

Michael Addition Reaction을 이용한 신규 Ester Quaternary Ammonium Salt 양이온 계면활성제의 합성

강은경^{1,2} · 정선화^{2,3} · 정가영^{1,2} · 이병민^{1,2,†}

¹과학기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정

²한국화학연구원 계면재료화학공정연구센터

³충북대학교 응용화학전공

(2017년 3월 15일 접수; 2017년 3월 28일 수정; 2017년 3월 30일 채택)

Synthesis of Novel Ester Quaternary Ammonium Cationic Surfactants via Michael Addition Reaction

Eun-kyung Kang^{1,2} · Seon Hwa Jung^{2,3} · GaYoung Jung^{1,2} · Byung Min Lee^{1,2,†}

¹*Advanced Materials and Chemical Engineering, University of Science and Technology, 217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Republic of Korea,*

²*Center for Interface Chemistry and Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34114, Republic of Korea*

³*Department of Applied Chemistry, Kyungpook National University, 80, Daehakro, Bukgu, Daegu, 41566, Republic of Korea*

(Received March 15, 2017; Revised March 28, 2017; Accepted March 30, 2017)

요약 : 양이온 계면활성제는 살균력을 가지고 있으며 이를 개발하기 위한 연구는 다양한 산업분야에서 계속 진행되고 있다. 단순히 우수한 성능을 가질 뿐만 아니라 생분해성이 우수한 계면활성제를 개발하기 위한 연구는 증가되고 있다. 본 연구에서는 Michael addition 반응을 통하여 ester-type의 양이온 계면활성제를 합성하였다. 실온에서 촉매없이 alkyl acrylate와 1차 아민을 가지는 화합물을 합성한 뒤 dimethyl sulfate 로 4차화시킨다. 2개의 소수기와 한 개의 친수기를 갖는 HQ21과 2개의 소수기와 2개의 친수기를 갖는 HQ22를 합성하였다. 이들 합성화합물은 ¹H-NMR, HR-MS 와 FT-IR로 구조를 확인하였으며 생분해성을 측정하였다.

주제어 : 계면활성제, 양이온계면활성제, ester-type, Michael addition 반응, 생분해성

Abstract : Cationic surfactants have a bactericidal effect and the study for effective development of them became important parts in the industry. There have been increasing researches that focus on the development of products having not only outstanding features but also safety and

†Corresponding author
(E-mail: bmlee@kriict.re.kr)

biodegradability. In this work, novel ester-type cationic surfactants were obtained via Michael addition reaction. Intermediates were quantitatively prepared by the Michael addition reaction between alkyl acrylate and amine compounds under mild conditions without solvent and catalyst. The intermediates were quaternized with dimethyl sulfate. HQ21 with two hydrophobic groups and a hydrophilic group and HQ22 with two hydrophobic groups and two hydrophilic groups were obtained. The structures of the products were characterized by $^1\text{H-NMR}$, HR-MS and FT-IR and biodegradability of the products were tested.

Keywords : surfactants, cationic surfactants, ester-type, Michael addition reaction, biodegradability

1. 서론

계면활성제는 한 분자내에 친수기와 소수기를 포함하는 양친매성물질로 물에 녹였을 때 그 물질의 물리적 성질을 변화시키는 특징을 가지고 있다. 소수기와 친수기의 구조와 특징에 따라 계면활성제를 분리하며 각각의 계면활성제는 다양한 특성을 가지고 있다. 이 중 양이온 계면활성제는 1895년 Domagk에 의해 살균성이 있다는 연구결과가 발표된 이후로 주목을 받기 시작했다 [1]. 이 후, 양이온 계면활성제는 살균제, 진균제, 살균제 및 세척제에 첨가제 또는 주원료로 사용되면서 다양한 산업분야에서 중요한 위치를 차지하며 이에 대한 다양한 연구가 진행되었다. [2-5]. 특히 양이온 계면활성제의 경우 친수기 부분이 양전하를 띠고 있어, 전기적으로 음전하를 띠는 표면이나 계면에 흡착하여 전기적으로 중성이 되도록 하는 특징을 가지고 있어 금속, 섬유, 전기산업 등 수년간 많은 산업분야에서 그 연구가 진행되었다. [4,6-8].

초기에는 우수한 물성을 갖는 양이온 계면활성제의 개발에 대한 연구가 집중되었으나 점차 환경에 대한 관심이 증가하면서 우수한 성능뿐만 아니라 생분해성 또한 우수한 양이온 계면활성제를 개발하기 위한 연구에 더 많은 관심이 집중되었다 [6,9]. 이 중, ester-quats라 불리는 ester-type의 양이온 계면활성제가 다른 양이온 계면활성제에 비해 우수한 생분해성을 가진다고 보고되었다 [10-12]. 적어도 하나의 소수체인과 암모늄이온 사이에 ester 결합을 가지고 있는 경우 이 ester 결합이 쉽게 가수분해될수 있으며 빠르게 생분해가 일어나게 되어 ester-quats 계면활성제의 생분해성이 우수해지는 것이다. 이러한 이유로 ester-quats형 양이온계면활성제는 다양한

분야에서 사용되어지고 있다. 대부분의 에스테르화 반응은 고온의 환경에서 반응이 이루어지거나 불완전한 반응으로 인한 부산물이 많이 생성되는 단점을 가지고 있다 [13-17]. 유기화학에서 중요한 합성방법중 하나인 Michael 첨가반응은 일반적으로 낮은 온도에서 반응이 진행되고 부산물이 거의 생성되지 않으며 전환율이 매우 높은 화학반응이다. 대표적인 Michael donor는 amine이며 Michael acceptor는 acrylate가 사용된다 [18,19].

