Journal of Oil & Applied Science
Vol. 34, No. 3. September, 2017. 461~477
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2017.34.3.461

저분자 유기실리콘 계면활성제의 개발 동향 (제2보)

랑문정†

배재대학교 제약공학과
(2017년 7월 20일 접수: 2017년 8월 17일 수정: 2017년 8월 23일 채택)

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

Moon Jeong Rang†

†*Department of Pharmaceutical Engineering, Pai Chai University, Daejeon 35345. Korea*
(Received July 20, 2017; Revised August 17, 2017; Accepted August 23, 2017)

요 약 : 소수성 유기실리콘 그룹에 친수성 극성 그룹이 결합되어 있는 유기실리콘 계면활성제는 유기실리콘의 독특한 특성으로 인하여 낮은 계면장력, 윤활성, 퍼짐성, 발수성, 열 안정성, 화학적 안정성 때문에 폴리우레탄 폼, 건설재료, 화장품, 페인트잉크, 농약 등 많은 산업분야에 사용되고 있다. 특히 소수기로 저분자 실록산을 가지고 있는 유기실리콘 계면활성제는 낮은 표면장력과 우수한 습윤/퍼짐성 때문에 super wetter/super spreader로서 활용되고 있으나 가수분해가 되는 취약한 단점도 가지고 있다. 저분자 실록산 계면활성제의 기능향상과 단점개선 등 응용분야에서의 요구사항을 반영하기 위하여 다양한 화학구조를 가진 저분자 실록산 계면활성제들이 개발되고 있다. 본 총설에서는 반응성 테트라실록산과 다이실록산의 합성방법, 반응성 테트라실록산 또는 다이실록산을 친수성 그룹과 결합시키는 규소수소화반응 같은 주요 합성방법, 그리고 폴리에테르, 카보하이드레이트, 제미니, 볼라 타입 등 구조를 가지는 테트라실록산 계면활성제와 다이실록산 계면활성제들의 합성방법을 논의한다.

주제어 : 규소수소화 반응, 저분자 유기실리콘 계면활성제, 테트라실록산 계면활성제. 다이실록산 계면활성제. 폴리에테르 실록산 계면활성제

Abstract : Organosilicone-based surfactants, consisting of hydrophobic organosilicone groups coupled to hydrophilic polar groups, 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, organosiloxane surfactants, having low molecular weight siloxane 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 low molecular weight

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

siloxane surfactant structures are required to provide the functional improvement and the defect resolution for reflecting the necessities in the various applications. This review includes the synthetic schemes of reactive tetrasiloxanes and disiloxanes as hydrophobic siloxane backbones, the main reaction schemes, such as hydrosilylation reaction, for coupling reactive tetrasiloxanes or disiloxanes to hydrophilic groups, and the main synthetic schemes of the tetra- and di-siloxane surfactants having polyether-, carbohydrate-, gemini-, bola-type surfactant structures.

Keywords : Hydrosilylation, Low Molecular Weight Organosilicone Surfactant. Tetrasiloxane Surfactant, Disiloxane Surfactant, Polyether Siloxane Surfactant

1. 서 론

한 분자 내에 친수기(hydrophile)와 친유기(lipophile)/소수기(hydrophobe)를 동시에 가지고 있는 화합물인 계면활성제는 자연생태계에 존재하거나 또는 합성에 의해 만들어져 다양한 화학적 구조를 가지는 유기화합물들이다[1]. 일반적인 계면활성제는 탄화수소(hydrocarbon) 유기화학물이 소수기로, 그리고 이온성·비이온성 유기화합물이 친수기로 구성된다. 반면에 실리콘계 계면활성제는 유기규소(organosilicone) 화합물을 소수기로 구성되고 친수기는 일반 탄화수소계 계면활성제에 결합된 친수기들과 동일한 이온성·비이온성 유기화합물들이다 [2,3]. 탄화수소와는 다른 독특한 성질을 가진 유기규소화합물을 소수기로 구성된 실리콘계 계면활성제는 낮은 계면장력 등 기존의 탄화수소계 계면활성제와는 현저하게 다른 물리화학적 성질을 나타낸다[2,4]. 이에 따라 실리콘계 계면활성제는 유화, 안료·분산, 기포조정, 표면장력 저하, 친수성 등의 기능들을 가지고 화장품, 도료잉크, 폴리우레탄 기포조정, 소포, 농업용 전착, 김서림 방지, 드라이 크리닝, 밧데리 전해질 등 분야에 응용되고 있다 [3,5-9].

실리콘계 계면활성제중 실록산(siloxane : Si-O-Si)을 소수기로 구성된 실록산 계면활성제의 물리화학적 특성은 탄화수소계 계면활성제와 비교할 때 공통점과 차이점이 있다. 공통점은 (1) 계면활성제의 농도 증가에 따른 계면장력 변화의 불연속성으로 인한 임계마이셀농도(CMC) 또는 임계응집농도(critical aggregation concentration : CAC)을 보임 (2) 계면활성제 분자구조에 따른 표면장력과 CMC의 변화 (소수기가 커지면 표면장력과 임계마이셀농도가 낮아짐) (3) 계면활성제 분자구조에 따른 수용액에서의 계면활성제 회합체의 형상과 거동 (4) ethoxylate를 친수기로 도입하고, 계면활성제 수용액의 온도 상승 시 용해도가 낮아지면서 clouding 현상을 보인다. 차이점은 (1) 비수계에서도 계면활성을 나타냄 (2) 계면활성제 수용액의 표면장력이 20 mN/m 까지 낮출 수 있음(탄화수소계 계면활성제 수용액의 표면장력은 약 30 mN/m) (3) 분자량이 높아도 액상을 유지하고 계면활성제 수용액에서도 겔상을 형성하지 않는다 [5,10].

하지만 실록산 계면활성제의 소수기인 실록산(Si-O-Si)은 가수분해 가능성이 높다. Si-O 결합은 결합에너지가 커서 열에 대한 저항성 즉 열안정성이 우수지만 Si-O 결합은 큰 전기음성도의 차이로 이온성 공유결합 성향이 높아 물과 접촉 시, 특히 산이나 염기의 촉매작용에 의해 Si-O 결합이 용이하게 분해되는 경향이 있다 [4-5,8,11]. 실록산 계면활성제는 물과 함께 존재 시 가수분해 되어 다음 반응식에 의해 silanol을 형성한다[5,10].

$$\equiv Si-O-Si\equiv + H_2O \Leftrightarrow \equiv Si-OH + HO-Si\equiv$$

이러한 실록산 계면활성제의 가수분해 현상은 중성조건 (pH=7)에서는 비교적 미약하지만 산 또는 알카리 조건, 그리고 고온에서 가속된다. 실록산이 물과 접촉하여 가수분해 되기 때문에 실록산 계면활성제가 물속에서 monomer형태로 존재 한다면 가수분해 가능성이 크고 실록산 계면활성제의 농도가 높아 마이셀을 형성하면 소수성을 가진 실록산이 마이셀 내부에 위치함에 따라 물과의 접촉이 약해져서 가수분해정도가 감소한다. 따라서 저분자 실록산 계면활성제는 CMC가 높아 monomer형태의 계면활성제분자들이 많아 가수분해정도가 큰 반면에, 고분자 실록산 계

면활성제는 CMC가 낮아 monomer형태의 계면활성제분자들이 매우 적어 가수분해정도가 매우 적은 경향이 있다 [5,10]. 따라서 저분자 실록산 계면활성제의 경우는 가수분해를 억제하기 위하여 다양한 분자구조의 변형을 시도하고 있다 [4,12-14]

실리콘계 계면활성제에서 소수성 유기규소그룹은 일반적으로 탄화수소계 오일과 친화성이 없는 소유성(lipophobic)을 나타내지만, 유기규소그룹의 분자량이 감소함에 따라 소유성에서 친유성으로 바뀌는 경향이 있다. 따라서 실리콘계 계면활성제에서 유기규소 그룹의 분자량이 작아지면 친유성이 되면서 탄화수소와의 계면장력이 매우 작아진다 [4, 9]. 또한 유기규소그룹의 분자량이 크면 강한 소수성으로 인해 물에 대한 용해•분산성이 좋지 않을 뿐만 아니라 전체적으로 계면활성제 분자량이 크기 때문에 계면활성제의 동적 특성과 효율성 측면에서 단점이 있다 [4, 9].

특히 2~5개의 실리콘 원자를 함유한 저분자 유기실리콘 계면활성제는 물에 대한 적지만 일정한 용해도를 가지고 있고, 수용액의 낮은 표면장력, 탄화수소와의 낮은 계면장력, 소수성 고체표면에 대한 탁월한 습윤/퍼짐 작용("super wetting" 또는 "super spreading")을 보여 준다 [4,6,15]. 이것은 분자량이 적음으로 인해 표면과 계면에서의 compact packing이 용이하고 확산속도가 빠르기 때문이다 [16-17].

