

농축세정제의 액정 상거동과 하이드로트로프 작용에 대한 연구

지경엽

대구한의대학교 바이오산업융합학부
(2016년 7월 28일 접수, 2016년 8월 5일 심사, 2016년 8월 11일 채택)

Study of Hydrotrope Action and Liquid Crystal Behavior of Concentrated Liquid Detergents

Gyeong-Yup Chi

Division of Bio-technology and Convergence, Daegu Hanny University, 285-10, Eobongji-gil, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do 38578, Korea

(Received July 28, 2016; Revised August 5, 2016; Accepted August 11, 2016)

초 록

농축세정제는 일반세정제의 2배~3배 농도의 계면활성제를 사용하여 제조하며, 계면활성제가 35~45% (w/w) 정도가 된다. 일반적으로 단일 계면활성제는 농도의존적으로 30~60% (w/w) 영역에서 액정상을 형성한다고 알려져 있다. 혼합 계면활성제 시스템인 약 40% (w/w) 전후 농도의 농축세정제는 외관이 불투명하거나 겔상의 액정상을 형성한다. 소비자가 선호하고 사용하기 적합한 제품화를 위해 투명상과 영하의 온도에서도 clear한 상을 얻기 위해서 하이드로트로프(hydrotrope)를 적용하였으며, 효과가 우수한 하이드로트로프는 1,6-hexanediol, adipic acid와 dipropylene glycol과 같은 분자 양말단에 친수기를 가진 타입이었다. 점도가 조절되고 저온에서 상안정성이 우수한 농축세정제를 제조하기 위해서는 우수한 하이드로트로프와 함께 LAS와 SAS 같은 친수기가 계면활성제 소수기의 중간에 위치한 secondary type의 계면활성제를 적용하는 것이었다. 양말단에 친수기가 있는 하이드로트로프와 secondary type 계면활성제를 혼합 적용함으로써 약 40% (w/w) 농도의 농축세정제의 액정형성을 방지할 수 있다. 본 기술의 적용으로 저온안정성이 우수하며 점도가 적당히 조절된 농축세정제의 제조가 가능하다.

Abstract

Concentrated liquid detergents have 2~3 times higher surfactant contents [35~45% (w/w)] compared to those of normal type detergents. In general, a single surfactant forms a lyotropic liquid crystal (LC) phase when the concentration is in the region of 30~60% (w/w). Whereas the concentrated liquid detergent at about 40% (w/w) concentration in a mixed surfactant system shows an opaque appearance of gel or LC. In order to meet consumer needs and preference for product appearance, we applied hydrotropes and various surfactants systems in concentrated liquid detergents to obtain an opaque gel-phase and also a clear transparent phase at even below zero °C temperature. The more effective hydrotropes for making concentrated liquid detergents are 1,6-hexanediol, adipic acid and dipropylene glycol (DPG) which have two hydrophilic groups in both terminated positions. In order to prepare an excellent concentrated liquid detergent, good hydrotropes alongside secondary type surfactants like LAS and SAS were used. The formation of LC phase of concentrated liquid detergents at about 40% (w/w) concentration could be prevented by the use of both hydrotropes and secondary type surfactants. The result indicate that concentrated detergents having excellent low temperature stability and controlled viscosity can be prepared.

Keywords: concentrated detergent, liquid crystal, phase behavior, hydrotrope, cloud point

1. 서 론

세정제란 오염에 대한 효율적인 세정을 도와주는 혼합물질로서 이들 세정의 복잡한 과정에 관여하는 세정제의 주요한 물질은 계면활성

제이다[1]. 주방세제와 경질표면 세정제는 계면활성제의 응용 면에서 특히 중요하다. 효율적이며 시간을 절약해 주는 위생적인 이들 제품은 사무실, 학교, 병원과 가게의 레스토랑, 구내식당과 크리닝에서 사용되는 식기, 식탁보 및 기구 등의 경제적인 세정을 돕는다. 모든 주방세제와 세정제의 일차 목적은 경질표면으로부터 오염의 제거이다[2].

