J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 34, No. 1. March, 2017. 66~82
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2017.34.1.66

저분자 유기실리콘 계면활성제의 개발 동향 (제1보)

랑문정†

배재대학교 제약공학과
(2017년 2월 14일 접수: 2017년 2월 28일 수정: 2017년 3월 17일 채택)

Trend on Development of Low Molecular Weight Organosilicone Surfactants (Part 1)

Moon Jeong Rang†

†*Department of Pharmaceutical Engineering, Pai Chai University, Daejeon 35345. Korea*
(Received February 14, 2017; Revised February 28, 2017; Accepted March 17, 2017)

요 약 : 유기실리콘 계면활성제는 소수성 유기실리콘 그룹에 친수성 극성 그룹이 결합되어 있다. 유기실리콘의 독특한 특성으로 인하여 유기실리콘 계면활성제는 낮은 계면장력, 윤활성, 퍼짐성, 발수성, 열 안정성, 화학적 안정성 때문에 폴리우레탄 폼, 건설재료, 화장품, 페인트잉크, 농약 등 많은 산업분야에 사용되고 있다. 특히 저분자 유기실리콘을 소수기로 한 트리실록산 계면활성제는 낮은 표면장력과 우수한 습윤/퍼짐성 때문에 super wetter/super spreader로서 활용되고 있으나 가수분해에 취약한 단점도 가지고 있다. 트리실록산 계면활성제의 기능향상과 단점개선 등 응용분야에서의 요구사항을 반영하기 위하여 다양한 화학구조를 가진 트리실록산 계면활성제들이 개발되고 있다. 본 총설에서는 소수성 트리실록산 중추로서의 반응성 트리실록산의 합성방법, 반응성 트리실록산을 친수성 그룹과 결합시키는 규소수소화반응같은 주요 반응방법, 그리고 폴리에테르, 카보하이드레이트, 제미니, 볼라폼, 더블 트리실록산 타입 등 주요 저분자 트리실록산 계면활성제들의 합성방법을 논의한다.

주제어 : 반응성 트리실록산, 규소수소화 반응, 저분자 유기실리콘 계면활성제, 트리실록산 계면활성제, 폴리에테르 트리실록산 계면활성제

Abstract : Organosilicone-based surfactants consist of hydrophobic organosilicone groups coupled to hydrophilic polar groups. Organosilicone surfactants have been widely used in many industrial fields starting from polyurethane foam to construction materials, cosmetics, paints & inks, agrochemicals, etc., because of their low surface tension, lubricity, spreading, water repellency and thermal and chemical stability, resulted from the unique properties of organosilicone. Especially, trisiloxane surfactants, having low molecular weight organosilicone as hydrophobe, exhibit low surface tension and excellent wettability and spreadability, leading to their applications as super wetter/super spreader, but have the disadvantage of vulnerability to hydrolysis. A variety of

†Corresponding author
(E-mail: mjrang@pcu.ac.kr)

trisiloxane surfactant structures are required to provide the functional improvement and the defect resolution for reflecting the necessities in the various applications. This review covers the synthetic schemes of reactive trisiloxanes as hydrophobic siloxane backbones, the main reaction schemes, such as hydrosilylation reaction, for coupling reactive trisiloxanes to hydrophilic groups, and the synthetic schemes of the main trisiloxane surfactants including polyether-, carbohydrate-, gemini-, bolaform-, double trisiloxane-type surfactants.

Keywords : Reactive Trisiloxane, Hydrosilylation, Low Molecular Weight Organosilicone Surfactant. Trisiloxane Surfactant, Polyether Trisiloxane Surfactant

1. 서 론

계면활성제는 한 분자 내에 친수기(hydrophile)와 친유기(lipophile)/소수기(hydrophobe)를 동시에 가지고 있는 화합물로써 자연생태계에 존재하거나 또는 합성에 의해 만들어져 다양한 화학적 구조를 가지는 유기화합물들이다. 계면활성제는 양친매성 특성으로 인해 계면 또는 표면에 일정한 방향성을 가지고 배열하며, 계면 표면에 배열된 계면활성제는 계면 표면의 성질을 변화시키며, 또한 계면활성제분자는 용매에서 다양한 형태의 자기회합체를 형성한다. 이러한 계면활성제의 특성으로 인해 계면활성제는 유화, 가용화, 분산, 세정, 습윤, 기포, 대전방지, 살균 등의 기능을 가지고 있어 세제, 섬유, 화장품, 의약품, 식품, 페인트, 농약, 제지, 광업, 윤활유, 토목, 건축, 고무, 플라스틱, 석유채취, 토양재생 등 다양한 산업분야에서 활용되고 있다 [1, 2].

일반적인 계면활성제는 소수기가 탄화수소(hydrocarbon)계 유기화합물인 반면, 실리콘계 계면활성제는 유기규소(organosilicone)화합물을 소수기로 하고 있다. 그리고 일반 계면활성제에 결합된 친수기는 실리콘계 계면활성제에도 동일하게 친수기로 결합되어 있다. 탄화수소와는 다른 독특한 성질을 가진 유기규소화합물을 소수성 그룹으로 하고 여기에 일반적인 친수성 그룹을 결합하여 합성한 실리콘계 계면활성제는 낮은 계면장력 등 기존의 탄화수소계 계면활성제와는 현저하게 다른 물리화학적 성질을 나타낸다. 이에 따라 실리콘계 계면활성제는 유화, 안료분산, 기포조정, 표면장력 저하, 친수성 등의 특징을 가지고 화장품, 도료잉크, 폴리우레탄 기포조정, 소포, 농업용 전착, 김서림방지, 드라이크리닝 등 분야에 응용되고 있다 [3,4]

실리콘계 계면활성제의 소수성그룹은 일반적으로 고분자 유기규소구조를 가지고 있고 분자량이 크고 따라서 소수성이 매우 크기 때문에 실리콘계 계면활성제의 친수성 그룹 또한 친수성을 크게 함으로써 전체적인 계면활성제의 분자량이 커지게 된다, 따라서 일반적인 실리콘계 계면활성제는 거대한 유기규소 그룹의 강한 소수성으로 인해 물에 대한 용해•분산성이 좋지 않을 뿐만 아니라 전체적으로 분자량이 크기 때문에 계면활성제의 동적 특성과 효율성 측면에서 단점도 보여주고 있다[4].

탄화수소 계면활성제의 탄화수소는 물과 친화성이 없는 소수성(hydrophobic)과 탄화수소계 오일과 친화성이 있는 친유성을 동시에 나타내지만 (소수성 = 친유성), 유기규소화합물과는 친화성이 없다(siliphobic). 실리콘계 계면활성제의 소수성 유기규소그룹은 일반적으로 탄화수소계 오일과 친화성이 없는 소유성(lipophobic)을 나타내지만 (소수성 ≠ 친유성), 유기규소화합물과 강한 친화성(친실리콘성 :siliphilic)을 나타낸다. 특히 유기규소그룹의 분자량이 증가함에 따라 친유성에서 소유성으로 바뀌는 경향이 있는데 이것은 유기규소 그룹의 특성이기 보다는 분자량이 큰 고분자의 특성으로 판단된다 [2,5]. 따라서 실리콘계 계면활성제에서 소수성 친실리콘성 유기규소 그룹의 분자량이 작아지면 친유성이 되면서 탄화수소와의 계면장력이 매우 작아진다 [6]

특히 2~5개의 실리콘 원자를 함유한 소수성 그룹을 가진 저분자 유기실리콘 계면활성제는 물에 대한 적지만 일정한 용해도를 가지고 있고, 낮은 표면장력과 탄화수소와의 낮은 계면장력을 나타내고, 소수성 고체표면에 대한 탁월한 습윤/퍼짐 작용("super wetting" 또는 "super spreading")을 보여 준다[7]

저분자 유기실리콘 계면활성제를 구성하는 소수성 저분자 유기규소 그룹은 실록산(methyl siloxane : siloxane ; Si-O-Si), 카보실란(methyl silmethylene : carbosilane : Si-C-Si), 실란(methyl silane : Si-Si) 등의 구조를 가지며 [7] 친수성 그룹은 ethoxylate, carbohydrate 등의 화학구조와 비이온성, 양이온성 등의 이온성을 함께 가지고 있다. 그리고 소수성 유기규소 그룹과 친수성 그룹은 spacer 또는 linker에 의해 연결된다. 고분자 유기실리콘 계면활성제와 동일하게 저분자 유기실리콘 계면활성제도 친수성그룹의 이온성에 따라 다양한 화학구조를 가질 수 있다 [2,8]. 본 총설에서는 대표적인 저분자 유기실리콘 계면활성제인 트리실록산 계면활성제(trisiloxane surfactant)의 기본적인 화학 구조와 합성방법들을 포함하여 최근에 새롭게 추가 개발되고 있는 동향을 논의 하고자 한다.

2. 본 론

2.1. Trisiloxane Surfactant 개요

트리실록산 계면활성제는 트리실록산(trisiloxane)을 소수성 그룹으로 하고 여기에 연결된 linker를 이용하여 ethoxylate, glucose 등 일반적인 친수성 그룹이 결합되어 있는 구조이다. 그런데 단순한 트리실록산($(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_3$)은 반응성이 거의 없기 때문에 친수성 그룹을 부가하여 계면활성제를 제조하기가 매우 어렵다. 따라서 트리실록산의 기본구조를 유지하면서 반응성 그룹을 원하는 위치에 부가하여 반응성 trisiloxane backbone을 합성하면 다음 단계인 친수성 그룹과의 반응이 비교적 용이할 뿐만 아니라 원하는 위치에 친수성 그룹을 부가할 수 있게 된다.

