

EO-PO가 부가된 양쪽성 계면활성제의 등전점 및 유연력 측정에 관한 연구

임종주[†] · 모다희 · 이진선 · 박준석* · 한동성*

동국대학교 화공생물공학과
100-715 서울시 중구 필동로 1길 30
*애경산업(주) 중앙연구소
300-200 대전광역시 유성구 신성동 217-2
(2011년 11월 14일 접수, 2011년 12월 20일 채택)

Measurement of an Isoelectric Point and Softness of a EO-PO Adducted Zwitterionic Surfactant

JongChoo Lim[†], DaHee Mo, JinSun Lee, JunSeok Park* and DongSung Han*

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University-Seoul, 30 1-gil, Pildong-ro, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea

*Central Research Laboratories, Aekyung, 217-2 Sinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 300-200, Korea

(Received 14 November 2011; accepted 20 December 2011)

요 약

본 연구에서는 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드가 부가된 DEP-OSA82-AO 양쪽성 계면활성제에 대하여 계면활성제의 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 기포 안정성 등)을 측정하였다. 또한 계면활성제 수용액에 대한 제타전위 측정과 QCM (quartz crystal microbalance) 실험을 통하여 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 비이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점을 결정하였다. 제타전위 측정을 통하여 결정한 양쪽성 계면활성제의 등전점은 QCM 실험을 통하여 결정한 등전점 결과가 거의 일치하였으며, 표면 마찰 시험기를 사용하여 측정한 유연력 측정 결과와도 일치하는 경향을 나타내었다. 특히 DEP32-OSA82-AO와 DEP34-OSA82-AO 계면활성제의 경우, 산성 조건 혹은 중성 조건일 경우가 알칼리성 조건에 비하여 섬유 유연 효과가 큰 것을 확인하였는데, 이러한 결과는 등전점 보다 낮은 pH 산성 혹은 중성 조건에서 DEP32-OSA82-AO와 DEP34-OSA82-AO 계면활성제가 모두 양이온 계면활성제로 작용함으로써 세탁 후 린스 과정에서 유연제로서 효과적으로 작용할 수 있음을 의미한다.

Abstract – In this study, the measurement of physical properties of ethylene oxide-propylene oxide adducted zwitterionic surfactants were measured such as critical micelle concentration, surface tension, interfacial tension, contact angle, viscosity and foam stability. Also, the dual function characteristics of a zwitterionic surfactant were investigated by determining an isoelectric point, which were obtained using zeta potential measurement and QCM (quartz crystal microbalance) experiments. The isoelectric point of DEP-OSA82-AO zwitterionic surfactant determined by zeta potential measurement was close to that obtained by QCM experiment and both results have shown almost the same trend as that determined by the frictional property measured using an automated mildness tester. In particular, it has been observed that DEP32-OSA82-AO and DEP34-OSA82-AO surfactants provide better softening effect at a pH of acidic or neutral condition than at an alkaline condition. This result indicates that both surfactants act as a cationic surfactant at a pH of acidic or neutral condition and thus provide good softening effect during a rinsing cycle in the detergency process.

Key words: EO-PO Adducted Zwitterionic Surfactant, Softness, Isoelectric Point, QCM (quartz crystal microbalance), Zeta Potential

1. 서 론

계면활성제(surface active agent, surfactant)는 한 분자 내에 친수기와 소수기를 동시에 가진 대표적인 양친매성(amphiphilic) 화합물로서 용액의 표면장력(surface tension) 저하, 습윤(wetting), 유화

(emulsification), 가용화(solubilization), 분산(dispersion), 기포성(foaming ability) 등의 특성을 가지며, 분자 내의 친수성-소수성 그룹 사이의 상호작용에 의하여 일정한 질서를 갖게 되어 열역학적으로 안정된 콜로이드 상태의 초분자결집체(supramolecular assembly)를 형성할 수 있다. 예를 들면, 계면활성제의 종류와 제조 기술에 따라서 단분자층(monolayer), 이중층(double layer), 마이셀(micelle), 역마이셀(reverse micelle), 마이크로에멀전(microemulsion), 액정

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jongchoo@dongguk.edu

(liquid crystal), 리포솜(liposome) 등과 같은 다양한 종류의 초분자적 미세구조를 얻을 수 있으며, 이러한 성질을 이용하여 섬유 산업, 염색 산업, 피혁 산업, 제지, 화장품, 의약, 농약, 고분자, 플라스틱 관련 산업, 자동차, 페인트와 도료, 금속 공업, 토목·건축 산업, 생활용품, 세정제 등 많은 분야에서 사용되고 있다[1-15]. 특히 최근에 나노기술(nanotechnology)의 중요성이 대두되면서 계면활성제의 초분자적 미세구조(molecular assembly)를 고기능성 나노 입자와 분자 자기조립 박막 제조에 응용하는 기술에 관하여 연구가 활발하게 진행되고 있다. 예를 들면, 고부가가치를 부여한 고기능성 나노입자와 분자 자기조립 박막을 응용한 기술들은 레이저 프린터용 토너, 고밀도 자기 기록 매체용 자성입자, 광자기 기록 매체, 모니터에 사용되는 미립자형광입자 등 컴퓨터 및 정보기록 소재를 비롯하여 생명공학이나 분자전자학 분야에서의 제품 생산에 적극 검토되고 있다[4-15].

계면활성제는 친수성의 대전성 유무에 의하여 이온 계면활성제(ionic surfactant)와 비이온 계면활성제(nonionic surfactant)로 분류되며, 이온 계면활성제는 수용액 상에서 계면활성제의 친수성이 음전하를 띠고 있는 음이온 계면활성제(anionic surfactant)와 양전하를 띠고 있는 양이온 계면활성제(cationic surfactant), 그리고 pH 조건에 따라 음전하 또는 양전하를 띠는 양쪽성 계면활성제(zwitterionic 혹은 amphoteric surfactant)로 구별된다[1,3-15]. 양쪽성 계면활성제는 피부, 눈 및 점막에 대하여 온화하며, 미생물에 의하여 쉽게 분해되므로 화장품, 샴푸, 목욕세제, 액체비누, 피부세정제, 화장 제거용 크림 등 다양한 분야에서 적용될 수 있어서 양쪽성 계면활성제의 수요량이 급증하고 있다[16-18]. 최근 양쪽성 계면활성제 연구 동향은 유연성(mildness) 등의 기능뿐 아니라 환경과 인체에 무해하고 자극이 적으며, 생분해성이 우수한 안전성과 생분해성을 동시에 갖춘 제품의 개발에 관심이 집중되고 있다[16].

양쪽성 계면활성제는 한 분자 내에 양이온 기와 음이온 혹은 비이온 기를 갖고 있으므로 수용액의 pH 조건에 따라 양이온 계면활성제와 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 존재할 수 있다. 양쪽성 계면활성제는 등전점 이하의 pH 조건에서 양이온 계면활성제로 작용함으로써 유연력을 나타낼 수 있으며, 등전점 이상의 pH 조건에서는 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용하여 세정력을 나타낼 수 있다[19-21]. 따라서 이러한 pH에 따른 양쪽성 계면활성제의 특성을 잘 활용하면 한 종류의 양쪽성 계면활성제 분자로 세정력과 유연력을 동시에 발휘할 수 있으며, 양쪽성 계면활성제의 물리적 특성을 이해하는 데 있어서 등전점(isoelectric point) 규명은 매우 중요하다[18,22-27]. 따라서 본 연구에서는 세정력과 유연력을 동시에 구현할 수 있는 양쪽성 계면활성제에 대하여 계면활성제의 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 기포 안정성 등)을 측정하였다. 또한 pH 조건에 따른 계면활성제 수용액의 제타전위(zeta potential) 측정과 QCM (quartz crystal microbalance) 실험을 통한 계면활성제 흡착량 측정으로부터 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 비이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점을 각각 결정하였으며, 이 결과를 유연력 측정 결과와 비교하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서는 애경산업에서 합성한 DEP-OSA28-AO 양쪽성 계면활성제를 실험에 사용하였으며, 그 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

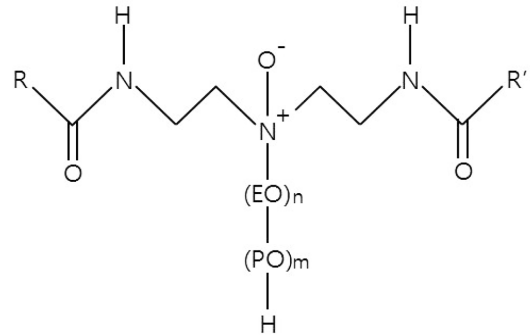


Fig. 1. Molecular structure of DEP-OSA28-AO surfactant where R and R' correspond to $C_{18}H_{37}$ and $C_{18}H_{35}$ respectively.

