

<總 說>

# 제미니형 계면활성제

이동탁 · 김 혁 · 조훈식\*

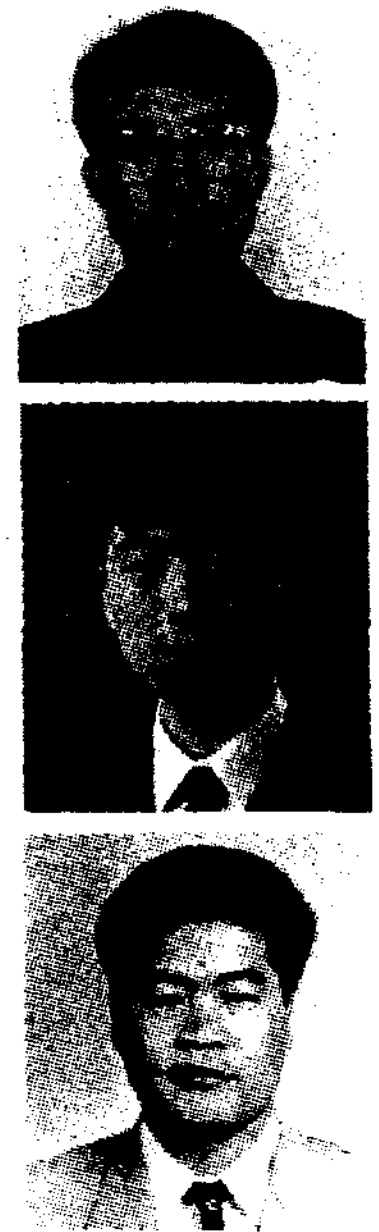
제일제당(주) 생활화학연구소  
\* 한국생활용품시험연구원

## Gemini surfactants

Lee, Dong - Tak · Kim, Hyuk · Cho, Hoon - Sik\*

*Cheil Foods & Chemicals Inc. Household Goods R & D center, Incheon, Korea*  
\* *Korea Inspection & Testing Institute For General Merchandise, Seoul, Korea*

(Received March. 30. 1994)



### I. 서 론

각종 화학제품에 첨가되어 그 특성을 부여하는 계면활성제는 거의 모든 산업에 광범위하게 응용되고 있으나, 오랜동안 별다른 새로운 연구개발이 없었다.

이는 계면활성제에서 알킬기를 증가시키면 미셀화 특성이 증가되지만 물에 대한 용해도는 나빠지므로, 하나의 친수기와 친유기로 구성되어 있는 일반적인 계면활성제의 계면활성 성질을 향상시키기 위하여 그 구조를 변형시키는 것은 극히 제한되었기 때문이다.

그러므로 Fig. 1의 a와 같은 한분자 내에 한개의 친유기와 친수기로 구성된 계면활성제의 개념에서 벗어난 Fig. 1의 b와 같은 구조를 가진 새로운 개념

의 계면활성제가 요구되었다. 이러한 계면활성제는 미셀특성을 증가시키면서 물에 대한 용해도도 증가시킨다.

이러한 새로운 개념의 계면활성제를 gemini surfactant라 부르는데, 이 계면활성제는 종래의 계면활성제가 하나의 친수기와 친유기를 가지고 있는데 비하여 한분자 내에 두개의 친수기와 친유기를 갖는 계면활성제이다.

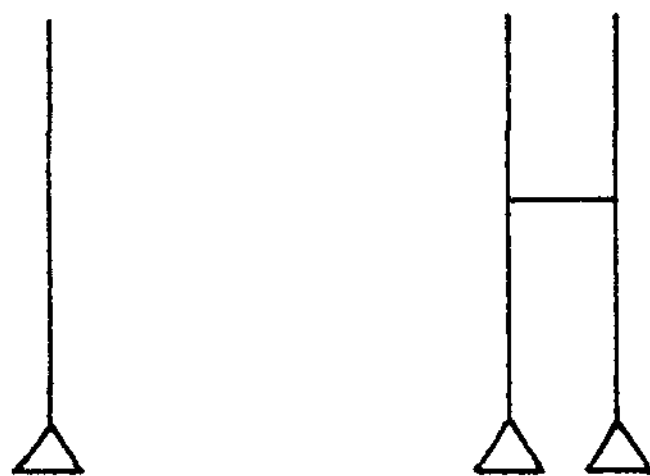
Gemini surfactants에 대한 특성은 Osaka대학의 故 Mitsui Okahara에 의해 처음 소개되었고, 현재 동대학의 Yohji Nakatsuji팀이 연구하고 있다.

