

N-(2,3-dihydroxypropyl)-N,N-dimethyldodecane-1-amine chloride의 합성과 평가

조완구[†] · 최정진^{*}

[†] 전주대학교 대체의학대학 건강자원학부

^{*} LG 생활건강 기술연구원

(2007년 12월 3일 접수 ; 2008년 3월 7일 채택)

Synthesis and Evaluation of N-(2,3-dihydroxypropyl)-N,N-dimethyldodecane-1-amine chloride

Wan-Goo Cho[†] · Jeong-Jin Choi^{*}

[†] College of Alternative Medicine, Jeonju University,
Hyoja-dong, Wansan-gu, Jeonju, 560-759, Korea

^{*} Household & Health Care R&D Center, LG H&H Ltd,
Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received December 3, 2007 ; Accepted March 7, 2008)

Abstract : In general, anionic and cationic surfactants are incompatible because their mixtures form insoluble complexes. There are, however, some complexes that are soluble and behave like regular surfactants, specifically like nonionic surfactants, thus named pseudo-nonionic surfactant complexes. Pseudo-nonionic complexes are more effective and efficient than their ionic surfactant components as shown by their equilibrium and dynamic surface tensions and interfacial tensions. They pack at the interface more than their ionic components. Since, pseudo-nonionic complexes show their own characteristics, they can be treated as separate classes of surfactants distinct from ionic and nonionic surfactants.

Novel cationic surfactant was synthesized, having the polyhydroxyl group at the head group. We found that aqueous mixtures of our cationic surfactant and usual anionic surfactant(SDS) could form homogeneous solutions even at high concentration. The properties of mixed surfactant solutions were measured. Foam stability, CMC(critical micelle concentration), water hardness tolerance and thickening effect were tested. The foam stability of mixed surfactants was very good and various synergy effects were observed.

Key words : mixed surfactants, foam stability, cationic surfactant, polyhydroxyl group

[†] 주저자 (email : wgcho@jj.ac.kr)

1. 서 론

일반적으로 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제를 수용액에 동시에 용해시키면 다음과 같이 세 가지 상태로 존재한다. 첫 번째는 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제가 독립적으로 자유로운 단일체 상태로 존재하는 것이고 두 번째는 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제가 복합체를 이루어 침전이 되며 세 번째는 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제가 혼합 미셀을 형성하여 수용액에 녹는 상태를 이루는 것이다. 이 때 음이온과 양이온 계면활성제가 결합하여 생성된 복합체는 pseudo-nonionic complex surfactant(비이온 계면활성제 유사체)라 불리며, 이 중성 복합체는 비이온 계면활성제와 같이 친수기가 많을수록 물에 대한 용해도는 증가한다고 알려져 있다. 계면활성제들의 세 가지 존재 상태는 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제 구조와 농도의 영향을 매우 크게 받는다. 따라서 중성의 복합체를 형성하는 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제의 구조, 혼합 농도 등의 조건을 잘 조절하면 우수한 가용화력, 세정력, 유화력, 분산력, 표면장력 저하능력을 보이며 낮은 CMC(critical micelle concentration) 농도를 보인다.

새로운 구조의 양이온 계면활성제의 연구가 진행되고 있으며 특허로도 공개되고 있다[1-4]. 그중 하나는 농축 형태나 일반 형태에서 우수한 성능을 나타내는 세제 처방에 관한 특허이다[4]. 여기서 우수한 성능이란 우수한 기포력, 만족할만한 세정력, 항균력 등을 의미한다. 따라서 우수한 세정능력을 나타내기 위하여 이 특허 처방은 세 가지 타입의 계면활성제를 포함하고 있다. 즉 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 비이온 계면활성제이다. 이 발명에서 음이온 계면활성제는 전체 중량에 약 1 ~ 40 % 사용되며 alkyl ether carboxylate와 alkyl ether sulfates 중 한 종류 이상의 화합물을 사용할 수 있다. 비이온 계면활성제의 경우는 대략 3 ~ 50 % 정도 사용되며 alcohol alkoxyate, alkylphenol ethoxyate, alkyl polyglycosides, amine oxide, alkanolamide 중 한 종류 이상의 화합물을 사용할 수 있다. 양이온 계면활성제는 약 1 ~ 25 % 정도 사용될 수 있으며 4급 암모늄 구조의 화합물을 한 종류 이상 사용함을 특징으로 하고 있다. 또한 린스 기능이 첨가된 섬

