

고급지방산 에스테르형 양이온 제미니 계면활성제의 합성 및 특성

박종권 · 정노희[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2011년 3월 26일 접수 ; 2011년 4월 15일 채택)

Synthesis and Properties of Fatty Ester Type Cationic Gemini Surfactants

Jong-Kwon Park · Noh-Hee Jeong[†]

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

(Received March 26, 2011 ; Accepted April 15, 2011)

Abstract : Cationic gemini-surfactant, namely 1,4-butane-bis(N-alkanoyloxyethyl-N,N-dimethyl)-diammonium bromide was synthesized and their inhibition effect on corrosion of mild steel in 1 M HCl solution was tested by weight loss method. The synthesized product was confirmed by FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy. Surface tensions were measured by surface tensiometer Sigma 70. Their *c.m.c.* values evaluated by surface tension method was $4.1 \times 10^{-5} \sim 5.4 \times 10^{-5}$ mol/L. The Krafft point of the these surfactants were $<0 \sim 10.7^\circ\text{C}$. The emulsifying properties of synthesized cationic gemini surfactants and sodium dodecyl sulfate (SDS), tetradecyl trimethyl ammonium bromide (TTAB) was investigated. Of these, 1,4-butane-bis(N-lauroxyethyl-N,N-dimethyl)- diammonium bromide, CGL 14-4-14 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. 서론

양이온 계면 활성제의 용도는 소독제, 방부제, 화장품, 대전방지제, 섬유 유연제, 부식방지제, 역포제등의 첨가제 및 보조제로 사용되고 있

다.[1~4]

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

[†]교신저자 (E-mail : nhjeong@cbnu.ac.kr)

와는 다른 특이한 성질을 갖는다고 보고되어 있다.[5,6] 최근의 계면활성제 기술 개발 동향은 계면활성제가 가지는 환경에 대한 독성과 낮은 생분해도와 산업기술의 고도화되고 생활수준이 향상되어서 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 제미니형의 계면활성제를 합성하였고 이들 화합물들을 FT-IR, ¹H-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 Palmitoyl chloride, 98%, Sigma Aldrich Co., Myristoyl chloride, 98%, TCI Co., Lauroyl chloride, 98%, Sigma Aldrich Co., Caprinoyl chloride, 98%, Sigma Aldrich Co.를 사용하였으며, Dimethyl(amino) ethanol, 98%, Fluka를 에스터화 반응에 사용하였다. 연결부로 1,4 -Dibromo butane, 99%, Sigma Aldrich Co.를 사용하였다.

합성 장치는 Fig. 1에 나타내었다.

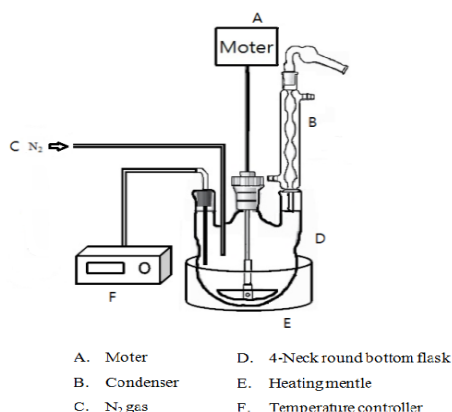


Fig. 1. Apparatus for cationic gemini Surfactants.

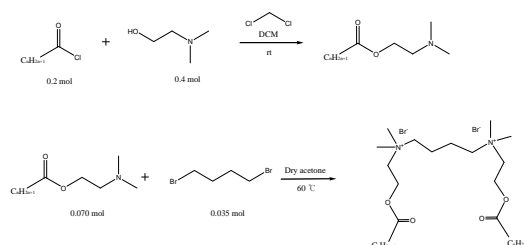
2.2 양이온 제미니 계면활성제의 합성

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 적하하면서 반응 온도 60 °C에서 300 rpm으로 교반하면서 4시간 동안 반응시켰다. 수세 후 감압증류를 통하여 용매를 제거시키고, 합성을 통하여 얻어진 2-디메틸아미노 에틸 에스터를 70 mmol 취하여 1,4-디브로모 부탄 35 mmol과 용매 아세톤을 100 ml 넣고 60 °C에서 반응시키고 이때의 반응시간은 24시간이었고, 순수한 합성품을 얻기 위한 정제과정은 모든 반응이 동일하게 행하였으며 4종의 합성물을 얻었다.

