

## 글리세롤계 계면활성제 합성 및 계면 특성에 관한 연구

임종주<sup>†</sup> · 이 슬 · 김병조\* · 이종기\* · 최규용\*

동국대학교 공과대학 화공생물공학과, \*에이케이켐텍(주) 중앙연구소  
(2011년 3월 21일 접수, 2011년 4월 3일 심사, 2011년 5월 3일 채택)

### Synthesis and Characterization of Interfacial Properties of Glycerol Surfactant

JongChoo Lim<sup>†</sup>, Seul Lee, ByeongJo Kim\*, JongGi Lee\*, and KyuYong Choi\*

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 100-715, Korea

\*AK ChemTech Central Research Lab., Daejeon 305-805, Korea

(Received March 21, 2011; Revised April 3, 2011; Accepted May 3, 2011)

글리시톨과 라우릴 알코올을 반응시켜 합성한 LA와 LA3 비이온계면활성제의 CMC는 각각  $0.97 \times 10^{-3}$  mol/L,  $1.02 \times 10^{-3}$  mol/L이며, 1 wt% 농도에서의 표면장력은 26.99 mN/m과 27.48 mN/m이었다. 동적 표면장력 측정 결과에 의하면 LA와 LA3 비이온 계면활성제 모두, 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 비교적 짧은 시간 내에 포화되었으며, 1 wt% LA와 LA3 계면활성제 시스템들의 접촉각은 각각 27.8, 20.9°를 나타내었다. 비극성 오일 n-decane과 1 wt% 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력은 시간에 따라 감소하며, LA와 LA3 시스템 모두 2~3 min 이내의 짧은 시간에 평형에 도달하였고, 평형에서의 계면장력 값은 각각 0.1524, 0.1716 mN/n을 나타내었다. 25 °C에서의 계면활성제 수용액은 두 시스템 모두 비교적 안정한 상태를 유지하였고, LA 비이온 계면활성제가 LA3 비이온 계면활성제에 비하여 거품 안정성이 큼을 확인하였으며, 이러한 거품 안정성 측정 결과는 표면장력 측정 결과와도 일치하였다. 계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 대하여 25~60 °C의 온도에서 상평형 실험을 수행한 결과, lower phase 마이크로에멀전 혹은 oil in water (O/W) 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 관찰되었을 뿐, lamellar liquid crystalline phase 혹은 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상 영역은 나타나지 않았다.

The CMCs of LA and LA3 nonionic surfactants obtained from the reaction between glycidol and lauryl alcohol were found to be  $0.97 \times 10^{-3}$  mol/L and  $1.02 \times 10^{-3}$  mol/L respectively and the surface tensions for 1 wt% surfactant were 26.99 and 27.48 mN/m respectively. Dynamic surface tension measurements using a maximum bubble pressure tensiometer showed that the adsorption rate of surfactant molecules at the interface between the air and the surfactant solution was found to be relatively fast in both surfactant systems, presumably due to the high mobility of surfactant molecules. The contact angles of LA and LA3 nonionic surfactants were 27.8 and 20.9° respectively and the dynamic interfacial tension measurement by a spinning drop tensiometer showed that interfacial tensions at equilibrium condition in both systems were almost the same. Also both surfactant systems reached equilibrium in 2~3 min. Both surfactant solutions showed high stability when evaluated by conductometric method and the LA nonionic surfactant system provided the higher foam stability than the LA3 nonionic surfactant system. The phase behavior experiments showed a lower phase or oil in water (O/W) microemulsion in equilibrium with an excess oil phase at all temperatures studied. No three-phase region was observed including a middle-phase microemulsion or a lamellar liquid crystalline phase.

**Keywords:** glycerol nonionic surfactant, critical micelle concentration, dynamic surface tension, dynamic interfacial tension

### 1. 서 론

계면활성제는 일반적으로 세척력, 유화력, 분산력, 침투력, 기포력 등을 지니고 있어, 각각 그 특성에 따라 섬유, 제지, 사진, 도료, 화장품, 의약품, 농약, 금속, 토목·건축, 유탄유, 식품, 전자 산업 등 많은 산업 분야에서 여러 용도로 널리 이용되고 있다. 비이온 계면활성제는 이

온 계면활성제에 비하여 낮은 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)와 큰 회합수(agggregation number), 높은 가용화력(solubilization capacity), 특정 온도에서 마이셀 용액이 surfactant-rich phase와 surfactant-lean phase로 분리되는 운점(cloud point) 현상, 낮은 기포력(foaming ability) 및 비교적 경도(hardness)와 전해질(electrolyte) 농도에 덜 민감한 성질 등의 장점들을 갖고 있어서 다양한 산업에서 널리 사용되고 있다[1-11]. 특히 비이온 계면활성제의 다양한 응용분야 중에서 가장 중요한 분야가 전체 생산량의 50% 이상이 소요되고

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: jongchoo@dongguk.edu)

있는 세제 산업이라고 할 수 있으며, 특히 많은 에너지의 절약이 가능한 낮은 온도에서의 washing (low temperature detergency)이 중요하게 대두됨에 따라 비이온 계면활성제의 중요성이 더해 가고 있다.

알킬페놀 에톡실레이트(alkylphenol ethoxylate, APEOs)는 세정력이 좋고 가격이 저렴하여 국내·외에서 다양한 산업 분야에서 널리 사용되어 온 대표적인 비이온 계면활성제이다. 그러나 알킬페놀 에톡실레이트 비이온 계면활성제가 생물학적으로 분해되는 과정에서 생성되는 알킬페놀류(alkylphenols, AP)가 난분해성 물질로서, 내분비계 장애 물질(Endocrine disruptors, EDs), 일명 환경호르몬 물질로 밝혀지면서 생산 및 사용이 제한되기 시작하였다[11-15]. 특히, 옥틸페놀(octyl phenol)과 노닐페놀(nonylphenol)은 수계 환경에서 검출되는 대표적인 알킬페놀이며, 그 전구물질인 옥틸페놀 에톡실레이트(octylphenol ethoxylate, OPE)와 노닐페놀 에톡실레이트(nonylphenol ethoxylate, NPE)는 전세계적으로 상당량이 생산되어 세정제, 도료, 제조제, 살충제, 화장품에 이르기까지 다양한 산업분야에서 사용되고 있다[11,16-18]. 알킬페놀 에톡실레이트는 쉽게 분해되지 않으므로 그 잔류물이 하천으로 방출되어 해저 생물에 강한 독성을 가지며, 또한 알킬페놀 및 카르복실화된 알킬페놀 에톡실레이트(carboxylated alkylphenol ethoxylate)가 함유된 음용수를 염소로 소독할 때 mutagenic ring halogenated 유도체인 염소화된 알킬페놀이 생성되어 어류 및 기타 수산물 등에 estrogenic effect를 일으키고, 해저 퇴적물에 잔류되어 먹이 사슬로 전이 및 생체에 축적되어 환경오염을 일으킨다[11].