DEP-OSA28-AO는 N-디-[2-(스테아로일아미노)에틸]-N-폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌아민옥사이드, N-[2-(스테아로일아미노)에틸]-N-[2-(올레오일아미노)에틸]-N-폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌아민옥사이드 및 N-디-[2-(올레오일아미노)에틸]-N-폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌아민옥사이드의 혼합물을 나타낸 것으로, DEPnm-OSA28-AO는 에틸렌 옥사이드 EO (ethylene oxide, EO) n몰과 프로필렌 옥사이드(propylene oxide, PO) m 몰이 부가된 계면활성제를 의미한다. 예를 들면, DEP32-OSA28-AO는 에틸렌 옥사이드 3몰과 프로필렌 옥사이드 2몰이 부가된 계면활성제이다.

계면활성제 합성을 위하여 우선 스테아릭산과 올레익산이 8:2의 몰비로 혼합된 지방산 혼합물과 디에틸렌트리아민(diethylene-triamine)을 몰기준으로 1:2로 하여 질소 조건 하의 200 °C 온도 조건에서 6시간 동안 반응을 진행하여 이미다졸린(imidazoline) 구조를 형성하였다. 이후 120~180 °C의 온도 조건에서 1시간 동안 물을 투입하여 이미다졸린 구조를 파괴함으로써 디알킬 아미도아민(dialkyl amidoamine)의 구조를 얻었다. 디알킬 아미도아민 반응 혼합물에 에틸렌 옥사이드를 몰 비로서 1:5의 비율로 첨가하고, 알칼리 촉매(NaOH, KOH)를 사용하여 4~6기압, 120~140 °C에서 4시간 동안 반응시켰다. 그 후에 프로필렌 옥사이드를 1:2의 비율로 첨가하고 이를 동일한 방식으로 부가 반응시켰다. 이때 얻어진 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드 부가 아민 500 g에 H_2O_2 50 g을 반응시켜 DEP-OSA28-AO 계면활성제를 제조하였으며, 반응 조건은 통상적인 아민 옥사이드의 반응과 동일하다. 즉, H_2O_2 를 반응물에 대해 약 5~10% 과량 반응시키며, 반응온도는 50~70 °C에서 물이 70~90% 함유된 H_2O_2 를 2시간 동안 연속적으로 투입한 후, 70~80 °C에서 24시간 동안 반응을 진행하였다. 합성한 최종 DEP-OSA28-AO 계면활성제의 조성을 Table 1에 나타내었으며, 합성에서 생성된 중간체 및 최종 계면활성제 합성물에 대한 분석과 합성 과정에 관한 자세한 내용은 이미 문헌에 기술된 바 있다[21,28].

2-2. 실험방법

2-2-1. 계면활성제 물리적 특성 측정

계면활성제 수용액의 표면장력은 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)는 농도 증가에 따라 더 이상 표면장력 값이 변하지 않는 농도를 기준으로하여 결정하였다. 계면활성제 수용액의 점도는 Ostwald 점도계를 사용하여 측정하였으며, 접촉각(contact angle)은 pendant drop tensiometer (DSA100, Kruss,

Table 1. Composition of DEP-OSA28-AO surfactant

	Molecular Weight (g/mol)	Active Component (%)	Propylene Glycol (%)	Ethanol (%)	Citric Acid (%)	NaCl (%)	Water (%)	pH ^a
DEP32-OSA28-AO	900	50.9	15.0	10.0	1.0	0.66	22.44	4.64
DEP34-OSA28-AO	1016	50.8	15.0	10.0	1.0	0.58	22.52	5.52
DEP54-OSA28-AO	1104	50.7	15.0	10.0	1.0	0.54	22.76	5.27

^aMeasured with 1 wt% surfactant concentration.

Germany)를 사용하여 시료 부피 3.0 μL 을 슬라이드 글라스에 떨어 뜨린 3초 후 부터 10초 간 측정된 평균값으로부터 구하였다.

계면활성제 수용액과 n-decane 오일 사이의 시간에 따른 계면장력 (dynamic interfacial tension)은 spinning drop tensiometer (Site 04, Kruss, Germany)를 이용하여 측정하였다. 내경 3.5 mm의 원통형 모세관을 계면활성제 용액, 이온 정제수 순서로 세정한 후 다시 이온 정제수로 3회 행군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 수용액을 관에 채운 후 10 μL 주사기를 이용하여 오일을 주입한 후 계면장력 값이 평형에 도달할 때까지의 시간에 따른 값을 측정하였다.

계면활성제 수용액의 거품 안정성(foam stability)을 평가하기 위하여 Foamscan (IFAC, Germany)을 사용하였다. 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 측정하기 위하여 농도 1%의 계면활성제 수용액을 pH 조건에 따라 제조한 후 해당 시료 10 mL를 투명한 유리관에 주입하였다. 공기의 압력을 이용하여 거품을 형성하게 한 후 거품 부피가 최대가 되었을 때부터 CCD 카메라를 통하여 시간에 따른 거품의 부피 변화를 촬영하였다.

계면활성제-물 2성분 시스템에 대한 상평형(phase equilibrium) 실험을 위하여 pH를 4, 6, 8, 10의 조건으로 각각 달리한 5 wt%의 계면활성제 수용액을 제조하였다. 제조한 시료들을 시험관에 10 mL씩 각각 넣은 후 와류믹서(vortex mixer)에서 약 30초 동안 교반하였다. 시료가 담긴 시험관을 온도가 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 범위까지 정확히 조절이 가능한 항온조에 넣고 상온, 30, 40, 50, 60 $^\circ\text{C}$ 에서 각각 10일 동안 시료가 평형에 도달하도록 하였으며, 해당 온도에서 시료의 상의 외관과 부피의 변화가 없을 때를 시료가 평형에 도달한 것으로 간주하고 이때의 상의 수와 형태를 관찰하였다[19,20,29,30]. 계면활성제 수용액의 pH는 Mettler Toledo 사의 MP230 pH meter를 사용하여 측정하였으며, pH는 0.1N HCl과 0.1N NaOH 수용액을 각각 사용하여 조절하였다.

2-2-2. 등전점 측정

농도 0.01 wt%의 계면활성제 수용액을 0.1N HCl과 0.1N NaOH로 적정하여 다양한 pH 조건의 계면활성제 수용액을 제조하였다. 제조한 계면활성제 수용액의 제타전위(ELS-8000, Otsuka, Japan)를 25 $^\circ\text{C}$ 의 온도조건에서 측정하였으며, 계면활성제 수용액의 제타전위 값이 0인 pH 값을 등전점으로 결정하였다.

