

## 제미니형 디에틸렌글리콜 디카르복실레이트 류의 합성 및 특성

최은지 · 전영수\* · 이재덕 · 정노희†

충북대학교 공과대학 공업화학과

\*충북대학교 약학대학 약학과

(2010년 5월 26일 접수 ; 2010년 8월 25일 채택)

## Synthesis and Properties of Gemini Type's Diethylene Glycol Dicarboxylates

Eun-Ji Choi · Young-Soo Jeon\* · Jae-Duk Lee · Noh-Hee Jeong†

*Department of Industrial Engineering Chemistry Chungbuk National University*

*\*College of Pharmacy, Chungbuk Nat'l, Univ. cheongju 361-763, Korea*

*Cheongju 361-763 Korea*

*(Received May 26, 2010 ; Accepted August 25, 2010)*

**Abstract** : This study concerned about "Gemini type co-surfactant" which has very interesting properties with new components. They were synthesized by reaction of diethylene glycol monoethyl ether and dicarboxylic acid. The structure could be confirmed with FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR. Surface active properties such as surface tension, evaluated cmc, cloud point, emulsing power were measured respectively at given conditions. Their surface tensions in the aqueous solution were decreased to 33~35 dyne/cm, which was lower than 39 dyne/cm of SDS, and their cmc values evaluated by surface tension method were  $5.0 \times 10^{-1} \sim 7.5 \times 10^{-1}$  mol/L. And the emulsifying power was excellent in jojoba oil. All of the synthesized Gemini surfactants possessed good water solubility and their cloud point were 48~58 °C. As results, Gemini surfactants which were synthesized are expected to be applied as O/W emulsifiers.

**Keywords** : Gemini, co-surfactant, dicarboxylate, surface tension, cloud point, emulsion

### 1. 서론

계면활성제란 계면에 흡착하여 표면자유에너지를 변화시키는 물질을 말하며 한 분자내에 친

수성과 친유성 부분을 동시에 갖는 양친매성 물질을 말한다. 이러한 계면활성제는 섬유, 도료, 화장품, 식품, 의약품, 농약, 고분자공업 등 전공업분야에 걸쳐 다양하게 이용되고 있다. 일반적으로 계면활성제는 그 용도에 따라 유화제, 가용화제, 분산제, 세정제, 기포제, 소포제, 정전

†교신저자 (E-mail : nhjeong@cbnu.ac.kr)

기방지제, 습윤제, 응집제 등 여러 가지 명칭으로 불리고 있으며, 각 공업분야에서 용도에 알맞은 계면활성제를 사용함으로써 작업의 용이성, 제품의 품질향상 등에 이용되고 있다. 화장품 산업에서는 대부분의 제품이 물과 기름으로 이루어져 있으며, 이들을 적절히 혼합해 사용하기 위하여 계면활성제가 이용 된다<sup>2)</sup>. 계면활성제는 성분 구조에 따라 음이온계면활성제, 양이온계면활성제, 비이온성계면활성제 및 양쪽성계면활성제 등으로 분류된다. 그러나 하나의 친수기와 소수기로 구성된 기존의 계면활성제의 경우 다양한 표면 활성을 향상시키기 위한 구조 변형에는 한계점을 가지고 있다. 그 이유는 알킬 사슬을 증가시키면 미셀 특성은 향상되지만, 물에 대한 용해도가 감소하기 때문이다. 따라서 기존의 계면활성제의 개념에서 벗어난 새로운 계면활성제, 예를 들면 실리콘계면활성제, 플루오로계면활성제, 고분자계면활성제, 제미니계면활성제 등이 요구되었다. 이 새로운 개념의 계면활성제 중 가장 활발히 연구되고 있는 계면활성제는 제미니(Gemini) 계면활성제이다.