트리실록산(trisiloxane)을 소수기로 하는 저분자 유기실리콘 계면활성제의 다양한 화학구조와 특성에 대해서는 이전 총설에서[4] 알아보았고, 본 총설에서는 또 다른 저분자 실록산인 테트라실록산(tetrasiloxane)과 다이실록산(disiloxane)을 소수성 그룹으로 구성된 저분자 실록산 계면활성제의 기본적인 화학 구조, 합성방법, 계면활성들을 포함하여 최근에 개발되고 있는 동향을 논의하고자 한다.

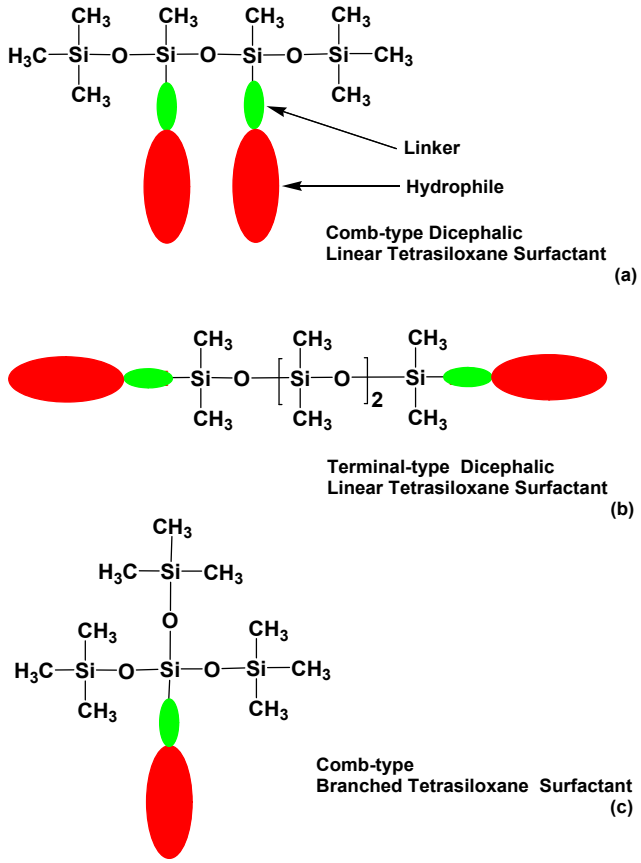
2. 본 론

2.1. Tetrasiloxane Surfactant

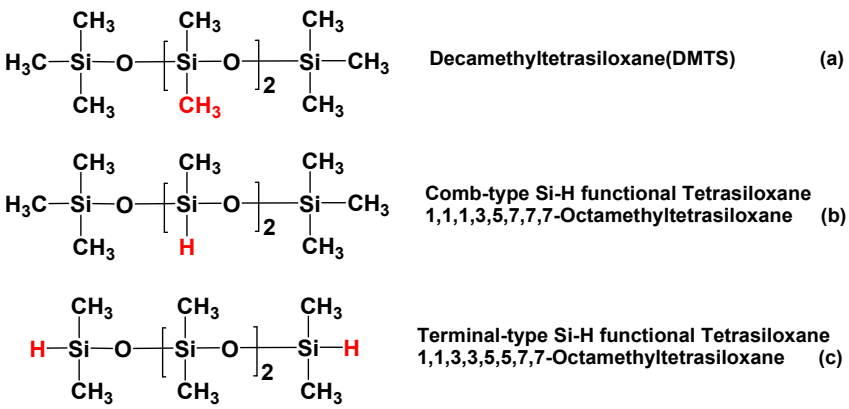
테트라실록산 계면활성제는 4개의 실록산으로 구성된 소수성 tetrasiloxane과 ethoxylate, glucose 등 일반적인 친수성 그룹을 linker를 이용하여 결합시킨 구조이다. 테트라실록산 계면활성제의 기본적인 구조는 직쇄 테트라실록산의 중간에 친수기를 연결(Scheme 1 (a)), 직쇄 테트라실록산의 양쪽 말단에 친수기를 연결(Scheme 1 (b)), 측쇄 테트라실록산의 중간에 친수기를 연결(Scheme 1 (c))된 형태들이다. 일반적으로 직쇄 테트라실록산 소수기에는 통상 2개의 친수기가 연결된 dicephalic type의 형태를, 그리고 측쇄 테트라실록산 소수기에는 통상 1개의 친수기가 연결된 형태를 하고 있다. 물론 측쇄 테트라실록산 소수기에 2~3개의 친수기가 연결된 dicephalic 또는 tricephalic type, 2개의 테트라실록산 계면활성제가 spacer로 연결된 gemini type의 계면활성제도 합성되고 있다. 1개의 소수기에 2개 이상의 친수기가 연결된 계면활성제를 bola surfactant라고 한다 [18].

테트라실록산 소수기에 화학반응을 통해 친수기를 결합시켜 테트라실록산 계면활성제를 합성한다. 그런데 테트라실록산(Scheme 2 (a)) 자체는 반응성이 없는 매우 안정하기 때문에 hydride, chloride, amine 등의 반응성 그룹이 부착된 반응성 tetrasiloxane backbone을 이용한다. 반응성 tetrasiloxane backbone은 테트라실록산의 기본구조를 유지하면서 반응성 그룹을 원하는 위치에 부가하면 친수기와의 반응이 비교적 용이할 뿐만 아니라 원하는 위치에 친수기를 부가할 수 있게 된다. 반응성 polysiloxane backbone에 친수기를 부가하는 가장 일반적인 방법들은 transetherification, hydrosilylation, two-step synthesis 등 의 반응이다 [5,9-10]. 반응성 tetrasiloxane backbone의 경우는 hydrosilylation, two-step synthesis 의 반응을 주로 사용한다. Hydrosilylation(규소수소화반응)은 hydride가 부착된 반응성 tetrasiloxane backbone(Si-H)에 불포화기를 가진 짧은 linker를 결합시킨 친수성 그룹을 백금촉매조건하에서 반응시켜 Si-C 결합을 생성시키는 반응으로, 주로 친수기로 ethoxylate를 부가시킬 때 이용하는 합성 방법이다. Two-step 합성에서는 1차로 반응성 tetrasiloxane backbone에 규소수소화반응을 이용하여 짧은 반응성 그룹을 부가한 후 2차로 원하는 친수기를 부가하는 것이다. 이러한 two-step 합성방법은 이온성과 특별한 기능성그룹을 가진 실리콘계 계면활성제를 합성할 때 주로 사용되는 방법이다.

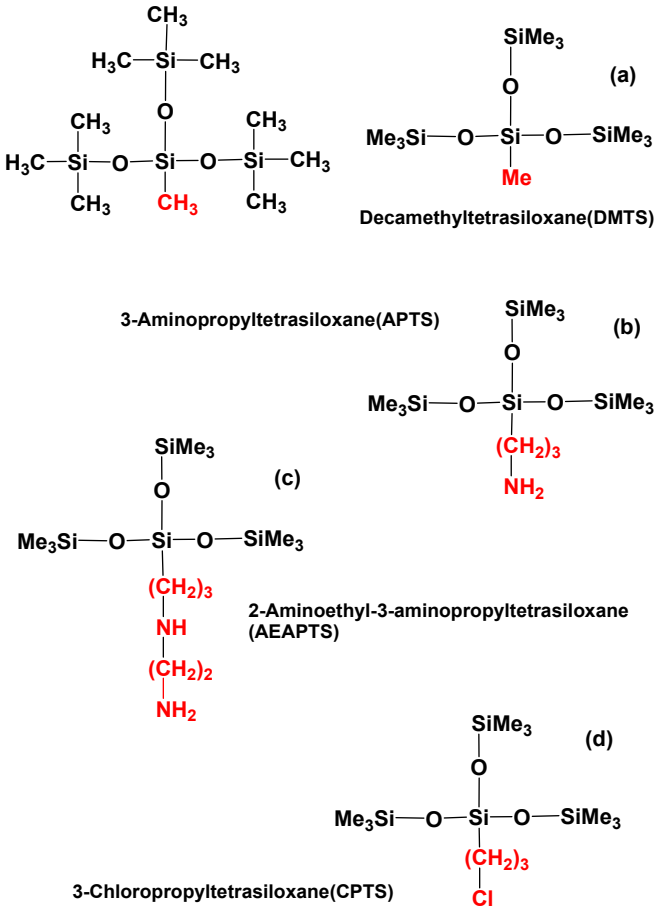
Scheme 1 : Basic Structures of Tetrasiloxane Surfactants