비이온 계면활성제의 중요한 원료인 옥틸페놀과 노닐페놀이 환경호르몬 물질로 주목을 받음에 따라 환경적합성이 우수하고 우수한 생분해성과 함께 낮은 독성을 나타내는 비이온 계면활성제에 대한 연구 개발이 선진국을 중심으로 진행되어 왔다. 특히 안전을 추구하는 사회적 요구에 맞춰서 레시틴(lecithin), 사포닌(saponin) 등의 천연물 및 슈거에스테르(sugar ester), 폴리글리세린에스테르(polyglycerin ester), 솔비탄(sorbitan), 글루코오스(glucose) 등의 천연 유래물을 사용한 천연 유래 자기분해성 계면활성제와 생체계면활성제(biosurfactant) 등에 관하여 일본, 미국, 영국, 독일 등의 선진국들을 중심으로 활발히 연구가 진행되어 왔다[11,19].

아울러 환경적으로 문제가 없는 환경친화적 계면활성제 원료 개발의 필요성이 제기되고 있으며, 환경독성을 대체할 수 있는 물질로 고급 알코올에 에틸렌옥사이드를 넣은 고급 알코올 에톡실레이트 화합물에 관심을 가지게 되었다. 이러한 고급 알코올에 에틸렌옥사이드를 부가한 고급 알코올 에톡실레이트는 식물성 원료로부터 유도된 물질이기 때문에 환경적으로는 알킬페놀 에톡실레이트보다는 우수하나, 직쇄상의 분자 구조를 가지고 분자 내에 폐닐기가 없기 때문에 성능 측면에서는 열등한 것으로 알려져 있고 비용적인 면에서도 경쟁력이 떨어지는 것으로 알려져 있다[11]. 따라서 직쇄상의 분자 구조를 가지는 기존 계면활성제의 한계를 극복하고, 좀 더 입체적인 구조를 가지며, 환경친화적일 뿐만 아니라 세정력, 유희력 등의 특성이 우수하고 생분해성이 우수한 계면활성제의 개발이 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 글리세롤(glycerol)을 원료로 한 계면활성제를 합성하고 합성한 계면활성제의 물성 및 특성을 평가하여 기존에 널리 사용되고 있는 알킬페놀류 비이온 계면활성제의 대체 가능성을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

1,4-dihydroxybutan-2-yl dodecanoate (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, LA) 비이온 계면활

성제와 1,4-dihydroxybutan-2-yl 3-(undecyloxy) propanoate (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>, LA3) 비이온 계면활성제 합성에 사용한 글리시돌(glycidol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 순도 99%)과 라우릴 알코올(lauryl alcohol C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O, 순도 99%), 라우릴 알코올 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO) 3몰(C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, 순도 98%)은 한농과 Sigma-Aldrich에서 구입하여 별다른 정제과정 없이 그대로 실험에 사용하였다. 합성한 계면활성제에 대하여 CMC, 표면장력, 계면장력, 점도, 접촉각, 수용액의 안정성 및 거품 안정성(foam stability) 등을 각각 측정하여 계면특성을 확인하였다.

상평형 실험에 사용한 비극성 오일로는 순도 99% 이상의 n-decane, n-dodecane, n-tetradecane, n-hexadecane 등을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, 계면활성제 시료 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. LA 비이온 계면활성제 합성

500 mL 5구 둥근바닥 플라스크에 lauryl alcohol (186.33 g, 1.00 mole)과 KOH (2.6 g, 0.05 mole)를 넣고 상온에서 1 h 정도 교반시킨 후에, glycidol (74.08 g, 1.23 mole)을 넣고 교반하였다. 이 혼합물을 150 °C에서 5 h 동안 교반하면서 생긴 물을 제거한 후, 온도를 180 °C로 올려서 3 h 더 교반을 하였다. 이때의 반응혼합물을 gas chromatography (GC)로 분석하여 lauryl alcohol의 양이 10% 미만임을 확인하였다. 반응 혼합물을 감압증발기를 이용하여 완전히 농축하여 생성물 251 g (수율 96.4%)을 얻었다. 그 중의 일부(1.2 g)를 silica gel column chromatography (25 id × 250 mm, 3:2 hexane/EtOAc)하여 분석용 시료(1.01 g)를 얻었다. TLC (1:1 hexane/EtOAc) R<sub>f</sub> 0.28; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.84 (1H, m), 3.68 (1H, dd, J = 11.4, 3.6 Hz), 3.59 (1H, dd, J = 11.4, 6.0 Hz), 3.49 (2H, m), 3.44 (2H, m), 1.55 (br quint, J = 6.8 Hz), 1.40~1.30 (18H, m), 0.96 (3H, t, J = 6.8 Hz) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 72.5, 72.0, 70.8, 64.4, 32.1, 29.83, 29.80, 29.78, 29.77, 29.73, 29.64, 29.52, 26.2, 22.8, 14.3 ppm.

#### 2.2.2. LA3 비이온 계면활성제 합성

500 mL 5구 둥근바닥 플라스크에 lauryl alcohol에 ethylene oxide 3몰을 부가시킨 알코올(318 g, 1 mole)과 KOH (3.9 g, 0.05 mole)를 넣고 상온에서 1 h 정도 교반시킨 후에, glycidol (81.48 g, 1.36 mole)을 넣고 교반하였다. 이 혼합물을 150 °C에서 5 h 동안 교반하면서 생긴 물을 제거한 후, 온도를 180 °C로 올려서 3 h 더 교반을 하였다. 이때의 반응혼합물을 gas chromatography (GC)로 분석하여 lauryl alcohol-ethylene oxide의 양이 10% 미만임을 확인하였다. 반응 혼합물을 감압증발기를 이용하여 완전히 농축하여 생성물 375 g (수율 95.5%)을 얻었다. 그 중의 일부(1.1 g)를 silica gel column chromatography (25 id × 250 mm, 3 : 2 hexane/EtOAc)하여 분석용 시료(1.02 g)를 얻었다. TLC (2 : 3 hexane/EtOAc) R<sub>f</sub> 0.22; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.87 (1H, m), 3.71 (1H, dd, J = 11.2, 4.8 Hz), 3.61 (1H, dd, J = 11.2, 5.2 Hz), 3.68 (2H, m), 3.62 (4H, m), 3.58 (4H, m), 3.46 (6H, t, J = 6.8 Hz), 1.58 (br quint, J = 6.8 Hz), 1.40~1.20 (18H, m), 0.88 (3H, t, J = 6.8 Hz) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 73.3, 71.8, 71.1, 70.7, 70.2, 64.2, 32.1, 29.86, 29.83, 29.80, 29.78, 29.76, 29.72, 29.63, 29.52, 26.2, 22.9, 14.3 ppm.

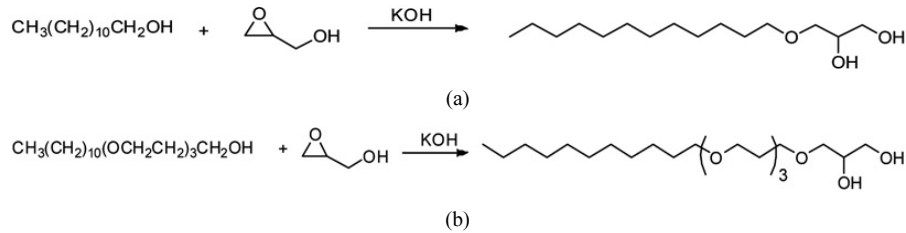


Figure 1. Synthesis of LA series surfactant; (a) LA and (b) LA3.

