Appl. Chem. Eng., Vol. 30, No. 4, August 2019, 435-444
https://doi.org/10.14478/ace.2019.1037

Article

코코넛 오일로부터 유래된 당계 비이온 계면활성제 합성 및 계면 특성 연구

조선희 · 이예진 · 박기호 · 임종주†

동국대학교 공과대학 화공생물공학과
(2019년 5월 22일 접수, 2019년 6월 17일 심사, 2019년 6월 24일 채택)

Synthesis of Saccharide Nonionic Biosurfactants from Coconut Oil and Characterization of Their Interfacial Properties

SeonHui Jo, YeJin Lee, KiHo Park, and JongChoo Lim†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea
(Received May 22, 2019; Revised June 17, 2019; Accepted June 24, 2019)

초 록

본 연구에서는 코코넛 오일을 원료로 사용하여 2종의 비이온 당계 생체계면활성제 GP-6 및 GP-7을 합성하였으며, FT-IR, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 분광광도계를 이용하여 구조를 규명하였다. 합성한 계면활성제에 대하여 임계 마이셀 농도, 정적 및 동적 표면장력, 계면장력, 유화 작용, 습윤성 및 거품 안정성 등과 같은 계면 물성을 측정한 결과, GP-6 및 GP-7 모두 우수한 계면 특성을 가진 것으로 평가되었다. 또한 Terg-o-tometer를 사용하여 평가한 세척력 측정 결과에 의하면 GP-6 및 GP-7 모두 세제 제품에서 사용되는 기존 계면활성제들과 비교하여 양호한 세척력을 나타내었다. 생분해성, 급성 경구 독성, 급성 피부 자극 및 급성 안자극 검사 결과, GP-6 및 GP-7 모두 저 독성, 저자극성 및 우수한 환경친화성을 가지고 있어서 세제 제품에 적용 가능함을 나타냈으며, 특히 GP-6가 GP-7보다 계면활성이 우수하고 저자극성이고 쉽게 생분해 될 수 있기 때문에 세제 제조에 더 적합할 것으로 판단되었다.

Abstract

In this study, two types of nonionic saccharide biosurfactants, GP-6 and GP-7, were prepared from coconut oil and the structure of resulting products was investigated by FT-IR, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectrophotometer. The interfacial properties of GP-6 and GP-7 were found to be excellent from interfacial property measurements such as critical micelle concentration, static and dynamic surface tensions, interfacial tension, emulsification power, wetting property and foam stability. Detergency test evaluated by using a Terg-o-tometer showed moderately good detergency compared to that of conventional surfactants used in detergent formulations. Biodegradability, acute oral toxicity, acute dermal irritation and acute eye irritation tests revealed that both surfactants possess excellent mildness and superior environmental compatibility indicating the potential applicability to detergent products formulations. In particular, GP-6 can be considered as a strong candidate in detergent formulations since it is more surface active, mild and readily biodegradable than GP-7.

***Keywords**: Saccharide biosurfactant, Coconut oil, Interfacial property, Environmental compatibility, Detergent*

1. 서 론

계면활성제는 섬유, 제지, 사진, 도료, 접착제, 세탁 세제, 비누, 샴푸, 화장품, 의약품, 농약, 금속, 토목・건축, 윤활유, 식품, 전자 산업, 석유 생산 등 많은 산업 분야에서 다양한 용도로 널리 이용되고 있으며, 계면활성제의 다양한 응용분야 중에서 가장 중요한 분야가 전체 생산량의 50% 이상이 소요되고 있는 세제 산업이라고 할 수 있다. 특히 많은 에너지의 절약이 가능한 낮은 온도에서의 세탁(low temperature detergency)이 중요하게 대두됨에 따라 비교적 낮은 온도에서도 세척력(detergency)이 우수한 비이온 계면활성제의 중요성이 더해 가고 있다. 또한 비이온 계면활성제는 세제 산업에서 많이 쓰여 왔던 음이온 계면활성제에 비하여 낮은 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC), 우수한 세정력, 특정 온도에서 마이셀 용액이 계면활성제 농도가 매우 높은 surfactant-rich phase (L_1)와 계면활성제 농도가 매우 낮은 surfactant-lean phase (W)로 분리되는 운점 현상(cloud point phenomena), 우수한 생분해성(biodegradability), 낮은 독성(toxicity), 저기포성(low foaming), 피부에 대한 저자극성(low irritation) 및 비교적 경도(hardness) 및 pH 변화에 대한 영향이 작은 장점들을 갖고 있다[1-3].

† Corresponding Author: Dongguk University,
Department of Chemical and Biochemical Engineering, Seoul 04620, Korea
Tel: +82-2-2260-3707 e-mail: jongchoo@dongguk.edu

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

최근 계면활성제가 환경에 미치는 영향에 대한 관심이 더욱 높아지고 있음에 따라, 환경오염 및 인체 안전성 문제를 야기하는 것으로 알려져 있는 기존의 석유계 계면활성제를 대체하기 위한 환경 친화적(eco-friendly) 생체계면활성제(biosurfactant) 개발에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 생체계면활성제는 광범위한 적용 범위를 갖는 미생물에 의해 생성된 표면 활성 생체 분자로 정의되어 왔으나 최근에는 재생 가능한 천연 식물성 원료를 사용하여 만들어진 모든 계면활성제를 포함하는 것으로 정의되고 있다[4,5]. 생체계면활성제는 석유계 계면활성제에 비하여 다양성(diversity), 특이성(uniqueness), 선택성(selectivity), 우수한 생분해성(biodegradability), 비독성(nontoxicity), 비자극성(nonirritating), 대규모 생산 가능성(large-scale production) 및 극한 온도 및 pH 조건에서의 우수한 성능 등의 장점들을 가지고 있다. 따라서 세제, 생활용품, 화장품, 의약품, 식품, 섬유 처리제, 윤활유, 농업제품 등의 다양한 산업 분야에서 가용화제(solubilizer), 유화제(emulsifier), 습윤제(wetting agent), 기포제(foaming agent), 분산제(dispersant), 안정화제(stabilizer), 탈유화제(demulsifier) 등의 용도로 사용이 점차 증대하고 있으며, 향후 기존 석유계 계면활성제를 대체할 수 있는 잠재적 응용성을 갖고 있다고 알려져 있다[2-8].

당계 계면활성제(glycol-system surfactant 혹은 glycol-system amphiphilic substances)는 다양한 당류(sugar)계를 친수기로 하는 양친매성(amphiphilic) 물질로서 친수기와 소수기 모두가 자연계에 존재하는 유기물이라는 특징을 갖고 있다[9,10]. 따라서 자연환경에 방출되었을 경우, 생분해성(biodegradability)이 높고 독성이 낮아 생태계에 미치는 영향이 작고 인체에도 매우 안전하여 화장품, 주방 세제 및 생활용품, 의료용품 등에서 널리 사용되고 있다[9,10].