또한 제타전위 측정 실험에서 사용한 동일한 계면활성제 수용액을 실리카(SiO_2)와 Au (gold)가 각각 코팅된 석영 결정(quartz crystal) 표면에 각각 흘려주면서 계면활성제 흡착량과 흡착에 소요되는 시간을 측정하였다. 계면활성제 수용액이 QCM cell을 통과하면서 나타나는 진동수(frequency) 변화량을 측정한다(Q-sense E4, Q-sense, Sweden) 후 진동수 변화를 q-tool 프로그램을 이용하여 질량 변화로 환산하여 각각의 석영 결정 표면에 흡착된 계면활성제의 질량을 구하였고, pH 조건에 따른 계면활성제 수용액의 흡착량 변화 추이로부터 등전점을 결정하였다[19,20,29,30].

2-2-3. 유연력 측정

유연력을 측정하기 위하여 자동 표면마찰 시험기 KESFB4-AUTO-A (Kato, Japan)를 사용하여 마찰계수(friction factor)를 측정하였다. KESFB-AUTO는 섬유, 종이, 필름 등과 같은 시료의 인장, 전단 특성, 굽힘 정도, 압축 특성 등의 측정이 가능하며, 또한 시료의 표면 특성을 측정하여 표면 거칠기(surface roughness)와 마찰 특성 등을 측정할 수 있다.

pH 조건에 따른 계면활성제의 유연력 측정을 위하여 농도 1%의 계면활성제 수용액에 세탁 시험용 면포를 넣고 10분 정도 충분히 계면활성제가 섬유에 흡착될 수 있도록 한 다음에 일반 상수를 이용해서 면포를 세정하였다. 세정을 마친 면포를 24시간 동안 완전하게 건조시킨 후 표면 마찰 시험기를 사용하여 표면 마찰과 거칠기를 측정하였다. 평균 마찰계수 값을 나타내는 MIU 값과 표면의 거칠기를 측정된 값을 분석 프로그램을 활용하여 실험 조건과 유사한 섬유의 특성과 비교하여 상대적인 유연도를 구한 값을 나타내는 NUMERI 값을 산출하고, 이를 통하여 섬유 표면의 유연력을 평가하였다[29,30].

3. 결과 및 고찰

3-1. 계면활성제 물성 측정

DEP-OSA82-AO 계면활성제 수용액의 물농도 변화에 따라 표면장력을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 DEP32-OSA82-AO, DEP34-OSA82-AO 및 DEP54-OSA82-AO 계면활성제의 CMC는 각각 5.51×10^{-5} mol/L, 2.61×10^{-5} mol/L 및 4.53×10^{-5} mol/L이며, 또한 CMC에서의 표면장력은 각각 34.92, 32.80, 33.64 mN/m 이었다. 이러한 결과는 다른 양쪽성 계면활성제의 CMC 및 CMC에서의 표면장력 측정 결과와 비슷한 값을 나타낸 것이다[19-21]. DEP32-OSA82-AO의 CMC와 CMC에서의 표면장력이 DEP34-OSA82-AO에 비하여 큰 것을 알 수 있는데, 이는 동일한 에틸렌 옥사이드 부가 몰수를 갖는 조건 하에서 프로필렌 옥사이드 부가 몰수가 증가할수록 계면활성제 시스템의 소수성이 증가하기 때문이다. 또한 DEP54-OSA82-AO의 CMC와 CMC에서의 표면장력이 DEP34-OSA82-AO에 비하여 큰 것을 알 수 있는데, 이는 동일한 프로틸렌 옥사이드 부가 몰수를 갖는 조건 하에서 에틸렌 옥사이드 부가 몰수가 증가할수록 계면활성제 시스템의 친수성이 증가하기 때문이다.

동적 표면장력 측정 결과는 평형에 도달했을 때의 표면장력 값 뿐 아니라 계면활성제가 수용액 상으로부터 공기와 액체의 계면에 도달하는 데 필요한 시간에 대한 정보를 제공한다. 따라서 본 연구에서는 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 DEP-OSA82-AO 계면활성제 수용액에 대하여 동적 표면장력을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3의 (a), (b), (c)에 각각 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 동적 표면장력 측정 결과에서 알 수 있듯이 DEP-OSA82-AO 계면활성제 시스템은 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉, 계면활성제

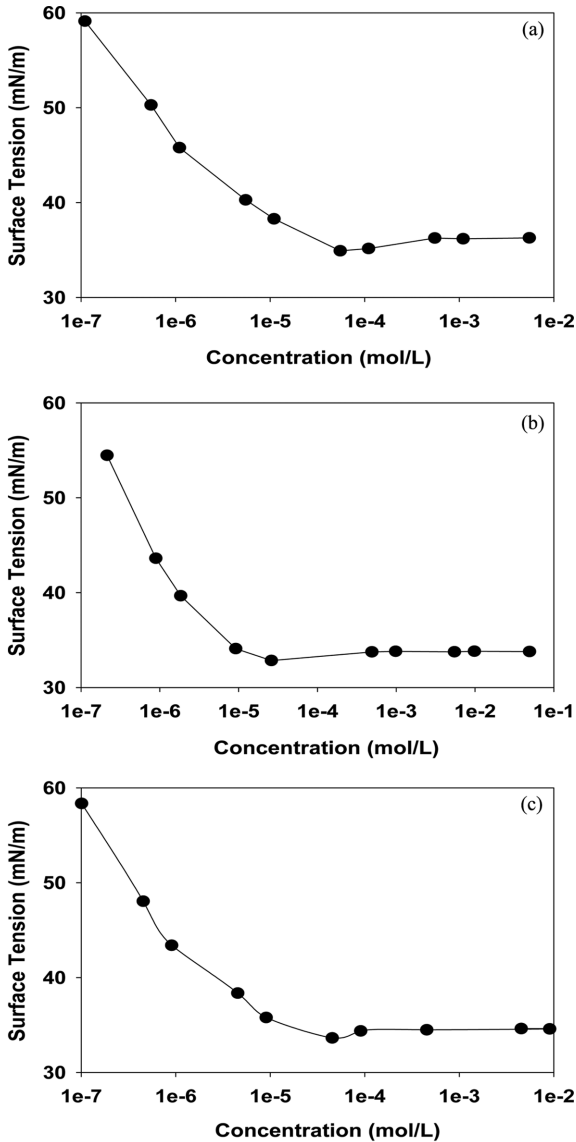


Fig. 2. CMC measurement of DEP-OSA28-AO surfactant by a Du Nuoy ring tensiometer at 25; (a) DEP32-OSA28-AO, (b) DEP34-OSA28-AO, (c) DEP54-OSA28-AO.

농도를 증가시키에 따라 표면장력은 감소하나 CMC 혹은 CMC 보다 큰 농도 조건에서도 CMC에서의 표면장력 측정값에 도달하지 못하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 DEP-OSA82-AO 계면활성제의 이동도(mobility)가 비교적 느려서, 계면활성제가 수용액 상으로부터 계면까지 이동하는 데 비교적 많은 시간이 소요되어 각각의 CMC에 해당하는 농도 조건에서도 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자들에 의하여 포화되지 못함을 의미한다.

