

## 제미니형 양이온 계면활성제 합성 및 Spacer 길이에 따른 물성

박종권 · 정노희<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 공업화학과  
(2013년 12월 6일 접수; 2014년 1월 8일 수정; 2014년 1월 10일 채택)

### Synthesis of Gemini Type Cationic Surfactants and Properties of Spacer Length

Jong-Kwon Park · Noh-Hee Jeong<sup>†</sup>

*Department of Engineering Chemistry, College of Engineering  
Chungbuk National University Chemistry  
Cheong-ju 361-763, Korea*

*(Received December 6, 2013; Revised January 8, 2014; Accepted January 10, 2014)*

**Abstract** : Gemini type of cationic surfactant, namely  $\alpha, \omega$ -alkane-bis(N-lauroyloxyethyl-N,N-dimethyl)-diammonium bromide was synthesized and confirmed by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. Their inhibition effect on corrosion of mild steel in 1 M HCl solution was tested by weight loss method. Surface tensions were measured by surface tensiometer Sigma 70. Their *c.m.c.* values evaluated by surface tension method was  $4.01 \times 10^{-5} \sim 4.99 \times 10^{-5}$  mol/L. The Krafft point of the these surfactants were  $< 0$  °C. The emulsifying properties of synthesized cationic gemini surfactants and sodium dodecyl sulfate (SDS), tetradecyl trimethyl ammonium bromide (TTAB) was investigated. Of these,  $\alpha, \omega$ -alkane-bis(N-lauroyloxyethyl-N,N-dimethyl)- diammonium bromide has been confirmed as a good emulsifier. The inhibition efficiency increases by increasing cationic gemini surfactant concentration. As a result, these surfactants are expected to be applied as corrosion inhibitors.

**Keywords** : Cationic gemini surfactants, emulsifying power, corrosion inhibitors

#### 1. 서 론

계면활성제는 물에 녹기 쉬운 친수성 부분과

기름에 녹기 쉬운 소수성부분을 가지고 있는 양친매성 물질이다. 양이온 계면 활성제의 용도는 소독제, 방부제, 화장품, 대전방지제, 섬유 유연제, 부식방지제, 역포제등의 첨가제 및 보조제로 사용되고 있다.[1~4]

제미니 계면활성제는 일반적으로 한 분자 내에 두 개의 탄화수소 사슬과 두 개의 이온기, 그리

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: nhjeong@cbnu.ac.kr)

고 하나의 연결부를 가지고 있는 화합물로서 매우 낮은 *cmc*와 높은 표면장력 저하능 및 물에 대한 좋은 용해성, 매우 우수한 기포력 및 유화력, 낮은 Krafft point 등 기존의 계면활성제와는 다른 특이한 성질을 갖는다고 보고되어 있다.[5,6] 최근 계면활성제 기술 개발 동향은 다양한 계면활성 성질을 나타낼 수 있도록 그 구조를 변형시켜 계면물성을 상승시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 2009년 Kim 등은 Triethanolamine-EsterQuaternarytype의 양이온 계면활성제 합성 등 새로운 4차 암모늄계 양이온 계면활성제를 연구하였고 또 2008년 Cho 등은 디히드록실 양이온 계면활성제의 합성과 평가에 관해 연구를 하였다. 또한, 환경 친화적 계면활성제 합성 방법과 기술 개발에 관하여 많은 관심이 집중되어 고기능성을 가지며, 소량으로 효과 발현, 높은 안정성과 생분해성을 가지는 계면활성제의 개발이 요구 되고 있다.[7~9] 본 연구에서는 양이온성 제미니계면활성제를 합성하였고 이들 화합물들을 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 등으로 구조를 확인하였으며, 표면장력, 임계미셀농도, 유화력 및 Krafft point 등의 계면성을 측정하였으며, 기타 물성으로 화학적 특성값인 산가를 분석하였다. 또한 부식 방지성에 대한 실험을 통하여 부식 방지제의 첨가제로써의 성능을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 실험장치