### 2.2.3. 계면활성제 계면 특성 측정

합성한 계면활성제 LA와 LA3에 대하여 CMC, 표면장력, 계면장력, 점도, 접촉각, 수용액의 안정성 및 거품 안정성(foam stability) 등을 각각 측정하여 계면특성을 확인하였다. 계면활성제 수용액의 표면장력은 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제의 임계 마이셀 농도 CMC는 농도 변화에 따른 표면장력을 측정된 결과로부터 계면활성제 농도를 증가시키에 따라 더 이상 표면장력이 감소하지 않는 농도를 CMC로 결정하였다. 또한 계면활성제 수용액의 동적 표면장력(dynamic surface tension)은 maximum bubble pressure tensiometer (BP2, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다.

계면활성제 수용액과 오일상 사이의 동적 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 모세관에 채운 후 10  $\mu\text{L}$  주사기를 이용하여 오일을 주입하였으며, 2회 측정 후 평균한 값을 계면장력 값으로 하였다.

접촉각(contact angle)은 Kruss사의 pendant drop tensiometer (DSA 100)를 사용하여 시료 부피 3.0  $\mu\text{L}$ 를 glass slide에 떨어뜨린 3 s 후부터 10 s 간 측정된 평균값을 사용하였다. 계면활성제 수용액의 점도는 모세관 점도계를 사용하여 측정하였고, 계면활성제 수용액의 안정성은 독일의 IFAC GmbH사의 DualCON을 사용하여 50  $^{\circ}\text{C}$ 에서 conductometric measurement 방법을 이용하여 시료 top과 bottom의 전기 전도도 변화를 측정하여 판단하였으며, 이를 위하여 측정 시작 후 6000 min 일 때의 전기 전도도 값을 측정하여 사용하였다. 또한 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 평가하기 위하여 Foamscan (IFAC, Germany)을 사용하였으며, 이를 위하여 1 wt% 계면활성제 수용액의 거품을 생성시킨 후 시간에 따른 거품 부피 감소를 측정하여 거품 안정성을 결정하였다.

### 2.2.4. 상평형 실험

계면활성제-물의 2성분 시스템에 대한 상평형 실험을 위하여 5 wt%의 계면활성제 수용액 시료를 제조하였으며, 계면활성제-물-탄화수소 오일의 3성분 시스템에 대한 상평형 실험을 위하여 물과 오일의 비율이 부피 기준으로 1이 되도록 시료를 준비하였다. 준비한 시료들을 13 mm-ID flat-bottomed 시험관에 10 mL씩 각각 넣은 후 와류 믹서(vortex mixer)에서 약 30 s 동안 교반하였다. 교반된 시료가 담긴 시험관을 온도가  $\pm 0.1$   $^{\circ}\text{C}$  범위까지 정확히 조절이 가능한 항온조에 넣고 25, 30, 40, 50, 60  $^{\circ}\text{C}$ 의 각 온도 조건에서 약 14일 동안 시료가 평형에 도달하도록 하였으며, 단 14일 이상이 지나도 분리가 되지 않는 시료는 안정한 상태의 에멀전으로 간주하였다. 해당 온도에서 시료의 상의 외관과 부피의 변화가 없을 때를 시료가 평형에 도달한 것으로

간주하고 이때의 상의 수와 형태를 관찰하여 기록하였으며, 액정상(lamellar liquid crystalline phase,  $L_{\alpha}$ )은 편광판을 이용하여 관찰하였다.

### 2.2.5. 세정제 적용 실험

본 연구에서 합성한 LA3의 세정제 적용 실험을 위하여 기존 공업용 세정제 처방을 사용하여 태양광 웨이퍼(solar wafer) 세정 실험을 수행하였다. 실리콘 카바이드(silicon carbide)와 질산유가 혼합되어 있는 오염물로 도포한 8  $\times$  8 inch 폴리실리콘(polysilicon) 태양광 웨이퍼를 5 wt% 세정제가 함유되어 있는 55  $^{\circ}\text{C}$ 의 세정액에 담근 후 5 min간 42 KHz의 초음파를 가하면서 세정 실험을 수행하였다. 세정력 평가는 세정 전후의 태양광 웨이퍼 표면을 image analyzer를 사용하여 표면을 관찰하는 방법을 사용하였으며, 기존에 웨이퍼 세정제에 사용되고 있는 NP10 계면활성제와의 특성을 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

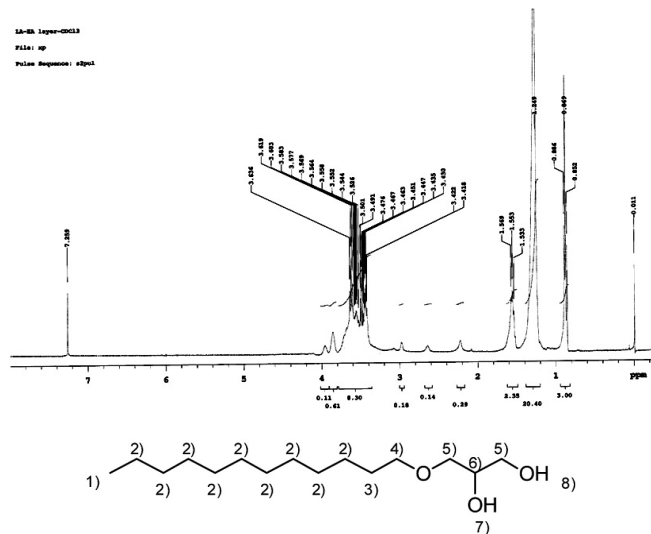
### 3.1. 합성한 계면활성제 분석

알킬페놀 에톡실레이트 계면활성제를 대체하기 위하여 비이온 계면활성제를 Figure 1에 나타낸 방법을 사용하여 합성하였다. KOH 촉매를 사용하여 글리시돌과 라우릴 알코올을 각각 반응시켜 150  $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도 조건에서 LA 비이온 계면활성제를 합성하였으며, 동일한 합성 방법으로 글리시돌과 라우릴 알코올을 에틸렌 옥사이드 3몰을 반응시켜 LA3 비이온 계면활성제를 합성하였다. 합성된 계면활성제에 대하여  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 분석을 수행하여 구조를 확인하였으며, 그 결과를 Figure 2(a), (b), (c)와 (d)에 각각 나타내었다.

Figure 2에 나타낸 NMR 분석 결과에서 보면 반응에 참여한 라우릴 알코올과 라우릴 알코올에 부가된 에틸렌 옥사이드의 양만 다르기 때문에 기본적으로 같은 chemical shift 피크의 형태를 보이고 단지 assign한 proton의 비율 차이만 있음을 알 수 있다. 3.62, 3.59 ppm 피크의 경우는 반응에 참여한 글리시돌의 carbon에 붙어있는 proton의 피크를 나타내며, 3.50, 3.58, 3.63, 3.78 ppm 피크의 경우는 글리시돌의 OH proton 피크이다. 또한 1.40~1.20 ppm과 1.55, 1.58 ppm의 피크들은 반응에 참여한 라우릴 알코올의 알킬 체인의 proton 피크이고 0.96, 0.88 ppm 피크의 경우는 라우릴 알코올 알킬 체인의 terminal carbon에 붙어있는 proton의 피크를 나타낸다.