유유연제 처방에 관한 특허는 디에스테르 4급 암모늄 화합물과 ethoxylated 소수성화합물, 물이 혼합되어 있다. 이러한 처방을 통하여 양이온 화합물과 음이온 세제 화합물을 혼합 시 생성되는 염을 방지 할 수 있다는 내용을 포함하고 있다[5]. 안정한 액체 세제에 관련된 특허로서 비이온, 음이온, 양이온 계면활성제를 혼합한 처방을 포함하고 있다. 비이온: 음이온: 양이온 계면활성제가 2:4:1에서 3.5:5:1의 비율로 혼합됨을 특징으로 하고 있으며 또 다른 특허에서는 양이온, 비이온, 음이온 계면활성제를 혼합한 처방에 관련된 내용을 포함하고 있으며 이 처방에서 양이온과 음이온 계면활성제의 혼합비는 대략 3.3:1이라고 밝히고 있다[6,7]. 음이온-양이온 계면활성제의 복합체는 가장 큰 비이상성을 나타내어 매우 큰 효과를 나타낼 것으로 기대되고 있으나, 복합체의 용해성이 떨어져 전체 양 대비 1% 미만을 사용하고 있다. 이러한 단점을 해소하기 위해서는 복합체를 이루었을 때의 용해도를 향상시켜야 하며, 이러한 방법으로 음이온이나 양이온의 친수부를 도입하여 복합체 전체의 용해도를 향상시켜야 한다. 4급 암모늄의 형태에서 EO(ethylene oxide)를 부가하여 용해도를 높인 구조의 화합물에 대한 특허를 1990년대 중반부터 출원하고 있다[8]. 이 화합물의 경우 세탁세제를 비롯하여 각 제품군에 특허를 출원하여 응용범위를 넓혀가고 있다. 그러나 이러한 구조는 pseudo-nonionic 복합체를 형성하였을 경우 일반 EO계 비이온 계면활성제에서 나타나듯이 흐림점(cloud point)을 갖게 될 가능성이 높으며 처방상의 한계점을 갖게 되어 사용상의 제약이 있게 된다.

본 연구에서는 양이온 계면활성제에 hydroxyl기를 도입하여 효과적인 물성조절이 가능하도록 하며 음이온 계면활성제와 복합체를 형성하였을 때 불용성 침전을 형성하는지 여부를 확인하고 음이온 계면활성제와 복합체 사용 시 나타나는 점도 상승, 경수안정성, 기포 안정성 등의 대표적 물성에 대해 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

음이온 계면활성제인 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate)는 Wako Pure Chem. Inc.를 그대로 사

용하였으며 alkyl amine, calcium chloride, glycerine, epichlorohydrin, hydrogen chloride, glycidol, IPA(isopropyl alcohol)은 Fisher(Springfield, NJ, USA)에서 구입 사용하였고 IPP(isopropyl palmitate)는 Gattefosse(Genève, France)에서 구입하였다. 그 외 시약은 Sigma(St. Louis, MO, USA)에서 특급 및 1급 시약들을 사용하였다. 증류수는 Milli Q(Millipore Co., Milford, MA, USA)에서 18MW-cm로 통과시킨 것을 사용하였다.

2.2. 명명법

Fig. 1의 구조식을 갖는, 합성되는 화합물의 명명법은 일반명으로 양이온 계면활성제(N-(2,3-dihydroxypropyl)-N,N-dimethyldodecane-1-amine chloride)로 명명하나 각개의 화합물에 대해서는 다음을 따른다.

명명(命名)의 예를 Table 1에 나타내었으며, 알킬기가 lauryl(dodecyl)일 경우 화합물명은 C₁₂-α와 같이 표기하였다.

