

제미니형 양친매성 계면활성제에 관한 연구(제5보)

— 합질소 장쇄아실디에탄올아민으로부터 유도된 두 개의 술폰산 염기를 갖는 화합물의 합성 및 계면특성 —

윤영균·정환경*·정노희·남기대†

충북대학교 공과대학 공업화학과, *미국 메사추세츠대학 고분자 공학과
(1998년 2월 19일 접수, 1998년 4월 24일 채택)

Studies on the Gemini Type Amphiphathic Surfactant(5)

— Preparation and Properties of Double Chain Surfactant with Two Sulfonate Groups
Derived from N-Acyldiethanolamines —

Young-Kyun Yun, Hwan-Kyeong Jeong, Noh-Hee Jeong, and Ki-Dae Nam†

Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk Nat. Univ., Chungbuk 361-763, Korea
*Dept. of Polymer Sci. and Eng. Univ. of Massachusetts Amherst, MA01003, U.S.A.
(Received February 19, 1998; accepted April 24, 1998)

요약: 두 개 또는 세 개의 긴 알킬사슬을 갖고 두 개의 친수성기인 술폰산염기를 갖는 제미니형 양친매성 화합물들은 긴 사슬의 지방알코올을 가지고 상전이 촉매하에 합성된 N-acyldiethanolamine diglycidyl ether들과 반응에 의하여 합성한 것을 propanesultone과 다시 반응하여 얻었다. 새로운 조성을 갖는 제미니형 계면활성제들은 모두 물에 용해성이 있으며 미셀형성이 낮은 농도에서 쉽게 이루어졌고, 하나의 술폰기와 소수성 알킬기를 갖는 기존의 계면활성제보다 낮은 표면장력 저하능을 보였고, cmc 와 γ_{cmc} 값은 세 개의 사슬을 갖는 화합물이 두 개의 사슬을 갖는 화합물보다 적은 값을 나타내었다. 이들 화합물 모두가 물/공기 계면에서 흡착성이 매우 높았으며, 이들의 기포성, 습윤성 및 lime-soap dispersing requirement (LSDR)에 대한 물성을 측정하였다. 그 결과 초기 기포성은 좋지만 저기포안정성을 나타내었으며 습윤성 및 lime-soap dispersing requirement (LSDR)도 양호한 특성을 나타내었다.

Abstract: Amphiphathic compounds (bis-sulfonate Gemini types) with double or triple long chain alkyl groups were prepared by the reaction of N-(long chain acyl)diethanolamine diglycidyl ethers with fatty alcohols, followed by the reaction with propanesultone. All these new Gemini type surfactants were soluble in water and showed much better micelle forming ability and lowering surface tension than sodium dodecyl sulfonate with one sulfonate group. cmc and γ_{cmc} values of the triple-chain compounds were still much smaller than those of the corresponding double-chain compounds with two common alkyl groups. The efficiency of adsorption at the water/air interface (pC_{20}) of these surfactants was very high. Their foaming properties, wetting ability toward a felt chip, and lime-soap dispersing requirement (LSDR) were measured. Their initial foaming properties were high but showed good low foam stability, wettability and LSDR.

Key words: Gemini Surfactant, N-acyldiethanolamine, Synthesis, Surface Activity

1. 서 론

여러 방면의 공업적 응용에 있어 계면활성제의 물리적 성질을 개선함에 있어서는 하나의 소수성기와 친수성기를 갖는 기존의 계면활성제들은 단순한 형태의 성질을 갖는데 국한되어 많은 문제점이 뒤따르고 있다. 예를 들면 소수성기인 장쇄알킬기의 탄소수를 증가시키므로서 미셀형성능을 개선코져 한다면 물에 대한 용해성이 저하될 뿐만 아니라 다른 물리적 성질에도 많은 변화성이 제어되고 있다. 그리하여 단순한 조성을 갖는 계면활성제들은 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존 계면활성제 구조의 친수부에 두 개 또는 세 개의 이온성 그룹을 갖고, 여기에 여러 소수성 사슬을 갖는 계면활성제에 대한 관심이 집중되고 있으며 이들 새로운 구조의 화합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2].