접촉각은 주로 고체 표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로써 접촉각이 낮으면 젖음성이 높으며, 고체 표면은 친수성으로 높은 표면에너지 값을 갖는다. 반면에 접촉각이 높으면 젖음성이 낮고 소수성으로 인하여 표면의 에너지가 낮음을 의미한다[15]. 1 wt% DEP-OSA82-AO 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 Table 2에서 볼 수 있듯이, 접촉각은 DEP32-OSA82-AO, DEP54-OSA82-AO, DEP34-OSA82-AO의 순서로 접촉각이 증가함을 알 수 있는데 이는 계면활성제의 소수성이 증가하여 젖음성이 낮아짐을 의

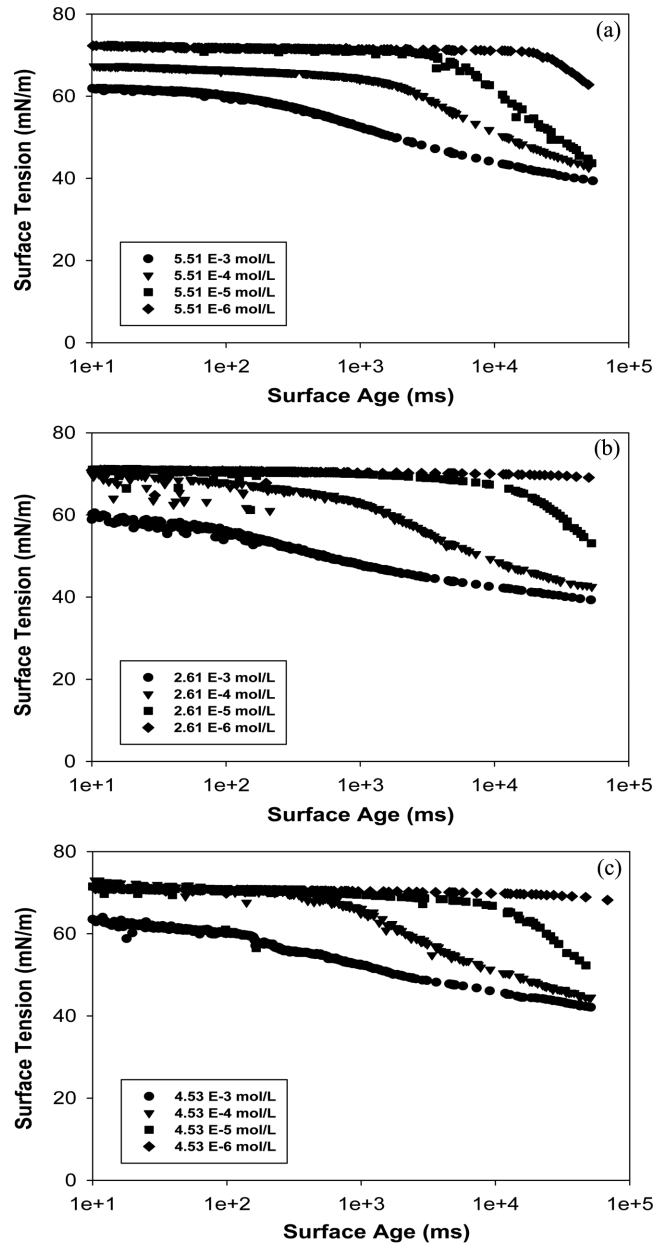


Fig. 3. Dynamic surface tension of DEP-OSA28-AO surfactant measured by a maximum bubble pressure tensiometer at 25 °C; (a) DEP32-OSA28-AO, (b) DEP34-OSA28-AO, (c) DEP54-OSA28-AO.

미한다. 이러한 결과는 DEP-OSA82-AO 계면활성제에 추가된 에틸렌 옥사이드가 추가된 프로필렌 옥사이드와 비교하여 친수성이 크기 때문이며, 이러한 결과는 CMC 측정 결과와 일치함을 알 수 있다. 25의 항온조에서 모세관 점도계를 이용하여 5 wt% 계면활성제 수용액의 점도를 측정할 결과를 Table 2에 정리하여 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이, 동일한 농도 조건에서 DEP54-OSA82-AO 시스템의 점도가 DEP32-OSA82-AO와 DEP34-OSA82-AO에 비하여 약간 클 수 있다.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 오일 사이의 계면장력을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 DEP32-OSA82-AO 계면활성제 시스템의 평형에서의 계면장력은 0.4279 mN/m이며, 평형에 도달하는

Table 2. Summary of physical properties of DEP-OSA28-AO surfactant measured at 25 °C

	CMC (mol/L)	Surface Tension ^a (mN/m)	Viscosity ^b (cP)	Contact Angle ^c (°)	Foam Stability ^d (%)
DEP32-OSA28-AO	5.51×10^{-5}	34.92	1.98 ± 0.01	35.92 ± 0.46	27.206
DEP34-OSA28-AO	2.61×10^{-5}	32.80	2.03 ± 0.09	49.62 ± 1.38	19.501
DEP54-OSA28-AO	4.53×10^{-5}	33.64	2.19 ± 0.04	37.60 ± 0.67	23.737

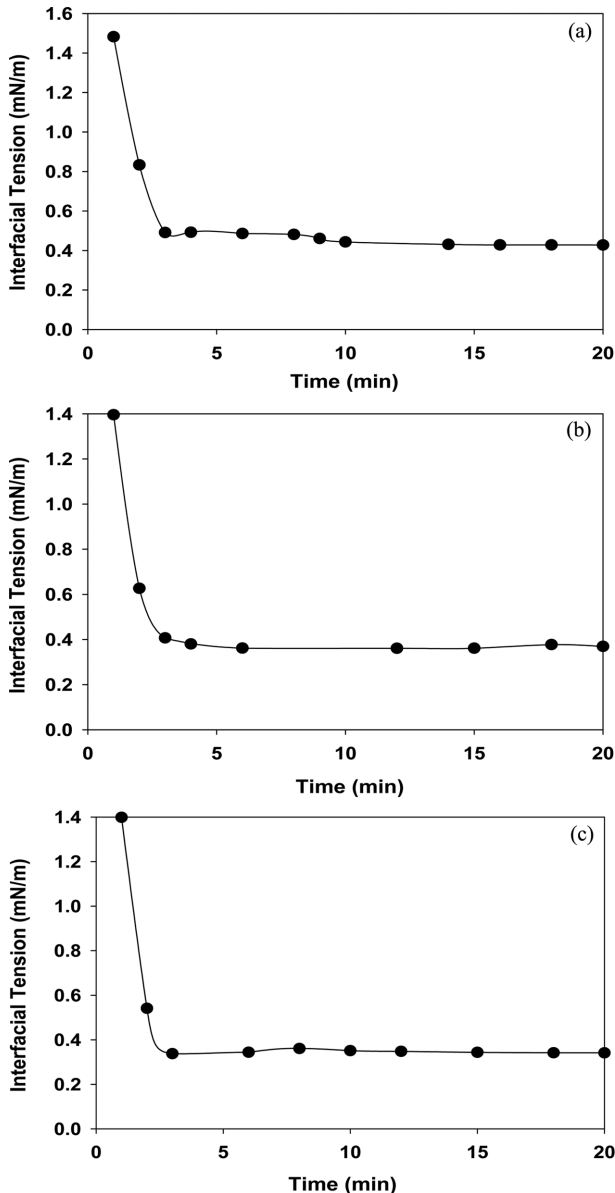
^aSurface tension at CMC.^bMeasured with 5 wt% surfactant concentration.^cMeasured with 1 wt% surfactant concentration.^dPercentage of foam volume decrease during 1500 seconds, initially generated with 1 wt% surfactant concentration.

Fig. 4. Interfacial tension measurement between 1 wt% DEP-OSA28-AO surfactant solution of pH 7.3 and n-decane at 25 °C; (a) DEP32-OSA28-AO, (b) DEP34-OSA28-AO, (c) DEP54-OSA28-AO.

데 약 10분의 시간이 소요되었다. 한편 DEP34-OSA28-AO와 DEP54-OSA28-AO 계면활성제 시스템의 평형에서의 계면장력 값은 각각 0.3692와 0.3416 mN/m이며, 평형에 도달하는 데 각각 약 6~7분이 소요되었고 DEP32-OSA28-AO 시스템과 비교하여 그다지 큰 차이

를 나타내지 않았다. DEP-OSA28-AO 계면활성제 시스템의 평형에서의 계면장력은 비이온 계면활성제의 마이셀 용액과 탄화수소 오일 사이의 계면장력과 비슷한 크기의 값을 갖는 것을 알 수 있다[5-15,19-21,29,30].