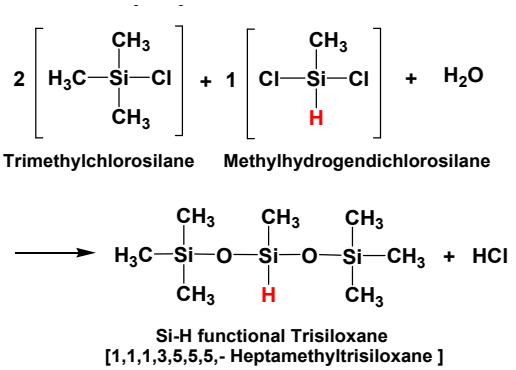
반응성 siloxane backbone에 친수성 그룹을 부가하는 가장 일반적인 방법들은 transetherification, hydrosilylation, two-step synthesis 등의 반응이다 [5, 9]. 반응성 trisiloxane backbone의 경우는 hydrosilylation, two-step synthesis 의 반응을 주로 사용한다. Hydrosilylation(규소수소화반응)은 친수성 그룹에 이중 또는 삼중 결합의 불포화기를 결합시킨 유기화합물(CH2=CH-R ; R 은 친수성 그룹)을 촉매(H_2PtCl_6 : Speier's catalyst) 존재 하에 Si-H functional trisiloxane의 Si-H에 반응시켜 Si-C 결합을 형성시키는 반응이다[$-Si-H + H_2C=CH-R \dashrightarrow -Si-(CH_2)_2-R$]. 이때 생성된 Si-C 결합은 가수분해에 대하여 안정하다. 이 규소수소화반응은 반응성 organosilicone backbone에 다양한 치환기를 부가하여 다양한 유기규소화합물을 합성하는 데 매우 중요한 반응이다 [10]. Two-step 합성에서는 먼저 반응성 trisiloxane에 규소수소화반응을 이용하여 작은 크기의 반응성 그룹(예 : CH2=CH-S)을 부가한 후 반응성이 있는 S에 원하는 친수성 그룹(R)을 부가하는 것이다. 이러한 two-step 합성방법은 비이온성, 양이온성 등 이온성과 다른 기능성그룹을 가진 실리콘계 계면활성제를 합성할 때 주로 사용되는 방법이다 [11,12].

트리실록산 계면활성제는 분자량이 비교적 작기 때문에 표면 계면에서의 packing(배열)이 용이하여 더 많은 계면활성제분자가 표면 계면에 존재할 수 있어 표면장력 값이 낮고 또한 소수성 또는 저 에너지 표면위로 수용액이 빠르게 spreading되어 트리실록산 계면활성제는"super spreader" "super wetter"로서 활용한다[13,14]. 하지만 실록산(Si-O-Si)그룹은 물, 산, 알칼리와 접촉시 쉽게 가수분해되어 계면활성을 상실하기 때문에 가수분해에 대한 안정성을 확보하면서 트리실록산 계면활성제의 특성을 개선하기 위하여 트리실록산 계면활성제가 다양한 화학구조로 개발이 되고 있다[7,15]

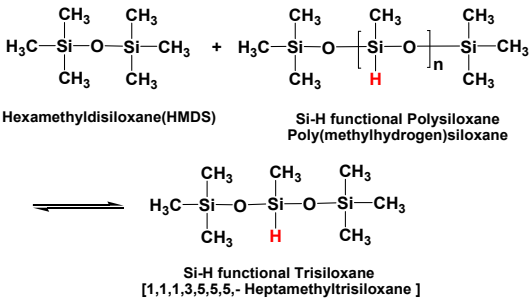
2.2. 반응성 trisiloxane backbone

대표적인 반응성 trisiloxane backbone은 comb type의 Si-H functional siloxane인 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane(HMTS) 이다. Silyl hydride(silanic hydrogen : silicon hydride : Si-H)는 결합에너지가 작기 때문에 반응성이 높아 친수성그룹을 결합시키기가 비교적 용이하다. HMTS는 cohydrolysis와 equilibrium reaction 등 2 가지 방법으로 합성할 수 있는데 [7,9,16], 첫번째 방법은 chlorosilane을 이용하는 방법으로 2가지 chlorosilane들을 동시에 가수분해(cohydolysis)시키는 방법이다. 반응물 trimethylchlorosilane과 methylhydrogendi-chlorosilane을 2:1의 정해진 몰 비율로 혼합한 다음, 가수분해 중합반응 시키면 Si-H functional trisiloxane이 합성된다(Scheme 1). 두번째 방법은 end-capper인 hexamethyldisiloxane(HMDS)과 소량의 Si-H functional polysiloxane 을 산성 이

온교환수지 촉매하에서의 평형방응을 통해 합성하는 것이다(Scheme 2)[7,17,18,19,20]. End-capper인 HMDS은 trimethylchlorosilane을 가수분해하여 얻어진다 [$2(CH_3)_3SiCl) + H_2O$ --> $(CH_3)_3SiOSiCH_3)_3 + 2HCl$][16].

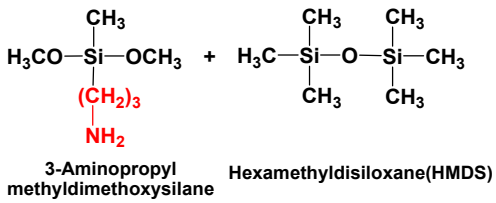


Scheme 1. Cohydrolysis of Chlorosilanes

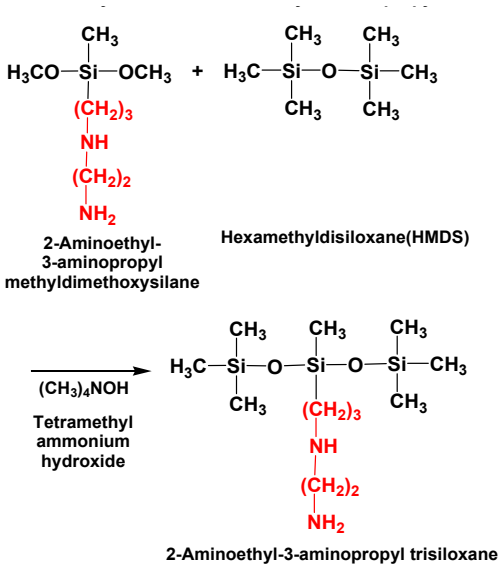


Scheme 2. Equilibration Reaction with End-capped Siloxane and Polysiloxane

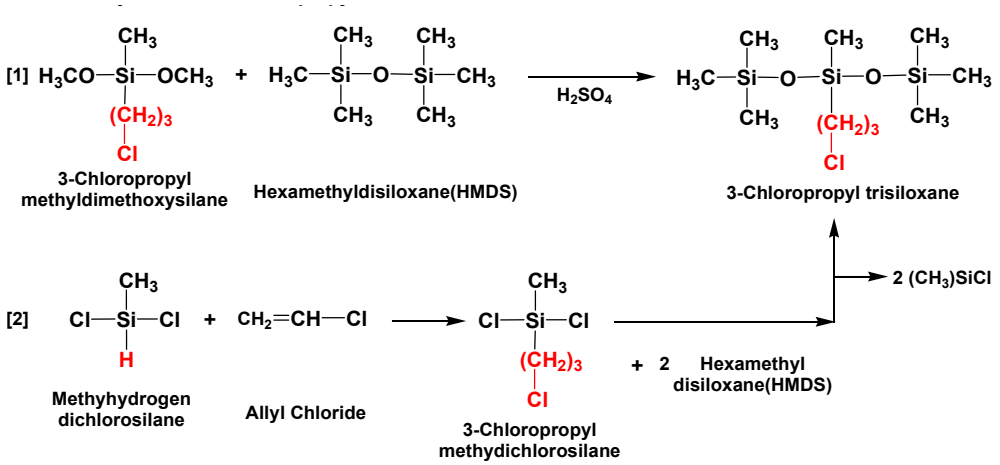
또 다른 반응성 trisiloxane backbone인 3-aminopropyltrisiloxane은 3-aminopropylmethyldimethoxysilane과 HMDS를 tetramethylammoniumhydroxide 촉매하에 반응시켜 합성한다(Scheme 3)[21,22,23]. 합성된 3-aminopropyltrisiloxane에서의 아민기는 반응성이 좋아 여기에 친수성그룹 등을 용이하게 부가할 수 있다. 그리고 아민기가 두 개있는 반응성 trisiloxane backbone인 2-aminoethyl-3-aminopropyl trisiloxane은 2-aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilane과 HMDS를 tetramethylammonium hydroxide 촉매하에 반응시켜 합성한다(Scheme 4)[24,25,26]. 그리고 클로라이드기가 있는 반응성 trisiloxane backbone인 3-chloropropyl trisiloxane은 3-chloropropylmethyldimethoxysilane과 HMDS를 황산 촉매하에 반응시켜 합성한다(Scheme 5-1)[15]. 또는 methylhydrogendichlorosilane과 allyl chloride의 규소수소화반응을 이용하여 3-chloropropylmethyldichlorosilane을 합성한 다음, 이를 HMDS과 1:2 몰비율로 반응 시켜서 합성한다(Scheme 5-2)[27]. 이외에도 트리실록산을 기본으로 다양한 반응성 그룹을 부가시켜 다양한 반응성 trisiloxane backbone을 합성할 수 있다.



Scheme 3. Synthesis of 3-Aminopropyl trisiloxane



Scheme 4. Synthesis of 2-Aminoethyl-3-aminopropyl trisiloxane



Scheme 5. Synthesis of 3-Chloropropyl trisiloxane

2.3. Polyether trisiloxane surfactant

트리실록산 계면활성제 중 가장 대표적인 것이 폴리에테르 트리실록산 계면활성제인데 이는 소수성인 트리실록산에 친수성그룹으로 ethoxylate를 부가한 것이다. Heptamethyl trisiloxane (HMTS)과 allyl ethoxylate를 백금 촉매(H_2PtCl_6 : Speier's catalyst)조건에서 규소수소화반응을 시키면 폴리에테르 트리실록산 계면활성제가 합성된다(Scheme 6)[14,28]. Allyl alcohol ethoxylate는 polyethylene glycol과 allyl chloride를 NaH/NaOH 촉매조건하에서 합성된다(Scheme 7)[28]. 또한 친수성 그룹의 부가를 위해 allyl alcohol ethoxylate 대신에 allyl alcohol propoxylate/ethoxylate를 사용하는 경우도 있다[29].