Table 1. Nomenclature of synthetic cationic products.

R	n	Product Name
Dodecyl	1	C ₁₂ -α(alpha)
	2	C ₁₂ -β(beta)
	3	C ₁₂ -γ(gamma)
	4	C ₁₂ -δ(delta)

2.3. 실험 방법 및 기기

2.3.1. Sample 용액의 제조

물성 측정 시 사용한 양이온계면활성제는 glycidol 1몰을 사용하여 생성된 양이온 계면활성제의 혼합물을 그대로 사용하였다. 음이온 계면활성제인 SDS는 Wako Pure Chemical Inc. 제품을 그대로 사용하였다. 양이온과 음이온의

혼합비율은 분자량을 기준으로 당량의 비율로 혼합하였으며, 용액이 투명상이 되도록 45°C로 가열한 후 식혀서 하루 이상 방치한 후 이용하였다[Table 3].

시료 용액의 농도는 1 wt%로 제조하였으며, 혼합물 1g을 정제수에 녹여 100g이 되도록 하였다.

Table 2. Mole ratio of test sample solution.

Sample No.	Mole Ratio	
	SDS	Cationic surf.
1	0	1
2	1	1.1
3	1	1
4	1	0.9
5	1	0.75
6	1	0.5
7	1	0.25
8	1	0.1
9	1	0.01
10	1	0

Table 3. Composition of products synthesized with C₁₂-α and glycidol.

Number of glyceryl group	glycidol	
	1 mol	3 mol
alpha(n=1)	80	55
beta(n=2)	15	30
gamma(n=3)	5	10
delta(n=4)	-	5

2.3.2. 경수안정성 평가

경수에서의 안정성을 측정하기 위해 적정법을 이용해 경수 안정성을 측정하였다. CaCl₂·2H₂O 11.69g을 1리터의 물에 녹여

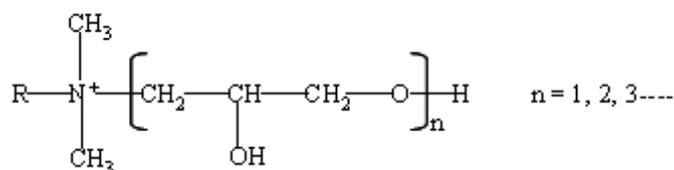


Fig. 1. Chemical structure of cationic surfactant.

10,000ppm의 경수를 제조한 후 0.5%수용액 시료에 첨가하여 백탁이 시작되는 시점까지 가한 경수의 양(ml)을 이용하여 경수 안정성을 평가하였다.

2.3.3. 기포도 및 기포 안정성 평가

계면활성제 1wt% 수용액으로 기포력을 평가하였다. 기포도 평가 방법은 여러 가지 형태가 있으나 본 연구에서는 25°C에서 Semi-Micro TK 법을 사용하였다[9]. 기포도는 mL로 평가되며 초기 기포의 부피 생성에서 5분 동안 유지되는 기포의 양을 기포력으로 평가하였다.

2.3.4. 오일 첨가에 대한 기포력 평가

계면활성제 수용액의 오일 첨가에 따른 기포력을 측정하기 위해 음이온-양이온 혼합용액에 IPP(isopropyl palmitate)를 오일로서 첨가하여 기포도의 변화를 측정하였다. 기포도는 기포력 측정으로서 평가하였다.

2.3.5. Surface tension의 측정

Tensiometer(Kruss, K12, Germany)를 이용하여 de Nouy ring의 maximum pull 방법으로 측정하였다[10,11]. Tensiometer는 25°C에서 Milli-Q water의 표면장력이 $71.9 \pm 0.1 \text{ mNm}^{-1}$ 로 측정되는 것으로 보정을 실시하였다. CMC(Critical Micelle Concentration)은 표면장력이 감소하다가 더 이상 감소하지 않는 수용액의 계면활성제 농도로 결정하였다.

2.3.6. 점도 측정

Brookfield viscometer(Brookfield, DV-11, USA)의 spindle No. 62를 사용하여 실온에서 측정하였다.

