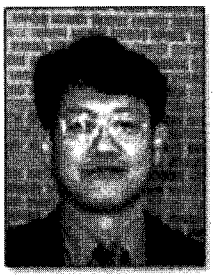
윤 활 연 구

소포이론 및 소포제 응용분야



한국화학연구원
김 영 운 박사

1. 서론

화학공업에 있어 중요한 계면현상으로 발포와 소포가 있다. 소포제는 발포(發泡)를 억제하거나 생긴 거품을 파괴하는 작용을 하는 물질로 계면활성제의 일종이다. 발포는 식품·발효공업, 제지·섬유공업, 도료·고분자공업 등에서의 합성과 제품처리 과정에 장해가 되는 경우가 많고, 또 폐수처리 등에도 문제가 되고 있다. 이와 같이 발포는 다양한 분야에서 발생하고 그 형태도 다르기 때문에, 소포작업도 각각의 경우에 알맞은 처리를 하여야 한다. 발포의 원리는 우선 액체 속에 기포가 생겼을 때 그 기체·액체 계면(界面)에서 기포액의 단분자막이 생기고, 그것이 액체 표면에 밀려 나올 때, 액면에 배향(配向)하는 표면배향 분자막과 합해져서 2분자 배향막을 형성하고 이것이 거품을 안정시킨다. 그러므로 소포작업은 액체 속에 안정된 기포가 생기지 않도록 용해도를 높여 액체의 점성도를 낮춘다든지 배향막에 다른 물질을 혼합해서 안정된 역학적 평형을 방해하는 등의 방법을 사용할 수 있다.

본 논문에서는 주로 소포제의 특성 중에 화학적 소포에 대하여 서술하고자 한다.

2. 본 론

2-1. 수용액에서의 소포이론

일반적으로 포의 발포현상은 기포력과 안정도의 두 가지 인자로 표현된다.

다음의 Gibbs의 흡착식에 의하면 액체의 표면자유에너지 (△G)는 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta G = \gamma \times \Delta S$$

여기서 γ 는 액체의 표면장력, △S 는 액체의 표면적 변화를 나타낸다.

예를 들면, 계면활성제의 첨가에 의해 표면장력 γ가 낮아져 포를 형성하는 데 필요한 에너지(△G)가 보다 낮아지게 된다. 포는 통상 열역학적으로 불안정한 계이기 때문에 자연스럽게 소멸되는 방향으로 진행되지만 순간적으로 파포하지 않으면 화학공업상 큰 문제점을 야기하게 된다.

파포가 일어나는 과정을 살펴보기 위하여 여러 과학자들이 실험을 통하여 이론을 제시하였지만 그 중에서 Ross 와 Pattle의 실험결과가 설득력 있게 통용되고 있다. 이들 이론의 특징은 소포제

의 불요성과 확장성이 억포성과 파포성에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 그림 1에서와 같이 소포가 일어나는 메카니즘을 침입 ((A)-(B)) - 브릿징 ((B)-(C))- 확장 ((C)-(D)-(E))- 파포의 과정을 거친다고 주장하였다. 소포현상을 열역학적으로 설명하면, 그림 2에서 보는 바와 같이 파포제가 포말내로 침입하면 계면 자유에너지가 감소한다. 포말의 표면장력을 γ_F, 파포제의 표면장력을 γ_D, 그때의 계면장력을 γ_{DF}라고 하면, 침입계수 E는

