J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 30, No. 2. June 2013. 312~319
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2013.30.2.312

2-메틸숙신산을 이용한 에스테르계 제미니 양이온 계면활성제의 합성 및 물성

박종권 · 김원균 · 정노희†

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2013년 5월 24일 접수; 2013년 6월 25일 수정; 2013년 6월 25일 채택)

Synthesis and Properties of Glycidyl Succinate Type Cationic Gemini Surfactant

Jong-Kwon Park · Won-Kyun Kim · Noh-hee Jeong†

Department of Engineering Chemistry, College of Engineering
Chungbuk National University Chemistry
Cheong-ju 361-763, Korea
(Received May 24, 2013 ; Revised June 25, 2013 ; Accepted June 25, 2013)

요 약 : 이 연구는 글리시딜 숙시네이트 양이온 제미니 계면활성제의 합성에 관한 것이다. 제미니 계면활성제는 2-메틸 디소디움 숙시네이트와 에피클로로히드린, *N, N*-디메틸 도데실 아민을 사용하여 합성하였다. FT-IR과 ^{1}H-NMR을 통해 물성을 확인하였다. 표면장력과 cmc 측정, 유화력 및 기포력을 각각 주어진 조건을 이용하여 측정하였다. 제미니 계면활성제의 표면장력은 33~34 dyne/cm이며 cmc 값은 10^{-4}~10^{-3} mol/L 였다. 제미니 계면활성제의 유화력은 유기용매에서 더 우수하였고 기포력이 안정한 것을 확인하였다.

Abstract : This study is to do with the synthesis of glycidyl succinate cationic gemini surfactant. The gemini surfactant was synthesized with using 2-methyl disodium succinate, epichlorohydrine and *N,N*-dimethyl dodecyl amine. The target material was confirmed by FT-IR, ^{1}H-NMR and was tested their properties. Surface active properties such as surface tension, evaluated *cmc*, emulsing properties, foaming properties were measured respectively at given conditions. The surface tensions for the aqueous solution of gemini surfactant were 33~34 dyne/cm and their *cmc* values evaluated by surface tension method were 10^{-4}~10^{-3} mol/L. Emulsing properties of gemini surfactant was better in organic solvent and foaming power was confirmed good stability.

Keywords : Gemini surfactant, 2-methyl disodium succinate, epichlorohydrine, surface tension, evaluated cmc

†Corresponding author (E-mail : nhjeong@cbnu.ac.kr)

1. 서 론

양이온 계면활성제는 대부분 고급지방아민에 할로겐 화합물이 결합 되어 있는 4급 암모늄염의 형태이다[1]. 양이온 계면활성제가 상업적으로 중요하게 된 계기는 1935년 Domagk가 살균 효과를 가지고 있음을 발표하게 된 이후이다.

양이온 계면활성제의 용도는 소독제, 방부제, 대전 방지제, 섬유 유연제, 부식방지제, 억포제, 등의 첨가제 및 보조제로 사용되고 있다[2]. 일반적인 계면활성제는 하나의 친수기와 친유기로 구성되어 있어 계면 활성 성질을 향상시키기에 있어 계면 활성 성질을 향상시키기 위해 그 구조를 변형시키는 것은 극히 제한되어있다. 이에 반해 제미니 계면활성제는 일반적으로 한 분자 내에 두 개의 탄화수소 사슬과 두 개의 이온기, 그리고 하나의 연결부를 가지고 있는 화합물로서 낮은 임계 미셀농도(*cmc*)와 높은 표면 장력 저하능 및 물에 대한 좋은 용해성등 기존의 계면활성제와는 다른 특이한 성질을 갖는다고 보고되어 있다[3,4]. 또한 그들의 미셀은 구조적으로 자기 회합을 피하기 때문에 미셀을 형성하려는 경향보다는 표면에 흡착되는 경향이 더 크며, 비이온성계면활성제와 혼합했을 경우 표면장력 저하에 더 큰 상승효과를 가지고 있고, 연결부의 길이와 성질에 따라 계면활성제의 물성에 커다란 영향을 미친다고 알려져 있다. 이와 같은 제미니 계면활성제만이 가지고 있는 독특한 특성들에 대해서는 아직도 많은 연구가 행해지고 있다.