이들 화합물들은 1974년 Denisenko 등[3]이 두 개의 친수부와

하나의 소수부를 갖는 구조의 화합물을 합성한 것이 연구의 시작이며, 1980년대 후반 Linfield 등[4]이 디아미드에 두 개의 알킬기와 두 개의 에틸렌옥사이드가 연결된 구조의 화합물을, 그리고 Okahara 등[5]은 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르에 두 개의 알킬사슬과 친수부로서 황산기와 술폰산기를 도입한 화합물을 합성하므로써 본격적으로 연구가 시작되었다. 저자 등[6]도 89년도 이래 알파 술폰화 고급지방산을 모체로 한 제미니 계면활성제에 대한 연구를 한 바 있으며, 현재도 깊은 관심하에 새로운 구조를 가진 화합물에 대한 연구를 계속하고 있다.

'90년대 초 "제미니 계면활성제"라고 명명되었으며 구조적인 특성으로 인해 매우 낮은 임계미셀농도와 높은 표면장력 저하능, 우수한 기포력 및 유흥력, 낮은 Krafft point, 물에 대한 양호한 용해성과 내경수성 등 우수한 계면물성을 나타내기 때문에 차세대 계면활성제로도 인식되고 있다[7].

특히, 이들 화합물들은 물에 대한 용해성을 비교적 손쉽게 조절할 수 있고, 기존의 계면활성제와 비교하여 소량을 가지고도 우수한 계면특성을 얻을 수 있는 것으로 보고되었다[8,9]. 계면활성제

† 주 저자 (e-mail : kdnam@cbucc.chungbuk.ac.kr)

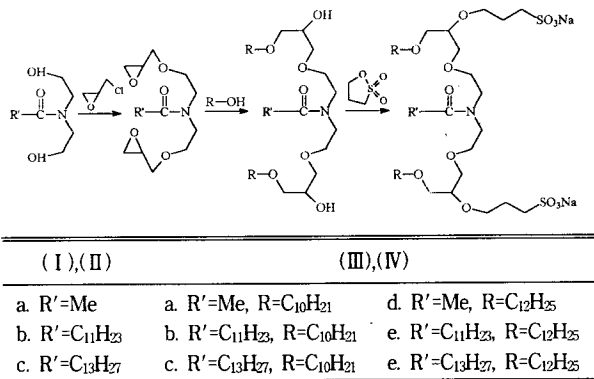


Figure 1. The synthetic route for the double or triple-chain surfactants(IV).

의 분자구조는 명백히 전형적인 분자들의 형태와 같은 것들로 이러한 화합물들이 분자간 또는 분자내 소수작용에 의하여 미셀 형성에 있어서 전형적인 계면활성제보다 획기적인 특성을 가질 뿐만 아니라 기존의 단순한 계면활성제보다 더 낮은 표면장력 저하능을 갖는 것도 특이한 사실로 보고되었다[4].

본 연구에서는 소수성부에 장쇄사슬이나 메틸기를 갖는 N-acyldiethanolamine(1)으로부터 2~3개의 소수성부 장쇄알킬사슬과 두 개의 술포산염기를 갖는 새로운 조성의 양친매성 제미니 화합물을 Figure 1에 도시한 바와 같이 계통적으로 합성하고 이들의 계면성을 비교 검토하여 흥미 있는 결과를 얻었다.

