous solution vs  $\log c$  at different surfactant structures. (a) Without NaHA (b) With 0.1 wt% NaHA.

$\log c_{\min}$  값이 이와 같은  $s$ 자 모양의 변화를 보이는 것은  $s$  중간값 정도에서 NaHA-NaCl- $s$ -12의 구조적 변화를 암시한다고 볼 수 있다. NaHA-NaCl-6-12 용액계에서 NaHA 농도가

어떤 영향을 미치는지 Fig. 3에 나와있다. 가장 높은 NaHA 농도에서 표면장력의 감소를 나타내었다. 비이온성 고분자와 음이온 계면활성제 혼합계에서 고분자 농도를 증가 시키면 표면장력은 감소하는데 이와 비슷하게 표면장력의 감소가 나타났다.  $c_{min}$ 도 마찬가지로 NaHA 농도에 의존하였는데 선형적 의존관계를 보여주었다.

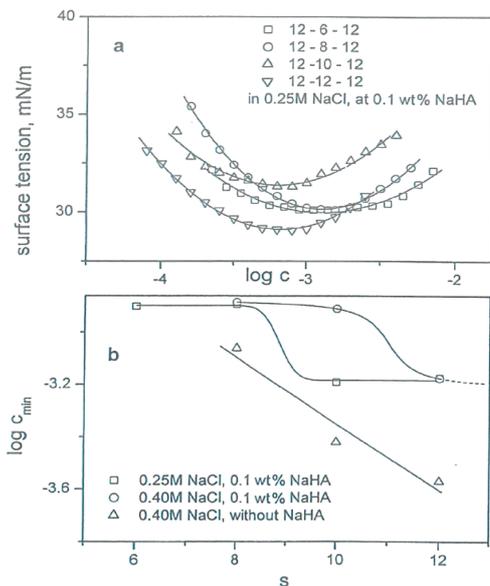


Fig. 2. (a) Surface tension of 0.1 wt% NaHA-NaCl-s-12 dimeric surfactant system in aqueous solution vs  $\log c$  at different surfactant structures (b) Plot of  $\log c_{min}$  obtained from Fig. 1b and Fig. 2a vs parameter  $s$ .

### 3.2. 점성도

계면활성제 농도와 점성도의 의존 관계를 Fig. 4에서 보여주고 있다.  $\eta_0$ ,  $\eta$ 는 각각 0.25 M NaCl 용액에서 계면활성제가 없을 때와 있을 때, 0.1 wt% NaHA 용액의 점성도를 가리킨다. 가장 큰 점성도 증가 효과는  $s = 8$ 에서 나타났다. 계면활성제 농도에 대한 비슷한 점성도 의존이 양쪽성 공중합체에서도 관찰되곤 하였다 [20-22]. 점성도의 의존성이 비선형을 나타내는 경우가 다른계에서도 있는데 기본적인 이유는 계면활성제 단량체가 하전된 부분에 결합하여 점성도를 증가시키는 효과를 가져오기 때문일 것이다. 최대 점성도는  $c_{min}$ 와 밀접하게 연결되어 있

다고 보여진다. 계면활성제 단량체와 고분자의 하전된 자리 사이의 결합은 미셀화를 방해하므로 관찰된 점성도 변화를 이해하기 위해서는 사슬이 미셀 주위를 감싸게 되어 점성도의 감소를 초래한다고 볼 수 있다. 따라서 본 용액계에서는 최대 점성도 부근에서 NaHA 사슬의 네트워크가 만들어지지 않았을 거라고 생각된다.

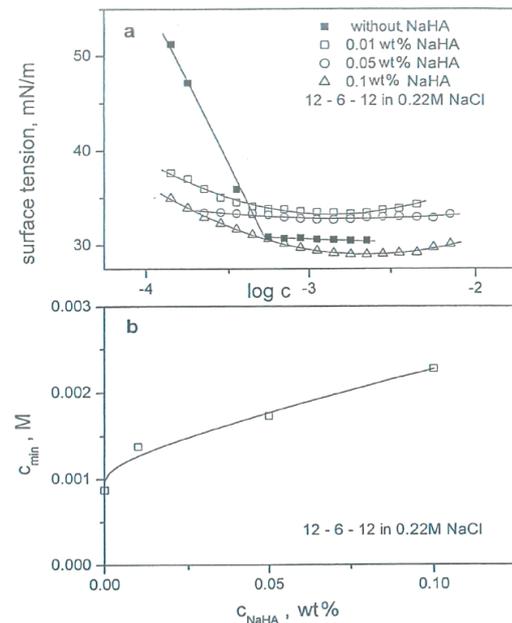


Fig. 3. (a) Surface tension of NaHA-NaCl-s-12 dimeric surfactant system in aqueous solution vs  $\log c$  at different NaHA concentration (b) Plot of surfactant concentration at minimum viscosity  $c_{min}$  obtained from Fig. 3a.