$$E = \gamma_F + \gamma_{DF} - \gamma_D \text{ 가 된다.}$$

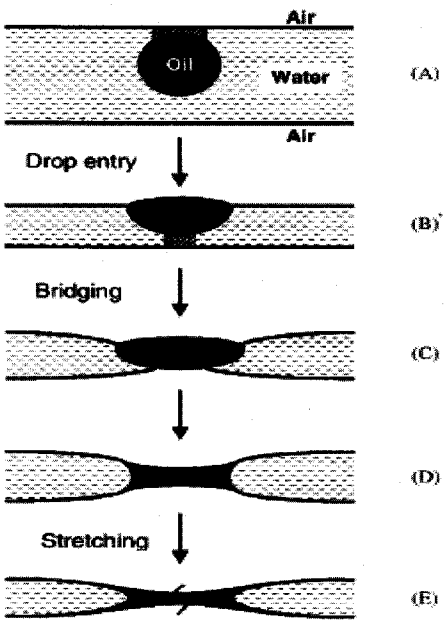


그림 1. Ross의 소포이론 메카니즘

여기서, $E > 0$ 면 파포제는 포말내로 침입하게 되고 $E < 0$ 면 파포제는 포말내로 침입되지 않는다. 게다가 파포제가 확산하는 경우에는 확산계수를 S라고 하면

$$S = \gamma_F - \gamma_{DF} - \gamma_D \text{ 가 된다.}$$

이것은 확산하는 실제의 계에서는 계면자유에너지가 감소하게 되고
$S > 0$일 경우는 파포제는 확장되고 $S < 0$ 일 경우 확장이 일어나지 않는다. 즉, 두 식을 종합하면 $E = 2\gamma_{DF} + S$ 가 되고 $S > 0$일 경우 $E > 0$이 된다. 따라서, 확산계수 $S > 0$ 인 조건이 파포 현상이 일어나는 조건이다. 상기에서 서술한 Ross의 소포이론도 앞으로 상세한 연구를 거쳐 수정 보완될 것이다.

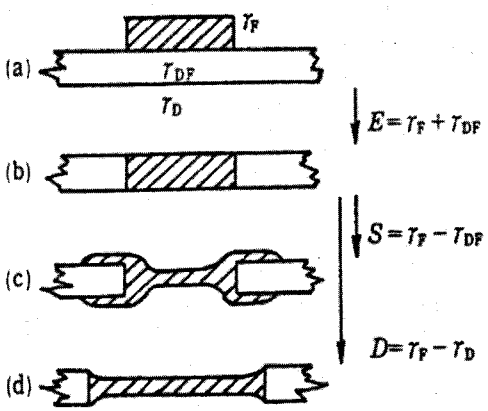


그림 2. Ross의 소포이론 (a, b, c)

2-2. 소포제의 필요 특성과 화학구조

소포제로서 기능을 하기 위해서는 다음과 같은 특성이 필요하다.

(1) 泡沫系에 대하여 불용성이어야 한다

Ross등의 실험 결과에 의하면 수계, 비수계에 있어서 泡沫系에 대하여 불용성인 소포제는 소포성이 발현되는 것이 많았지만 가용성인 것은 소포성을 나타내지 않는 것이 많았다.

(2) 泡表面에의 확산성이 우수하여야 한다

일반적으로 용해성이 낮은 소포제는 확산성이

작기 때문에 파포작용이 열악합니다만 이와 같은 경우 분산제, 유화제등을 사용하여 개량할 필요가 있다.

(3) 泡沫系보다 表面張力이 낮아야 한다

消泡劑 분자가 泡沫系의 표면에 퍼져 발포 분자 사이에 침투하여 분자간 인력을 약하게 하기 위해서는 표면장력이 낮은 물질이어야 용이하다.

(4) 실용면을 생각하면 화학적으로 불활성 하여야 하고 내열성이 우수하여 휘발성이 없어야 하고, 인체에 유독하지 않아야 하며 가격이 저렴하여야 한다.