2. 실험

2.1. Disodium 10-alkanoyl-5,15-bis(2'-oxa alkyl)-10-oxa-4,7,13,16-tetraoxa-1,19-nonadecanedisulfonate (IV) 합성

N-acyldiethanolamine(I)은 메탄올 용액에서 sodium methoxide 촉매하에 acetyl chloride, lauroyl chloride 및 myristoyl chloride와 diethanolamine과 각각의 반응으로 합성되었고, N-acyldiethanolamine diglycidyl ether(II)는 Ikeda의 합성방법[11]을 인용하여 상전이 조건하에 epichlorohydrin과 (I)의 반응으로 제조하였다. (IIa)는 물-n-butanol 용매계의 추출에 의하여 정제되었고, (IIb, c)는 Kugelrohr 증류에 의하여 분리하였다. 둘 또는 세 개의 긴사슬을 갖는 화합물(III)은 칼륨(K) 금속[12] 존재하에 긴사슬을 갖는 고급지방알코올 (n-decanol, n-dodecanol)과 (II)의 화합물과의 반응에 의하여 합성하여 얻었고 최종생성물(IV)은 건조된 THF 용매내에 propanesultone과 (III)의 술포화 반응으로 합성하여 6종의 최종화합물(IV)을 얻었다.

(I)~(IV) 합성과정의 예를 몇 가지만 들어보면 다음과 같다.

1) N,N-bis(5,6-epoxy-3-oxahexyl)dodecanamide (IIb)의 제조
N,N-bis(hydroxyethyl)dodecanamide (Ib, 12.7 g, 0.07 mol), epichlorohydrin (129.5 g, 1.4 mol), NaOH (95%) (11.8 g, 0.28 mol)을 40 °C에서 격렬하게 교반하면서 tetrabutyl-ammonium bisulfate (0.48 g)을 서서히 가하면서 5시간 동안 반응시켰다.

Methylene chloride (250 mL)를 반응 혼합물에 가한 후 불용물을 실리카겔 (celite 545)이 충전된 판크로마토그램에서 전개하여 증발 건조하여 무색액체의 생성물을 Kugelrohr 증류로 분리 정제하여 얻었다.

2) N,N-bis(5-hydroxy-3,7-dioxaheptadecyl)dodecanamide (IIIb)

칼륨금속 (1.17 g, 0.03 mol)을 70 °C에서 decanol (28.5 g, 0.18 mol)에 용해시키고 (IIb)를 조심스럽게 서서히 가하면서 80 °C에서 12시간 교반반응시킨다. 10% 염산으로 중화시킨 후 methylene chloride (150 mL)-물 (150 mL) 용매계에서 3회 추출하였다. 유기 추출물을 혼합하여 MgSO₄로 건조시킨 후 과량의 decanol을 감압하에 증류 제거하였다. 실리카겔 판크로마토그래피로 분류하여 무색액체를 얻었다. 이 때 용리액은 n-hexane-acetone (1:1, v/v)을 사용하였다.

3) Disodium 10-dodecanoyl-5,15-bis(2'-oxadodecyl)-10-oxa-4,7,13,16-tetraoxa-1,19-nonadecanedisulfonate (IVe)

(IIIe) (3.44 g, 5 mmol)가 용해된 THF 용액 (10 mL)과 propanesultone (2.44 g, 20 mmol)이 용해된 THF (10 mL) 용액을 각각 제조하여 sodium hydride (0.8 g, 20 mmol)를 THF 10 mL에 분산시킨 액에 30 °C에서 소량씩 가하고 환류하에 24시간 교반 반응시킨 후 과량의 sodium hydride와 미반응물을 제거하기 위하여 메탄올 20 mL를 가한다. 감압증발시켜 얻은 혼합물을 n-butanol-water (1:1, v/v)로 3회 추출하여 유기층에 얻은 것을 MgSO₄로 건조시켜 감압농축하여 반응물을 얻었다.

이를 실리카겔 판크로마토그래피에 의하여 백색 왁스 생성물을 분리하여 얻었다. 이 때 전개액은 n-hexane-ethanol (1:1, v/v)을 사용하였다.

2.2. 반응생성물 분리확인

(I)~(IV)까지 합성된 화합물의 구조확인인 TLC, IR (Hitachi 260 spectrometer Hitachi, Tokyo, Japan), 질량분석 (JEOL JMS-DX 303, JEOL Limited Tokyo Japan), ¹H NMR (JEOL JNM-GSX 400, 400 MHz) 및 원소분석 등으로 확인하였다.