본 연구에서는 1차 amine과 acrylate를 사용하여 Michael 첨가반응을 통해 우수한 생분해성을 갖는 ester-type의 양이온 계면활성제를 개발하고자 하였다. 신규 양이온 계면활성제는 2개의 소수기와 1개의 암모늄 양이온을 갖는 2:1 타입 3종류와 2개의 소수기와 2개의 친수기를 갖는 2:2 타입의 3종류로 총 6종류의 양이온 계면활성제를 합성하였으며 다양한 분석 장비를 통해 그 구조를 규명하였고 생분해성 시험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 분석기기

본 실험에 사용된 dodecyl acrylate, octadecyl acrylate, ethanolamine, hydroquinone, dimethyl sulfate, 3-N,N-dimethyl amino propyl amine은 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. p-Toluenesulfonic acid monohydrate, acrylic acid, toluene, potassium carbonate, ethyl alcohol, chloroform, acetone은 Samchun Pure Chemical Co.에서 구입하여 사용하였다. n-Octadec-9-enyl alcohol은 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.에서 구입하여 정제 없이 사용

하였다.

본 연구에서는 반응의 진행정도를 gas chromatography를 통해 확인하였다. HP사의 6890N Gas Chromatography를 사용하였다. Column은 J&W사의 DB-1HT (Length: 30 m, ID: 0.32 mm, Film: 0.01 μ m)를 사용하였다. 온도조건은 주입구와 검출기는 350 $^{\circ}$ C를 유지하였으며 오븐의 온도는 초기 40 $^{\circ}$ C에서 1분간 대기 후 분당 12 $^{\circ}$ C씩 350 $^{\circ}$ C까지 승온하여 10분간 대기 하였다. 생성물의 구조를 확인하기 위하여 Bruker사의 DPX 300 (300 MHz) NMR기기를 사용하여 실온에서 측정하여 δ 단위로 표시하였고, FT-IR은 Digilab사의 FTS-165 FT-IR Spectrometer를 사용하였다. 원소조성은 Jeol사의 The MStation JMS-700을 사용하여 고분별능 질량 분석법(HR-MS)을 통해 확인하였다.

2.2. 실험방법

N,N-bis-(2-(n-dodecyloxycarbonyl)ethyl)-2-hydroxyethylmethyl ammonium dimethyl sulfate(C12-HQ21)의 합성

교반기, 온도계, 가열기, 콘덴서가 설치된 500ml 3구 둥근 플라스크에 98.15 g(0.4mol)의 n-dodecyl acrylate와 44.53g의 ethyl alcohol을 넣고 교반하였다. 여기에 12.22 g (0.2mol)의 ethanolamine을 내부온도가 20도가 넘지 않게 유지하며 30분 동안 천천히 적가 하였다. 적가가 완료되면 내부온도를 20~25 $^{\circ}$ C로 유지하며 24시간동안 반응시켰다. 반응은 chloroform과 acetone을 3:1 부피비로 하여 TLC를 사용하여 확인하였으며 반응이 완료된 뒤 농축하여 150.02 g의 N,N-bis-(2-(n-dodecyloxycarbonyl)ethyl)-2-hydroxyethyl amine(C12-N21)을 98.12%의 수율로 수득하였으며 그 분자구조는 FT-IR, HR-MS, 1 H-NMR을 사용하여 분석하였다. 합성된 C12-N21 108.37 g(0.2 mol)을 교반기, 온도계, 가열기, 콘덴서가 설치된 250ml 3구 둥근 플라스크에 넣고 25.23 g(0.2 mol)의 dimethyl sulfate를 60도가 넘지 않도록 천천히 적가 하였다. 적가 완료 후 60~70도에서 8시간동안 반응을 진행하였으며 별도의 추가공정 없이 98.00%(130.93 g)의 수율로 C12-HQ21를 얻었으며 분자구조는 FT-IR, 1 H-NMR을 사용하여 분석하였다.

N,N-bis-(2-(n-octadecyloxycarbonyl)ethyl)-2-hydroxyethylmethyl ammonium dimethyl sulfate(C18-HQ21)의 합성

C18-HQ21의 합성은 C12-HQ21의 합성방법과 동일하게 진행하였으며 n-dodecyl acrylate 대신 129.82 g의 n-octadecyl acrylate를, C12-N21 대신 142.03 g의 N,N-bis-(2-(n-octadecyloxycarbonyl)ethyl)-2-hydroxyethyl amine(C18-N21)을 사용하였다. 반응수율을 96.11%(160.76 g)로 수득되었으며 분자구조는 FT-IR, 1 H-NMR을 사용하여 분석하였다.

N,N-bis-(2-(n-octadec-9-enyloxycarbonyl)ethyl)-2-hydroxyethylmethyl ammonium dimethyl sulfate (C18:1-HQ21)의 합성

C18:1-HQ21의 합성은 C12-HQ21의 합성방법과 동일하게 진행하였으며 n-dodecyl acrylate 대신 129.01 g의 n-octadec-9-enyl acrylate를, C12-N21 대신 129.82 g의 N,N-bis-(2-(n-octadec-9-enyloxycarbonyl)ethyl)-2-hydroxyethyl amine(C18:1-N21)을 사용하였다. n-Octadec-9-enyl acrylate는 n-octadec-9-enyl alcohol과 acrylic acid를 축합반응하여 사용하였다. 교반기, 온도계, heater, 콘덴서가 설치된 1000ml 3구 둥근 플라스크에 134.24 g (0.5mol)의 n-octadec-9-enyl alcohol과 75.06 g (1 mol)의 acrylic acid, 400ml의 toluene, 19.02 g (0.1mol)의 p-toluenesulfonic acid monohydrate, 그리고 2.05 g (0.01mol)의 hydroquinone을 투입한 뒤 내부온도 105 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 반응을 진행하였다. 반응은 gas chromatography를 사용하여 확인하였으며 반응이 완료된 뒤 potassium carbonate로 처리한 뒤 필터하고 농축하여 171.59 g (yield : 63.38%)의 n-octadec-9-enyl acrylate를 수득하였다.