제미니 계면활성제는 일반적으로 한 분자내에 두 개의 탄화수소 사슬과 두 개의 이온기, 그리고 하나의 연결부를 가지고 있는 화합물<sup>3)</sup>로서 낮은 cmc와 높은 표면장력 저하능 및 물에 대한 좋은 용해성 등 기존의 계면활성제와는 다른 특이한 성질을 갖는다고 보고되어 있다<sup>4,9)</sup>. 또한 그들은 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. 1980년대 후반 Linfield 등<sup>7)</sup>이 diamide에 두 개의 알킬 사슬과 두 개의 에틸렌 옥사이드(EO)가 결합된 화합물을, 그리고 Okahara 등<sup>8)</sup>은 ethylene glycol diglycidyl ether(EGDE)에 대칭적으로 두 개의 알킬 사슬과 두 개의 친수부인 sulfate와 sulfonate를 치환시킨 새로운 양쪽성 화합물을 합성하면서 본격적인 연구가 시작되었다. 초기에는 '마주보는 양친매체', 또는 '특이한 양친매체' 등으로 불리어 오다가 90년대 초부터 '제미니 계면활성제'라 널리 명명되었다.

제미니 계면활성제는 앞에서 언급하였듯이 구조적인 특성으로 인해 최근에 Zhou 등<sup>10)</sup>이

비이온성 제미니 계면활성제의 미셀구조와 에톡실레이트 사슬의 길이에 따라 다른 마이크로 구조에 대해 연구하였고, Yang 등<sup>11)</sup>은 비이온성과 양이온성 제미니 계면활성제의 혼합에 의해 형성된 미셀의 <sup>1</sup>H-NMR에 대해 연구되었다. 따라서 본 연구에서는 Diethylene glycol monoethyl ether를 Dicarboxylic acids 3종과 합성하여 제미니형의 계면활성제를 합성하였다. 그리하여 이들 화합물들을 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 등으로 구조를 확인하고, 합성품의 알킬 사슬수에 따른 계면물성을 비교, 검토할 목적으로 일정농도의 수용액에 대한 표면장력, 임계미셀농도, 유화력 및 cloud point 등의 계면성을 측정하였다. 또한 본 합성물질을 유화보조제로서의 응용여부를 검토할 목적으로 화장품용 크림을 제조하여 pH와 입도분포를 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 기기

출발물질인 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르(이하 DEGE)와 succinic acid, 촉매인 *p*-TsOH는 시그마 알드리치사의 순도 98% 시약을 사용하였다. 반응물인 glutaric acid는 Junsei Chemicals 특급시약을 사용하였으며, adipic acid는 Hayashi pure chemical industries사의 특급시약을 사용하였다. 그 외의 유기용매 및 시약들은 정제 없이 사용하였다.

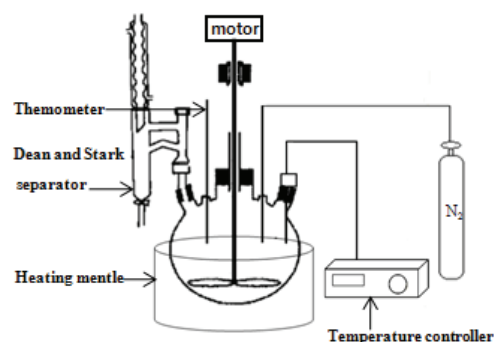


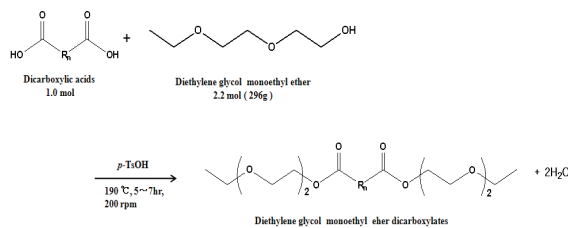
Fig. 1. Reaction apparatus.

사용기기인 적외선 분광광도계(FT-IR)는

Jasco 480 plus 로 측정하였으며 수소핵 자기공명분석기(<sup>1</sup>H-NMR)는 Bruker DPX-500 NMR 을 각각 사용하였다. 또한 표면장력 측정은 Surface Tensiometer CBVP-43, 입도분포는 MASTERSIZER 2000 을 사용하여 측정하였다.

**2.2. 합성**

Scheme 1에 따라 반응기에 DEGE 296 g(2.2 mol)과 디카르복실산 1.0 mol에 해당하는 양 (Table 1) 및 산촉매 p-TsOH 1.34 g을 투입한 후 질소가스 주입하에 반응 온도 190 ± 3 °C에서 200 rpm으로 교반하면서 Dean and Stark 장치를 이용하여 환류반응으로 5~7시간동안 반응시켰다. 반응완료 후 감압증류를 하여 부생성물을 제거시킨 다음 정제과정을 행하였다. 합성방법과 정제과정은 Fig. 2에 나타내었다.