2.3.7. 기타

Krafft 점의 측정은 계면활성제 수용액의 농도를 1wt%로 하여 온도를 상승시키면서 녹는

온도와 온도를 낮추면서 백탁이 되는 온도를 3회씩 반복 측정 후 평균값으로 결정하였다. 합성된 계면활성제 등은 HPLC(Agilent series 1100, santa clara, CA, USA)를 이용하여 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양이온 계면활성제의 합성

(glyceryl chlorohydrin의 이용)

Fig. 2의 합성법으로 GCH(glyceryl chlorohydrin) 반응 혼합물을 그대로 이용하였으며, 4급화 반응이 끝난 후 추출 방법을 이용하여 반응물을 정제하였다. GCH의 제조에는 glycerol이 과량으로 들어가 반응 혼합물 안에 남아있으며 생성물의 정제 시 제거해야 한다. 또한 GCH가 약 80%의 수율로 만들어지고 이외의 여러 가지 구조 이성질체들이 만들어지기도 한다. 4급화 반응을 하기 위해서는 80% 정도의 수율을 감안하여 사용하였다.

물에 대한 용해도가 매우 높은 β 유도체와 glycerol을 분리하기 위해서는 glycerol에 대해 배타적이고 β 유도체에는 포용적인 물질이 필요하였고 chloromethane이 이러한 성질을 가지고 있었다. 그러나 이것 한 가지만 가지고는 β 유도체의 친수성이 너무 높기 때문에 추가적으로 물 자체가 β 유도체를 배타적으로 만들어야 했다. 이 작용을 포화소금용액을 사용하여 시도하였다. 클로로포름 또는 메틸렌클로라이드를 사용하고 포화소금용액을 사용하면 β 유도체에서 glycerol을 분리해낼 수 있었다. 더불어 부가 산물인 미 반응물 등도 어느 정도 제거되는 것으로 나타났다. 사용량에 있어서는 반응 혼합물 대비 chloroform은 1 ~ 1.5배, 포화소금용액은 0.5배를 사용할 경우 분리가 잘 되었다.

실제적인 합성은 1L 3구 플라스크에 GCH 혼

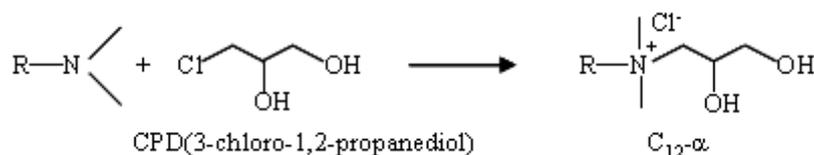


Fig. 2. Standard synthesis of cationic surfactant.

합물 249.1g에 IPA 92g을 추가하고, N, N-dimethyl tetradecyl amine 193.2g을 넣은 후 가열하여 반응물의 온도를 95 ~ 100°C로 유지하며, 아민가를 측정하여 반응 종료점을 결정하였다. 2시간이 지난 후 아민가 1.63%, 반응진행도 96.0%에서 반응을 종료하고, chloroform 500g에 혼합물을 녹인 후 포화소금용액 200g으로 5회 추출하여 glycerol을 제거하였다. TLC(thin layer chromatography)를 이용하여 glycerol의 제거를 확인 후, magnesium sulfate를 사용하여 수분을 제거하고, 여과하여, 감압하에서 용매를 제거하였다.

3.3. 양이온 계면활성제의 합성 (glycidol의 이용)

3급 아민과 glycidol간에 반응성은 매우 우수하여 실온, IPA하에서 반응이 진행되었으며, 반응의 진행은 반응조건에 따라 차이를 나타내었다. 즉, 반응조건을 염기성 혹은 산성인가에 따라 glycidol에 부가반응 정도에 차이를 나타내었다[Fig. 3].