2.3. 화학적 분석방법

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

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



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

2.4 기기 분석

2.4.1 적외선 & Raman 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 CDCl_3 를 사용하였다.

2.5. 표면장력 및 임계미셀농도 측정

합성품의 표면장력 측정은 일정농도의 수용액에 대하여 15 ~ 35 °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 시험하기에 앞서 아세톤, 증류수 순으로 잘 세척한 후, 건조시켜 사용하였으며, 표면장력 측정시 정확도를 위해 6회 이상 반복하여 평균값으로 하였다. 또한 임계미셀농도(cmc)는 측정된 표면장력의 변곡점을 통해 산정하였다.

2.6 Krafft point

각각에 대하여 시료를 1g 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 유효력

유효력은 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 전용적에 대한 비율을 구하여 유효력으로 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 측정된 후 초기의 부식률을 구하기 위해 계면활성제를 포함하지 않은 1 mol의 염산과 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ 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.

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

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

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

3. 결과 및 고찰

3.1 산가 측정

화학적 분석에 대한 값은 0.86 ~ 0.91로 나타났다. 산가를 살펴보면 미반응물이 다소 남아 있었다는 것을 알 수 있다. 이는 반응시 2-디메틸아미노 에틸 에스테르를 과량 반응시켰음에도 불구하고 1,4-디브로모 부탄과 1:1로 반응하여 한쪽에만 2-디메틸아미노 에틸 알킬 에스테르가 결합된 부생성물이 생겼기 때문에 정량대로 모두 반응하지 않았을 것이라 생각한다.

3.2 적외선 & Raman 스펙트럼

합성된 양이온 제미니 계면활성제의 FT-IR과 Raman 스펙트럼 Fig. 2와 Fig. 3을 살펴보면 ester의 C=O피크가 1743 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타났으며, 카르복실레이트의 피크는 1469 cm^{-1} 에서 샤프한 형태로 나타났다. 또한 ester의 C-O-C피크는 1170 cm^{-1} 파장에서 stretching vibration으로 나타난 것을 확인할 수 있었다.

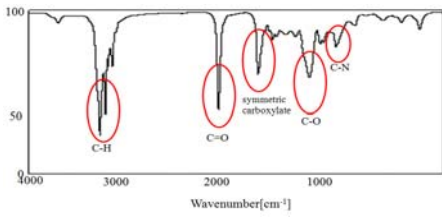


Fig. 2. FT-IR spectrum of N-tetramethyl-N-bis(2-(carboxyloxy)ethyl)-butane-1,4-diammonium bromide.

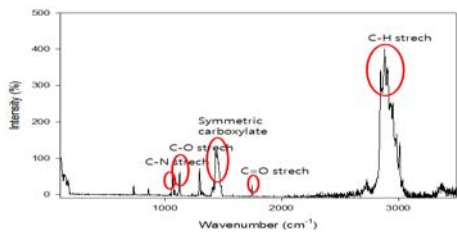


Fig. 3. FT-Raman spectrum of N-tetramethyl-N-bis(2-(carboxyloxy)ethyl)-butane-1,4-diammonium bromide

같은 표면장력 결과가 얻어진 것이라 생각된다. 임계미셀 농도는 표면장력법에 의해 얻어진 변곡점으로부터 확인하였으며 그 결과를 Table 1에 표시하였다. 25 °C에서 $4.1 \times 10^{-5} \sim 5.4 \times 10^{-5}$ mol/L 농도 범위에서 확인되었고 결과로부터 적은 양으로도 높은 표면 장력 저하능을 확인하였으며, *c.m.c*는 알킬 사슬 수가 증가함에 따라 다소 감소 및 증가하는 경향을 보였다.

