



Heat Treatment Effect on Anti-Tacking Properties of an Zn-stearate/TEA-stearate/Water Emulsion System

Pei Qin, JinBae Lee, KiRyong Ha, and WonSool Ahn[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Republic of Korea

(Received July 30, 2019, Revised August 9, 2019, Accepted August 16, 2019)

Abstract: Carbon master batch (CMB) rubber sheets, which are stored in stacks, are difficult to separate during reuse because of the adhesion between sheets caused by the stacked weight over time. To solve this problem, in the actual rubber product manufacturing process, various anti-tacking agents (solid powder or liquid surfactants) are applied to the sheet surface. In this study, the emulsion samples of zinc (Zn)-stearate/triethanolamine (TEA)-stearate mixtures were prepared using TEA-stearate as a surfactant, prepared using an industrially manufactured Zn-stearate powder, and their basic anti-tacking properties were studied. During the process of manufacturing emulsion, a heat treatment process and an auxiliary surfactant were introduced to improve the dispersion stability. Results showed that the heat-treated sample exhibited a significant improvement in terms of sedimentation, storage stability, and anti-tacking characteristics since the Zn-stearate particles were reduced to a smaller size by the heat-treatment than that of the original Zn-stearate powder.

Keywords: CMB rubber, anti-tacking, zinc stearate, heat treatment

Introduction

대개의 고무제품들이 제조되는 과정에서는 기계적 특성 강화를 목표로 하는 카본블랙(CB)을 많이 사용하게 되는데, 최종 성형 단계 이전에 먼저 천연고무(NR) 또는 네오프렌고무(CR)와 같은 원료고무와 카본블랙을 미리 혼합하여 마스터 배치 형태의 CMB (Carbon Master Batch) 시트로 제조한 다음, 이를 적재하여 두었다가 필요에 따라 가황시스템을 첨가한 FMB (Final Master Batch) 상태로 재혼합하여 최종적인 제품으로 만들어지게 된다. 이러한 과정에서 시트 상으로 적층 보관되는 CMB 고무는 시간 경과에 따라 자체 무게 때문에 발생하게 되는 시트 간의 점착현상으로 인하여, 재사용 시 서로 분리가 되지 않는 등의 문제가 발생하게 된다. 따라서 실제 고무 제품 제조 공정에서는 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 고체 분말 형태 또는 액상 계면활성제를 사용하는 방착이형제(anti-tacking agent)를 시트 표면에 도포 처리하여 보관하게 된다.^{1,2}

방착이형제 처리방법의 초기에는 탈크(talc)나 벤토나이트(bentonite)와 같은 무기분말 또는 스테아린산 아연(Zn-stearate) 등의 지방산 금속염 분말을 고무 표면에 직접 도포하는 방법을 사용하였지만, 이는 과량의 분진으로 인하여 작업성이나 환경성이 크게 위협받거나 제품 표면에 분말이 남아

있음으로서 일어나는 불량 발생 등의 여러 가지 문제 때문에 현재에는 이들 고체분말을 수용성 계면활성제를 사용하여 수분산시킨 액상 에멀전의 형태로 만들어 분사 또는 침적 등의 방법으로 도포처리하고 있다.³

그러나 이렇게 사용되는 수분산 액상 에멀전 중의 고체분말들의 비중은 거의가 1.0 이상이므로 저장하였다가 사용하는 경우 시간 경과에 따른 고체 분말의 침전이 발생하거나, 도포 처리 시에는 고무표면과의 계면장력 차이에 따른 도포 불량 또는 거품 발생으로 인한 소포성의 문제 등 실제 사용상의 다양한 문제들이 발생할 수 있다. 따라서 수분산화된 방착이형제는 기본적인 방착이형 특성뿐만 아니라 침강안정성, 도포성 및 소포성 등의 제반 특성들을 모두 갖추어야 한다.³⁻⁶