본 연구에서는 코코넛 오일(coconut oil)을 이용하여 환경 친화적 비이온 당계 생체계면활성제를 합성하였으며, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 FT-IR 분광광도계를 이용하여 합성물의 구조를 분석하였다. 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC), 정적(static) 및 동적(dynamic) 표면장력(surface tension), 동적 계면장력(dynamic interfacial tension), 유화력(emulsification power), 접촉각(contact angle) 및 기포안정성(foam stability)과 같은 계면 특성을 평가하였다. 아울러 생분해성, 급성 경구 독성(acute oral toxicity), 급성 피부 자극(acute dermal irritation) 및 급성 안 자극(acute eye irritation) 등과 같은 계면활성제 환경 적합성(environmental compatibility)과 인체 안전성(safety)을 평가하였다. 또한 합성한 비이온 당계 생체계면활성제의 세제 제품 적용 가능성을 살펴보기 위하여 Terg-o-tometer를 사용하여 세척력을 평가하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

본 연구에서 비이온 당계 생체계면활성제 합성에 사용한 코코넛 오일은 LG생활건강(주)에서 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. Figures 1 및 2에 나타낸 코코넛 오일의 알킬 사슬(alkyl chain) R은 질량 기준으로 2.0% 옥틸산(octyl acid), 1.0% 데칸산(decanoic acid), 52.0% 라우릭산(lauric acid), 20.0% 미리스틱산(myristic acid), 15.0% 팔미틱산(palmitic acid), 8.0% 스테아릭산(stearic acid) 그리고 2.0% 올레익산(oleic acid)으로 이루어져 있다. 합성에 사용한 덱스트로스(dextrose, $C_6H_{12}O_6$, 99% purity), p-톨루엔 설폰산(p-toluenesulfonic acid, $C_7H_8O_3S$, 99% purity), 산화마그네슘(magnesium oxide, MgO, 99% purity), 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 98% purity), 수산화칼륨(potassium

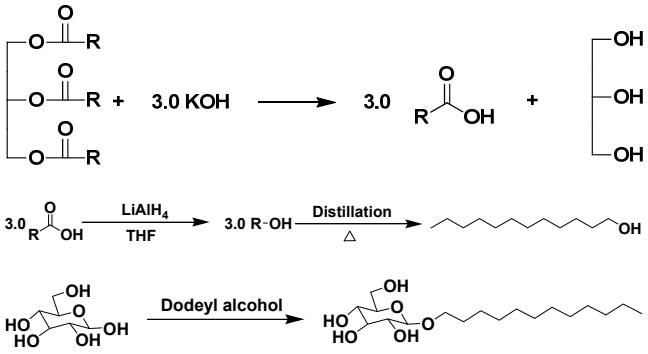


Figure 1. Synthetic route of GP-6 where R corresponds to C8-C18.

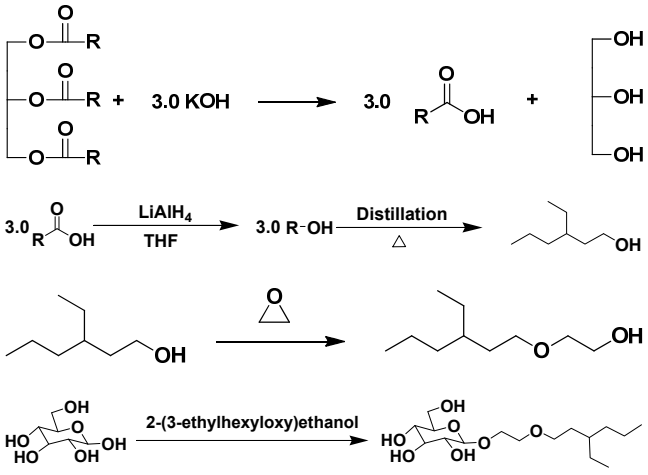


Figure 2. Synthetic route of GP-7 where R corresponds to C8-C18.

hydroxide, KOH, 99% purity), 수소화알루미늄리튬(lithium aluminium hydride, $LiAlH_4$, 98% purity) 등은 Sigma-Aldrich Co에서 구입하여 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 99% 이상의 순도를 갖는 n-데칸(n-decane, $C_{10}H_{22}$) 및 n-헥사데칸(n-hexadecane, $C_{16}H_{34}$) 탄화수소들도 Sigma-Aldrich Co에서 구입하여 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 시료 준비에 사용된 물은 Nanopure (Sybron-Brinkman Inc.) 이온 교환 시스템을 거친 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 계면활성제 합성

· GP-6 [(2R,3R,4R,5S,6R)-2-(dodecyloxy)-6-(hydroxymethyl)tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol]

코코넛 오일 1몰과 수산화칼륨(potassium hydroxide solution, 45 wt% in H_2O) 3.0몰을 약 80 ℃에서 3 h 동안 반응시킨 다음, 하부에 발생되는 글리세롤과 물을 제거한 후 생성된 지방산에 수소화알루미늄리튬(lithium aluminium hydride solution, $LiAlH_4$ 1.0M in THF, 99%)을 투입하고 60 ℃에서 2 h 동안 반응시키고 물로 수세를 진행한 후 생성되는 지방알코올을 분별 증류하여 도데실 알코올(dodecyl alcohol, $C_{12}H_{26}O$)을 얻었다. 1몰의 덱스트로스 및 4몰의 도데실 알코올을 함유하는 혼합물을 기계적 교반기, 가열 및 환류 냉각 시스템, 온도계 및 유수분리기가 장착된 반응기에 첨가하였다. 반응 용기를 115~120 ℃로 가열하고, 총량 기준으로 촉매(p-톨루엔 술폰산) 0.15 wt%를 첨가한 후 5 h 동안 반응을 진행하였다. 덱스트로스와 도데실 알코올의

에스터반응(esterification)이 진행되면서, 과량으로 사용된 도데실 알코올은 유수분리기 내 상층에 위치하여 반응기 내로 환류되며, 발생되는 생성 수는 유수분리기 내 하층으로 층 분리되어 제거하였다. 반응 후 90 ℃로 냉각을 진행하였다. 냉각 후 산화마그네슘을 반응기에 첨가하여 약 0.5 h 동안 촉매를 중화한 후 다시 60 ℃까지 냉각을 진행하였다고 냉각 후 여과기와 여과지로 여과하여 잔류 덱스트로스 및 중화 촉매를 제거하였다. 여과 후 나온 제품에서 과량의 도데실 알코올 또한 진공 펌프를 사용하여 제거한 다음 남은 최종 생성물을 NaOH로 중화시키고 물을 첨가하여 최종 고형분을 50% 내외로 희석하였다. 최종 제품 GP-6의 수율은 90% 이상이었다.

- GP-7 [(2R,3R,4R,5S,6R)-2-(2-((3-ethylhexyl)oxy)ethoxy)-6-(hydroxymethyl)tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol]

코코넛 오일 1몰과 수산화칼륨(potassium hydroxide solution, 45 wt% in H_2O) 3.0몰을 약 80 ℃에서 3 h 동안 반응시킨 다음, 하부에 발생되는 글리세롤과 물을 제거한 후 생성된 지방산에 수소화알루미늄리튬(lithium aluminium hydride solution, $LiAlH_4$ 1.0 M in THF, 99%)을 투입하고 60 ℃에서 2 h 동안 반응시키고 물로 수세를 진행한 후 생성되는 지방알코올을 분별 증류하여 2-에틸-1-헥산올(2-ethyl-1-hexanol, $C_8H_{18}O$)을 얻었다. 20 bar 압력을 견디도록 설계된 압력반응기, 기계적 교반기, 가열 및 냉각 시스템, 온도계 등을 설치한 반응기에 얻어진 1몰의 2-에틸-1-헥산올(2-ethyl-1-hexanol, $C_8H_{18}O$) 및 1몰의 ethylene oxide를 150 ℃에서 6 h 반응하여 2-(3-ethylhexyloxy)ethanol을 얻었다. 1몰의 덱스트로스 및 4몰의 2-(3-ethylhexyloxy)ethanol을 함유하는 혼합물을 기계적 교반기, 가열 및 환류 냉각 시스템, 온도계 및 유수분리기가 장착된 반응기에 첨가하였다. 반응 용기를 115~120 ℃로 가열하고, 총량 기준으로 촉매(p-톨루엔 술폰산) 0.15 wt%를 첨가한 후 5 h 동안 반응을 진행하였다. 덱스트로스와 2-(3-ethylhexyloxy)ethanol의 에스터반응(esterification) 진행되면서, 과량으로 사용된 2-(3-ethylhexyloxy)ethanol은 유수분리기 내 상층에 위치하여 반응기 내로 환류되며, 발생되는 생성 수는 유수분리기 내 하층으로 층 분리되어 제거하였다. 반응 후 90℃로 냉각을 진행하였다. 냉각 후 산화마그네슘을 반응기에 첨가하여 약 0.5 h 동안 촉매를 중화한 후 다시 60 ℃까지 냉각을 진행하였다. 냉각 후 여과기와 여과지로 여과하여 잔류 덱스트로스 및 중화 촉매를 제거하였다. 여과 후 나온 제품에서 과량의 2-(3-ethylhexyloxy)ethanol 또한 진공 펌프를 사용하여 제거한 다음 남은 최종 생성물을 NaOH로 중화시키고 물을 첨가하여 최종 고형분을 50% 내외로 희석하였다. 최종 제품 GP-7의 수율은 90% 이상이었다.

