

## 제미니형 양친매성 계면활성제에 관한 연구 (제4보) (두개의 술폰산염과 소수성알킬기를 갖는 양친매성 화합물의 계면성)

윤 영균 · 김 용철 · 정 환경 · 남 기대

충북대학교 공과대학 공업화학과  
\*미국매사추세츠대학 고분자공학과

Studies on the Gemini Type Amphipathic Surfactants(4)  
-Surface Active Properties of Amphipathic Compound  
with Two Sulfate Groups and Two Lipophilic Alkyl Chains-

Y.K. Yun, Y.Ch. Kim, H.K. Jeong<sup>\*</sup> and K.D. Nam  
Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk Nat. Univ., 361-763 Korea  
<sup>\*</sup>Dept. of Polymer Sci. and Eng. Univ. of Massachusetts Amherst, MA 01003, U.S.A.  
(Received January 30, 1998)

### ABSTRACT

Surface active properties of these aqueous Gemini surfactant solutions including surface tension, critical micelle concentration(*cmc*), foaming power, foam stability, emulsifying power and Krafft point were measured at given conditions.

They showed excellent properties, being compared with conventional single-chain surfactants such as sodium dodecyl sulfonate(SDS). Their surface tensions in the aqueous solution were decreased to 30~38 mN/m, which is lower than 39 mN/m of SDS, and their *cmc* values evaluated by surface tension method were  $2.8 \times 10^{-5} \sim 3.3 \times 10^{-4}$  mol/L. These values were also much lower than that of SDS,  $9.8 \times 10^{-3}$  mol/L.

The foaming power and foam stability, especially decyl and dodecyl compounds, were good and the emulsifying power in benzene or soybean oil was also excellent.

All of the synthesized Gemini surfactants possessed good water solubility and their Krafft points were all below 0°C.

As results, DDED and DDOD, Gemini surfactants which were synthesized are expected to be applied as foamers, emulsifiers and so on.

### 1. 서 론

하나의 친수기와 소수기로 구성된 기존의 계면

활성제의 경우 다양한 표면활성을 향상시키기 위해서는 화학구조변형의 한계점을 가지고 있다. 그 이유는 소수성부분인 알킬사슬의 탄화수소의 탄소

수를 증가시키면 미셀형성에 있어 여러 특성을 향상시키지만 물에 대한 용해도는 감소하기 때문에 공업적 응용에 많은 문제점을 가져온다. 그리하여 기존의 계면활성제에서 벗어난 새로운 조성을 갖는 계면활성제 즉 실리콘 계면활성제, 플루오르 계면활성제, 불라폼 계면활성제, 고분자 계면활성제 및 제미니 계면활성제 등에 관심이 집중되고 있다(1).

그 중에서 요즘 새로이 대두되고 있는 제미니 계면활성제는 일반적으로 한 분자내에 두 개의 소수성부인 장쇄알킬기의 탄화수소의 사슬과 두 개의 친수성부분이 하나의 연결부를 가지고 있는 화합물로서 보다 낮은 *cmc* 와 보다 높은 표면장력 저하능 및 물에 대한 좋은 용해성 등 기존의 계면활성제와는 전혀 다른 특이한 성질을 갖는다고 보고되어 있다(2). 또한 그들의 미셀형성은 구조적으로 자기회합을 피하기 때문에 미셀을 형성하려는 경향보다는 표면에 흡착되는 경향이 더 크며, 비이온성 계면활성제와 혼합하였을 때 표면장력 저하능에 더 큰 상승효과를 가지고 있는 것이 보고되었다(3,4). 그리고 연결부의 길이와 구조형태에 따라 계면활성제의 물성에 커다란 영향을 미친다고 알려져 있다(5,6). 그리하여 이와 같이 제미니 계면활성제만이 가지고 있는 고유한 특성에 대해서는 아직도 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 뛰어난 특성을 가지는 차세대 계면활성제를 연구하고자 Okahara 방법(7,8)을 인용하여 단계적으로 합성하여 얻어진 disodium 5, 12-bis(alkoxy methyl)-4,7,10, 13-tetraoxa-1, 16-hexadecane disulfonate 류 5종을 분리확인한 화합물에 대하여 제 3보에 발표하였고, 이들 화합물의 소수성부인 알킬기의 탄화수가 8~16 범위인 5종의 화합물에 대하여 계면성을 비교검토하였다.