보통 무기물은 농도가 증가할수록 용해도 한계를 벗어나면 바로 결정으로 석출되지만 계면활성제는 특이하게도 바로 석출되지 않고 넓은 농도 영역에서 액정(liquid crystal)이 형성된다[3]. 계면활성제는 저농도에서 농도가 증가하면 Krafft Temperature 이상에서 미셀이라는

Author: Daegu Hanny University,
Division of Bio-technology and Convergence, 285-10, Eobongji-gil,
Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do 38578, Korea
Tel: +82-53-819-7741 e-mail: chigy0918@gmail.com

회합체를 형성한다[4]. 미셀이 형성하기 시작하는 농도를 임계미셀농도라 하는데 보통의 계면활성제의 경우 대략 0.1 mmol/L 정도에 해당한다. 그러나 계면활성제의 농도가 계속 증가하게 되면 용액은 미셀로 가득 차게 되고 미셀로이드 입자 간의 상호작용이 증가하게 된다. 이때부터 계면활성제 용액의 점도는 서서히 증가하게 된다. 계면활성제의 농도가 더 증가하면, 액정이라는 단일상이 얻어지는데, 액정상의 형성은 열역학적인 측면에서 자발적으로 형성되는 것임은 분명하다[5-7]. 이들 액정은 농도에 따라 다른 영역에서 나타날 수 있는데, 일반적으로 농도가 증가하면서 cubic phase, hexagonal phase, lamellar phase의 순서로 출현한다[5]. Cubic phase와 hexagonal phase는 점도가 아주 크고, 이에 비하여 lamellar phase는 점도가 낮은 편이다[8-10].

1980년대 일본에서 농축세탁세제의 개발 이후 농축세제에 대한 소비자들의 인식은 크게 변화해 왔고, 1990년 초에 일본에서 주방용세제에서도 농축제품이 출시되었으나 기존 제품에 비해서 그다지 주목을 받지 못하다가 1995년 일본에서 피엔지의 조이가 출시된 이후 선풍적으로 농축주방용세제의 출시가 이루어져 왔다. 계면활성제 농도가 높아지면, 조성물 자체에 점도 증가나 겔화 등이 생겨서, 액유동성이 나빠진다. 이에 수반하여, 캡에의 계량, 또는 피세물체의 도포를 행하기 어려워진다. 또한, 탁해짐이나 침전이 생기는 등, 투명 균일한 외관을 확보하는 것이 어려워진다.

가오, 라이온, 헨켈, 피엔지, 엘지생진, 애경 등은 여러 가지 특허를 통하여 농축세정제를 소개하고 있다. 피엔지는 1993년 3월 출원 특허 “액체 세정제 조성물”에서 N-코코넛 알카노일-N-메틸 클루카민을 도입하고, 하이드로트로프로 나트륨 쿠벤 설포네이트(SCS)와 에탄올을 사용하고 있다[11]. 엘지생진은 1996년 12월 출원 특허 “식기 세척용 농축 액체세정제 조성물”에서 sodium toluene sulfonate (STS), sodium xylene sulfonate (SXS), sodium cumene sulfonate (SCS), 에탄올, polyethylene glycol (PEG)(Mw 400) 등 다양한 하이드로트로프제를 소개하고 있다[12,13]. 태평양은 1998년 1월 출원특허 “농축주방용 액체세정제 조성물”에서 “고농도 즉, 30~40 중량%를 가지는 고농축 주방용세정제의 개발에는 많은 문제점을 가지고 있다. 또한 고농축의 주방용세정제를 적당한 유동성을 가지게 하기 위하여 특정의 점도 강화제를 첨가할 경우에 세정력과 점도의 감소를 일으키는 요인이 작용하게 된다”고 하였으며, 하이드로트로프로 PEG (400)와 에탄올을 사용하였다[14]. 제일제당은 1998년 9월 출원 특허 “농축형 액체 식기세정제 조성물 및 그 제조방법”에서 기존 농축 세정제는 제조하기에는 많은 시간이 소요되며, 또한 대기 중의 공기와 장시간 접촉 시 세정제의 액 표면이 겔(gel)화 되는 등 안정성에 문제가 되어 실제로 사용할 때 불편한 단점이 있다고 한다[15]. 애경은 1999년 5월 출원 특허 “액체세정제 조성물”에서 하이드로트로프로 평균분자량 100~200의 글리콜류를 함유하는 저온 상안정성 및 피막형성 방지능이 우수한 액체 세정제 조성물을 소개한다[16]. 라이온은 2012년 4월 출원 특허 “액체 세정제”에서 하이드로트로프로 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜, 에탄올 등을 소개한다[17]. 라이온은 2013년 9월 출원 특허 “액체세정제”에서는 유기용매로 3-메톡시부탄올, 3-메톡시-3-메틸부탄올 등을 소개한다[18]. 라이온은 2014년 출원 특허 “액체 세정제”에서 PEG, 에탄올, 부틸카비톨, 프로필렌글리콜, 쿠벤설포산 SCS 등이 소개된다[19].