시약은 Lauroyl chloride, 98%, Sigma Aldrich Co. 를 사용하였으며, Dimethyl(amino) ethanol, 98%, Fluka를 반응에 사용하였다. 연결부로 1, 3~6 -Dibromo alkane, 98%, Sigma Aldrich Co. 에서 구입, 여과과정 없이 사용하였다. 합성 장치는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 양이온 제미니 계면활성제의 합성

반응기에 고급지방산 염(0.2 mol)과 용매 디클로로메탄 30 ml를 혼합한 용액을 투입하고 2-디메틸아미노 에탄올(0.4 mol)과 용매 디클로로메탄 70 ml 을 적하깔대기에 투입 후 적하, 300 rpm으로 교반하면서 4시간 동안 반응시켰다. 감압증류를 통하여 용매를 제거시키고, 합성을 통하여 얻어진 2-디메틸아미노 에틸 에스터를 70 mmol 취하여 α, ω-디브로모 알칸 35 mmol과

용매 아세톤을 100 ml 넣고 60 °C에서 반응시키고 이때의 반응시간은 48시간이었고, 순수한 합성품을 얻기 위한 정제과정은 모든 반응이 동일하게 행하였으며 4종의 합성물을 얻었다.

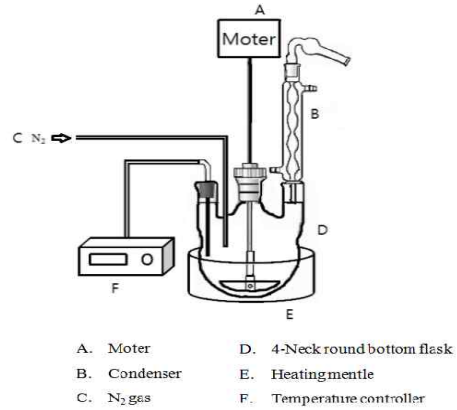
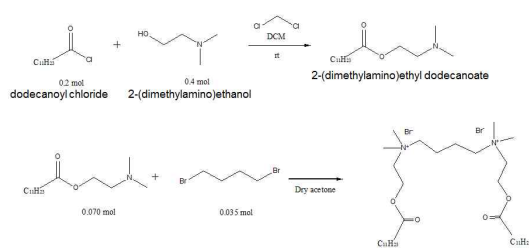


Fig. 1. Apparatus for cationic gemini Surfactants.

2.3. 화학적 분석방법

화학적 특성값으로 산가를 측정하였다. 산가는 유지 1 g 내에 들어 있는 유리산을 중화시키는데 필요한 KOH의 mg 수를 말한다. 측정은 50 ml의 플라스크에 에탄올 50 ml을 넣고 합성물질 1 g을 넣어 용해시킨 후 페놀프탈레인지시약 3 ~ 5방울 넣고 0.1 N-KOH으로 적정하였다.

$$\text{Acid Value} = 0.1 \text{ N-KOH 소비량(ml)} \times 5.611 / \text{시료량(g)}$$



Scheme 1. Synthetic process of N - tetra methyl - N - bis (2-(lauroyloxy)ethyl)-butane-1,4-diammonium bromide.

## 2.4. 기기 분석

### 2.4.1. 적외선 스펙트럼

합성품에 대한 구조 및 관능기를 확인하기 위해 사용하였다.

### 2.4.2. $^1\text{H-NMR}$

합성품에 대한 NMR 측정은 Bruker 사의 Avance 500MHz를 이용하였고, 내부 표준물질로는 TMS(tetramethyl silane)를 사용하였고, 이에 대한 용매로는  $\text{CDCl}_3$ 를 사용하였다.

