

界面活性 아미노싸이클리톨誘導體의 界面化學的 性質

孫 周 煥 · 李 昌 燮

仁荷大學校 工科大學 化學工學科

Surface Chemical Properties of Surface Active Aminocyclitol Derivatives

Sohn, Joo Hwan · Lee, Chang Sup

Dept. of Chemical Engineering, Inha University, In Cheon 160, Korea

(Received March 26, 1987)

ABSTRACT

Surface chemical properties including surface tension, Ross-Miles foaming power, foam stabilities, emulsifying properties, emulsion stabilities, effectiveness of dispersion, dispersion stabilities of the quaternary ammonium salt type deoxyaminoinositol derivatives such as sixteen kinds of dimethylalkyl- deoxy-*scyllo*-inosityl- dimethylalkyl-2-deoxy-2-*myo*-inosityl-, dimethylalkyl-2-deoxy-2-*epi*-inosityl- and dimethylalkyl-4-deoxy-4-*myo*-inosityl ammonium chlorides are tested. And critical micelle concentration of these compounds are estimated from the curves of surface tension and concentration.

The experimental results show that the members of this class of compounds have necessary surface active properties to make them effective surfactants.

I. 緒 論

溶液 내에서 용질이 기-액, 액-액 또는 액-고체간 界面에 吸着되어 界面의 性質을 變化시키는 것을 界面活性이라 한다. 이와같은 性質을 가진 物質을 界面活性物質이라 하며 水溶液 내에서 顯著하게 界面活性을 나타내는 工業의 製品을 一般적으로 界面活性劑라 指稱한다. 界面活性劑의 分子構造는 比較的 큰 疎水性 原子團과 比較的 強力한 親水性 原子團으로 이루어진 이른바 amphiphatic structure 라는 特徵이 있다. 이와같은 分子構造를 가진 物質은 이것이 비록 二重親媒性이라 할지라도 分子狀 分散狀態의 濃도가 높고 普通의 使用濃度에서 大部分 分子의 會合體라고 생각되는 micelle이 形成되어 溶存하며 이것의 溶液과 接하는 相과의 界面에서 選擇的 配向에 의한 吸着으로 말미암아 界面의 狀態 또는 性質을 크게 變化시킨다. 이와같은 現象이 界面活性劑의

基本的인 性質이다. 따라서 界面活性劑는 表面張力의 低下, 起泡, 消泡, 乳化, 濕潤, 分散 및 凝集作用 등 界面에서의 여러가지 作用과 可溶化, 洗滌, 그리고 interphase reaction에서의 觸媒作用 등의 多彩로운 實用的 興味있는 性狀은 모두 이 基本的 性質과 直接 또는 間接적으로 關聯된다. 오늘날 界面活性劑 工業의 發達로 많은 種類의 界面活性劑가 合成되었고 그 分子構造도 複雜化되고 있으나 疎水性和 親水性의 均衡있는 組合에 의하여 이루어져야 한다는 基本形式에는 變함이 없고 이 兩成分을 適切하게 選擇하여 組合함으로써 界面活性劑의 여러가지 性質을 期待할 수 있을 것이라 생각된다.

本 研究에서는 前報¹⁾에서 合成한 몇가지 inosamine類의 제 4차 ammonium鹽型 化合物에 該當한 것들의 界面活性을 調査하여 檢討하고자 이들의 表面張力, 起泡力, 泡沫의 安定度, 에멀전의 安定度, 吸着力 및 分散安定性등을 測定하여 檢討하였다.

II. 材料 및 方法

1. 試藥 및 機器

本 研究에서 界面活性을 調査할 研究材料는 前報¹⁾에서 合成한 dimethylalkyl-deoxy-inosityl ammonium chloride (DAIAC)類이다. 즉 dimethylalkyl-deoxy-scyllo-inosityl ammonium chloride類 (DA-sc-IAC), 알킬의 炭素原子數 8, 10, 12, 14에 따라 각각 DOC-sc-IAC, DDE-sc-IAC, DDO-sc-IAC, DTE-sc-IAC, dimethylalkyl-deoxy-2-myosityl ammonium chloride類 (DA-2my-IAC), 알킬의 炭素原子數 8, 10, 12, 14에 따라 각각 DOC-2my-IAC, DDE-2my-IAC, DDO-2my-IAC, DTE-2my-IAC, dimethylalkyl-2-deoxy-2-epi-inosityl ammonium chloride類 (DA-2ep-IAC), 알킬의 炭素原子數 8, 10, 12, 14에 따라 각각 DOC-2ep-IAC, DDE-2ep-IAC, DDO-2ep-IAC, DTE-2ep-IAC, dimethylalkyl-4-deoxy-4-myosityl ammonium chloride類 (DA-4my-IAC), 알킬의 炭素原子數 8, 10, 12, 14에 따라 각각 DOC-4my-IAC, DDE-4my-IAC, DDO-4my-IAC, DTE-4my-IAC 등 16種이다. 그 밖의 使用한 試藥들은 Tokyo Kasei製 特級 또는 一級試藥이며 이들의 녹는點 또는 끓는點들은 文獻과 一致한다. 表面張力은 Fisher surface tensiometer (Model 20), 起泡力은 ASTM D 1173-53에 規定된 裝置²⁾로 測定하였고 比色定量은 Baush-Lomb spectronic 20으로 行하였다.

