

이소소르비드 기반의 양이온 제미니 계면활성제 합성 및 물성

조정은 · 정노희[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2020년 7월 12일 접수, 2020년 7월 21일 수정, 2020년 7월 22일 채택)

Syntheses and Properties of Isosorbide-based Cationic Gemini Surfactants

Jung-Eun Cho and Noh-Hee Jeong[†]

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea
(Received July 12, 2020; Revised July 21, 2020; Accepted July 22, 2020)

초 록

본 연구에서는 이소소르비드를 이용하여 양이온 제미니 계면활성제의 알킬기가 C₁₀~C₁₆개로 변화시키면서 합성하였다. 합성한 양이온 제미니 계면활성제에 대한 *c.m.c*는 $5.13 \times 10^{-4} \sim 1.62 \times 10^{-4}$ mol/L의 범위에서 표면장력은 31.86~39.24 dyne/cm로 측정되었으며, 알킬기의 길이가 길어질수록 표면장력이 상승하였다. 또한, 흡착량은 감소하여 계면에 흡착된 계면활성제의 분자 당 차지하는 면적이 커지게 되면서 공기-물 계면에 기포력이 감소하였다. 벤젠에서의 유화력은 8 h이 지난 후 $60 \pm 5\%$ 이상의 유화력이 유지되었으며, 대두유에서의 유화력이 $50 \pm 5\%$ 이상 감소하는 경향을 보였다. 소수성이 강한 벤젠에서 우수하며, 유상과 수상의 프리에멀전 제조 시, 유화 안정성이 일정한 시간 이상 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 항균력은 *Escherichia coli* (*E.coli*)과 *Staphylococcus aureus*에서의 clean zone의 크기가 증가하여 합성한 양이온 제미니 계면활성제의 소수성 사슬의 길이에 의존하였다.

Abstract

In this study, a cationic gemini surfactant was synthesized using isosorbide, in order to modify the alkyl chain length in the range of C₁₀~C₁₆. The *c.m.c* and surface tension of the synthesized cationic gemini surfactant were measured to be in the ranges of $5.13 \times 10^{-4} \sim 1.62 \times 10^{-4}$ mol/L and 31.86~37.41 dyne/cm, respectively. The surface tension increased with increasing the length of the alkyl group. In addition, as the area per molecule occupied by the surfactant adsorbed on the interface increased with the reduced extent of adsorption, the bubble generation at the air-water interface decreased. The emulsifying capacity in benzene was maintained above $60 \pm 5\%$ after 8 h while that in soybean oil tended to decrease above $50 \pm 5\%$. The performance was superior in benzene, a highly hydrophobic substance, and the emulsion stability was shown to be consistent beyond 1 h during the preparation of pre-emulsion in oil and water. The antimicrobial activity was dependent on the length of the hydrophobic chain of the synthesized cationic gemini surfactant due to the increased size of the clean zone in *Escherichia coli* (*E.coli*) and *Staphylococcus aureus*.

Keywords: Isosorbide, Cationic gemini surfactant, Critical micelle concentration, Antimicrobial activity

1. 서 론

당질계 바이오매스는 비이온성 계면활성제인 Tween과 Span의 소르비탄(sorbitan) 에스테르를 여러 단계의 공정을 거쳐 소르비톨(sorbitol)의 단일 탈수화 공정으로 이소소르비드(isosorbide)를 생산하여 지속 가능한 디올(diol)로서 전분 산업의 중요한 산물이다[1]. 이소소르비드는 두 개의 히드록시기로 인해 분자의 기하 구조에 상이한 반응성을 나타내는데, 2번 탄소에서의 히드록시기는 *exo* 구성을 나타내고 반면

5번 탄소는 사이클에서 안쪽 형태로 *endo*를 나타낸다. 이소소르비드의 *endo*와 *exo* 방향으로 두 개의 수산기를 갖는 2개의 융합 tetrahydrofuran 링으로 구성되어 있는 V형 분자구조로서 양친매성 물질이다 [2,3]. 이 chiral dianhydrohexitol의 이소소르비드는 수천 톤의 생산을 Roquette Frères(Lestrem, France)에 의하여 석유화학의 화합물을 대신 할 수 있는 바이오매스 유래 물질 중 하나로 알려져 있으며 이온성 계면활성제에 관한 연구가 지속되어져 오고 있다. 이 물질은 우수한 열적 특성 및 생분해성으로 의약품, 차세대 고성능 고분자 제품, 친환경 물질에 이용될 수 있는 중합체와 단량체로써 다양한 분야에 적용되고 있다[4]. 또한, 빌딩 블록(building block)으로서 이소소르비드를 갖는 이소소르비드 계면활성제를 바이오 계면활성제라하여, 설탕을 기반으로 한 양친매성 물질은 친수성 헤드그룹과 소수성 꼬리에 화학적으로 알킬 체인을 연결하여 표면활성 화합물을 만들 수 있는데, 그