2.3. 계면특성

계면활성의 성질에 대한 것은 Okahara의 연구[9]에 의하여 설명된 방법에 따라 실험하였다. 즉, 표면장력은 Wilhelmy tensiometer (유리판)를 가지고 20 °C에서 측정하였고, 기포성은 시료의 0.1 wt % 수용액에 대하여 semi-micro TK법에 의하여 측정하였고, 습윤성은 20°C에서 100 mL용 유리실린더 (i.d. 30 mm)에 0.05~0.1 wt % 시료 수용액 50 mL를 표면에서 밀바닥까지 감지하는 부분의 침강시간에 의하여 측정하였다. 감지하는 기구는 JIS-R28W (stainless hook 내포된 15×15 mm) 규격에 따랐다. 그리고 석회석의 분산성은 Borghetty-Bergman법[13]에 따라 경수 333 ppm에서 0.05 wt % 수용액에 대하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 합성결과

(I)~(IV)의 합성화합물중 몇 가지만 택하여 다음과 같이 구조 확인을 하였고, (IVa~f)의 화합물에 대한 원소분석 결과는 Table 1에 일괄 표시하였다.

N,N-bis(5,6-epoxy-3-oxahexyl)dodecanamide (IIb)는 무색 액체로 수율은 75%였고, IR (neat): 2930, 285, 1640, 1460, 그리고 1105 cm⁻¹ 특성피크를 얻었고, N,N-bis(5-hydroxy-3,7-dioxaheptadecyl) dodecanamide (IIIe)의 정제된 화합물의 수율은 79%였고 IR (neat): 3400, 2930, 2850, 1620, 1460 및 1120 cm⁻¹ 특성피크를 얻었고, 질량스펙트럼[m/e, relative intensity]는 688[(M+1)⁺, 13], 456[100], 그리고 242[25], ¹H NMR (CDCl₃); δ 0.88 (t, 9H), 1.18~1.67 (m, 46H), 2.35 (t, 2H), 2.81 (s, 2H), 그리고 3.37~3.39

Table 1. ¹H NMR and Elemental Analysis of Amphipathic Compounds (IVa~f)

| Comp'd. | ¹ H NMR(CDCl ₃) (δ) | Elemental Anal. Found(Calc'd) | | | |
|---------|--|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | C | H | N | S |
| IVa | 0.88(t, 6H), 1.10~1.64(m, 32H) | 53.54 (52.82) | 9.08 (8.75) | 1.80 (1.62) | 7.36 (7.42) |
| | 1.90~2.15(m, 4H), 2.17(s, 3H) | | | | |
| | 2.83~3.20(m, 4H) | | | | |
| | 3.35~3.80(m, 26H) | | | | |
| IVb | 0.88(t, 9H), 1.16~1.66(m, 50H) | 57.14 (57.40) | 9.83 (9.53) | 1.76 (1.39) | 6.38 (6.39) |
| | 1.90~2.03(m, 4H), 2.34(t, 2H) | | | | |
| | 2.85~3.09(m, 4H) | | | | |
| | 3.25~3.92(m, 26H) | | | | |
| IVc | 0.88(t, 9H), 1.07~1.66(m, 46H) | 57.99 (57.50) | 9.15 (9.55) | 1.20 (1.34) | 6.05 (6.14) |
| | 1.93~2.14(m, 4H), 2.39(t, 2H) | | | | |
| | 2.91~3.14(m, 4H) | | | | |
| | 3.39~3.84(m, 26H) | | | | |
| IVd | 0.88(t, 6H), 1.12~1.80(m, 40H) | 53.89 (54.11) | 9.02 (8.97) | 1.67 (1.50) | 6.67 (6.88) |
| | 1.90~2.15(m, 4H), 2.17(s, 3H) | | | | |
| | 2.88~3.24(m, 4H) | | | | |
| | 3.39~3.84(m, 26H) | | | | |
| IVe | 0.88(t, 9H), 1.19~1.80(m, 58H) | 58.02 (58.24) | 9.78 (9.68) | 1.51 (1.31) | 6.03 (5.98) |
| | 1.98~2.15(m, 4H), 2.45(t, 2H) | | | | |
| | 2.92~3.16(m, 4H) | | | | |
| | 3.37~3.86(m, 26H) | | | | |
| IVf | 0.88(t, 9H), 1.18~1.68(m, 62H) | 58.55 (58.93) | 10.2 (9.80) | 1.35 (1.27) | 5.67 (5.83) |
| | 1.92~2.08(m, 4H), 2.38(t, 2H) | | | | |
| | 2.88~3.14(m, 4H) | | | | |
| | 3.29~4.00(m, 26H) | | | | |