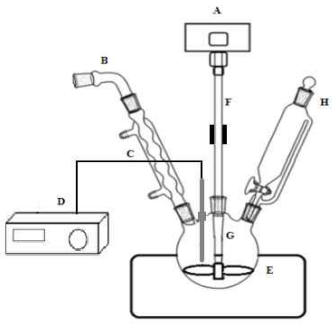
국내에서는 2008년에 김병조 등이 트리에탄올아민형 양이온 계면활성제의 안정성 및 특성 연구하였으며, 2010에는 이동탁 등이 인산염, 황산염을 이용한 제미니형 계면활성제의 특성 연구하였다[3, 5]. 국외에서는 2001년에 Alargova 등이 제미니 계면활성제와 일반적인 계면활성제의 혼합 미셀화에 대해 연구하였으며, 2008년에는 Zhou 등이 비이온성 제미니 계면활성제의 미셀 구조와 에톡실레이트 사슬의 길이에 따른 마이크로구조에 대해 연구하였다[6, 7]. 2009년 Kimbel 등이 에폭시 화합물을 지방족 폴리올로 전환하는 방법에 대해 연구하였다[8]. 이외에도 이와 관련한 많은 연구가 진행되고 있다[9-11]. 제미니 계면활성제는 앞에서 언급하였듯이 구조적인 특성으로 인해 매우 낮은 *cmc*와 높은 표면장력 저하능, 우수한 기포력 및 유화력, 물에 좋은 용해성과 내경수성 등을 보이고 있으므로 현재는 '차세대 계면활성제'로 간주되고 있다[12].

따라서 본 연구에서는 본 연구에서는 2-메틸숙신산을 출발 물질로 하여 가성소다로 중화한 후 에피클로로히드린과 에스테르 반응을 시킨 후 산촉매 하에서 *N,N*-디메틸 도데실 아민으로 사급화하여 양이온 제미니 계면활성제를 합성하였다. 그리고 이들 화합물들을 적외선 스펙트럼(FT-IR), 수소 핵자기 공명 스펙트럼(^{1}H-NMR) 등으로 구조를 확인하였으며, 합성품의 계면물성을 비교, 검토할 목적으로 일정농도의 수용액에 대한 표면장력, 임계미셀농도, 유화력 및 기포력 등의 계면성을 측정하였다.

2. 실험 및 분석 방법

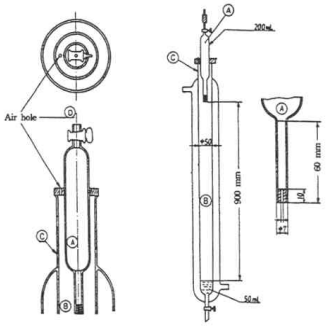
2.1. 재료 및 장치

합성 출발물질로 2-메틸숙신산(Extra pure, Sigma Aldrich co.)과 에피클로로히드린 (Special grade, Samchun chemical co.)을 사용하였다. 4급화시키기 위해 *N,N*- 디메틸 도데실 아민(순도 97 %, Alpha aesar co.)을 사용하였다. 합성장치는 Figure 1 에 도시한 바와 같이 교반기, 항온수조, 냉각기, 온도계, 500 ml의 4구 플라스크, 100 ml의 적하 깔대기 등으로 구성하였다. 화합물의 구조를 확인하기 위해 적외선 분광광도계(FT-IR 480 PLUS, Jasco)와 수소 핵자기 공명분석기(^{1}H-NMR, Avance 500 MHz, Bruker Co.)를 각각 사용하였다. 또한 표면장력 측정은 표면장력기(CBVP-43, Kyowa Interface Science Co.)를 사용하여 측정하였고[13], 호모게나이져(Homogenizer, HG-15D, Dalhan Scientific co.)를 이용한 유화력 측정은 Rosano 및 Kimura의 방법[14, .15]을 개량하여 측정하였으며 기포력은 KS 규격의 KS M ISO 696:2007의 규정에 따라 Ross-Miles법에 의한 Figure 2에 도시한 기포력 측정장치를 사용하여 측정하였다[16].



A: Moter(220V,3000rpm) B: Drying tube
C: Graham condenser D: Temperature controller
E: Water bath F: Stirrer
G: Reactor (500ml) H:Dropping funnel(100ml)

Fig. 1. Apparatus gemini type cationic surfactant.