염기 조건 하에서 순간적으로 친핵 반응성이 매우 강력한 alkoxide 음이온이 발생하며 또한

친전자 반응성이 우수한 epoxide를 alkoxide가 공격하는 상황이 되어 추가적으로 부가반응이 발생하며, 이것은 epoxide가 존재하는 한 연쇄 반응으로 이어질 수 있는 상황이다. 또한 구조적으로도 정도의 차이는 있겠으나 염기 조건 하에서 진행될 때 2차 알코올의 유도체 등, 구조적으로 복잡한 복합물이 생성될 가능성이 높아진다. 실제로 테스트 진행시에도 염기 조건 하에서 glycidol을 충분한 시간에 걸쳐 dropping을 하였음에도 불구하고 미반응 amine이 잔존하고 복잡한 집합체의 product를 얻게 되었다. 또한 glycidol의 특성상 자체적으로 축합 반응을 일으킬 소지가 많으며, 실제에서도 다양한 구조의 glycerin 유도체들이 생성됨을 나타내었으며, amine이 모두 소비되기 위해서는 5당량의 glycidol을 소비하여야 했다. 반대로 산조건 하에서는 proton에 의해서 친전자성이 더욱 커진 epoxide를 free 아민이 공격하여 부가 반응이 진행되는 것으로서 얻어진 생성물이 추가적으로 부가반응을 일으킬 확률이 적었다. 산 조건에서는 약 1.3 당량의 glycidol을 사용할 경우 free 아민이 사라지는 것을 확인하였다.

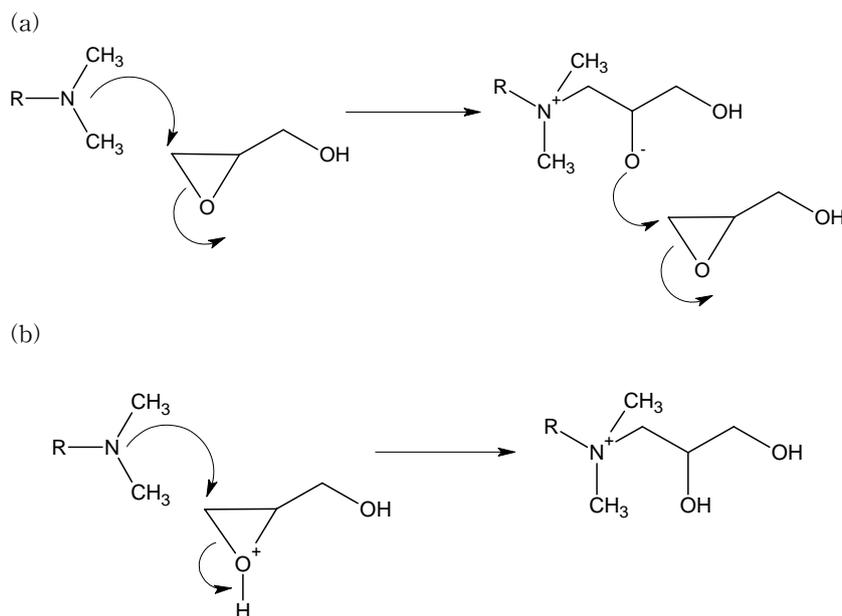


Fig. 3. Mechanism of cationic surfactant synthesis under acid and base conditions.

(a) base condition, room temperature, (b) acid condition, 60°C.

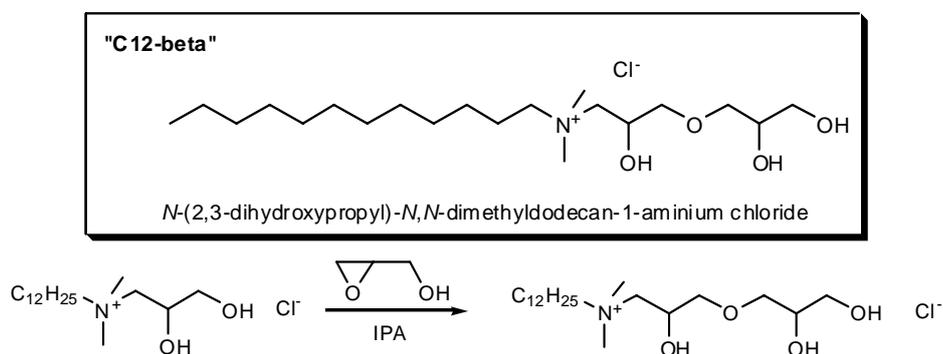


Fig. 4. Synthesis of cationic surfactant using glycidol.