2. 表面張力の 測定

DAIAC類 10^{-3} ~ 1.0 mole/l 濃度範圍의 水溶液에 대하여 ring method로 25°C 에서 각각 測定하였다. 여기서 測定한 값은 다음式에 의하여 補正하였다.

$$S = P \times F$$

여기서 S는 表面張力の 참값, P는 겉보기값, F는 다음 關係式으로 구한 補正因子이다.

$$F = 0.7250 + \frac{0.01452p}{\sqrt{C^2(D-d)}} + 0.04534 - \frac{0.679r}{R}$$

여기서 R은 Pt-Ir 코일의 半徑, r는 코리 wire의 半徑, p는 表面張力の 겉보기 값, D는 水相의 密度, d는 油相의 密度, C는 코리의 길이이다.

3. 起泡力 및 泡沫의 安定度の 測定

ASTM D 1173-53에 規定된 裝置에 의하여 Ross-Miles의 方法³⁾에 따라 DAIAC類 0.01 mole/l~ 2.0 mole/l 濃度 水溶液에 대하여 25°C 에서 각각 3회 반복測定하여 平均값을 起泡力으로 表示하였고 氣泡의 높이 가 $1/2$ 로 되는 時間을 測定하여 泡沫의 安定度로 表示하였다.

4. 에멀전의 安定度 測定

Rosano의 方法⁴⁾에 따라 DAIAC類 0.1 mole/l 濃度 水溶液 60 ml를 連續相으로 하고 cyclohexane 60 ml를 分散相으로 하여 15分間 激烈하게 攪拌하여 乳化相의 부피(phase volume)를 測定하고 25°C 에서 48時間 靜置한 다음 乳化相의 부피를 測定하여 에멀전의 安定度로 表示하였다.

5. 吸着性的 測定

DAIAC類 10^{-3} ~ 1.0 mole/l 水溶液의 carbon black(Sigma製, 250 ~ 350 mesh)에 대한 吸着性을 Arai의 方法⁵⁾에 따라 處理하여 Metcalfe의 方法⁶⁾에 의하여 λ_{\max} 425nm 에서 分光光度法으로 DAIAC類를 각각 定量하고 다음式으로 부터 carbon black에 吸着된 量을 구하였다.

$$X = \frac{\Delta C \cdot V}{M} \times 10^{-3}$$

여기서 X는 carbon black 1g 에 吸着된 DAIAC類의 mole數, ΔC 는 吸着되기 前後에 있어서의 DAIAC類의 濃度變化(mole/l), V는 吸着되기 前의 DAIAC類 水溶液의 부피(ml), M는 DAIAC類 水溶液에 넣은 carbon black의 量(g)이다.

6. 分散安定度の 測定

Moriyama의 方法⁷⁾에 의하여 DAIAC類 10^{-3} ~ 1.0 mole/l 濃度範圍의 水溶液의 酸化鐵 粉末(Sigma製)에 대한 分散性을 測定하고 測定試料 水溶液層과 서스펜션液層間에 境界가 생기기 시작하여 元來 높이의 $1/2$ 에 到達되었을 時의 時間 $T_{1/2}$ 을 測定하여 分散安定度로 表示하였다.

III. 結果 및 考察

1. 表面張力

DAIAC類의 여러濃度 水溶液에 대한 表面張力을 測定하여 각 濃度の 對數값에 해당하는 表面張力을 圖示하면 Fig. 1~4와 같다.

全般的으로 表面張力の 低下能이 良好하며 10^{-2}

~1.0 mole/l 濃度 範圍에서 34~47 dynes/cm 까지 表面張力を 低下시킨다. 그리고 疎水性基의 炭素原子數 增加에 따라 表面張力を 減少하는 傾向이크며 疎水性基의 炭素原子數가 同一한 경우에는 *ep*-IA2誘導體, *my*-IA2誘導體, *my*-IA4誘導體 그리고 *sc*-IA誘導體의 順으로 表面張力の 低下能이 크게 觀察되었다. 이와 같은 現象과 inosamine類의 立體的 環境과의 關聯性에 대하여는 더욱 檢討되어야 할것이나 立體環境에 따른 分子의 부피가 크게 關聯될것이라 생각된다. Fig.1~4로 부터 이들의 臨界미셀濃度와 臨界미셀濃度에서의 表面張力 γ_{CMC} 를 구하여 Table 1에 表示하였다.

Table 1에서 보면 疎水性 炭素數가 많을수록 CMC는 低濃度側으로 移行하고 各 化合物의 CMC의 減少 傾向은 表面張力の 低下能과 一致한다.