표 1. 소포제의 종류와 용도

종류	주요 소포제	사용농도 (%)	용도
유지계	피마자유,		식품, 보일러
지방산계	스테아린산, 올레인산, 팔미틴산		발효
지방산 에스테르계	이소아밀 스테아린산, 디글리콜 라우린산, 디스테아릴 호박산, 에틸렌글리콜, 디스테아린산, 솔비탄 모노 라우린산, 폴리옥시에틸렌 솔비탄, 모노 라우린산 부틸스테아레이트, 술폰화 리시놀산의 에틸 초산 알킬 에스테르, 천연 왁스	0.05~2 0.002~0.2	가스 절단 방지 보일러, 제지 식품, 우유, 열탕, 석유, 알코올, 부동액, 윤활유 등
알코올계	폴리옥시알킬렌글리콜의 유도체 폴리옥시알킬렌알코올-수화물 디-tet-아밀페녹시에탄올 3-헵탄올, 2-에틸헥산올	0.001~0.01 0.025~0.3	발효, 염색, 제지, 석유정제, 화학공업등 석유정제, 열탕세정, 니카우라텍스페인트
에테르계	디-tert-아밀페녹시에탄올 3-헵틸셀루솔브 노닐셀루솔브-3-헵틸카비톨	0.025~0.25	세정, 섬유 염료, 제지
인산에스테르계	트리부틸포스페이트, 옥틸인산 나트륨, 트리스(부톡시에틸)포스페이트		카제인, 세정지, 도료
아민계	디아밀아민	0.02~2	염료, 섬유
아마이드계	폴리알킬렌아마이드, 아실레이트폴리아민, 디옥타데카노일피페리딘	0.002~0.005	펄프, 제지, 보일러
금속 염계	Al-스테아린산, Ca-스테아린산, K-올레인산, 리놀레인의 Ca염	0.01~0.5	섬유, 윤활유
술폰산 에스테르계	Na-라우릴술폰산, Na-도데실술폰산		면실유, 탕유
실리콘계	디메틸폴리실록산, 실리콘 페이스트 실리콘 에멀젼, 실리콘 처리 분말 유기변성 폴리실록산, 불소실리콘	0.0002~0.01	식품, 발효, 염색, 제지, 윤활유, 화학공업등 도료 용제
기타	硫酸제2철 3-염화 3-불화 프로판		절삭유 광유, 증류

2-3. 소포제의 종류와 시험법

긴사슬 알코올, 탄화수소, 동·식물유 등이 소포제로서 사용되어 왔으나, 최근에는 계면활성제로 보통 HLB(친수-친유기평형값)가 적고 친유성이 큰 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 공중합체(共重合體혼성중합체), 소르비탄 지방산 에스테르, 다가(多價) 알코올지방산 부분 에스테르 등이 사용되고 있다. 또 일련의 실리콘계 계면활성제도 이용된다. 파포(破泡)에는 알코올 외에 분말로 된 물질을 뿌리거나 거품 표면을 가열하는 등의 방법을 이용한다. 표 1에 범용으로 사용되는 소포제의 종류를 나타내었다. 표 1에서 보는 바와 같이 식물유, 동물유, 광유, 알코올계, 에테르계, 폴리에테르계등은 일반적으로 소포능력이 낮고 실리콘계는 소량을 첨가하여도 장시간에 걸쳐 발포력을 억제하기 때문에 광범위하게 사용되고 있다.

이와 같이 다양한 소포제 중에서 종류, 첨가량, 첨가방법 및 최적 조건을 선택하기 위해서는 사전에 실험실에서 소포능을 시험할 필요가 있다. 소포능을 시험하는 가장 간단한 방법은 시험관 혹은 메스실린더에 발포액을 주입하고 격렬하게 흔들어 여기에 소포제를 첨가하여 泡가 소포되는 양상을 관찰하는 방법이다. 여기서 破泡작용을 확인하는 시험법으로는 미리 발포액에 소포제를 첨가한 후 격렬하게 흔든 다음 泡의 양상을 관찰한다. 재현성이 우수한 시험법은 ASTM D892(JIS-K 2518)의 방법으로 석유 제품의 기포성능을 평가하는 방법으로 그림 3에 나타낸 시험용기에 일정량의 발포액을 넣고 5분간 공기를 주입하고 난 뒤의 기포량 및 10분간 방치후의 泡의 안정도를 측정하는 방법이다. 또 다른 방법으로는 Ross-Miles법이다. 그림 4에 나타낸 장치를 이용하여 일정량의 발포액을 일정한 높이로 낙하하여 직후의 泡의 높이 (기포도) 와 5분 후의 높이 (泡의 안정도)를 측정한다.