일반적으로 하이드로트로프(hydrotrope)라는 물질들은 물에 잘 녹지 않는 물질의 용해도를 증가시키는 물질을 말하는데 Neuberg (1917)가 Hydrotrope라는 용어를 처음으로 도입하였다. 그후 Lawrence (1964)가 Hydrotrope라는 용어를 사용하였을 때는 작용 메카니즘이 처음과는 약간 다른 의미로 사용되었는데, 그는 단체의 계면활성제

(hydrotrope)가 고농도의 계면활성제 용액에서 나타나는 액정상(gel)의 형성을 지연시키는 효과가 있음을 지적하였다. Friberg와 Rydha (1970)는 지방산 또는 지방알콜의 존재하에서 생성되는 계면활성제의 액정상, 라멜라 상의 형성을 hydrotrope가 방해한다고 설명하여, 처음으로 hydrotrope의 메카니즘을 제안하였다. 그 당시에 알려져 있던 hydrotrope는 xylene sulfonate, toluene sulfonate, cumene sulfonate와 같은 단체의 aromatic sulfonate인데, Friberg는 hydrotrope 효과를 기하구조로 설명하였다[20,21].

농축 세정제는 활성분이 35~45 중량% 영역으로 계면활성제의 액정상이 나타나는 영역과 일치한다. 단일 계면활성제의 상거동은 잘 알려져 있다[5,6,22]. AOS, AES와 같이 친수성이 별키한 primary 타입은 중간상인 육방정계 액정상이 뚜렷이 나타나 고점성의 겔상을 보인다. SAS와 LAS와 같은 소수성의 중간에 친수기가 있는 secondary 타입은 농도가 진해지면서 중간상의 육방정계 액정상이 없이 라멜라상을 보이는 것을 알 수 있다[23].

기존 일반제품을 2배 농도로 제조할 경우 투명상이 얻어지지 않는다. 이와 같이 위의 특허에서 여러 가지 하이드로트로프를 제안하였으나, 정보 공개가 완벽하지 않아서 일반인이 농축 액체 세정제의 구현이 쉽지 않다. 소비자는 겔이나 불투명상이 아닌 투명한 제품을 더 선호한다.

AES는 30~60 중량% 사이에 뚜렷한 육방형(중간상, hexagonal)이 생성되는데, 이들 상은 비이온 또는 무기염의 첨가에 의해 파괴되어 라멜라상에서 미셀라 영역으로 직접 전이가 가능할 수 있다[24].

이 정보와 상기 특허에서 언급된 하이드로트로프를 적절히 적용하여, 이들 액정영역에서의 농축세정제의 상거동과 이를 투명상으로 만들기 위한 Hydrotrope의 작용과 가용화 작용을 이용하여, 저온 안정성이 우수하며 피막안정성이 우수한 투명 농축 액체세정제를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 계면활성제

생활용품과 화장품 업계에서 상업용으로 사용하는 원료를 사용하였으며, 처방의 함량 기준은 중량% 기준으로 활성분을 기준으로 하였다. AES, AOS, CDE, CAPB, AO, LAS는 AK켄택(주)의 상업용 원료, APG는 엘지생진, SAS는 Clariant사의 원료를 사용하였다. 약호는 다음과 같다. AES : Sodium lauryl ether sulfate (3EO), AOS : Sodium Alpha Olefin sulfonate, CDE : Cocoyl diethanol amide, CAPB : Cocoamidopropyl betaine, AO : Lauryl amine oxide, APG : Alkyl polyglycoside, LAS : Linear alkylbenzene sulfonate, SAS : Sodium alkane sulfonate.