## 2. 실험방법

제3보에 발표된 화합물인 disodium 5,12-bis(alkoxy methyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1, 16-hexadecane disulfonate 류 5종에 대하여

$10^{-6} \sim 10^{-2}$  mol/L 농도범위내에서 상온에서 고리

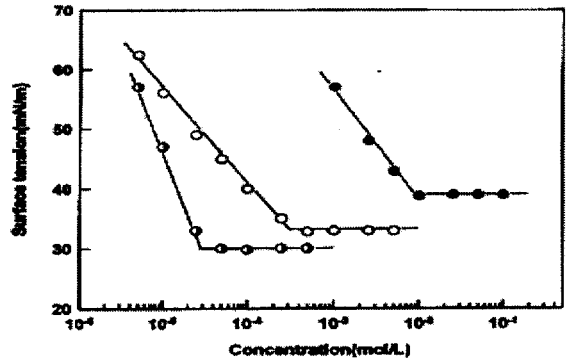


Fig. 1. Surface tension vs. concentration plots of Sulfonate type gemini Surfactants in water at 25°C

- : Sodium dodecyl sulfonate(SDS) at 45°C
- : Disodium 5,12-bis(2-oxaocetyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecane disulfonate(DOCD)
- : Disodium 5,12-bis(2-oxadecyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecane disulfonate(DDED)

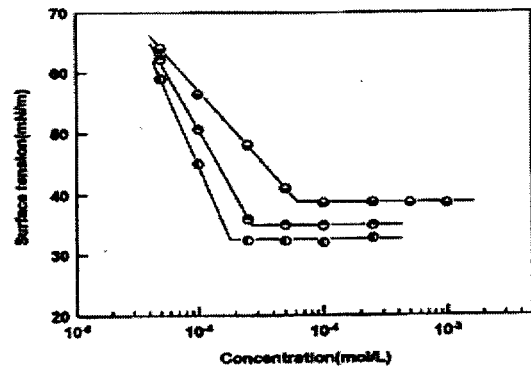


Fig. 2. Surface tension vs. concentration plots of sulfonate type gemini surfactants in water at 25°C

- : Disodium 5,12-bis(2-oxadodecyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecane disulfonate (DDOD)
- : Disodium 5,12-bis(2-oxatetradecyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecane disulfonate(DTED)
- : Disodium 5,12-bis(2-oxahexadecyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecane disulfonate (DHED)

화법에 의하여 표면장력을 측정하였고, 기포력 및 그의 안정측정은 Ross-Miles 법(9)에 의하여 상온에서 각각의 시료에 대한 0.1 wt% 농도의 수용액에 대하여 측정하였다. 그리고 유희력은 Rosano 및 Kimura 의 방법(10,11) 을 응용하여 측정하였고 Krafft point 측정은 각각의 시료를 1g 씩 취하여 150ml 용량의 시험관에 넣고 증류수로 100mL 되게 한 다음 온도계가 부착된 유리시험관을 향한 수조내에 장치한 후 서서히 온도를 올려 갑자기 투명해지는 온도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 표면장력 및 cmc

두 개의 술폰산염과 두 개의 장쇄알킬기를 갖고 중간에 ethylene oxide 연결부를 갖는 제미니형 양친매성 계면활성제 5종과 기존의 sodium dodecyl sulfonate(SDS)에 대한 표면장력을 측정 한 결과를 Fig. 1과 Fig. 2 에 도시하였다.