[†] Corresponding Author: Chungbuk National University,
Department of Engineering Chemistry, Cheongju 28644, Korea
Tel: +82-43-261-2440 e-mail: nhjeong@cbnu.ac.kr

중 계면활성제에 관하여 연구를 하여, 세제, 생활용품, 화장품, 의약품, 식품, 섬유 처리제, 윤활유, 농업제품 등의 다양한 산업 분야에서 가용화제(solubilizer), 유화제(emulsifier), 습윤제(wetting agent), 기포제(foaming agent), 분산제(dispersant), 안정화제(stabilizer), 탈유화제(demulsifier) 등의 용도로 사용이 점차 증대하고 있으며, 향후 기존 석유계 계면활성제를 대체할 수 있는 잠재적 응용성을 갖고 있다고 알려져 있다[5,6]. 제미니 계면활성제는 일반 계면활성제에 비하여 높은 표면활성과 흡착효율이 높다는 장점을 갖고 있어 기존의 계면활성제를 대체하여 산업적으로 발전해 나아가고 있다[7]. 본 연구에서는 이소소르비드를 이용하여 양이온 제미니 계면활성제의 알킬기가 C₁₀~C₁₆개로 변화시키면서 합성하여 2,2'-((3R,3aR,6S,6aR)-hexahydrofuro[3,2-b]furan-3,6-diyl)bis(oxy)bis(N-(2-(decanoyloxy)ethyl)-N,N-dimethyl-2-oxoethan-1-aminium) chloride를 합성하였다. 표면장력, critical micelle concentration (c.m.c), 기포력, 유화력을 측정하여 기본적인 물성을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 장치

제미니형 양이온 계면활성제 합성에 사용된 시약은 Sigma-Aldrich사에서 1-decanol (98%), 1-dodecanol (98%), 1-tetradecanol (98%), 1-hexadecanol (98%), chloroacetyl chloride (99%)를 사용하였으며, Samchun 화학에서 dichloromethane (98%), acetone (99.5%), ethanol (99.5%)와 T.C.I에서 isosorbide (98%)를 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 합성장치는 히팅맨틀, 500 mL 둥근바닥 4구 플라스크, 환류냉각기, 교반기, 온도계 등으로 구성하였다.

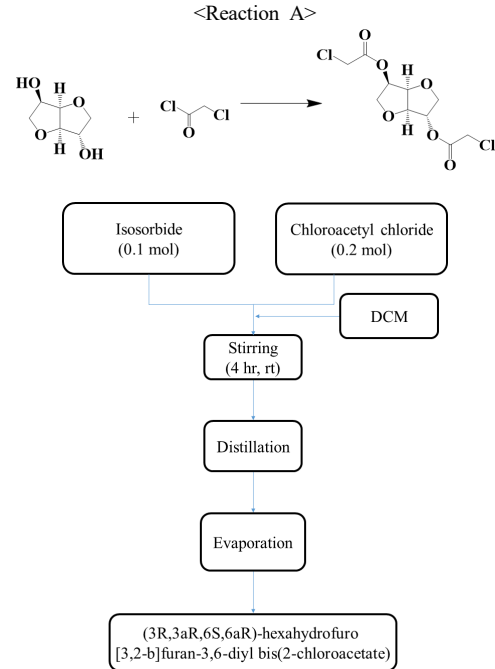
분석에 사용한 장치는 푸리에변환 적외선 분광광도계(FT-IR, 480 plus, Jasco Co.)와 수소핵자기공명분석기(¹H-NMR, DPX-500, Bruker Co.)를 각각 사용하였다. 또한, 표면장력 측정은 표면장력계 Sigma 70 (KSV Instruments LTD.)을 사용하여 측정하였고, 유화력은 HG-15D (Dahan Scientific Co.)의 호모게나이저를 이용하였다.

2.2. 제미니형 비이온 반응성 계면활성제의 합성

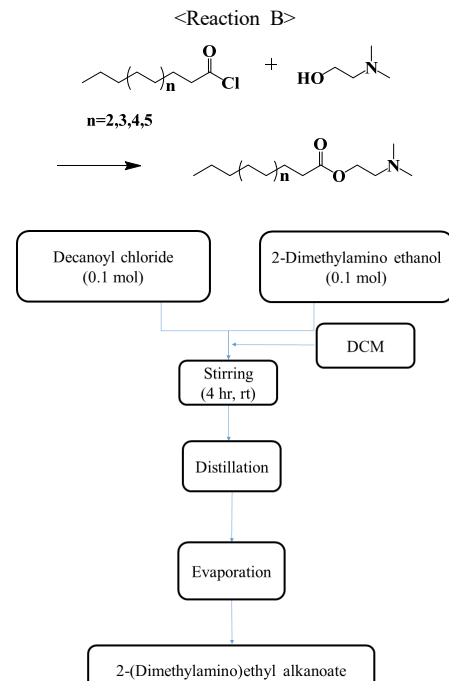
이소소르비드를 이용한 친수기 부분을 스페이서로써 제미니형 양이온 계면활성제를 2단계 반응으로 진행하여 알킬기의 길이가 각각 C₁₀~C₁₆인 화합물을 합성하였다.