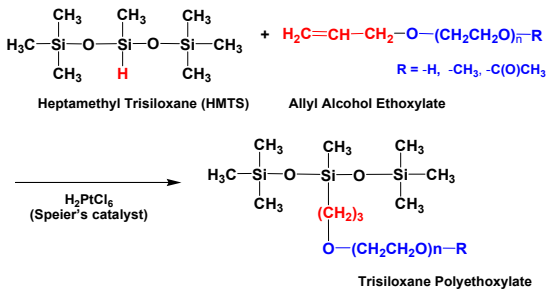
규소수소화반응에 사용되는 allyl ethoxylate에는 말단에 단순하게 수소가 결합된 allyl alcohol ethoxylate 또는 말단에 methyl 또는 acetyl기가 결합된 allyl ethoxylate methyl ether 또는 allyl ethoxylate acetyl ether 등이 있다. Allyl alcohol ethoxylate를 potassium *tert*-butoxide와 methyl *p*-toluene sulfonate와 반응시키면 allyl ethoxylate methyl ether를 합성할 수 있다(Scheme 8)[29].

Scheme 6을 기준으로 폴리에테르 트리실록산 계면활성제의 실험실적 합성방법의 대표적인 예는 다음과 같다[14]. 환류관이 부착된 3구 플라스크 환저형 반응기에 HTMS(분자량 222.50) 11g과 용매 톨루엔 16ml를 넣고 Speier촉매 1wt% 1ml를 첨가한 다음, 교반하면서 65℃까지 가온한후 allyl ethoxylate monomethyl ether (CH_2=CH-CH_2-(CH_2CH_2O)n-OCH_3 : 분자량 440 : n = 약 8.4) 28.3g을 4시간에 걸쳐서 서서히 방울방울 투입하여 규소수소화반응을 시킨다. 규소수소화반응은 발열반응이기 때문에 반응물인 allyl ethoxylate monomethyl ether를 서서히 투입해야 한다. 반응완료후 활성탄 0.79g를 첨가하고 2시간 동안 교반한 후 여과하여 촉매를 제거한다(2회 반복). 반응물을 50℃에서 회전농축기로 2시간 감압증류시킨 후, 50℃에서 진공펌프로 감압건조하여 톨루엔을 제거하면 폴리에테르 트리실록산 계면활성제가 얻어진다.

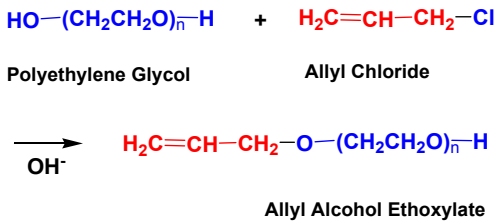
Scheme 6에서 hydrogen-capped (R=-H)와 methyl-capped(R=-CH_3)인 폴리에테르 트리실록산 계면활성제들을 비교하면 methyl-capped type의 경우가 저기포성이고 소수성 고체표면에서의 spreading rate가 우수한 것으로 나타났다[30]. 또한 규소수소화반응시 Si-H functional trisiloxane(HMTS)이 hydrogen-capped allyl alcohol ethoxylate의 terminal hydroxyl group과 반응하여 수소가스가 발생할 수도 있기 때문에 methyl-capped allyl alcohol ethoxylate를 사용하는 것이 합성공정상 안전한 편이다[31]. Methyl-capped polyether trisiloxane surfactant는 "Silwet L 77"이라는 상품명으로 상용화가 되었으며(EO=7.5) 표면장력(0.1%)은 20.5~21.4 mN/m로 매우 낮은 수치를 나타내고 우수한 spreading agent 및 wetting agent 로 활용되고

있다[28].

폴리에테르 트리실록산 계면활성제는 일반적인 폴리에테르 탄화수소 계면활성제와 소수성부분을 비교 할 때, 트리실록산의 소수성 정도는 직쇄 $C_{12}H_{25}$ 그룹과 유사하지만 트리실록산의 모양은 직쇄 $C_{12}H_{25}$ 그룹에 비하여 길이는 짧고 폭은 넓은 형태이다 (길이 ; 9.7 Å 대 15 Å, 부피 : 530 $Å^3$ 대 350 $Å^3$)[7,13]. 트리실록산의 외부는 methyl기(CH_3)로, 탄화수소 사슬은 주로 methylene기(CH_2)로 구성되어 있는데 methyl기가 methylene기 보다 표면에너지가 작다. 따라서 일반적인 폴리에테르 탄화수소 계면활성제의 표면장력은 30 mN/m 정도인 반면, 폴리에테르 트리실록산 계면활성제의 표면장력은 20 mN/m 정도까지 낮아진다[7].

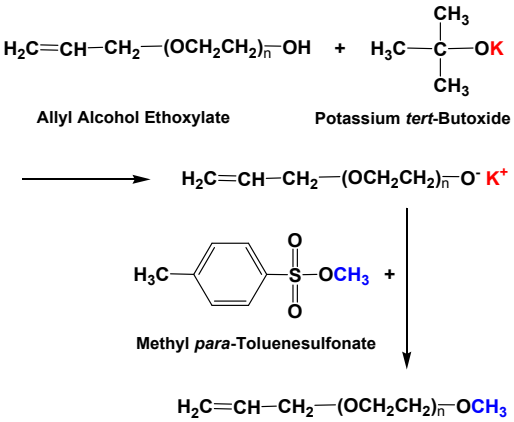


Scheme 6. Ethoxylation for Comb Type Si-H Functional Trisiloxane



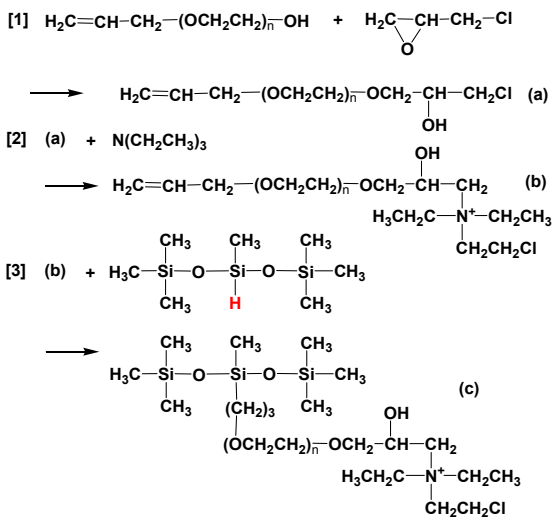
Scheme 7. Polyethylene Glycol Monoally Ether

일반적으로 실록산 계면활성제의 siloxane (Si-O-Si)은 가수분해 가능성이 높다. Si-O 결합은 결합에너지가 커서 열에 대한 저항성이 크고 따라서 열안정성이 우수하다. 하지만 Si-O 결합은 전기음성도의 차이가 크기 때문에 이온성 공유결합 성향이 높아 산이나 염기화합물의 공격에 의해 쉽게 분해되는 경향이 있다[32]. 이와 같은 단점을 해결하기 위해 실록산 구조는 유지하면서 계면활성제 분자구조의 일부를 변경하는데, 그 중의 하나가 폴리에테르 트리실록산 계면활성제를 기본 구조로 하여 양이온기를 부가한 양이온성 폴리에테르 트리실록산 계면활성제이다[33].



Scheme 8. Allyl-capped Ethoxylate Monomethyl Ether

양이온성 폴리에테르 트리실록산 계면활성제의 합성반응은 3단계로 진행되는데, 우선 allyl polyoxyethylene ether (n=8)와 epichlorohydrin을 $SnCl_4$ 촉매하에 반응시킨 후(Scheme 9 [1](a)), 이를 triethylamine과 에탄올 용매하에서 반응시켜 친수성 양이온 그룹을 합성한다(Scheme 9 [2](b)). 그리고 마지막으로 친수성 양이온 그룹과 Si-H functional trisiloxane을 백금촉매하에 규소수소화반응을 이용하여 양이온성 폴리에테르 트리실록산 계면활성제(Scheme 9 [3](c))를 합성한다. 폴리에테르 트리실록산 계면활성제는 pH 7~8를 벗어난 산성 및 알칼리 환경에서는 가수분해가 급격히 진행되어 계면활성을 상실하지만, 합성된 양이온성 폴리에테르 트리실록산 계면활성제는 pH 4~10 범위내에서 안정한 특성을 나타낸다. 그 이유는 마이셀 외부의 친수성 제4급 암모늄염의 입체장해 효과로 물분자들이 마이셀 내부의 실록산(Si-O-Si)을 공격하는 것을 막아내기 때문이다. 제4급 암모늄염이 bulky할수록 입체장해효과가 커지면서 안정한 pH 범위가 확대된다 [33,34]

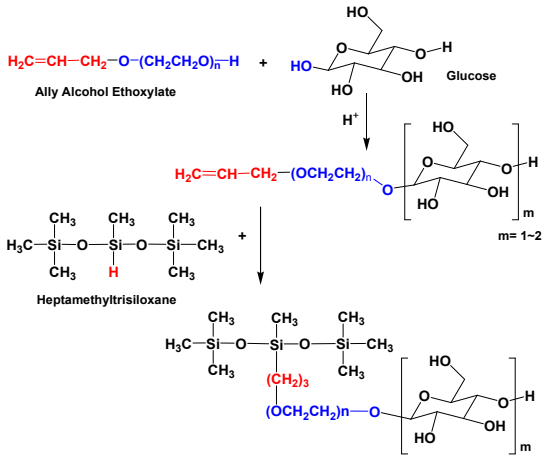


Scheme 9. Cationic Trisiloxane Surfactant

2.4. Carbohydrate trisiloxane surfactant

인체에 독성이 없어 안전하고 용이하게 생분해되고 재생산이 가능한 물질인 carbohydrate를 친수성 그룹으로 하는 트리실록산 계면활성제의 개발도 진행되고 있다. 카르보하이드레이트 트리실록산 계면활성제를 합성하기 위한 기본적인 방법은 우선 saccharide에 반응성 그룹을 부착한 다음, 반응성 trisiloxane backbone에 부가하는 것이다. 이러한 방법으로 합성된 계면활성제는 친수성 그룹으로 glycoside 또는 glucosamide가 각각 결합된 글리코사이드 트리실록산 계면활성제(glycoside trisiloxane surfactant) 또는 글루코사마이드/글루코나마이드 트리실록산 계면활성제(glucosamide/gluconamide trisiloxane surfactant)로 구분할 수 있다. Trisiloxane backbone에 결합된 친수성 glycoside와 glucosamide는 hydroxyl기가 여러 개 존재하지만, 여러 개의 saccharide를 결합시켜 친수성을 증가시키기도 한다[35].