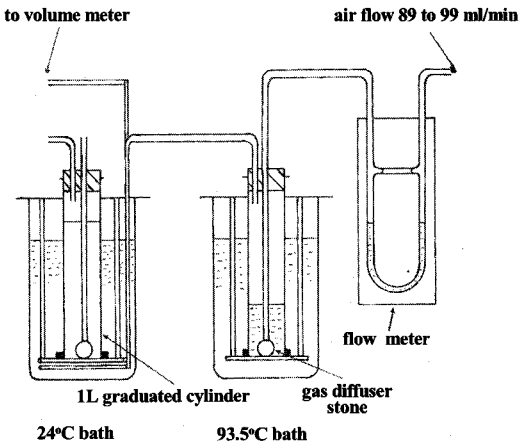


그림 3. ASTM D892-IP 246 법에 의한 기포시험장치

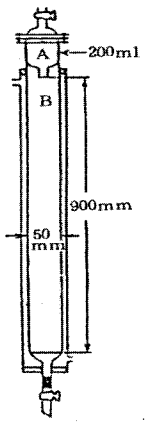


그림 4. Ross-Miles의 측정장치.

그 외 다른 시험법으로는 Bikerman sparge 시험법 (그림 5), High-pressure 거품 시험장치 (그림 6), Optical transmission cell을 이용한 시험장치 (그림 7), Goldschmidt사에서 개발한 Crude 오일의 거품 시험장치 (그림 8)등을 이용한 거품 시험법이 있다.

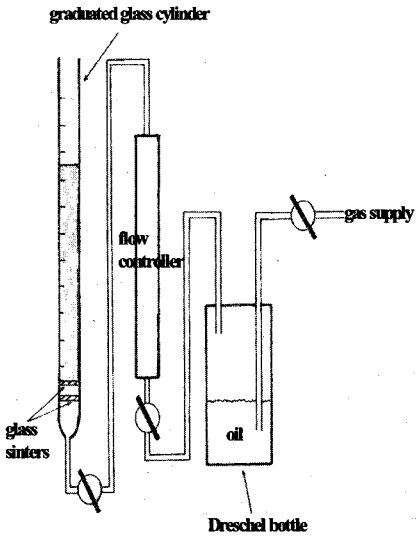


그림 5. Bikerman sparge 튜브 시험장치.

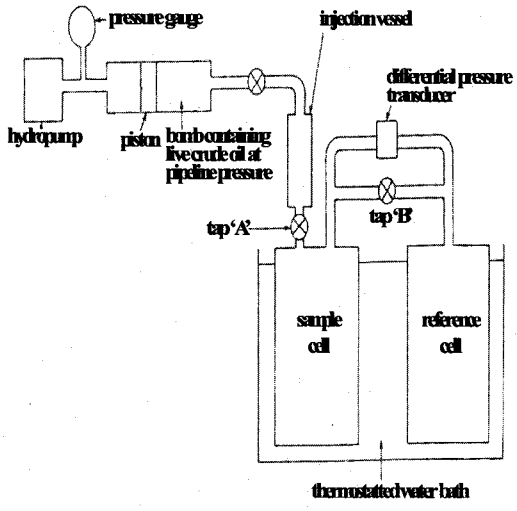


그림 6. High-pressure foam cell 시험장치.

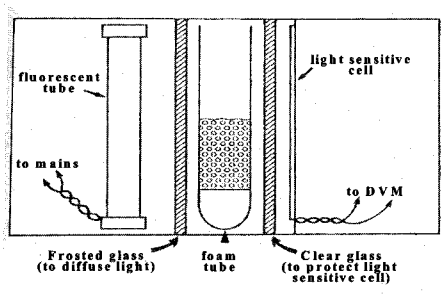


그림 7. Optical transmission foam cell.