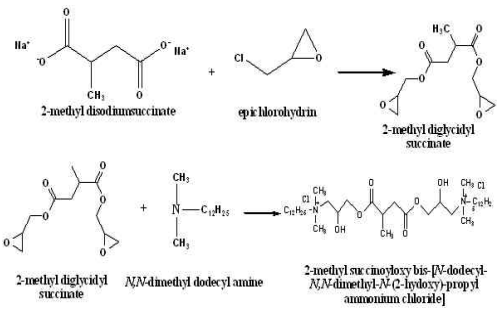


A : Foam pipet B : Foam receiver
C : Vertical tube D : Rubber stopper

Fig. 2. Apparatus for Ross-Miles foaming power test.

2.2. 에스테르계 양이온 제미니 계면활성제의 합성

본 연구에서는 에스테르계 양이온 제미니 계면활성제를 합성하기 위하여 2-메틸숙신산 17.6 g (0.1 mol)을 출발 물질로 하여 에피클로로히드린 18.5 g (0.2 mol)과 THF용매 하에 60 ℃에서 약 3시간 반응시킨다. 염소가스 생성을 방지하기 위하여 전처리 과정으로 2-메틸숙신산을 가성소다 8 g (0.2 mol)과 반응시켜 중화시킨다. 순수한 합성품을 얻기 위해 다음과 같은 정제과정을 행하였다. 정제과정으로는 반응이 완료된 후 2~3 회 수세과정을 행하였고, 감압증류를 통하여 물을 제거 시켰다. 이렇게 얻어진 중간체와 *N,N*-디메틸 도데실 아민 426.8 g (0.2 mol)을 산촉매 HCl (30 ml)을 적하하면서 80 ℃에서 약 4시간 반응 시켜 4급화 시킨다. 그 후 상온으로 냉각하여 반응을 종결 하였으며 최종 합성품의 합성반응식은 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Reaction equation of cationic gemini surfactant.

2.3. 기기분석

합성한 제니미형 양이온 계면활성제의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR을 사용하고, 시료는 KBr 디스크에 코팅 처리하여 측정하였다. ^{1}H-NMR 측정의 내부 표준물질로는 TMS(tetramethyl silane)를 사용하였고, 이에 대한 용매로는 $CDCl_3$를 사용하였다.

2.4. 물성 평가

합성한 양이온 제미니 계면활성제의 표면장력 측정은 일정농도의 수용액에 대하여 25 ℃에서 표면장력계 (Kyowa, CBVP-A3)를 사용하여 측정하였다. 임계미셀농도(*cmc*)는 측정한 표면장력의 변곡점을 구하여 산정하였다.

유화력은 Rosano와 Kimura의 방법을 개량하여 합성품을 측정 비교하였다. 즉 200 ml의 비이커에 1 %농도의 시료 수용액 50 ml를 취하고 여기에 유기 용제인 벤젠 및 식물유인 soybean oil 등 유화시험액 50 ml씩을 취하여 호모게나이져를 사용하여 3000 rpm으로 10분간 교반하여 유화시킨 다음 약 100 ml의 메스실린더에 넣고 실온에서 정치하여 일정시간마다 유화상의 전 용적에 대한 비율을 구하여 유화력으로 표시하였다.

기포력 측정은 KS 규격의 KS M ISO 696:2007의 규정에 따라 Ross-Miles법에 의한 Figure 2에 도시한 기포력 측정장치를 사용하여

25 ℃에서 각각 측정하였다.

HLB 산정은 Davis 방정식을 통하여 계산하였다.

HLB value =
7 +∑(친수기의 기수) + ∑(소수기의 기수)

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성결과

2-메틸숙신산과 에피클로로히드린, *N, N*-디메틸 도데실 아민을 이용하여 제미니 계면활성제를 합성하였다. 에스테르화 반응시켜 만든 중간체는 옅은 노란색을 띄는 액상이었으며, 중간체 생성까지 약 4시간의 반응시간을 보였다. 이렇게 생성된 중간체를 *N, N*-디메틸 도데실 아민과 반응시켜 합성된 합성물질은 겔 상을 띄고 있었으며, 약 4시간의 반응시간을 보였다. 합성수율은 1 mol 에 해당되는 이론값에 대한 실제 얻은 값의 비율로 구하였는데 5회 합성의 평균수율은 83 % 로 얻어졌으며, 재결정을 통하여 합성물의 순도를 95 %이상으로 하여 FT-IR 과 ^{1}H-NMR 분석을 통하여 에스테르 결합과 에테르 결합의 주요 작용기의 피크를 확인하였고, 수소 개수를 비교하여 합성여부를 확인하였다.