따라서 본 연구에서는 산조건 하에서 합성을 진행하였으며, 반응을 개시하여 산을 소비할 수 있도록 산 사용량을 아민의 99%를 사용하였다. 반응온도는 초기 60℃를 기준으로 하여 진행하였다. 반응 용매로는 2차 알코올인 IPA를 사용하였으며, 반응종료 후 감압에서 제거하였다 [Fig. 4].

합성은 500ml 3구 플라스크에 C_{12} -a 317.15g, IPA 20g을 넣고, glycidol 61.0g(0.7mol)을 천천히 첨가한다. 이때 반응온도는 약 50℃가 유지되도록 한다. Glycidol 투입이 완료되면 약 30분간 추가로 교반을 한 후 용매인 IPA를 감압 하에서 제거한다.

Mono치환체의 경우 앞서와 같은 방법으로 합성하였을 경우 amine value를 측정하여 반응 정도를 확인할 수 있었으나, diglycerol 치환체의 경우에는 습식방법으로 간편하게 반응을 확인할 수 없으며, 반응을 진행한 후에 HPLC로 반응진행을 확인하였다. 반응 종결 후 사용한 glycidol 몰수에 따라 반응 생성물의 분석 결과를 Table 3에 나타내었다.

3.4. 물성측정

3.4.1. 외관 및 Krafft point

시료 용액은 동량의 물에 가까울 때 약간 불투명하기는 하였으나 침전은 형성되지 않았으며, 특히 Krafft point에서는 SDS가 약 8℃(냉각의 경우) ~ 15℃(가온의 경우) 정도의 값을 갖는 데 비교하여 1: 0.1 비율 이상의 혼합 용액에서는 모두 0℃ 이하를 나타내었다[Table 4].

Table 4. Transparency and Krafft point(T_k) of sample solution.

Sample No.	Transparency*	T_k (°C)
1	T	< 0
2	H	< 0
3	H	< 0
4	H	< 0
5	H-T	< 0
6	T	< 0
7	T	< 0
8	T	< 0
9	T	7-12
10	T	8-15

* T: transparent, H: hazy

3.4.2. 경수 안정성(Hardness tolerance)

Table 5에 경수 안정성 결과를 나타내었다. 경수안정성은 SDS와 비교하여 1 : 0.5 이상에서는 경수안정성이 급격하게 증가하여 5000ppm 이상을 나타내었다. 1 : 0.5에서는 약간 뿌옇게 되는 것 같으나 그 상태로 지속되었다.

3.4.3. 기포도 및 기포안정성 평가

혼합 시료 용액의 기포도는 전반적으로 SDS 단독일 때보다 우수하였으며, 기포안정성에서는 매우 우수한 결과를 나타내었다. 특히 양이온의 함량이 증가할수록 기포의 성질이 매우 조밀하였으며 안정성에 있어서 매우 우수한 결과를 나타내었다. 기포의 크기 자체도 양이온이 증가함에 따라 커지는 현상을 보였다[Fig. 5].

Table 5. Water hardness tolerance of sample solution.

Sample No.	Hardness Tolerance(ppm)
1	> 5,000
2	> 5,000
3	> 5,000
4	> 5,000
5	> 5,000
6	> 5,000
7	446
8	415
9	385
10	369

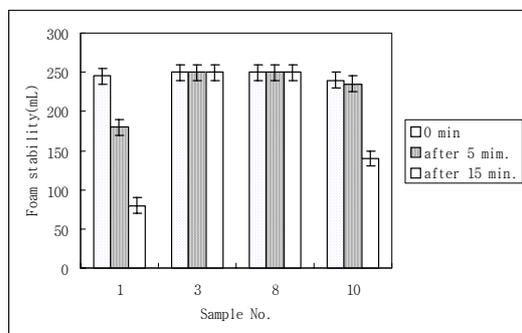


Fig. 5. Evaluation of foam stability of sample solution.