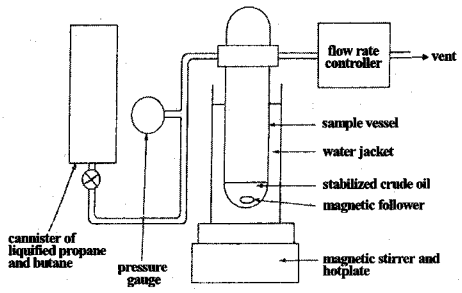


그림 8. Portable foam cell.

2-4. 소포제의 용도

소포제는 대단히 광범위하게 사용되며 본 고에서는 전체적인 분야를 간단히 소개하고자 한다.

(1) 석유공업

석유채굴, 가스세정 건조, 석유정제 및 석유 코르크스 아스팔트, 윤활유의 제조등, 석유공업에는 공정상에 발포가 문제가 된다. 발생한 泡는 장치의 운전효율을 저하시키고 경우에 따라서는 플랜트를 shut-down시키기도 한다. 석유공업에서의 發泡는 비수계, 수계, 고온, 고 알칼리계등 다양하기 때문에 계에 따라 성능을 발휘하는 소포제를 선택하여야 한다.

석유 공업 특히 윤활유용 소포제는 표 2에서 보는 바와 같이 여러 종류의 화합물이 발표되어 있다. 이 중에서 가장 많이 사용되고 있는 소포제는 디메틸폴리실록산(100~100,000cst at 25°C) 이다.

표 2. 윤활유 소포제의 종류

종 류	적용 윤활유	사용농도, %	비 고
알케닐호박산 유도체	절삭유	0.05~0.5	USP 3278268
폴리히드록시지방산 알코올과 장쇄 지방산에스테르	기어유	0.1~5	USP 2407954
메틸살리실레이트-히드록시벤질알코올	혼합 윤활유	-	USP 2430857
알루미늄 스테아레이트	기어유, 롤러베어링유	0.05~3	USP 2338613
올레인산 칼륨	롤러베어링유	0.5	USP 2377654
N-디알킬-아릴아민니트로아미노알칸올	-	-	USP 2452693
이소아밀옥틸포스페이트의 방향족 아민염	-	-	USP 2447288
알킬알킬렌 디포스페이트	-	0.01~1	USP 2411671
디메틸폴리실록산	모터유	0.001	USP 2416504
디에틸실리케이트	모터유	0.001	
환상 오르가노 실리콘의 축합물	윤활유 증류		USP 2464231
티오에테르 혹은 디슬포네이트의 금속유도체	-	-	BP 596150
지방족 불화 탄화수소 화합물	작동유	0.001~10	USP 2435206
지방족 및 환상 지방족 불화 탄화수소 화합물	Heavy Oil	0.001~10	USP 2394596
H2SiCl2, HSiEt3	모터 오일	0.05~0.5	USP 2813077
알킬페닐 폴리에틸렌글리콜 에테르 슬포네이트	항공 엔진유	0.1	USP 2772238

(2) 섬유 염색공업

섬유가공은 다량의 계면활성제를 소비하는 분야로 발포문제가 심각하다. 정련, 표백, 염색, 제염, 사이징, 라텍스 가공등의 과정은 계면활성제(균염제), 조제, 호제, 알칼리등의 첨가제가 사용되며 발생하는 발포는 제품의 품질을 저하시키고 공정의 어려움을 야기시킨다. 특히, 고압 고온하에서의 염색은 에멀젼의 안정성이 파괴되고 염색포에 응집물이 부착하며 오일 spot 등의 문제를 유발한다. 최근에 고온 고압하에서도우수한 소포 효과를 가지며 오일 spot을 유발하지 않는 우수한 에멀젼형 소포제가 개발되어 사용되고 있다. 섬유가공용 소포제로는 표 3에 나타낸 것이 실용화되어 광범위하게 사용되는 대표적인 것이다. 이밖에도 지방산, 지방산 글리세라이드, 폴리프로필렌글리콜 및 소수성 실리카를 포함한 광유계 컴파운드등이 있다. 그 중에서도 가장 많이 사용되고 있는 소포제는 실리콘계 이다.