Gemini surfactants의 특징적인 성질은 critical micelle concentration(cmc)와  $C_{20}$  값(20dyne/cm까지 표면장력을 감소시키는데 필요한 농도)이 유별나게 낮다는 것이다.

Table 1은 친수기마다 약 열두개의 같은 친유성 탄소들을 갖는 종래의 계면활성제와 gemini surfactants의 특징을 나타내고 있다.

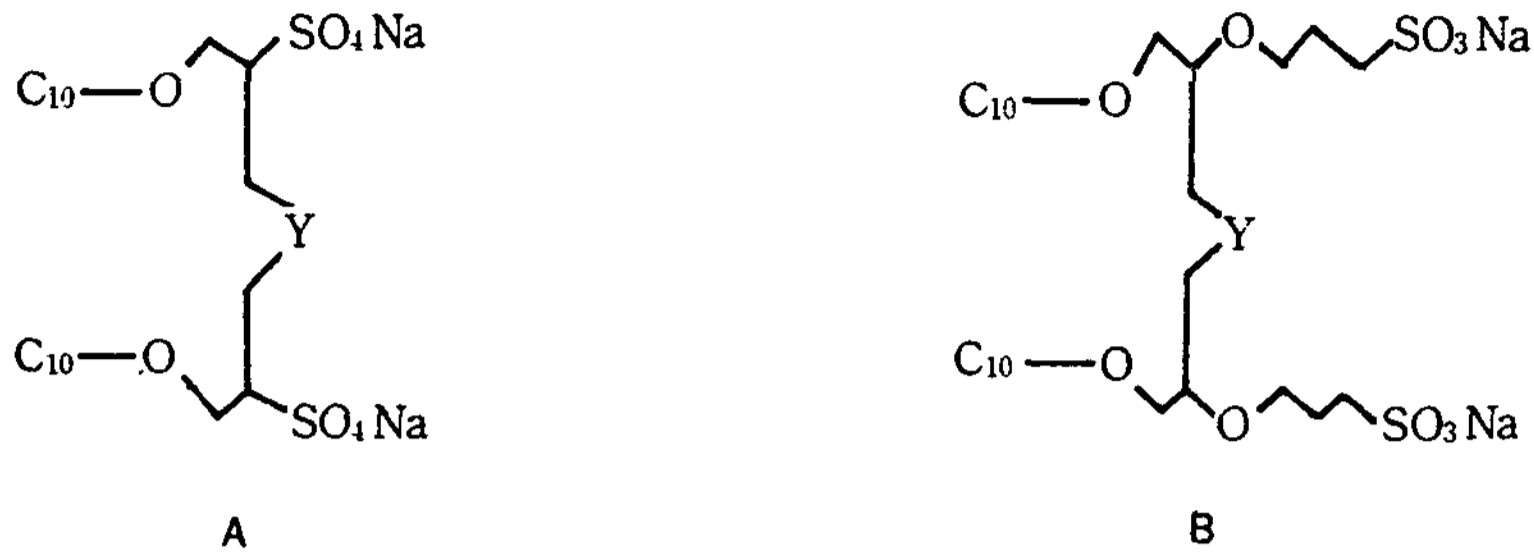
Table 1에서 보는 바와같이 gemini surfactants는 종래의 계면활성제보다  $C_{20}$  값이 약 1,000배 정도 감소되는 것을 보여주며, cmc 값은 100배 정도 낮은 것으로 나타났다.

cmc/ $C_{20}$  비율이 크면 클수록 계면활성제는 미셀을 형성하려는 경향보다는 표면으로 흡착하려는 경향이 더욱 커진다. 또한 cmc/ $C_{20}$  비율은 계면활성제로 물



a. 종래의 계면활성제      b. Gemini surfactant

Fig. 1. 계면활성제의 구조



Type	Y	cmc(mM)	C <sub>20</sub> (mM)	cmc/C <sub>20</sub>	Ref
A	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	0.013	0.0010	13.0	(1)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	-	8.2	3.1	2.6	(2)
B	-O-	0.033	0.008	4.1	(3)
B	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	0.032	0.0065	4.9	(3)
B	-O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -	0.060	0.0010	6.0	(3)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> Na	-	9.8	4.4	2.2	(2)

Table 1. 종래의 계면활성제와 gemini의 특성비교

의 표면장력을 감소시킬 수 있는 정도를 측정할 수 있다.