Scheme 2 : Functional Tetrasiloxane Linear Backbone



Scheme 3 : Functional Tetrasiloxane Branched Backbones

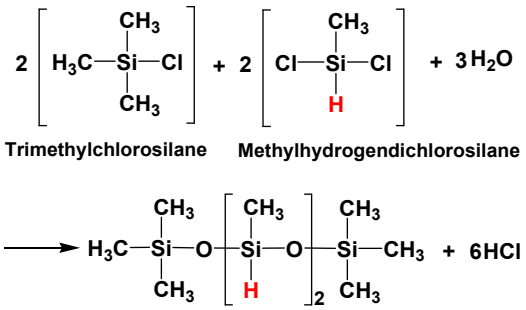


2.1.1 반응성 Tetrasiloxane Backbone

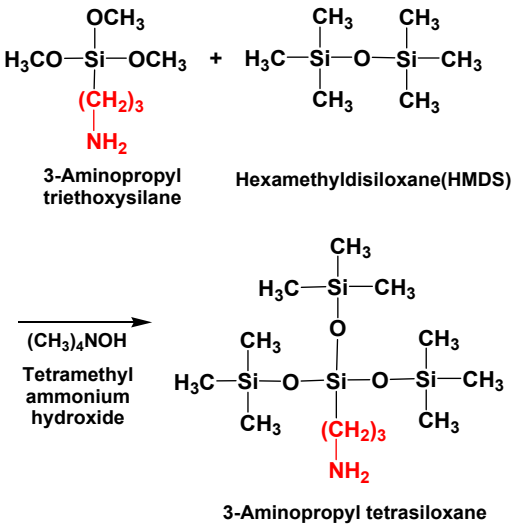
반응성 tetrasiloxane backbone은 comb type의 Si-H functional, terminal type의 Si-H functional, comb type의 amino functional, comb type의 chloride functional tetrasiloxane들이 있다(Scheme 2, 3). 그리고 반응성 tetrasiloxane backbone에서 실록산 결합 형태에 따라 linear type(Scheme 2)와 branched type(Scheme 3)로 구분된다. 가장 대표적인 tetrasiloxane backbone은 comb type의 Si-H functional siloxane인 1,1,1,3,5,7,7,7-octamethyltetrasiloxane(OMTS)(Scheme 2 (b))이다.

일반적인 Si-H functional siloxane을 합성하는 데에는 cohydrolysis와 equilibrium reaction 등 2 가지 방법을 이용한다[5,9-10,19]. 1,1,1,3,5,7,7,7-octamethyltetrasiloxane(OMTS)를 합성하는 cohydrolysis방법은 2가지 chlorosilane을 동시에 가수분해 시키는 방법으로 trimethylchlorosilane과 methylhydrogendichlorosilane을 1:1의 몰 비율로 혼합하고 물을 첨가하여 가수분해 중합반응 시키면 comb-type Si-H functional tetrasiloxane이 합성된다(Scheme 4). 합성된 Si-H functional tetrasiloxane는 Si-H의 결합에너지가 작기 때문에 반응성이 높아 여기에 친수성그룹 등을 용이하게 부가할 수 있다.

Scheme 4 : Cohydrolysis of Chlorosilanes

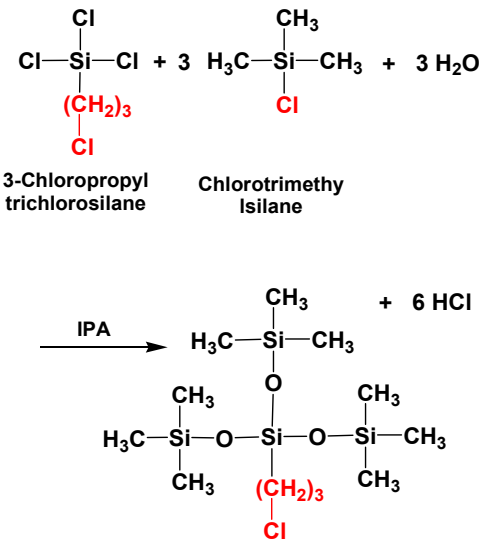


Scheme 5 : Synthesis of 3-Aminopropyl tetrasiloxane



Comb type의 amino functional tetrasiloxane backbone인 3-aminopropyltetrasiloxane(APTS) (Scheme 3 (b))은 3-aminopropyltriethoxysilane과 hexamethyldisiloxane(HMDS)을 tetramethylammoniumhydroxide 촉매하에 반응시켜 합성한다(Scheme 5)[20]. 합성된 3-aminopropyltetrasiloxane에서의 아민기는 반응성이 좋아 친수성그룹 등을 용이하게 부가할 수 있다. 클로라이드기가 있는 반응성 tetrasiloxane backbone인 3-chloropropyl tetrasiloxane(CPTS)은 3-chloropropyltricholrosilane과 chlorotrimethylsilane를 isopropyl alcohol 용매조건하에서 물을 첨가하여 가수분해 반응시켜 합성한다(Scheme 6)[21]. 그리고 아민기가 두 개있는 반응성 tetrasiloxane backbone인 2-aminoethyl-3-aminopropyl tetrasiloxane (AEAPTS)은 2-aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilane과 HMDS를 tetramethylammonium hydroxide 촉매하에 반응시켜 합성하거나(Scheme 7 [1])[22], Scheme 6에서 합성된 3-chloropropyl tetrasiloxane(CPTS)를 1,2-diaminoethane과 반응시켜 합성한다(Scheme 7 [2])[21].

Scheme 6 : Synthesis of 3-Chloropropyltetrasiloxane



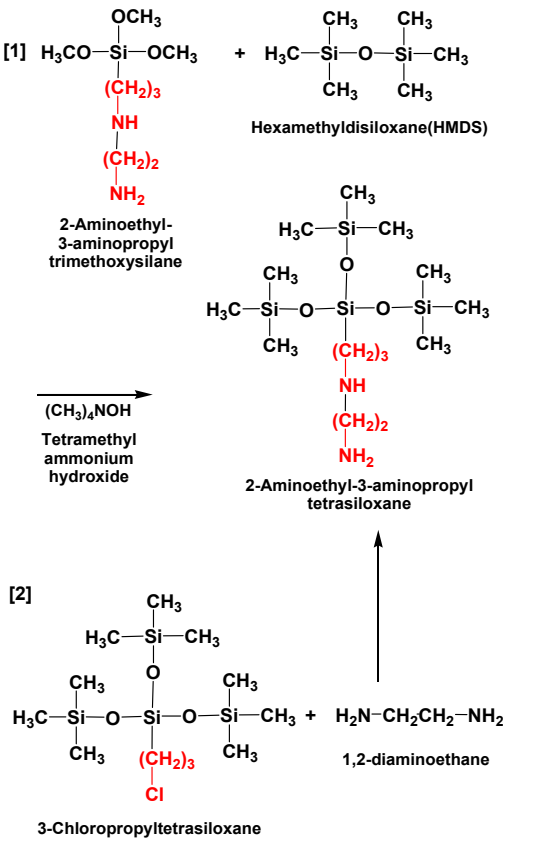
2.1.2 Polyether Tetrasiloxane Surfactant

폴리에테르 테트라실록산 계면활성제는 테트라실록산 계면활성제 중 가장 대표적인 것으로서 소수기 테트라실록산에 친수성그룹으로 ethylene oxide 또는 ethylene oxide/propylene oxide를 부가한 ethoxylate 또는 ethoxylate/propoxylate 타입의 비이온 계면활성제이다. 그리고 소수기 octamethyl tetrasiloxane(OMTS)과 친수기 allyl alcohol ethoxylate 또는 allyl alcohol ethoxylate/propoxylate를 결합하는 경우 계면활성제의 구조는 친수가 2개 결합된 bola 또는 dicephalic surfactant가 된다(Scheme 1 (a)와 (b)).

Tetrasiloxane ethoxylate surfactant는 octamethyltetrasiloxane(OMTS)과 allyl alcohol ethoxylate를 백금 촉매(H_2PtCl_6 : Speier's catalyst)조건에서 규소수소화반응을 시키면 합성된다(Scheme 8)[23-24]. Allyl alcohol

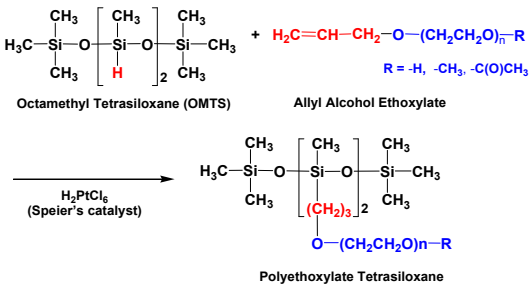
ethoxylate는 polyethylene glycol과 allyl chloride를 NaH/NaOH 촉매조건하에서 합성된다 [25]. 또한 allyl alcohol ethoxylate는 말단에 단순하게 수소가 결합된 것이고 말단에 methyl 또는 acetyl기 결합된 allyl ethoxylate methyl ether 또는 allyl ethoxylate acetyl ether 등을 친수성 그룹으로 사용하는 경우는 저 기포성이고 spreading/wetting 효과가 우수한 계면활성제가 합성된다 [26]. 또한 규소수소화반응시 Si-H functional tetrasiloxane(OMTS)는 hydrogen-capped allyl alcohol ethoxylate의 terminal hydroxyl group과 반응하여 수소가스가 발생하여 위험할 수도 있기 때문에 methyl-capped allyl alcohol ethoxylate를 사용하는 것이 합성공정상 안전한 편이다[4,6].