표 3. 대표적인 섬유가공 공정용 소포제

종 류	소포제
알코올계	폴리옥시알킬렌글리콜, 디-t-아밀페녹시에탄올
에테르계	디-t-아밀페녹시에탄올-3-헵틸셀로솔브
아민계	디아밀아민
금속 염계	팔미틴산 알루미늄, 리놀레인산 칼륨염
실리콘계	실리콘 에멀젼, 자기유화형 컴파운드

(3) 펄프 제지공업

제지공장의 펄프蒸解, 회수공정 중의 蒸解液(黑液)에 대량으로 발생하는 거품을 억제하기 위해 여러 종류의 소포제가 사용되고 있다. 종래 흑액용 소포제에는 광물유를 주성분으로 한 실리카 및 실리콘오일 등을 첨가한 소포제가 사용되어 왔다. 어떤 종류의 광물유계 소포제는 아미드계 왁스를 함유하고 증핵 약제의 강산 및 알칼리 등과 대응해 다이옥신을 발생시켜 문제가 되는 일이 있다. Wacker Chemical에서는 광물유를 함유하지 않은 환경친화적인 수계에멀젼(O/W)형 실리콘 소포제를 개발하여 광범위하게 사용하고 있다. 펄프용 소포제는 크게 광물유형, w/o형 에멀젼, o/w형 에멀젼으로 구분할 수 있으며 범용적으로 널리 사용되고 있는 것은 광물유형이다. 펄프용 소포제의 조성으로는 ①소수성 실리카를 주쇄로하는 소포제, ②소수성 실리카 아마이드 복합형 ③w/o형 에멀젼형 등이 있다.

표 4에 제지용 주요 소포제를 나타내었다. 현재 제지용 소포제로 널리 사용되고 있는 유형은 고급 알코올 등의 o/w형 에멀젼 소포제이다.

표 4. 제지용 소포제에 사용되는 주요 소포 활성 성분

분 류	소포 활성 성분
알코올계	고급 알코올, 알코올계 알킬렌옥사이드 부가물
지방산계	고급지방산 지방산계 알킬렌옥사이드 부가물 지방산 에스테르 금속 지방산
유기 규소계	실리콘 오일

(4) 도료 잉크 공업

안료 분산 공정등의 제조공정, 도장, 인쇄 공정 등에서 발생하는 발포는 제품 품질에 직접적인 영향을 끼치게 되어 제품, 도막 물성등의 품질을 저하하고 인쇄시 스피드 향상을 방해하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 소포제를 사용하여야 하는데 사용한 소포제가 일으키는 wetting-out 문제, loss of color, loss of gloss등을 고려하여 사용하여야 한다. 대표적인 소포제로는 지방산에스테르, 고급알코올, 프로필렌글리콜, 아민류 및 실리콘 등이 있다. 특히, 요즈음 도료 잉크 공업은 저공해등의 환경 관점을 고려하여 용제형 보다는 수계로 이동하고 있기 때문에 공정상의 소포는 더욱 더 중요하게 되었다. 소포제를 구조에 따라 분류하면 표 5와 같다.

표 5. 도료 잉크공업용 소포제의 종류

종 류	구체 예
저급 알코올계	메탄올, 옥탄올, 이소프로판올, sec-부탄올, n-부탄올 등
유기 극성 화합물계	아미노알코올, 옥틸알코올, 이소부틸카비톨, 트리부틸포스페이트, 올레인산, HLB가 낮은 계면활성제 (솔비탄라우린산 모노에스테르, 폴리에틸렌글리콜지방산 에스테르,) 폴리프로필렌글리콜, 아크릴계 폴리머등
광물유계	광물유의 계면활성제 배합품, 광물유의 지방산 금속염 계면활성제 배합품 등
실리콘계	실리콘 오일, 실리콘 수지, 변성 실리콘, 실리콘과 계면활성제 배합품, 실리콘과 무기 분말 배합품등

(5) 식품공업

통상 식품은 수용액 중에 전분질, 단백질, 수용성 고분자물 및 계면활성제가 공존한 상태로 제조되기 때문에 발효, 농축, 증류공정 등에서 발생하는 발포가 지장을 준다. 따라서 공정 중에 발포를 소포할 목적으로 또는 자체내의 발포를 억제할 목적으로 여러 가지의 소포제가 사용된다. 식품공업은 내수형 산업으로 식품에 사용되는 소포제는 다음과 같은 조건을 만족하여야 한다.