한편, 위에서 기술한 고체 분말 이형제 중에서 스테아린산 아연(Zn-stearate)은 장쇄 지방산인 스테아린 산(stearic acid)과 아연(zinc)으로부터 얻어지는 지방산의 금속염분말로서 용점이 120°C 정도로 낮기 때문에 최종 고무제품의 성형 시에는 완전히 용해되어 고무조성물 내로 혼합되므로 고무제품의 표면에 변색이나 결함을 주지 않으면서도 이형 특성이 매우 뛰어나므로 방착이형제로서 가장 많이 사용되고 있다.^{7,8} 그러나 여기에서도 위에서와 마찬가지로 일반적인 공업용 Zn-stearate 분말의 벌크비중이 1.1로서 유화가 제대로 되지 않을 경우 저장 보관 시에 침전이 일어나서 작업성이 나빠지거나 원하는 방착이형 특성을 나타내지 못하게 되는 등의 문제가 생길 수 있다.^{2,4}

[†]Corresponding author E-mail: wahn@kmu.ac.kr

알코올과 지방산의 에스테르화 반응에 의하여 만들어지는 지방산 에스테르는 수용성 계면활성제로서 화장품이나 식품 산업뿐만 아니라 공업적인 유화제로도 많이 사용된다.⁹ 이 중 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA)과 같은 아민계 알코올과 스테아린산과의 에스테르화 반응에 의해 만들어지는 트리에탄올아민 스테아레이트(triethanolamine stearate, TEA-stearate)는 상온에서 왁스상의 고체이며 융점이 약 43°C로서 친수성이 매우 강하며 유화특성이 매우 뛰어난 특징이 있다.¹⁰⁻¹²

최근 들어, 본 연구팀의 Lee 등¹³에 의하여 앞에서 기술한 바를 바탕으로 하여 TEA-oleate/Zn-stearate를 기본 조성물로 하는 수분산 에멀전의 방착이형제 특성에 대하여 연구된 바 있지만, 산업 현장과 연계된 수분산 에멀전 방착이형제 시스템에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 계속 연구로서 TEA-stearate를 실험실적으로 제조하고 이를 공업용 Zn-stearate 분말의 수분산용 계면활성제로 사용하여 Zn-stearate/TEA-stearate 혼합조성물의 에멀전 샘플을 제조하고, 이의 방착이형제로서의 기본적인 특성을 연구하였다. 에멀전을 제조하는 과정 중에 열처리 공정을 도입하여 Zn-stearate 분말의 입도 재조정과 보조적인 계면활성제를 이용하여 에멀전의 분산안정성을 개선하고, 샘플의 침강안정성 및 방착이형특성에 대하여 현장 적용 상황을 고려한 시험 방법을 계획하여 시험하였다. 또한 열처리에 따른 시료의 열적 특성변화를 DSC (Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 시험하고, 침강안정성 및 방착이형 특성과의 연관 관계를 살펴보고자 하였다.

Experimental

1. 실험재료

Zn-stearate(신원화학, GP grade)를 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, TEA-stearate는 TEA(덕산화학 EP grade)와 스테아린 산(덕산화학 EP grade)과의 에스테르화 반응을 이용하여 제조하였다. 각 재료의 기본 물성을 Table 1에 나타내었다. 또한 HLB (Hydrophilic-Lyophilic Balance)값이 서로 다른 솔비탄계 계면활성제인 Tween-80 (HLB값 15.0)과 Span-80 (HLB값 4.3) (덕산화학 EP grade)을 혼합하여 유화안정성 향상을 위한 보조계면활성제로 사용하였다. 방착이형

Table 1. Physical Properties of Materials

Physical property	TEA	Stearic acid	Zn-stearate
Density [g/mL]	1.124	0.94	1.10
Molecular weight [g/mol]	149.19	284.48	632.33
Melting point [°C]	21.60	69.30	120~130
Solubility in water	miscible	insoluble	insoluble
Appearance	colorless liquid	white solid	white powder

특성시험에 사용된 CMB 고무시트는 CR계 고무를 사용한 CMB 시트(Shore-A Hardness 45)를 운영케미칼에서 지원받아 그대로 사용하였다.

2. 샘플제조

Zn-stearate의 용융점을 기준으로 한 열처리방법에 따라 두 가지의 샘플을 준비하였다.

2.1. 열처리 샘플 Sample-1

1) 1 L 비커에 TEA 8 g과 스테아린산 50 g을 정량하여 넣은 뒤, 핫플레이트에서 130°C로 가열하고 마그네틱 바를 이용하여 500 rpm의 속도로 1시간 동안 가열 교반하여 에스테르화 반응을 진행하였다.