### 3.3. 광산란

Hyaluronate/dimeric surfactant 용액계의 광산란 측정을 위하여 이합체 계면활성제로 탄소갯수 8개짜리를 선택하였다. 모든 계면활성제들이 ( $s=6,8,10,12$ ) 구형이거나 이와 유사한 미셀을 형성하였다. 앞의 점성도 실험을 보면 점성도 증가가 가장 큰 계는 NaHA-12-8 계면활성제계에서 나타났다. 광산란에 의해 측정된 NaHA/계면활성제 회합체의 분자량은 아래 Table을 보면 알 수 있듯이 계면활성제 농도가 증가하면서 같이 커지는 것을 볼 수 있다 (Table 1). 이와 같이 농도와 더불어 회합체의 분자량이 증가한 다는 사실은

계면활성제가 진해질수록 이들 착물도 점점 커진다는 것을 의미한다. 아울러 NaHA의 음전하가 양전하를 띠는 계면활성제와 착물을 만들므로써 점차 전기적으로 중성화 되어간다는 것을 말하고 있다. 매우 작은 크기의 NaHA 착물이 낮은 계면활성제 농도에서 발견되었다. 비슷하게 점성도도  $c_{min}$ 까지는 증가하다가 높은 계면활성제 농도에서는 점차적으로 감소하였다 (Fig. 4). 이와같이 점성도가 비선형적으로 거동하는 것은 착물이 점점 증가하면서 크기도 커지고,  $c_{min}$  이상에서는 크기의 수축현상이 발생하기 때문으로 풀이된다. Hyaluronate 코일의 수축은 NaHA 사슬에 있는 음전하를 띤 부분들의 상호 반발작용에 의한 가로막기 효과로 인하여 전해질 농도의 영향을 많이 받는다 [20-22]. NaHA 사슬에 있는 양전하 이온 ( $Na^+$ )은 임계미셀농도(cmc) 이상에서 양전하를 갖는 자유로운 이합체 미셀에 의해 그 역할이 대체될 수 있을 것이다. 자유롭게 활동하는 미셀들은 다양성 이온으로 행동할 것이며 이것은 결국 점성도의 급격한 감소와 깊은 관계가 있을 것이다 (Fig. 4).

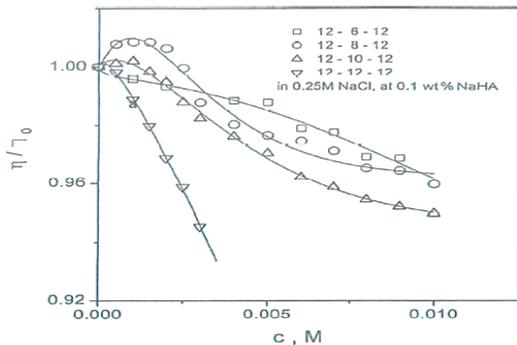


Fig. 4. Relative viscosity  $\eta/\eta_0$  of 0.1wt% NaHA-NaCl-s-12 dimeric surfactant system in aqueous solution vs surfactant concentration at different surfactant structures.  $\eta_0$  means viscosity of NaHA at zero surfactant concentration.

그리고 NaHA/이합체 계면활성제 착물의 분자량은  $c_{min}$  이상에서 상당히 큰 것으로 나타났다 (Table 1).  $c_{min}$  이상의 진한 농도에서 이와 같은 분자량과 점성도의 불일치는 흥미롭다. 이것은 hyaluronate 코일 크기가 NaHA 사슬 내에 있는 전해질 물질이나 자유 미셀의 정전기적 상호작용에 의해 크게 영향을 받기 때문일 것이다. 진한 계면활성제 농도에서 NaHA 회합체 분자량의 증가는 이합체 계면활성제가 NaHA 코일 안으로 섞여 들어갔다는 사실을 의미한다.

NaHA 회합체 안에 있는 계면활성제 단위 수는 다음식으로 부터 얻을 수 있다.

$$n_{ps} = (M_{ps} - M_p) / M_{s0}$$

$M_{ps}$  ; molecular weight of NaHA/surfactant complex,  $M_p$  ; molecular weight of NaHA without surfactant,  $M_{s0}$  ; molecular weight of surfactant dimer.