Scheme 7 : Synthesis of 2-Aminoethyl-2-Aminopropyltetrasiloxane



Allyl alcohol ethoxylate를 potassium *tert*-butoxide와 methyl *p*-toluene sulfonate와 반응시키면 allyl ethoxylate methyl ether를 합성할 수 있다 [27]. 또한 친수기로 ethoxylate 대신에 ethoxylate와 propoxylate를 block-copolymer 형태로 하고자 하는 경우는 allyl ethoxylate/propoxylate를 사용한다 [28-29]. Table 1은 methyl-capped ethoxylate/propoxylate tetrasiloxane surfactant의 CMC와 수용액에서의 표면장력 데이터를 보여준다[28]. 친수성인 ethylene oxide 함량이 증가할수록 CMC는 높아지고 소수성인 propylene oxide의 함량이 증가할수록 CMC는 낮아지는 경향은 일반 폴리에테르 탄화수소 계면활성제와 동일한 특성을 보여 준다. 일반적인 폴리에테르 탄화수소 계면활성제의 표면장력은 30 mN/m 정도인 반면, methyl-capped ethoxylate/propoxylate tetrasiloxane surfactant의 표면장력은 23~24 mN/m 정도까지 낮아졌다[28]. Methyl-capped ethoxylate trisiloxane surfactant("Silwet L 77", EO=7.5)의 표면장력(0.1%)은 20.5~21.4 mN/m인 결과[25]]와 비교하면 합성된 methyl-capped ethoxylate/propoxylate tetrasiloxane surfactant의 표면장력(0.01%)은 유사한 수준이다. Hydrogen-capped ethoxylate/propoxylate tetrasiloxane surfactant의 CMC와 표면장력은 methyl-capped ethoxylate/propoxylate tetrasiloxane surfactant과 유사한 수준이다[29].

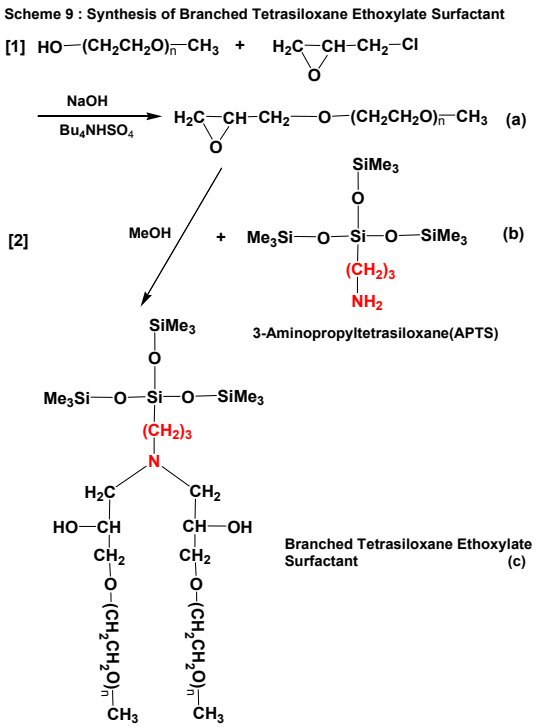
Scheme 8 : Synthesis of Tetrasiloxane Ethoxylate Surfactant



Terminal-type Si-H functional tetrasiloxane(Scheme 2(c), 1,1,3,3,5,5,7,7-octamehyltetrasiloxane)과 methyl-capped allyl alcohol ethoxylate를 백금 촉매조건에서 규소수소화반응을 시키면, 또는 polyethylene glycol methyl ether를 tris(pentafluorophenyl)borane 촉매조건에서 축합반응을 시키면 테트라실록산 양쪽 말단에 ethoxylate가 부가형태의 폴리에테르 테트라실록산 계면활성제가 합성된다[24].

Table 1. Surface Activity of Oligo(EO-block-PO) Tetrasiloxane Surfactant

	Tetrasiloxane Ethoxylate Surfactant				Tetrasiloxane Ethoxylate/Propoxylate Surfactant		
	EO4	EO5	EO6	EO7	EO6/PO1	EO5/PO2	EO4/PO3
CMC(wt%)	0.0062	0.0073	0.0089	0.0110	0.0085	0.0069	0.0059
Surface Tension at CMC (mN/m)	23.84	24.11	24.28	24.66	24.08	23.65	22.81



Branched tetrasiloxane backbone를 이용하여 폴리에테르 테트라실록산 계면활성제를 합성할 수 있다(Scheme 9)[20]. 합성반응은 2단계로 진행되는 데, 우선 methyl-capped polyoxyethylene glycol monomethyl ether와 epichlorohydrin을 강알칼리 (NaOH)와 tetrabutylammoniumhydrogensulfate 촉매조건하에서 반응시켜 polyethylene glycol methyl ether glycidyl ether(Scheme 9 [1] (a))를 합성하고, 이를 3-aminopropyltetrasiloxane (Scheme 3의 APTS, Scheme 5에서 합성됨)과 메탄올 용매 하에서 반응시켜 bola/dicephalic surfactant을 합성한다 (Scheme 9 [2] (c)). EO 부가몰수가 3인 경우 (n=3)의 폴리에테르 테트라실록산 계면활성제의 CMC는 1.7x10^{-4} mol/L 이고 이때의 표면장력은 21.8 mN/m을 나타냈다. 0.1% 수용액은 소수성 표면에서의 접촉각이 크게 나타내어 소수성 표면을 완전히 wetting시키지 못하는 단점을 보였는데 이는 분자의 부피가 크기 때문에 spreading에 제한을 받는 것으로 판단된다 [20], Scheme 9 (c)와 유사구조로 EO 부가몰수가 1~2인 폴리에테르 트리실록산 계면활성제는 CMC는 0.92~1.08x10^{-4} mol/L 이고 이때의 표면장력은 21.2~22.0 mN/m을 나타내어[30] 계면활성은 폴리에테르 테트라실록산 계면활성제과 서로 유사하다.

2.1.3 Carbohydrate Tetrasiloxane Surfactant

식물자원으로부터 유래된 carbohydrate는 인체에 안전하고 환경에 노출시 신속하게 생분해되고 재생산이 가능한 물질로서, 인체 및 환경 안전성과 지속가능성의 특성을 가진 친수성 그룹으로서의 carbohydrate를 이용한 유기실리콘 계면활성제의 개발이 활발하게 진행되고 있다 [2,4,30]. 카보하이드레이트 트리실록산 계면활성제의 합성 scheme들[4]을 활용하여 카보하이드레이트 테트라실록산 계면활성제를 합성할 수 있다. 즉, 카보하이드레이트 테트라실록산 계면활성제를 합성하기 위한 기본적인 방법은 반응성 tetrasiloxane backbone에 mono-/di-saccharide을 부가하는 것이다. 이러한 방법으로 합성된 계면활성제의 친수성 그룹에 따라, glycoside가 결합되어 있으면 글리코사이드 테트라실록산 계면활성제 (glycoside tetrasiloxane surfactant) 또는 glucosamide가 결합되어 있으면 글루코사마이드/글루코나마이드 테트라실록산 계면활성제 (glucosamide/gluconamide tetrasiloxane surfactant)로 구분할 수 있다.

글루코사마이드 테트라실록산 계면활성제는 소수성 테트라실록산 그룹과 친수성 glucose사이에 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[31].