합성한 GP-6 및 GP-7 계면활성제의 구조를 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 FT-IR 분광광도계를 사용하여 확인하였다. 생성물의 구조를 결정하기 위해 ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 스펙트럼을 Bruker DPX 300 (300 MHz)에 기록하고 실온에서 δ 단위로 나타내었다. 또한 Digilab의 FT-IR FTS-165 FT-IR 분광광도계를 사용하여 생성물의 IR 스펙트럼을 얻었다.

2.2.2. 계면활성제 계면 특성

합성된 계면활성제의 pH는 pH meter (S220-K, Mettler Toledo, USA)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제 수용액의 표면장력 측정은 Du Nuoy ring 장력계(Kruss K100, 독일)를 사용하여 25 ℃에서 수행하였다. CMC는 계면활성제 농도 변화에 따른 표면장력 측정으로부터 측정하였고, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 표면장력이 더 이상 변하지 않을 때를 CMC로 간주하였다. 동일한 시료에 대하여 표면장력을 3회 측정하여 재현성을 확인한 후 평균값을 구하여 나타내었으며, 모든 측정값은 ± 1 mN/m 이하의 오차 범위 내에 있었다. 공기-물 계면에서 계면활성제 분자의 패킹(packing)을 나타내는 지표인 표면 과잉 농도(surface excess concentration) Γ와 공기-물 계면에서 계면활성제 단 분자 한 개가 차지하는 면적 σ는 Gibbs adsorption식으로부터 구하였다[11].

시간에 따른 동적 표면장력은 maximum bubble pressure tensiometer (Kruss BP2, Germany)를 사용하여 측정하였다. 동적 조건 하에서 표면장력을 낮출 수 있는 능력은 기포 및 에멀젼(emulsion) 제조와 안정화, 코팅 공정 등과 같은 실제 응용 분야에서 매우 중요하다고 알려져 있다[12,13]. 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-데칸 탄화수소 오일 사이의 동적 계면장력을 spinning drop tensiometer (Kruss, Site 04, Germany)를 사용하여 25 ℃에서 측정하였다. 시간에 따른 동적 계면장력 측정의 중요성 및 측정 방법에 관해서는 이전의 연구에서 자세하게 기술한 바 있다[14-17].

안정한 에멀젼을 형성하는 계면활성제 유화 능력을 평가하기 위하여 5 wt% 계면활성제 수용액 7.5 mL와 n-헥사데칸 오일 7.5 mL를 시험관에 각각 첨가한 혼합물을 5 min 동안 와류 믹서(vortex mixer)를 사용하여 교반한 후, 상온에서 24 h 방치한 후에 분리된 오일 층의 높이를 측정하였다. 계면활성제 유화 능력은 유화 지수(emulsification index, EI)로 나타내었으며, 유화 지수는 다음 식 (1)과 같이 24 h 후 유화된 오일 층의 높이를 시료의 초기 높이로 나눈 값으로 정의하여 나타내었다.

$$\text{EI (\%)} = \left[\frac{(24\text{ h 후 유화된 오일층 높이})}{(\text{시료의 초기 높이})}\right] \times 100 \quad (1)$$

계면활성제의 접촉각은 독일 Kruss사의 pendant drop tensiometer (DSA 100)를 사용하여 25 ℃에서 측정하였으며, 이를 위하여 액체 부피 3.0 mL를 슬라이드 글라스 위에 떨어뜨린 후 실험 시작 직후부터 10 s 동안 측정한 값들의 평균값을 사용하였다. 안정한 기포는 주방세제, 비누, 샴푸, 면도 크림, 맥주, 거품 욕조 및 소화 용제(fire fighting agents) 등의 다양한 응용 분야에서 매우 중요하다[18,19]. 따라서 1 wt% 계면활성제 용액의 기포 안정성을 측정하기 위하여 FoamScan (IFAC, Germany) 장치를 사용하여 25 ℃에서 1,500 s 동안 기포 부피 감소율을 측정하여 결정하였다. 계면활성제 수용액의 안정성은 25 ℃에서 DualCon^{TM}III (ITEC, Germany)를 사용하여 시간에 따른 전기전도도 변화를 측정하여 결정하였다. 이를 위하여 3 wt% 계면활성제 수용액 시료가 담긴 시험관의 윗부분과 아래 부분의 초기와 100 h 후의 시료의 전기전도도를 각각 측정함으로써 분산(dispersion), 합체(coalescence), 응집(aggregation) 또는 크리밍(creaming) 현상의 변화를 간접적으로 측정하였다[11].

2.2.3. 계면활성제 성능 시험(Performance test)

계면활성제의 1차 생분해도는 KS M 2714 (Testing method for biodegradability of synthetic deterge) “합성세제의 생분해도 실험에 기초한 활성 슬러지 시험법”을 사용하여 국제 공인 시험 기관인 한국융합시험연구원(Korea Testing & Research Institute, KTR)에서 생분해도 시험(biodegradability test)을 실시하였다[20,21]. 합성한 계면활성제에 대한 급성 독성 시험(acute toxicity test)은 국제 공인 시험 기관인 Biotoxtech사에서 OECD/OCDE 423에 근거하여 실시하였다. 시험 동물로 쥐를 이용하여 경구 투여 방법으로 반수치사량(lethal dose 50, LD_{50})을 측정하였고, 그 결과를 시험 동물의 체중 kg당 투여된 화학 물질의