2) 그 다음에 HLB 값이 11.5가 되도록 미리 정량하여 혼합 제조된 Tween-80/Span-80 (TS-115) 보조계면활성제 12 g을 투입하고, 이어서 Zn-stearate 분말 50 g을 천천히 투입한 후, 전체 혼합물의 온도를 Zn-stearate의 융점 이상인 130°C로 승온시켜 그 온도에서 500 rpm의 속도로 약 10분간 교반하여 Zn-stearate가 완전히 용해하여 전체 혼합물이 연황색의 맑은 액체 단일상이 되도록 열처리 과정을 도입하였다. HLB 값이 X인 보조계면활성제 제조를 위한 유화제 (A) 및 (B)의 혼합량은 다음의 수식 (1) 및 수식 (2)에서와 같이 계산하였다[14].

$$\%(A) = \frac{(X - HLB_B) \times 100}{HLB_A - HLB_B} \quad (1)$$

$$\%(B) = 100 - \%(A) \quad (2)$$

여기서 %(A)와 %(B)는 Tween-80과 Span-80의 질량백분율이며, HLB_A와 HLB_B는 각각 Tween-80과 Span-80의 HLB 값을 나타낸다.

3) 이와 같이 제조된 혼합물에 60°C의 물 600 g을 첨가하면서 500 rpm의 속도로 약 30분간 더 교반하여 전체 수분산 에멀전의 농도가 약 20%인 열처리된 방착이형제 에멀전 Sample-1을 제조하였다. 제조된 Sample-1의 혼합물 조성비는 Table 2에서 보이는 바와 같다.

2.2. 열처리하지 않은 샘플 Sample-2

TEA-stearate 합성 및 TS-115 보조계면활성제의 첨가까지는 Sample-1에서와 동일한 방법으로 제조하였으며, 여기에

Table 2. Formulation for Sample-1

Component	Composition [g]
TEA	8
Stearic acid	50
Zn-stearate	50
TS-115	12

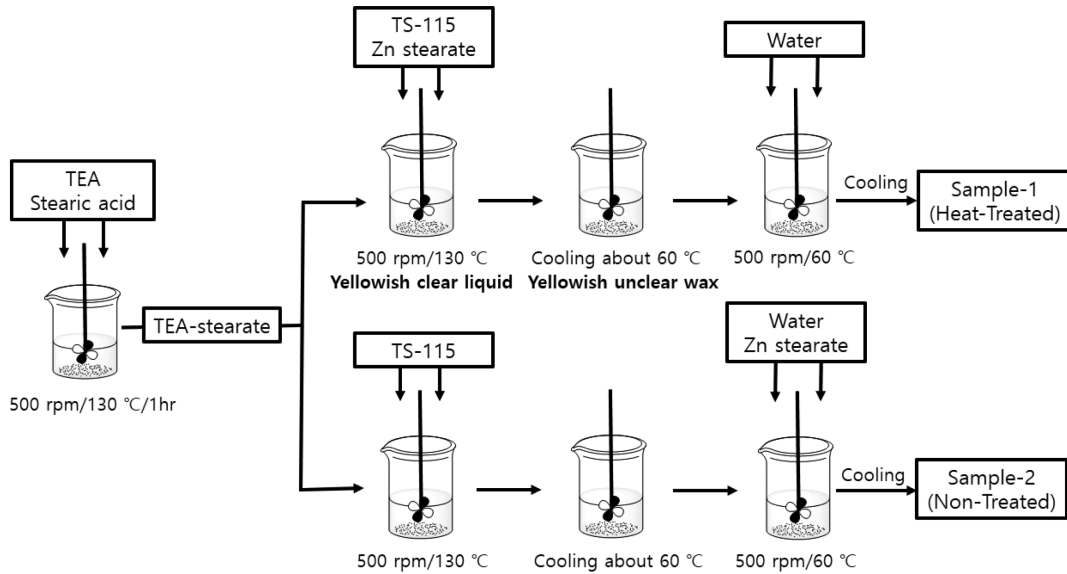


Figure 1. Schematic diagram for sample preparation.

60°C의 물 600 g을 먼저 첨가하여 교반하면서 Zn-stearate 50 g을 천천히 가하면서 500 rpm의 속도로 약 30분간 추가 교반하여 전체 농도가 약 20%인 열처리 과정을 거치지 않은 방착이형제 에멀전 Sample-2를 제조하였다. 각 샘플의 제조과정에 대한 전체적인 흐름도를 Figure 1에 나타내었다.