2. 起泡力 및 泡沫의 安定度

DAIAC類 10^{-2} ~2.0 mole/l 濃度範圍의 水溶液에 대하여 測定한 結果는 각각 Fig. 5~8과 같다. 이 結果로부터 *my*-IA2誘導體類 및 *my*-IA4誘導體類는 *sc*-IA誘導體類 및 *ep*-IA2誘導體類와 比較하면 全般的으로 起泡力이 比較的 良好하다는 것을 알수있다. 全般的으로 表面張力の 低下能力이 클수록 起泡力도 좋아지는 傾向을 보이나 炭素原子數 12인 경우 특히 起泡力이 優秀하다는 事實을 알수 있다. 그리고 이들 各 誘導體類 0.1 mole/l 濃度에서의 泡沫의 安定度를 나타낸 Fig. 9에서 보면 *sc*-IA誘導體類가 가장 安定한 氣泡를 形成한다는 事實을 알수 있다. 本 實驗範圍內에서 DAIAC類의 起泡力은 大體的으로 濃度가 클수록 커지는 傾向으로 觀察되었다.

Table 1. Critical micelle concentration and surface tension of DAIAC.

Compods.	CMC (m)	γ_{CMC} (dyne/cm)	Compods	CMC (m)	γ_{CMC} (dyne/cm)
DOC- <i>sc</i> -IAC	0.85	42.7	DOC-2 <i>ep</i> -IAC	0.97	42.9
DDE- <i>sc</i> -IAC	0.27	41.7	DDE-2 <i>ep</i> -IAC	0.30	42.0
DDO- <i>sc</i> -IAC	0.08	39.5	DDO-2 <i>ep</i> -IAC	0.091	41.5
DTE- <i>sc</i> -IAC	0.025	37.7	DTE-2 <i>ep</i> -IAC	0.028	38.6
DOC-2 <i>my</i> -IAC	0.75	42.1	DOC-4 <i>my</i> -IAC	0.73	41.5
DDE-2 <i>my</i> -IAC	0.24	40.3	DDE-4 <i>my</i> -IAC	0.21	38.5
DDO-2 <i>my</i> -IAC	0.072	37.9	DDO-4 <i>my</i> -IAC	0.06	36.7
DTE-2 <i>my</i> -IAC	0.022	35.7	DTE-4 <i>my</i> -IAC	0.017	34.2

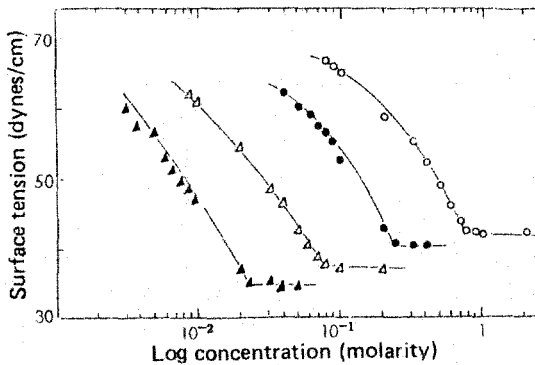


Fig. 1. Surface tension versus log concentration curves of DA-*sc*-IAC

○ : DOC-*sc*-IAC, ● : DDE-*sc*-IAC,
 △ : DDO-*sc*-IAC, ▲ : DTE-*sc*-IAC.

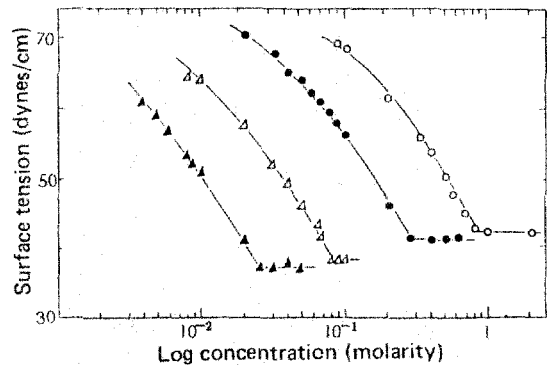


Fig. 2. Surface tension versus log concentration curves of DA-2*my*-IAC

○ : DOC-2*my*-IAC, ● : DDE-2*my*-IAC,
 △ : DDO-2*my*-IAC, ▲ : DTE-2*my*-IAC.

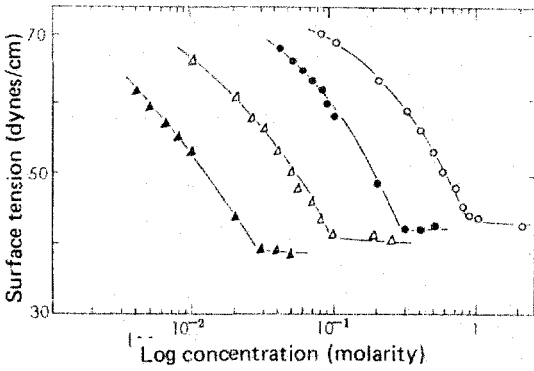


Fig. 3. Surface tension versus log concentration curves of DA-2ep-IAC

○ : DOC-2ep-IAC, ● : DDE-2ep-IAC,
 △ : DDO-2ep-IAC, ▲ : DTE-2ep-IAC.