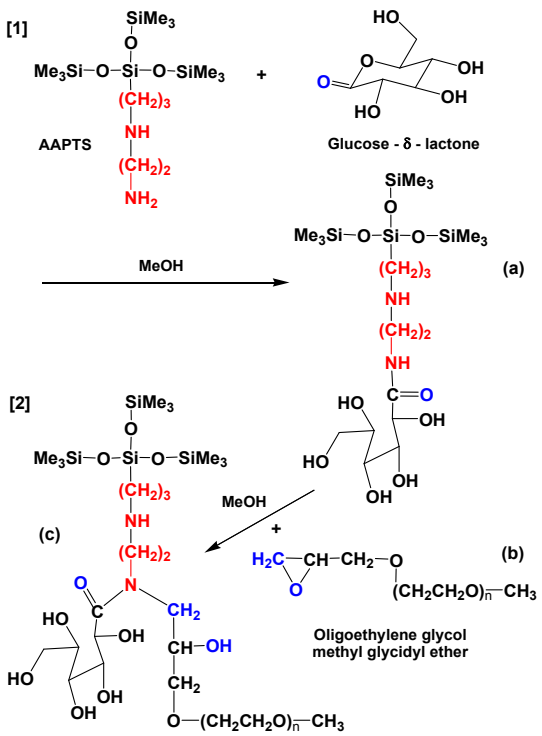
반응성 tetrasiloxane backbone은 대부분 2개의 친수성 그룹을 연결할 수 있다(Scheme 2 (b)(c), Scheme 3 (b)(c)). 앞에서 논의한 폴리에테르 테트라실록산 계면활성제의 경우는 친수성 그룹으로 2개 모두 ethoxylate를 결합한 경우이다. 다음 논의하는 테트라실록산 계면활성제는 amino functional tetrasiloxane backbone을 이용하여 친수성 그룹으로 한 개는 carboxylate를 또 다른 한 개는 ethoxylate를 결합한 경우이다[21,22]. 합성은 2 단계로 진행되는 데, 첫 번째는 아민기가 2개 달린 반응성 테트라실록산에 친수성 glucose를 결합시키고 다음 단계로 polyethylene glycol을 결합시킨다[21,22,32], Scheme 10에서 1 단계 반응은 Scheme 7에서 합성된 2-aminoethyl-3-aminopropyltetrasiloxane (Scheme 3(c) : AEAPTS)를 glucose-δ-lactone과 1:1 몰비율로 메탄올 용매하에서 환류시키면서 반응시키면 N-3-propylmethyltetrasiloxane-N-glucosylamine(Si(4)N-GA)(Scheme 10 (a))이 합성된다. 다음 2 단계 반응에서는 합성된 Si(4)N-GA와 oligoethylene glycol methyl glycidyl ether을 1:1 몰비율로 메탄올 용매하에서 반응시키면 glycoside와 ethoxylate의 2 개의 친수기를 가진 테트라실록산 계면활성제가 합성된다(Scheme 10 (c)). 테트라실록산에 한 개의 glycoside 친수기만 결합된 경우 (Si(4)N-GA, Scheme 10 (a))에는 상온에서 물에 대한 용해도가 아주 낮아 표면장력측정이 불가능할 정도이기 때문에 [32], 물에 대한 용해성을 상승시키기 위해 Si(4)N-GA에 추가로 oligoethylene glycol 친수기를 결합시키는 것이다. 트리실록산에 한 개의 glycoside 친수기를 결합된 경우 (Si(3)N-GA)에는 상온에서 물에 대한 용해도는 충분하다. 카보하이드레이트 트리실록산 또는 테트라실록산 계면활성제의 물에 대한 용해성을 상승시키기 위해 친수기로 mono-saccharide인 glucose-δ-lactone 대신에 di-saccharide인 lactobionic acid를 사용하여 N-3-propylmethyltetrasiloxane-N-lactobionylamine(Si(4)N-LA)을 합성하기도 한다 [32-33].

Table 2은 carbohydrate tetrasiloxane surfactant과 carbohydrate trisiloxane surfactant의 CMC와 수용액에서의 표면장력 데이타를 보여준다[21-22, 32-33]. Saccharide 함량이 증가할수록 (mono-saccharide에서 di-saccharide로) 그리고 ethylene oxide 함량이 증가할수록 친수성이 증가하면서 CMC와 계면장력이 높아짐을 보여준다. 또한 트리실록산에서 테트라실록산으로 소수성이 증가할수록 역시 CMC가 낮아진다. 이들 모두 CMC에서의 표면장력은 20~21 mN/m수준으로 매우 낮다.

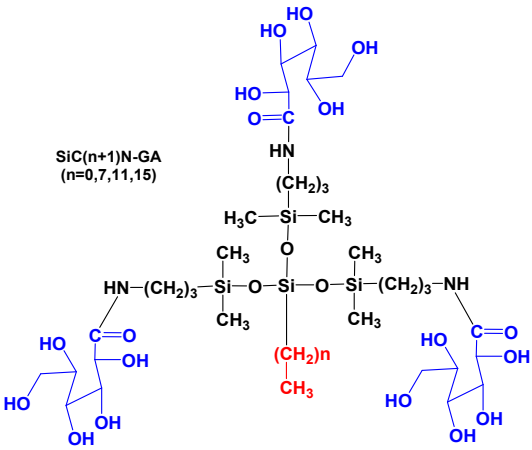
Table 2. Surface Activity of Carbohydrate Tri- and Tetra- siloxane Surfactants

	Carbohydrate Trisiloxane Surfactant		Carbohydrate/Ethoxylate Tetrasiloxane Surfactant					
			Glucose lactone			Lactobionic acid		
	Glucose lactone	Lactobionic acid	EO 1	EO 2	EO3	EO 1	EO 2	EO 3
CMC(mol/L) x 10^{-5}	41.3	60.6	3.1	6.0	8.2	8.2	14.8	31.8
Surface Tension at CMC (mN/m)	20.54	21.23	20.18	20.58	20.64	20.3	20.8	21.3

Scheme 10 : Synthesis of Tetrasiloxane Glucosamide Surfactant



Scheme 11 : Tricephalic Tetrasiloxane Surfactant



Branched tetrasiloxane backbone에 1 개의 탄화수소, 그리고 3 개의 amino기를 가진 반응성 tetrasiloxane backbone를 합성하여 여기에 3개의 glucose-δ-lactone를 결합시켜서 3개의 친수기와 1개의 친유기를 가지는 tricephalic tetrasiloxane surfactant도 합성할 수 있다 (Scheme 11) [34]. 탄화수소 사슬의 길이에 따라 SiC(1)N-GA, SiC(8)N-GA, SiC(12)N-GA, SiC(16)N-GA 계면활성제의 CMC는 $1.8x10^{-4}$, $2.7x10^{-4}$, $3.5x10^{-4}$, $16x10^{-4}$ 이며, CMC에서의 표면장력은 46.3, 35.2 29.1, 26.8 mN/m로 나타났다. 친수기가 3개씩이나 있기 때문에 계면활성은 당연히 적어 이를 보완하기 위해 탄화수소의 사슬길이를 증가시킴에 따라 표면장력은 감소하지만 CMC가 증가하는 것은 일반적인 탄화수소계, 실록산 계면활성제와는 현저하게 다른 특성을 보여 준다 [34].

2.1.4 Gemini Type Tetrasiloxane Surfactant

제미니 계면활성제는 일반적인 계면활성제 2 분자가 spacer에 의해 연결된 것으로 2개의 소수기와 2개의 친수기가 비교적 짧은 spacer로 연결된 구조를 가지고 있다. 일반 테트라실록산 계면활성제에는 소수성그룹과 친수성그룹을 연결하는 linker가 존재하고 이 linker를 spacer와 반응시키게 되면 제미니 테트라실록산 계면활성제가 합성된다.

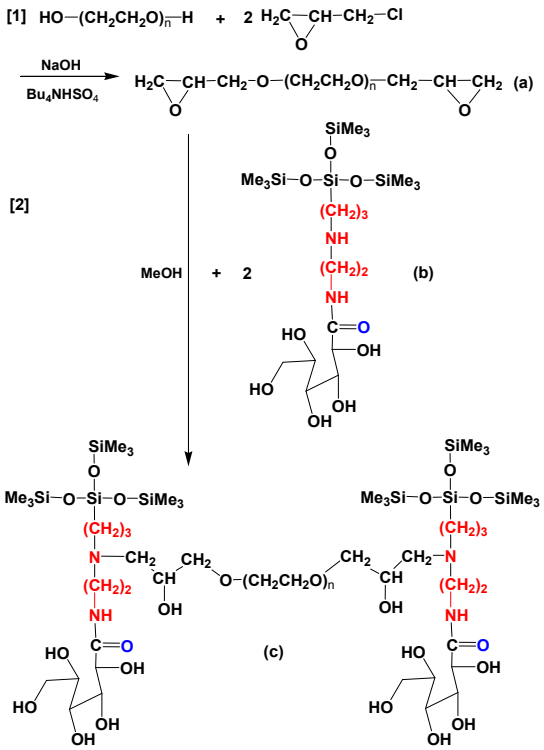
Scheme 12는 제미니 글루코사마이드 테트라실록산 계면활성제의 합성방법을 보여 준다 [35,36,37]. 첫 단계는 oligoethylene glycol과 epichlorohydrin을 phase transfer catalyst 존재하에 oligoethylene glycol diglycidyl ether를 합성한다. 다음 단계는 oligoethylene glycol diglycidyl ether와 glucosamide tetrasiloxane surfactant(Scheme 10 [1] 에 의해 합성됨)를 1:2 몰 비율로 메탄올 용매 하에서 환류 시키면서 반응시키고 용매를 감압으로 제거하면 제미니 글루코사마이드 테트라실록산 계면활성제가 합성된다 (Scheme 10 (c)).

Spacer의 길이가 다른 제미니 글루코사마이드 트리실록산 그리고 테트라실록산 계면활성제의 계면 특성을 Table 3에서 보여 준다 [35,38]. 제미니 계면활성제는 소수성이 크기 때문에 일반 계면활성제보다 CMC가 적고, 또 spacer인 ethoxylate의 몰수(n)가 증가함에 따라 CMC가 증가하는 데, 이것은 친수성이 증가하면 계면활성제가 표면으로 이동하는 것이 지연되기 때문이다 [4,35,38]. 소수성 실록산 그룹이 트리실록산에서 테트라실록산으로 변경되면 소수성이 증가하여 CMC가 낮아져야 하는 데 Table 4에서는 오히려 CMC가 증가한 결과를 보여 준다. 이는 시료의 정제정도 및 실험방법의 차이로 추정된다.