2.1.2. 하이드로트로프(Hydrotrope)

상업용 원료 및 상업용으로 구하기 힘든 것은 시약급으로 사용하였다. SXS, PEG는 상업용 원료를 사용하고, 기타 원료는 삼전순약 EP 시약급을 사용하였다. 약호는 다음과 같다. EtOH : ethanol, SXS : Sodium xylene sulfonate, PEG : polyethylene glycol (Mw 1500), DEG : Diethylene glycol, DPG : Dipropylene glycol, AA : Adipic acid, 1,4-BG : 1,4-butanediol, 1,6-HG : 1,6-hexanediol, NPG : Neopentyl glycol, EE : Ethoxy ethanol.

Table 1. Hydrotrope Effect in conc. Detergents

Base : AES 16%, AOS 12%, CDE 7%, CAPB 5% + hydrotrope 10%		
Hydrotrope		성상(점도)
처방 H1	EtOH	Gel
처방 H2	SXS	Gel
처방 H3	PEG 1500	Gel
처방 H4	DEG	약 Gel
처방 H5	DPG	미세 Gel
처방 H6	AA	투명, 2000 cps
처방 H7	1,4-BG	약 Gel
처방 H8	1,6-HG	투명, 1000 cps
처방 H9	NPG	약 Gel
처방 H10	EE	Gel

2.2. 실험 방법

2.2.1. 액체세정제의 제조방법

- (1) 실험장치 : 교반기, 전자저울, 비이커
- (2) 세정제 제조공정
 - 1. 비이커에 정제수를 계량한다.
 - 2. 교반기의 임펠라를 회전하면서 수용성이 좋은 하이드로트로프를 먼저 용해한다.
 - 3. 음이온계면활성제를 용해한다.
 - 4. 비이온, 양쪽성 계면활성제 순으로 용해한다.
 - 5. 산이나 알칼리를 사용하여 pH를 맞춘다. 남은 점도조정제를 사용하여 점도를 조정한다.
 - 6. 제조가 끝나면 물성을 측정한다(* 처방에 언급되지 않은 나머지는 물로 바란스를 맞춘다).

2.2.2. 세제의 물성측정법

- (1) 접시 세정력 테스트[16]
 - 1. 사기 접시에 우지 : 대두유 = 9 : 1 혼합 기름오염을 2 mL씩 분취하여 고르게 바른 후에 30 s간 방치하였다. 이 오염된 접시를 기준 오염접시로 사용한다.
 - 2. 폴리우레탄 스폰지를 8 cm × 8 cm × 4 cm의 규격으로 잘라서 기준 스폰지로 사용한다.
 - 3. 이들 각 스폰지에 제조된 세제 1 g를 함침시켰다. 이때, 세제량의 측량방법은 깨끗한 접시에 위의 정해진 규격의 스폰지를 올려놓고, 전자저울로 소수점 2자리까지 정확하게 1 g을 단다. 그리고 뷰렛으로 수돗물 25 g이 스폰지에 함침되도록 계량하였다.
 - 4. 물과 세제가 측량된 스폰지를 상기 기름이 오염된 기준 오염 접시에 조심스럽게 옮겼다. 그리고 실험자가 양손으로 스폰지의 양쪽을 잡고 꺾꺾 누르는 조작을 5회 반복하여 발포시켰다. 그런 다음 접시에서 발포된 기포의 양을 눈으로 평가하였다(기포력 평가법).
 - 5. 상기 위 1에서 준비된 접시를 스폰지로 닦는다. 기포가 끝나는 점을 세정력의 종말점으로 한다.
 - 6. 마지막 접시를 제외하고 총 세정된 접시 매수를 센다(접시 세정력).

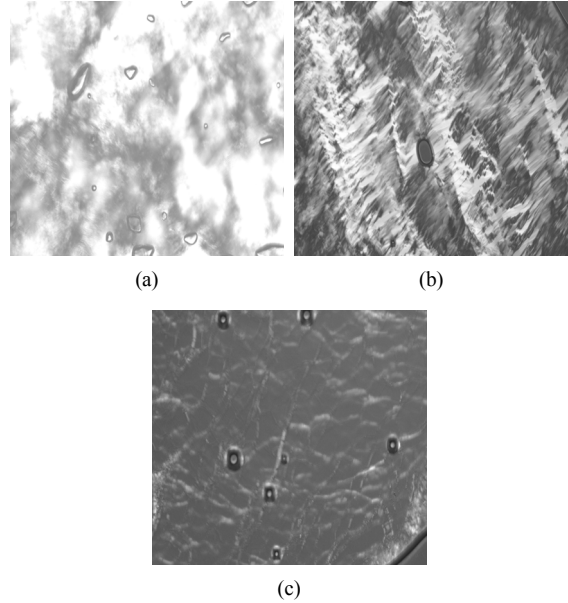


Figure 1. Image of polarizing microscope of AES (40%) (a), formula H1 (b) and formula H2 (c).