① 섭취하여도 안전할 것 ② 식품첨가물로 식품위생법에 등록되어 있을 것 ③ 잔존하여도 식품제조에 영향을 끼치지 않을 것 ④ 식품의 맛등에 영향을 미치지 않을 것 등이다. 식품첨가물에 대한 규제는 나라들마다 다르며 식품용 소포제의 종류는 표 6에 나타낸 바와 같다.

표 6. 식품용 소포제

구 분	소 포 제
동식물 유지	두부용 소포제
실리콘 수지	폴리디메칠실록산
식품첨가물	글리세린 지방산 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 지방산 에스테르, 솔비탄 지방산 에스테르, 슈가 에스테르 레시친, 효소분해 레시친, 효소처리 레시친
고급 지방산류	C_{12}~C_{22}의 지방산
파라핀류	유동파라핀, 파라핀 왁스
분말 실리카류	미세 실리카 분말

(6) 발효공업

발효공업에 있어서 발포문제는 아미노산, 항생물질, 효소, 효모등의 제조 시에 발효공정, 정제공정, 배수공정에서 발생한다. 현재, 발효공정에 사용되는 소포제는 폴리알킬렌글리콜계와 실리콘계 두 종류가 사용된다. 실리콘 소포제는 본질적으로 물에 용해되지 않기 때문에 실리콘을 화학적으로 변성하거나 유화제등을 사용하여 물에 분산시켜 사용한다. 실리콘계 소포제는 ABS 계면활성제의 소포 및 두부등의 식품제조시 발생하는 기포억제 하는 경우에 사용되며 파포력이 우수하고 온도에 따른 영향이 적고 인체에 대한 독성이 낮다는 특징을 갖고 있다.

한편, 폴리알킬렌글리콜계 소포제는 폴리알킬렌글리콜이 가지는 운점(Clouding Point)의 성질을 이용하여 소포능을 나타낸다 (그림 9). 그림 9에서 보는 바와 같이 폴리알킬렌글리콜 소포제는 운점 이하의 온도에서는 물에 쉽게 용해되며 소포력이 낮고 운점보다 약간 높은 온도에서는 물에 미세한 입자상태로 분산되어 소포력이 최대가 된다. 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 폴리알킬렌글리콜 유도체에 함유되어 있는 에테르 산소에 약하게 수소결합을 하고 있는 물 분자가 온도가 상승하여 분자의 활동에너지가 상승하게 될 때 친수기와 소수기의 균형이 파괴되어 미셀 용해가 곤란하게 되어 폴리알킬렌글리콜 유도체가 계 중으로 석출되어 나오기 때문이다. 즉, 발효온도에 따라 친수기(에틸렌옥사이드)와 소수기 (알킬기 및 프로필렌옥사이드)의 균형을 조절하여 운점을 조절하면 최대의 소포력을 가진 소포제를 제조할 수 있고 이것을 발효공정에 사용하면 온도에 따른 소포력을 유지하고 미생물에 대한 영향이 적은 구조적인 특징을 이용할 수 있다. 따라서 폴리알킬렌글리콜계 소포제는 발효계 및 폴리비닐알코올, 수용성 셀룰로오즈의 합성고분자, 폴리펩톤, 사뽀닌등의 천연 발포물의 소포에 용이하게 사용된다. 폴리알킬렌글리콜계 소포제는 지속적으로 발생하는 마일드한 泡 (불안정한 泡)의 소포에 적합하기 때문에 발효공업에는 최적의 소포제이다.