C18:1-HQ21의 반응수율을 96.11%(160.76 g)로 수득되었으며 분자구조는 FT-IR, 1 H-NMR을 사용하여 분석하였다.

N,N-bis-(2-(n-dodecyloxycarbonyl)ethyl)-N,N',N',N'-tetramethylpropane-1,3-diammonium methyl sulfate(C12-HQ22)의 합성

C12-HQ22의 합성은 C12-HQ21의 합성방법과 동일하게 진행하였으며 ethanolamine 대신 20.44 g의 3-N,N-dimethyl amino propyl amine을, C12-N21 대신 58.29 g의

N,N-bis-(2-(n-dodecyloxycarbonyl)ethyl)-N',N'-dimethylpropane-1,3-diamine(C12-N22)을 사용하였다. 반응수율을 98.00%(130.93 g)로 수득되었으며 분자구조는 FT-IR, 1H-NMR을 사용하여 분석하였다.

N,N-bis-(2-(n-octadecyloxycarbonyl)ethyl)-N,N',N',N'-tetramethylpropane-1,3-diammonium methyl sulfate(C18-HQ22)의 합성

C18-HQ22의 합성은 C12-HQ22의 합성방법과 동일하게 진행하였으며 n-dodecyl acrylate 대신 129.82 g의 n-octadecyl acrylate를, C12-N22 대신 75.13 g의 N,N-bis-(2-(n-octadecyloxycarbonyl)ethyl)-N',N'-dimethylpropane-1,3-diamine(C18-N22)을 사용하였다. 반응수율을 96.30%(160.76 g)로 수득되었으며 분자구조는 FT-IR, 1H-NMR을 사용하여 분석하였다.

N,N-bis-(2-(n-octadec-9-enyloxycarbonyl)ethyl)-N,N',N',N'-tetramethylpropane-1,3-diammonium methyl sulfate(C18:1-HQ22)의 합성

C18:1-HQ22의 합성은 C12-HQ22의 합성방법과 동일하게 진행하였으며 n-dodecyl acrylate 대신 129.82 g의 n-octadec-9-enyl acrylate를, C12-N22 대신 74.72 g의 N,N-bis-(2-(n-octadec-9-enyloxycarbonyl)ethyl)-N',N'-dimethylpropane-1,3-diamine(C18:1-N22)을 사

용하였다. 반응수율을 98.10%(164.20 g)로 수득되었으며 분자구조는 FT-IR, 1H-NMR을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

신규 Ester-type 양이온 계면활성제는 중간체를 합성하고 여기에 4차화하여 양이온 계면활성제로 합성하는 2단계 합성으로 개발되었으며 Fig. 1에 반응구조를 나타내었다.

여섯 종류의 중간체는 촉매의 사용 없이 alkyl acrylate 와 ethanolamine, 3-N,N-dimethyl amino propyl amine을 상온에서 Michael 첨가 반응을 통해 합성하였다. 일반적으로 ester-type의 양이온 계면활성제는 산과 알코올의 반응을 통해 합성되는 경우가 많은데 이 반응은 용매와 촉매가 반드시 사용되고 반응 온도는 160 °C이상의 고온에서 진행된다. 그러나 본 연구에서는 alkyl acrylate와 1차 amine을 이용하여 보다 친환경적이고 비용 효율적으로 신규 양이온 계면활성제를 합성하였다. 이 반응에서는 아민은 Michael donor로, acrylate는 Michael acceptor로 작용되었다. Ethanolamine과 3-N,N-dimethyl amino propyl amine에서 1차 아민에 비공유 전자쌍이 존재하여 이로 인해 반응이 빠르게 진행되므로 따로 염기, 산 촉매를 사용할 필요가 없었다. 따라서 alkyl acrylate 와 ethanolamine 또는 3-N,N-dimethyl amino

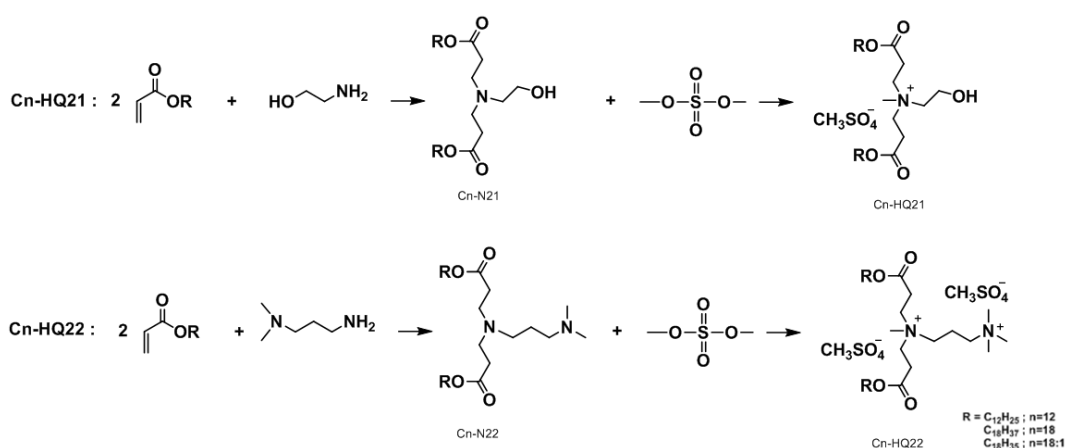


Fig. 1. Reaction scheme for the synthesis of novel ester-type cationic surfactants.