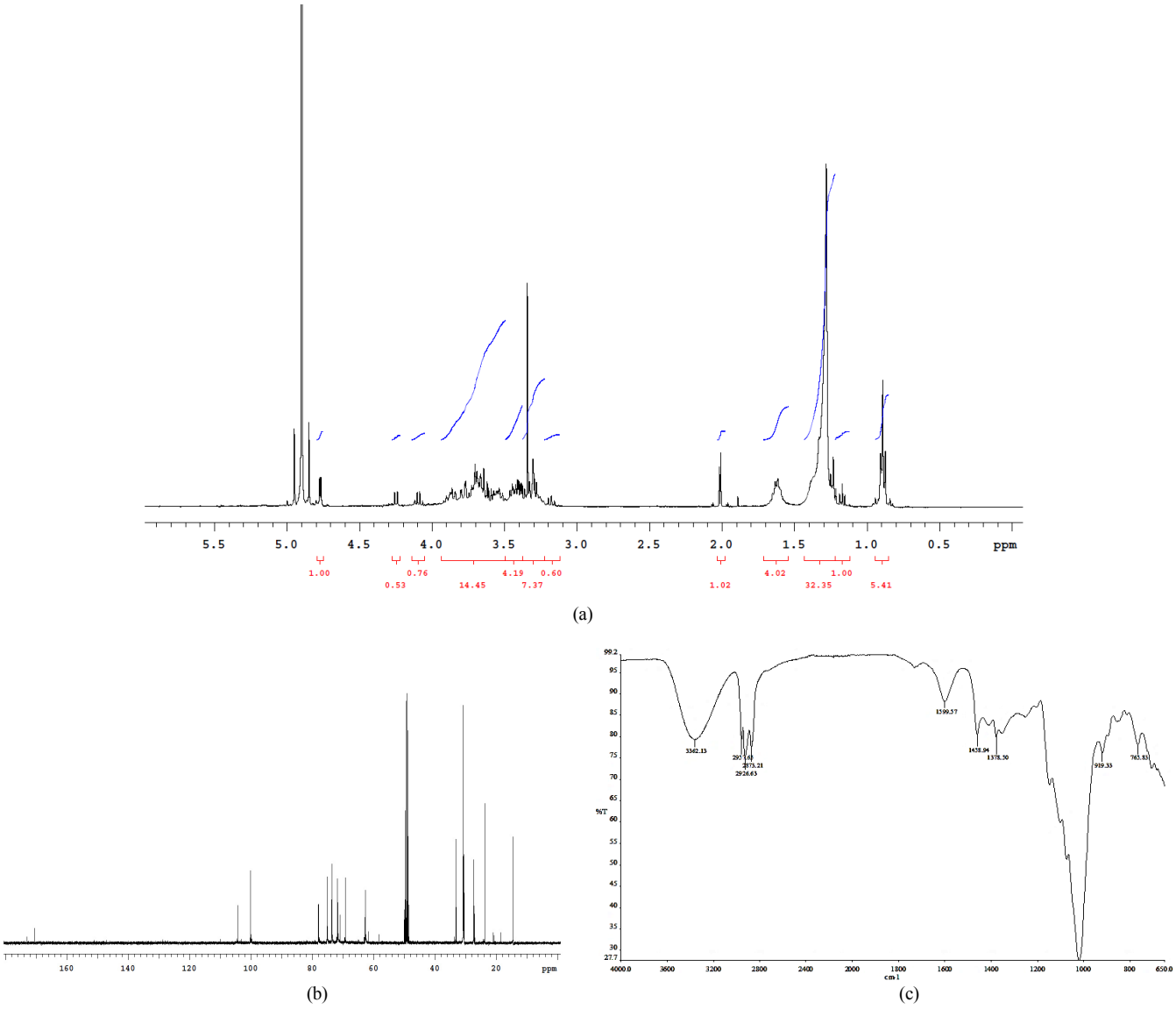


Figure 3. Spectral data GP-6: (a) 1H-NMR spectrum in $CDCl_3$, (b) ^{13}C-NMR spectrum in $CDCl_3$, (c) FT-IR spectrum.

양(예: 밀리그램)으로 표현하여 나타내었다[21].

합성한 계면활성제에 대한 세정력 실험은 일반적으로 사용되는 교반/혼합식 세제 시험기(Terg-o-tometer, United States Testing Co., Inc.)를 사용하여 수행되었다. 세정력 측정을 위하여 실험에 사용한 인공 오염물은 전체 질량 기준으로 카본 블랙(carbon black) 0.5%, 올레산(oleic acid) 28.3%, 트라이올레인(triolein) 15.6%, 파라핀(paraffin) 2.5%, 스쿠알렌(squalene) 2.5%, 콜레스테롤(cholesterol) 1.6%, 콜레스테롤레이트(cholesterolate) 12.2%, 케라틴(ceratin) 7.0%, 진흙(mud) 29.8%로 구성되어 있으며, 세정력은 오염포의 세탁 전과 후의 백색도 측정값을 이용하여 다음 식 (2)로부터 결정하였다.

$$\text{Detergency (\%)} = \left[\frac{(C - B)}{(A - B)}\right] \times 100 \quad (2)$$

여기서 A는 백색 천의 백색도(whiteness), B는 세척 전의 오염된 천의 백색도, C는 세척 후의 오염된 천의 백색도이다[21,22].

급성 피부 자극 시험은 OECD Test Guideline 404, “급성 피부 자극성/부식성 시험(acute dermal irritation/corrosion)”에 따라 국제 공인 시험 기관인 Korea Testing & Research (KTR) Institute에서 평가하였으며[21,23,24], 급성 안자극성 시험은 국제 공인 시험 기관인 Biotoxtech 사에서 OECD/OCDE405, “급성 안자극성/부식성 시험(acute eye irritation/corrosion)”에 따라 실시하였으며 그 결과를 maximum mean total score (MMTS)으로 표시하여 나타내었다[21,25].

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면활성제 분석

합성물 GP-6 및 GP-7의 구조는 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 FT-IR 분광광도계를 사용하여 분석하였으며, GP-6 및 GP-7의 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 FT-IR 스펙트럼의 결과를 Figures 3과 4에 각각 나타내었다.

· GP-6

- ^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD), δ : 4.72~4.74, 1H(-O-CH-O-, d):

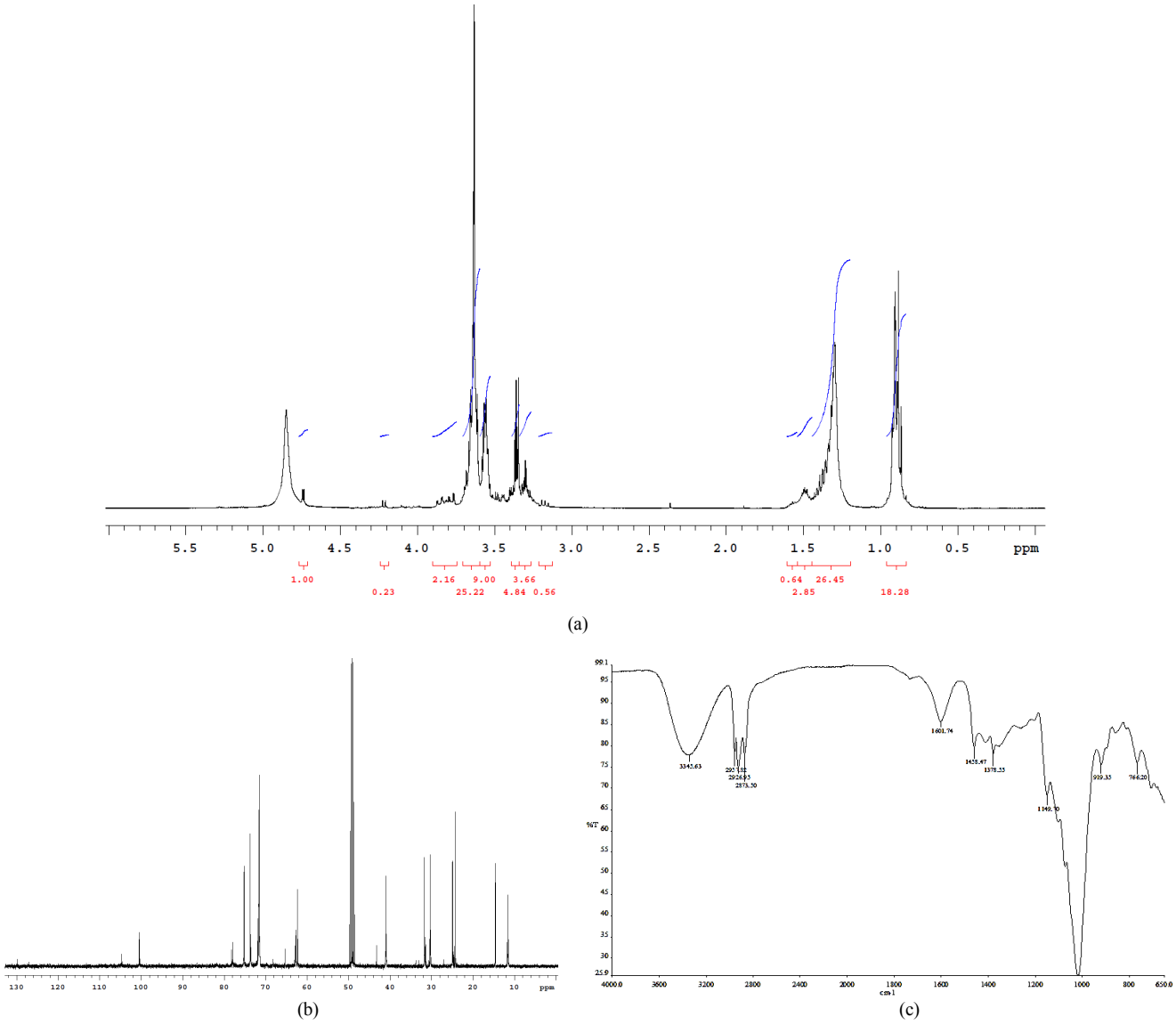


Figure 4. Spectral data GP-7: (a) ^{1}H-NMR spectrum in $CDCl_3$, (b) ^{13}C-NMR spectrum in $CDCl_3$, (c) FT-IR spectrum.

3.73~3.79, 3H(-CH_2-CH-OH, m): 3.40~3.54, 3H(-CH_2-CH-OH, m): 1.45~1.59, 2H(-CH_2-CH_2-O-, t): 1.21~1.45, 20H(-CH_2-CH_2-CH_2-, m): 0.913H(CH_3-CH_2-, m) (Figure 3(a)).