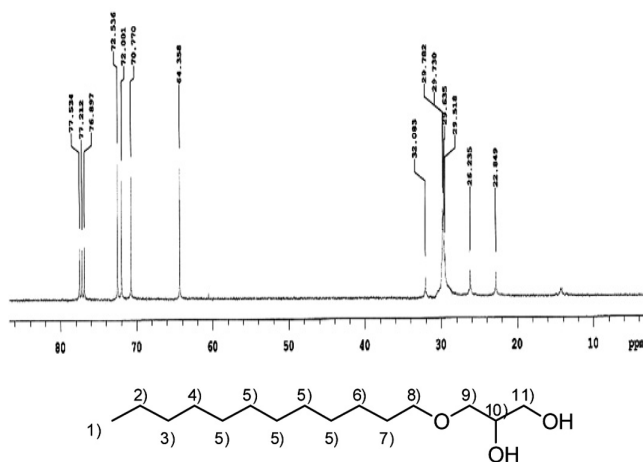
### 3.2. 물성 측정

LA와 LA3 비이온 계면활성제 수용액에 대하여 농도를 변화시키면서 측정된 표면장력 결과를 Figure 3에 나타내었으며, Figure 3의 결과로부터 결정한 CMC 값과 1 wt% 계면활성제 수용액에 대하여 측정된 표면장력 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다. Figure 6과 Table 1에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 LA 비이온 계면활성제의 CMC는  $0.97 \times 10^{-3}$  mol/L이며, 1 wt% 농도에서의 표면장력은 26.99 mN/m이다.



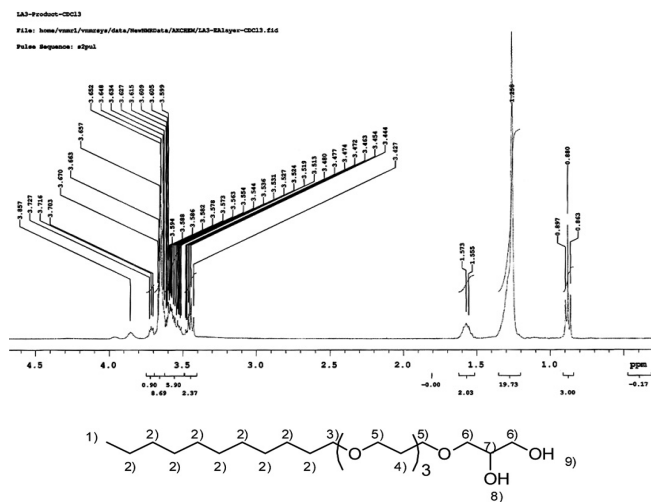
| Proton | Chemical shift (ppm) | Proton | Chemical shift (ppm) |
|--------|----------------------|--------|----------------------|
| 1)     | 0.96                 | 5)     | 3.68, 3.59, 3.49     |
| 2)     | 1.40~1.30            | 6)     | 3.84                 |
| 3)     | 1.55                 | 7)     | 3.50                 |
| 4)     | 3.44                 | 8)     | 3.63                 |

(a)



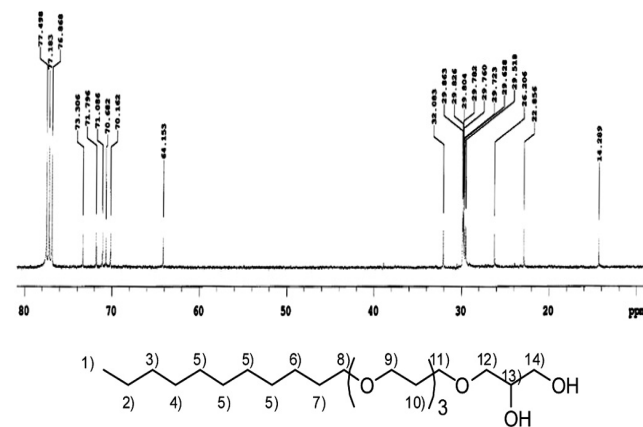
| Proton | Chemical shift (ppm) | Proton | Chemical shift (ppm) |
|--------|----------------------|--------|----------------------|
| 1)     | 14.3                 | 7)     | 29.8                 |
| 2)     | 22.8                 | 8)     | 72.0                 |
| 3)     | 32.1                 | 9)     | 72.5                 |
| 4)     | 29.6                 | 10)    | 70.8                 |
| 5)     | 29.8, 29.7           | 11)    | 64.4                 |
| 6)     | 26.2                 |        |                      |

(b)



| Proton | Chemical shift (ppm) | Proton | Chemical shift (ppm) |
|--------|----------------------|--------|----------------------|
| 1)     | 0.88                 | 6)     | 3.71, 3.68, 3.61     |
| 2)     | 1.40~1.20            | 7)     | 3.87                 |
| 3)     | 1.58                 | 8)     | 3.58                 |
| 4)     | 3.46                 | 9)     | 3.78                 |
| 5)     | 3.62, 3.56           |        |                      |

(c)



| Proton | Chemical shift (ppm) | Proton | Chemical shift (ppm) |
|--------|----------------------|--------|----------------------|
| 1)     | 14.3                 | 8)     | 70.7                 |
| 2)     | 22.9                 | 9)     | 71.8                 |
| 3)     | 32.1                 | 10)    | 29.8                 |
| 4)     | 29.6                 | 11)    | 71.1                 |
| 5)     | 29.8, 29.7           | 12)    | 73.3                 |
| 6)     | 26.2                 | 13)    | 70.2                 |
| 7)     | 29.8                 | 14)    | 64.2                 |

(d)

Figure 2. <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra; (a) <sup>1</sup>H NMR spectrum of LA, (b) <sup>13</sup>C NMR spectrum of LA, (c) <sup>1</sup>H NMR spectrum of LA3, and (d) <sup>13</sup>C NMR spectrum of LA3.