Table 3. Surface Activity of Gemini Glucosamide Tri- and Tetra-siloxane Surfactants

	Gemini Glucosamide Trisiloxane Surfactant			Gemini Glucosamide Tetrasiloxane Surfactant(Scheme 12)		
	Spacer n=1	Spacer n=2	Spacer n=3	Spacer n=1	Spacer n=2	Spacer n=3
CMC(mol/L) x10^{-5}	1.94	2.92	3.34	9.17	14.4	18.2
Surface Tension at CMC(mN/m)	20.48	20.56	20.68	21.2	21.5	21.9

Scheme 12 : Synthesis of Gemini Glucosamide Tetrasiloxane Surfactant



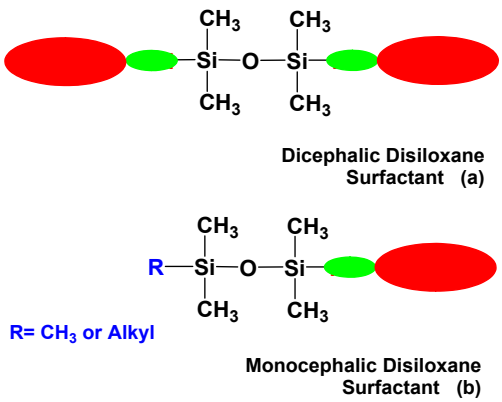
앞에서 언급한 폴리에테르, 카보하이드레이트, 제미니 테트라실록산 계면활성제들에 추가하여 구조가 보다 복잡한 제미니 이미디졸리움 테트라실록산 계면활성제[39], ionic liquid형태의 테트라실록산 계면활성제도 개발되고 있다 [40].

2.2. Disiloxane Surfactant

다이실록산 계면활성제는 2개의 실록산으로 구성된 소수성 disiloxane과 ethoxylate, glucose 등 일반적인 친수성 그룹을 linker를 이용하여 결합시킨 구조이다 (Scheme 13). 다이실록산 계면활성제의 대표적인 구조는 2개의 친수기가 결합된 dicephalic disiloxane surfactant(Scheme 13 (a))과 1개의 친수기만 결합된 monocephalic disiloxane surfactant(Scheme 13 (b))로 구분된다, 1개의 소수기 다이실록산에 2개의 친수기가 결합된 경우를 bola disiloxane surfactant라고 하는 데, 특히 동일한 친수기 2개가 소수기 다이실록산을 가운데 두고 양쪽 말단에 결합된 경우는 telecephalic disiloxane surfactant라고 한다. 2개의 실록산중 한 쪽의 실록산에 친수기 대신에 소수성인 methyl(CH_3) 또는 alkyl 그룹이 결합되는 경우도 있다(Scheme 13 (b)).

다이실록산 계면활성제는 테트라실록산, 트리실록산 계면활성제와 기본적으로 동일한 합성방법을 [4] 이용하여 반응성 다이실록산에 규소수소화반응 등의 화학반응을 통해 친수기를 결합시켜 합성한다.

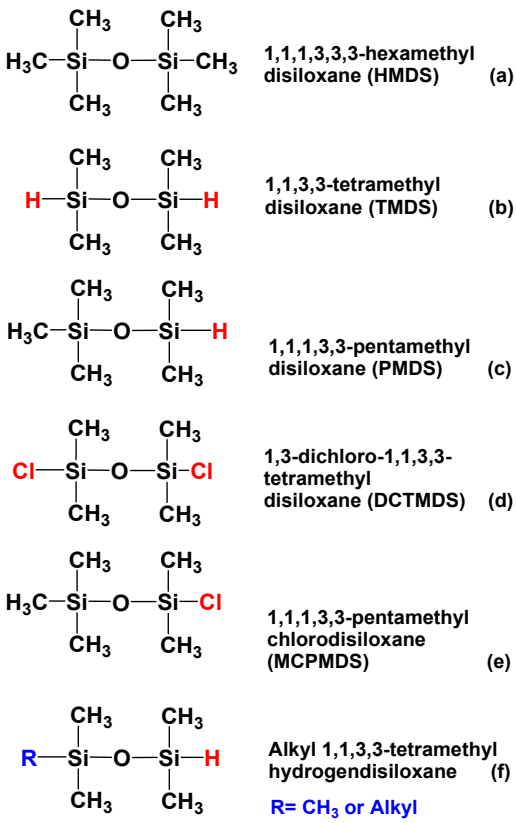
Scheme 13 : Basic Structures of Disiloxane Surfactant



2.2.1. 반응성 Disiloxane Backbone

반응성이 매우 적은 다이실록산(Scheme 14 (a))과 달리 반응성그룹을 가진 반응성 disiloxane backbone에는 Si-H functional, chloride functional, 그리고 mono-functional, di-functional disiloxane들이 있다(Scheme 14 (b)~(f))[41-44]. 대표적인 disiloxane backbone은 Si-H functional siloxane인 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(TMDS)(Scheme 14 (b))이다.

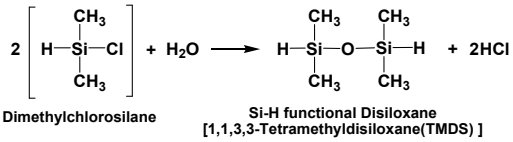
Scheme 14 : Functional Disiloxane Backbones



Si-H functional disiloxane을 합성하는 데에는 methylchlorosilane의 가수분해반응을 이용한다(Scheme 15)[45]. Dimethylchlorosilane에 물을 첨가하여 가수분해 중합반응 시키면 Si-H functional disiloxane 1,1,3,3-tetramethyldi-siloxane(TMDS)이 합성된다. 이 TMDS는 poly (methylhydrogen)siloxane을 methyl Grignard reagent(CH_3MgCl,CH_3MgBr,CH_3MgI)를 이용하여 가수분해 시켜 합성하기도 하고[46], 또는 chloride functional disiloxane인 1,3-dichloro-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(Scheme 14 (d), DCTMDS)을 tetrahydrofuran 용매조건에서 metal hydride(lithium, aluminium, sodium/aluminium 등)과 함께 반응시켜서 합성한다[47]. TMDS는 고분자 실록산 합성 시 중합반응의 end blocking 또는 chain termination용도로 사용된다[45]. Monohydride Si-H functional disiloxane인 1,1,1,3,3-pentamethyldisiloxane (PMDS)(Scheme 14 (c))는 trimethylchlorosilane ($(CH_3)_3SiCl$) 과 dichlorodimethylsilane ($(CH_3)_2SiCl_2$)을 cohydrolysis 시키면 합성된다.

Chlorosilane은 반응성 siloxane backbone을 합성하는 데 중요한 출발 화합물인데 Rochow Process(Si+CH_3Cl)에서 생성되는 chlorosilane들은 80~90%정도가 dichlorodimethylsilane이기 때문에[48] 필요한 다른 chlorosilane의 수율을 높이기 위한 연구도 시도되고 있다[49].

Scheme 15 : Synthesis of Si-H Functional Disiloxane (TMDS)

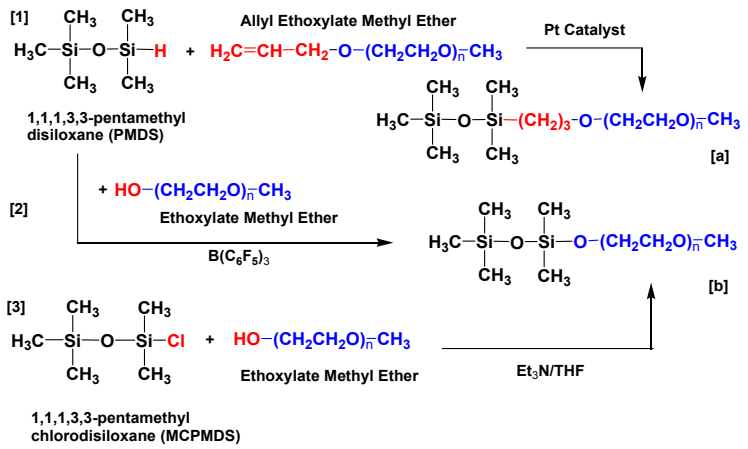


2.2.2. Polyether Disiloxane Surfactant

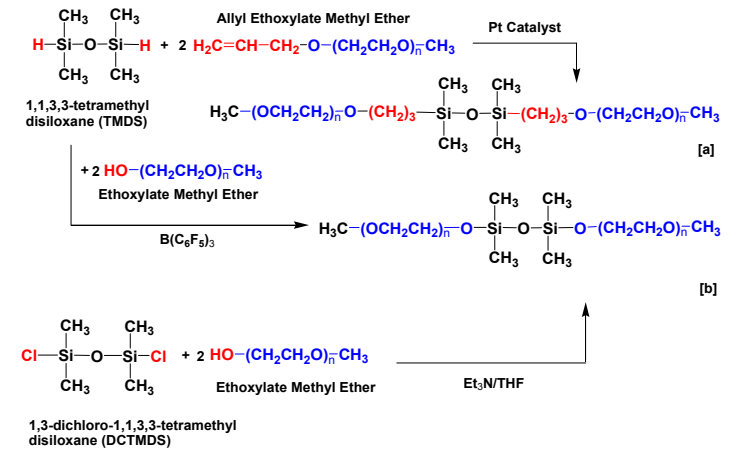
폴리에테르 다이실록산 계면활성제는 폴리에테르 트리실록산 계면활성제의 기본적인 합성방법들[4]과 2.1.2 에서의 폴리에테르 테트라실록산 계면활성제의 기본적인 합성방법을 적용하여 합성할 수 있다.