3. 특성분석

산업현장 상황을 고려한 방착이형제로서의 제반 특성을 살펴보기 위하여 제조된 Sample-1 및 Sample-2를 농도 2%가 되도록 희석한 다음, 이에 대한 침강안정성, CMB 시트에 대한 도포성 및 박리강도와 열적 특성을 시험하였다.

3.1. 침강안정성

각각의 희석된 샘플을 100 mL 매스실린더에 일정 높이로 채운 후, 실온에서 72시간 동안 방치한 후에 에멀전의 상분리에 의한 Zn-stearate 고형분이 침적되는 정도를 비교 분석하였다. 또한, 상분리가 일어난 샘플들을 천천히 따르면서 침전된 고형분이 얼마나 쉽게 따라지는지의 정도도 살펴보았다.

3.2. 방착이형특성

산업현장에서 사용되는 샘플의 방착이형특성은 현재까지도 정량적으로 시험하는 방법이나 절차가 국내뿐만 아니라 세계적으로도 규격화된 시험방법으로 마련되어 있지 않으므로, 본 연구에서는 접착제 등의 강도시험 분석에 많이 사용되는 ASTM D1876의 시험방법을 준용하여 T-Peel Test 방법을 통하여 정량적으로 시험할 수 있는 절차를 자체적으로 고안하여 분석하였다. T-Peel Test 방법에 사용된 UTM 기기는 QMESYS사의 만능재료시험기 QM100SE이다. 시험편은 주

어진 CMB 고무시트를 (W) 50 mm × (L) 100 mm × (t) 8 mm가 되도록 절단하고, 절단된 고무시트 2개를 100°C 오븐에 30분간 방치하여 처리한 다음에 꺼내어 곧바로 샘플 시험용액에 2초간 침적한 후, 이를 다시 100°C 오븐에서 10분간 건조하였다. 그 다음에 건조된 고무 시트 2개를 서로 맞붙여 압축 프레스에서 맞붙인 시험편의 총 두께가 8 mm되도록 압착하여 30분간 압착 상태를 유지한 다음, 그 후에 압착된 시험편을 꺼내어 (W) 40 mm × (L) 100 mm 되도록 절단하여 최종 시험편으로 사용하였다. 최종시험편은 5개를 준비하고 이를 만능시험기에서 90° T-Peel Test 방법으로 시험하여 박리강도 값의 변화를 확인하였다.

3.3. 열적특성

DSC (Differential Scanning Calorimeter) 실험은 Perkin-Elmer사의 DSC-7을 사용하여 질소분위기에서 10°C/min의 승온 속도로 상온에서 180°C까지 승온시키면서 온도변화에 따른 열량변화 곡선을 얻도록 하였다. 샘플은 100°C의 향온 오븐에서 완전히 건조하여 얻은 에멀전 고형분의 약 10 mg을 취하여 사용하였다.

Results and Discussion

1. 침강안정성

Figure 2에는 각각의 희석된 샘플을 100 mL 매스실린더에 일정 높이로 채운 후, 실온에서 72시간 동안 방치한 후에 상분리에 의한 Zn-stearate 고형분이 침적되는 정도를 나타내 보이는 사진 모습이다. 사진 모습에서 확인할 수 있듯이 두 샘플 모두에서 상층부서 하층부로 갈수록 점차 농도가 더 진해

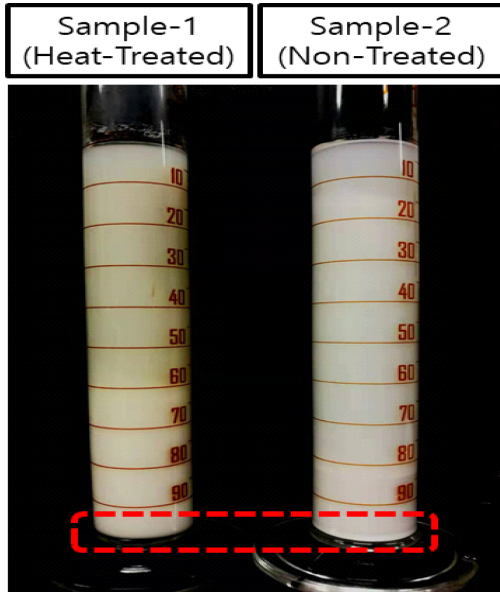


Figure 2. Solid sedimentation of the sample suspensions for 72 hrs at room temperature.