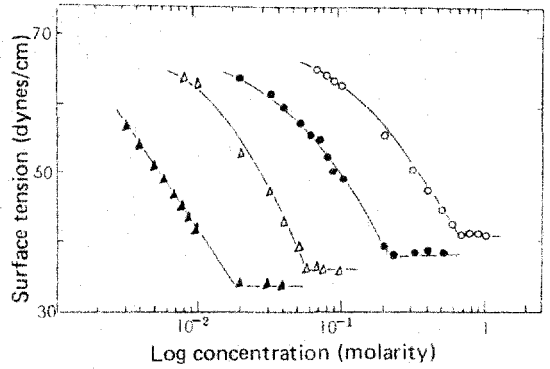


Fig. 4. Surface tension versus log concentration curves of DA-4my-IAC

○ : DOC-4my-IAC, ● : DDE-4my-IAC,
 △ : DDO-4my-IAC, ▲ : DTE-4my-IAC.

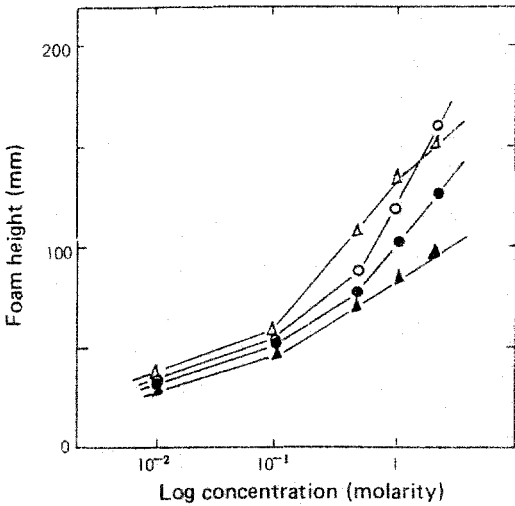


Fig. 5. Ross-Miles foam height versus log concentration curves of DA-sc-IAC

○ : DOC-sc-IAC, ● : DDE-sc-IAC,
 △ : DDO-sc-IAC, ▲ : DTE-sc-IAC.

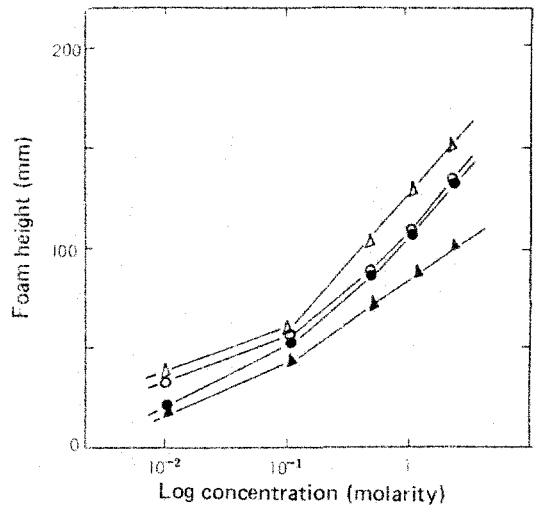


Fig. 6. Ross-Miles foam height versus log concentration curves of DA-2my-IAC

○ : DOC-2my-IAC, ● : DDE-2my-IAC,
 △ : DDO-2my-IAC, ▲ : DTE-2my-IAC.

3. 에멀전의 안정도

分散相을 그것과 혼합되지 않는 연속相內에 微細한 粒狀으로 分散시키는 것이 乳化現象이고 여기서 生成된 分散系가 에멀전(emulsion)이다. DA-IAC 類 0.1 mole/l 濃度水溶液을 連續相으로 하고 cyclohexane을 分散相으로 하여 에멀전 形成과 相對的인 安定度를 測定한 結果는 Fig. 10 및 11과 같다. 이 結

果로 보아 ep-IA2 誘導體類, sc-IA 誘導體類, my-IA2 誘導體類 그리고 my-IA4 誘導體類의 順으로 乳化力이 增大되고 또 疎水性基의 炭素原子數가 커질수록 乳化力은 增大되는 傾向이다. 그리고 에멀전의 安定度도 全般的으로 이와 同一한 傾向을 나타내는 것을 알 수 있다. 一般的으로 界面活性劑 分子內의 疎水性基는 一定한 範圍內에서 질수록 表面張力의 低下能이 크기때문에 에멀전 形成이 容易할 것이다. 그