- ^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 14.2, 19.1, 20.4, 20.6, 24.1, 24.4, 27.9, 30.2, 32.4, 49.5, 49.7, 49.9, 58.1, 62.0, 62.8, 68.4, 70.9, 71.1, 74.4, 75.2, 78.8, 78.9, 100.1 (Figure 3(b)).

・GP-7

- ^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD), δ : 4.73, 1H(-O-CH-O-, d): 3.52~3.82, 3H(-CH_2-CH-OH, m): 3.40~3.54, 3H(-CH_2-CH-OH, m): 1.45~1.59, 2H(-CH_2-CH_2-O-, t): 1.21~1.45, 18H(-CH_2-CH_2-CH_2-, m): 0.913H(CH_3-CH_2-, m) (Figure 4(a)).
- ^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 11.8, 14.4, 19.1, 24.2, 24.9, 27.3, 30.2, 31.8, 32.2, 32.1, 40.4, 42.7, 49.7, 49.9, 62.4, 62.8, 64.8, 68.4, 71.5, 72.8, 74.8, 78.7, 78.9, 100.4 (Figure 4(b)).

FT-IR 스펙트럼(Figures 3(c) 및 4(c))에서 볼 수 있듯이, GP-6 및 GP-7의 중간체 및 최종 생성물의 작용기는 특정 흡수 피크(cm^{-1})의 밴드로 결정될 수 있다. 특정 밴드인 O-H stretching band (3,300~3,400 cm^{-1}), C-H stretching band (2,800~2,900 cm^{-1}), CH_2 band (1,450~1,480 cm^{-1}), C-O ether band (1,000~1,300 cm^{-1})는 Figures 1(c) 및 2(c)의 IR 측정 결과를 통해 결정될 수 있다.

3.2. 계면활성제 계면 특성

본 연구에서는 계면활성제 농도에 따른 표면장력을 측정하여 수용액의 표면장력이 더 이상 변하지 않는 농도를 계면활성제의 CMC를 고려하여 결정하였다. Figure 5 및 Table 1에 나타낸 바와 같이, GP-6 및 GP-7 계면활성제의 CMC는 각각 2.58×10^{-4}, 1.47×10^{-2} mol/L이었다. 또한 Figure 5 및 Table 1에서 볼 수 있듯이 각각의 CMC 조건에서의 GP-6 및 GP-7 계면활성제 시스템의 표면장력은 각각 27.20과 27.83 mN/m이었다. 이 결과는 GP-6 계면활성제가 GP-7 계면활성제와 비교하여 소수성이 크고 표면 활성이 우수함을 나타내는 것이다. 이와 같은 결과는 Gibbs adsorption식을 이용하여 Figure 5에 나타낸 CMC 곡선 대 농도 기울기로부터 구한 표면 과잉 농도(surface excess

Table 1. Summary of Physical Properties of Saccharide Surfactants Measured at 25 ℃

	pH[a]	CMC (mol/L)	Surface tension[b] (mN/m)	Γc (mol/m^2)	σ[d] (Å^2)	IFT[e] (mN/m)	Emulsification activity[f] (%)	Contact angle[g] (°)	Foam stability[h] (%)	Solution stability[i] (1/V)	
										Top	Bottom
GP-6	7.2	2.58×10^{-4}	27.20	3.07×10^{-6}	54.05	0.234	61.19	23.78	24.96	1.002	0.992
GP-7	7.6	1.47×10^{-2}	27.83	1.78×10^{-6}	92.59	0.293	61.76	19.60	68.47	0.998	0.980

[a] Measured with 5 wt% surfactant concentration.
[b] Measured at CMC.
[c] Surface excess concentration calculated using Gibbs adsorption equation.
[d] Area occupied per surfactant molecule at the air-water interface.
[e] Interfacial tension measured at 25 ℃ as a function of time between 1 wt% surfactant solution and n-decane using a spinning drop tensiometer.
[f] Defined as height of emulsified layer after 24 hr divided by initial height of liquid mixture.
[g] Measured with 3 wt% surfactant concentration at 25 ℃ by forming a drop of surfactant solution on a glass micro slide using a drop shape analysis system.
[h] Foam stability measurement by determining percentage of foam volume decrease during 1,500 s, initially generated with 1 wt% surfactant concentration.
[i] Stability of 3 wt% of surfactant solutions at 25 ℃ determined by measuring the voltage potential at the upper fill height and at the bottom of the sample 100 h after preparation of the sample

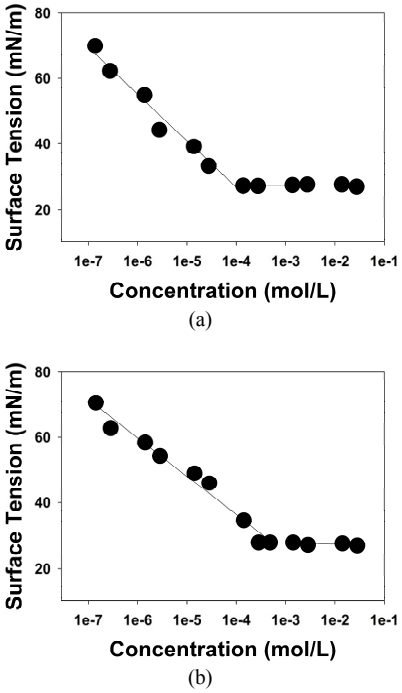


Figure 5. Surface tension measurement at 25 ℃ by using a Du Nuoy ring tensiometer: (a) GP-6, (b) GP-7.

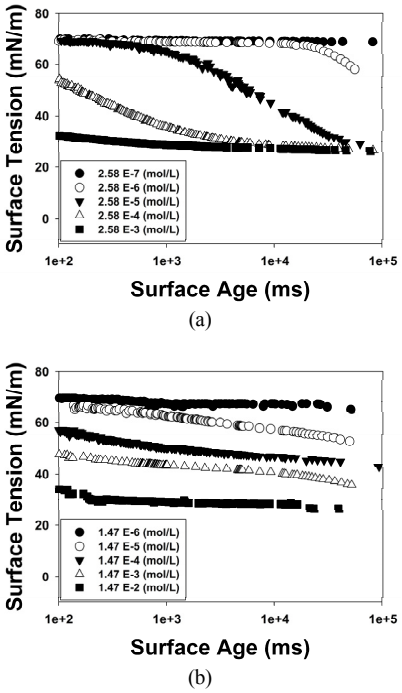


Figure 6. Dynamic surface tension measurement at 25 ℃ by using a maximum bubble pressure tensiometer: (a) GP-6, (b) GP-7.

concentration) Γ와 공기-물 계면에서 계면활성제 단 분자 한 개가 차지하는 면적 σ로부터 확인할 수 있다. Table 1에 요약하여 나타낸 바와 같이 GP-6 및 GP-7 계면활성제에서의 Γ는 각각 3.07×10^{-6} 및 1.78×10^{-6} mol/m^{2}이며, GP-6 및 GP-7 계면활성제에서의 σ는 각각 54.05 및 92.59 Å^{2}인 것으로 나타났다. 이러한 결과는 GP 계면활성제 분자들이 공기-물 계면에 우선적으로 흡착하여 계면 자유 에너지(interfacial free energy)를 낮추는데 효과적임을 나타낸다. 특히, GP-6은 GP-7과 비교하여 계면활성이 더 크고 보다 많은 수의 계면활성제 분자들이 공기-물 계면에 배향되는 것을 알 수 있다.