(m, 22H)이다. Disodium 10-dodecanoyl-5,15-bis(2-oxadodecyl)-10-aza-4,7,13,16-tetraoxa-1,19-nonadecanedisulfonate (IVe)의 정제된 화합물의 수율은 68%였고 IR (neat): 2920, 2830, 1620, 1460, 1200, 1110 및 1030 cm⁻¹ 특성피크를 얻었고, ¹H NMR (CDCl₃); δ 0.88 (t, 9H), 1.19~1.80 (m, 58H), 1.98~2.15 (m, 4H), 2.45 (t, 2H), 2.92~3.16 (m, 4H), 3.37~3.86 (m, 26H)이고 최종 화합물의 원소분석 결과는 Table 1에서 보는 바와 같이 이론치와 거의 일치하였다. 각 화합물의 순도는 99.0% 이상이었다.

N-acyldiethanolamine(1)은 동일한 아미노에스테르와 유사한 배열을 가져 열에 안정하였고, 특히 diglycidylether 화합물(II)들은 감압하에 증류하여 쉽게 정제하였다. 제미니형 최종 화합물 중에서 두 개 사슬화합물 (R'=CH₃ IVa, d)은 Krafft point (T_{KP})는 0 °C 이하로 1 wt % 농도에서 물에 잘 용해되었지만, 세 개 사슬화합물 (R'는 긴사슬알킬; IVb, c, e, f)들은 0.05 wt % 농도 범위에서만 물에 용해되었다.

3.2. 계면특성에 대한 비교 검토

최종생성물에서 두 개의 친수성부인 술포산염을 갖는 화합물(IV)에 대한 표면장력 측정결과를 Figure 2에 일괄 도시하였다.

Figure 2에서 보는 바와 같이 각 곡선의 변곡점에서 cmc값을 추정하였고 cmc이상에서 표면장력 저하능과 물/공기 계면에서 흡착효과(pC₂₀, C₂₀; 물의 표면에서 20 dyne/cm에 이르는 벌크상 (bulk phase)에서 계면활성제의 농도, pC₂₀ = -logC₂₀) 및 이들 계면활성제 cmc/C₂₀ 비율 등을 Table 2에 일괄 표시하였다. 현재 공업적으로 대량 사용하고 있는 sodium dodecyl sulfonate (SDS)는 비교를 위해 같은 실험조건하에서 직접 측정된 데이터 값이다. 본 연구에서 Wilhelmy방법의 정량적 제한이 약 10⁻⁶ mol/L인 것은 시간에 따른

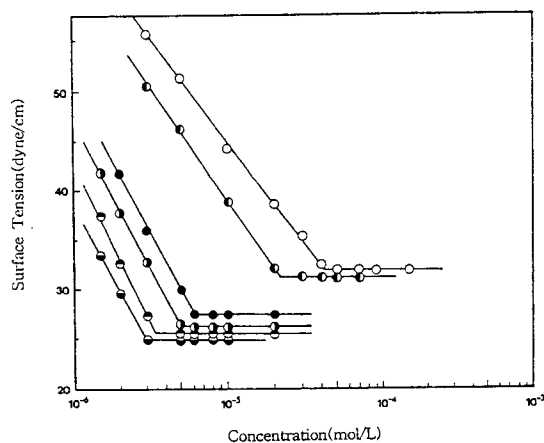


Figure 2. Surface tension vs. concentration for compounds(IVa~f) at 20 °C by the Wilhelmy method: (○) IVa; (●) IVb; (◐) IVc; (◑) IVd; (◒) IVe; (◓) IVf.