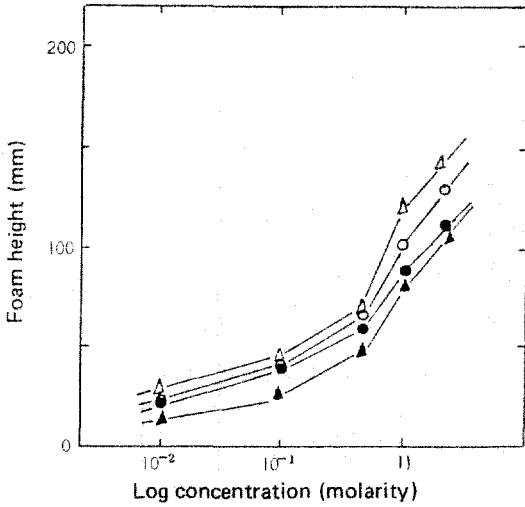


Fig. 7. Ross-Miles foam height versus log concentration curves of DA-2ep-IAC

○ : DOC-2ep-IAC, ● : DDE-2ep-IAC,
 △ : DDO-2ep-IAC, ▲ : DTE-2ep-IAC.

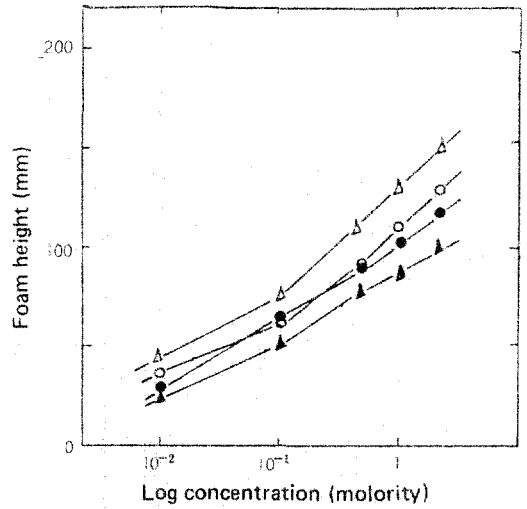


Fig. 8. Ross-Miles foam height versus log concentration curves of DA-4my-IAC

○ : DOC-4my-IAC, ● : DDE-4my-IAC,
 △ : DDO-4my-IAC, ▲ : DTE-4my-IAC.

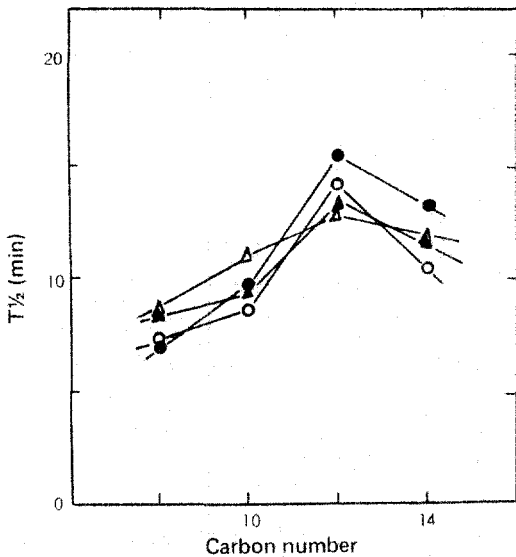


Fig. 9. Foam stabilitive of DA-IAC as a function of carbon atom numbers

○ : ep-IA2 derivatives, ● : sc-IA derivatives,
 △ : my-IA2 derivatives, ▲ : my-IA4 derivatives.

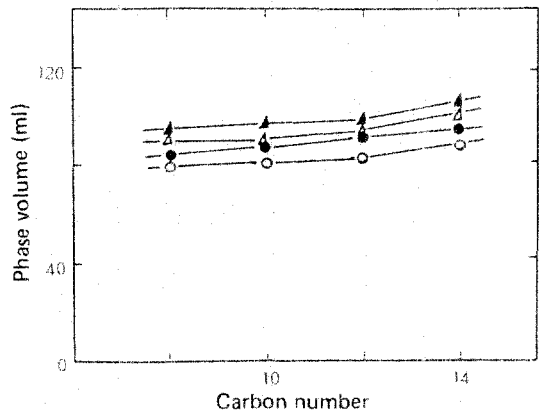


Fig. 10. Phase volume variation with alkyl chain length of DA-IAC

○ : ep-IA2 derivatives, ● : sc-IA derivatives,
 △ : my-IA2 derivatives, ▲ : my-IA4 derivatives.