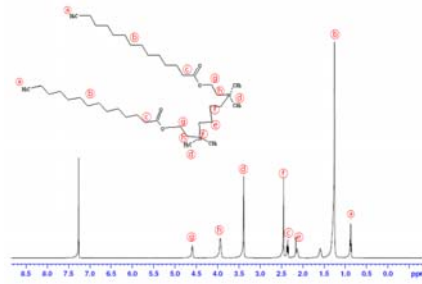


Fig. 4. ¹H-NMR chemical shift of N-tetramethyl-N-bis(2-(carboxyloxy)ethyl)-butane-1,4-diammonium bromide

3.3 수소핵자기공명 스펙트럼

위의 방법으로 합성하여 얻은 합성품의 ¹H-NMR 스펙트럼의 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 0.88 ppm 범위의 시그널은 고급지방산 말단 메틸기에 해당되고, 1.25~1.27 ppm 범위의 시그널은 장쇄 메틸렌기로서 chemical shift가 거의 변화하지 않는 하나의 피크로 관측된다. Ester의 α-수소는 인접한 carbonyl 그룹(C=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.

3.4 표면장력 및 임계미셀 농도

본 연구에서 합성품 4종의 화합물에 대한 표면장력은 25 °C에서 $4.1 \times 10^{-5} \sim 5.4 \times 10^{-5}$ mol/L 농도 범위에서 36~40 dyne/cm로 확인 할 수 있었다. 탄소수가 12개 이상인 양이온 계면활성제의 경우 분자 내 알킬 사슬 수가 증가함에 따라 표면장력이 증가함을 알 수 있었는데 이러한 경향은 계면활성제가 기/액 계면에 흡착하여 친수성기는 물 방향으로, 소수성기는 대기방향으로 배향하게 되기 때문에 이와

Table 1. CMC Value and Surface Tension of N-tetramethyl-N-bis(2-(carboxyloxy)ethyl)-butane-1,4-diammonium bromide

Compound		CGD 12-4-12	CGL 14-4-14	CGM 16-4-16	CGP 18-4-18
<i>c.m.c</i> (10 ⁻⁵ mol/L)	15 °C	4.98	4.37	0.84	0.73
	20 °C	4.01	4.44	3.22	2.72
	25 °C	4.13	4.45	4.30	5.74
	30 °C	5.41	5.43	6.45	10.4
	35 °C	8.48	9.16	10.7	20.7
<i>γ_{cmc}</i> (dyne/cm)	15 °C	37.2	36.8	40.6	41.6
	20 °C	37.6	36.4	39.7	41.0
	25 °C	36.7	35.8	38.6	40.1
	30 °C	36.0	35.4	38.2	39.4
	35 °C	36.1	35.1	38.0	38.6

3.5 Krafft Point

위의 방법으로 합성물에 대한 Krafft point의 값은 CGD 12-4-12와 CGL 14-4-14의 경우 0 °C 이하였고 CGM 16-4-16 3 °C, CGP 18-4-18 10.7 °C로 측정되었다. Krafft point가 0 °C 이하이면 물에 용해되었을 경우 투명하므로 공업적 응용에 매우 유리하며, 투명성을 요하는 제품으로의 응용에 매우 좋을 것으로 기

대된다.

3.6 유화력

본 연구에서 합성된 양이온 제미니 계면활성제를 이용하여 유화력 실험을 행하였다. 그 실험 결과를 Fig. 5, 6 에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 유기용매인 벤젠에 대하여 단일사슬 화합물보다 같은 탄소수의 제미니 계면활성제 CGL 14-4-14가 더 우수한 유화력을 보였다. 또한 Fig. 6에서 보이는 식물성유인 soybean oil에 있어서도 벤젠과 비슷한 특성을 보이고 있다. 제미니 계면활성제인 합성된 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.

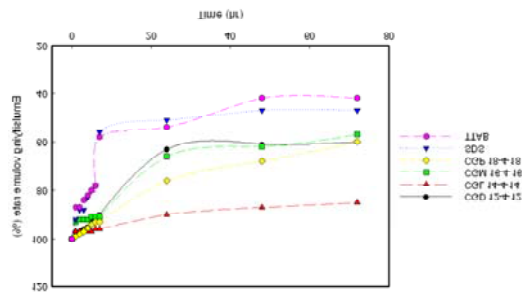


Fig. 5. Emulsifying volume rate of N-tetramethyl-N-bis(2-(carboxyloxy)ethyl)-butane-1,4-diammonium bromide for benzene at 25 °C.