## 2.5. 표면장력 및 임계미셀농도 측정

합성품의 표면장력 측정은 일정농도의 수용액에 대하여 25 °C에서 측정하였다. 합성한 양이온 제미니 계면활성제  $10^{-2}$  mol/L를 준비하고 Sigma 70의 Dispenser에 10 ml 주입한다. 내부에 장치된 비커에 증류수 20 ml 를 넣고 내장된 프로그램을 이용하여 측정 조건을 설정하고 측정을 시작하였다. 이 때 사용한 백금 플레이트는 아세톤, 증류수 순으로 잘 세척한 후, 건조시켜 사용하였으며, 정확도를 위해 6회 이상 반복하여 평균값으로 하였다. 또한 임계미셀농도( $\text{cmc}$ )는 측정된 표면장력의 변곡점을 통해 산정하였다.

## 2.6. Krafft point

각각에 대하여 시료를 1 g 씩 취하여 100 mL 용량의 시험관에 넣고 증류수를 채워 100 mL로 한다. 시험관에 온도계를 장치하고 항온 수조에 정치 시킨 후 서서히 온도를 가열하면 어느 온도에서 투명하게 되는데, 이 온도보다 약 5 ~ 10 °C 정도 높게 가열한 후 서서히 냉각시켜 다시 일정한 온도에서 뿌옇게 되는 온도를 측정하였다.

## 2.7. 유화력

유화력은 Rosano와 Kimura의 방법을 개량하여 합성품을 측정 비교하였다. 즉 200 ml의 비커에 1 %농도의 시료 수용액 50 ml를 취하고 여기에 유기 용제인 벤젠 및 식물유인 soybean oil 등 유화시험액 50 ml씩을 취하여 호모게나이저를 사용하여 3000 rpm으로 10분간 교반하여 유화시킨 다음 약 30 cm의 메스플라스크에 넣고 실온에서 정치하여 일정시간마다 유화상의 전유적에 대한 비율을 구하여 유화력으로 표시하였다.

## 2.8. 부식방지성 실험

부식방지성 실험의 시편은 표면을 sandpaper를 이용하여 매끄럽게 정리한 후 0.5 mol의 염산과 증류수와 아세톤으로 각각 2회 세척하여 완전히 건조시킨 것을 사용하였다. 각 시편의 무게를 각각 측정 후 초기의 부식률을 구하기 위해 계면활성제를 포함하지 않은 1 mol의 염산과  $10^{-7}$  ~  $10^{-3}$  mol의 농도의 계면활성제를 포함한 염산 속에 24시간 동안 담가둔다.

담가둔 시편을 꺼내 즉시 증류수로 세척하여 건조하고 무게를 측정한다.

부식 저해능(%)은 다음과 같은 식에 의해 구할 수 있다.

$$I(\%) = [1 - (r/r')] \times 100$$

$$r = (m_1 - m_2)/S$$

여기서  $m_1$  은 계면활성제를 포함하지 않았을 때의 부식된 무게,  $m_2$  는 계면활성제를 포함하였을 때 부식된 무게, S 는 시편의 표면적, t 는 부식 시간이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산가 측정

화학적 분석에 대한 값은 0.86 ~ 0.91로 나타났다. 이는 반응시 2-디메틸아미노 에틸 에스터를 과량 반응시켜 미반응을 최대한 낮추려 노력했음에도 불구하고  $\alpha, \omega$ -디브로모 알칸과 1:1로 반응하여 한쪽에만 2-디메틸아미노 에틸 알킬 에스터가 결합된 부생성물이 생겼기 때문에 정량대로 모두 반응하지 않았을 것이라 생각한다.

### 3.2. 적외선 스펙트럼

합성된 양이온 제미니 계면활성제의 FT-IR 스펙트럼 Fig. 2을 살펴보면 ester의 C=O피크가  $1743 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 강하게 나타났으며, 디카르복실레이트의 피크는  $1469 \text{ cm}^{-1}$ 에서 샤프한 형태로 나타났다. 또한 ester의 C-O-C피크는  $1170 \text{ cm}^{-1}$ 파장에서 stretching vibration으로 나타난 것을 확인할 수 있었다.