거품은 가스 버블이 액체 필름에 의해서 분리되어 분산되어 있는 콜로이드 시스템의 하나로서 식품, 생활용품, 세제, 건축용품(콘크리트), 소화기, 살충제, 제초제 등과 제품 외에도 광업(forth ore flotation), 환경(flotation, soil remediation), 제지 탈묵(deinking), EOR (enhanced oil recovery) 등 광범위한 산업분야에 적용되어 사용되고 있으며, 이러한 다양한 분야에서 고려하여야 할 가장 중요한 특성 중의 하나가 거품 안정성 문제이다[15]. 계면활성제 수용액의 거품 안정성은 표면장력 값과 밀접한 관계가 있다. 계면활성제의 표면장력이 큰 경우에는 공기와 수용액의 계면에 흡착하는 계면활성제의 표면에너지 저하 효과가 낮으므로 계면은 상대적으로 높은 에너지 상태를 유지하게 되어 거품이 불안정하여 쉽게 깨지게 된다. 반면에 계면활성제의 표면장력이 작은 경우에는 계면활성제가 공기와 수용액의 표면에너지를 급격히 낮추게 되므로 계면은 낮은 에너지 상태를 유지하게 되어 거품이 안정하게 유지된다. 물론 거품의 안정성은 계면에 흡착된 계면활성제의 표면장력 저하 효과 뿐 아니라 수용액으로부터 계면까지 이동하는 데 소요되는 계면활성제의 이동도(mobility)에 의해서도 영향을 받는다[15].

Foamsan을 사용하여 DEP-OSA28-AO 계면활성제 수용액에 대한 거품 안정성을 25 °C에서 각각 측정하였다. 이를 위하여 1 wt% 계면활성제 수용액 시료 10 mL를 투명한 유리관에 주입한 다음, 질소 가스를 이용하여 거품을 150 cm³ 형성시킨 후 시간에 따른 거품의 부피 감소를 측정하였으며, 거품을 150 cm³ 형성시킨 후로부터 1500 sec 동안 거품의 부피가 감소한 비율을 측정하여 계면활성제 시스템에 대한 거품 안정성 여부를 판단하였으며, 그 결과를 Table 2에 요약하여 나타내었다. Table 2의 결과에서 볼 수 있듯이 DEP32-OSA28-AO, DEP54-OSA28-AO, DEP34-OSA28-AO의 순서로 거품 안정성이 증가함을 알 수 있는데 이는 표면장력 측정 결과와 일치하는 경향을 나타냄을 알 수 있다.

계면활성제와 물로 이루어진 2성분 시스템에 대하여 30~60 °C의 온도 범위에서 상평형 실험을 수행하였다. 상평형 실험은 5 wt% 계면활성제 시료를 사용하였고 수용액의 pH를 각각 4, 6, 8, 10의 조건으로 하여 수행하였다. 계면활성제 수용액은 30, 40, 50, 60 °C에서 각각 10일 동안 관찰한 결과, 실험에서 사용한 온도 범위와 pH 조건 하에서 DEP-OSA28-AO 계면활성제 시스템 모두에서 마이셀 수용액(micellar solution)의 L₁ 상만이 관찰되었으며, 이러한 결과는 다른 연구에서도 보고된 바 있다[19-21]. 따라서 middle-phase 마이크로에멀전 혹은 lamellar liquid crystalline phase를 형성하기 위해서는 계면활성제 시스템이 보다 소수성을 가지도록 하여야 한다. 이를

위해서는 온도를 증가시켜 비이온 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시키거나 소수성을 띤 사슬 길이가 긴 알코올을 보조계면활성제 (cosurfactant)로 첨가하는 방법 등이 있다[6-15,31,32]. 또한 동일한 오일에 대해서는 사용한 비이온 계면활성제의 소수기의 길이를 증가시키거나 친수성의 길이를 짧게 함으로써 lower phase 혹은 oil in water (O/W) 마이크로에멀전이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase 마이크로에멀전이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐 upper phase 혹은 water in oil (W/O) 마이크로에멀전이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 영역으로의 상전이 온도를 낮출 수 있다[6-15].

3-2. 등전점 결정

양쪽성 계면활성제는 등전점 이하의 pH 조건에서는 양이온 계면활성제로 작용함으로써 유연력의 효과를 나타낼 수 있으며, 등전점 이상의 pH 조건에서는 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용함으로써 세정력을 구현할 수 있다. 따라서 이와 같은 양쪽성 계면활성제의 특성을 잘 활용하면 양쪽성 계면활성제 하나로 pH 조건에 따라 세정력과 유연력의 두 가지 기능을 동시에 구현하는 것이 가능하며, 이러한 면에서 양쪽성 계면활성제의 등전점을 측정하는 것은 중요하다[19-21,28].

수용액의 pH 조건에 따른 계면활성제 수용액의 제타전위 측정을 통하여 등전점을 결정하였다. 제타전위 측정은 등전점을 결정하기 위하여 일반적으로 많이 사용되는 방법이며[33], 제타전위 측정에 의한 계면활성제 수용액의 등전점 결정의 적합성에 관해서는 이미 밝혀진 바 있다[19-21]. 이를 위하여 0.01 wt% 양쪽성 계면활성제 수용액의 제타전위를 pH 조건에 따라 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)의 결과에서 볼 수 있듯이 DEP32-OSA82-AO 계면활성제 수용액은 pH가 약 7.18인 조건에서 제타전위 값이 0을 가지며, pH 7.18 이하의 조건에서는 제타전위가 양의 값을 갖고 pH 7.18 이상의 조건에서는 제타전위가 음의 값을 갖는 것을 알 수 있으며, 이는 DEP32-OSA82-AO 계면활성제가 pH 7.18 보다 높은 조건에서는 비이온 계면활성제로 작용하며, 반면에 pH 7.18 보다 낮은 조건에서는 양이온 계면활성제로 작용함을 의미한다. 또한 DEP34-OSA82-AO와 DEP54-OSA82-AO 계면활성제 시스템의 등전점은 Fig. 5(b)와 (c)에서 볼 수 있듯이 각각 약 6.87과 8.75임을 알 수 있다. 이러한 결과는 아민옥사이드의 등전점이 pH 8.0 근처라고 문헌 상에 보고된 것과 비슷한 결과이다[19,20,34].

양쪽성 계면활성제의 등전점을 측정하기 위하여 QCM 실험을 수행하였다. QCM 실험은 표면이 음전하를 띠는 석영 결정 표면에 계면활성제 수용액을 흘려주면서 진동수 변화 추이를 살펴보는 것으로 석영 결정 표면에 계면활성제 분자가 흡착되면 진동수가 감소하게 되고 이때 특정한 진동수 감소를 q-tool 프로그램을 이용하여 질량 변화로 변환함으로써 표면에 흡착된 계면활성제의 양을 측정할 수 있는 방법이다[17-21,29,30]. 본 실험에서는 Au와 실리카가 각각 코팅된 석영 결정을 기질(substrate)로 각각 사용하였으며, 이미다졸린 계통의 양이온 계면활성제와 음이온 계면활성제 TREM-LF 40 (sodium alkyl allyl sulfosuccinate)을 각각 사용하여 QCM 실험을 수행한 이전 결과들에 의하면 Au와 실리카가 각각 코팅된 석영 결정 표면은 음전하를 띠고 있는 것을 확인하였다[19-21,29,30].