합성 반응 과정은 Scheme 1에 나타내었다. 1단계 반응으로 500 mL 용량의 둥근바닥 4구 플라스크에 isosorbide (0.1 mol)을 넣은 후, DCM 50 mL에 chloroacetyl chloride (0.2 mol)를 녹인 용액을 적가할때기를 통해 적하하면서 25 °C에서 4 h 동안 반응을 진행하였다. 합성 반응이 완료된 후 분액깔때기를 이용하여 부생성물인 HCl을 5% NaHCO₃ 수용액으로 수세하여 제거하고 수상과 유상을 분리하였다. 분리된 유상에 존재하여 미량의 수분을 MgSO₄를 첨가하여 제거하였으며, 수분이 제거된 유상을 회전농축증발기로 감압증류하여 순수한 isosorbide-3,6-diylbis(2-chloro acetate)를 98%이상의 수율로 얻었다.

2단계 반응은 Scheme 2에 나타내었다. 500 mL 용량의 둥근바닥 4구 플라스크에 decanoyl chloride (0.1 mol)을 넣은 후, DCM 50 mL에 2-dimethylaminoethanol (0.1 mol)를 녹인 용액을 적가할때기로 적하하면서 25 °C에서 4 h 동안 반응을 진행하였다. 합성 반응이 완료된 후 분액깔때기를 이용하여 부생성물인 HCl을 5% NaHCO₃로 수세하여 제거하고 수상과 유상을 분리하였다. 분리된 유상에 존재하여 미량의 수분을 MgSO₄를 첨가하여 제거하였으며, 수분이 제거된 유상을



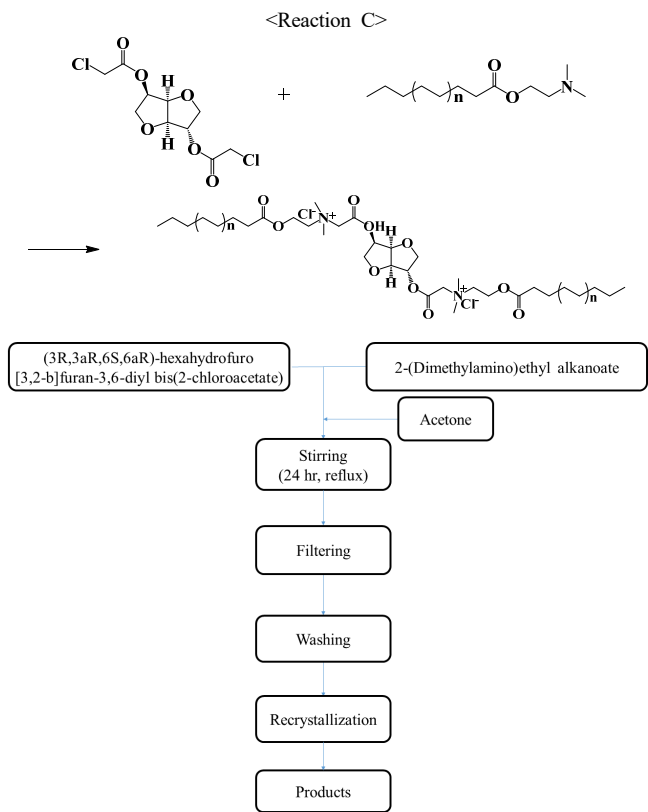
Scheme 1. Synthetic process of reaction A.



Scheme 2. Synthetic process of reaction B.

회전농축증발기로 감압증류하여 백색의 결정의 2-(dimethylamino)ethyl decanoate를 98%이상의 수율로 얻었다.

3단계 반응은 Scheme 3에 나타내었다. 양이온 제미니 계면활성제의 합성은 1단계 합성화합물인 isosorbide-3,6-diyl bis(2-chloroacetate)와 2단계 합성화합물인 2-(dimethylamino) ethyl decanoate를 각각 아세톤에 용해시켜 65 °C에서 24 h 동안 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후 생성물은 여과하여 백색 결정을 얻었다. 합성 반응 후 아세톤



Scheme 3. Synthetic process of reaction C.