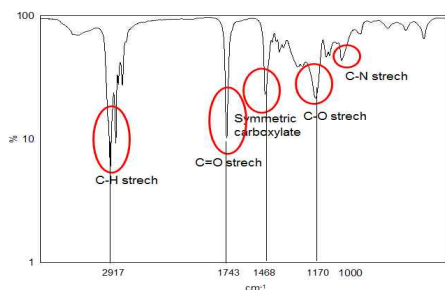


Fig. 2. FT-IR spectrum of synthesized cationic gemini surfactants.

### 3.3. 수소핵자기공명 스펙트럼

위의 방법으로 합성하여 얻은 합성품의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼의 결과를 Fig. 3 에 도시하였다. 0.88 ppm 범위의 시그날은 고급지방산 말단 메틸기에 해당되고, 1.25~1.27 ppm 범위의 시그날은 장쇄 메틸렌기로서 chemical shift가 거의 변화하지 않는 하나의 피크로 관측된다. Ester의  $\alpha$ -수소는 인접한 carbonyl 그룹( $\text{C}=\text{O}$ )의 비등방성 때문에 벗겨지며 2.35 ~ 2.37 ppm 범위에서 확인하였다. 또한 에스테르로 판별하는데 가장 중요한 피크인 산소에 결합된 탄소 위의 수소는 4.58 ~ 4.60 ppm 범위에서 확인하였다.

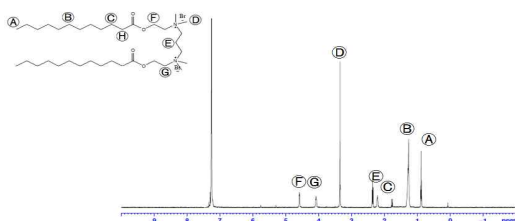


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$  chemical shift of N-tetramethyl-N-bis(2-(lauroyloxy)ethyl)propane-1,3-diammonium bromide

### 3.4. 표면장력 및 임계미셀 농도

본 연구에서 합성품 4종의 화합물에 대한 표면장력은 25 °C에서  $4.01 \times 10^{-5} \sim 4.99 \times 10^{-5}$  mol/L 농도 범위에서 약 37 dyne/cm로 확인 할 수 있었다. 탄소수가 12개 이상인 양이온 제미니 계면활성제의 경우 분자 내 알킬 사슬 수가 증가함에 따라 표면장력이 증가함을 알 수 있었는데 이러

한 경향은 계면활성제가 기/액 계면에 흡착하여 친수성기는 물 방향으로, 소수성기는 대기방향으로 배향하게 되기 때문에 이와 같은 표면장력 결과가 얻어진 것이라 생각된다. 임계미셀 농도는 표면장력법에 의해 얻어진 변곡점으로부터 확인하였으며 그 결과를 Table 1에 표시하였다.

Table 1. CMC Value and Surface Tension of N-tetramethyl-N-bis(2-(carboxyloxy)ethyl)-alkane- $\alpha$ , $\omega$ -diammonium bromide

Compound	CG 12-3-12	CG 12-4-12	CG 12-5-12	CG 12-6-12
CMC ( $10^{-5}$ mol/L)	4.01	4.49	4.83	4.99
$\gamma_{cmc}$ (dyne/cm)	37.1	37.3	37.7	37.8

### 3.5. Krafft Point

위의 방법으로 합성물에 대한 Krafft point의 값은 각각의 계면활성제 모두  $< 0$  °C로 측정되었다. 물에 용해되었을 경우 투명하므로 공업적 응용에 매우 유리하며, 투명성을 요하는 제품으로의 응용에 매우 좋을 것으로 기대된다.

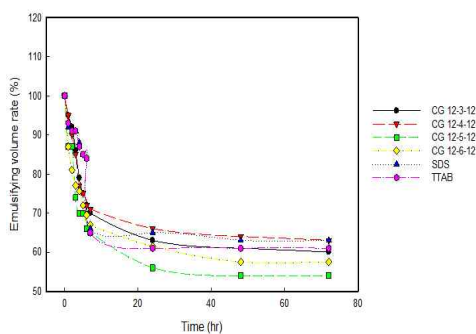
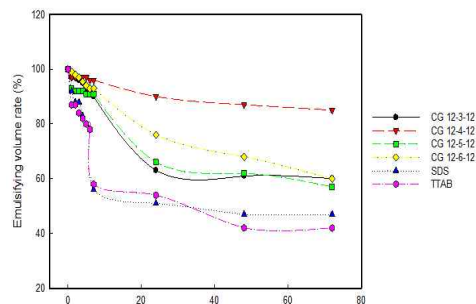


Fig. 4. Emulsifying comparison of different surfactants in benzene and soybean oil.