또한 이당류 단위 수는 아래와 같이 계산된다.

$$n_p = M_p / M_{p0}$$

$M_{p0}$  ; molecular weight of one disaccharide unit

그러므로 이합체 계면활성제의 단위 수와 hyaluronate disaccharide 단위 수의 비율  $\rho$ 은 다음과 같다.

$$\rho = 2 n_{ps} / n_p$$

이 결과를 Table 2에 요약하였다.  $c_{min}$  부근에서는 음성으로 하전된 이당류 한개당 양성을 띠는 계면활성제가 조금 많았고, NaHA/계면활성제 착물은 중성에 가까웠다. 진한 계면활성제 농도에

Table 1. Molecular weight of the NaHA-surfactant complex at different surfactant concentrations

c ( $10^{-3}$ M)	$D_{90}$ ( $10^{-9}$ cm <sup>2</sup> /s)	$d_{90}$ (nm)	$M_{ps}$ ( $10^6$ g/M)	$A_2$ ( $10^3$ cm <sup>3</sup> /g)
0.50	298	17	2.18	3.04
0.83 ( $c_{min}$ )	87	57	3.30	1.77
2.00	97	51	3.17	1.64
8.00	285	18	7.96	1.80

Table 2. Aggregation parameters of NaHA-dimeric surfactant complex

c ( $10^{-3}$ M)	$M_{ps}$ ( $10^6$ g/M)	$n_{ps}$	p
0	1.51	0	0
0.50	2.18	959	0.50
0.83 ( $c_{min}$ )	3.30	2561	1.32
2.00	3.17	2375	1.23
8.00	7.96	9229	4.77

서는 많은 양의 흡착이 이루어져있음을 알 수 있다. 계면에서 표면장력의 비정상적인 증가는 공기/물 계면에서 자유 NaHA 사슬에 흡착된 계면활성제와 깊은 관계가 있다고 생각된다. 계면에서 이와 같은 집합체의 존재는 보통 표면 활동을 떨어트린다. 중요한 점은 집합체의 수가 계면활성제 농도에 비례한다는 사실이고 이는  $c_{min}$  이상에서 표면장력이 증가한다는 사실을 설명해준다.

#### 4. 결론

NaHA-NaCl-s-12 dimeric surfactant 계에서 표면장력의 변화를 보면 넓은 범위에 걸쳐 조금씩 감소하는 모양을 나타내고 있다. 이것은 NaHA와 계면활성제의 상호작용을 의미한다.  $c_{min}$  이상에서 표면장력이 증가하는 사실은 계면에서 자유 NaHA 사슬과 이합체 계면활성제로 이루어진 집합체의 흡착과 관계가 있다. 점성도와 계면활성제 사이의 그래프를 보면  $c_{min}$ 에서 어느 정도 최대값을 나타내고, 높은 농도에서는 점성도가 감소하였다. 점성도의 비선형적 거동은 착물의 성장으로 인한 크기 증가와 전해질 이온과 자유 미셀의 상호작용에 따른 크기 수축과 관계된다고 볼 수 있다. 크기 역시 비선형적 비례관계를 나타냈는데 이것은 점성도 결과와 일치하였다. 반면에 집합체의 크기는 계면활성제 농도가 증가하면서 함께 증가하였다. NaHA/계면활성제 착물계에서  $c_{min}$  부근의 양전하를 띠는 이합체 계면활성제와 음전하의 hyaluronate/이당류 비율을 보면 양전하의 계면활성제가 조금 많았고, NaHA/계면활성제 착물은 거의 전기적으로 중성을 나타내고 있었다. 그리고 계면활성제 농도가 진할 때 강한 흡착현상이 관찰되었다.

#### 감사의 글

본 논문은 2021학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

#### References

1. J. Penfold, I. Tucker, R. Thomas, and R. Schuermann, "Structure of mixed anionic/nonanionic surfactants micelles", *Journal of Physics Chemistry B*, Vol.109, pp. 10760-10770, (2005).
2. A. Dar, G. M. Rather, and A. R. Das, "Mixed micelle formation and solubilization behavior toward polycyclic hydrocarbons binary and ternary cationic surfactants", *Journal of Physics Chemistry B*, Vol.111, pp. 3122-3135, (2007).
3. C. S. Kweon, D. W. Kim, and S. T. Noh, "Synthesis and physical properties of oligopropylene oxide allyl methyl ether", *Journal of Indian Engineering Chemistry* Vol.9, No.2, pp. 146-152, (2003).
4. Z. Peng, Q. Wu, T. Cai, and K. Chen, "Synthesis and properties of hydrolysis resistant trioxane surfactants", *Colloids and Surfaces A*, Vol.342, pp. 127-131, (2009).
5. A. K. Sood and K. Singh, "Micellization behavior of the gemini surfactants with some conventional surfactants at different temperatures", *Journal of Surfactant & Detergent*, Vol.14, pp. 235-244, (2011).