Table 2. The cmc, γ cmc, pC₂₀ and cmc/C₂₀ Values of Compounds(IVa~f) and SDS

| Comp'd. | R' | R | cmc (10 ⁻³ mol/L) | γ cmc (dyne/cm) | pC ₂₀ | cmc/C ₂₀ |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------|---------------------|
| IVa | CH ₃ | C ₁₀ H ₂₁ | 0.043 | 32.0 | 5.4 | 7.7 |
| IVb | C ₁₁ H ₂₃ | C ₁₀ H ₂₁ | 0.0072 | 27.5 | 6.9 | 63 ^a |
| IVc | C ₁₃ H ₂₇ | C ₁₀ H ₂₁ | 0.0051 | 26.2 | 6.2 | 79 ^a |
| IVd | CH ₃ | C ₁₂ H ₂₅ | 0.022 | 31.2 | 5.3 | 8.3 |
| IVe | C ₁₁ H ₂₃ | C ₁₂ H ₂₅ | 0.0034 | 25.8 | 6.9 | 45 ^a |
| IVf | C ₁₃ H ₂₇ | C ₁₂ H ₂₅ | 0.0021 | 25.0 | 7.0 | 86 ^a |
| SDS ^b | | | 9.8 | 39.0 | 2.5 | 3.0 |

a; Estimated b; T_{KP} = 39 °C

계면활성제 수용액의 표면장력에서 오차의 범위가 이 농도이하에서 매우 넓어지기 때문이다.

화합물(IVb, c, e, f)의 표면장력의 감축 [$\pi = \gamma_0 - \gamma$, γ_0 은 물의 표면장력] 10⁻⁶ mol/L에서 20 dyne/cm이하로 떨어져 (IVb, c, e, f)의 C₂₀값은 Figure 2에서 보는 바와 같이 cmc값으로 측정하였다. 기존의 계면활성제의 SDS와 비교하여 화합물 (IVa~f)들은 확실히 보다 적은 cmc (1/20~1/150)와 γ cmc값을 보여주었다.

세 개의 사슬을 갖는 계면활성제에 대한 값들은 두 개의 동일한 사슬을 갖는 계면활성제 보다 적은 값을 나타내었다. 두 개의 사슬과 세 개의 사슬을 갖는 계면활성제 사이에서 두 개의 n-decyl이나 n-dodecyl기를 갖는 (IVa, d)이 cmc값에 있어서 세 개의 n-decyl이나 n-dodecyl기를 갖는 화합물 (IVb, c, e, f)보다 더 큰 값을 가져왔고, (IVe, f)화합물들은 지금까지 알려진 음이온성 계면활성제 가운데 미셀형성과 표면장력 저하능의 최고치를 나타내었다. 기존의 단일 사슬을 갖는 계면활성제의 구조적 수정에 의하여 이들의 특성을 달성하기는 어렵다. 그리하여 pC₂₀값은 g/액 계면에서 계면활성제의 흡착효과를 말하는 것은 Rosen이 말한 것과 거의 일치한다[14]. 최종화합물(IV)들의 흡착효과는 (IV)의 pC₂₀값이 기존의 단일 소수성부를 갖는 계면활성제의 보고된 값보다 크기 때문에 매우 높게 나타났다. 만일 (IV)화합물에서 세 개의 긴 사슬을 갖는 화합물은 두 개의 메틸기가 증가되면 pC₂₀이 표면의 흡착성이 0.35 배로 증가되는 IVa와 IVb사이의 차이로 추정된다. 이는 cmc/C₂₀ 비율이 미셀화와 흡착으로 계면활성제의 어떤 구조적 요소의 상호