일반적으로 물에서 종래 이온성 계면활성제의 cmc/C<sub>20</sub> 비율은 3 이하의 값을 갖는다. cmc/C<sub>20</sub> 비율이 커지면, 미셀안에서 두개의 친유기들을 패킹하기가 어렵다고 추측된다. 그러므로 gemini surfactants는 미셀을 형성하기 보다는 수용액 표면에서 흡착하려는 것이 종래의 계면활성제보다 더 우수하다.

이러한 이유로 gemini surfactants는 낮은 Krafft points와 물에서 높은 용해도를 나타내는 특징을 가지고 있다.

다음은 두개의 phosphate기와 두개의 sulfate기를 갖는 Gemini surfactant특성에 대해서 언급하고자 한다.

## II. Phosphate기 또는 Sulfate기를 갖는 Gemini surfactant

### 1. Phosphate기 Gemini surfactant

계면활성이 있는 Alkyl phosphate는 직물의 대전

방지제, 윤활유, 세제, 샴푸, 유화제, 금속이온추출제, 방식제 등 산업용 및 가정용으로 많이 사용되고 있다.<sup>4-7)</sup>

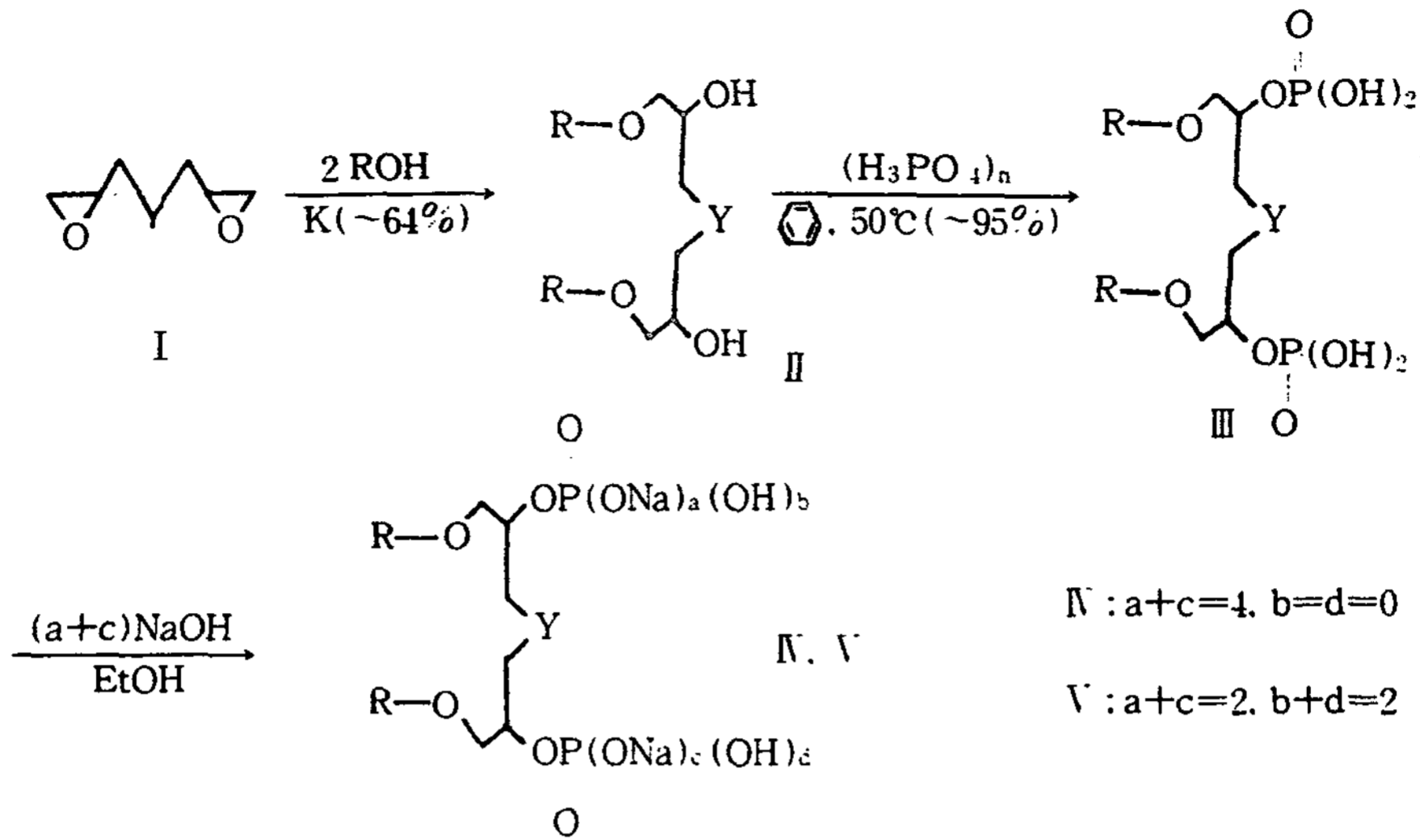
Phospholipid가 이중 세포막의 주성분 중의 하나이기 때문에 양친매성(Amphipathic) Phosphate의 계면활성은 리포솜 또는 기능적인 기포(氣胞)에 대하여 화학자들에게 많은 관심을 불러 일으켰다.<sup>8)</sup>