글리코사이드 트리실록산 계면활성제의 기본적인 합성 방법은 Scheme 10과 같다(2 steps). 우선 1 단계는 glycosidation 반응으로 allyl alcohol ethoxylate(n=2)와 glucose를 산 촉매하에서 반응시켜 allyl polyoxyethylene ether glycoside를 합성하고, 2 단계는 규소수소화 반응으로 allyl polyoxyethylene ether glycoside와 heptamethyltrisiloxane을 규소수소화 반응시켜 소수성 트리실록산 그룹에 친수성 glucose를 결합시켜 글리코사이드 트리실록산 계면활성제를 합성한다[36]. 또는 Scheme 6에 따라 합성된 폴리에테르 트리실록산 계면활성제와 glucose를 산 촉매하에 glycosidation반응시켜 친수성이 강화된 글리코사이드 트리실록산 계면활성제를 합성하기도 한다[37,38].

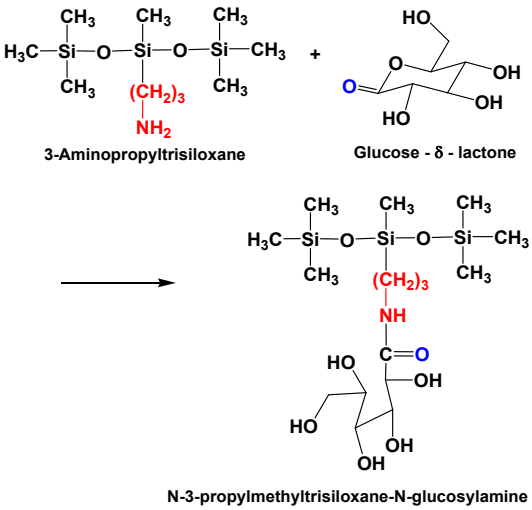


Scheme 10. Glycoside Trisiloxane Surfactant

글루코사마이드 트리실록산 계면활성제는 소수성 트리실록산 그룹과 친수성 glucose 사이에 amide가 linker로서 작용하여 합성된 계면활성제이다. 일반적인 글루코사마이드 폴리실록산 계면활성제를 합성하는 방법은 (1) amino functional siloxane과 gluconolactone을 반응시키거나, (2) Si-H functional siloxane과 amino functional gluconolactone을 반응시키거나, (3) epoxy functional siloxane과 amino glucose(glucamine)을 반응시키는 것이다[39].

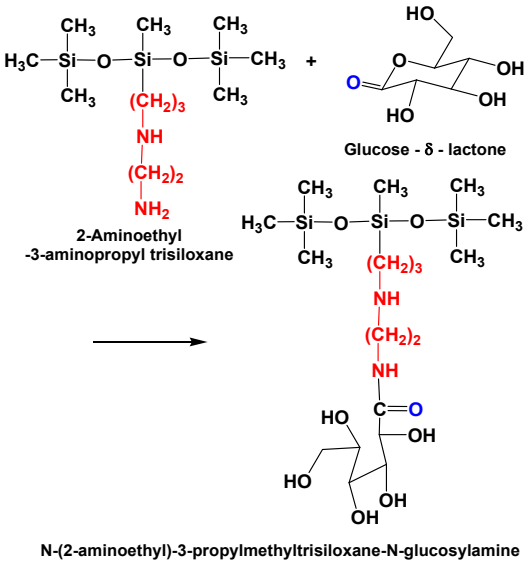
Amino functional trisiloxane을 이용하는 글루코사마이드 트리실록산 계면활성제의 합성 방법의 한 가지 예는 다음과 같다 (Scheme 11) [21,40]. Scheme 3에서 합성된 3-aminopropyltrisiloxane과 glucose-δ-lactone을 1:1 몰비율로 메탄올 용매하에서 환류시키면서 반응시키면 N-3-propylmethyltrisiloxane-N-glucosylamine (Si(3)N-GA)이 합성된다. Glucose-δ-lactone 대신에 lactobionic acid를 사용하면 disaccharide type인 N-3-propylmethyltrisiloxane-N-lactobionylamine(Si(3)N-LA)이 합성된다. Monosaccharide type인 Si(3)N-GA의 CMC는 4.13×10^{-4} mol/L 이고 이때의 표면장력은 20.54

mN/m 인 반면, disaccharide type인 Si(3)N-LA의 CMC는 1.03x10^{-3} mol/L 이고 이때의 표면장력은 21.00 mN/m 으로, 친수성이 증가하면 표면장력 및 CMC가 증가함을 보여준다[21]. Amino functional trisiloxane으로 scheme 4에서 합성된 2-aminoethyl-3-aminopropyl trisiloxane를 사용하여 glucose-δ-lactone 과 반응시키면 N-(2-aminoethyl)-3-propylmethyltrisiloxane-N-glucosylamine(Si(3)N2-GA)이 합성된다(Scheme 12). Monosaccharide type인 Si(3)N2-GA의 CMC는 3.77x10^{-4} mol/L이고 이때의 표면장력은 20.54 mN/m 이다[24],

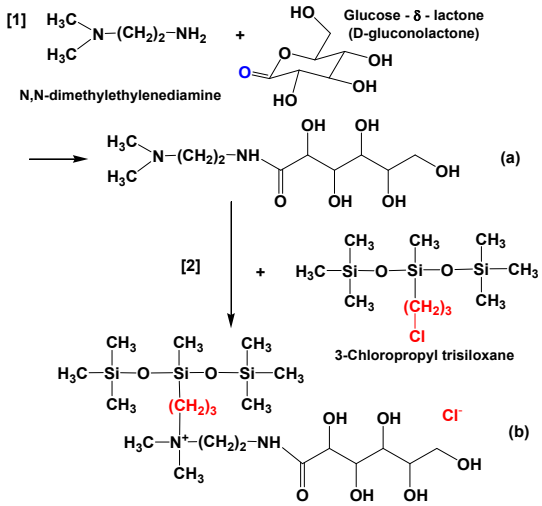


Scheme 11. Glucosamide Trisiloxane Surfactant

양이온성 글루코사마이드 트리실록산 계면활성제는 tertiary amine과 halogenated hydrocarbon과의 quaternization반응으로 합성된다(Scheme 13)[41]. 1 단계는 amidation반응으로 N,N-dimethylethylenediamine과 glucose-δ-lactone(D-gluconolactone)을 1:1 몰비율로 메탄올 용매하에서 환류시키면서 반응시키면 N-[2-(dimethylamino)ethyl]-D-gluconamide (Scheme 13 [1](a))이 합성된다. 2 단계는 quaternization반응으로 Scheme 5에서 합성된 3-chloropropyltrisiloxane과 N-[2-(dimethylamino)ethyl]-D-gluconamide (a)를 benzyl alcohol 용매와 KI 촉매 조건하에서 반응시키면 양이온성 글루코사마이드 트리실록산 계면활성제(Scheme 13 [2](b))가 합성된다.

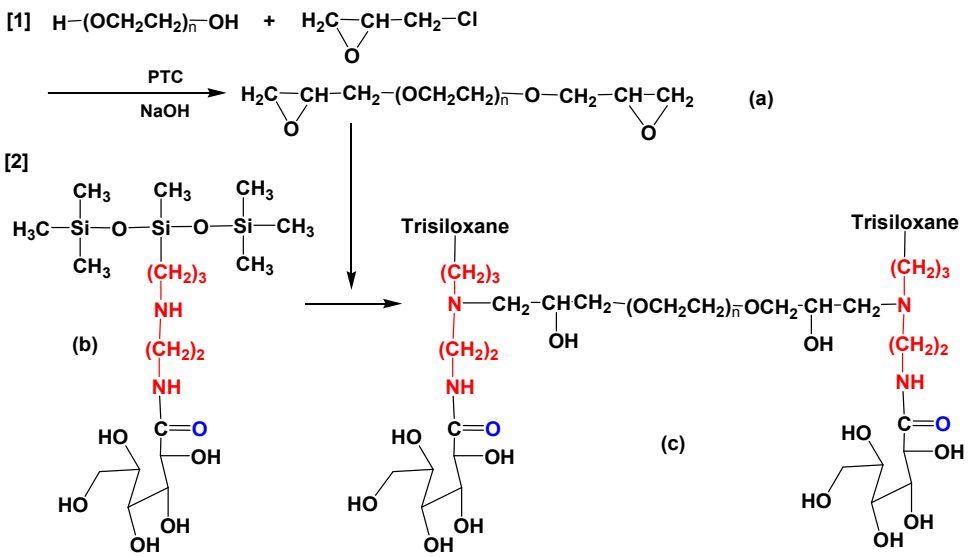


Scheme 12. Glucosamide Trisiloxane Surfactant



Scheme 13. Cationic Glucosamide Trisiloxane Surfactant

Scheme 12에서 합성된 비이온성 글루코사마이드 트리실록산 계면활성제의 CMC가 5.36x10^{-4} mol/L이고 이때의 표면장력이 21.05 mN/m인 반면, scheme 13에서 합성된 양이온성 글루코사마이드 트리실록산 계면활성제의 CMC는 5.65x10^{-3} mol/L이고 이때의 표면장력이 21.48 mN/m을 나타낸다[41]. 이는 제4급 암모늄염의 양이온성 그룹의 영향으로 친수성이 증가하고 양



Scheme 14. Gemini Glucosamide Trisiloxane Surfactant

이온 그룹들 간의 반발력으로 인해 마이셀의 형성이 지연되기 때문에 CMC농도가 증가한 것으로 판단된다.