러나 이러한 一般性은 界面活性劑 全般에 걸쳐 符合되지 못하고 에멀전形成과 安定性에 관하여는 콜로이드系의 複雜한 物性때문에 모든 경우에 符合되는

定說이 없다. 에멀전形成은 表面張力의 低下能이 클수록 有利하나 安定性은 界面膜의 膜着層이 가까이 接近하여 많이 重疊될수록 安定度가 增大할 것이라

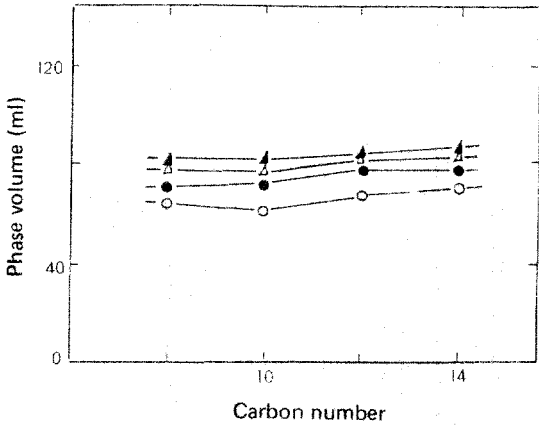


Fig. 11. Emulsion stability for phase volume variation with alkyl chain length of DAIAC after 48 hours.

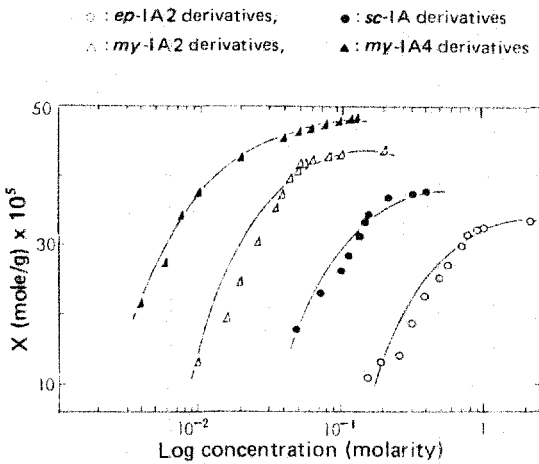


Fig. 12. Relation between the amount of adsorption on carbon black (x) and equilibrium concentration of *my*-IA4 derivatives

○ : DOC-4*my*-IAC, ● : DDE-4*my*-IAC,
 △ : DDO-4*my*-IAC, ▲ : DTE-4*my*-IAC.

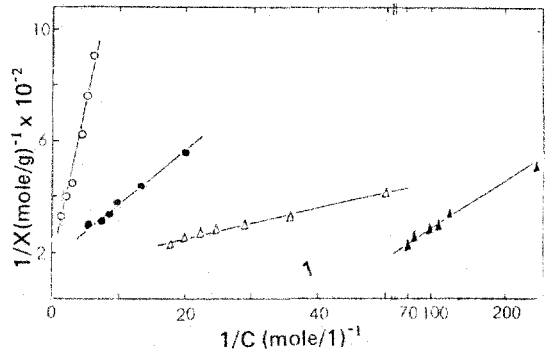


Fig. 13. Relation between $1/X$ and $1/C$.

○ : DOC-2*my*-IAC, ● : DDE-2*my*-IAC,
 △ : DDO-2*my*-IAC, ▲ : DTE-2*my*-IAC

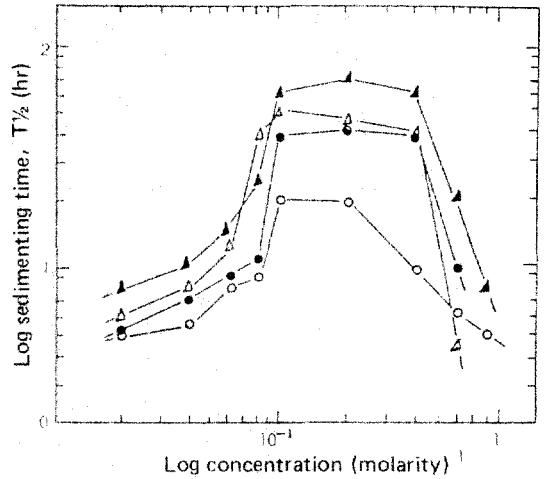


Fig. 14. log sedimenting time versus log concentration of *sc*-IA derivatives

○ : DOC-2*sc*-IAC, ● : DDE-2*sc*-IAC,
 △ : DDO-2*sc*-IAC, ▲ : DTE-2*sc*-IAC,

는 생각도 있다³⁾. 그러나 여기에는 더욱 복잡한要因이 있을 수 있어 現在 많은 研究가 계속되고 있다.

4. 吸着性

DAIAC 類의 carbonblack 粉末에 대한 吸着量을 測定한 結果는 Fig. 12 와 같다. 그리고 Langmuir 吸着式에 따라 吸着量의 逆數($1/X$)와 濃度의 逆數($1/C$)를 圖表化하면 Fig. 13과 같다. Fig. 12로부터 疎水性基의 炭素原子數 및 濃度의 增加에 따라 吸着

量이 커지고 一定濃度 附近에서 吸着의 限界값을 보인다는 것을 알 수 있다. 吸着의 限界값은 Table 1 에서 볼 수 있는 이 化合物들의 臨界미셀濃度の 傾向과 거의 같다. 이와같은 現象은 sodium alkyl sulfate 및 다른 제 4 차 암모늄鹽化合物에서도 觀察할 수 있다³⁾. 또한 Fig. 12의 結果를 Langmuir 吸着式에 適用시켜 얻은 $1/X$ 과 $1/C$ 를 圖表化한 Fig. 13을 보면 이들은 거의 直線關係에 있다는 것을 알 수 있다. Alumina와 같은 極性 固體物質의 吸着은