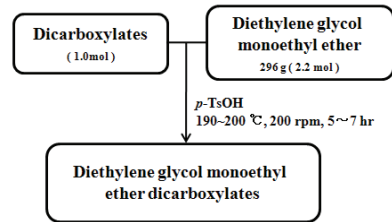
Scheme 1. Synthetic procedure of Products.

Table 1. Molecular Weight of Dicarboxylic Acids

n	Alkylgroup	Dicarboxylic acids	MW (g/mol)
2	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	Succinic acid	118
3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	Glutaric acid	132
4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	Adipic acid	146

- \* Diethylene glycol monoethyl succinate (DEGES)
- Diethylene glycol monoethyl glutarate (DEGEG)
- Diethylene glycol monoethyl adipate (DEGEA)

**A. Synthesis process**



**B. Refining process**

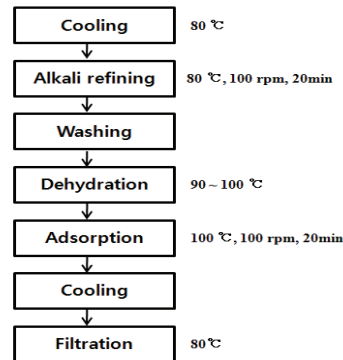


Fig. 2. Synthesis and refining process.

**2.3. 물리·화학적 특성값 측정**

합성물의 물리적인 특성으로는 정상, 비중, 점도를 측정하였으며 화학적 특성 값으로는 산가, 비누화가를 측정하였다. 산가 측정은 50 mL의 플라스크에 중성에탄올 50 mL를 넣고 합성합성시료 1 g을 넣어 용해시킨 후 페놀프탈레인 지시약 3~5방울 넣고 0.1 N-KOH으로 적정하였다. 적정의 종말점은 액의 옅은 분홍색이 30초 동안 지속할 때로 하였으며, 아래 식에 의해 산가를 계산하였다.

$$\text{Acid Value} = \frac{0.1\text{N-KOH소비량(mL)} \times 5.611}{\text{시료량(g)}}$$

비누화가는 합성한 시료 1 g을 킬달플라스크에 넣고 0.5 N-KOH 에탄올액을 50 mL 가한 후 공기 냉각기를 달아 물중탕에 90~95 °C에서 1시간 가열하여 검화시켰다. 이를 냉각시킨 후 공기냉각기 및 플라스크를 분리하여 페놀프탈레인 지시약을 3~5 방울 넣고 0.5 N-HCl 으

로 적정하였으며, 적정은 분홍색에서 무색으로 변하는 시점을 종말점으로 하였다. 그리고 동일한 방법으로 공시험을 행하여 보정한 다음 아래 식에 의해 비누화가를 계산하였다.

$$\text{Saponification Value} = (A-B)0.5 \text{ N-HCl 소비량(mL)} \times 28.05 / \text{시료량(g)}$$

## 2.4. 물성 측정

### 2.4.1. 표면장력 측정

화합물의 표면장력 측정은 일정농도의 수용액에 대하여 25 °C에서 표면장력계(Kyowa interface science, CBVP-43)를 사용하여 측정하였다. 이 때 사용한 백금링은 시험하기에 앞서 아세톤, 증류수 순으로 잘 세척한 후, 건조시켜 사용하였으며, 표면장력 측정시 정확도를 위해 3회 반복하여 평균값으로 하였다.

### 2.4.2. 임계미셀농도 산정

화합물의 임계미셀농도(*cmc*)는 표면장력의 변곡점을 구하여 산정하였으며 3종의 화합물을 각각 비교 하였다.