수용액 상에 존재하는 계면활성제 분자는 양친매(amphiphilic) 특성으로 인하여 공기-물 계면이 계면활성제 분자들로 포화될 때까지 수용액 상으로부터 계면으로 이동하여 흡착하여 계면 에너지를 낮춘다. 수용액 상의 계면활성제 분자가 수용액으로부터 계면까지 도달하여 배향하는데 소요되는 시간에 관한 정보는 계면활성제 시스템의 동적 표면장력 측정을 통하여 얻을 수 있으며, 이러한 결과는 세제, 샴푸, 세정제, 화장품, 코팅, 프린팅, 잉크 등 다양한 산업 분야에서의 계면활성제 적용 가능성에 대한 중요한 자료를 제공한다. 따라서 본 연구에서는 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 GP-6와 GP-7 계면활성제 시스템에 대한 동적 표면장력을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 6의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. Figure 6의 (a)와 (b)에 나타낸 결과에서 알 수 있듯이 GP-6와 GP-7 모두 계면활성제 농도 증가에 따라 표면장력이 감소하나 CMC 농도 조건에서는 GP-6와 GP-7이 서로 다른 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉, GP-6 계면활성제 시스템에서는 CMC 농도 이상의 농도 조건에서는 계면활성제의 농도가 증가하여도 표면장력 값이 더 이상 증가하지 않는데, 이는 CMC 농도 조건에서 공기-수용액 계면이 계면활성제 단 분자에 의해

이미 포화되었음을 의미한다. 또한 Figure 6(a)에서 볼 수 있듯이 GP-6 계면활성제 시스템은 CMC 농도 조건인 2.58×10^{-4} mol/L에서 CMC에서의 표면장력에 해당하는 27.20 mN/m에 도달하는 것을 알 수 있다. 이는 GP-6 계면활성제 시스템의 경우, 계면활성제 단 분자가 수용액상으로부터 공기-물의 계면까지 비교적 짧은 시간에 이동하여 계면에 배향하는 것을 의미한다. 반면에 Figure 6(b)에 나타낸 바와 같이, GP-7 계면활성제 농도가 증가함에 따라 계면활성제 용액의 표면장력은 감소하나 CMC 조건에서 평형 표면장력 값인 27.83 mN/m에 도달하지 않음을 알 수 있다. 이는 GP-6 계면활성제와 비교하여 GP-7 계면활성제 시스템의 경우, 계면활성제 단 분자가 수용액 상으로부터 공기-물의 계면까지 이동하여 계면에 배향하는 데 비교적 오랜 시간이 소요되기 때문에 CMC 조건에서도 공기-물의 계면이 GP-7 계면활성제 분자로 포화되지 않음을 의미하며, 다른 계면활성제 시스템에서도 유사한 결과가 보고된 바 있다[13,16,26,27].

동적 계면장력은 유화, 기포 생성, 코팅, 세정, 세탁 등 많은 산업 공정에서 중요한 정보를 제공한다. 예를 들면, 유화 공정에서 계면활성제와 같은 유화제 분자들은 오일-용액 계면에 우선적으로 배향하여 계면장력을 낮춤으로써 안정한 에멀젼 입자가 형성한다. 따라서 유화제 분자들이 오일-용액 계면에 빨리 흡착할수록 에멀젼 입자 사이의 응집(aggregation)과 합일(coalescence)을 방지하여 보다 균일하고 작은 크기의 에멀젼 입자를 얻을 수 있다. 따라서 동적 계면장력 측정은 에멀젼 입자 사이의 응집과 합일을 방지할 수 있는 에멀젼 입자 안정화에 필요한 시간을 결정하는 중요한 역할을 하며, 아울러 오일-용액 계면에서의 유화제 분자의 흡착 속도론(kinetics)을 이해할 수 있는 정보를 제공한다. 본 연구에서는 n-데칸을 비극성 모델 기름으로 선정하여 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-데칸 사이의 계면장력을 25 ℃에서 spinning drop tensiometer를 사용하여 측정하였다. Figure 7의 (a)와 (b)에 각각 나타낸 것처럼, GP-6와 GP-7 시스템 모두 시간이 지남에 따라 계면장력이 감소하다가 일정 시간 이후 평형 값에 도달하는 것을 볼 수 있다. 예를 들어 GP-6과 GP-7의 경우, 평형 계면장력 값에 도달하는데 각각 약 6과 15 min이 소요되었으며, 평형 계면장력 값은 각각 0.234와 0.293 mN/m로 나타났다. 또한 GP-6이 GP-7에 비하여 평형 계면장력 값에 도달하는 데 짧은 시간이 소요되었고 아울러 평형 계면장력 값이 작음을 알 수 있다. Table 1에 나타낸 계면활성제 수용액과 n-데칸 오일 사이의 평형 계면장력 값은 일반적인 보고된 계면활성제 마이셀 용액과 비극성 탄화수소 오일 사이의 계면장력 값과 비슷한 것을 알 수 있다[12,13,16,26,27].

GP-6와 GP-7 계면활성제의 유화력은 동일 부피의 5 wt% 계면활성제 수용액과 헥사데칸을 완전하게 혼합한 후 초기 시료의 높이와 24 h 후 유화된 오일 층의 높이를 측정하여 식 (1)을 사용하여 유화지수 EI를 결정하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 GP-6와 GP-7 계면활성제에 대하여 측정한 유화지수 EI는 각각 61.19와 61.76%로서, 유화제와 세정제로 널리 사용해오던 노닐페놀 에톡시레이트(nonylphenol ethoxylate, NPEn, $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$)와 비교하여 우수한 유화력을 나타내었다. 예를 들면, NPE6, NPE7, NPE8, NPE9, NPE10의 유화지수 EI는 각각 51.48, 54.45, 55.45, 57.42, 59.98%로 측정되었다[21]. 3 wt% 계면활성제 수용액의 접촉각을 pendant drop tensiometer를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 GP-6 및 GP-7의 접촉각은 각각 23.78 및 19.60°로서, 이는 GP-6 및 GP-7 계면활성제 모두 습윤제로서 사용될 수 있음을 알 수 있다.

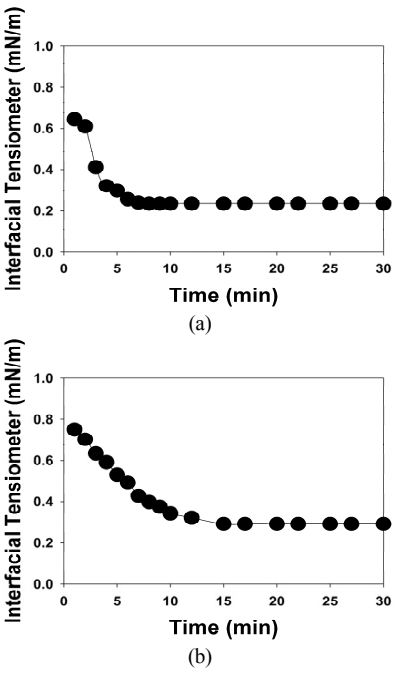


Figure 7. Dynamic interfacial tension measured between 1 wt% aqueous surfactant solution and n-decane oil at 25 ℃ by using a spinning drop tensiometer: (a) GP-6, (b) GP-7.

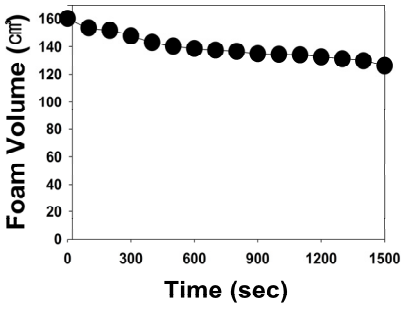
Foamscan을 사용하여 25 ℃에서 GP-6 및 GP-7 계면활성제 수용액의 시간에 따른 기포 부피 감소를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 8 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 또한 본 연구에서는 계면활성제 시스템의 기포 안정성을 1,500 s 동안 감소한 기포의 부피 분율 퍼센트로 표시하여 나타내었으며, 1,500 s 동안 감소한 기포의 부피 분율 퍼센트 값을 Table 1에 정리하여 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 GP-6 및 GP-7의 1,500 s 동안 감소한 기포의 부피 분율 퍼센트는 각각 24.96와 68.47%로서 GP-6이 GP-7과 비교하여 기포 안정성이 보다 우수함을 알 수 있다. 이 결과는 GP-6 계면활성제 시스템이 GP-7 계면활성제 시스템보다 낮은 표면장력 값을 나타낸 표면장력 측정 결과와 일치하는 것을 알 수 있으며, 이는 계면활성제 표면장력이 낮은 경우, 계면활성제가 공기와 수용액의 표면 에너지를 낮추기 때문에 계면은 낮은 에너지 상태를 유지하게 되며, 생성된 기포 또한 안정한 상태로 지속되기 때문이다. 즉, 수용액에 존재하는 GP-6 계면활성제 분자는 보다 소수성인 특성으로 인해 기체/액체 계면에서 우선적으로 흡착되어 기체/액체 계면에서의 표면장력을 낮추고, 기체의 분산을 용이하게 하여 기포의 크기를 감소시키게 된다[12,13,16,18,26-29].