6. S. Gerber, V. M. Garamus, and V. Vill, "Mixed micelles formed by a polyaamphile with carbohydrate headgroups", *Langmuir*, Vol.21, pp. 6707-6711, (2005).
7. H. Salminen, S. Aulbach, and C. Tedeshe, "Influence of surfactant composition on physical and oxidative stability of lipid particles", *Colloids & Surfactants B Biointerface*, Vol.122, No.1, pp. 46-55, (2014).
8. M. J. Rang, "Trend on development and application of polymeric surfactants", *Journal of Korean Oil Chemistry Society*, Vol.30, No.3, pp. 546-567, (2015).
9. N. M. Lee, B. H. Lee, "Mixed micellization TTAB with with other surfactants", *Journal of Korean Chemistry Society*, Vol.56, No.5, pp. 556-562 (2012).
10. C. Wang, W. Ou, Q. Gao, and Q. Li, "Adsorption and aggregation behavior tetrasiloxane tailed suffactants containig methyl ester", *Journal of Physics Chemistry, B*, Vol. 115, pp. 3811-3815, (2011).
11. S. J. Kim, Y. L. Jeong, J. J. Nam, and J. B. Lee, "A study of stabilization for insoluble active ingredients using swollen micelles", *Journal of Cosmetic Science Korea*, Vol. 42, No.1, pp. 9-13, (2016).
12. P. Scajev, S. Miasojedovas and S. Jursenus, "A carrier density dependent diffusion coefficient, recombivnation rate and diffusion length", *Journal of Material Chemistry C*, Vol.8, pp. 1029-1038, (2020).
13. M. Kim, "A study of emulsion fuel of cellulosic biomass oil", *Journal of Korean Oil Chemistry Society*, Vol.33, No.4, pp. 836-847, (2016).
14. J. Kim and H. Kim, "Emulsion viscosity with oil polarity and interpretation by organic concetual diagram", *Journal of Korean Oil Chemistry Society*, Vol.31, No.4, pp. 623-627, (2014).
15. M. Manick, G. Farid, and M. Kruk, "Swollen mixed pluonic surfactant micelles as templates for mesoporous nanotubes with diverse framework", *Journal of Colloid and Interface Society*, Vol.524, pp. 445-455 (2018).
16. J. S. Park and J. C. Lim, "Investigation on a Zwitterionic surfactant having ethylene oxide", *Appllied Chemistry Engineering*, Vol.110, No.2, pp. 605-608, (2006).
17. S. Tian, J. Guo, X. Len, and S. Gao, "Synthesis, characterization, and exploatory application of anionic surfactant fatty acid methyl ester", *Journal of Surfactants & Detergents*, Vol.19, pp. 467-475, (2016).
18. D. W. Kim, C. H. Lim, and S. T. Noh, "Surface active properties and LCST behaviour of oligo propylene oxide sufactants in aqueous solutions", *Bulletin of Korean Chemistry Society*, Vol. 25, No.8, 1182-1188, (2004).
19. C. Zhang, Y. Jiang, H. LUI, and Y. Wang, "Synergetic effect of binary mixtures contained newly cationic surfactants", *Journal of Molecular Liquid*, Vol.232, pp. 36-44, (2017).
20. W. Wang, Z. Du, Q. Cao, and L. Wang, "Properties and glucosamide based tetrasiloxsane surfactants", *Journal of Dispergent Science & Technology*, Vol.33, 654-659, (2012).
21. S. Lee, B. J. Kim, J. G. Lee, and J. C. Lim, "Synthesis and characterization of interfacial properties of sorbitan laurate surfactant", *Appllied Chemistry Engineering*, Vol.22, No.1, pp 37-44, (2011).
22. X. Zeng, J. Xu, and LWang, "Synthesis and propertied of new tricepic tetrasiloxane surfactants containing hydrocabon chain", *Journal of Dispergent Science & Technology*, Vol.37, pp. 846-853, (2016).