### 2.4.3. HLB 산정

화합물의 HLB 산정은 비이온성계면활성제의 경우에 폭넓게 이용되는 Davis 방정식<sup>1)</sup>을 통하여 계산하였다.

$$\text{HLB value} = 7 + \sum(\text{친수기의 기수}) + \sum(\text{소수기의 기수})$$

### 2.4.4. Cloud point 측정

시험관에 10 %시료용액 1 mL를 취하고 여기에 증류수 25 mL를 가한 후 시험관에 온도계를 꽂아 비이커에 200 mL의 냉각수를 담고 비등석을 넣었다. 시험관을 비이커에 담은 후 비이커를 핫플레이트 위에 놓고 가온하면서 온도와 시험관내의 용액의 상태를 관찰하였다. 시험관 내의 시료가 뿌옇게 되는 온도를 상승 cloud point로 기록하고 시험관을 꺼내어 공기중에 방치하면서 시험관 내의 시료가 다시 맑게 되는 온도를 하강 cloud point로 기록하였다.

### 2.4.5. 유화력 측정

200 mL의 비이커에 1 %농도의 시료 수용액 50 mL를 취하고 여기에 유기 용제인 벤젠 및 식물유인 soybean oil 등 유화시험액 50 mL씩을 취하였다. 호모게나이저(Tokushu Kika Kogyo co., LTD, Japan)를 사용하여 3000 rpm으로 10분간 교반하여 유화시킨 다음, 눈금이 있고 마개로 막을 수 있는 약 30 cm의 메스플라스크에 넣고 실온에서 정치하여 일정시간마다 유화상의 전용적에 대한 비율을 구하여 유화력으로 표시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 물리·화학적 특성

합성물의 물리적인 특성은 Table 2에 나타내었으며, 화학적인 특성인 산가, 비누화가를 통해 에스테르가를 확인하였는데 이것은 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Physical Properties of Products

Product	Appearance (25 °C)	Specific gravity	Viscosity (cps)
DEGES	Pale-yellow liquid	1.17	6,020
DEGEG	Pale-yellow liquid	1.12	6,250
DEGEA	Pale-yellow liquid	1.07	6,430

Table 3. Chemical Value of Products

Product	Acid Value	Saponification Value	Ester Value
DEGES	1.7	346.4	344.4
DEGEG	5.1	364.7	359.7
DEGEA	0.6	375.9	374.9

산가와 비누화가를 측정한 결과로부터 에스테르가를 산정한 결과 DEGES 344.4, DEGEG 359.7, DEGEA 374.9 를 얻었으며 합성품 3 종

에 대한 값이 크게 차이가 나지 않는 것은 합성품의 분자량이 비슷하기 때문이다. 또한 이론값과 실측값이 거의 유사한 것으로 보아 에스테르 합성이 잘 되었다고 판단하였다.

### 3.2. 기기분석

#### 3.2.1. 적외선 스펙트럼

Fig 3 은 합성된 물질의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 합성된 물질의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면 ester의 C=O피크가  $1737\text{ cm}^{-1}$  부근에서 강하게 나타났으며, 에틸렌옥사이드의 C-O-C피크는  $1100\text{ cm}^{-1}$  파장에서 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이것으로 에스테르 합성을 확인할 수 있었다.

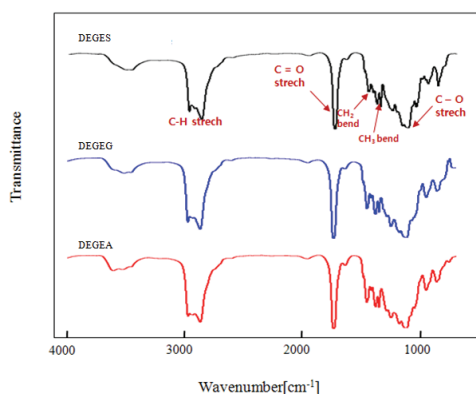


Fig. 3. FT-IR spectrum of products.

#### 3.2.2. 수소핵 자기공명 스펙트럼

Fig 4는 합성된 물질의 자기공명 스펙트럼을 나타낸 것이다. 수소핵 자기공명 스펙트럼에서 관측되는  $\delta = 1.18\sim 1.20$  범위의 시그날은 말단 메틸기에 해당되고, Ester의  $\alpha$ -수소는 인접한 carbonyl 그룹(C=O)의 비등방성 때문에 벗겨지며  $\delta = 2.33\sim 2.64$  범위에서 확인하였다. 또한 에스테르로 판별하는데 가장 중요한 피크인 산소에 결합된 탄소 위의 수소는  $\delta = 4.20\sim 4.23$  범위에서 확인하였다. 이 사실로부터 목적한 화합물이 합성되었음을 알 수 있었다.