propyl amine를 2 mol : 1 mol로 반응시키면서 20~30°C의 온도에서 24시간 반응하여도 미 반응물이나 부가생산물이 거의 없이 1 mol의 중간체가 획득되었다. 본 반응에서는 촉매나 용매가 사용되지 않았기 때문에 다른 부산물이 없으며 별도의 분리과정 없이 원하는 합성물질을 얻었다. 다양한 분석 장비를 사용하여 여섯 종류의 중간체의 구조를 확인하였다. N21 중간체의 경우, IR spectra를 통해 공통적으로 3500-3300cm⁻¹에서 OH기를 확인하였으며 2950-2850 cm⁻¹부근에서 알킬기를 확인할 수 있었다. 특히 ester[C-(C=O)-O]의 C=O band는 1740cm⁻¹에서 관찰되며, C-O band의 경우 normal한 C-O band가 관찰되는 1150-1085cm⁻¹의 범위보다도 1220cm⁻¹에서 넓고 강하게 나오게 되며 이 band로 인해 ester의 합성을 확인할 수 있다. N22의 경우 N21과는 달리 OH기가 존재하지 않으므로 3500-3300cm⁻¹에서의 O-H stretching을 제외하고 다른 IR의 특정 spectra는 N21과 비슷하게 나타났다. 그 외에도 다른 흡수 띠들을 보았을 때 원하는 작용기를 갖는 구조로 합성되었음을 확인할 수 있었으며 대표적으로 C12-N21의 IR spectrum는 Fig. 2-(a)에 나타내었으며 다른 중간체에 대한 spectra는 Table 1에 나타내었다. 또한 HR-MS를 통해 여섯 종류의 중간체의 정확한 분자량과 분자식을 확인하였으며 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 계산된 분자량과 측정된 분자량의 값이 거의 일치하여 이를 통해 측정된 분자식 또한 본 연구에서 합성된 중간체의 분자식과 일치하였다. 1H-NMR spectra 결과를 보면 일반적으로 alkyl acrylate의 이중결합 수소는 5.5~6.5ppm에서 나타나지만 1차 아민과 alkyl acrylate와 반응이 되면 이중결합이 없어지면서 그 위치에서 피크를 확인할 수 없으며 이 결과를 통해 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다. 그 외 적분 값과 chemical shift값을 통하여 amine 1mol과 2mol의 alkyl acrylate의 합성을 확인하였다. Fig. 2-(b)에서 C12-N21의 NMR spectrum을 확인할 수 있으며 각각의 적분 값은 Table 1에 나타내었다.

신규 ester-type 양이온 계면활성제는, EQ21의 경우 1 mol의 중간체와 1mol의 dimethyl sulfate, EQ22의 경우 1 mol의 중간체와 2mol의 dimethyl sulfate의 반응으로 합성하였다. Dimethyl sulfate는 유기합성에서 대표적인 메틸 화제로서 메틸 그룹이 메틸화에 참여하고 S_N2 반

응을 통해 반응이 일어나는 것으로 추정되고 있다. 반응성이 우수하기 때문에 발열이 일어나지 않도록 천천히 적가 하였고 반응온도는 70°C를 넘지 않도록 하였다. 촉매를 사용하지 않았고 부산물이 생성되지 않아 별도의 분리과정없이 95% 이상의 고수율로 얻을 수 있었다.

IR spectra를 통해 공통적으로 2950-2850 cm⁻¹부근에서 알킬기를 확인할 수 있었다. 또한 C=O band는 1740cm⁻¹에서 관찰되었고 C-O band는 1300-1000⁻¹에서 확인하였으며 대표적으로 C12-EQ21의 IR spectrum는 Fig. 2-(b) 나타내었으며 다른 계면활성제의 IR spectra 정보는 Table 2에 나타내었다. 1H-NMR spectra 결과를 보면, 중간체에서 나타났던 2.00~3.00 ppm 부근의 피크가 없어지고 3.00~4.50 ppm 부근에 새로운 피크가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 아민 주변에 있는 탄소의 수소에 대한 피크가 모두 낮은 장으로 이동된 것으로 아민이 사차화가 되면서 전기음성도가 커져 주위 탄소의 수소들이 벗김이 일어나 기존의 위치보다 더 낮은 장에서 나타나게 된 것이다. 이를 통해 중간체의 삼차 아민이 모두 사차 암모늄이온으로 되었음을 확인하였다. Fig. 3-(b)에서 C12-EQ21의 NMR Spectrum을 확인할 수 있으며 각각의 적분 값은 Table 2에 나타내었다. 특정 IR 흡수 띠와 1H-NMR의 화학적 이동과 세기를 고려할 때 EQ21 계면활성제는 하나의 친수기와 ester기를 갖는 두 개의 소수기가 있는 구조로, EQ22 계면활성제는 두개의 친수기와 ester기를 갖는 두 개의 소수기가 있는 구조로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