2.5. Gemini type trisiloxane surfactant

한 개의 소수기와 한 개의 친수기를 구성된 일반적인 계면활성제와는 달리, 제미니 계면활성제는 두 개의 소수기와 두 개의 친수기가 비교적 짧은 spacer로 연결된 구조를 가지고 있다. 즉 일반적인 계면활성제 2 분자가 spacer에 의해 연결된 것이다. 일반 트리실록산 계면활성제에는 소수성그룹과 친수성그룹을 연결하는 linker가 존재하고 이 linker를 spacer와 반응시키게 되면 제미니 트리실록산 계면활성제가 합성된다.

제미니 글리코사마이드 트리실록산 계면활성제의 한 예는 다음 방법으로 합성된다(Scheme 14)[26,42]. 첫 단계는 oligoethyleneglycol과 epichlorohydrin을 phase transfer catalyst 존재하에 oligoethyleneglycol diglycidyl ether(Scheme 14 [1](a))를 합성한다. 다음 단계는 oligoethyleneglycol diglycidyl ether를 glucosamide trisiloxane surfactant(Scheme 12에 의해 합성 ; Scheme 14 [2](b))을 1:2 몰비율로 메탄올 용매하에서 환류시키면서 반응시키고 용매를 감압으로 제거하면 제미니 글리코사마이드 트리실록산 계면활성제(Scheme 14 [2](c))가 합성된다.

일반 글리코사마이드 트리실록산 계면활성제, spacer의 길이가 다른 제미니 글리코사마이드 트리실록산 계면활성제의 계면 특성은 표 1과 같다. 제미니 계면활성제는 일반 계면활성제 보다 CMC가 적은 데 이는 소수성이 크기 때문이고

Table 1. Surface Activity of Gemini Glucosamide Trisiloxane Surfactant

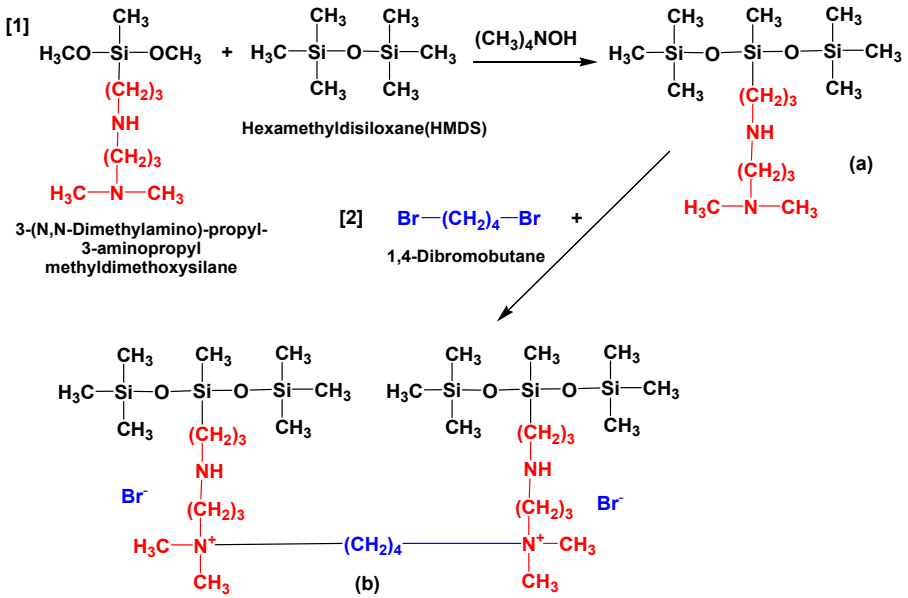
	Glucosamide Trisiloxane Surfactant (Scheme 9)	Gemini Glucosamide Trisiloxane Surfactant(Scheme 14)		
		Spacer n=2	Spacer n=3	Spacer n=4
CMC(mol/L)	5.36×10^{-4}	1.94×10^{-5}	2.92×10^{-5}	3.34×10^{-5}
Surface Tension at CMC (mN/m)	21.05	20.48	20.56	20.68

제미니 계면활성제의 표면장력이 작은 것은 분자 구조가 bulky해서 분자들 간의 인력이 작기 때문이다[26]. 제미니 계면활성제들 가운데 spacer인 ethoxylate의 몰수(n)가 증가함에 따라 CMC가 증가하는 데, 이것은 친수성이 증가하면 계면활성제가 표면으로 이동하는 것이 지연되고 따라서 표면의 포화가 지연되기 때문이다. 이들 제미니 글리코사마이드 트리실록산 계면활성제의 spreading 효과는 Silwet L77(폴리에테르 트리실록산 계면활성제 : Scheme 6)과 유사한 수준이다[43,44,45]

친수기가 제4급 암모늄염인 양이온성 제미니 트리실록산 계면활성제는 다음과 같이 합성한다(Scheme 15)[46]. 첫 단계는 3-(N,N-dimethylamino)-propyl-3-aminopropyl-methyldimethoxysilane과 hexamethyldisiloxane을 1:5 몰비율로 phase transfer catalyst인 tetramethylammoniumhydroxide를 사용하여 질소조건하에서 반응시키면 3-(N,N-dimethylamino)-propyl-3-aminopropyl-trisiloxane(Scheme 15 [1](a))이 합성된다. 미반응 hexamethyldisiloxane은 감압증류하여 제거한다. 다음 단계는 3-(N,N-dimethylamino)-propyl-3-aminopropyl-trisiloxane과 1.4-dibromobutane을 메탄올 용매조건하에서 반응시키면 최종 생성물은 butane-1,4-bis(dimethyl-(3-(3-aminopropyl trisiloxane-3-yl)-propyl-ammonium bromide(BBAB)(Scheme 15 [2](b))가 된다. 양이온성 제미니 트리실록산 계면활성제인 BBAB는 aluminosilicate 광물의 부유선광에 효과적인데 그 이유는 두 개의 양이온성 암모늄염이 음이온성인 aluminosilicate 표면에 강한 정전기 인력으로 부착되고 bulky한 두 개의 소수성 트리실록산 그룹이 거대한 기포를 형성하고 안정화시키기 때문이다[46].

2.6. Single-trisiloxane double-tail surfactant

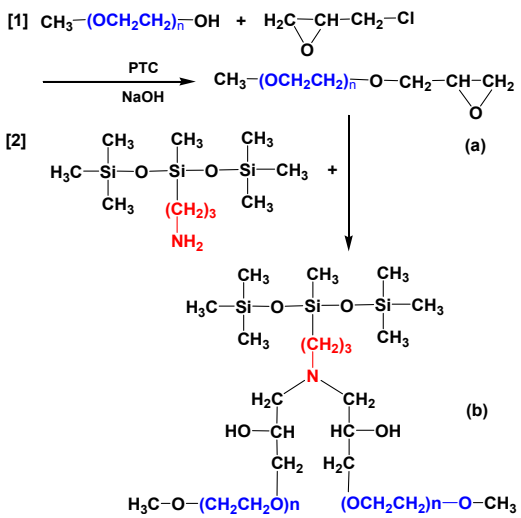
한 개의 소수성 트리실록산 그룹에 두 개의 긴 유기화합물이 부착한 계면활성제를 본 논문에서는 single-trisiloxane double-tail surfactant라고 한다. 두 개의 긴 유기화합물은 두 개 모두 친수기인 경우도 있고 한 개는 친수기 다른 한 개는 친유기인 경우도 있다.



Scheme 15. Cationic Gemini Trisiloxane Surfactant

한 개의 소수기와 두 개의 친수기를 가진 계면활성제를 bola surfactant 또는 bolaform surfactant라고 하는데, bola/bolaform trisiloxane surfactant의 한 예는 다음과 같이 합성한다(Scheme 16)[47]. 첫 단계는 oligoethyleneglycol

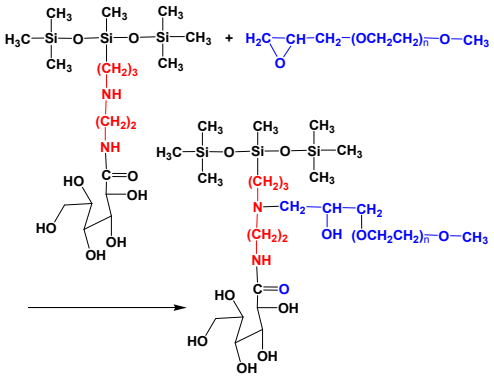
monomethyl ether과 epichlorohydrin을 phase transfer catalyst 존재하에 oligoethyleneglycol monomethyl glycidyl ether(Scheme 16 [1](a))를 합성한다. 다음 단계는 oligoethyleneglycol monomethyl glycidyl ether를 3-aminopropyl trisiloxane (Scheme 3에 의해 합성)을 1:1 몰비율로 메탄올 용매하에서 반응시키면 두개의 친수기를 가진 트리실록산 계면활성제(Scheme 16 [2](b))가 합성된다. 친수기가 두 개 이기 때문에 각각의 ethyleneglycol의 부가 몰수(n)는 1~2 정도이며 표면장력은 10^{-4} mol/L 농도에서 21~22 mN/m 정도이다.



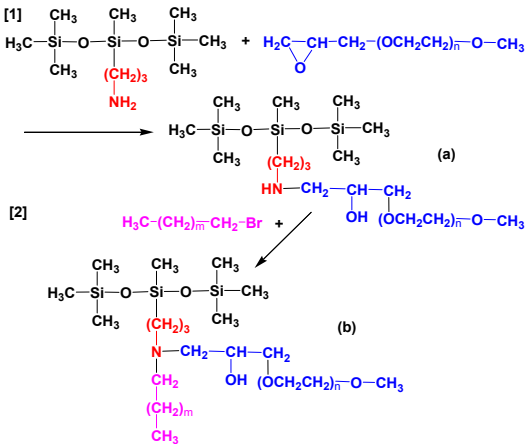
Scheme 16. Bolaform Trisiloxane Surfactant

Bola/bolaform trisiloxane surfactant의 또 다른 예는 다음과 같이 합성한다(Scheme 17)[25]. Scheme 12에서 합성한 글루코사마이드 트리실록산 계면활성제와 Scheme 16에서 합성한 oligoethyleneglycol monomethyl glycidyl ether(Scheme 16 [1](a))를 1:1 몰비율로 메탄올 용매하에서 반응시키면 두개의 친수기를 가진 트리실록산 계면활성제가 합성된다. 이 경우에도 친수기가 두 개 이기 때문에 각각의 ethyleneglycol의 부가 몰수(n)는 1~3 정도이며 CMC는 2.46×10^{-4} ~ 5.99×10^{-5} mol/L이고 CMC에서의 표면장력은 20.05 ~ 20.66 mN/m 정도이다.