한편 LA3 비이온 계면활성제의 CMC 값은  $1.02 \times 10^{-3}$  mol/L이며, 1 wt% 농도에서의 표면장력은 27.48 mN/m이다. 이러한 CMC 측정

결과는 일반적으로 비이온 계면활성제의 CMC가  $10^{-3} \sim 10^{-5}$  mol/L인 것과 일치하는 것이며[4-10], LA3 비이온 계면활성제의 CMC 값과 1 wt%

**Table 1. Summary of Physical Properties of Surfactants Measured at 25 °C**

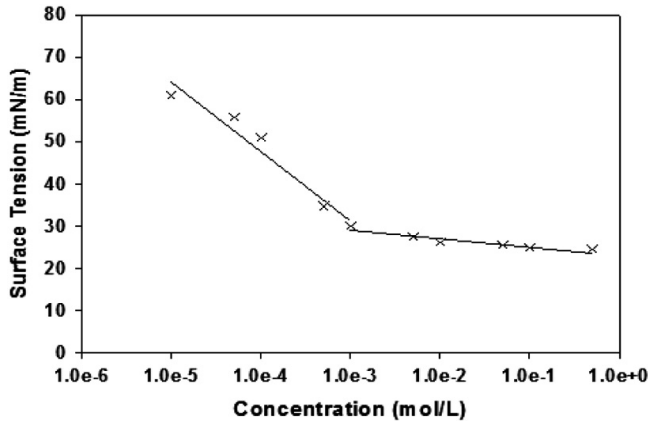
|     | MW<br>(g/mol) | CMC<br>(mol/L)        | Surface tension <sup>a</sup><br>(mN/m) | IFT <sup>b</sup><br>(mN/m) | Viscosity <sup>c</sup><br>(mPas) | Contact angle <sup>a</sup><br>(°) | Foam stability <sup>d</sup><br>(%) | Emulsion stability <sup>a</sup> (1/V) |        |
|-----|---------------|-----------------------|--|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------|
|     |               |                       |  |                            |                                  |                                   |                                    | Top                                   | Bottom |
| LA  | 288.42        | $0.97 \times 10^{-3}$ | 26.99                                  | 0.1524                     | $1.03 \pm 0.05$                  | $27.8 \pm 0.3$                    | 38.67                              | 7.00                                  | 7.30   |
| LA3 | 420.48        | $1.02 \times 10^{-3}$ | 27.48                                  | 0.1716                     | $1.00 \pm 0.02$                  | $20.9 \pm 0.4$                    | 60.02                              | 0.93                                  | 0.94   |

<sup>a</sup> Measured with 1 wt% surfactant concentration

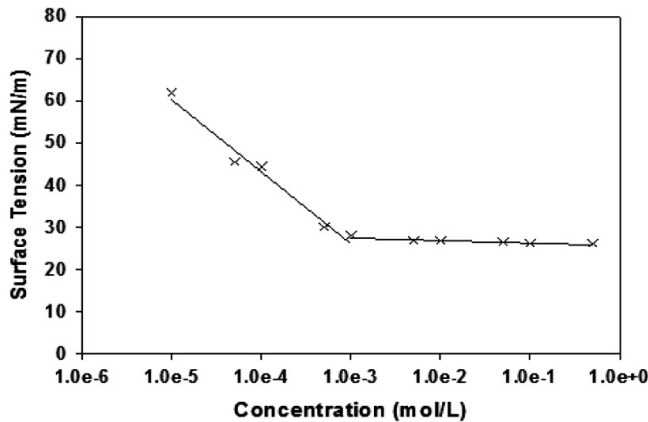
<sup>b</sup> Interfacial tension measured between 1 wt% surfactant solution and n-decane using a spinning drop tensiometer.

<sup>c</sup> Measured with 5 wt% surfactant concentration

<sup>d</sup> Percentage of foam volume decrease during 1500 s, initially generated with 1 wt% surfactant concentration.



(a)

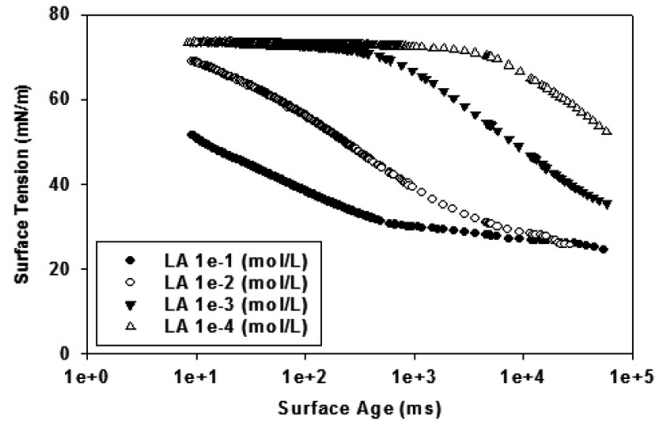


(b)

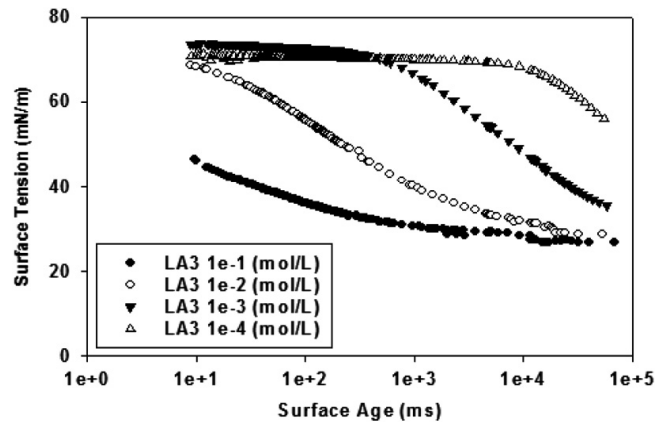
**Figure 3. Measurement of critical micelle concentration of LA series surfactant at 25 °C; (a) LA and (b) LA3.**

계면활성제의 표면장력 값이 LA 비이온 계면활성제에 비하여 모두 크게 나타난 것은 LA3 비이온 계면활성제는 LA 비이온 계면활성제보다 에틸렌 옥사이드 3 물을 부가시켜 친수성을 증가시켰기 때문이다.

계면활성제 시스템의 동적 표면장력 측정 결과는 분사 과정(spraying process), 세제 및 세정제, 코팅 및 프린팅, 전기도금, 나노입자 제조 등 다양한 산업 응용 분야에서 계면활성제 응용 가능성에 관한 중요한 정보를 제공한다. 즉, 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 LA와 LA3 비이온 계면활성제 수용액에 대하여 동적 표면장력을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 4의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다.



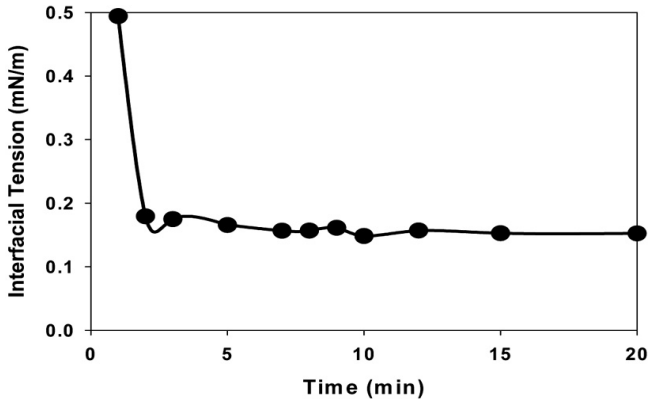
(a)