지는 gray-scale 형태의 상분리 현상이 나타나는 것을 알 수 있으며, 특히 Figure 2의 최하층부에 점선으로 강조하여 표시한 부분을 관찰할 때 알 수 있듯이 열처리 과정을 거친 Sample-1의 경우에는 Zn-stearate 고형분이 최하층부에 침적되는 현상이 보이지 않는 반면, Sample-2에서는 뚜렷하게 Zn-stearate 고형분이 침적되는 현상을 확인할 수 있다. 이러한 현상으로 말미암아 침전이 일어난 샘플을 다른 용기에 따르면서 이전 시켰을 때, Sample-1의 경우에는 이전의 균일 에멀전 상의 상태로 곧바로 회복되는 데 반해 Sample-2의 경우에는 침전물이 응집하여 잘 이동하지 않게 되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 장기 사용 시의 저장 안정성에 따른 방착이형제 에멀전의 품질 특성에 매우 중요한 영향을 미치는 인자가 되며, 현장에서는 저장 후의 재사용 시에도 쉽게 원래 상태로 회복될 수 있어야 하므로 현장 작업성에 특히 중요한 조건이 될 수 있다.

2. 방착이형특성

Figure 3에는 열처리된 Sample-1 및 처리하지 않은 Sample-2에 대한 T-Peel 시험 결과를 나타낸 그래프이다. 열처리 공정을 거치지 않은 Sample-2의 경우, 박리강도가 약 0.75 ± 0.05 kgf/mm인 반면, Sample-1은 약 0.35 ± 0.05 kgf/mm로서 박리강도가 현저하게 감소하는 현상을 나타내었다. 이러한 현상은 샘플의 제조과정에서 열처리 공정을 도입함으로써 방착이형특성을 뚜렷하게 개선할 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다.

실제 국내의 고무 관련 공장의 작업 현장에서는 본 실험에

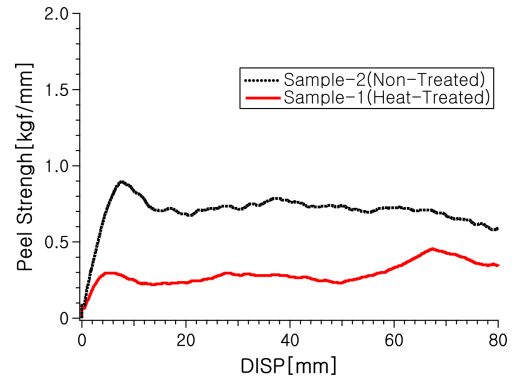


Figure 3. T-Peel test results for the Heat-Treated Sample-1 and Non-Treated Sample-2.

서와 같은 시험편을 사용하여 같은 절차에 따라 박리강도를 측정할 경우, 박리강도 값이 약 1.0 kgf/mm를 넘으면 방착이형특성이 부족한 상황으로 판단하게 된다. 따라서 이러한 판단기준을 적용하면 본 실험의 결과는 방착이형제 샘플 제조에 있어서 열처리의 유무는 방착이형특성에 결정적인 영향을 미칠 수 있는 것으로 생각된다.

3. 열적특성

열처리 공정에 따른 2종의 샘플에 대한 DSC 실험으로 얻어진 thermogram을 Figure 4에 나타내었다. 일반적으로 TEA-stearate는 43°C 부근에서 용융되며 상온에서는 왁스상의 고체로 존재하며 알코올에는 잘 녹으나 물에서는 층상구조의 균일한 분산상을 나타낸다[11]. 또한 Zn-stearate는 제조방법에 따라 약간씩 다르지만 $120\sim 130^\circ\text{C}$ 의 온도 구간에서 용융피크를 나타낸다.^{15,16} Figure 4에서의 그림에서도 보아 알 수 있듯이 두 개 샘플에서 모두 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 의 영역에서 TEA-stearate 피크와 120°C 부근의 Zn-stearate 피크가 다 같이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 각각의 샘플에 대하여 TEA-stearate 및 Zn-stearate의 용융 개시온도(T_{initial}), 용융 피크온도(T_{peak}) 및 최종