Table 3. Foaming Properties^a, LSDR and Wetting Ability^a of Compounds(IVa~f) and Reference Compounds(20 °C)

| Comp'd. | Foaming Volume(mL) | | | LSDR | Wetting Time (sec) |
|----------|--------------------|----|-----|------|--------------------|
| | 0' | 3' | 5' | | |
| IVa | 260 | 90 | 30 | 6.9 | 40 |
| IVb | 270 | 15 | 0 | 6.6 | 377 |
| IVc | 260 | 24 | 30 | 5.2 | 110 |
| IVd | 260 | 80 | 20 | 6.3 | 30 |
| IVe | 280 | 30 | 20 | 5.4 | 102 |
| IVf | 220 | 20 | 0 | 5.2 | 380 |
| (Ref.) A | 215 | 20 | 130 | 94 | 15 |
| B | - | - | - | - | 5 |

A: SDS(45°C)^b B: Aerosol-OT

a: 0.1 wt % aq. surfactant solution for (IVa, d), 0.05 wt % aq. surfactant solution for (IVb, c, e, f)

b: 0.5 wt % aq. surfactant solution(above its *cmc*)

연관적인 효과의 지표라는 것을 나타낸다. 일반적인 음이온성 계면활성제의 보고된 *cmc/C₂₀* 비율은 1.3~28 범위였다[16]. 이는 두 개 또는 세 개 사슬의 계면활성제의 친수성부가 분자 중심에 위치하여 분명히 큰 부피를 가진다. 일반적 이온성 계면활성제의 *cmc/C₂₀* 비율은 소수성부에 가지를 삽입하거나, 분자 중앙에 위치하는 중심 거리에 의하거나, 또는 더 큰 친수성부의 도입에 의해 증가된다. 그리하여 두 개 또는 세 개 사슬을 갖는 계면활성제 (IV) *cmc/C₂₀* 비율에 있어서 보다 큰 증가는 흡착이 미셀형성보다 더 쉽다는 결과를 가져온 것이다.

화합물(IV)들과 SDS의 기포성, 습윤성, lime soap dispersing requirement (LSDR) 등을 Table 3에 일괄 표시하였다.

기포성과 습윤성은 두 개 사슬의 화합물 (IVa, d)은 0.1 wt %에서 세 개의 사슬을 갖는 화합물 (IVb, c, e, f)은 0.05 wt %에서 측정하였고, SDS는 *cmc*가 0.27 wt %이기 때문에 0.5 wt %에서 측정하였다. (IVd)의 기포안정성은 이미 보고된 disodium 1, ω -bis(decyloxymethyl)-1, ω -alkanedisulfate[5]와 거의 비슷하였다. 더욱이 두 개의 *n*-decyl이나 *n*-dodecyl기를 갖는 (IVa, d)이 세 개의 사슬을 갖는 (IVb, c, e, f)보다 기포 안정성이 높은 것을 보여 주었다. 두 개의 사슬화합물과 세 개의 사슬화합물 측정된 농도가 다른 것을 고려하지 않으면 안되지만 기포성은 세 개의 소수성 사슬의 조성에 따라 다양하게 될 것으로 본다. 화합물 (IVa~f)의 LSDR에 대한 분산성은 이미 보고된 두 개 사슬과 두 개의 술포산염기를 갖는 화합물[9] 보다는 낮지만 일반적 단일 사슬을 갖는 술포산염(SDS)보다는 매우 양호한 결과를 가져왔다. 이는 아마도기가 칼슘이온에 대하여 강한 회합성을 가지는 것으로 알려졌기 때문에 LSDR에 대한 분산성이 양성분포를 이루기 때문인 것으로 판단된다. 넓은 범위의 젖음 특성을 갖는 화합물 (IVa~f)에 대한 습윤성은 같은 조건하에서 sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (aerosol-OT, Nippon Cyanid Co., Tokyo, Japan)보다 습윤시간이 길다. 비록 습윤 특성에서 이러한 형태를 갖는 화합물의 구조적 영향이 아직은 명확하지 않더라도 (IVb, f)의 습윤성은 상대적으로 매우 우수한 결과를 가져왔다.