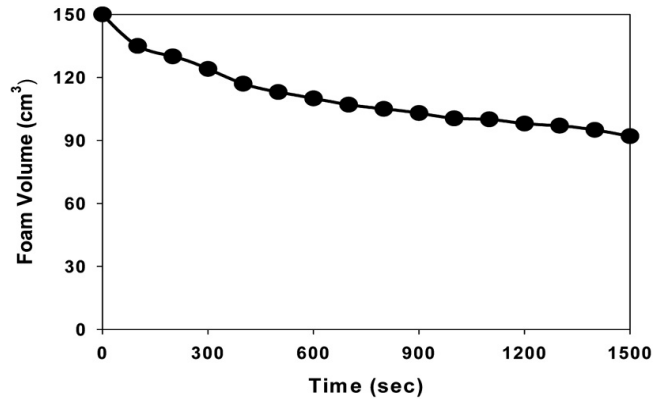
(b)

**Figure 4. Dynamic surface tension of LA series surfactant at 25 °C by a maximum bubble pressure tensiometer; (a) LA and (b) LA3.**

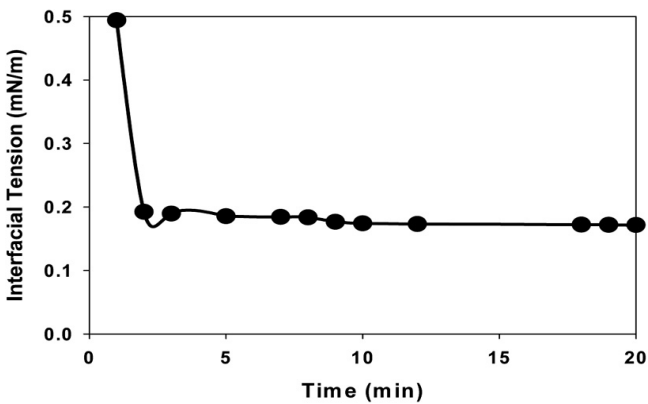
Figure 4에 나타난 동적 표면장력 측정 결과에서 알 수 있듯이 LA 비이온 계면활성제에서의 결과는 LA3 비이온 계면활성제 시스템과 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 계면활성제 농도를 증가시키기에 따라 표면장력은 감소하며, 이러한 결과는 Figure 3에 나타난 표면장력 측정 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 그리고 각 계면활성제의 CMC 조건에 근접한  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L의 조건에서는 Figure 3에 나타난 CMC에서의 측정값과 근접한 값을 가지며, CMC 이상의 농도 조건에서는 계면활성제 농도가 증가하여도 표면장력 값이 더 이상 감소하지 않고 일정한 값을 유지하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 LA와 LA3 비이온 계면활성제 시스템 모두, 계면활성제의 이동도(mobility)가 비교적 커서, 계면활성제가 수용액 상으로부터 계면까지 비교적 짧은 시간 내에 이동할 수 있다는 것을 의미하는 것으로서 각



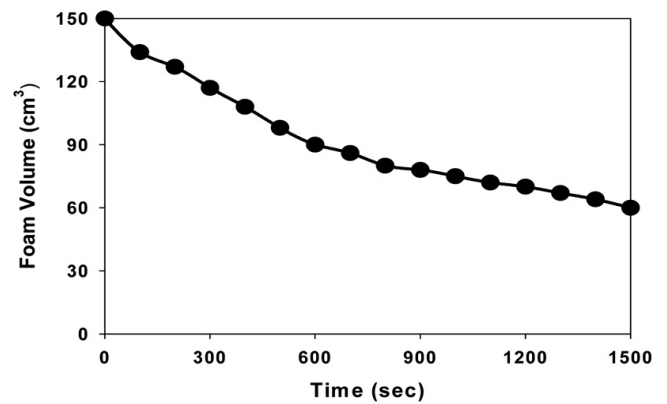
(a)



(a)



(b)



(b)

**Figure 5. Dynamic interfacial tension between 1 wt% LA series surfactant solution and n-decane at 25 °C by a spinning drop tensiometer; (a) LA and (b) LA3.**

**Figure 6. Measurement of foam volume decrease with time for 1% LA series surfactant solution at 25 °C; (a) LA and (b) LA3.**

각의 CMC에 해당하는 농도 조건에서 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 비교적 짧은 시간에 포화되는 것을 알 수 있다.

접촉각은 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때의 각으로서 고체 표면의 액체에 대한 젖음성(wettability)을 평가하는 지표로 사용되며, 액체, 고체 및 기체의 접합점(contact point)에서 물방울 곡선의 끝점과 고체 표면의 접촉점으로부터 측정한다. 접촉각이 낮으면 젖음성이 높고 고체 표면은 친수성으로 높은 표면에너지 값을 가지며, 특히 접촉각이 0 °C일 때에는 고체 표면의 액체에 대한 친매성은 최대로서 액체는 고체 표면을 완전히 적시게 된다(perfect wetting). 반면에 접촉각이 높으면 젖음성이 낮고 소수성으로 인하여 표면의 에너지가 낮음을 의미한다. 본 연구에서는 pendant drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 LA와 LA3 비이온 계면활성제 시스템들의 접촉각은 각각 27.8, 20.9°로서 LA3이 LA에 비하여 접촉각이 작음을 알 수 있는데 이는 LA3 비이온 계면활성제가 LA 비이온 계면활성제보다 에틸렌 옥사이드 3몰을 부가시킨 친수성이 큰 계면활성제이기 때문이다.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 비극성 탄화수소 오일 n-decane과 1 wt% 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력을 25 °C에서 측정하였으며, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 계면장력 측정 결과에서 볼 수 있듯이 시간에 따라 계면장력 값은 감소하며, LA와 LA3 시스템 모두 2~3 min 이내의 짧은 시간에 평형에 도달하는 것

을 알 수 있다. Table 1에서 볼 수 있듯이 LA와 LA3 시스템의 평형에서의 계면장력 값은 각각 0.1524 mN/m, 0.1716 mN/m로서 소수성의 LA 비이온 계면활성제가 약간 작은 계면장력 값을 나타내었다. 이 결과는 lower-phase 마이크로에멀전(microemulsion)이 excess 오일상과 평형을 이루는 조건에서 계면활성제 시스템의 소수성이 증가함에 따라 계면장력 값이 감소하는 경향을 나타내는 결과와 일치하며, 또한 일반적인 비이온 계면활성제 시스템의 lower phase 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역에서의 계면장력 측정값과 비슷한 것을 알 수 있다[4-10,20-23].

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[11].

Foamsan을 사용하여 LA 및 LA3 비이온 계면활성제 수용액에 대한 거품 안정성을 25 °C에서 각각 측정하였다. 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 측정하기 위하여 1 wt%의 계면활성제 수용액을 제조한 후 해당 시료 10 mL를 투명한 유리관에 주입한 다음, 질소 가스를

이용하여 거품을 150 cm<sup>3</sup> 형성시킨 후 시간에 따른 거품의 부피 감소를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 또한 거품을 150 cm<sup>3</sup> 형성시킨 후로부터 1500 s 동안 거품의 부피가 감소한 비율을 측정하여 계면활성제 시스템에 대한 거품 안정성 여부를 판단하였으며, 그 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Figure 6의 결과에서 볼 수 있듯이 LA 비이온 계면활성제의 경우, LA3 비이온 계면활성제과 비교하여 시간에 따른 거품의 부피 감소가 천천히 일어나는 것을 볼 수 있으며, Table 1에 요약하여 나타낸 결과로부터 LA 비이온 계면활성제가 LA3 비이온 계면활성제에 비하여 거품의 안정성이 큼을 알 수 있다. 또한 이러한 거품 안정성 측정 결과는 표면장력 측정 결과와 일치함을 알 수 있다.