### 3.6. 유화력

본 연구에서 합성된 양이온 제미니 계면활성제를 이용하여 유화력 실험을 행하였다. 그 실험 결과는 유기용매인 벤젠에 대하여 단일사슬 화합물보다 같은 탄소수의 제미니 계면활성제가 더 우수한 유화력을 보였다. 또한, 식물성유인 soybean oil에 있어서도 벤젠과 비슷한 특성을 보이고 있다. 제미니 계면활성제인 합성한 양이온 제미니 계면활성제는 탄소 수 증가와는 무관한 특성들을 보이고 있다. 이상과 같이 제미니 계면활성제의 유화력은 식물성 오일인 soybean oil에서 보다 유기용매인 벤젠이 더 우수한 유화력을 보였다.

### 3.7. 부식방지 첨가제의 응용

합성한 양이온 제미니 계면활성제를 이용하여 부식방지제의 첨가제로의 응용에 대한 실험을 하였다.

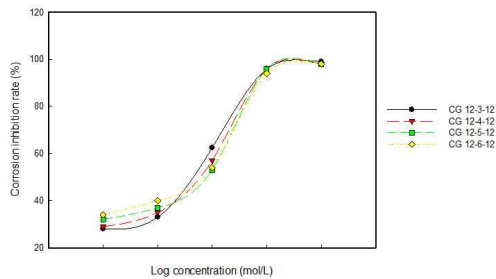


Fig. 5. Corrosion Inhibition efficiency in 1 M HCl with presence of different concentrations of N - tetramethyl - N - bis (2-(lauroyloxy)ethyl)-butane 1,4-diammonium bromide ( $10^{-7} \sim 10^{-3}$  M).

질소 화합물이 염산에서 효과적인 부식 방지제로 작용하기 때문에 암모늄 염화물의 형태를 띤 양이온 제미니 계면활성제도 염산에서 기존의 계면활성제보다 소량으로 똑같은 성능을 발휘 할 것이라 생각하여  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  mol/L의 다양한 용액을 제조하여 1 mol의 염산 용액에서 철의 부식률을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 부식 저해능은  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$  에서 98 % 이상으로 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 염산에서의 양이온 제미니 계면활성제의 저해 효과는 양이온 제미니 계면활성제의 브롬 음이온의 효과와 양이온 제미니 계면활성제의 양이온이 철의 표면에

암모늄기의 정전기적과 화학적 흡착의 결과라 생각된다. c.m.c 영역과 그 이상의 농도에서 부식 저해능을 살펴보면 양이온 제미니 계면활성제가 미셀을 형성하고 철의 표면에서 미셀의 구형화와 이중층을 재빨리 형성하며 암모늄기가 염산이온과 복합체를 형성하는 과정을 통하여 98 % 이상의 높은 부식 방지성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 양이온 제미니 계면활성제의 합성을 알킬 탄소 수에 따른 4종을 합성하고, 다음과 같은 실험 결과를 얻었다.

1. 산가, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  분석을 이용하여 최종 생성물인 양이온 제미니 계면활성제의 합성을 확인 하였고, 합성수율은 78 % ~ 80 % 로 이때 성상은 모두 백색 분말이었다.
2. 임계미셀농도(c.m.c)과 표면장력은 25 °C에서  $4.01 \times 10^{-5} \sim 4.99 \times 10^{-5}$  mol/L 농도 범위 내에서 약 37 dyne/cm이었다.
3. Krafft point는 각각의 계면활성제가 0 °C 이하인 것을 확인하여 투명한 제형에 이용 가능함을 확인하였다.
4. 유화력은 식물성 오일인 대두유 보다 유기용매인 벤젠에 대해서 유화력이 더 안정함을 확인하였다.
5. 부식 저해능에 대해 살펴본 결과  $10^{-3}$  mol의 농도에서 98.0 %로 가장 뛰어난 성능을 보이는 것을 확인 하였으며 알킬 탄소 수가 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 보이는 것을 확인하였다.