- (2) 피막형성 방지능[16]
 - 100 mL의 비이커에 20 mL의 액체 세정제조성물을 각각 정량해 넣고 30 ℃, 습도 70의 항온항습실에서 3일 동안 방치한 후, 액의 표면 상태를 육안으로 관찰하였다. 판정은 다음의 기준에 따라 평가하였다.
 - A : 표면에 피막이 생기지 않음.
 - B : 표면에 피막이 일부 생김.
 - C : 표면 전체에 얇은 피막이 생김.
 - D : 표면 전체에 두꺼운 피막이 생김.
- (3) 저온 안정성 cp 측정[12]
 - 세정제의 외관이 투명한 제품에 한해서 cp 물성을 측정한다. 각각의 시료가 담긴 테스트 튜브를 저온 서클레이터에 넣은 후 온도를 낮추어 세제의 투명성 변화를 관찰, 투명성이 떨어지는 온도를 시료의 운점으로 정의한다. 운점이 나타나는 온도를 기록한다.
- (4) 점도측정
 - 브룩필드 점도계(Brookfield Engineering Labs. Inc.)를 이용하여 25 ℃에서 점도를 측정한다(스핀들은 적당히 골라 사용).
- (5) pH 측정
 - Orion pH미터로 측정한다. 점도계와 pH미터기는 제조사에 구에 받지 않고 사용할 수 있다.
- (6) 액정상 측정 : 편광현미경 OLYMPUS BX51로 측정하였다.
- (7) Cryo-TEM : Tecnail2 transmission electron microscope (FEI Philips)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 쉽게 적용할 수 있는 상업용 계면활성제를 사용하여 주 방용세제의 2배 농축 제형을 Table 1과 같이 제조하였다. 거의 대부분의 처방에서 겔이 형성되는 것을 볼 수 있다.

Table 2. Hydrotrope and Solubilizing Effect in conc. Detergents

원료	처방1	처방2	처방3	처방4	처방5	처방6
AES	18	18	16	16	20	17
AOS	12	12	9	9	5	5
CDE	5	5	3.5	3.5	-	-
CAPB	5	5	4	4	5	4
APG	-	-	0.5	0.5	4	2
LAS	-	-	2	2	2	-
SAS	-	-	-	-	-	4
AA	-	6	3.5	-	3	3
DPG	-	9	5.5	5	4	4
STS	5	-	-	-	-	-
SXS	-	-	6	6	6	5
PEG	10	-	-	4	2	2
점도 cps	3500	350	250	Gel	250	200
cp (°C)	+6	+3	-5	백탁	-6	-9
피막안정성	-	-	-	-	A	A
성능(매)	-	-	-	-	17	16

3.1. 농축 세정제의 겔 현상

범용의 주방세제의 2배 농도의 농축세정제 Base를 제조하였다. 주방세정제는 특히 기포력이 중요하여, 비이온계면활성제를 다량 사용하지 못한다. 특히 ethylene oxide (EO) 부가형 비이온계면활성제는 기름과의 친화성이 좋아서 기름과 접촉 시 기포력이 빨리 사라진다. 농축 세정제의 투명상을 만들기 위해서는 비이온계면활성제가 용이한데, 주방세제에서는 기포력의 저하 때문에 이런 비이온계면활성제를 사용하지 못하는 것이 일반적이다.

Table 1의 처방은 겔상과 약간의 유동성을 보이는 것으로 보아 욕방정계 액정상과 라멜라 액정상의 혼합으로 예측되며, 이를 편광현미경으로 확인하였다. 40 중량% 전후의 농축 세정제에서 계면활성제는 단일 계면활성제의 상거동과 같이 혼합 계면활성제 시스템에서도 액정상이 형성되는 것으로 이해된다(Figure 1).