계면활성제 농도 3 wt% 수용액을 내경 13 mm 시험관에 넣고 25 ℃ 온도 조건에서 5일 동안 보관한 후 시료의 윗부분과 아래 부분의 전기전도도를 각각 측정하여 두 전기전도도 값의 차이로부터 계면활성제 수용액의 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다. Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 GP-6과 GP-7 모두 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기전도도 차이가 그다지 크지 않으며, 이는 GP-6과 GP-7 계면활성제 수용액 모두 안정한 상태를 유지함을 알 수 있다.

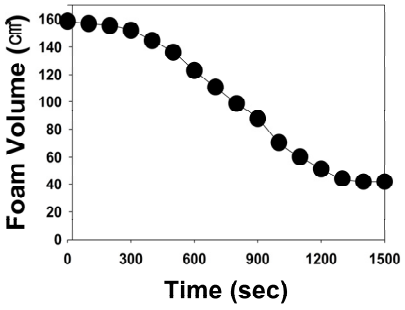
Table 2. Summary of Performance of Saccharide Surfactants Measured at 25 ℃

	Biodegradability[a] (%)	Toxicity LD_{50}[b] (mg/kg)	Detergency[c] (%)	Skin irritation score[d]	Eye irritation[e] (MMTS)
GP-6	94.0	> 2,000	88.1	Not hazard class	4.0
GP-7	89.0	> 2,500	84.7	Mild irritant (Category 3)	4.0

[a] Evaluated using an activated sludge test based on KSM 2714.
[b] The amount of substance required to kill 50% of the test rats within 24 h.
[c] Measured at 25 ℃ using an agitation/mixing type detergency tester where the artificial soil for a detergency test consists of 0.5% of carbon black, 28.3% of oleic acid, 15.6% of triolein, 2.5% of paraffin, 2.5% of squalene, 1.6% of cholesterol, 12.2% of cholesterolate, 7.0% of ceratin, 29.8% of mud on a mass basis.
[d] The primary skin irritation category measured 72 h after patch removal according to globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS).
[e] Measured the maximum mean total score (MMTS) within 96 h after test substance application.



(a)



(b)

Figure 8. Foam stability measurement at 25 ℃ by using Foamscan: (a) GP-6, (b) GP-7.

3.3. 계면활성제 성능 시험

합성한 GP-6 및 GP-7 계면활성제에 대하여 생분해성, 급성 경구 독성, 급성 피부 자극 및 급성 안자극 등과 같은 계면활성제 환경 적합성과 인체 안전성을 평가하였으며, 그 결과를 Table 2에 요약하여 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 KS M 2714에 기초한 활성 슬러지 시험법을 사용하여 측정한 GP-6 및 GP-7 계면활성제의 1차 생분해도는 각각 94.0과 89.0%이었다. 기존에 사용하는 계면활성제에 대하여 KS M 2714에 기초한 활성 슬러지 시험법을 사용하여 측정한 1차 생분해도 측정 자료는 없지만 KSM 2714로 측정한 생분해도가 90% 이상인 경우 세제 배합에 사용할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 따라서 합성된 GP-6 계면활성제는 세제 제품에 적용 가능함을 알 수 있다[21].

합성한 계면활성제에 대한 급성 독성 시험은 국제 공인 시험 기관인 Biotoxtech사에서 OECD/OCDE 423에 근거하여 실시하였으며, 그 결과를 LD_{50}으로 나타내었다. Table 2에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이, GP-6 및 GP-7의 LD_{50} 값은 각각 2,000 및 2,500 mg/kg보다 큰 것으로 측정되었다. 이 결과는 폴리옥시에틸렌(9)라우릴에테르(polyoxyethylene (9) lauryl ether, PLA) 및 도데실벤젠술폰산(dodecylbenzene sulfonic acid, LAS)의 LD_{50} 값이 각각 1.19 및 650 mg/kg인 것과 비교할 때, 본 연구에서 합성한 GP 계면활성제가 PLA 및 LAS 계면활성제에 비해 독성이 매우 작다는 것을 알 수 있다[21].

Terg-o-tometer를 사용하여 GP-6 및 GP-7 계면활성제에 대한 세척력 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2의 결과에서 볼 수 있듯이 새로 합성된 GP-6 및 GP-7 계면활성제는 각각 88.1 및 84.7%의 인공 오염물 제거율을 나타내었으며, 이는 GP-6 및 GP-7 계면활성제들이 세제에 사용되는 LAS와 oleyl dioleylamidoamine methosulfate (AQ)에 비해 좋은 세척력을 나타냄을 알 수 있다[21]. 특히, GP-6 계면활성제는 GP-7 계면활성제보다 세정력이 좋은 것을 확인할 수 있는데 이미 앞에서 논의한 것처럼, GP-6은 GP-7과 비교하여 낮은 CMC, 표면장력 및 계면장력 등과 같은 우수한 계면 특성을 갖고 있기 때문인 것으로 판단할 수 있다.

급성 피부 자극 시험은 OECD test guideline 404, “급성 피부 자극성/부식성 시험(acute dermal irritation/corrosion)”에 따라 국제 공인 시험 기관인 KTR에서 평가하였다[23,24]. Table 2에서 볼 수 있듯이 GP-6 및 GP-7 계면활성제는 각각 “위험 등급으로 분류되지 않음(not hazard class)” 및 “약한 자극(mild irritant, 카테고리 3)”으로 분류되었다. 이 결과는 GP-6 계면활성제는 피부에 대한 자극 문제가 없으며, GP-7 계면활성제와 비교하여 보다 순한(mild) 계면활성제인 것을 나타낸다. 또한 GP-7은 GP-6보다 약간 자극적인 것으로 측정되었는데, 이는 GP-7 합성에 사용된 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO) 미반응 잔류물에 기인하는 것으로 생각된다. 피부가 에틸렌 옥사이드에 노출된 경우, 피부에 물집이 생기고 흡입 후 발견되는 것과 유사한 증상이 피부 흡수로 인해 나타나는 것으로 알려져 있으며, 에틸렌 옥사이드에 피부가 반복적으로 접촉했을 때 피부 민감성이 발생되는 것으로 보고되었다[30].

급성 안자극 검사는 Biotoxtech사에서 OECD/OCDE405, “급성 안자극성/부식성 시험(acute eye irritation/corrosion)”에 따라 실시하였으며, 그 결과는 maximum mean total score (MMTS)로 나타내었다. MMTS는 Kay and Calandra[31]의 방법에 따라 안정도를 결정하기 위해 사용된 지표로서 그 값에 따라 자극성 정도는 다음과 같이 분류되었다. 0.0~0.5: 무자극성임, 0.5~2.5: 실질적으로 자극성이 없음, 2.5~15: 자극성이 최소임, 15~25: 자극성이 경미함, 25~50: 자극성이 중간 정도임, 50~80: 자극성이 심함, 80~100: 자극성이 극도로 큰 편임, 100~110: 자극성이 최대임. Table 2에서 볼 수 있듯이, GP-6 및 GP-7에 대한 MMTS는 모두 4.0인 것으로 측정되었으며, 이는 GP-6 및 GP-7 계면활성제 모두 안자극성이 최소인 것을 나타내는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 코코넛 오일을 사용하여 2종의 비이온 당계 생체계면활성제 GP-6 및 GP-7을 제조하였으며, 제조한 합성물의 구조를 FT-IR, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 분광법을 이용하여 규명하였다. 합성한 GP-6 및 GP-7 계면활성제에 대하여 CMC, 정적 및 동적 표면장력, 계면 장력, 접촉각, 유화력 및 거품 특성과 같은 계면 특성을 측정한 결과, GP-6 및 GP-7 계면활성제 모두 우수한 계면 특성을 나타내었으며, 특히 GP-6가 GP-7에 비하여 CMC 및 CMC 조건에서의 표면장력 값이 모두 작으며, 계면활성이 보다 우수하였다. 또한 동적 표면장력을 측정한 결과, GP-6 계면활성제는 CMC 농도 조건에서 계면활성제 단 분자가 공기와 수용액 계면에 비교적 짧은 시간에 흡착, 배향하여 평형 표면장력 값에 도달하는 것에 반하여, GP-7 계면활성제는 CMC 조건에서 평형 표면장력 값에 도달하지 못하였다. 또한 Terg-o-tometer를 사용하여 측정한 GP-6 및 GP-7의 세척력은 각각 88.1 및 84.7%로서 기존 세제 제품에 사용되는 계면활성제와 비교하여 비교적 우수한 세척력을 나타냈다.