## References

1. A. Yaroslavov, O. Yu. Udalykh, N. S. Melik-Nuberov, V. A. Kabanov, Y. A. Ermakov, V. A. Azov, and F. M. Menger, "Conventional and Gemini Surfactants

- Embedded Within Bilayer Membranes: Contrasting Behavior". *J. Chem. Eur.* **7**, 4835 (2001).
2. F. M. Menger, J.S. Keiper and Angew. "Gemini Surfactants". *Chem. Int. Ed.* **39** 1906 (2000)
  3. J. W. McBain, "Advances in Colloid Science", *Wiley, New York*, **5**, 196, (1972)
  4. R. Zana, and J. Xia, Gemini Surfactants: *Marcel Dekker: New York*, (2004)
  5. D. T. Lee, H. Kim and H. S. Cho, "Gemini surfactants", *J. of Korean Oil Chemist' Soc.*, **11**, 1 (1994).
  6. F. M. Menger and J. S. Keiper, "Gemini surfactants", *Angewandte Chemie International Edition*, (2000).
  7. T. A. Camesano and R. Nagarajan, "Micelle formation and CMC of gemini surfactants: A thermodynamic model", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, **167**, 165 (2000).
  8. F. M. Menger and C. A. Littau, "Gemini-surfactants: synthesis and properties", *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1452 (1991).
  9. F. M. Menger and C. A. Littau, "Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10083 (1993).
  10. S. Karaborni, K. Esselink, P. A. J. Hilbers, B. Smit, J. I. Karthaus, N. M. van Os and R. Zana, "Simulating the Self-Assembly of Gemini (Dimeric) Surfactants", *Science*, **226**, 254 (1994).
  11. R. Zana, and J. Xia, Gemini Surfactants: *Marcel Dekker: New York*, (2004)
  12. F. M. Menger, J.S. Keiper, Angew. "Gemini Surfactants". *Chem. Int. Ed.* **39** 1906 (2000)
  13. W. D. Bancroft, "The Theory of Emulsification, V", *J. Phys. Chem.*, **17**, 501 (1913)
  14. E. Jungermann, Cationic surfactants, *organic chemistry of cationic surfactant*, Vol **14**, (1970).
  15. V. Seredyuk, E. Alami, M. Nyden, K. Holmberg, A. V. Peresykin, and F. M. Menger, "Adsorption of Zwitterionic Gemini Surfactants at the Air-Water and Solid-Water Surfaces". *Colloids & Surfaces*, **203**, 245, (2002).
  16. M. Okahara, A. Masuyama, Y. Sumida, and Y. P. Zhu, "Surface active properties of amphiphilic compounds with two hydrophilic ionic groups and two lipophilic alkyl chains", *J. of Japan Oil Chemist' Soc.*, **37**, 746 (1988).
  17. L. Chen, Y. Shang, H. Liu and Y. Hu, "Middle-phase microemulsion induced by brine in region of low cationic gemini surfactant content", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Eng. Aspects*, **305**, 29 (2007).
  18. H. L. Rosano, D. Jon and J. H. Whittam, "Free energy, enthalpy, and entropy changes during the formation of a n-hexadecane/potassium stearate / water / 1-pentanol microemulsion system", *J. of Am. Oil Chemist Soc.*, **59**, 360 (1982).
  19. L. Han, H. Chen and P. Luo, "Viscosity behavior of cationic gemini surfactants with long alkyl chains", *Surface Science*, **564**, 141 (2004).
  20. A. Dourna, A. Mokhtar and M. M. Niyaz, "Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium.", *Corrosion Science*, **52**, 794, (2010).