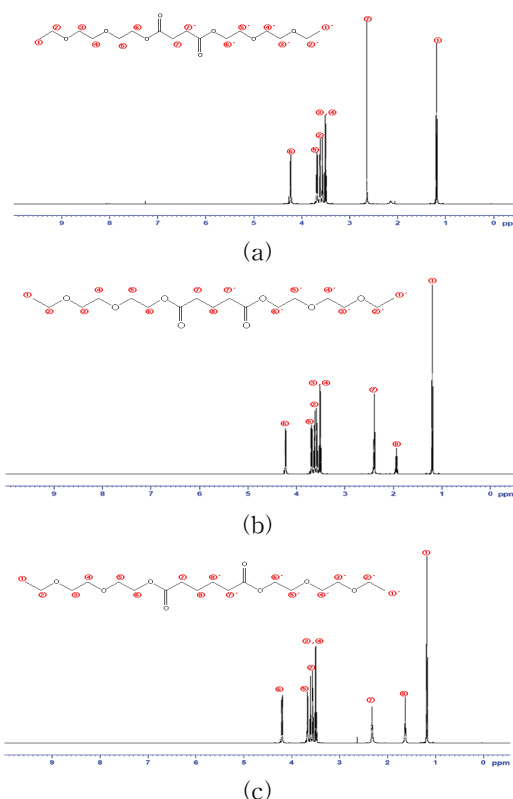


Fig. 4.  $^1\text{H-NMR}$  chemical shift of Products. (a) diethylene glycol monoethyl ether succinate, (B) diethylene glycol monoethyl ether glutarate, (c) diethylene glycol monoethyl ether adipate.

### 3.3. 물성평가

#### 3.3.1. 표면장력

본 연구에서 합성품 3 종의 화합물에 대한 표면장력을 Fig. 5 에 나타내었다. 구조적인 측면에 따라 약간의 차이는 있으나 대체로  $7.5\times 10^{-1}\sim 5.0\times 10^{-1}\text{ mol/L}$  농도 범위에서  $33\sim 35\text{ dyne/cm}$ 로 확인 할 수 있었다.

본 실험에서는 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 동일하므로 알킬 사슬 수에 따른 표면장력을 측정 비교하였다. 그 결과 분자 내 알킬 사슬 수가 증가함에 따라 표면장력이 증가함을 알

수 있었는데 이러한 경향은 물속의 계면활성제가 기/액 계면에 흡착하여 친수성기는 물 방향으로, 소수성기는 대기방향으로 배향하게 되므로 물 표면은 마치 유기용액의 표면처럼 되어 원래의 물 표면보다 표면장력이 저하되고 소수성기로 작용하는 알킬기의 사슬이 길수록 이러한 배향이 쉽게 이루어지기 때문이다.

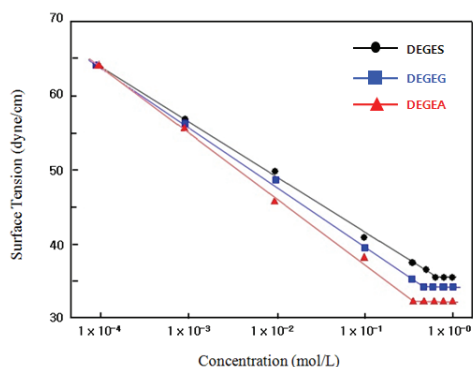


Fig. 5. Surface tension of products by ring method.