Fig. 1 과 2에서 보는 바와 같이 소수성부의 탄소수가 다른 제미니형 계면활성제 5종의 표면장력 저하능은 현대 공업적으로 다량 사용하고 있는 술폰산염기를 갖는 SDS 보다 낮은 경향을 나타내었다. 즉 SDS는  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  mol/L의 농도범위에서 3 dyne/cm의 표면장력 값을 나타내지만 본 연구에서 합성한 Disodium 5,12-bis (2-oxaocetyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecanedisulfo

nate [DOCD] 경우  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/L 농도이상에서 33dyne/cm의 값을 가졌고 n-decyl기인 Disodium 5,12-bis (2-oxadecyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecanedisulfonate [DDED] 경우는  $3.0 \times 10^{-5}$ 농도이상에서 30dyne/cm, 그리고 Disodium 5,12-bis (2-oxadodecyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecanedisulfonate [DDOD]는  $2.0 \times 10^{-5}$ 농도이상에서 32dyne/cm 그리고 Disodium 5,12-bis(2-oxatetradecyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecanedi-sulfonate [DTED]는  $2.5 \times 10^{-5}$ 농도 이상에서 35dyne/cm, Disodium 5,12-bis(2-oxahexadecyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecanedisulfonate [DHED]는  $6.0 \times 10^{-5}$ 농도이상에서 38dyne/cm의 표면장력 저하능의 값을 나타내었다. 이 결과 단일사슬 술폰산염 음이온성 계면활성제의 경우 알킬기의 탄소수가 증가할수록 표면장력은 감소(12)하지만 새로운 조성을 갖는 제미니형 계면활성제의 경우는 탄소수 10. 까지는 감소하다가 탄소수 12 이상에서는 오히려 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 표면장력법에 의하여 Fig. 1 과 2 의 변곡점에서 구한 cmc 측정 결과는 Table 1 에 일괄표시하였다. Table 에서 보는 바와 같이 [DOCD] 인 경우 cmc 값은  $3.3 \times 10^{-4}$  mol/L이고 이를 제외한 다른 것들은  $2.0 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ mol/l의 범위의 값을 갖는다. 이는 SDS가  $9.8 \times 10^{-3}$  mol/L인 것과 비교하면 본 연구에서 합성한 제미니형 계면활성제는 수백배 낮은 농도범위내에서 미셀 형성을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 유형의 제미니 계면활성제는 기존의 단일 사슬 계면활성제보다 매우 적은 양을 사용하더라도 훨씬 더 우수한 능력을 기대할 수 있다. 이와 같은 특성을 갖는 원인은 소수성부 사슬과 연결부 그리고 물 분자들 사이의 독특한 상호작용 때문이거나 소수성부 다시 말해 제미니 계면활성제 분자내에서 서로 대칭을 이루고 있는 두 개의 탄화수소 사슬이 어느 정도의 탄소수 이상에서는 사슬이 길어짐에 따라 다른 분자와 미셀을 형성하려 할 때 분

Table 1. Surface Active Properties of Sulfonate Type Gemini Surfactants at 25°C and Their  $T_{kp}$ , HLB Values.

Comp'd.	cmc (mM)	$\gamma_{cmc}$ (mN/m)	$T_{kp}$ (°C)	HLB value	Foaming Ability(mm)*	
					Initial	5 min later
[DOCD]	0.33	33	<0°C	22	70	15
[DDED]	0.03	30	<0°C	20	245	225
[DDOD]	0.02	32	<0°C	18	255	215
[DTED]	0.03	35	<0°C	16	195	85
[DHED]	0.06	38	<0°C	14	126	45
[SDS]	9.80	39	38°C	12	215	130

자간의 충돌로 인하여 자기들끼리 회합을 하지 않으려는 경향이 있기 때문인 것으로 본다.

3-2. 기포력 및 그의 안정도

disodium 5,12-bis(alkoxy methyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1,16-hexadecane disulfonate류 5종에 대한 Ross-Miles 법의 기포력 및 그의 안정성의 측정결과는 Fig. 3 에 도시하였다.