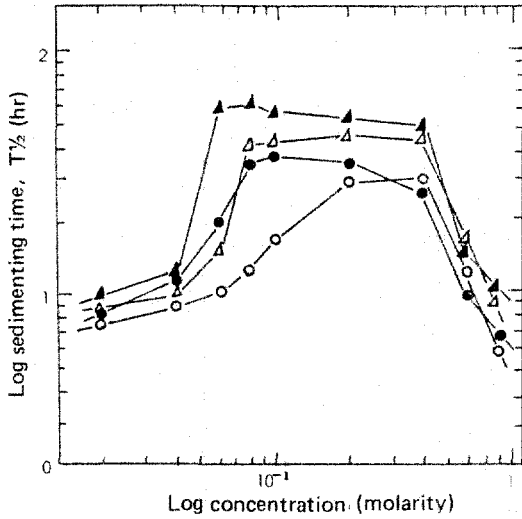


Fig. 15. log sedimenting time versus log concentration of my-IA2 derivatives

○ : DOC-2my-IAC, ● : DDE-2my-IAC,
 △ : DDO-2my-IAC, ▲ : DTE-2my-IAC.

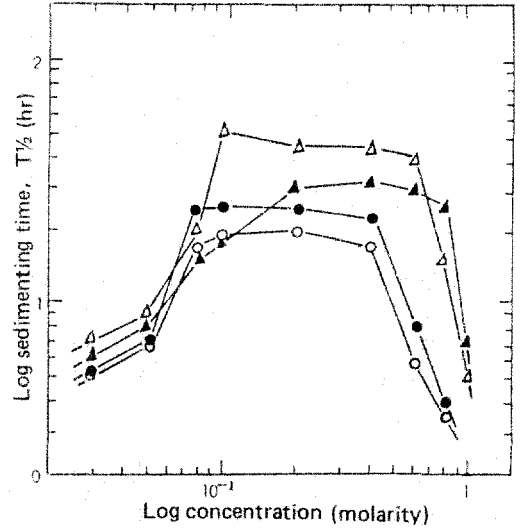


Fig. 16. log sedimenting time versus log concentration of ep-IA2 derivatives

○ : DOC-2ep-IAC, ● : DDE-2ep-IAC,
 △ : DDO-2ep-IAC, ▲ : DTE-2ep-IAC.

Fig. 12에 나타나 있는바와 같은 吸着曲線과는 달리 "S"字型的 吸着曲線을 나타낸다¹⁰⁾. 이와같은 吸着曲線이 나타나는 것은 液-固界面에서 二重膜을 形成하는 경우이며 Langmuir의 吸着式을 適用시킬 수 없다. 따라서 DAIAC類의 carbon black 粉末에 대한 吸着은 典型的인 非極性 固體表面에 대한 吸着曲線을 나타내고 單一膜을 形成하여 吸着 推進力은 分子內的 疎水性 成分이라고 생각할 수 있다.

5. 分散安定性

酸化鐵 粉末을 利用하여 DAIAC類 各 濃度水溶液의 서스펜션을 만들어 濃度の 對數값과 서스펜션의 부피가 1/2이 되는 sedimenting time $T_{1/2}$ 의 對數값을 圖表化하면 Fig. 14~17과 같다. 그림에서 이 曲線은 두개의 變曲點을 나타내고 있다. 低濃度附近에서의 變曲點을 C_1 으로 하고 高濃度 附近에서의 變曲點을 C_2 로 하여 이것을 Table 2에 表示하였다.

서스펜션의 安定性은 變曲點 C_1 및 C_2 와 密接한 關係가 있어 $C_1 \sim C_2$ 의 濃度範圍內에서 安定性이 크고 C_1 以下 또는 C_2 以上의 濃度에서는 相對的으로 不安定한 狀態라 말할 수 있다. C_1 以下の 濃度領域에서는 濃度가 增加함에 따라 固體粒子 表面에 대한 吸着量이 커지고 이때 擴散電氣二重層이 形成되므로 分散粒子間的 凝集이 억제되어 分散 安定性이 커진

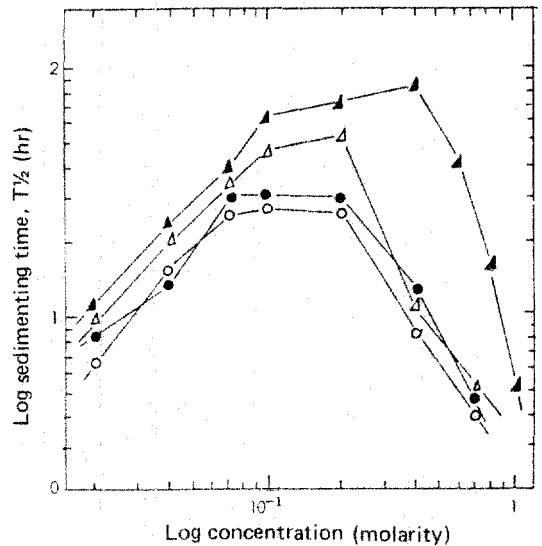


Fig. 17. log sedimenting time versus log concentration of my-IA4 derivatives.