투명한 농축 세정제 제형을 만들기 위해서는 이들 액정상의 형성을 방해하고 등방성 용액으로 만들어야 한다. Alkyl ethoxylate (AEO)와 같은 비이온계면활성제를 다량 적용하면 40 중량% 농도에서도 유동적이며 투명한 등방성 세정제 용액을 얻을 수 있으나, 비이온계면활성제는 기름과의 친유성이 좋아서 기포안정성이 좋지 않아, 주방세제로서 적당하지 않은 면이 있다. 즉, Table 1의 기본 Base 처방을 유지하면서 겔상의 액정상을 깨는 방법을 찾아야 한다.

3.2. 하이드로트로프의 평가

Table 1에서 우수한 효과를 보인 하이드로트로프를 혼합 적용하여 물성을 평가하였다.

Table 2의 처방1과 처방2를 비교해 보면, 농축세정제 40 중량% 배이스에서 하이드로트로프간의 비교를 할 수 있는데, STS/PEG의 물성은 점도 3500 cps와 cp +6 °C이며, AA/DPG 시스템의 물성은 점도 350 cps와 cp +3 °C로, STS/PEG에 비해 AA/DPG 시스템의 hydro-trope 효과가 우수함을 알 수 있다.

AA와 DPG는 방향족설폰산과 유사하지만, 친수기가 양말단에 2개가 있고, 중심부에는 소수성사슬로 되어 있어 계면활성제 용액에 첨가하면 액정상의 물표면으로 친수기 두 개가 일제히 배향하고 소수기는 내부의 소수성 pool로 배향하므로, 이들은 액정상 내에서 활처럼 굽은, 아주 bulky한 구조를 갖게 됨으로써 효과적으로 hydrotrope 작

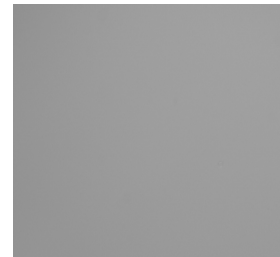


Figure 2. Image of polarizing microscope of formula 6 (No LC).

용을 하는 것으로 이해된다. 그러나 본 시스템에서는 아직 일반적인 액체세제의 물성(400 cps, cp -6 °C 이하)이 얻어지지 않았다.

3.3. 하이드로트로프와 이차 계면활성제의 평가

Table 2에서 처방3과 4를 비교해 보면, 처방3의 cp가 -5 °C와 처방4는 백탁의 현상을 보이는 차이로 보아서, 농축세정제에서 액정상을 깨는 것은 PEG보다 AA의 효과가 우수함을 알 수 있다. 처방3과 같은 cp가 -5 °C인 물성을 보인다면 저온안정성이 우수하다고 볼 수 있다. 이런 정도라면 투명한 액체 세정제로써 소비자에게 제공이 가능하다.

Table 2의 처방5와 처방6의 액정상은 Secondary 타입의 계면활성제와 별키한 hydrotrope의 상승 작용에 의하여 투명상으로 전환되는 것으로 이해할 수 있다. 처방6의 처방은 투명상이며 액정이 관찰되지 않는다(Figure 2).

처방5와 6을 보면, secondary 타입의 음이온계면활성제인 LAS와 SAS를 적용한 결과 낮은 점도를 얻었으며, 저온 안정성에서 cp가 -6 °C 이하인 우수한 농축세정제를 얻었다. LAS와 SAS는 소수성이 별키한 구조로써 농도별 상변화에서 고점성의 욕방정계 액정이 나타나지 않는 것을 보인다. 혼합 계면활성제 시스템인 농축 세정제에서도 하이드로트로프와 별키한 2차 계면활성제를 적당히 혼합 사용함으로써 액정상이 투명상인 실린더상으로 변환됨을 보인다(Figure 3).

처방5와 6은 저온안정성 측면에서 cp가 -6 °C 이하로써 저온안정성이 우수한 처방임을 알 수 있다. 점도도 적당하고, 피막안정성 및 성능이 우수하여 제품화가 가능하다.



Figure 3. Cryo-TEM image of formula 6 (thread like micelle, size bar = 0.2 μm).