3.2. 분석 결과

3.2.1. 적외선 스펙트럼(FT-IR)

2.3의 방법으로 합성하여 얻은 양이온 제미니 계면활성제의 구조를 확인하기 위한 FT-IR 분석 결과를 Figure 3 에 각각 나타내었다. 합성된 제미니계면활성제의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면 에스테르의 C=O의 신축진동 피크가 1747 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타났으며, 에테르의 C-O-C 의 신축진동 피크는 1004 cm^{-1}에서 중간체에서 큰 흡수피크가 나타난 것이 합성물에서는 에폭사이드의 고리 열림반응으로 인하여 흡수률이 감소한 C-O-C의 신축진동 피크를 확인할 수 있었다. 또한 C-H, C-N, O-H의 신축진동 피크는 각각 2920 cm^{-1}, 1327 cm^{-1}, 3417 cm^{-1} 파장에서 나타난 것을 확인할 수 있었다.

3.2.2. 수소핵자기공명 스펙트럼(^{1}H-NMR)

2.3의 방법으로 합성한 양이온 제미니 계면활성제의 합성 유무를 확인하기 위하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼의 결과를 Figure 4에 도시하였다. 수소핵 자기공명 스펙트럼에서 관측되는 0.88 ppm의 시그널은 고급지방산 말단 메틸기의 수소에 해당되고, 1.23~1.29 ppm 범위의 시그널은 장쇄 메틸렌기의 수소에 해당된다.

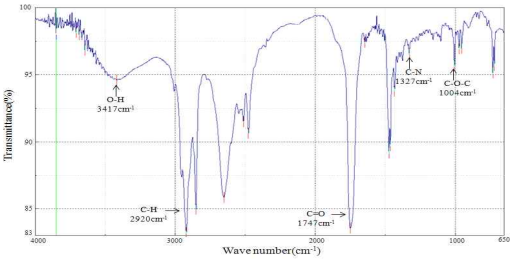


Fig. 3. FT-IR spectrum of 2-methyl succinoyloxy bis-[*N*-dodecyl-*N,N*-dimethyl-*N*-(2-hydoxy)-propyl ammonium chloride].

에스테르의 알파-수소는 인접한 카르보닐기의 -C=O의 비등방성 때문에 벗겨지며 2.16~2.18 ppm 범위에서 확인하였다. 또한 에스테르로 판별하는데 가장 중요한 피크인 산소에 결합된 탄소 위의 수소는 4.37~4.39 ppm 범위에서 확인하였다. 각 합성화합물의 중요 시그널을 Table 1 에 표시하였다. 이와 같이 적외선 스펙트럼과 수소 핵자기 공명 스펙트럼으로 확인한 결과, 목적한 합성화합물이 합성되었음을 알 수 있었다.

Table 1. ^{1}H-NMR Chemical Shift of 2-Methyl Suc cinoyloxy bis-[*N*-Dodecyl-*N,N*-Dimethyl-*N*-(2-Hydoxy)- Propyl Ammonium Chloride]

Materials	CH_3CH_2-	CH_3CH_2-	$-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O-$	CH_3-N-	CH_2-N-	$-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2-$
Gemini surfactant	0.88 (6H)	1.26 (40H)	2.16 (4H)	2.82 (12H)	2.27 (4H)	4.38 (4H)

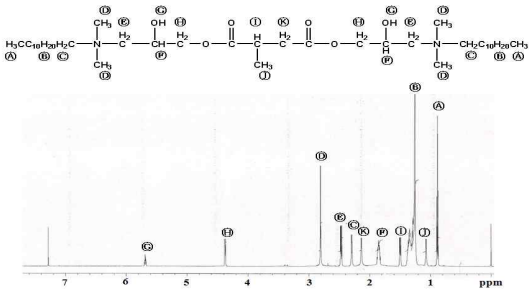
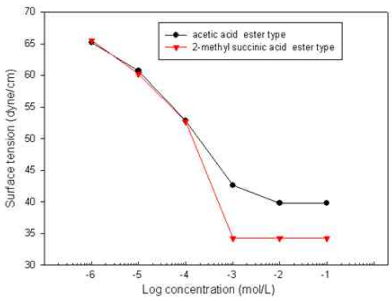