Fig. 3 에서 보는 바와 같이 기포력은 소수성부의 알킬기가 n-decyl 기인 것(DDED)과 n-dodecyl 기인(DDOD) 경우는 245~255mm 로 매우 기포성이 좋았지만, 그 이외의 것은 70~192mm 인 결과를 가져왔다. 그리고 기존의 SDS 인 경우 1 wt% 수용액에서 215mm 나타내지만 이보다 낮은 0.01wt% 수용액에서도 SDS 보다 우수한 기포력을 나타냄을 알 수 있다.

기포안정도에 있어서도 SDS 는 130mm 로 안정도가 저하되는 것으로 나타났지만 그와 반면에 (DDED)와 (DDOD)는 215~225mm 로 다른 유도체 보다는 우수함을 보였지만 (DOCD)와 (DHED)의 경우는 15~45mm 로 오히려 기포안정도가 상당히 저하되는 경향을 나타내었다. 그리하여 제미니 계면활성제중 [(DDED)와 (DDOD)]

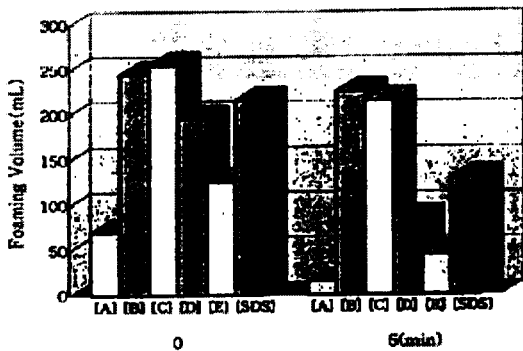


Fig. 3. Ross-Miles foam heights and stabilities of sulfonate type gemini surfactants in 0.1 wt% aqueous solution at 25°C

- (A) : [DOCD], (B) : [DDED],
- (C) : [DDOD], (D) : [DTED],
- (E) : [DHED]
- [SDS] : 1.0 wt% aqueous solution

의 경우는 기포력 및 기포안정성이 우수하기 때문에 기포제로서의 공업적 응용이 가능할 것으로 기대된다.

3-3. 유화력

제미니형 계면활성제의 일정농도의 수용액에 대하여 유화력을 측정한 결과 유기용매인 벤젠의 경우는 Fig. 4 이고 식물성기름인 대두유인 경우는 Fig. 5 에 도시하였다. 이들은 모두가 우수한 유화력을 갖기 때문에 보다 안정한 에멀전을 형성할 수 있는 것으로 나타내었다. 그러나 기존의 계면활성제인 sodium alkyl sulfonate 는 소수성부의 탄소수가 증가함에 따라 유화력이 감소하는 경향을 보이는 것과는 달리 제미니 계면활성제는 탄소수 8~12 까지는 증가하다가 그 이후에는 오히려 감소하는 경향을 왔다. 이와 같은 결과는 표면장력 저하능 및 cmc 로부터도 예측 할 수 있는 바와 같이 [(DDED), (DDOD)]의 경우 미셀형성능이 그의 다른 화합물보다 우수하기 때문에 이와 같은 결과를 갖는 것으로 본다. 그리고 HLB 값을 Davies 식[13] 에 계산한 결과 Table 1 에 표시한 바와 같이 HLB 값은 15~22 를 나타내므로써 이들은 O/W 형 유화제로 이용이 가능할 것으로 기대된다.

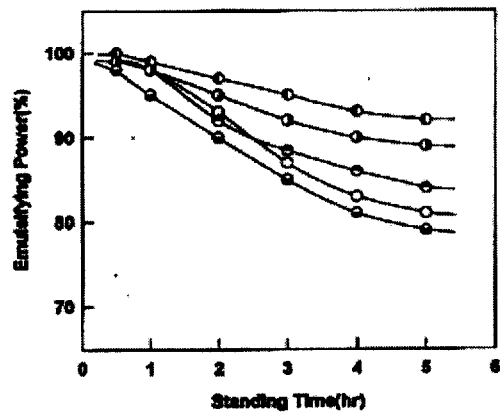


Fig. 4. Emulsifying power of sulfonate type gemini surfactants for benzene at 25°C