한 개의 소수성 트리실록산 그룹에 한 개의 소수성 탄화수소와 한 개의 친수성 에틸렌글라이콜을 부착한 계면활성제는 다음과 같이 합성한다(Scheme 18)[48]. 첫 단계는 3-aminopropyltrisiloxane(Scheme 3)과 oligoethyleneglycol monomethyl glycidyl ether(Scheme 16[1])를 톨루엔 용매하에서 ethoxylation반응을 시킨다. 다음 단계는 ethoxylated trisiloxane (Scheme 18 [1](a))과 bromo alkane(1-bromo-*n*-butane 또는 1-bromo-*n*-octane)을 톨루엔 용매와 무수탄산나트륨 조건에서 환류하면서 반응시키면 긴 에틸렌글라이콜 친수기와 비교적 짧은 탄화수소가 부착한 계면활성제(Scheme 18 [2](b))가 합성된다. Butane 또는 octane이 소수기로 추가 부가된 single-trisiloxane double-tail surfactant (Scheme 18 [2](b))은 일반적인 폴리에테르 트리실록산 계면활성제(Scheme 18 [1](a))에 비하여 가수분해에 대한 안정성이 향상된다. 그 이유는



Scheme 17. Bolaform Trisiloxane Surfactant



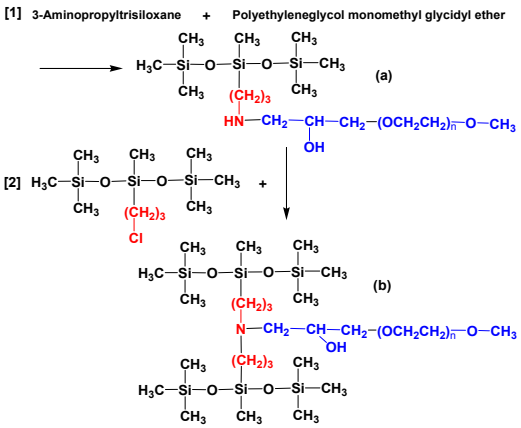
Scheme 18. Double-tail Trisiloxane Surfactant

소수기로 추가 부가됨에 따라 계면활성제가 전체적으로 소수성이 증가하면서 추가로 부가된 탄화수소가 가수분해에 취약한 실록산(Si-O-Si)을 감싸 주어 물에 대한 입체장해 효과를 나타내기 때문이다[48]. 따라서 추가하는 탄화수소의 사슬을 길게 하면 가수분해에 대한 안정성이 증가된다[49,50]

2.7. Double-trisiloxane single-tail surfactant

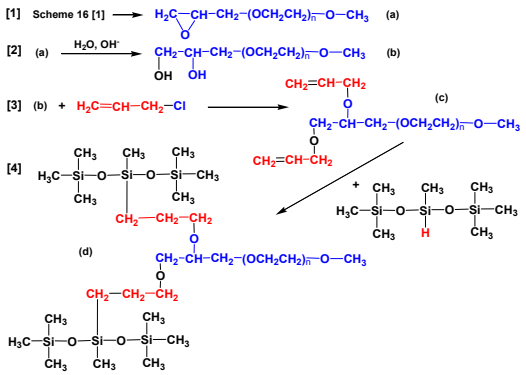
두 개의 소수성 트리실록산 그룹에 한 개의 친수기가 부착한 계면활성제를 어떤 논문들에서는 제미니 트리실록산 계면활성제, 또는 double-tail/twin-tail trisiloxane surfactant라고도 한다. 본 논문에서는 double-trisiloxane single-tail surfactant라고 한다.

두 개의 소수성 트리실록산 그룹과 한 개의 친수성 폴리에틸렌글라이콜 그룹이 질소(N)로 연결된 구조는 다음과 같이 합성한다(Scheme 19)[15]. 우선 반응성 trisiloxane backbone과 polyethyleneglycol glycidyl ether를 반응시킨 후 여기에 다시 반응성 trisiloxane backbone을 부가시키는 것이다. 합성의 첫 단계는 scheme 18 [1]과 같이 3-aminopropyltrisiloxane(scheme 3)과 polyethyleneglycol monomethyl glycidyl ether(Scheme 16 [1](a))를 톨루엔 용매하에서 ethoxylation 반응을 시킨다. 다음 단계는 ethoxylated trisiloxane(Scheme 19 [1](a))과 3-chloropropyltrisiloxane(Scheme 5)을 톨루엔 용매와 무수탄산나트륨/KI 조건에서 환류하면서 반응시키면 계면활성제(Scheme 19 [2](b))가 합성된다. 이 계면활성제의 특징은 계면활성제 (a)에 비하여 spreading 및 가수분해 안정성이 우수한데 그 이유는 소수성의 증가에 따라 물과의 접촉이 감소되기 때문이다. 이는 에틸렌글라이콜의 부가 몰수를 증가시키면 가수분해 안정성이 저하되는 것과 같은 이유이다[15]. 또 다른 합성방법으로는 heptamethyltrisiloxane을 allyl glycidyl ether와 반응시켜 heptamethyl-3-(3-glycidyl-oxypropyl)trisiloxane을 합성한 다음, 이를 scheme 19 [1]에서 합성된 (a)와 반응시켜 double-trisiloxane single-tail surfactant를 합성한다 [51].

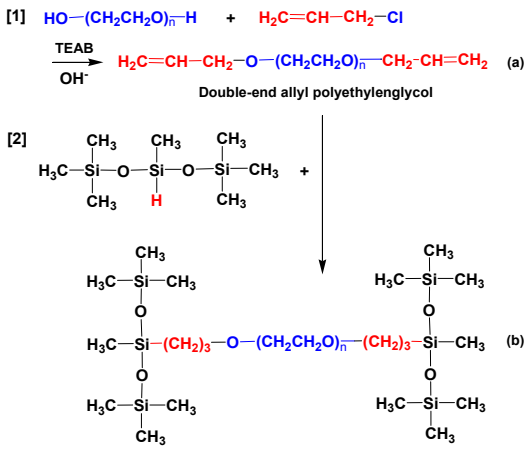


Scheme 19. Double Trisiloxane Surfactant

두 개의 소수성 트리실록산 그룹과 한 개의 친수성 폴리에틸렌글라이콜 그룹이 산소(O)로 연결된 구조는 다음과 같이 합성한다(Scheme 20)[52]. 첫번째 단계는 Scheme 16[1]에 따라 polyethyleneglycol monomethyl ether와 epichlorohydrin을 phase transfer catalyst 존재하에 반응시켜 polyethyleneglycol monomethyl glycidyl ether(Scheme 20 [1](a))를 합성한다[49]. 두 번째 단계는 polyethyleneglycol monomethyl glycidyl ether(a)를 알칼리수용액(Na_2CO_3)에서 반응시키고 증류하여 물을 제거하고 톨루엔으로 추출한 후 톨루엔을 제거하면 polyethyleneglycol monomethyl diol(Scheme 20 [2](b))이 합성된다. 세 번째 단계는 diol을 allyl chloride(3-chloropropylene)과 NaOH를 1:5:4 몰비율로 tetraethylammoniumbromide(TEAB) 촉매조건하에서 반응시킨 후 증류하여 di-allyl polyethyleneglycol monomethyl ether(Scheme 20 [3](c))를 얻는다. 마지막 네 번째 단계는 di-allyl polyethyleneglycol monomethyl ether(c)와 heptamethyltrisiloxane을 1:2 몰비율로 Speier`s catalyst조건하에서 규소수소화반응을 시키면 최종적으로 두개의 트리실록산 그룹과 한 개의 친수기 그룹이 propanetrioxy spacer에 의해 연결된 트리실록산 계면활성제(Scheme 20 [4](d))가 합성된다. 친수성 에칠렌글리콜 부가몰수(n)가 8.4, 12.9, 22인 경우 CMC는 2.75~7.24x10^{-5} mol/L 범위이고 CMC에서의 표면장력은 21.7~24.9 mN/m 이었다. 친수성이 가장 작은 n=8.4인 경우가 가수분해 안정성이 가장 우수하다[52].



Scheme 20. Double Trisiloxane Surfactant



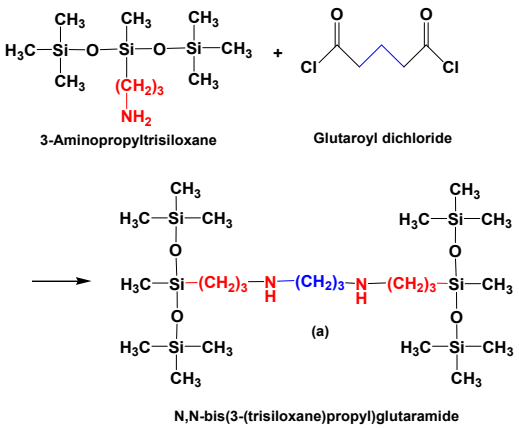
Scheme 21. Double Trisiloxane Polyether Surfactant

한 개의 친수성 폴리에틸렌글라이콜 그룹의 양쪽 말단 각각에 소수성 트리실록산 그룹이 연결된 구조는 다음과 같이 합성한다(Scheme 21) [53]. 첫번째 단계는 polyethyleneglycol을 allyl chloride(3-chloropropylene)과 NaOH를 1:10:5 몰비율로 tetraethylammoniumbromide (TEAB) 촉매조건하에서 반응시킨 후 생성물을 톨루엔에 용해하고 포화 NaCl수용액으로 미반응 polyethyleneglycol과 single-end allyl polyethylenglycol을 제거하여 double-end allyl polyethyleneglycol(Scheme 21 [1](a))을 얻는다. 2번째 단계는 double-end allyl polyethylene-glycol(a)과 heptamethyltrisiloxane을 1:2 몰비율로 Speier's catalyst조건하에서 규소수소화반응을 시키면 최종적으로 한 개의 친수성 폴리에틸렌글라이콜 그룹의 양쪽 말단 소수성 트리실록산 그룹이 연결된 더블 트리실록산 폴리에테르 계면활성제(Scheme 21 [2](b))가 합성된다. 친수성 에칠렌글리콜 부가 몰수(n)가 8.4인 경우 CMC는 2.63×10^{-6} mol/L 범위이고 CMC에서의 표면장력은 20.7 mN/m 이다. 또 spreading 및 가수분해안정성도 우수한 것은 이 계면활성제가 계면에서 U 형태로 배열하기 때문으로 판단된다[53].