생분해성 실험은 WTW사의 OxiTop® OC 100을 사용하였으며 OECD 301D method를 따라 측정하였다. 합성된 계면활성제를 밀폐된 용기에서 미생물을 사용하여 호기적 조건에서 28일간 일정한 온도에서 교반하며 산소를 공급하였다. 28일 뒤 BOD와 ThoD를 측정하여 이 값을 사용하여 생분해도를 측정하였다. 생분해도를 계산하는 방법은 다음과 같다.

$$\text{Degree of biodegradation} = \frac{\text{BOD/ThoD}}{100\%} \dots \dots \dots \text{Eq. (1)}$$

Table 1. Summary of physical properties of synthesized intermediates

	H-NMR	IR	HR/MS	
			obsvd. (calcd.)	Formula
C12-N21	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 36H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 4H(-O-CH ₂ -CH ₂ -); 2.35~2.63, m, 6H(-N-CH ₂ -CH ₂ -OH, -N-CH ₂ -CH ₂ -COO-); 2.70~2.95, m, 4H(-N-CH ₂ -CH ₂ -COO-); 3.55~3.65, m, 2H(-N-CH ₂ -CH ₂ -OH); 4.00~4.20, m, 4H(CH ₂ -CH ₂ -O-CO-)	3390.68cm ⁻¹ 2924.71cm ⁻¹ 2853.93cm ⁻¹ 1734.44cm ⁻¹ 1201.86cm ⁻¹ 1016.54cm ⁻¹	541.4708 (541.4706)	C ₃₂ H ₆₃ NO ₅
C18-N21	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 60H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 4H(-O-CH ₂ -CH ₂ -); 2.35~2.63, m, 6H(-N-CH ₂ -CH ₂ -OH, -N-CH ₂ -CH ₂ -COO-); 2.70~2.95, m, 4H(-N-CH ₂ -CH ₂ -COO-); 3.55~3.65, m, 2H(-N-CH ₂ -CH ₂ -OH); 4.00~4.20, m, 4H(CH ₂ -CH ₂ -O-CO-)	3446.44cm ⁻¹ 2918.51cm ⁻¹ 2850.47m ⁻¹ 1734.53cm ⁻¹ 1180.57cm ⁻¹ 1056.16cm ⁻¹	709.6597 (709.6584)	C ₄₄ H ₈₇ NO ₅
C18:1-N21	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 44H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 4H(-O-CH ₂ -CH ₂ -); 1.92~2.05, m, 8H(-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -); 2.35~2.63, m, 6H(-N-CH ₂ -CH ₂ -OH, -N-CH ₂ -CH ₂ -COO-); 2.70~2.95, m, 4H(-N-CH ₂ -CH ₂ -COO-); 3.55~3.65, m, 2H(-N-CH ₂ -CH ₂ -OH); 4.00~4.20, m, 4H(CH ₂ -CH ₂ -O-CO-); 5.30~5.40, m, 4H(-CH=CH-)	3451.16cm ⁻¹ 2925.15cm ⁻¹ 2853.96cm ⁻¹ 1735.50cm ⁻¹ 1180.91cm ⁻¹ 1060.91cm ⁻¹	705.6285 (705.6271)	C ₄₄ H ₈₃ NO ₅
C12-N22	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 36H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 6H(-O-CH ₂ -CH ₂ -, -N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂); 2.14, s, 6H(-N(CH ₃) ₂); 2.35~2.63, m, 8H(-O-CO-CH ₂ -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂); 2.70~2.95, m, 4H(-N-CH ₂ -CH ₂ -COO-); 4.00~4.20, m, 4H(CH ₂ -CH ₂ -O-CO-)	2924.38cm ⁻¹ 2854.05cm ⁻¹ 1731.76cm ⁻¹ 1260.81cm ⁻¹ 1119.33cm ⁻¹	582.5337 (582.5336)	C ₃₅ H ₇₀ N ₂ O ₄
C18-N22	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 60H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 6H(-O-CH ₂ -CH ₂ -, -N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂); 2.14, s, 6H(-N(CH ₃) ₂); 2.35~2.63, m, 8H(-O-CO-CH ₂ -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂); 2.70~2.95, m, 4H(-N-CH ₂ -CH ₂ -COO-); 4.00~4.20, m, 4H(CH ₂ -CH ₂ -O-CO-)	2918.03cm ⁻¹ 2852.11cm ⁻¹ 1733.10cm ⁻¹ 1257.81cm ⁻¹ 1116.09cm ⁻¹	750.7217 (750.7214)	C ₄₇ H ₉₄ N ₂ O ₄
C18:1-N22	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 44H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 6H(-O-CH ₂ -CH ₂ -, -N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂); 1.92~2.05, m, 8H(-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -); 2.14, s, 6H(-N(CH ₃) ₂); 2.35~2.63, m, 8H(-O-CO-CH ₂ -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂); 2.70~2.95, m, 4H(-N-CH ₂ -CH ₂ -COO-); 4.00~4.20, m, 4H(CH ₂ -CH ₂ -O-CO-); 5.30~5.40, m, 4H(-CH=CH-)	2925.65cm ⁻¹ 2857.34cm ⁻¹ 1730.98cm ⁻¹ 1162.05cm ⁻¹ 1119.12cm ⁻¹	746.6901 (746.6901)	C ₄₇ H ₉₀ N ₂ O ₄