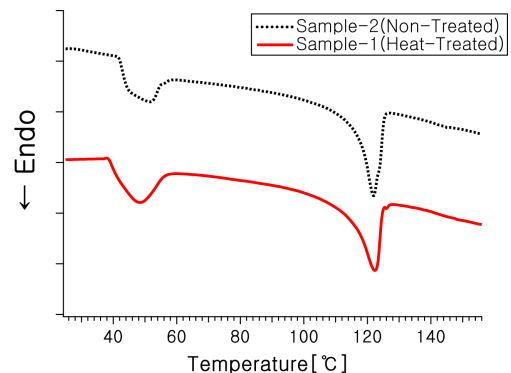


Figure 4. DSC thermograms of Heat-Treated Sample-1 and Non-Treated Sample-2.

Table 3. DSC Results of Heat-Treated Sample-1 and Non-Treated Sample-2 for TEA-stearate

	T _{initial} [°C]	T _{peak} [°C]	T _{end} [°C]	ΔH [J/g]
Heat-treated	38.0	48.0	56.6	48.1
Non-treated	41.0	50.2	55.8	41.8

Table 4. DSC Results of Heat-Treated Sample-1 and Non-Treated Sample-2 for Zn-stearate

	T _{initial} [°C]	T _{peak} [°C]	T _{end} [°C]	ΔH [J/g]
Heat-treated	90	122.3	124.8	68.6
Non-treated	89	121.9	125.3	72.6

용융온도(T_{end}) 및 용융 엔탈피를 계산하여 Table 3과 4에 정리하여 나타내었다.

Figure 4와 Table 3 및 4에서 살펴볼 때, TEA-stearate의 경우에는 열처리를 하는 경우에는 하지 않는 경우보다, peak의 모양이 상대적으로 좀 더 sharp해지고 빨리 용융되기 시작하는 반면에 용융 엔탈피는 더 커진다. 그러나 Zn-stearate의 경우에는 피크의 형태는 큰 차이를 보이지 않으나 용융 엔탈피 값은 상대적으로 더 작아지는 것을 알 수 있다. 이러한 사실로부터, 열처리를 하는 경우에는 용융되었던 Zn-stearate 분자들이 용융온도 이하에서 다시 층상의 결정구조로 재결정화 하는 과정에서 TEA-stearate나 Span-80과 Tween-80의 혼합물인 TS-115의 분자들과 간섭함으로 인하여 그 결정상의 크기나 구조에 있어서 심각한 변화가 일어났음을 유추할 수 있다. 즉, Zn-stearate 및 TEA-stearate나 TS-115 분자들은 모두 탄소수 18개의 스테아린산의 장쇄 알킬 그룹을 가지고 있으므로, 재결정화 과정에서 서로 간에 심각한 상호 간섭 작용이 일어나는 것으로 판단할 수 있다. 본 연구에서는 열처리로 인한 입자 크기의 실제 변화나 결정구조의 변화를 더 이상 확인하지는 않았지만, 침강안정성 실험 결과와 박리강도 실험의 결과를 함께 생각해 볼 때, 이러한 상호 간섭의 결과와 냉각 도중의 교반 효과로 인하여 Zn-stearate는 기존의 분말 크기보다도 훨씬 더 작은 크기로 미세분말화가 진행되거나 상대적으로 compact하지 못한 결정구조로 재결정화 되는 것으로 판단할 수 있다. 실제 응용의 측면에서 볼 때, 이러한 사실은 일반적인 Zn-stearate 분말을 그대로 유화하여 사용하는 것 보다는 같은 양을 사용하더라도 열처리를 함으로서 훨씬 더 개선된 방착효과를 나타낼 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다.

Conclusion

TEA-stearate를 주된 계면활성제로 사용하여 공업적으로 사용되는 Zn-stearate 분말의 안정된 수분산 에멀전의 제조방법에 관한 연구를 진행하였다. 샘플의 제조 과정에 열처리 과정

을 도입하고, 만들어진 샘플에 대하여 침강안정성 및 방착이형특성을 살펴보았다. 또한 DSC를 이용하여 열처리 공정에 따른 열적특성의 변화로부터 방착이형특성의 변화와의 상관성에 대하여 고찰하였다. 본 연구를 통하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

1) DSC 실험 결과로부터, 열처리를 거친 샘플의 TEA-stearate의 용융 피크는 좀 더 sharp해지는 모습을 나타내는 데 반해, Zn-stearate의 용융 피크는 큰 변화를 보이지 않는 대신에 용융엔탈피는 72.6 J/g에서 68.6 J/g으로 감소하였다.