2.8. 기타 트리실록산 계면활성제

트리실록산 계면활성제의 독특한 계면활성 때문에 다양한 산업분야에 활용되고 있으며 따라서 성능향상과 단점해결을 위해 지속적으로 다양한 구조의 트리실록산 계면활성제가 개발되고 있다. 앞에서 분류 언급되지 못한 트리실록산 계면활성제들을 여기에서 살펴본다.

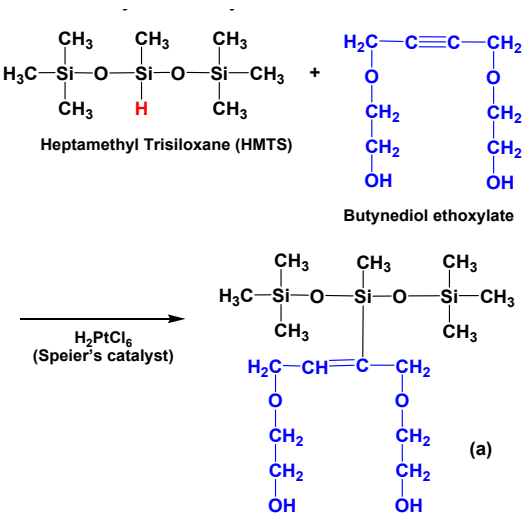
두 개의 소수성 트리실록산 그룹을 glutaramide로 연결된 구조는 다음과 같이 합성한다(Scheme 22)[54]. 3-Aminopropyltrisiloxane(Scheme 3)과 glutaroyl dichloride를 톨루엔 용매와 triethylamine 존재하에 반응시키면 트리실록산 계면활성제 N,N-bis(3-(trisiloxane)propyl) glutaramide (Scheme 22 (a))가 합성된다. Amino functional siloxane 이용한 다른 합성방법들이 비하여 Scheme 22의 합성방법은 반응조건이 mild하고 수율도 높은 편이다. 그리고 반응부산물로 생성된 triethyleneamine chloride는 톨루엔에 용해되지 않아 여과에 의해 쉽게 제거할 수 있다. 이 계면활성제의 CMC는 10^{-4} mol/L 정도이고 CMC에서의 표면장력은 27.25 mN/m 이지만 물에 대한 용해도가 적은 것이 단점이다. 이는 분자구조상 친수기 역할을 하는 glutaramide의 친수성이 크기 않기 때문이다[54].



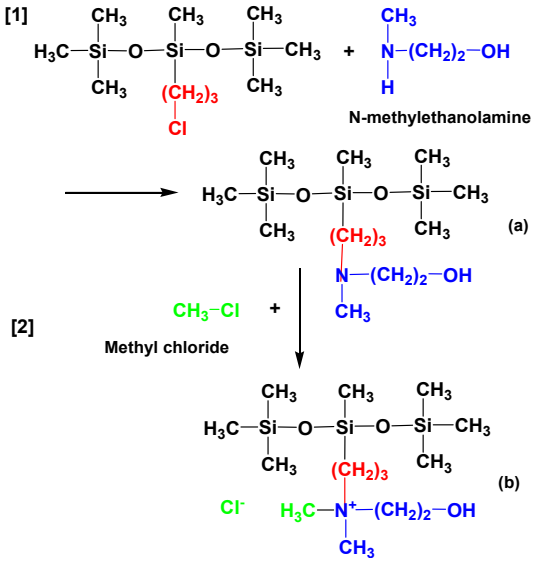
Scheme 22. Glutaramide Trisiloxane Surfactant

소수성 트리실록산 그룹에 친수기로 butynediol ethoxylate를 연결한 구조는 다음과 같이 합성한다(Scheme 23)[55]. Heptamethytrisiloxane과 1,4-bis(2-hydroxyethoxy)-2-butyne(butynediol ethoxylate)를 1:1 몰비율로 Speier`s catalyst조건과 질소환경하에서 규소수소화반응을 시키면 butanediol ethoxylate trisiloxane surfactant (Scheme 23 (a))가 합성된다 이 계면활성제의 CMC는 2.56×10^{-4} mol/L 정도이고 CMC에서의 표면장력은 23.37 mN/m 이다[55]. Scheme 23을 활용하여 폴리실록산 그룹에 butynediol ethoxylate를 연결한 구조들도 합성할 수 있다[56].

단순한 구조의 양이온성 트리실록산 계면활성제는 트리실록산 그룹에 제4급 암모늄염을 연결하는 것이다(Scheme 24)[27,57,58]. 첫 단계는 3-chloropropyltrisiloxane(Scheme 5)과 N-methylethanolamine과 1: 5 몰비율로 반응시켜 trisiloxane ethanolamine(Scheme 24 [1](a))을 합성한다, 다음 단계는 (a)를 헥산에 용해한 후 여기에 methyl chloride 가스를 주입하여 반응시키면 생성물(Scheme 24 [2](b))은 흰색 침전으로 가라앉는다. 이 침전물이 양이온성 트리실록산 계면활성제이고 표면장력은 22~23 mN/m정도이다. 2 단계 quaternization 반응에서 methyl chloride 대신에 methyl bromide, methyl iodide, amine/dimethyl sulfate를 사용할 수도 있다[27].



Scheme 23. Butynediol-ethoxylate Trisiloxane Surfactant



Scheme 24. Cationic Trisiloxane Surfactant

3. 결 론

트리실록산 계면활성제는 소수성 트리실록산 그룹과 친수성 극성 그룹에 결합되어 있는 화학적구조로 되어 있어 일반적인 탄화수소 계면활성제와는 다른 물리화학적 성질을 가지고 있다. 트리실록산 계면활성제의 소수성 그룹을 구성하고 있는 디메칠트리실록산은 표면에너지가 낮은 메틸기와 회전유연성이 큰 실록산 결합 때문에 트리실록산 계면활성제의 수용액은 표면장력이 낮고 소수성 또는 저 에너지 표면을 신속하게 spreading/wetting 하는 등 매우 독특한 계면활성을 나타낸다.

트리실록산 계면활성제의 합성에 있어서 소수성 그룹인 트리실록산을 친수기와 용이하게 결합시키기 위해서는 불활성인 octamethyltrisiloxane [$(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_3$]이 아닌 Si-H-, amino-, chloride- functional trisiloxane 등 반응성이 큰 trisiloxane backbone을 이용한다. 그리고 반응성 trisiloxane backbone에 친수성 그룹을 결합시키기 위해서는 hydrosilylation(규소수소화반응), two-step 반응 등을 이용한다. 결합되는 친수성 그룹으로 polyethyleneglycol, glucose, 제4급 암모늄염 등 비이온성, 양이온성 그룹들이 있다. 반응물과 합

성방법의 다양한 조합에 의해서, 소수기와 친수기가 각각 한 개씩 결합된 일반 계면활성제를 비롯하여 소수기와 친수기가 2개씩인 제미니(gemini), 소수기 한 개에 친수기가 두 개인 bolaform, 소수기 두 개에 친수기가 한 개인 double-trisiloxane 등 다양한 화학구조를 가진 트리실록산 계면활성제를 합성할 수 있다. 특히 실록산 계면활성제의 단점인 가수분해 문제를 해결하기 위해서 가수분해 되기 쉬운 트리실록산을 보호하기 위한 변형된 화학구조의 개발도 이루어지고 있다.

트리실록산 계면활성제가 가지고 있는 독특한 물리화학적 성질 때문에 응용분야는 지속적으로 확대되고 있으며 따라서 고기능성과 복합기능성을 가진 새로운 화학구조 또는 변형된 화학구조를 가진 트리실록산 계면활성제는 지속적으로 개발될 것으로 판단된다.

References

1. T. F. Tadros, Applied Surfactants Principles and Applications, Wiley-VCH (2005).
2. M. J. Rang, Trend on Development and Application of Polymeric Surfactants , *J. of Korean Oil Chemists' Soc*, 30(3), 546-567 (2015).
3. JOCS, Silicone Surfactant, in Interfaces and Surfactants : Fundamentals and Applications, p.60~68 (2009).
4. R. M. Hill, Silicone Surfactants - New Developments, *Current Opinions in Colloids & Interface Science*, 7, 255-261 (2007).
5. R. M. Hill, Silicone Surfactants, in Chemistry and Technology of Surfactants, R. Farn(ed.), p.186~203, Blackwell (2006).
6. R. G. Jones, W. Ando and J. Chojnowski, Silicon Containing Polymers, Kluwer (2000).
7. R. M. Hill, Siloxane Surfactants, in Specialty Surfactants, I.D. Robb (ed.). p.143-168, Blackie Academic & Professional (1997).
8. A. J. O'Lenick Jr., Silicone Emulsions and Surfactants, *J. Surfact. Deterg.,* 3(3), 387~393(2000).
9. R. M. Hill, Silicone Surfactants, in Silicone Surfactants, p.1~47, CRC Press (1999).
10. B. Marcineic, Hydrosilylation : A Comprehensive Review on Recent Advances, Springer (2008).
11. B. R. Yoo and I. N. Jung, Recent Progress in the Direct Synthesis of New Starting Materials for Silicone, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 2(4), 1~23 (1999).
12. L. J. Petroff and S. A. Snow, Silicone Surfactants, in Silicone Surface Science, M. J. Owen and P. R. Dvornic (ed.), p.243-280 (2012).
13. M. He, R.M. Hill, H.A. Doumaux, F.S. Bates, H.T. Davis, D.F. Evans and L.E. Scriven, Microstructure and Rheology of Nonionic Trisiloxane Surfactant Solutions, in Structure and Flow in Surfactant Solutions, C.A. Herb and R. K. Prud'homme (ed.), American Chemical Society (1994).
14. D. W. Chung, Study on the Synthesis of Low Molecular Weight Silicones Modified with Polyethers, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 19(3), 332-337 (2008).
15. Z. Peng, Q. Wu, T Cai, H. Gao, K. Chen, Syntheses and Properties of Hydrolysis Resistant Twin-Tail Trisiloxane Surfactants, *Colloids and Surfaces A*, 342, 127-131 (2009).
16. L. Lewis, From Sand to Silicones : An Overview of the Chemistry of Silicones, in Silicones and Silicones-Modified Materials, S. J. Clarson et al.(Ed), p.11~19, 21.American Chemical Society (2000).
17. R. Wagner, L. Richer, Y.Wu, J. Weissmuller, J. Reiners, E. Hengge, A. Kleewein and K. Hassier, Silicon-Modified Carbohydrate Surfactant I, *Appl. Organomet, Chem.,* 10, 421-435 (1996),
18. R. Wagner, L. Richer, Y.Wu, J. Weissmuller, J. Reiners, E. Hengge, A. Kleewein and K. Hassier, Silicon-Modified Carbohydrate Surfactant IV, *Appl. Organomet, Chem.,* 11, 645-657 (1997).