최근에는 monoalkyl phosphate를 선택적으로 합성하는 몇가지 방법이 알려져 있다.<sup>9-14)</sup>

Monoalkyl phosphate는 우수한 계면활성을 가지고 있으며, di 또는 trialkyl phosphate와 다른 음이온 계면활성제와 비교할 때 피부에 대한 저자극성을 보인 것으로 알려졌다.<sup>10, 11)</sup>

Fig. 2는 Phosphate기를 갖는 새로운 형태의 계면활성제의 합성경로를 나타낸 것이다.

Okahara와 Masuyama는 Fig. 2에서 보여진 두개의 친유기가 있는 새로운 형태의 bis(monoalkylphosphate) 화합물이 인산과 1, ω-bis(alkyloxymethyl)-oligo-(ethyleneglycol)s와 반응시켜 좋은 수율을 얻었다.<sup>15)</sup>



II ~ V	R	-Y-	II ~ V	R	-Y-
a	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-O-	e	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-O-
b	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	f	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-
c	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -	g	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -
d	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -	h	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -

Fig. 2. Phosphate기를 갖는 gemini surfactants.

2. Sulfate기 Gemini surfactant

최근에 천연물로부터 새로운 개념의 양친매성 (Amphipathic) 화합물인 gemini surfactants의 합성에 대해 흥미롭게 연구되어 왔다.

Glycerol은 주된 유화학 생산물 중의 하나이며, 천연물로부터 합성된 화합물이다.

1990년대에 천연 Glycerol의 생산은 석유화학 대신 유화학 제품의 성장으로 점차적으로 증가하는 추세이다.<sup>16)</sup> 산업용 계면활성제 중에서 mono 또는 dialkylglyceride와 레시틴은 glycerol로부터 유도된 대표적인 화합물질이다.

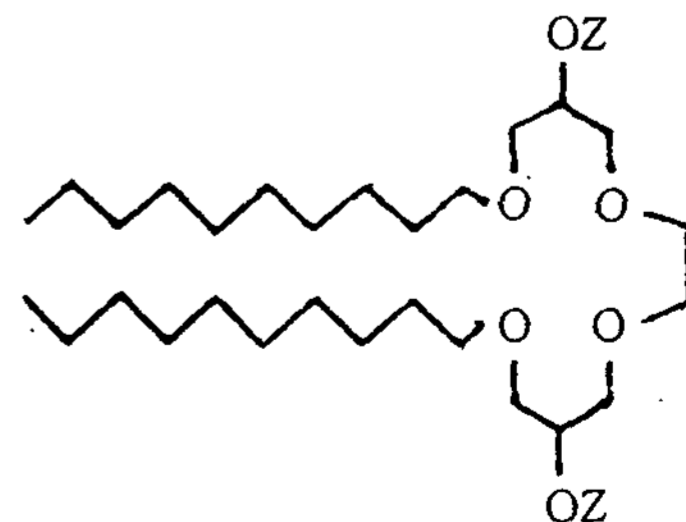
또한, Glycol diglycidyl ether에 대한 합성방법이 개발되어 왔고, 그들로부터 유도된 많은 종류의 기능적 생산물에 대한 특성이 연구되어 왔다.<sup>1, 3, 15, 17)</sup>

Okahara 등은 1-o Alkylglycol diglycidyl ether와 긴 사슬의 fatty 알콜, propane sulton, chloro-

sulfonic acid, bromoacetic acid의 반응으로 얻어진 두개의 sulfonate, 두개의 sulfate기를 가진 새로운 개념의 계면활성제를 만들었다.<sup>18~20)</sup>

이들 화합물은 우수한 표면활성과 낮은 표면장력을 가지며, 또한 거품성 및 젖음성이 우수하다.