Table 2. Summary of physical properties of synthesized new cationic surfactants

	H-NMR	IR
C12-N21	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 36H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 4H(-O-CH ₂ -CH ₂ -); 2.85~3.05, m, 4H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -COO-); 3.32, s, 3H(-(CH ₂) ₃ -N ⁺ -CH ₃); 3.60~4.00, m, 6H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -OH, -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -COO-); 3.80, s, 3H(-S-O-CH ₃); 3.90~4.00, m, 2H(-N ⁺ -CH ₂ -OH); 4.00~4.20, m, 4H(-CH ₂ -O-CO-)	3410.87cm ⁻¹ 2924.38cm ⁻¹ 2854.05cm ⁻¹ 1731.76cm ⁻¹ 1199.93cm ⁻¹ 1007.54cm ⁻¹
C18-N21	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 60H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 4H(-O-CH ₂ -CH ₂ -); 2.85~3.05, m, 4H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -COO-); 3.32, s, 3H(-(CH ₂) ₃ -N ⁺ -CH ₃); 3.60~4.00, m, 6H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -OH, -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -COO-); 3.80, s, 3H(-S-O-CH ₃); 3.90~4.00, m, 2H(-N ⁺ -CH ₂ -OH); 4.00~4.20, m, 4H(-CH ₂ -O-CO-)	3381.31cm ⁻¹ 2918.33cm ⁻¹ 2848.86cm ⁻¹ 1730.79cm ⁻¹ 1202.41cm ⁻¹ 1015.05cm ⁻¹
C18:1-N21	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 44H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 4H(-O-CH ₂ -CH ₂ -); 1.92~2.05, m, 8H(-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -); 2.85~3.05, m, 4H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -COO-); 3.32, s, 3H(-(CH ₂) ₃ -N ⁺ -CH ₃); 3.60~4.00, m, 6H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -OH, -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -COO-); 3.80, s, 3H(-S-O-CH ₃); 3.90~4.00, m, 2H(-N ⁺ -CH ₂ -OH); 4.00~4.20, m, 4H(-CH ₂ -O-CO-); 5.30~5.40, m, 4H(-CH=CH-)	3397.62cm ⁻¹ 2924.49cm ⁻¹ 2854.01cm ⁻¹ 1734.36cm ⁻¹ 1202.60cm ⁻¹ 1016.95cm ⁻¹
C12-N22	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 36H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 4H(-O-CH ₂ -CH ₂ -); 2.15~2.20, m, 2H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃); 2.35~2.63, m, 4H(-O-CO-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺); 3.21~3.33, m, 16H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃); 3.55~3.68, m, 4H(-O-CO-CH ₂ -N ⁺); 3.80, s, 3H(-S-O-CH ₃); 4.00~4.20, m, 4H(-CH ₂ -O-CO-)	2925.03cm ⁻¹ 2854.21cm ⁻¹ 1465.06cm ⁻¹ 1223.92cm ⁻¹ 1008.47cm ⁻¹
C18-N22	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 66H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 4H(-O-CH ₂ -CH ₂ -); 2.15~2.20, m, 2H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃); 2.35~2.63, m, 4H(-O-CO-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺); 3.21~3.33, m, 16H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃); 3.55~3.68, m, 4H(-O-CO-CH ₂ -N ⁺); 3.80, s, 3H(-S-O-CH ₃); 4.00~4.20, m, 4H(-CH ₂ -O-CO-)	2925.03cm ⁻¹ 2854.21cm ⁻¹ 1465.06cm ⁻¹ 1223.92cm ⁻¹ 1008.47cm ⁻¹
C18:1-N22	0.88, t, 6H(-CH ₃); 1.25~1.35, m, 44H(-CH ₂ -); 1.60~1.65, m, 4H(-O-CH ₂ -CH ₂ -); 1.92~2.05, m, 8H(-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -); 2.15~2.20, m, 2H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃); 2.35~2.63, m, 4H(-O-CO-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺); 3.21~3.33, m, 16H(-N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃); 3.55~3.68, m, 4H(-O-CO-CH ₂ -N ⁺); 3.80, s, 3H(-S-O-CH ₃); 4.00~4.20, m, 4H(-CH ₂ -O-CO-); 5.30~5.40, m, 4H(-CH=CH-)	2916.51cm ⁻¹ 2849.32cm ⁻¹ 1467.89cm ⁻¹ 1221.53cm ⁻¹ 1006.55cm ⁻¹

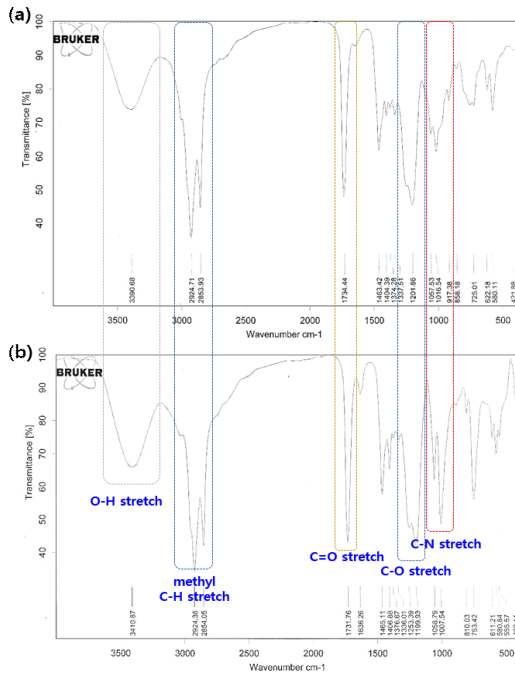


Fig. 2. FT-IR spectral data; (a) N,N-bis-(2-(n-dodecyloxycarbonyl)ethyl)-2-hydroxyethyl amine, (b) N,N-bis-(2-(n-dodecyloxycarbonyl)ethyl)-2-hydroxyethylmethyl ammonium dimethyl sulfate.