19. H. Gong, W, Hu, L. Liao, Z. Luo, S. Zhang and G. Yin, Synthesis of 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxane by Response Surface Methodology, *CIESC Journal*, 64, 3633-3639 (2013).
20. Method for Synthesizing 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxane by Continuous Catalysis of Solid Phase Catalyst, China Patent, CN 101921287 B (2012).
21. W. Guoyong, D. Zhiping, L. Qiuxiao, Z. Wei, Carbohydrate-Modified Siloxane Surfactants and Their Adsorption and Aggregation Behavior in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.,* 114, 6872-6877 (2010).
22. Preparation Method for 3-Aminopropyl Trisiloxane, China Patent, CN 102115480 A (2010).
23. Z. Peng, C. La and J. Lai, Synthesis and Properties of Novel Double-Tail Trisiloxane Surfactants. *J. Surfact. Deterg.,* 12, 331-336(2009).
24. D.L. Long, G.Zhong, G. wang and G. Li, Synthesis and Properties of Guconamide-Based Trisiloxane Surfactant, *J. Disp. Sci. Tech.,* 33, 1603-1607 (2012).
25. F. Han and G. Zhang, New Family of Siloxane Surfactants Having Glucosamide, *Tenside Surfactants Detergents,* 40(3), 332-337 (2003).
26. F. Han and G. Zhang, New Family of Gemini Surfactants with Glucosamide-Based Trisiloxane, *Colloids and Surfaces A.* 237, 79-85 (2004).
27. S. A. Snow, Synthesis, Charaterization, Stability, Aqueous Surface Activity and Aqueous Solution Aggregation of Novel Cationic Siloxane Surfactants, *Langmuir*, 9, 424-430 (1993).
28. L.S. Bonnington, W. Henferson and J.A. Zabkiewicz, Characterization of Synthetic and Commercial Trisiloxane Surfactants Materials, *Appl. Organomet, Chem.* 18, 28-38 (2004).
29. D. W. Kim and S.T. Noh, Synthesis and Surface Active Properties of Trisiloxane Grafted Oligo(propylene oxide-block-ethylene oxide) Allyl Methyl Ether Surfactant, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 9(5), 537-550 (2003).
30. T. Stoebe, Z. Lin, R. M. Hill, M. D. Ward and H. T. Davis, Surfactant-Enhanced Spreading, *Langmuir*, 12, 337-344 (1996).
31. L. J. Petroff and S. A. Snow, Silicone Surfactants, in Silicone Surface Science, M. J. Owen and P. R. Dvornic (ed.), p.243-280 (2012).
32. D. W. Kang and Y. M. Kim, Polyorganosiloxane Modified Polymer, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 2(4), 3~9 (1999).
33. R. Luo, P. Liu and Y. Chen, Synthesis and Properties of a Hydrolysis Resistant Cationic Trisiloxane Surfactants. *J. Surfact. Deterg.,* 16, 33-38(2013).
34. U. Retter, R. Klinger, R. Philip, H. Lohse and G. Schmaucks, Effect of Chemical Structure on Hydrolysis of Siloxane Alkyl Ammonium Bromides, *J. Colloid Interface Sci.*. 201, 269-27 baas(1998).
35. G. Jonas, R. Stadler, Carbohydrate-Modified Polysiloxanes II Synthesis via Hydrosilation of Mono-, Di-, and Oligosaccharide Allylglycoside, *Acta Polym.*, 45(1), 14~20 (1994).
36. F. Han, Y Chen, Y. Zhou and B. Xu, Synthesis and Characterization of Glycoside -based Trisiloxane Surfactant. *J. Surfact. Deterg.,* 14, 515-520 (2011).
37. A. J. O'Lenick Jr., Silicone Based Glycoside, U.S. Patent No. 5,428,142 (1995).
38. A. J. O'Lenick Jr., Silicone Polymers, U.S. Patent No. 5,550,219 (1996).
39. F. Han, Y. Y. Deng, Y. W. Zhou and B. C. Xu, Carbohydrate-Modified Silicone Surfactant, *J. Surfac. Deterg.,* 15, 123~129 (2012).
40. X. Zhou and D. Zhang, Transition from Micelle to Vesicle of a Novel Sugar-based Surfactant Containing Trisiloxane, *Tenside Surfactants Detergents,* 53(3), 273-277 (2016).

41. F. Han, Y. Liu, Y. Gao, Y. Liang, Y. Zhou and B. Xu, Synthesis and Characterization of Quaternized Glucosamide-based Trisiloxane Surfactant. *J. Surfact. Deterg.,* 17, 733-737 (2014).
42. F. Han and G. Zhang, Synthesis and Characterization of Glucosamide-based Trisiloxane Gemini Surfactant. *J. Surfact. Deterg.,* 7(2), 175-180(2004).
43. Y. Zhang, G. Zhang and F. Han, The Spreading and Superspreading Behaviour of New Glucosamide-based Trisiloxane Surfactants on Hydrophobic Foliage, *Colloids and Surface A*, 276, 100-106 (2006).
44. Y. Zhang and F. Han, The Spreading Behaviour and Spreading Mechanism of New Glucosamide-based Trisiloxane Surfactants on Polystyrene Surfaces, *Colloids and Surface A*, 337, 211-217 (2009).
45. G. Wang, D. Zhang, Z. Du and P. Li, Spontaneous Vesicle Formation from Trisiloxane-tailed Gemini Surfactant, *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 1247-1250 (2014).
46. Z. Huang, H. Zhong, S. wang, L. Xia. G. Zhao and G. Liu, Gemini Trsiloxane Surfactants : Synthesis and Flotation of Aluminosilicate, *Minerals Engineering*, 56, 145-154 (2014).
47. G. Zhang, F. Han and G. Zhang, Synthesis and Interfacial Properties of a New Family of Trisiloxanes, *Acta Chimica Sinica*, 64(11), 1205-1208 (2006).
48. Z. Peng, C. Lu and J. Lai, Synthesis and Properties of Novel Double-tail Trisiloxane Surfactants. *J. Surfact. Deterg.,* 12, 331-336 (2009).
49. Z. Peng, C. Lu and M. Xu, Influence of Substructures on the Spreading Ability and Hydrolysis Resistance of Double-tail Trisiloxane Surfactants. *J. Surfact. Deterg.,* 13, 75-81 (2010).
50. Z. Peng, C. Lu and M. Xu, Synthesis and Properties of Double-tail Trisiloxane Surfactants with High Spreading Ability. *J. Surfact. Deterg.,* 14, 521-528 (2011).
51. Z. Peng, Y. Liufu, L. Zhang and J. Chen, Syntheses and Properties of New Double-tail Trisiloxane Surfactant with Both Hydrolysis Resistance and High Spreading Ability, *Tenside Surfactants Detergents,* 48(2), 148-153 (2011).
52. Z. Peng, J. Huang, F. Chen, Q. Ye and Q. Li, Syntheses and Properties of Ethoxylated Double-tail Trisiloxane Surfactants Containing a Propanetrioxyy Spacer, *Appl. Organometal. Chem.,* 25, 383-389 (2011).
53. Z. Peng and H. Zeng, Syntheses, Surface Activity and Application Properties of a a Novel Ethoxylated Gemini Trisiloxane Surfactant, *Tenside Surfactants Detergents,* 53(2), 127-133 (2016).
54. F. Xing, Y. Gao, Q. Xu, X. Li, L. Wang, J. Meng and P. Wang, The Effect of the Organic Groups Attached at the Silicone Atoms of the Organosilane-based Gemini Nonionic Surfactants on Theit Surface Activities. *J. Surfact. Deterg.,* 17, 739-745 (2014).
55. G. Wang, X. Li, Z. Du, E. Li and P. Li, Butynediol-ethoxylate Based Trisiloxane : Structural Characterization and Physico-chemical Properties in Water, *J. Molecular Liquids*, 197, 197-203 (2014).
56. J. Qin, Z. Du, X. Ma, Y. Zhu and G. Wang, Effect of Siloxane Backbone Length on Butynediol-ethoxylate Based Polysiloxane, *J. Molecular Liquids*, 214, 54-58 (2016).
57. G. Schmaucks, G. Sonnek, R. Wustneck, M. herbst and M. Ramm, Effect of Siloxanyl Groups on the Interfacial Behavior of Quaternary Ammonium Compounds, *Langmuir*, 8, 1724-1730 (1992).
58. M. He, Z. Lin, L.E. Scriven and H.T. Davis, Aggregation Behavior and microstructure of Cationic Trisiloxane Surfactants in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.*, 98, 6148-6157 (1994).