위의 실험결과를 바탕으로 음전하를 띠고 있는 실리카와 Au의 석영 결정 표면에 각각 DEP-OSA82-AO 양쪽성 계면활성제 수용액을

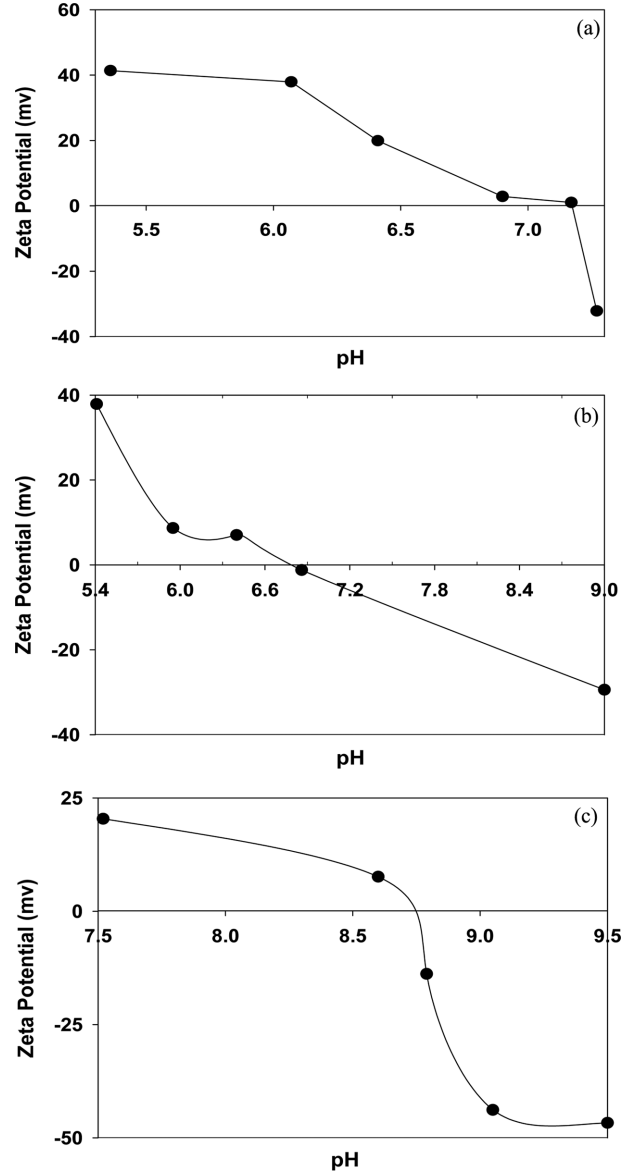


Fig. 5. Zeta potential measurement for 0.01 wt% DEP-OSA28-AO surfactant solution at 25 °C, (a) DEP32-OSA28-AO, (b) DEP34-OSA28-AO, (c) DEP54-OSA28-AO.

흘려주면서 흡착된 계면활성제 질량을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에 나타낸 DEP32-OSA82-AO 시스템의 결과에서 볼 수 있듯이 실리카와 Au 기질의 경우 모두, 계면활성제 흡착량이 pH 6.96 부터는 약간 감소하다가 pH를 더 증가시키기에 따라 감소함을 알 수 있다. 이는 양쪽성 계면활성제는 등전점 이하의 pH 조건에서는 양이온 계면활성제로 작용하여 음전하를 띤 표면과의 전기적 인력 (attraction)에 의해 계면활성제의 흡착량이 증가하며, 반면에 등전점 이상의 pH 조건에서는 비이온 계면활성제로 작용하여 흡착량이 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 QCM 측정 결과로부터 본 실험에서 사용한 DEP32-OSA82-AO 양쪽성 계면활성제의 등전점은 6.96과 7.05 사이에 존재함을 알 수 있다.

DEP34-OSA82-AO와 DEP54-OSA82-AO 계면활성제 시스템에 대하여 동일한 방법으로 QCM 실험을 수행한 결과를 Fig. 6(b)와 (c)에 각각 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 실리카로 코팅된 석영

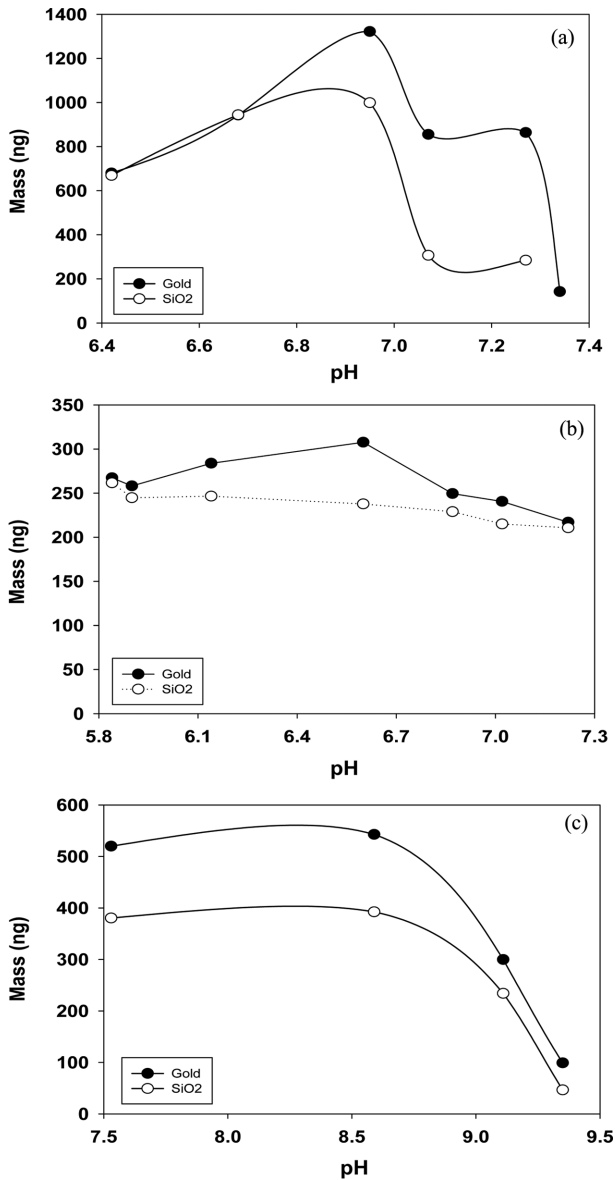


Fig. 6. Effect of pH on adsorption of DEP-OSA28-AO surfactant on two different solid substrates of SiO₂ and gold at 25 °C where initial surfactant concentration was 0.01 wt%; (a) DEP32-OSA28-AO, (b) DEP34-OSA28-AO, (c) DEP54-OSA28-AO.

결과와 Au로 코팅된 석영 결정 모두 동일한 흡착 경향을 나타냄을 알 수 있다. 즉, DEP34-OSA82-AO 계면활성제 흡착량은 pH 6.60에서 최대를 보이다가 그 이상의 pH 조건에서는 흡착량이 급격하게 감소하며, DEP54-OSA82-AO 계면활성제는 pH 8.60의 조건에서 최대 흡착량을 나타낸 후 pH 증가에 따라 흡착량이 감소하였다. 따라서 Fig. 6(b)와 (c)의 결과로부터 DEP34-OSA82-AO의 등전점은 6.60과 6.90 사이에 존재하며, DEP54-OSA82-AO의 등전점은 8.60과 9.05 사이에 존재함을 알 수 있다. 또한 Fig. 6에 나타난 QCM 측정에 의한 계면활성제 흡착량으로부터 결정된 DEP-OSA82-AO 계면활성제 시스템의 등전점은 제타전위 측정에 의하여 결정된 등전점 측정 결과와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. QCM 측정에 의한 계면활성제 시스템의 등전점 측정 방법 타당성은 다른 계면활성제 시스템에서도 확인된 바 있다[19-21].