계면활성제 수용액의 안정성을 측정하기 위하여 계면활성제 농도 1 wt%의 수용액을 시험관에 넣고 5일 동안 일정 시간 간격으로 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기 전도도를 측정하여 그 차이 값을 통하여 안정성을 측정하였으며, 그 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 25 °C에서의 계면활성제 수용액의 안정성은 두 시스템 모두 비교적 안정한 상태를 유지하였다. LA와 LA3 비이온 계면활성제 시스템을 비교하여, LA3 비이온 계면활성제 수용액이 약간 더 안정한 상태를 유지하는 것을 알 수 있다.

계면활성제 수용액의 점도를 25°C의 항온조에서 모세관 점도계를 이용하여 측정하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 점도를 측정된 결과, 1 wt% LA 비이온 계면활성제의 점도가 1.03 cP로서 LA3의 점도와 비교하여 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

### 3.3. 상평형

계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 대하여 25~60 °C의 온도에서 상평형 실험을 수행하였다. 계면활성제 농도는 5 wt%로 하였고 물과 오일의 비율은 동일한 부피로 고정하여 상평형 실험을 진행하였다. 계면활성제 시료를 25, 30, 40, 50, 60 °C의 항온조에 각각 넣고 약 14일 동안 각각 관찰한 결과, 실험에서 사용한 온도 조건 하에서 lower phase 마이크로에멀전(microemulsion) 혹은 oil in water (O/W) 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 관찰되었다. 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 있으며, 이는 음이온 계면활성제 시스템에서 염도(salinity)를 증가시킴으로써 계면활성제 시스템이 보다 소수성을 갖도록 하는 효과와 유사한 것이다[23-25]. 또한 동일한 오일에 대해서는 사용한 비이온 계면활성제의 소수기의 길이를 증가시키거나 친수성의 길이를 짧게 함으로써 lower phase 혹은 oil in water (O/W)  $\mu\text{E}$ 이 excess 오일상과 평형을 이루는 2상 영역으로부터 middle-phase  $\mu\text{E}$ 이 excess water, excess 오일상과 각각 평형을 이루는 3상 영역을 거쳐 upper phase 혹은 water in oil (W/O)  $\mu\text{E}$ 이 excess 물상과 평형을 이루는 2상이 존재하는 영역으로의 상전이 온도를 낮출 수 있다[23].

### 3.4. 세정제 적용 실험

태양광 웨이퍼 세정제에 사용되고 있는 NP10 계면활성제의 대체 가능성을 살펴보기 위하여 본 연구에서 합성한 LA3의 세정제 적용 실험을 수행하였다. Table 2에 나타낸 것처럼 태양광 웨이퍼 세정 실험에 사용한 공업용 세정제의 조성은 질량% 기준으로 계면활성제,

Table 2. Composition of Cleaners for Solar Wafer Cleaning

| Component   | Composition (wt%) |
|---|-------------------|
| Surfactant (NP10 or LA3)  | 2                 |
| Potassium hydroxide (KOH)   | 3                 |
| Sodium gluconate (NaC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> )   | 2                 |
| Ethylene diamine tetraacetic acid tetra sodium (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>4</sub> ) | 3                 |
| Butyl diglycol (BDG, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> )  | 5                 |
| Water   | 85                |

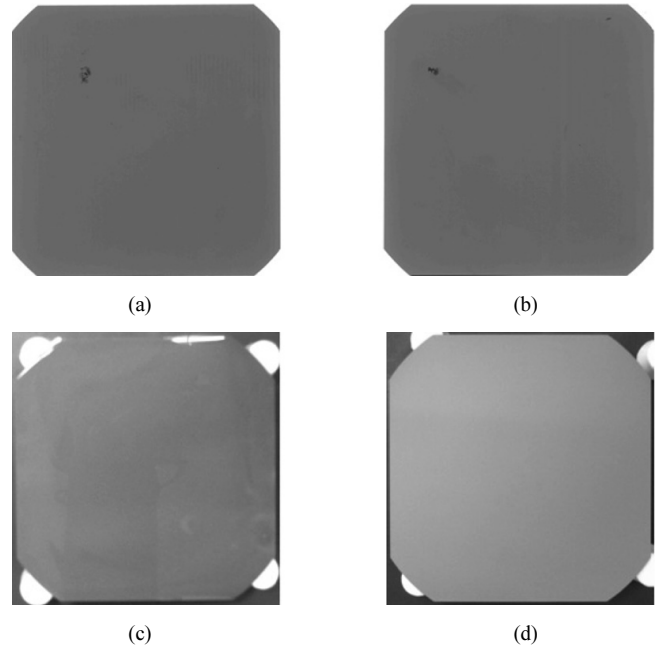


Figure 7. Photographic images of wafer surfaces before and after cleaning by cleaner systems using a dipping method at 25 °C where sample compositions are given Table 2; (a) before cleaning with NP10, (b) after cleaning with NP10, (c) before cleaning with LA3, and (d) after cleaning with LA3.

수산화칼륨(KOH), 글루콘산 나트륨(sodium gluconate, NaC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>), 에틸렌디아민테트라아세트산 테트라나트륨염(EDTA-4Na, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>4</sub>) butyl diglycol (BDG, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>), 물이 2, 3, 2, 3, 5, 85 만큼 각각 포함되어 있는 수계 세정제를 사용하였으며, 계면활성제로는 LA3과 NP10을 각각 사용하였다.

실리콘 카바이드와 질산염이 혼합되어 있는 슬러리 형태의 오염물로 도포한 8 inch × 8 inch 폴리실리콘 태양광 웨이퍼의 세정 전 표면 모습을 Figure 7의 (a)와 (c)에 나타내었다. 한편 LA3과 NP10 계면활성제가 각각 함유된 수계 세정제를 사용하여 초음파 세정을 거친 후의 웨이퍼 표면을 Figure 7의 (b)와 (d)에 각각 나타내었다. Figure 7의 결과에서 볼 수 있듯이 LA3 비이온 계면활성제를 세정제 제조에 적용한 경우가 NP10 계면활성제의 경우에 비하여 웨이퍼 표면의 오염물 제거에 효과적임을 알 수 있다. 이는 LA3 비이온 계면활성제의 CMC와 표면장력 값이 각각  $1.02 \times 10^{-3}$  mol/L, 27.48 mN/m로서 비교적 낮으며, 비극성 오일과의 계면장력 값도 0.1716 mN/m의 낮은 값을 갖기 때문이며, 공업용 세정제에서 NP10 계면활성제의 대체가 가능함을 확인할 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 글리시돌을 원료로 하여 비이온 계면활성제를 합성하고 합성한 계면활성제의 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 기포 안정성, 수용액 안정성, 상거동 등)을 측정하여 옥틸페놀 에톡실레이트와 노닐페놀 에톡실레이트 등의 알킬페놀류 비이온 계면활성제 대체 가능성에 관하여 살펴보고자 하였다.