Fig. 4. ^{1}H-NMR chemical shift of 2-methyl succinoyloxy bis-[*N*-dodecyl-*N*,*N*-dimethyl-*N*-(2-hydoxy)-propyl ammonium chloride].

3.3. 물성 평가 결과

3.3.1. 표면 장력

본 연구에서 합성한 양이온 제미니 계면활성제의 표면장력을 측정한 결과는 Figure 5에 나타내었다. 기존의 계면활성제가 임계미셀농도(c.m.c) 범위내에서 39~40 dyne/cm의 표면장력을 가진 반면 합성 계면활성제의 경우 33~34 dyne/cm의 낮은 표면장력을 나타내었다. 제미니 계면활성제는 기존의 단분자형 계면활성제에 비해 표면장력이 낮고 그로 인해 정포능력이 우수하다고 알려져 있다.



* acteric acid ester type :
N-(2-hydroxy-3-(propionyloxy)propyl)-N,N-dimethylundecan-1-aminium chloride

Fig. 5. Surface tension of mono and gemini surfactants.

3.3.2. 임계미셀농도의 산정

본 연구에서의 임계미셀농도는 표면장력 저하능을 나타낸 Figure 5에서 변곡점을 구하여 Table 2에 표시하였다. 본 연구에서 합성된 제미니 계면활성제의 임계미셀농도는 6.5×10^{-4} mol/L이며 이 값은 모노 계면활성제에 비해 낮은 값을 갖는데 이는 하나의 친수기와 친유기를 갖는 모노 계면활성제에 비해 제미니 계면활성제는 두 개의 친수기와 친유기를 갖고 있기 때문으로 생각된다.

Table 2. Critical Micelle Concentration(cmc) and HLB Values of mono and gemini surfactants

Materials	c.m.c	HLB
Mono surfactant	7.0×10^{-3}mol/L	11.4
Gemini surfactant	6.5×10^{-4}mol/L	14.6

3.3.3. 유화력

일반적으로 에멀젼은 연속상(분산매), 분산상, 그리고 안정상계 등으로 이루어진 계이며, O/W형과 이와 반대인 W/O형 에멀젼이 있다. 에멀젼 형태의 결정에 가장 큰 영향을 끼치는 것은 유화제의 종류이다. 친수성이 강한 유화제는 O/W형 에멀젼을, 소수성이 강한 유화제는 W/O형 에멀젼을 만들기 쉽다는 것이 Bancroft의 규칙[17]으로 알려져 있으며, 안정한 에멀젼을 얻기 위해서는 계면활성제의 선택이 매우 중요하다. 본 연구에서 제미니 계면활성제가 유기용매와 식물성 오일에서 유화력이 어떻게 나타나는지 알아보기 위해 TTAB(Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide), SLS(Sodium Lauryl Sulfate) 등의 모노 타입 계면활성제와 비교를 통해 알아보았다. 유화력 실험에 이용된 물질은 유기용매로서 벤젠을 이용하였고, 식물성 오일로서 soybean oil 를 사용하였다. 본 실험은 Rosano와 Kimura의 방법을 개량하여 시행하였고, 유화의 안정성은 분산상과 연속상의 상분리가 일어나는 시간을 측정하여 평가하였으며, 그 실험결과를 Figure 6, 7 에 나타내었다. 이상과 같이 제미니 계면활성제의 유화력은 식물성 오일인 soybean oil, 보다는 유기용매인 벤젠에서 보다 더 우수한 유화력을 보였다. 그러나 모노 타입의 계면활성제에 비해서는 두 반응 모두 제미니 계면활성제가 유화력이 우수함을 나타내었다.