Scheme 16은 Mono-functional disiloxane backbone을 이용하여 1개의 친수기 ethoxylate를 결합시키는 반응을 보여 준다[41]. Si-H functional disiloxane인 1,1,1,3,3-pentamethyldisiloxane(PDMS)과 ally ethoxylate methyl ether를 백금 촉매(Karstedt's catalyst)조건에서 규소수소화반응을 시키면(Scheme 16 [1]) 실록산과 ethoxylate가 propyl linker로 연결되어 carbosilane 결합(Si-C)을 가진 monocephalic tetrasiloxane ethoxylate surfactant(Scheme 16 (a))가 합성된다. 1,1,1,3,3-pentamethyldisilo-xane(PDMS)과 ethoxylate methyl ether를 triphenylborane($B(C_6H_5)_3$) 촉매조건에서 축합반응을 시키면(Scheme 16 [2]), 실록산과

Scheme 16 : Synthesis of Disiloxane Ethoxylate Surfactants



Scheme 17 : Synthesis of Dicepahlic Disiloxane Ethoxylate Surfactants



ethoxylate가 직접 연결되어 siloxane(Si-O-C) 결합을 가진 monocephalic disiloxane ethoxylate surfactant(Scheme 16 (b))가 합성된다. Scheme 16 [2] 반응의 경우는 축합반응에 의해 수소가스가 발생한다. Chloride functional disiloxane인 1,1,1,3,3-pentamethylchlorodisiloxane(MCPDMS)과 ethoxylate methyl ether를 triethyleneamine(Et_3N)과 무수 THF 용매조건에서 축합반응을 시키면(Scheme 16 [3]), siloxane(Si-O-C) 결합을 가진 monocephalic disiloxane ethoxylate surfactant(Scheme 16 (b))가 합성된다. Scheme 16 [3] 반응의 경우는 부생성물로 Et_3NHCl이 침전된다. Scheme 16 [2][3] 반응처럼 다이실록산에 ethoxylate를 축합반응에 의해 직접 연결하여 생성된 Si-O-C 결합은 물과 접촉시 용이하게 가수분해될 가능성이 크다.

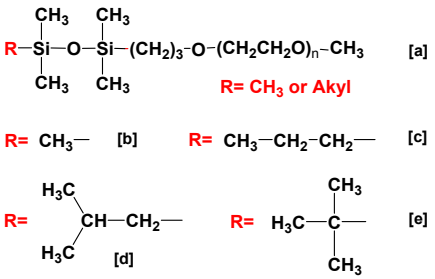
Scheme 17은 di-functional disiloxane backbone을 이용하여 2개의 친수기 ethoxylate를 결합시키는 반응을 보여 준다[41]. Scheme 17에 의해 합성된 다이실록산 계면활성제는 친수기인 ethoxylate 2개를 동시에 다이실록산에 결합시켜 dicephalic- telephalic disiloxane ethoxylate surfactant(Scheme 17 (a), (b), (c))들이다.

폴리에테르 다이실록산 계면활성제는 실록산 그룹이 2개뿐이라 소수성이 약하기 때문에 친수성도 이에 맞추기 위해 결합되는 ethoxylate 그룹의 ethylene oxide 부가 몰수를 3~4수준으로 낮

추게 된다[41]. Ethylene oxide 부가 몰수가 4인 monocephalic disiloxane ethoxylate surfactant(Scheme 16 (b))는 CMC가 5.0×10^{-5} mol/L, CMC에서의 표면장력은 23 mN/m의 결과를 보여 준다[50-51].

저분자 실록산 계면활성제는 저분자 실록산 그룹이 물과 접촉시 가수분해되어 계면활성을 상실할 가능성이 매우 높다. 따라서 가수분해에 대한 안정성을 향상시키기 위해서는 실록산 그룹과 물과의 접촉을 최대한 억제하여야 하기 위해 분자구조의 변형이 시도되고 있다 [12-14]. 폴리에테르 다이실록산 계면활성제의 경우는 한쪽 실록산에는 친수기인 ethoxylate를, 다른 한쪽 실록산에는 bulky한 alkyl기를 결합시키는 것이다(Scheme 18)[52, 53, 54]. 실리콘에 alkyl기로서 methyl 또는 normal propyl(Scheme 18 (b),(c))를 결합시키는 경우보다도 bulky한 secondary propyl 또는 tertiary propyl(Scheme 18 (d) (e))를 결합시키면 알카리 조건뿐만 아니라 산성조건에서도 가수분해에 대한 저항성이 급격하게 향상됨을 나타낸다. Bulky한 secondary propyl 또는 tertiary propyl이 인근이 실록산 그룹과 물과의 접촉을 막아 주고 있디 때문이다[52]

Scheme 18 : Hydrolysis Resistant Disiloxane Ethoxylate Surfactants



2.2.3. 기타 Disiloxane Surfactant

다이실록산 그룹에 2개의 친수성 glucose를 결합시킨 글루코사이드 다이실록산 계면활성제[55,56], 2개의 tris(hydroxymethyl) aminomethane을 연결시킨 다이실록산 계면활성제[57], 친수기로 potassium sebacate를 결합시킨 음이온성 다이실록산 계면활성제[58] 등 다양한 구조의 다이실록산 계면활성제가 합성되고 있다.

3. 결 론

저분자 실록산 계면활성제는 소수성 저분자 실록산 그룹과 친수성 극성 그룹에 결합되어 있는 화학적구조로 되어 있어 물에 대한 적지만 일정한 용해도를 가지고 있고 표면에너지가 낮은 메틸기와 회전유연성이 큰 실록산 결합 때문에 계면활성제의 수용액은 표면장력이 낮고 소수성 또는 저 에너지 표면을 신속하게 spreading/wetting 하는 계면활성을 나타낸다. 이는 분자량이 적음으로 인해 표면과 계면에서의 compacting packing이 용이하고 확산속도가 빠르기 때문이다.

테트라실록산 계면활성제와 다이실록산 계면활성제의 합성은 트리실록산 계면활성제의 합성과 기본적으로 동일하여, 테트라실록산 또는 다이실록산에 반응성 그룹을 결합한 Si-H-, Si-Cl-, amino- functional siloxane backbone를 합성한 후, 규소수소화반응 또는 축합반응을 통해 ethoxylate, carbohydrate 같은 친수성 그룹을 결합시킨다. 반응성 실록산과 합성방법의 다양한 조합에 의해서, 소수기와 친수기가 각각 한 개씩 결합된 monocephalic type, 소수기 한 개에 친수기가 두 개인 bola/dicephalic type, 소수기와 친수기가 2개씩인 gemini type 등 다양한 화학구조를 가진 테트라실록산 또는 다이실록산 계면활성제를 합성할 수 있다. 또한 친수기로 ethoxylate를 사용한 ethoxylate type, glucose 류를 사용한 carbohydrate type 등 가진 테트라실록산 또는 다이실록산 계면활성제를 합성할 수 있다. 특히 분자량이 작은 실록산 계면활성제의 단점인 가수분해 문제를 해결하기 위해서 가수분해 되기 쉬운 실록산그룹을 보호하기 위한 변형된 화학구조의 개발도 이루어지고 있다.