3.4.4. 오일에 대한 기포력

혼합 시료 용액의 오일에 대한 기포력을 측정하기 위해 음이온-양이온 혼합용액에 IPP (isopropyl palmitate)를 오일로써 첨가하여 기

포도의 변화를 측정된 결과 매우 우수한 오일에 대한 기포력을 나타내었다[Fig. 6]. 일반적으로 기포지속력을 유지하기 위해 샴푸 등의 인체 용품에는 서로 다른 계면활성제를 혼합하여 사용하는데 상기의 결과는 다양한 제품의 기포 안정화에 기여할 것으로 사료된다.

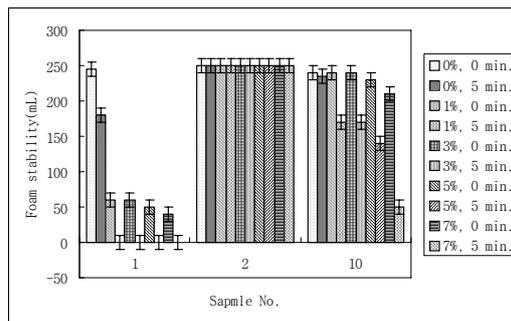


Fig. 6. Foam stability of sample solution against oil.

3.4.5. CMC 및 Surface Tension의 측정

양이온 계면활성제의 혼합 용액의 표면장력 저하능을 측정하고, 각각의 농도에서 CMC를 측정하여 계면 활성의 상승효과를 측정하였다 [Table 6].

표면장력 측정값들을 보면 γ_{cmc} 값들이 SDS의 $37.5mNm^{-1}$ 에서 약 10 이상 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 그만큼의 표면장력을 낮추어 계면 활성을 향상시킨 결과이며, CMC에서도 최고 수십 배의 감소효과를 나타내어 보다 적은 양의 계면활성제를 사용하고도 동일한 세정이라든지 가용화 등의 효과를 발휘할 것

Table 6. Surface tension(γ , mNm^{-1}) and CMC(M) of sample solution.

Sample No.	g(0.0001wt%)	g(0.001wt%)	g(0.01wt%)	g(0.1wt%)	g(1.0wt%)	CMC(M)	γ_{cmc}
1		70.2	57.1	29.4	23.6	7.3×10^{-3}	
2	67.5	41.3	24.1	23.4		9.0×10^{-5}	23.4
3	68.1	41.3	24.2	24.2		9.6×10^{-5}	24.2
4	69.5	41.1	23.8	23.5		2.1×10^{-4}	23.7
5	70.5	40.8	23.4	23.4		1.1×10^{-4}	23.5
6	71.5	41.7	23.6	24.8		1.4×10^{-4}	23.4
7	71.0	44.3	24.3	24.3		1.9×10^{-4}	24.3
8	74.2	52.4	23.6	25.5		2.6×10^{-4}	24.5
9		67.3	30.3	24.7	35.9	1.4×10^{-3}	33.5
10		69.6	64.6	42.2	37.5	6.9×10^{-3}	37.5

로 기대된다. 또한 양이온 계면활성제의 사용량에서도 0.01 비에서부터 그 효과가 발현되는 것을 보였다.

3.4.6. 증점 효과의 측정

혼합 시료 용액의 증점 효과를 측정하기 위해 점도계를 사용하여 점도 변화를 측정하였으며, 측정결과 점도 증가 효과가 뚜렷이 나타나 제품 적용 시 제형의 차별성을 나타내는 데에도 적용 가능성을 나타내었다[Fig. 7]. 제품 적용시의 점도 변화를 보기 위해 혼합용액의 농도는 20%로 제조하였으며, spindle은 62번을 사용하여, 실온에서 측정하였다.