2) DSC 실험 결과로부터, 열처리에 의한 Zn-stearate의 재결정화 과정에서 Zn-stearate의 장쇄 알킬기와 계면활성제의 장쇄 알킬기들 사이의 상호 간섭작용에 의하여 용융되었던 Zn-stearate는 기존의 입도보다 더욱 미세하게 분말화되거나 compact 하지 못한 결정구조로 재결정화 하는 것으로 생각되었다.

3) 열처리를 거친 샘플은 Zn-stearate의 미세분말화로 인하여 샘플 에멀전의 침강안정성이 현저하게 개선되었으며, 이로부터 저장 안정성 역시 향상됨을 알 수 있었다.

4) 열처리를 거친 샘플은 Zn-stearate의 미세분말화로 인하여 방착이형특성 역시 향상되어 박리강도 값이 상대적으로 2 배 이상 현저하게 개선되었다.

References

1. A. Ciesielski, "An Introduction to Rubber Technology", 1st Ed. p. 181, Rapra Technology Ltd., U.K., 1999.
2. OKF. Bussemaker, "Tack in Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 1178 (1964).
3. H. Kennedy, "Simple solutions to common anti-tack problems", *Rubber World*, **258**, 30 (2018).
4. W. Kriangkrai, S. Puttipipatkachorn, P. Sriamornsak, T. Pongjanyakul, and S. Sungthongjeen, "Magnesium stearate as anti-tacking agent in acrylic polymer films intended for gas-entrapped floating delivery system", *Adv. Mat. Res.*, **506**, 497 (2012).
5. M. F. Cervera, J. Heinämäki, E. Räsänen, O. Antikainen, O. M. Nieto, A. I. Colarte, and J. Yliruusi, "Determination of tackiness of chitosan film-coated pellets exploiting minimum fluidization velocity", *Int. J. Pharm.*, **281**, 119 (2004).
6. S. Nimkulrat, K. Suchiva, P. Phinyocheep, and S. Puttipipatkachorn, "Influence of selected surfactants on the tackiness of acrylic polymer films", *Int. J. Pharm.*, **287**, 27 (2004).
7. F. M. Helaly, S. H. El Sabbagh, O. S. El Kinawy, and S. M. El Sawy, "Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers", *Materials and Design*, **32**, 2835 (2011).
8. W. O. Lackey, C. J. Marshall, J. E. Sikes, and G. M. Freeman, "Surfactant treated clays useful as anti-tack agents for

- uncured rubber compounds”, *US Patent* 5178676 (1993).
9. T. Wårnheim and A. Jönsson, “Surfactant aggregation in systems containing alkanolamines and fatty acids”, *J. Colloid Interface Sci.*, **138**, 314 (1990).
 10. T. Geng, Q. Li, and Y. Li, “Study of synthesis and properties of stearic acid triethanolamine quaternary”, *Wool Textile Journal*, **9**, 24 (2004).
 11. S. Zhu, M. Heppenstall-Butler, M. Butler, P. Pudney, D. Ferdinando, and K. Mutch, “Acid soap and phase behavior of stearic acid and triethanolamine stearate”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11753 (2005).
 12. A. L. Wilson, “Triethanolamine Emulsions”, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 143 (1930).
 13. J. Lee, P. Qin, K. Ha, and W. Ahn, “Anti-Tacking Properties of Zinc Stearate Emulsion for CMB Rubber Sheet Prepared by Heat Treatment Process”, *World J. Text. Eng. Technol.*, **5**, 84 (2019).
 14. R. G. Harry and M. M. Rieger, “Harry's Cosmeticology”, p. 745, Chemical Publishing, N.Y., 2000.
 15. S. Barman and S. Vasudevan, “Contrasting Melting Behavior of Zinc Stearate and Zinc Oleate”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 651 (2006).
 16. T. Shioka, K. Maeda, I. Watanabe, S. Kawauchi, and M. Harada, “Infrared and XAFS study on structure and transition behavior of zinc stearate”, *Spectrochim. Acta A*, **56**, 1731 (2000).