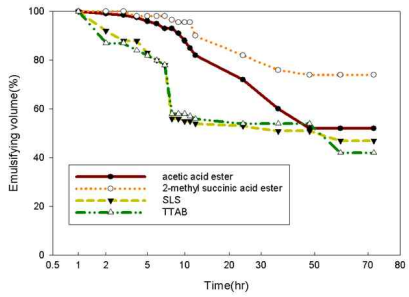


Fig. 6. Emulsifying volume for benzene at 25℃.

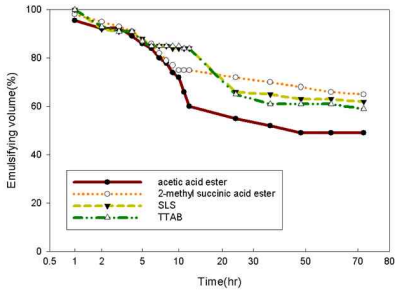


Fig. 7. Emulsifying volume for soybean oil at 25℃.

3.3.4. 기포력

계면활성제 용액의 가장 특징적인 성질 중의 하나가 기체-액체간 기포성을 갖는 현상이다. 계면활성제 용액의 기포성은 다른 성질과 마찬가지로 계면활성제의 화학구조에 크게 의존한다. 순수한 액체는 기포를 만들지 않지만 특정한 물질이 용해된 수용액은 기포를 만들 수가 있다. 이러한 기포성은 고지의 세정, 탈묵, 샴푸, 세정제 및 면도 크림 등 다양한 산업분야에 이용되고 있다. 본 연구에서 합성한 양이온 제미니 계면활성제의 농도별 초기 기포의 높이는 Figure 8에 나타내었다. 실험 결과 합성된 제미니 계면활성제의 경우 단분자형 계면활성제에 비하여 초기기포의 높이가 높게 나타나 기포안정성이 우수한 것으로 확인되었다. 또한 생성된 기포를 방치하면 시간이 경과함에 따라 기포가 서서히 소멸되는데 본 실험에서는 5분 후의 기포의 높이를 측정함으로써 합성된 제미니 계면활성제의 소포 능력을 모노 계면활성제와 비교하여 Figure 9에 나타내었으며 제미니 계면활성제와 모노 계면활성제 경우 모두 5분 뒤에 기포를 유지하는 능력은 비슷하였으며, 두 계면활성제 모두 안정적인 소포 능력을 가지고 있는 것으로 확인되었다.

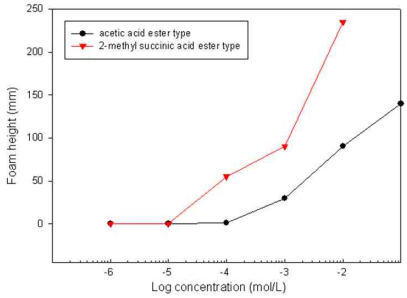


Fig. 8. Foam height of the synthetic compounds.

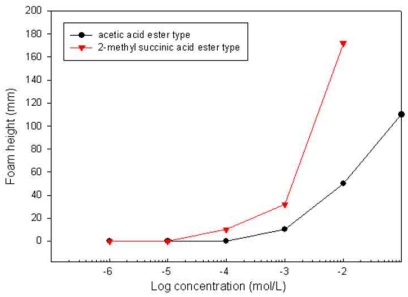


Fig. 9. Foam height after 5 minutes of the synthetic compounds.

3.3.5. HLB의 산정

일반적으로 계면활성제의 화학 구조에서 가장 중요한 것은 친수성 부분의 수화성과 소수성 부분의 친유성에대한 균형이다. 이 균형 정도에 따라서 계면활성제의 기능이 크게 변화 하게 되는데[18] 일반적으로 물에 대한 친수성이 기름에 대한 친유성 보다 작은 것은 유화력, 소포력이 강하고, 비등한 것은 세척력, 침투력이 크다. 그리고 친수성이 친유성보다 크면 분산력, 가용화능이 강하게 나타난다. 이와 같이 친수성과 친유성의 균형은 계면활성제의 사용목적에 따라 잘 고려하여야 한다[19]. 2.3의 방법으로 합성한 양이온 제미니 계면활성제와 비교를 위한 계면활성제의 HLB 산정은 Davis 방정식을 이용하여 계산하였고, 그 값을 Table 2에 정리하였다.