4. 결 론

범용 주방세제의 2배인 약 40 중량% 농도의 농축세정제는 외관이 불투명하거나 겔상의 액정상을 형성한다. 이러한 외관은 소비자의 선호도가 떨어지게 된다. 소비자가 선호하면서 사용하기 적합한 제품화를 위해 투명상과 영하의 cp를 얻기 위해서 하이드로트로프(hydrotrope)를 적용하였으며, 효과가 우수한 하이드로트로프는 1,6-hexanediol, adipic acid와 DPG와 같은 분자 양말단에 친수기를 가진 타입이었다. 점도가 조절되고 저온에서 상안정성이 우수한 농축세정제를 제조하기 위해서는 우수한 하이드로트로프와 함께 LAS와 SAS 같은 친수기가 계면활성제 소수기의 중간에 위치한 secondary type의 계면활성제를 적용하는 것이었다. 양말단에 친수기가 있는 하이드로트로프와 secondary type 계면활성제의 혼합 적용으로써 약 40 중량% 농도의 농축세정제의 액정형성을 방지할 수 있다. 본 기술을 적용함으로써 저온안정성이 우수하며 점도가 적당히 조절된 농축세정제의 제조가 가능하다.

감 사

애경 중앙연구소에서 같이 근무한 박세일 책임, 강용제 선임의 실험에 많은 도움을 받은 결과입니다. 감사합니다.

References

1. K.-Y. Lai, Liquid Detergents, 21-25, Marcel Dekker, Inc., NY, USA (1996).
2. J. Falbe, Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Application, 14-18, Verlag GmbH & Co, NY, USA (1986).
3. S. I. Park, Surfactant Science and Application, 33, AK Ind., Korea (1996).
4. Kao Corp., Surfactants: A Comprehensive Guide, 1st ed. 3-36, Kao Corp., Tokyo, Japan (1983).
5. D. Attwood and A. T. Florence, Surfactant Systems Their Chemistry, Pharmacy and Biology, 40-49, Chapman and Hall, NY, USA (1983).
6. J. Falbe, Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Application, 171, Verlag GmbH & Co, NY, USA (1986).
7. K.-Y. Lai, Liquid Detergents, 43, Marcel Dekker, Inc., NY, USA (1996).
8. J. H. Clint, Surfactant Aggregation, 161-184, Chapman and Hall, NY, USA (1992).
9. G. Y. Chi, Studies of Rheology and Phase Diagram of Mixed Surfactants System, 49, PhD Dissertation, Korea University, Seoul, Korea (2008).
10. J. Falbe, Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Application, 68, Verlag GmbH & Co, NY, USA (1986).
11. Julie and Diet, Liquid detergent composition, *Korean Patent*, 10-0221444 (1999).
12. K. I. Jung, Y. S. Kang, and S. H. Roh, Dishwashing concentrated liquid detergent composition, *Korean Patent*, 1998-043564 (1998).
13. K. I. Jung, Y. S. Kang, and S. H. Roh, Liquid detergent composition, *Korean Patent*, 10-0203732 (1999).
14. K. S. Hyun, C. S. Kang, and J. H. Kim, Concentrated dishwashing liquid detergent composition, *Korean Patent*, 1999-0066570 (1999).
15. C. W. Kim, M. I. Lee, and K. S. Ju, Concentrated liquid dishwashing detergent composition and their preparing method, *Korean Patent*, 2000-0018727 (2000).
16. W. J. Kim, G. Y. Chi, Y. J. Kang, and J. W. Yeom, Liquid detergent composition, *Korean Patent*, 10-0331077 (2002).
17. T. Takesi and T. Tsutosi, Liquid detergent, *Korean Patent*, 10-2014-0007407 (2014).
18. O. Hirotsuku, Liquid detergent, *Korean Patent*, 10-2015-0063348 (2015).
19. I. Tomotaka and T. Naoya, Liquid detergent, *Korean Patent*, 10-2015-0143445 (2015).
20. K.-Y. Lai, Liquid Detergents, 21-25, Marcel Dekker, Inc., NY, USA (1996).
21. H. Kim, Application and behavior of surfactant, 132, the 4th Fine-Chem. Symposium, KSIEC, Korea (1994).
22. K.-Y. Lai, Liquid Detergents, 43-53, Marcel Dekker, Inc., NY, USA (1996).
23. C. Richards, J. T. Tiddy, and S. Casey, Liquid crystal and solution phases of sodium dodecyl-p-benzene sulfonate (LAS) and hexa-oxyethylene glycol dodecyl ether (C_{12}E_6); 1:1 mixtures in water, *Colloids Surf. A*, **288**, 103-112 (2006).
24. G. Y. Chi, Studies of Rheology and Phase Diagram of Mixed Surfactants System, 54, PhD Dissertation, Korea University, Seoul, Korea (2008).