저분자 유기실리콘 계면활성제가 가지고 있는 독특한 물리화학적 성질 때문에 응용분야는 지속적으로 확대되고 있으며 따라서 고기능성과 복합기능성을 가지면서 단점을 극복할 새로운 또는 변형된 화학구조를 가진 저분자 유기실리콘 계면활성제의 개발은 지속될 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. A. J. O'Lenick Jr., Silicone Emulsions and Surfactants, *J. Surfact. Deterg.,* 3(3), 387~393(2000).
4. M. J. Rang, Trend on Development of Low Molecular Weight Organosilicone Surfactants (Part 1), *J. of Korean Oil Chemists' Soc*, 34(1), 66-82 (2017).
5. R. M. Hill, Siloxane Surfactants, in Specialty Surfactants, I.D. Robb (ed.). p.143-168, Blackie Academic & Professional (1997).
6 J. Petroff and S. A. Snow, Silicone Surfactants, in Silicone Surface Science, M. J. Owen and P. R. Dvornic (ed.), p.243-280 (2012)
7. JOCS, Silicone Surfactant, in Interfaces and Surfactants : Fundamentals and Applications, p.60~68 (2009).
8. R. M. Hill, Silicone Surfactants - New Developments, *Current Opinions in Colloids & Interface Science*, 7, 255-261 (2007).
9. R. M. Hill, Silicone Surfactants, in Chemistry and Technology of Surfactants, R. Farn(ed.), p.186~203, Blackwell (2006).
10. R. M. Hill, Siloaxne Surfactants, in Silicone Surfactants, R. M. Hill(ed.), p.1~47, CRC Press (1999).
11. D. W. Kang and Y. M. Kim, Polyorganosiloxane Modified Polymer, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 2(4), 3~9 (1999).
12. 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)
13. R.Luo, P. Liu and Y. Chen, Synthesis and Properties of a Hydrolysis Resistant Cationic Trisiloxane Surfactants. *J. Surfact. Deterg.,* 16, 33-38(2013).
14. 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).
15. R. M. Hill, Superspreading, *Current Opinions in Colloids & Interface Science*, 3, 247-254 (1998).
16. 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).
17. 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).
18. J. H. Fuhrhop, T.Y. Wang, Bolaamphiphiles, *Chem. Rev.*, 104, 2901~2938 (2004).
19. 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, American Chemical Society (2000).
20. D. Zhang, C. Wang and G. Wang, Synthesis and Properties of a New Tetrasiloxane-tailed Dicephalic Surfactant, *Tenside Surf. Det.*, 49(2), 151~155 (2012).
21. W. Wang, S. Wang, Z. Du, G. Wang and L. Wang, Properties and Glucosamide-Based Tetrasiloxane Surfactants, *J. Disp. Sci. Tech.,* 33, 654-659 (2012).
22. G. Wang, W. Qu, Z. Du, Q. Cao and Q. Li, Adsorption and Aggregation Behavior of Tetrasiloxane-Tailed Surfactants Containing Oligo(ethylene oxide) Methyl Ether and a Sugar Moiety, *J. Phys. Chem. B*, 115, 3811~3813 (2011).
23. B. Yang, Q. Wang, Q. Fan, H. ing, H. Zhou. A. T. Gao and J. X. Xiao, Study of Surface Activity and Wetting Performance of Ally Polyether Modified Tetrasiloxane Surfactants, *Chin. Surf. Dert.*

Cosm., 43(1) 26~42 (2013).
24. N. Rossi, Z. C. Zhang, Y. Schneider, K. Morcom, L. Lyona, Q. Wang, K. Amine and R. West, Synthesis and Characterization of Tetra- and Trisiloxane-Containing Oligo(ethylene glycol)s- Highly Conducting Electrolytes for Lithium Batteries, *Chem. Meter.*, 18(5), 1289~1295 (2006).
25. L.S. Bonnington, W. Henferson and J.A. Zabkiewicz, Characterization of Synthetic and Commercial Trisiloxane Surfactants Materials, *Appl. Organomet, Chem.* 18, 28-38 (2004).
26. T. Stoebe, Z. Lin, R. M. Hill, M. D. Ward and H. T. Davis, Surfactant-Enhanced Spreading, *Langmuir*, 12, 337-344 (1996).
27. C. S Kweon, D. W. Kim, H. K. Cho and S. T. Noh, Synthesis and Physical Properties of Oligo-(propylene oxide-block-ethylene oxide) Ally Methyl Ether, *J. Ind. Eng. Chem.*, 9(2), 146-152 (2003).
28. C. H. Lim, D. W. Kim, and S. T. Noh, Thermal and Physical Properties of Oligo-(propylene oxide-block-ethylene oxide) Ally Methyl Ether Containing Tetrasiloxane as Wetting Agent, *J. Ind. Eng. Chem.*, 9(5), 526-536 (2003).
29. D. W. Kim, C. H. Lim, J. K. Choi, and S. T. Noh, Surface Active Properties and LCST Behavior of Oligo-(propylene oxide -block-ethylene oxide) Ally Ether Siloxane Surfactants in Aqueous Solution, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 25(8), 1182~1188 (2004).
30. 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).
31. F. Han, Y. Y. Deng, Y. W. Zhou and B. C. Xu, Carbohydrate-Modified Silicone Surfactant, *J. Surfac. Deterg.,* 15, 123~129 (2012).
32. 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).
33. D. Zhang Y. Qiao, Synthesis and Properties of New Dicephalic Tetrasiloxane Surfactants Containing Sugar, *Res. Chem. Intermed*, 41, 3047-3056 (2015).
34. X. Zeng, J. Xu, R. Fu, Q. Wang and L. Wang, Synthesis and Properties of New Tricephalic Tetrasiloxane Surfactants Containing Carbohydrate and Hydrocarbon Chain, *J. Disp. Sci. Tech.,* 37, 846~852 (2016).
35. W. Guoyong, Q. Wenshan, D. Zhiping, W. Wanxu and Q. Li, Adsorption and Aggregation Behaviors of Tetrasiloxane-Tailed Gemini Surfactants with (EO)m Spacers, *J. Phys. Chem. B*, 117, 3154~3160 (2013).
36. W. Qu and D. Zhang, Dynamic Surface Tension of Tetrasiloxane-Tailed Gemini Surfactants Containing Glucosamide, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 190, 503~508 (2015).
37. T. Lei, W. Qu and G. Wang, Wetting Behavior of Tetrasiloxane Surfactants Containing Glucosamide on Low-Energy Surface, *J. Disp. Sci. Tech.,* 36, 1216~1220 (2015).
38. F. Han and G. Zhang, New Family of Gemini Surfactants with Glucosamide-Based Trisiloxane, *Colloids and Surfaces A.* 237, 79-85 (2004).
39. X. Zhao, W. Laing, D. An and Z. Ye, Synthesis and Properties of Tetrasiloxane Gemini Imidazolium Surfactants, *Colloid Polym. Sci.*, 294, 491~500 (2016).
40. P. Li, X. Yang, C. Guo, G. Wang and W. 코뭉, Tetrasiloxane Room Teperature Ionic Liquids : Adsorption and Aggregation Properties in Aqueous Solution, *Colloid Polym. Sci.*, 293, 2625~2634 (2015).
41. Z. Zhang, Dong, R. West and Khalil Amine, Oligo(ethylene glycol)-Functionalized Disiloxane as Electrolytes for Lithium Batteries, *J. Power Sources*,

195, 6062~6068 (2010).
42. US Patent Application US 50265990 A1, Disiloxane Compounds and Their Uses, (2013).
43. China Patent Application CN 104755486 A, Disiloxane Compounds and Their Uses, (2013).
44. US Patent US 7399350 B2, Fluorine-free Disiloxane Surfactants Compositions for Use in Coatings and Printing Compositions (2008).
45. G. E. Legrow and L. J. Petroff, Silicone Polyether Copolymers: Synthetic Methods and Chemical Compositions, Silicone Surfactants, in Silicone Surfactants, R. M. Hill(ed.), p.49~63, CRC Press (1999).
46. US Patent US 3898256, Methods for the Preparation of 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane (1975).
47. J. Deng, 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane, *Synlett Spotlight* 364,11(2), 2102~2103 (2011).
48. A, J. O'Lenick Jr., Silicones for Personal Care, 2nd ed,, Allured Publishing Corporation (2008).
49. J. Acker and K. Bohmhammel, Thermodynamic Assessment of the Copper Catalyed Direct Synthesis of Methylchorosilanes, *J. Organomet. Chem.*, 693, 2483~2493 (2008).
50. R. Wagner, L. Richer, Y.Wu, J. Weissmuller, J. Reiners, E. Hengge, A. Kleewein and K. Hassier, Silicon-Modified Carbohydrate Surfactant V, *Appl. Organomet, Chem.,* 11, 645-657 (1997).
51. H. Maki, S. Saeki, I. Iked and S. Komori, Synthesis and Properties of Surfactants Containing Organometals IV. Organo Silicones, *J. AM. Oil Chem. Soc.*, 46, 635~638 (1969).
52. US Patent US 7507775 B2, Hydrolysis Resistant Organomodified Disiloxane Surfactants (2009).
53. US Patent US 8008231 B2, Extreme Environment Surfactant Compositions Comprising Hydrolysis Resistant Organomodified Disiloxane Surfactants (2011).
54. US Patent US 8183317 B2, Coating Compositions Comprising Hydrolysis Resistant Organomodified Disiloxane Surfactants (2012).
55. C. Racles and T. Hamaide, Synthesis and Charaterization of Water Soluble Saccaride Functionalized Polysiloxanes and Their Use as Polymer Surfactants for the Stabilization of Polycaprolactone Nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 1757~1768 (2005).
56. C. Racles and V. Cpzan, Synthesis of Glucose-Modified Siloxanes by a Simplified Procedure, *Soft Materials*, 10(4), 413~425 (2012).
57. C. Racles, Siloxanes-based Surfactants Containing Tromethamol Units, *Soft Materials*, 8(3), 263~273 (2010).
58. C. Rales, T. Hamaide and A. Loanid, Siloxane Surfactants in Polymer Nanoparticles formulation, *Appl. Organomet. Chem.*, 20, 235~245 (2006).