3-3. 유연력 측정

유연력을 측정하기 위하여 자동 표면마찰 시험기 KESFB4-AUTO-A (Kato, Japan)를 사용하여 마찰계수(friction factor)를 측정하였다. KESFB4-AUTO는 섬유, 종이, 필름 등과 같은 시료의 인장, 전단 특성, 굽힘 정도, 압축 특성 등의 측정이 가능하며, 또한 시료의 표면 특성을 측정하여 표면 거칠기(surface roughness)와 마찰 특성 등을 측정할 수 있다[29,30].

pH 조건에 따른 계면활성제의 유연력 측정을 위하여 농도 1%의 계면활성제 수용액에 세탁 시험용 면포를 넣고 10분 정도 충분히 계면활성제가 섬유에 흡착될 수 있도록 한 다음에 일반 상수를 이용해서 면포를 세정하였다. 세정을 마친 면포를 24시간 동안 완전하게 건조시킨 후 표면 마찰 시험기를 사용하여 표면 마찰과 거칠기를 측정하였다. 섬유결의 특성상 씨실(weft)과 날실(warp) 방향으로 각각 3

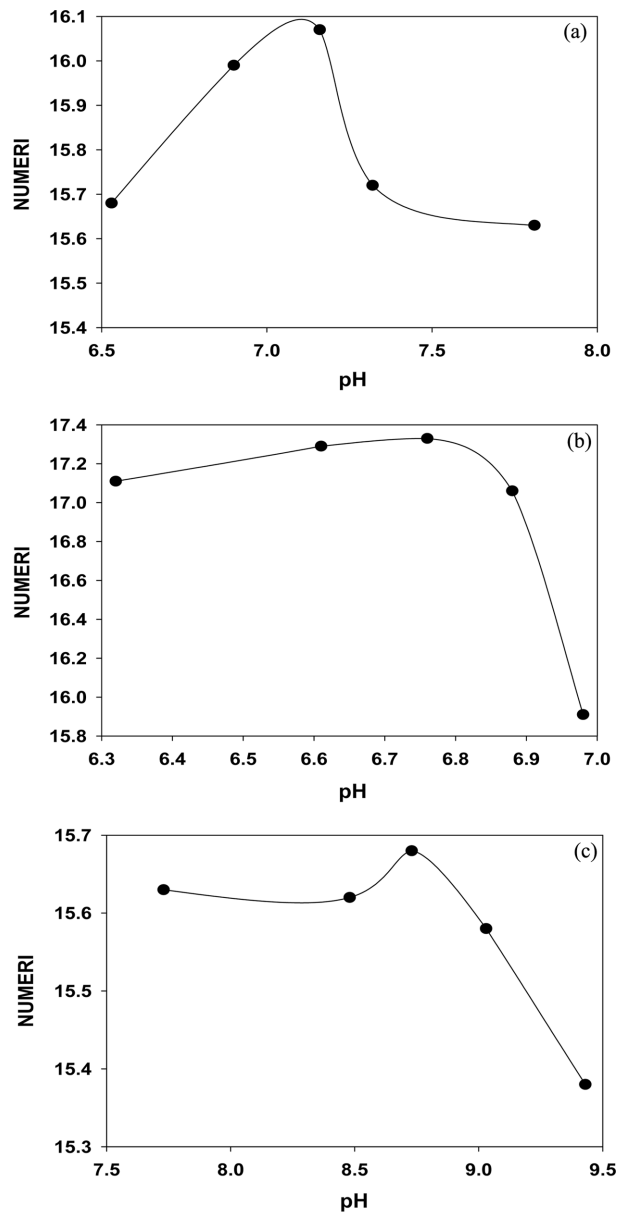


Fig. 7. Effect of pH on NUMERI value for 0.01 wt% DEP-OSA28-AO surfactant solution measured by Kawabata system at 25 °C; (a) DEP32-OSA28-AO, (b) DEP34-OSA28-AO, (c) DEP54-OSA28-AO.

번씩 측정하였고 이를 평균하여 값을 구하였다. 평균 마찰계수 값과 표면의 거칠기를 측정한 값을 분석 프로그램을 활용하여 실험 조건과 유사한 점유의 특성과 비교하여 상대적인 유연도를 구한 값을 나타내는 NUMERI 값을 산출하고, 이를 통하여 점유 표면의 유연력을 평가하였다. NUMERI 값은 일반적으로 smoothness를 나타내는 값으로 사용되며, NUMERI 수치가 클수록 유연도가 큼을 의미한다 [21,29,30].

Fig. 7에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 pH 조건에 따라 계면활성제로 세정한 점유의 NUMERI 값에 차이가 있음을 알 수 있다. NUMERI 값이 클수록 유연력이 좋음을 의미하므로 DEP32-OSA82-AO와 DEP34-OSA82-AO 계면활성제 시스템 모두, 수용액의 pH가 산성 조건 혹은 중성 조건일 경우가 알칼리성 조건에 비하여 점유 유연 효과가 크며, 반면에 DEP54-OSA82-AO 계면활성제의 경우에는 pH가 8.7 보다 작은 조건에서 비교적 유연 효과가 큼을 알 수 있다. 이러한 결과는 제타전위와 QCM 측정을 통하여 결정된 등전점 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 예를 들어 제타전위와 QCM 측정을 통하여 6.95~7.10의 pH 조건에서 등전점을 갖는 것으로 밝혀진 DEP32-OSA82-AO 계면활성제는 중성 및 산성 조건에서 양이온 계면활성제로 작용하여 점유 표면에 흡착되어 유연력을 부여할 수 있으므로 NUMERI 값이 큰 것으로 해석할 수 있다. 이러한 결과는 실제 세탁 후 린스 과정에서의 pH가 거의 중성에 가깝다는 점과 관련하여 볼 때 DEP32-OSA82-AO와 DEP34-OSA82-AO 계면활성제는 린스 과정에 점유 표면에 흡착하여 유연제로서 효과적으로 작용할 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

DEP32-OSA82-AO, DEP34-OSA82-AO 및 DEP54-OSA82-AO 계면활성제의 CMC는 각각 5.51×10^{-5} mol/L, 2.61×10^{-5} mol/L, 4.53×10^{-4} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 각각 34.92 mN/m, 32.80 mN/m, 33.64 mN/m 이었다. Maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 동적 표면장력을 측정한 결과, 수용액 상으로부터 공기와 수용액 계면으로의 계면활성제 분자의 이동속도가 느리기 때문에 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자들에 의하여 포화되는데 비교적 긴 시간이 소요됨을 알 수 있었다. Spinning drop tensiometer를 사용하여 측정한 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 사이의 평형에서의 계면장력 값은 0.34-0.43 mN/m로서, 비이온 계면활성제 마이셀 용액과 탄화수소 오일 사이의 계면장력과 비슷한 크기의 값을 가졌다.

제타전위 측정으로부터 DEP32-OSA82-AO, DEP34-OSA82-AO 및 DEP54-OSA82-AO 계면활성제 시스템의 등전점은 각각 7.18, 6.87 및 8.75인 것을 확인하였으며, 이 결과는 QCM 측정 실험으로부터 결정된 결과와 유사한 결과를 나타내었다. 또한 표면 마찰 시험기를 사용하여 DEP-OSA82-AO 계면활성제로 세정한 점유의 평균 마찰계수 값을 측정한 결과, 계면활성제 수용액의 pH가 등전점보다 낮은 조건에서 점유 유연 효과가 큰 것을 확인하였으며, 이러한 결과는 제타전위와 QCM 측정을 통하여 결정된 등전점 결과와 일치하였다. 특히 DEP32-OSA82-AO와 DEP34-OSA82-AO 계면활성제의 경우, 산성 조건 혹은 중성 조건일 경우가 알칼리성 조건에 비하여 점유 유연 효과가 큰 것을 확인하였는데, 이러한 결과는 등전점 보다 낮은 pH 산성 혹은 중성 조건에서 DEP32-OSA82-AO와

DEP34-OSA82-AO 계면활성제가 각각 양이온 계면활성제로 작용함을 알 수 있었다. 실제 세탁 후 린스 과정에서의 pH가 거의 중성에 가깝다는 점과 관련하여 볼 때 DEP32-OSA82-AO와 DEP34-OSA82-AO 계면활성제가 점유 표면에 흡착하여 유연제로서 효과적으로 작용할 수 있음을 의미한다.