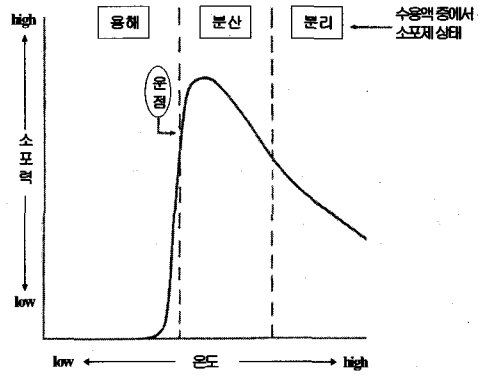


그림 9. 운점과 소포력의 관계

(7) 일반 화학공업

합성수지, 라텍스 반응, 단량체 회수 및 가공시에 발생하는 泡는 장치의 효율화, 품질의 개선하는 통상의 일에 문제를 야기시킨다. 그 외 왁스, 접착제, 전분, 요소, 인산의 제조, 부동액, 절삭유, 잉크액, 감광성 수지 세정 공정, 농약 및 시멘트등의 분야에서도 기포가 발생한다. 사용되는 소포제는 앞에서 서술한 (1) 석유공업에 사용되는 소포제가 사용된다.

(8) 유지 세제공업

공업 cleaning, 식기 세척기, 분말세제 등을 사용할 경우에도 발생하는 기포는 여러 가지 문제를 야기시킨다. 이런한 경우에도 세정효과를 발휘하도록 소포제 (표 7)가 사용된다.

표 7. 세제용 소포제의 종류

Type	Substance
Carboxylates	· Fatty acid · Fatty acid esters · Soaps
Phosphates	· Monoalkylphosphoric acid esters · Dialkylphosphoric acid esters · Fluoroalkylphosphoric acid esters
Nitrogene-containing compounds	· Melaminresins · Amides · Ureas
Hydrocarbons	· Mineral oils, -waxes · Paraffins · Synthetic oils, -waxes · Edible oils, -waxes · Natural waxes · Microcrystalline waxes
Organic silicone compounds	· Polydialkylsiloxanes · Silicone resins
Fluoro compounds	· Partially/totally fluorinated alcohols and carbonic acids

(9) 폐수처리

생활폐수, 공장폐수등의 경우에 발생하는 기포는 장치의 운전효율을 저하시킬 뿐만 아니라 바람에 의한 泡沫의 비산 및 하천에 유출되어 환경오염을 유발할 수 있다. 폐수처리 공정에 있어서 기포가 문제가 되는 공정은 응집제 용해 분산공정, 생물 분해층 (활성오니), scrubber, 농축공정, 방출구 등이며 용도에 맞는 최적의 소포제를 선택하여 사용하여야 한다.

3. 결론

이상에 걸쳐 국내 화학공업 공정에서 발생하는 기포 현상에 대하여 문제점과 소포제의 종류 등에 대하여 살펴보았다. 발생하는 기포 현상의 원인이 사용되는 첨가제, 계면활성제 등에 기인하기 때문에 그 원인을 규명하기가 쉽지 않다. 따라서 사용하는 첨가제에 맞게 소포제를 적절하게 사용하여 대처하여야 제품의 하자를 미연에 방지하고 최고의 품질로 경쟁력있는 상품을 개발할 수 있을 것이다. 소포제 전반에 걸쳐 포괄적으로 서술한 점이 있지만 현재 가장 많이 소포제의 개발이 이루어지고 있는 실리콘계 소포제에 대해서는 기회가 되면 다음 호에 자세하게 서술하도록 한다.

4. 참고자료

- T. Sasaki "소포제의 최신 응용 기술", CMC 시리즈, 1991.
- P. R. Garrett eds., "Defoaming : Theory and Industrial Application", Surfactant science series vol 45, by Marcel Dekker New York, 1993.
- K. G. Marinova and N. D. Denkov, Langmuir, 17, 2426-2436 (2001).