### 3.3.2. 임계미셀농도의 산정

임계미셀농도는  $7.5 \times 10^{-1} \sim 5.0 \times 10^{-1}$  mol/L의 농도범위에서 확인되었다. 낮은 임계미셀농도와 높은 표면 장력 저하능을 갖는 제미니 계면활성제임을 감안할 때, 높은 표면 장력 저하능을 확인하였지만 임계미셀농도는 알킬 사슬 수가 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 보였다. 보통의 계면활성제 중 하나인 SDS가  $9.8 \times 10^{-3}$  mol/L인 것과 비교하여 높은 임계미셀농도를 보이는 것을 확인하였는데, 이것은 본 실험에 사용한 시료들의 분자량 크고 C-O-C 사슬이 물과의 수화성으로 인하여 분자당 계면에 점유하는 면적이 커져 미셀 회합수가 적기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.3.3. HLB의 산정

화합물의 HLB 산정은 Davis 방정식을 이용하여 계산한 결과 DEGES 12.9, DEGEG 12.4, DEGEA 11.9 로 HLB가 알킬 사슬 수의 증가에 의존하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 HLB값은 12~13범위인 O/W 유화제로 적용이

가능할 것이라 기대한다.

### 3.3.4. Cloud point

Table 4를 보면 원료인 DEGE 보다 합성물의 cloud point가 낮아지는데 이것은 합성품의 분자량이 커짐에 따른 소수기 즉 알킬 사슬 수의 증가로 인하여 낮아졌기 때문이다. 본 실험에서 측정 비교한 결과 알킬 사슬 수인 소수성기가 많을수록 담점이 높아지는 것을 확인하였다. 비이온성 계면활성제의 주요 특징인 cloud point는 친수성기인 에틸렌옥사이드 부가물수가 많을수록 높아지는데, 본 실험에서는 에틸렌옥사이드의 부가물수는 동일함으로 반대로 소수성기인 알킬 사슬 수가 증가함에 따라 cloud point가 낮아지는 것으로 생각된다.

Table 4. CMC, Cloud point and HLB of Products

Materials	cmc (mol/L)	Cloud point(°C)	HLB
DEGES	$7.50 \times 10^{-1}$	58	12.9
DEGEG	$6.25 \times 10^{-1}$	56	12.4
DEGEA	$5.00 \times 10^{-1}$	48	11.9

### 3.3.5. 유화력

Fig. 6에서 보는 바와 같이 제미니 계면활성제의 유화력은 식물성 기름인 soybean oil보다 유기용매인 벤젠에서 더 양호한 유화력을 보였으며 jojoba oil에 대해선 이보다 더 안정함을 보여주고 있다. 이것은 종래의 sodium N-acyl taurate 유도체들이 소수부의 탄소 수 증가에 따라 감소하는 경향을 보이는 것과는 달리 제미니 계면활성제인 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 디카복실레이트 화합물은 탄소 수 증가와는 무관한 특성들을 보이고 있다. 이것은 아직도 연구 중인 제미니 계면활성제의 미셀의 크기와 이들의 배열 그리고 탄화수소 사슬의 배향 등 여러 가지와 연관되어 있을 것으로 생각된다.

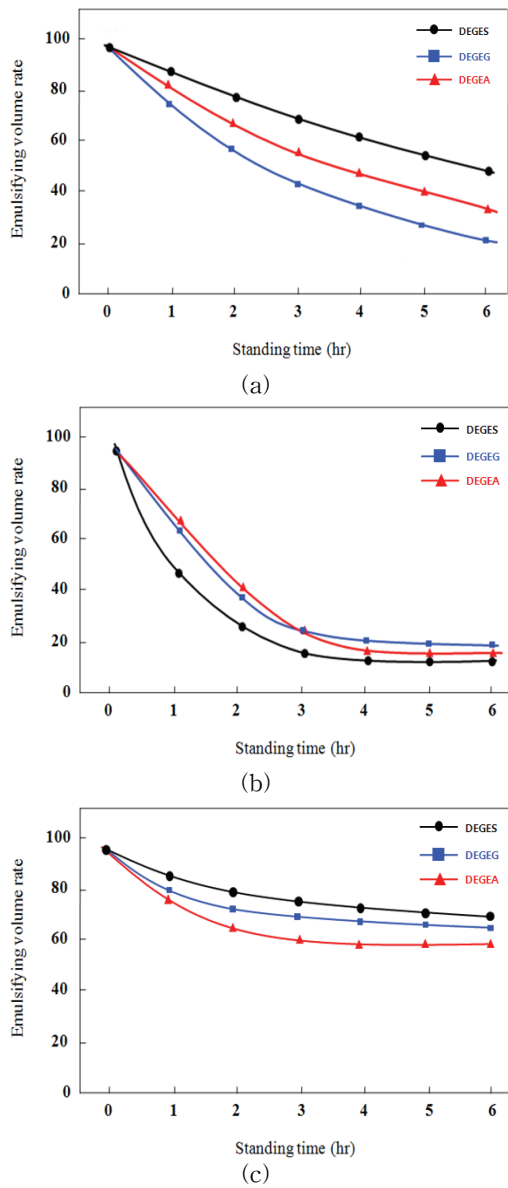


Fig. 6. Emulsifying volume rate of products at 25°C.  
 (a)for benzene, (b)soybean oil,  
 (c)jojoba oil