글리시돌과 라우릴 알코올로부터 합성한 LA 비이온 계면활성제와 글리시돌과 라우릴 알코올 에틸렌 옥사이드 3몰을 사용하여 합성한 LA3 비이온 계면활성제 수용액에 대하여 표면장력을 측정한 결과, LA 비이온 계면활성제의 CMC는  $0.97 \times 10^{-3}$  mol/L이며, 1 wt% 농도에서의 표면장력은 26.99 mN/m이었다. 한편 LA3 비이온 계면활성제의 CMC 값은  $1.02 \times 10^{-3}$  mol/L 이며, 1 wt% 농도에서의 표면장력은 27.48 mN/m이다. 이러한 CMC 측정 결과는 일반적으로 비이온 계면활성제의 CMC가  $10^{-3} \sim 10^{-5}$  mol/L인 것과 일치하는 것이다.

Maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 LA와 LA3 비이온 계면활성제 수용액에 대하여 동적 표면장력을 측정한 결과, LA 비이온 계면활성제에서의 결과는 LA3 비이온 계면활성제 시스템과 유사한 경향을 나타내었다. 즉, 계면활성제 농도를 증가시키에 따라 표면장력은 감소하며, 각 계면활성제의 CMC 조건에 근접한  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L의 조건에서는 CMC에서의 측정값과 근접한 값을 가지며, CMC 이상의 농도 조건에서는 계면활성제 농도가 증가하여도 표면장력 값이 더 이상 감소하지 않고 일정한 값을 유지하였다. 이 결과는 LA와 LA3 계면활성제 시스템 모두, 계면활성제의 이동도(mobility)가 비교적 커서, 계면활성제가 수용액 상으로부터 계면까지 비교적 짧은 시간 내에 이동할 수 있다는 것을 의미하는 것으로서 각각의 CMC에 해당하는 농도 조건에서 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 비교적 짧은 시간에 포화되는 것을 알 수 있었다.

Pendant drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정한 결과, LA와 LA3 비이온 계면활성제 시스템들의 접촉각은 각각 27.8, 20.9°를 나타내었다. 또한 비극성 탄화수소 오일 n-decane과 1 wt% 계면활성제 수용액 사이의 시간에 따른 계면장력을 spinning drop tensiometer를 사용하여 측정한 결과에 따르면 계면장력은 시간에 따라 감소하며, LA와 LA3 시스템 모두 2~3 min 이내의 짧은 시간에 평형에 도달하였다. LA와 LA3 시스템의 평형에서의 계면장력 값은 각각 0.1524 mN/m, 0.1716 mN/m로서 일반적인 비이온 계면활성제 시스템의 lower phase 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역에서의 계면장력 값과 비슷한 수치를 나타내었다.

Foamscan을 사용하여 LA 및 LA3 비이온 계면활성제 수용액에 대한 거품 안정성을 25 °C에서 각각 측정하였다. LA 비이온 계면활성제가 LA3 비이온 계면활성제에 비하여 거품의 안정성이 크며, 이러한 거품 안정성 측정 결과는 표면장력 측정 결과와도 일치하였다. 또한 계면활성제 수용액의 안정성을 측정하기 위하여 계면활성제 농도 1 wt%의 수용액을 시험관에 넣고 5일 동안 일정 시간 간격으로 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기 전도도를 측정하여 그 차이 값을 통하여 안정성을 측정하였다. 25 °C에서의 계면활성제 수용액의 안정성은 두 시스템 모두 비교적 안정한 상태를 유지하였으며, LA3 비이온 계면활성제 수용액이 LA 비이온 계면활성제 시스템에 비하여 약간 더 안정한 상태를 유지하는 것을 알 수 있다.

계면활성제 수용액의 점도를 25°C의 항온조에서 모세관 점도계를 이용하여 측정한 결과, 1 wt% LA 비이온 계면활성제의 점도가 1.03 cP로서 LA3의 점도와 비교하여 큰 차이가 없었다. 한편 계면활성제,

물, 비극성 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 대하여 25~60 °C의 온도에서 상평형 실험을 수행한 결과, lower phase 마이크로에멀전 혹은 O/W 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 관찰되었을 뿐, lamellar liquid crystalline phase 혹은 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상 영역은 나타나지 않았다.

## 감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0021117).

## 참 고 문 헌

1. W. G. Cutler and E. Kissa, Detergency : Theory and Technology, Surfactant Science Series, 20, 1, Marcel Dekker, New York (1987).
2. A. M. Schwartz, The Physical Chemistry of Detergency ed. E. Matijevic, Surface Colloid Sci., 195, Wiley, New York (1972).
3. C. A. Miller and P. Neogi, Interfacial Phenomena : Equilibrium and Dynamic Effects, Surfactant Science Serie, 17, 150, Marcel Dekker, New York, (1985).
4. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 610 (1995).
5. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 473 (1997).
6. S. K. Lee, J. W. Han, B. H. Kim, P. G. Shin, S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 537 (1999).
7. H. K. Ko, B. D. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 679 (2000).
8. J. G. Lee, S. S. Bae, I. S. Cho, S. J. Park, B. D. Park, S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 664 (2005).
9. J. G. Lee, S. S. Bae, I. S. Cho, S. J. Park, B. D. Park, S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 677 (2005).
10. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 778 (2005).
11. S. Lee, B. J. Kim, J. G. Lee, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 778 (2011).
12. M. Franska, R. Franski, A. Szymanski, and Z. Lukaszewski, *Water Res.*, **37**, 1005 (2003).
13. P. F. X. Corvini, A. Schaffer, and D. Schlosser, *App. Microbiol. Biotechnol.*, **72**, 223 (2006).
14. C. A. Staples, C. G. Naylor, J. B. Williams, and W. E. Gledhill, *Environ. Toxicol. Chem.*, **20**, 2450 (2001).
15. A. Soares, B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell, and J. N. Lester, *Environ. Int.*, **34**, 1033 (2008).
16. M. S. Holt, E. H. McKerrrell, J. Perry, and R. J. Watkinson, *J. Chromatogr.*, **362**, 419 (1986).
17. M. Antonio and G. Walter, *Anal. Chem.*, **59**, 1709 (1987).
18. S. H. Im, H. S. Bak, S. H. Noh, S. K. Han, M. J. Rang, and Y. K. Yoon, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 371 (2003).
19. M. J. Rang, J. D. Kim, S. G. Oh, B. M. Lee, J. C. Lim, J. D. Hong, H. H. Kang, and J. G. Lee, The Recent Research Trends in Colloid and Surface Chemistry, 45, KOSFT, Seoul (2007).
20. M. J. Bae and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 15 (2009).
21. M. J. Bae and J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 24 (2009).
22. M. J. Bae and J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 46 (2009).
23. M. J. Bae and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 473 (2009).
24. D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, and M. P. Macdonald, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**, 975 (1983).
25. O. Ghosh and C. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4528 (1987).