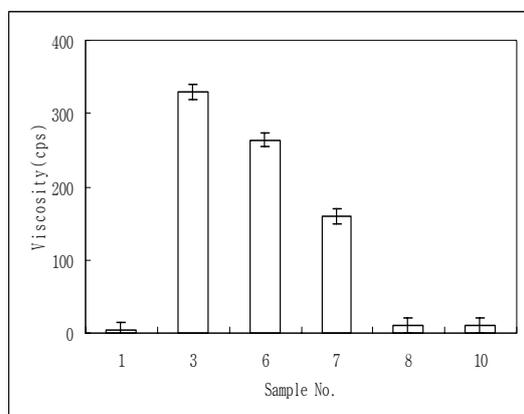


Fig. 7. Viscosity of sample solution(surfactant concentration=20%, T=25°C, 60rpm).

4. 결론

1. Glycidol를 활용하여 새로운 타입의 양이온 계면활성제인 N-(2,3-dihydroxypropyl)-N,N-dimethyldodecane-1-amine chloride를 합성하여 음이온 계면활성제인 SDS와 혼합한 용액성상은 혼합비가 1:1내지 1: 0.75 사이에서 혼탁한 상을 나타내나 그 이외에서는 투명 상을 나타내었다.
2. Krafft point는 cationic mole ratio가 0.1 이상에서 0°C 이하를 나타내었다.
3. 경수안정성은 cationic mole ratio가 0.5 이상에서 5000 ppm 이상을 나타냈으며 기포도 및 기포안정성은 혼합용액의 경우 기포도는 매우 우수하였으며 기포안정성 또한 우수하

였다.

4. CMC 및 표면장력은 cationic mole ratio가 0.1이상에서 약 50배의 CMC가 낮아졌으며, 표면장력 또한 약 10 mNm^{-1} 정도 낮아졌다.
5. 샴푸 등의 처방 농도인 20% 용액의 경우 1: 0.25 이상에서 양호한 증점 효과를 보였다.

참고문헌

1. C. Chorro, M. Chorro, O. Dolladille, S. Partyka, and R. Zana, Adsorption of Dimeric(Gemini) Surfactants at the Aqueous Solution/Silica Interface, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **199(2)**, 169 (1998).
2. M. J. Rosen and L. D. Song, Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions: Effect of Spacer on Dynamic Properties of Gemini Surfactant Solutions, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **179(1)**, 261 (1996).
3. L. Liu and M. J. Rosen, The Interaction of Some Novel Aiquaternary Gemini Surfactants with Anionic Surfactants, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **179(2)**, 454 (1996).
4. T. J. Taylor and A. F. Richter, Germicidal Liquid Laundry Detergent Compositions, U.S. Patent, 5,798,329(1998).
5. A. M. Vogel, J. C. Severns, and E. H. Wahl, Fabric Softening Compositions Containing Mixtures of Softener Material and Highly Ethoxylated Curd Dispersant, U.S. Patent, 5,368,756(1993).
6. L. E. Paszek and B. Gebbia, Liquid Disinfectant Laundry Detergents, U.S. Patent, 4,576,729(1986).
7. K. A. Harrison and J. M. Weller, Stable, Isotropic Liquid Laundry Detergents, U.S. Patent, 4,810,409(1989).
8. R. M. Wise and T. A. Cripe, Light-duty Liquid or Gel Dishwashing Detergent Composition Containing an Alkyl Ethoxy Carboxylate Surfactant, U.S. Patent, 5,230,823(1993).

9. T. Sagoh, K. Toshima, K. Kawada and S. Matsumura, Enzymatic Synthesis of Surface Active and Biodegradable Glucosaminide Fatty Acid Esters, *J. of Oleo. Sci.*, **52(11)**, 597 (2003).
10. W. D. Harkins and H. F. Jordan, A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on a Ring, *J. Am. Chem. Soc.*, **52(5)**, 1751 (1930).
11. W. G. Cho, Measurement of Forces between Liquid Surfaces and Emulsion Stability, PhD Thesis, University of Hull, UK (1997).
12. K. Ogino and M. Abe. "Mixed Surfactant Systems". Surfactant Science Series vol. 46, p. 55, Marcel Dekker, Inc. (1993).