BOD(Biochemical Oxygen Demand)는 28일간 계면활성제를 투입하지 않고 미생물만 사용하여 측정하였고 ThOD(Theoretical Oxygen Demand)는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{ThOD} = 16[2c + \frac{1}{2}(h - cl - 3n) + 3s + 5/2p + 1/2na - o] / M \dots \dots \dots \text{Eq. (2)}$$

여기서 M은 계면활성제의 분자량을 의미하며 나머지 소문자 기호들은 $C_cH_hCl_{cl}N_nNa_{na}O_oP_pS_s$ 에 해당되는 값을 넣어 계산한다.

생분해도를 보면 알킬 길이가 가장 짧은 C12-HQ22가 가장 우수한 것을 볼 수 있으며 C12-HQ21도 50% 이상의 생분해성을 보였다. 그리고 알킬 길이가 길수록 생분해성이 우수하지 못했으며 전반적으로 HQ22보다는 HQ21 계면활성제가 생분해성이 우수하였다. C18-HQ22의 경우에는 물에 대한 용해도가 좋지 못하여 생분해

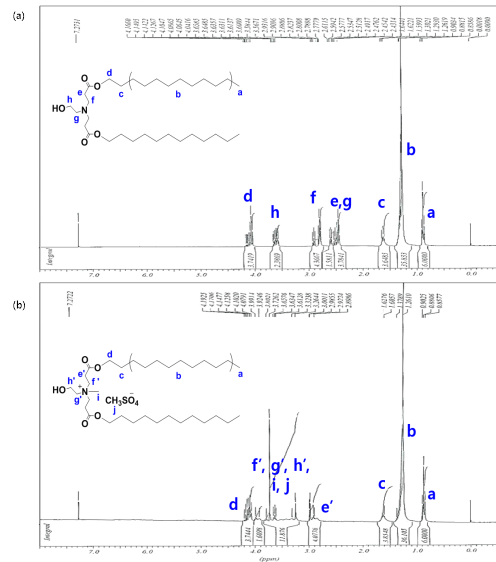


Fig. 3. ¹H NMR spectrum in CDCl₃ ; (a) N,N-bis-(2-(n-dodecyloxycarbonyl)ethyl)-2-hydroxyethyl amine, (b) N,N-bis-(2-(n-dodecyloxycarbonyl)ethyl)-2-hydroxyethylmethyl ammonium dimethyl sulfate

가 거의 되지 못하였다. C18-HQ21과 C18:1-HQ21을 비교해보면 값이 거의 비슷하기는 C18-HQ21이 더 빠른 속도로 생분해가 되는 것을 볼 수 있다. 이것은 C18:1-HQ21의 이중결합이 그 결합길이가 짧고 결합에너지가 커서 분자구조가 안정화되어 생분해가 상대적으로 늦게 일어나기 때문으로 추정된다. 일반적으로 계면활성제의 경우 음이온 계면활성제가 물에 대한 용해도가 가장 좋으며 양이온 계면활성제는 물에 대한 용해도가 좋지 않다고 알려져 있다. 본 실험실에서는 양이온 계면활성제의 용해도 향상을 위해 ethylene oxide를 부가하는 연구를 진행한바 있다[20]. 그러나 ethylene oxide를 부가하기 위해서는 별도의 추가공정이 필요하지만 본 연구에서는 OH기를 포함하는 물질을 사용하여 반응 진행함으로서 반응 공정이 매우 간단하고 OH기를 도입함에 따른 물에 대한 용해도가 증가하였으며 이에 따라 생분해성 또한 증가되었음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 개발된 6종류의 양이온

계면활성제 중 C12-N21이 가장 빠르게 생분해가 진행되었으며 C12-N22는 가장 우수한 생분해성을 보였다. 본 연구결과에 따라 양이온 계면활성제는 소수기의 탄소수가 12개인 것이 바람직하며 생분해성은 용해도와 밀접한 관계가 있고 이는 친수기의 개수를 늘리는 것 보다는 -OH기를 도입하는 것이 바람직하다고 보여진다.

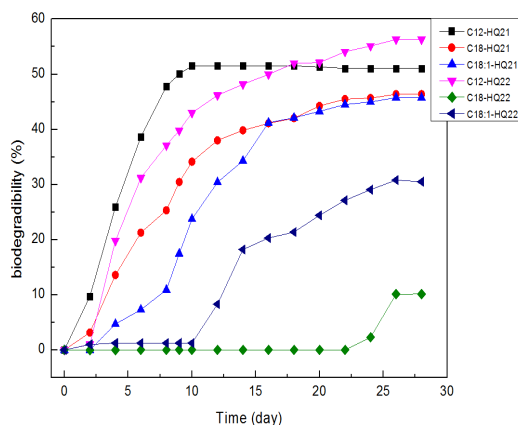


Fig. 4. Graph of degree of biodegradation test of synthesized ester-type cationic surfactants.