**3.4. 화장품용 크림에의 응용**

본 연구에서 합성된 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 디카르복실레이트 화합물은 HLB 가

12~13 범위로서 O/W 유화제로 적용이 가능하다. 또한 유화력 측정으로부터 jojoba oil 에서의 유화력이 우수한 것을 이용하여 화장품용 크림의 제조시 유화보조제로 사용해보았다. 크림의 제조방법은 Fig. 7에 나타난 것과 같으며 각각의 함량은 Table 5에 나타내었다. 제조한 크림은 입도 분석기를 사용하여 입자크기 및 분포를 측정하였다.

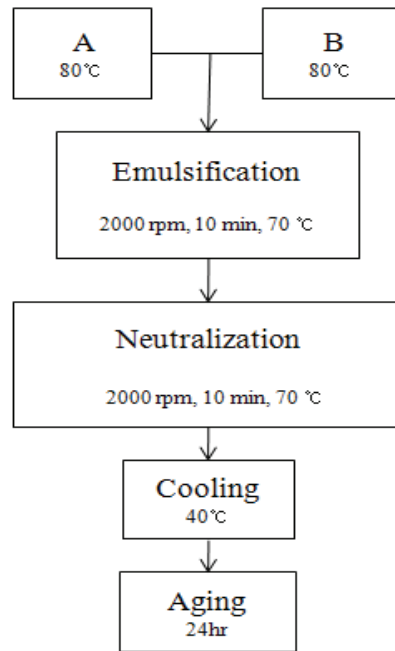


Fig 7. Preparation of emulsion.

측정 시료는 원액을 사용하였으며, 측정범위는 0.02 ~2000 $\mu$ m, 시료의 온도는 25 $\pm$ 5°C 를 일정하게 유지시켜 측정하였다. 그 결과 에멀전의 평균입경이 1.1~1.2 $\mu$ m 으로 균일하게 유화된 단일상임을 확인하였으며, 이를 Fig. 8 에 나타내었다. 또한 각각 크림의 pH 값은 6.4~6.6 으로 피부에 자극이 덜한 중성에 가까운 값을 확인하였고, 미세하지만 알킬사슬 수가 증가함에 따라 pH 가 0.12 씩 증가하는 것을 확인하였다.

Table 5. Used Materials for Emulsion Preparation

A : Water phase		B : Oil phase	
Materials	Amount (g)	Materials	Amount (g)
Xanthan Gum	0.02	Jojoba oil	10.00
Carbopol 934	0.40	Bess wax	0.50
EDTA-2Na	0.02	Stearic acid	1.00
Glycerin	5.00	Stearyl alcohol	1.00
Methyl paraden	0.20	Cetyl alcohol	0.80
Distilled water	73.63	Dimethicone 200F 100CS	0.20
C : Neutralization phase		Arlacel 60	2.00
NaOH	0.69	DEGEE-dicarboxylates	2.00
Distilled water	9.09		

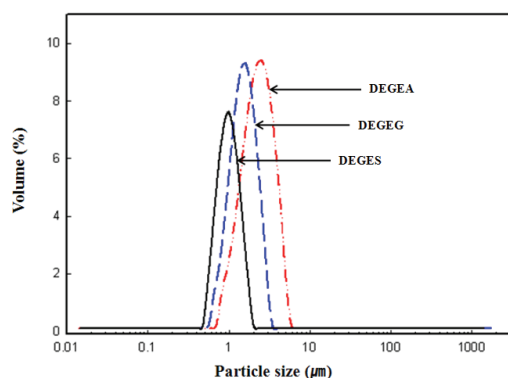


Fig. 8. The particle size distribution of products.