KSM 2714법으로 측정한 GP-6 및 GP-7의 생분해도는 각각 94.0 및 89.0%로서 GP-6 및 GP-7 모두 생분해성이 우수하였다. 급성 경구 독성을 측정한 결과, 두 계면활성제 모두 LD_{50}가 2,000 mg/kg보다 크며, 이는 기존에 세제에 사용되는 PLA와 LAS에 비하여 독성이 매우 작음을 나타내었다. 또한 급성 안자극 측정 결과에 따르면 두 계면활성제 모두 MMTS가 4.0으로 자극성이 매우 낮음을 알 수 있었다. 특히 GP-6는 GP-7에 비하여 계면활성이 우수하여 자유 에너지를 보다 효율적으로 낮추고 세척력이 우수하며, 피부 자극성이 없고 생분해성이 매우 우수하므로 세제 제품에 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 중견기업 글로벌 도약 기술개발 지원 사업(N063600016, 방부기능이 포함된 생활용품용 친환경 다기능 고분자 계면활성제와 건축용 차세대 고분자 계면활성제 개발)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. W. G. Cutler and E. Kissa, *Detergency: Theory and Technology,* (Surfactant Science Series, Vol. 20), Marcel Dekker, New York, USA (1987).
2. A. M. Schwartz, The physical chemistry of detergency. In: E. Matijevic (ed.), *Surface Colloid Science*, Vol. **5**, 195, Wiley, New York, USA (1972).
3. C. A. Miller and P. Neogi, *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects*, (Surfactant Science Series, Vol. 17), Marcel Dekker, New York, USA (1985).
4. S. Vijayakumar and V. Saravanan, Biosurfactants-types, sources and applications. research, *Res. J. Microbiol.*, **10**, 181-192 (2015).
5. K. Holmberg, Natural surfactants, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 148-159 (2001).
6. Q. Q. Zhang, B. X. Cai, W. J. Xu, H. Z. Gang, J. F. Liu, S. Z. Yang, and B. Z. Mu, Novel zwitterionic surfactant derived from castor oil and its performance evaluation for oil recovery, *Colloids Surf. A*, **483**, 87-95 (2015).
7. Y. K. Yoon and K. S. Choi, Studies on physical behavior of alkyl polyglucosides (I) - lnterfacial activities and detergency, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 451-456 (1994).
8. E. Haba, M. J. Espuny, M. Busquets, and A. Manresa, Screening and production of rhamnolipids by *Pseudomonas aeruginosa* 47T2 NCIB 40044 from waste frying oils, *J. Appl Microbiol.*, **88**, 379-387 (2000).
9. Y. Abe, M. Fujiwara, G. Sugihara, and J. D. Kim, Glyco-system amphiphilic substances as new series of surfactants and perspective for their development, *KIC News*, **7**, 3-14 (2004).
10. W. Matthies, B. Jackwerth, and H. U. Krachter, Dermatological properties of alkyl polyglycosides. In: K. Hill, W. von Rybinski, and G. Stoll (eds.). *Alkyl Polyglucosides*, 169-177, VCH, Weinheim, Germany (1997).
11. S. M. Lee, J. Y. Lee, H. P. Yu, and J. C. Lim, Synthesis of environment friendly biosurfactants and characterization of interfacial properties for cosmetic and household products formulations, *Colloids Surf. A*, **461**, 1-10 (2017).
12. J. C. Lim, M. C. Lee, T. K. Lim, and B. J. Kim, Synthesis of sorbital based nonionic surfactants and characterization of interfacial and adhesive properties for waterborne pressure sensitive adhesives, *Colloids Surf. A*, **446**, 80-89 (2014).
13. J. C. Lim, J. M. Park, C. J. Park, and B. M. Lee, Synthesis and surface active properties of a gemini-type surfactant linked by a quaternary ammonium group, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 855-866 (2013).
14. V. Schröder, O. Behrend, and H. Schubert, Effect of dynamic interfacial tension on the emulsification process using microporous, ceramic membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 334-346 (1998).
15. S. Souilem, I. Kobayashi, M. A. Neves, L. Jlaiel, H. Isoda, S. Sayadi, and M. Nakajima, Interfacial characteristics and microchannel emulsification of oleuropein-containing triglyceride oil-water systems, *Food Res. Int.*, **62**, 467-475 (2014).
16. J. C. Lim, E. K. Kang, J. M. Park, H. C. Kang, and B. M. Lee, Syntheses and surface active properties of cationic surfactants having multi ammonium and hydroxyl groups, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1406-1411 (2012).
17. J. C. Lim and D. W. Chung, Study on the synthesis and characterization of surface activities of hydrophilic derivatives of b-sitosterol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 888-895 (2012).
18. C. A. Miller, Antifoaming in aqueous foams, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **13**, 177-182 (2008).
19. H. Zhang, C. A. Miller, P. R. Garrett, and K. H. Raney, Lauryl alcohol and amine oxide as foam stabilizers in the presence of hardness and oily soil, *J. Surfactants Deterg.*, **8**, 99-107 (2005).
20. KS, KSM 2714 Testing method for biodegradability of synthetic detergent (2007).
21. D. N. Yea, S. M. Lee, S. H. Jo, H. P. Yu, and J. C. Lim, Preparation of environment friendly amino acid based anionic surfactant and characterization of interfacial properties for detergent products formulation, *J. Surfactants Deterg.*, **21**, 541-552 (2018).
22. J. C. Lim and D. S. Han, Synthesis of dialkylamidoamine oxide surfactant and characterization of its dual function of detergency and softness, *Colloids Surf. A*, **389**, 166-174 (2011).
23. OECD/OCDE 404 Guideline for testing of chemicals: Acute dermal irritation/corrosion (2015).
24. United Nations, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), Rev. 5 (2013).
25. OECD/OCDE 405 Guideline for testing of chemicals: Acute eye

irritation/corrosion (2012).
26. D. W. Chung and J. C. Lim, Study on the effect of structure of polydimethylsiloxane grafted with polyethyleneoxide on surface activities, *Colloids Surf. A*, **336**, 35-40 (2009).
27. E. K. Kang, B. M. Lee, H. A. Hwang, and J. C. Lim, A novel cationic surfactant having two quaternary ammonium ions, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 845-852 (2011).
28. H. Zhang, C. A. Miller, P. R. Garrett, and K. H. Raney, Lauryl alcohol and amine oxide as foam stabilizers in the presence of hardness and oily soil, *J. Surfactants Deterg.*, **8**, 99-107 (2005).
29. J. C. Lim, Effect of formation of calcium carbonate on foam stability in Neodol 25-3S anionic surfactant systems, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 257-264 (2009).
30. M. Ghosh and L. Godderis, Genotoxicity of ethylene oxide: A review of micronucleus assay results in human population, *Mutat. Res.*, **770**, 84-91 (2016).
31. J. H. Kay and J. C. Calandra, Interpretation of eye irritation tests, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **13**, 281-289 (1962).