○ : DOC-4my-IAC, ● : DDE-4my-IAC,
 △ : DDO-4my-IAC, ▲ : DTE-4my-IAC.

다고 생각할 수 있다. 그러나 D.L.V.O 理論¹¹⁾에 의하면 擴散電氣二重層의 두께는 水溶液中의 이온의 濃

Table 2. Most stable concentration range obtained from the curves log sedimenting time versus log concentration of DAIAC

Compods.	C ₁ (mole/l)	C ₂ (mole/l)	Compods.	C ₁ (mole/l)	C ₂ (mole/l)
DOC-sc-IAC	0.1	0.2	DOC-2ep-IAC	0.08	0.4
DDE-sc-IAC	0.1	0.4	DDE-2ep-IAC	0.08	0.4
DDO-sc-IAC	0.08	0.4	DDO-2ep-IAC	0.1	0.6
DTE-sc-IAC	0.1	0.4	DTE-2ep-IAC	0.2	0.8
DOC-2my-IAC	0.2	0.4	DOC-4my-IAC	0.07	0.2
DDE-2my-IAC	0.08	0.4	DDE-4my-IAC	0.07	0.2
DDO-2my-IAC	0.08	0.4	DDO-4my-IAC	0.1	0.2
DTE-2my-IAC	0.06	0.4	DTE-4my-IAC	0.1	0.4

도가 커짐에 따라壓縮되므로 C₂ 이상의濃度領域에서는分散粒子間的電氣的反撥이減少하여分散安定性이 떨어지는 것이라 생각할 수 있다.

IV. 結 論

本 研究의 結果를 綜合하여 要約하면 다음과 같다.

1. DAIAC 類의 表面張力과 表面張力~濃度曲線으로부터 구한 臨界미셀濃度는 疎水性基의 炭素原子數增加에 따라 減少하는 傾向이며 疎水性基의 炭素原子數가 同一한 경우에는 *ep*-IA2 誘導體, *my*-IA2 誘導體, *my*-IA4 誘導體, *sc*-IA 誘導體의 順으로 減少한다.

2. DAIAC 類의 起泡力 및 泡沫의 安定度는 *my*-IA2 誘導體類 및 *my*-IA4 誘導體類가 *sc*-IA 誘導體類 및 *ep*-IA2 誘導體類 보다 全般的으로 良好하며 특히 dodecyl 誘導體가 가장 優秀한 結果를 보였다.

3. cyclohexane 과의 液膜形成 및 液膜의 安定性은 *ep*-IA2 誘導體類, *sc*-IA 誘導體類, *my*-IA2 誘導體類, *my*-IA4 誘導體類의 順으로 큰 傾向을 보인다.

4. *my*-IA4 誘導體類 水溶液은 carbon black 粉末에 대하여 疎水性基의 炭素原子數가 클 수록 吸着量이 커진다.

5. DAIAC 類 水溶液에 대한 酸化鐵 粉末의 分散性은 全般的으로 疎水性基의 炭素原子數가 클수록 良好하며 大體的으로 0.1~0.4 mole/l 濃度 範圍에서 分散安定性이 크다.

文 獻

本報는 界面活性劑의 合成 に関する 研究(第 19 報)임. 前報(第 18 報)는 本誌, 4 (1987).

1. 孫周煥, 李昌燮, 本誌, 4 (1987).
2. Annual Book of ASTM Standards, part 30, p. 184, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, U.S.A.(1980).
3. J. Ross and G. D. Miles, *Oil and Soap*, 18, No. 5(1941).
4. H. L. Rosano, D. Jon and J. H. Whittam, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 59, 360(1982).
5. H. Arai and K. Yoshizuki, *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 149 (1971).
6. L. D. Metcalfe, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 61, 363 (1984).
7. N. Moriyama, *J. Colloid Interface Sci.*, 53, 142 (1975).
8. H.L. Rosano, T. Lan, A. Weiss, W. Gerbacia. and J. Wittam, *J. Colloid Interface Sci.*, 72, 233 (1981).
9. G. R. F. Rose, A. S. Weatherburn and C. H. Baily, *Textile Res. J.*, 21, 427(1951).
10. J. J. Kipling. "Adsorption from Solution of Non-Electrolysis," P. 268, Academic Press, New York, U.S.A.(1965).
11. J. Th. G. Overbeek. *Advances in Colloid Sci.*, 3, 97 (1950).