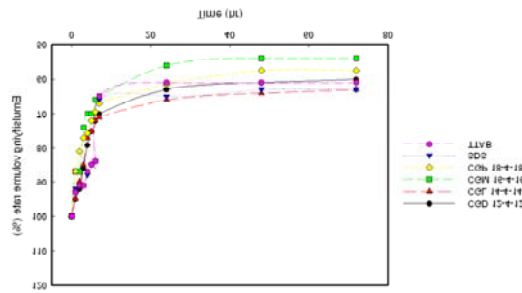


Fig. 6. Emulsifying volume rate of N-tetramethyl-N-bis(2-(carboxyloxy)ethyl)-butane-1,4-diammonium bromide for Soybean oil at 25 °C.

3.7 부식방지 첨가제의 응용

합성된 양이온 제미니 계면활성제를 이용하여 부식방지제의 첨가제로의 응용에 대하여 실험을 해보았다.

질소 화합물이 염산에서 효과적인 부식 방지제로 작용하기 때문에 암모늄 염화물의 형태를 띤 양이온 제미니 계면활성제도 염산에서 기존의 계면활성제보다 소량으로 똑같은 성능을 발휘할 것이라 생각하여 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ mol/L의 다양한 용액을 제조하여 1 mol의 염산 용액에서 철의 부식률을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 식 저해능은 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ 에서 96 % 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

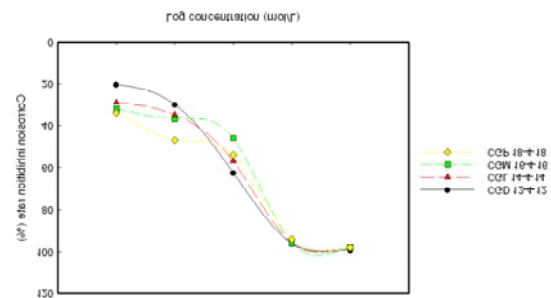


Fig. 7. Corrosion Inhibition efficiency in 1 M HCl with presence of different concentrations of N-tetramethyl-N-bis(2-(carboxyloxy)ethyl)-butane 1,4-diammonium bromide ($10^{-7} \sim 10^{-3}$ M).

염산이온과 복합체를 형성하는 과정을 통하여 98 % 이상의 높은 부식 방지성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 양이온 제미니 계면활성제의 합성을 알킬 탄소 수에 따른 4종을 합성하였다. 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산가, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 분석을 이용하여 최종 생성물인 양이온 제미니 계면활성제의 합성을 확인 하였고, 합성수율은 78 % ~ 82 % 로 이때 성상은 모두 백색 분말 이었다.
2. 임계미셀농도(*c.m.c*)과 표면장력은 25 °C 에서 $4.1 \times 10^{-5} \sim 5.4 \times 10^{-5}$ mol/L 농도 범위 내에서 36 ~ 40 dyne/cm 이었다.
3. Krafft point는 CGD 12-4-12와 CGL 14-4-14의 경우 0 °C 이하인 것과 CGM 16-4-16 은 3 °C, CGP 18-4-18 10.7 °C 인 것을 확인하여 알킬 탄소수의 증가와 함께 Krafft point도 증가 하는 것을 확인 하였다.
4. 유화력은 식물성 오일인 대두유 보다 유기 용매인 벤젠에 대해서 유화력이 더 안정함을 확인하였다. 이는 알킬 탄소수의 증가와는 무관한 특성을 보이는 것을 확인하였다.
5. 부식 저해능에 대해 살펴본 결과 알킬 탄소수가 작은 CGD 12-4-12가 10^{-3} mol의 농도에서 99.2 %로 가장 뛰어난 성능을 보이는 것을 확인 하였으며 알킬 탄소 수가 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 보이는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. M. J. Schick, "Surfactant Series Vol. 1 ~ Vol. 81", *Marcel Dekker, New York, U.S.A.*, (1996)
2. R. D. Swisher, "Surfactant Biodegradation", *Marcel Dekker, New York, U.S.A.*(1987).
3. J. W. McBain, "Advances in Colloid Science", *Wiley, New York*, **5**, 196, (1972)
4. W. M. Linfield, J. C. Sherrill, G. A. Davis and R. M. Raschke, *J.Am.Oil Chemists' Soc.*, **35**, 590 (1958)
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. C. Qibin, L. Xiaodong, W. Shaolei, X. Shouhong, L. Honglai and H. Ying, "Cationic Gemini surfactnat at the air/water interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, **314**, 651 (2007).