Fig. 3은 두개의 긴 alkyl(octyl 또는 decyl)기와



Z=SO<sub>3</sub>Na, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na

Fig. 3. Sulfate기를 갖는 gemini surfactants

두개의 sulfate기를 갖는 gemini surfactants를 보여 준다.

위의 화합물은 ethylene glycol diglycidyl ether로부터 유도되었고, 물에 대한 용해도와 계면활성도 매우 우수하다.

또한, Linfield 등은<sup>21)</sup> oxyethyl화 된 N, N'-dialkyl-N, N'-dihydroxy-ethyl-diamine가 우수한 성능을 가진 Soil wetting agent로 이용할 수 있다고 보고한 바 있다.

그러나 두개 이상의 친수기와 친유기를 가진 gemini surfactants의 계면특성에 관한 보고서는 거의 없는 실정이다.

Fig. 4는 새로운 형태의 화합물, 즉 sulfate기를 갖는 gemini surfactants의 합성경로를 보여준다.

Disodium disulfate(Ⅲ)의 화합물은 Krafft point( $T_{KP}$ )가 0°C 이하이기 때문에 우수한 친수성을 갖는다. 화합물(Ⅲ)의 Krafft point가 현저하게 감소하는 것은 연결기내의 에테르 산소와 가지달린 알킬 음이온이 중앙에 위치한 친수부분에 두개의 sulfate기가 상호작용을 하고 있기 때문이다.

### Ⅲ. 결 론

Gemini surfactants의 특성을 두가지로 요약할 수 있다.

첫째, 수용액에서 다른 유기물의 용해성을 증가시키는 것(Hydrotrope)으로 나타낼 수 있다.<sup>22-23)</sup>

Hydrotrope의 거동 기구는 결정 또는 액정 형성을 방해하는 것이기 때문에 gemini surfactants가 좋은 용해도와 낮은 Krafft point를 보여주는 것이다.

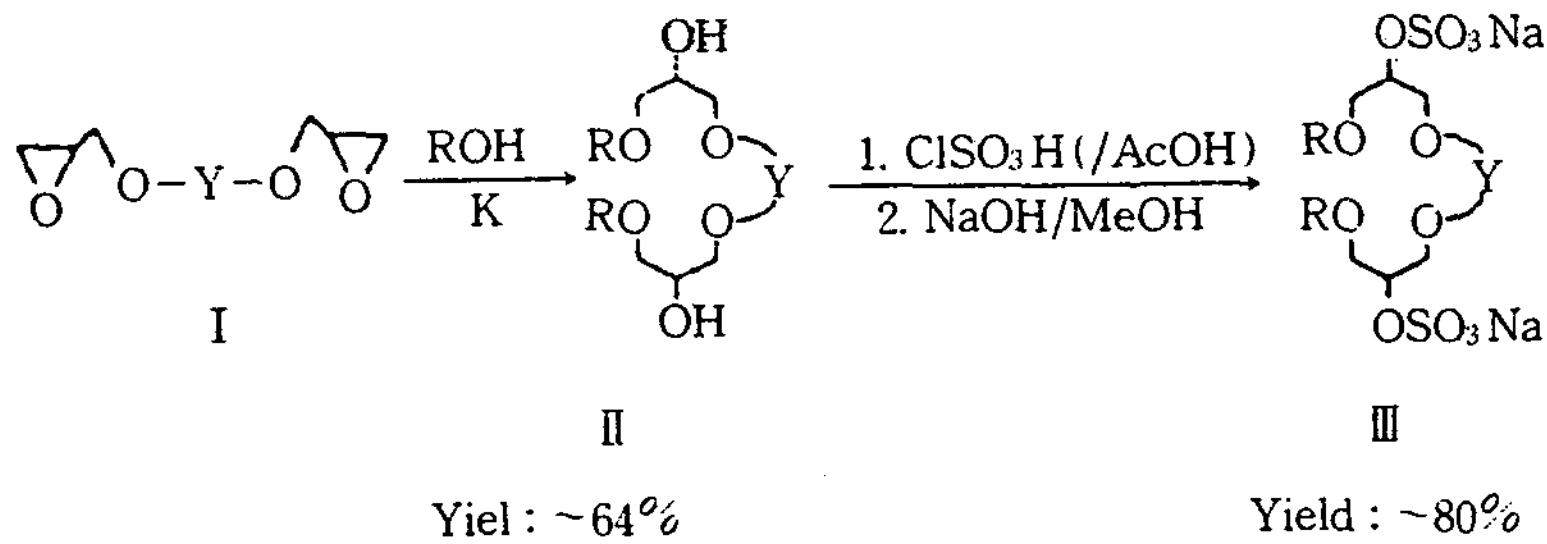
둘째, cmc 이상의 계면활성제 수용액에서 비수용성 유기물을 녹이는 용해화(Solubilization)이다. 이는 계면활성제를 다루는 중요한 특성 중 하나이다.