#### 4. 결론

본 연구에서는 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 디카르복실레이트 화합물의 합성을 알킬 탄소수에 따른 3종을 합성하였다. 이들의 물리·화학적 성질 등을 여러 가지 기기분석을 통하여 확인하였고, 임계미셀 농도 부근인 묽은 수용액상에서 각종 계면성을 분자 내 알킬 탄소수에 따라 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산가, TLC, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  분석을 이용하여 화합물의 반응 진행을 확인 하였고, 합성수율은 DEGES 82%, DEGEG 86%, DEGEA 84% 의 수율을 얻었으며 이때의 성상은 옅은 노란색 액상이었다.
2. 생성물 3종에 대한 표면장력은  $7.5 \times 10^{-1} \sim 5.0 \times 10^{-1}$  mol/L 농도 범위 내에서 DEGES 35 dyne/cm, DEGEG 34 dyne/cm, DEGEA 33 dyne/cm이었으며, 알킬 사슬 수가 증가함에 따라 약간씩 감소하였다.
3. 임계미셀농도(*cmc*)는 DEGES  $7.5 \times 10^{-1}$  mol/L, DEGEG  $6.3 \times 10^{-1}$  mol/L, DEGEA  $5.0 \times 10^{-1}$  mol/L이었으며, 알킬 사슬 수가 증가함에 따라 임계미셀농도(*cmc*)는 약간씩 감소하였다.
4. 생성물 3종에 대한 유화력은 식물성 기름인 sobean oil 보다 유기용매인 벤젠에서 더 양호한 유화력을 보였으며 jojoba oil에 대해선 이보다 더 안정하였다. 이것은 알킬 탄소 수의 증가와는 무관을 보였다.
5. 생성물 3종의 HLB값은 12~13이었으며, jojoba oil 을 이용한 O/W 화장품용 크림을 제조하여 입도 분포 측정 결과 에멀전의 평균입경이  $1.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$  인 단일상임을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. Th.F. Tadros, "Applied Surfactants, Principles and Application", Wiley-VCH, Weinheim, (2005).
2. H. H. Kang, "Recent studies and applications of surfactants in Cosmetics", Prospectives of Industrial Chemistry, 4 (2) (2001).
3. D.T. Lee, H. Kim, H. S. Cho, " Gemini surfactants", *J. Korean Oil Chem. Soc.*, 11 (1994).
4. F. M. Menger, J. S. Keiper, "Gemini surfactants", *Angewandte Chemie International Edition*, (2000).
5. S. Karaborni, K. Esselink, P.A. J. Hilbers, B. Smit, J.I. Karthaus, N. M. van Os,



- and R. Zana, "Simulating the Self-Assembly of Gemini (Dimeric) Surfactants", *Science.*, **226**, 254 (1994).
6. M. J. Rosen and L.D. Song, "Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions 8. Effect of Spacer on Dynamic Properties of Gemini Surfactant Solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 261 (1996).
  7. T. J. Micich and W. M. Linfield, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **65**, 820 (1988).
  8. M. Okahara, A. Masuyama, Y. Sumida, and Y. P. Zhu, "Surface active properties of amphiphilic compounds with two hydrophiphilic ionic groups and two lipophilic alkyl chains", *J. Jap. Oil Chem. Soc.*, **37(9)**, 746 (1988).
  9. Lifei Chen, Yazhuo Shang, Honglai Liu, Ying Hu, "Middle-phase microemulsion induced by brine in region of low cationic gemini surfactant content", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **305** (2007).
  10. T. Zhou, H. Yang, X. Xu, X. Wang, J. Wang, G. Dong, "Synthesis, surface and aggregation properties of nonionic poly (ethylene oxide) gemini surfactants", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **317** (2008).
  11. <sup>1</sup>H-NMR study of micelles formed by mixture of nonionic n-dodecyl- $\beta$ -D-maltoside and cationic gemini surfactants", *J. Mol. Liq.*, **146** (2009).
  12. U. Komorek and K. A. Wilk, "Surface and micellar properties of new nonionic gemini aldonamide-type surfactants", *J. Colloid Interface Sci.*, **271**, 206 (2004).