감 사

본 연구는 보건복지부 보건의료연구개발사업의 지원에 의하여 이루어진 것입니다(과제고유번호 : A103017).

참고문헌

- Cutler, W. G. and Kissa, E., Detergency: Theory and Technology, Surfactant Science Series, **20**, 1, Marcel Dekker, New York (1987).
- Schwartz, A. M., The Physical Chemistry of Detergency ed. E. Matijevic, Surface Colloid Sci., **195**, Wiley, New York(1972).
- Miller, C. A. and Neogi, P., Interfacial Phenomena : Equilibrium and Dynamic Effects, Surfactant Science Series, **17**, 150, Marcel Dekker, New York(1985).
- Lee, S. K., Han, J. W., Kim, B. H., Shin, P. G., Park, S. K. and Lim, J. C., "Solubilization of Sulfur Compounds in the Diesel Oil by Nonionic Surfactants," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(4), 537-542(1999).
- Ko, H. K., Park, B. D. and Lim, J. C., "Studies on Phase Behavior in Systems Containing NP Series Nonionic Surfactant, Water, and D-Limonene," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 679-686(2000).
- Ko, H. K., Lee, J. K., Park, S. J., Park, B. D., Hong, J. K., Park, S. K. and Lim, J. C., "Phase Behavior Study in Systems Containing AEO Nonionic Surfactant, Cosurfactant, Water, and Oil," *Hwahak Konghak*, **40**(3), 316-323(2002).
- Lee, J. G., Bae, S. S., Cho, I. S., Park, S. J., Park, B. D., Park, S. K. and Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Microemulsion Formation and Cleaning Efficiency in Systems Containing Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant, D-Limonene and Water," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 664-671(2005).
- Lee, J. G., Bae, S. S., Cho, I. S., Park, S. J., Park, B. D., Park, S. K. and Lim, J. C., "Effect of Solvents on Phase Behavior and Flux Removal Efficiency in Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant Based Cleaners," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 677-683(2005).
- Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Intermediate Phase Formation in Systems Containing Alkyl Ethoxylate Nonionic Surfactant, Water and Lubricant," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(6), 778-784(2005).
- Lim, J. C., "Solubilization of Hydrocarbon Oils by C₁₂E₈ Nonionic Surfactant Solution," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**(3), 219-225(2007).
- Bae, M. J. and Lim, J. C., "Solubilization Mechanism of Hydrocarbon Oils by Polymeric Nonionic Surfactant Solution," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 24-30(2009).
- Bae, M. J. and Lim, J. C., "Dynamic Behavior Study in Systems Containing Nonpolar Hydrocarbon Oil and C₁₂E₅ Nonionic Surfactant," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 46-53(2009).

13. Bae, M. J. and Lim, J. C., "Dynamic Behavior Study Using Videomicroscopy in Systems Containing Nonpolar Hydrocarbon Oil and C₁₀E₅ Nonionic Surfactant Solution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 473-478(2009).
14. Bae, M. J. and Lim, J. C., "Solubilization Mechanism of n-Octane by Polymeric Nonionic Surfactant Solution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(1), 15-20(2009).
15. Lee, S., Kim, B. J., Lee, J. G. and Lim, J. C., "Synthesis and Characterization of Interfacial Properties of Sorbitan Laurate Surfactant," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(1), 37-44(2011).
16. Rang, M. J., Kim, J. D., Oh, S. G., Lee, B. M., Lim, J. C., Hong, J. D., Kang, H. H. and Lee, J. G., The Recent Research Trends in Colloid and Surface Chemistry, 45, KOSFT, Seoul(2007).
17. Han, D. S., Yoo, K. M., Park, J. S., Chi, G. Y., Lee, K. M., Cho, I. S. and Lim, J. C., "Development of Multi-functional Amine Oxide Type Surfactants," *Appl. Chem.*, **11**(1), 229-232 (2007).
18. Rendall, K., Tiddy, G. J. T. and Trevethan, M. A., "An Investigation of the Interactions Between Electrolytes and a Zwitterionic Surfactant Using ²³Na and ²H NMR Measurements," *J. Colloid Interface Sci.*, **98**(2), 565-571(1984).
19. Kim, J. S., Park, J. S., and Lim, J. C., "Measurement of Isoelectric Point of Amineoxide Zwitterionic Surfactant by QCM(Quartz Crystal Microbalance)," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(1), 9-14 (2009).
20. Kim, J. S., Park, J. S. and Lim, J. C., "Measurement of Isoelectric Point of Betaine Zwitterionic Surfactant by QCM(Quartz Crystal Microbalance)," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 31-37 (2009).
21. Lim, J. C. and Han, D. S., "Synthesis of Dialkylamidoamine Oxide Surfactant and Characterization of Its Dual Function of Detergency and Softness," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **389**(1-3), 166-174(2011).
22. Hoffmann, H., Thunig, C. and Miller, C. A., "The Different Phases and Their Macroscopic Properties in Ternary Surfactant Systems of Alkyldimethylamine Oxides, Intermediate Chain n-Alcohols and Water," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **67**, 223-237(1992).
23. Ro, Y. C. and Nam, K. D., "Chemical Structural Characteristics of the Amphoteric Imidazoline Surfactants," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**(5), 749-755(1994).
24. Rosen, M. J., Gao, T., Nakasuji, Y. and Masuyama, A., "Synergism in Binary Mixtures of Surfactants 12. Mixtures Containing Surfactants with Two Hydrophilic and Two or Three Hydrophobic Groups," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **88**(1), 1-11(1994).
25. Rang, M. J., Lim, J. C., Miller, C. A., Thunig, C. and Hoffmann, H. H., "Dynamic Behavior of Alcohol Drops in Dilute Solutions of an Amine Oxide Surfactant," *J. Colloid Interface Sci.*, **175**(2), 440-447(1995).
26. Harwigsson, I., Tiberg, F. and Chevalier, Y., "Nature of the Adsorption of Zwitterionic Surfactants at Hydrophilic Surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, **183**(2), 380-387(1996).
27. Maria, P. D., Fontana, A., Gasbarri, C. and Siani, G., "The Effects of Cationic and Zwitterionic Micelles on the Keto-Enol Interconversion of 2-Phenylacetyl furan and 2-Phenylacetyl thiophene," *Tetrahedron*, **61**(30), 7176-7183(2005).
28. Baik, I. S., Cho, I. S., Chi, G. Y. and Han, D. S., "Aminooxide Type Surfactant and Detergent Composition Comprising It," U.S. Patent No. 7,538,248(2009).
29. Kim, J. S. and Lim, J. C., "Effect of pH on Physical Properties of Triethanolamine-Ester Quaternary Ammonium Salt Cationic Surfactant System," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 479-485 (2009).
30. Kim, J. S. and Lim, J. C., "Interfacial Properties of Imidazoline Cationic Surfactant," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 38-45(2009).
31. Mitchell, D. J., Tiddy, G. J. T., Waring, L., Bostock, T. and Macdonald, M. P., "Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactants with Water. Mesophase Structures and Partial Miscibility (Cloud Points)," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**(1), 975-1000 (1983).
32. Ghosh, O. and Miller, C. A., "Liquid-Crystalline and Microemulsion Phase Behavior in Alcohol-Free Aerosol-OT/Oil/Brine Systems," *J. Phys. Chem.*, **91**(17), 4528-4535(1987).
33. Chiu, T. Y. and James, A. E., "Microfiltration of Amphoteric Surfactant Using Ceramic Membranes," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **280**(1-3), 58-65(2006).
34. Jeong, M. W., Oh, S. G. and Kim, Y. C., "Effects of Amine and Amine Oxide Compounds on the Zeta-Potential of Emulsion Droplets Stabilized by Phosphatidylcholine," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **181**(1-3), 247-253(2001).