- : [DOCD], ● : [DDED], ● : [DDOD],
- : [DTED], ● : [DHED]

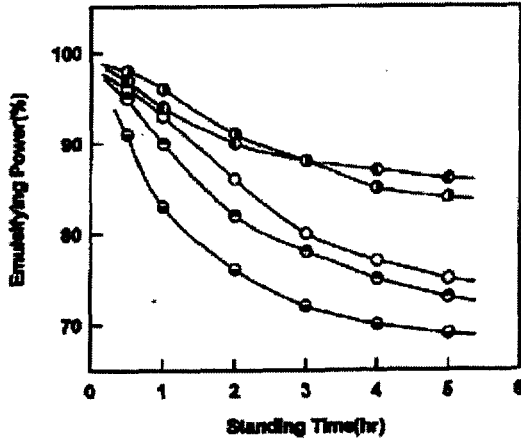


Fig. 5. Emulsifying power of sulfonate type gemini surfactants for soybean oil at 25°C

○ : [DOCD], ● : [DDED], ◐ : [DDOD],  
◑ : [DTED], ◒ : [DHED]

### 3-4. Krafft point

본 연구에서 실험은 제미니형 계면활성제 5종에 대한 Krafft point 를 측정 한 결과 Table 1 에 표시한 바와 같이 이들은 모두 0°C 이하인 것으로 나타났다. 일반적으로 단일사슬 계면활성제인 SDS 인 경우는 Krafft point 가 38°C 이나 이와 달리 0°C 이하에서도 투명성을 보이기 때문에 공업적 응용성이 넓을 것으로 기대된다.

## 4. 결 론

소수성부의 알킬기의 탄소수가 8~12 범위한 새로운 조성을 갖는 제미니형 계면활성제인 경우 묽은 수용액에서 계면성을 비교검토한 결과 표면장력은  $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$  mol/L 농도범위에서 30~38dyne/cm 까지 표면장력 저하능을 보였다. 이는 SDS의 표면장력 저하능보다 매우 낮은 결과 이고 cmc 에 있어서도 수백배 낮은 농도에서 미셀 형성능을 가지고 있다. 그리고 [DDED]와 [DDOD]는 기포력과 그의 안정도가 우수하였고

벤젠 및 대두유에 대한 유화력은 모두가 양호하였고, O/W 형 유화제로 기대성이 크고 Krafft point 는 0°C 이하인 결과를 나타내었다.

## 문 헌

- [1] M.R. Porter, "Handbook of Surfactant" 2nd ed., Sully South Wales p. 276~292(1994).
- [2] M.J. Rosem, *CHEMTEC*, 33(1993).
- [3] F.M. Menger and C.A. Littau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 113,1452(1991).
- [4] F.M. Menger and C.A. Littau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 115,10083(1991).
- [5] S. Karaborni, K. Esselink, P.A.J.Hilbers, B.Smit, J. Kartharrser, N. M.van Os and R. Zana, *Science*, 226, 254(1994).
- [6] M.J. Rosen and L.D. Song, *J. Colloid Interf. Sci.*, 179, 261(1996).
- [7] Y. Nakatuji, Y. Tsuji, I. Ikeda and M. Okahara, *J. Org. Chem.*, 51, 78 (1986).
- [8] Y-P. Zhu, A. Masuyama, T. Nagata, and M. Okahara, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 40(6), 473(1991).
- [9] I. Ross and G.D. Miler, *J. Phys. Chem.*, 48, 280(1944).
- [10] H.L. Rosano, D. Fohn and J.H. Whittan, *J. Amer. Oil Chem.*, 59, 360(1982).
- [11] 木村, 松谷, 油化學., 24, 521(1975).
- [12] K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, and T. Isemura "Colloidal Surfactants", Academic Press, New York (1963).
- [13] J.T. Davies, Proc. 2nd Intern. Congress of Surface Activity, 1, 26 (1957).