4. 결 론

두 개 또는 세 개의 긴 알킬사슬을 갖는 제미니형 양친매성 화합물의 두 개의 술포산염기를 갖는 화합물 (IVa~f)들은 긴사슬지방알콜기를 갖는 *N*-acyldiethanolamine diglycidyl ether와 propanesultone의 반응에 의하여 이루어졌다. Diglycidylether류는 상전이 촉매 하에 *N*-acyldiethanolamine과 epichlorohydrin의 반응으로 쉽게 얻을 수 있었고 이들 각각의 화합물에 대한 실리카겔 관크로마토그래피, IR, ¹H NMR, 질량분석 및 원소분석 등을 행하여 분리 정제 및 구조확인을 하였다.

새로운 조성을 갖는 두 개 또는 세 개의 사슬을 갖는 계면활성제들은 모두가 물에 용해성을 나타내었고 하나의 술포산염기를 갖는 단순 사슬을 갖는 기존의 계면활성제들 보다 미셀형성이 용이하였고 계면활성제의 표면장력 저하능이 보다 낮았다. 세 개의 사슬을 갖는 화합물들의 *cmc*와 γ_{cmc} 값은 동일형의 두 개 사슬을 갖는 화합물보다 적은 값들을 나타내었다. 그리고 본 연구에서 새로이 합성한 화합물들의 물/공기 계면에서 흡착효과는 매우 높았고 이들의 기포성, 습윤성 및 LSDR의 데이터를 제시하므로써 계면활성제의 공업적 응용에 많은 기대를 가질 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. C. Larpent, F. Brisse-Le Menn and H. Patin, *C. R. Acad. Sci.*, Ser. 2, **308**, 615(1989).
2. Y. Ishikawa, Y. Ogata and T. Takeuchi, *Jpn. Pat.*, **1**, 254,051 (1984).
3. Y. Deinega, Z. R. Ul'berg, L. G. Marochko, V. Rudi and V. P. Denisenko, *Kolloid Z.*, **36**, 649(1974).
4. T. J. Micich and W. M. Linfield, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **65**, 820(1988).
5. M. Okahara, A. Masuyama, Y. Sumica and Y. P. Zhu, *J. Jpn. Oil Chem Soc.*, **40**, 473(1988).
6. N. H. Jeong, S. S. Park, H. K. Jeong, K. H. Cho and K. D. Nam, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **4**, 381(1993).
7. V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **35/36**, 447(1990).
8. M. Okahara, A. Masuyama, Y. Sumica and Y. P. Zhu, *Chem. Abstracts*, **110**, 10096p(1989).
9. Y. P. Zhu, A. Masuyama and M. Okahara, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **67**, 459(1990), *ibid.*, **68**, 268(1991).
10. A. L. J. Beckwith, in "The Chemistry of Amides", edited by J. Zilicky, Interscience Publishers, London, 96(1970).
11. X. P. Gu, I. Ikeda and M. Okagara, *Synthesis*, 649(1985).
12. Y. Nakatsuji, Y. Tsuji, I. Ikeda and M. Okagara, *J. Org. Chem.*, **51**, 78(1986).
13. H. C. Borghetty and C. A. Bergman, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **27**, 88(1950).
14. M. J. Rosen, in "Surfactants and Interfacial Phenomena", 2nd ed., John Wiley & Sons, N.Y(1989).
15. M. J. Rosen, in *Ibid.*, 69(1989).
16. M. J. Rosen, in *Ibid.*, 143(1989).