4. 결론

본 연구에서는 alkyl acrylate와 ethanolamine의 Michael addition reaction을 통해 촉매의 사용 없이 중간체를 합성하고 여기에 dimethyl sulfate로 사차화하여 신규 ester-type의 양이온 계면활성제를 합성하였다. 합성된 중간체 및 계면활성제는 다양한 분석 장비를 이용하여 그 구조를 확인하였고 합성하고자 했던 물질로 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 생분해성이 우수하여 신규 양이온 계면활성제로서 다양한 분야에서 사용 될 수 있을 것으로 보인다. 생분해성의 경우 소수기의 탄소수 증가할수록 생분해성이 좋지 않으며 이중결합을 가지는 경우 생분해성이 더 좋지 않다는 것을 확인하였다. 또한 물에 대한 용해도를 증가시키기 위해서는 양이온 계면활성제에 친수기를 도입하는 것 보다는 OH기를 도입하는 것이 더 적합한 것을 확인하였다. 본 연구에 의해 개발된 두 종류의 계면활성제 중 HQ21 계면활성제는 물에 대한 우수한 용해도와

생분해성을 나타냄에 따라 섬유유연제의 성분으로 사용이 가능하다고 보여진다. 생분해성이 우수하여 환경적인 제약이 적으며 -OH기의 도입에 따라 탄소수가 18개인 소수기를 두 개나 가지고 있는 C18-HQ21 또한 물에 대한 용해성을 보여 물에 잘 녹아야 하는 섬유유연제에 사용이 가능할 것으로 보인다. 섬유의 경우 물에 젖으면 음전하를 띄게되어 정전기가 발생되는데 이때 양이온 계면활성제의 친수기의 양전하가 정전기적으로 중성을 띄게 해주어 양이온 계면활성제는 대전방지제로 많이 사용된다. 본 연구에 의해 개발된 HQ22의 계면활성제는 생분해성과 물에 대한 용해도가 다소 좋지 않으나 친수기를 2개 도입함에 따라 대전방지제로서의 우수한 성능이 기대된다.

또한 본 연구에서 사용된 합성방법은 친환경적이면서도 비용효율적인 방법으로 산업에서 사용될 경우 매우 우수한 경제성을 가지는 합성방법이다. 따라서 신규 양이온 계면활성제는 그 제조방법이 기존의 계면활성제보다 간편하여 기존의 양이온 계면활성제를 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글

이 논문은 한국화학연구원에서 지원을 받아 수행되었습니다.(No. SI1704 : VDF 기반 불소계 공중합체 친환경 제조공정 개발)

References

1. G.Domagk, A New Class of Disinfectants. *Deut. med. wochschr.* **61**, 829 (1935).
2. L.H.Huber, Ecological behavior of cationic surfactants from fabric softeners in the aquatic environment. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61**, 377 (1984).
3. E.K.Kang, B.M.Lee, H.A.Hwang, J.C.Lim, A novel cationic surfactant having two quaternary ammonium ions. *J. Ind. Eng. Chem.* **17**, 845 (2011).
4. M.J. Rang, J.D. Kim, S.G.Oh, B.M.Lee, J.C.Lim, J.D.Hong, H.H.Kang, J.G.Lee. Recent Research Trends in Colloid and

- Interface Chemistry, The Korean Federation of Science and Technology Societies, Seoul (2007).
5. J.C.Lim, E.K.Kang, J.M.Park, H.C.Kang, B.M.Lee, Syntheses and surface active properties of cationic surfactants having multi ammonium and hydroxyl groups. *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 1406 (2012).
 6. J.Cross, E.J.Singer, "Cationic Surfactants", 3, Marcel Dekker, New York (1994).
 7. D.S.Steichen, "Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry", Holmberg, K., 1, 309, Wiley, New York (2001).
 8. D.S.Steichen, J.F.Gadberry, "New Products and Applications in Surfactant Technology", ed. D. R. Karsa, 59, Sheffield Academic Press, U.K. (1998).
 9. L.Huber, L.Nitschke, "Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry", ed. K. Holmberg, 1, 509, Wiley, Chichester, England (2002).
 10. J.Waters, H.H.Kleiser, M.J.How, M.D.Barratt, R.R.Birch, R.J.Fletcher, S.D.Haigh, S.G.Hales, S.J.Marshall, T.C.Pestell, A new rinse conditioner active with improved environmental properties. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **28**, 460 (1991).
 11. R.Puchta, P.Krings, P.Sandkuehler, A new generation of softeners. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **30**, 186 (1993).
 12. M.Levinson, Rinse-Added Fabric Softener Technology at the Close of the Twentieth Century. *J. Surfact. Deterg.* **2**, 223 (1999).
 13. J.H.Werntz, Monoquatarnary ammonium carbonates and their preparation. U.S.Patent 2,635,100, (1953).
 14. F.Rivetti, U.Romano, Alcohol carbonylation with palladium(II) complexes, effects of ligands, carbon monoxide, pressure and added bases. *J. Organomet. Chem.* **174**, 221 (1979).
 15. P.Tundo, M.Selva, The chemistry of dimethyl carbonate. *Acc. Chem. Res.* **35**, 706 (2002).
 16. C.Overkempe, A.Annerling, C.G.Van Ginkel, P.Ch.Thomas, D.Boltersdorf, J.Speelman, "Novel surfactants: preparation, applications, biodegradability, Revised, Expanded", K.Holmberg, 347, Marcel Dekker, New York (2003).
 17. S.Mori, K.Ida, M. Ue, Process for producing quaternary salts. U.S.Patent 4,892,944 (1990).
 18. G.Bartoli, C.Cimarelli, E.Marcantoni, G.Palmieri, M.Petrini, Chemo- and Diastereoselective Reduction of .beta.-Enamino Esters: A Convenient Synthesis of Both cis- and trans-.gamma.-Amino Alcohols and .beta.-Amino Esters. *J. Org. Chem.* **59**, 5328 (1994).
 19. Y.Hayashi, J.J.Rode, E.J.Corey, A Novel Chiral Super-Lewis Acidic Catalyst for Enantioselective Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5502 (1996).
 20. J.C.Lim, E.K.Kang, H.Lee, B.M.Lee, Synthesis, interfacial properties of ethoxylated cationic surfactants derived from n-dodecyl glycidyl ether. *J. Ind. Eng. Chem.* **22**, 75 (2015).