용해화는 단지 cmc 이상에서만 일어나기 때문에 낮은 CMC값을 가진 화합물이 높은 CMC값을 가진 것보다 낮은 농도에서 용해할 수 있는 능력이 있다.

그러므로 gemini surfactants는 낮은 cmc값을 가지기 때문에 효율적인 용해제라 할 수 있다.

이들을 정리하면,

i) Gemini surfactant는 수용액-공기계면에서



Ⅱ, Ⅲ	R	-Y-	Ⅱ, Ⅲ	R	-Y-
a	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	f	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
b	-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	g	-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
c	-		h	-	
d	-		i	-	
e	-		j	-	

Fig. 4. Sulfate기를 갖는 Gemini surfactant의 합성

미셀을 형성하려는 경향에 비해 표면에서 흡착하려는 경향이 더 크므로 종래의 계면활성제보다 표면장력을 감소시키는 좋은 물질이다.

ii) 낮은 krafft point 효과와 물에 대한 좋은 용해성을 가지고 있기 때문에 Gemini surfactant는 좋은 제품을 만드는데 도움을 준다.

iii) 특히 비이온 계면활성제와 혼합했을 때 표면장력 감소효과가 더 크다.

따라서 gemini surfactants와 종래의 계면활성제를 비교하면 gemini surfactants가 갖는 우수한 특성으로 인하여 현재 많은 연구가 진행되고 있으며, 차세대 계면활성제의 하나로 대두될 전망이다.

## 문 헌

- Zhu, Y-P. ; Masuyama, A. ; Okahara, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1990, 67, 459.
- Dahawayake, M. ; Cohen, A. W. ; Rosen, M. *J. J. Phys. Chem.* 1986, 90, 2431.
- Zhu, Y-P. ; Masuyama, A. ; Nakata, T. ; Okahara, M. *J Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)* 1991, 40, 473.
- Blake, C. A., C. F. Baes and K. B. Brown, *Ind. Eng. Chem.* 50 : 1763(1958).
- Hunt, E. C., *J. Colloid. Interface Sci.* 29 : 105 (1969).
- Copper, R. S., and A. D. Urfer, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 41 : 337(1964).
- Linfield, W. M., in *Anionic surfactants, Part II*, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 1976, p. 545.
- Bhatia, S. K., and J. Hajdu, *J. Org. Chem.* 53 : 5034(1988).
- Copper, R. S., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 40 : 642 (1963).
- Imokawa G., H. Tsutsumi and T. Kurosaki, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55 : 141(1987).
- Imokawa G., K. Sumura and M. Kasumi, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56 : 604(1979).
- Tsubone, K., N. Ucnida, H. Niwase and K. Honda, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66 : 829(1989).
- Kurosaki, T., H. Furugaki, M. Matsunage, M. Yuzawa and A. Manba, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)* 39 : 259(1990).
- Kurosaki, T., H. Furugai, M. Takeda, A. Manba and J. Wakatsuki, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)* 39, 259(1990).
- Zhu, Y-P. ; Masuyama, A. ; Okahara, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, 68, 268.
- Kaufman, A. J., and R. J. Ruebusch, *INFOM* 1 : 1034(1990).
- Okahara, M., A. Masuyama, Y. Sumida and Y-P. Zhu, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)* 37 : 746(1988).
- Nakatsuji, Y., Okahara, M. *J. Org. Chem. Soc.* 1986, 51, 78.
- Zhn, Y-P. ; Masyyama, A. ; Okahara, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, 68, 539.
- Zhn, Y-P. ; Masyyama, A. ; Okahara, M. Rosen, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1992, 69, 626.
- Micich, T. J., and W. M. Linfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65 : 820(1988).
- Rosen, M. J. *Sur factant and Interfacial Phenomena* ; 2nd ed. : John Wiley : New York, p. 394, 1989.
- Friberg, S. E. ; Rydhag, L. *Tenside* 1970, 7, 2.
- Rosen, M. J. ; Zhn, Z. H. ; Hua, X. Y. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1992, 69, 30.