4. 결 론

본 연구에서 2-메틸숙신산을 출발물질로 하여 에스테르계 양이온 제미니 계면활성제를 합성하였고, 그 물질들의 물성 및 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FT-IR 분석을 통해 생성물의 작용기를 확인하였고, ^{1}H-NMR을 이용한 구조 분석을 통하여 최종 반응 생성물의 구조를 확인하였다. 수율은 83%이었다.

2. 합성한 제미니 계면활성제의 표면장력은 33~34 dyne/cm이었고 임계미셀농도(c.m.c)는 6.5 × 10^{-4}mol/L 로 산정되었다.

3. 유화력은 식물성 오일인 soybean oil에서 보다 유기용매인 벤젠에서 유화력이 더 안정함을 확인하였다. HLB값은 14.6 이었다.

4. 기포력 측정결과, 제미니 계면활성제의 기포력 및 그 안정성이 기존의 단분자형 계면활성제보다 우수하였다. 단, 두 계면활성제 모두 10^{-6}~10^{-5}mol/L 이하의 농도에서는 기포가 생성되지 않았다.

References

1. K. D. Nam, N. H. Jeong, "Organic Industrial Chemistry", *Bo Sung Gak*, (1998).
2. J. Schick and M. Fowkes, "Cationic Surfact ants", *MARCEL DEKKER*, New York, (1970).
3. D. T. Lee, H. Kim and H. S. Cho "Gemini surfactant" *J. of Korean Oil Chemist Soc.,* **11**(1), 1, (2010).
4. F. M. Menger and C. A. Littau, "Gemini surfactants: synthesis and properties", *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1452 (1991).
5. B. J. Kim, H. G. Kim, J. K. Lee and S. S. Mun, "Stability and Characterization of Triethanolamine Type Cation Surfactants", *J. Korean Ind. Eng. Chem.,* ***20*** , 140, (2009).
6. R. G. Alargova, I. I. Kochijashky, M. L. Sierra, K. Kwetkat and R. Zana, "Mixed Micellization of Dimeric (Gemini) Surfactants and Conventional Surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, **235**, 119, (2001).
7. T. Zhou, H. Yang, X. Xu, X. Wang, J. Wang and G. Dong, "Synthesis, surface and aggregation properties of nonionic poly(ethylene oxide) gemini surfactants", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Eng. Aspects*, **317**, 339, (2008).
8. Kimbel, Karen, L. "process for converting multifunctional aliphatic alcohols", *Patent Cooperaction Tteaty,* (2009).
9. U. Komorek and K. A. Wilk, "Surface and micellar properties of new nonionic gemini aldonamide-type surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, **271**, 206, (2004).
10. C. Qibin, L. Xiaodong, W. Shaolei, X. Shouhong, L. Honglai and H. Ying, "Cationic Gemini surfactnat at the air/water interface", *Journal of Colloid and Interface Science,* **314**, 651, (2007).
11. C. C. Lai and K. M. Chen, "Preparation and surface activity of polyoxylethylene-carboxylated modified Gemini surfactants", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Eng. Aspects,* **320**, 6, (2008).
12. A. B. Pahi, Z. Kiraly and S. Puskas, "Mass spectrometric characterization of the non-ionic gemini surfactant Surfynol 465 and a microcalorimetric study of its micelle formation in water", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, **345**, 13, (2009).
13. T. A. Camesano and R. Nagarajan, "Micelle formation and *CMC* of gemini surfactants: A thermodynamic model", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, **167**(1-2), 165, (2000).
14. R. C. Pasquali, M. P. Taurozzi and C. Bregni, "Consideratons about the

Hydrophlic-Lipophlic Balance System", *International Journal of Pharmacetics*, **356**, 44, (2008).
15. H. L. Rosano, D. Jon and J. H. Whittam, "Free energy, enthalpy, and entropy changes during the formation of a n-hexadecane/potassium stearate/water/1-pentanol microemulsion system", *J. of American Oil Chemist'Soc.*, **59**, 360, (1982).
16. KSM ISO 696, Surface active agents - Measurement of foaming power - Modified Ross - Miles method, (2008).
17. W. D. Bancroft, "The Theory of Emulsification, V", *Journal of Physical Chemistry*, **17,** 501, (1913).
18. S. R. Kim, "Science of detergent and washing", *Kyo Mun Sa*, 23, (1998).