으로 3회 재결정을 하여 85% 이상의 수율 및 순도로 최종 합성화합물을 얻었다. 합성한 최종 생성물을 FT-IR과 ¹H-NMR을 통해 분석하여 합성 여부를 확인하였다.

위의 합성 반응을 통하여 이소소르비드를 스페이서로 이용하여 각각의 알킬기가 C₁₀~C₁₆인 제미니형 양이온 계면활성제를 합성하였다. 최종 생성물인 2,2'-(((3R,3aR,6S,6aR)-hexahydrofuro[3,2-b]furan-3,6-diyl)bis(oxy))bis(N-(2-(decanoyloxy)ethyl)-N,N-dimethyl-2-oxoethan-1-aminium)chloride는 알킬기의 탄소수에 따라 각각 decanoyl chloride를 사용할 경우 10E-IS-10E로, dodecanoyl chloride를 사용할 경우 12E-IS-12E로, tetradecanoyl chloride를 사용할 경우 14E-IS-14E로, hexadecanoyl chloride를 사용할 경우 16E-IS-16E로 명명하였다.

2.3. 계면활성제의 구조 분석 및 물성 실험

2.3.1. Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)

계면활성제를 구성하고 있는 친유기와 친수기의 상대적 강도에 따라 친유성 혹은 친수성의 균형을 수치로 나타낸 것을 HLB라고 하며 Griffin법을 이용하여 산정하였고 식은 아래와 같다[8].

$$HLB = 20 \times M_h/M_w \quad (1)$$

M_w은 전체분자량, M_h는 친수성 부분의 분자량을 의미한다.

2.3.2. 적외선 스펙트럼

상기의 합성을 통하여 얻은 화합물에 대한 관능기를 확인하기 위해 사용하였다. 시료의 상태를 백색 결정으로 KBr법으로 분석하였다. 우선 시료를 약 0.01 g을 준비 후, 시료와 KBr을 마노사발을 통해 분쇄

및 혼합한다. 준비된 시료를 펠렛으로 제작하여 분석을 실시한다[9].

2.3.3. 수소핵 자기공명스펙트럼

제미니형 양이온 계면활성제에 대한 구조를 확인하기 위하여 ¹H-NMR 측정은 Bruker사의 Avance 500 MHz를 이용하였다. 분석에 사용된 용매는 수소가 D로 치환된 CDCl₃를 사용하였고 표준물질로는 tetramethyl silane (TMS)를 사용하였다[10].

2.3.4. 표면장력 측정

합성한 양이온 계면활성제 물농도에 따른 계면활성제 용액 100 mL를 취하고 온도가 조절될 수 있는 항온조를 사용하여 ± 0.5 °C의 오차 범위에서 측정하였다. 초기 계면활성제 용액은 희석한 후 측정된다. 일정한 전류 값을 유지하기 위해 용액을 약 15 min 동안 정치하여 ± 0.3 mV 오차범위에서 측정하였다. 전기전도도를 측정하기 위해서 전기전도도 측정기 EC-470C를 사용하였다.

계면활성제의 표면장력 측정은 Wilhelmy plate법을 이용하여 25 °C에서 10⁻⁵~10⁻¹ mol/L 농도 범위 내에서 계면활성제 수용액을 만든 후 표면장력계를 이용하여 3회 측정 후 평균값으로 하였다. 계면활성제의 임계미셀농도는 측정된 표면장력의 변곡점 내에서 여러 농도의 수용액을 만든 후 산정하였다[11,12]. 합성한 계면활성제의 표면장력은 10⁻¹~10⁻⁵ mol/L 범위에서 측정하였다. 계면활성제 수용액을 10⁻¹~10⁻³ mol/L의 농도로 준비하고 표면장력 측정기의 내장된 디스펜서에 10 mL를 주입한다. 표면장력 측정기 내부에 설치된 베셀에 증류수 20 mL를 넣는다. 표면장력 측정기의 내장된 프로그램을 이용하여 온도, 농도, 주입물질 등의 측정조건을 설정 후 Wilhelmy plate법으로 측정하였다.

2.3.5. 유화력 및 분산안정성

유화력 측정은 Rosano와 Kimura의 방법을 개량하여 측정하였다[13]. 200 mL 비커에 0.1 wt% 농도의 시료가 용해된 수용액 50 mL와 식물유인 대두유나 유기용매인 벤젠을 50 mL 취하고 호모게나이저(WiseTis[®])를 이용하여 3000 rpm에서 10 min간 교반시켰다. 유화된 액체를 100 mL의 메스실린더에 넣고 실온에서 방치한 다음 일정시간마다 유화된 액상 전체 부피에 대한 감소비율을 구하여 유화력으로 표시하였다. 또한, TSI 측정하기 위해서는 합성 계면활성제 W/O 에멀전의 안정성의 투과율 및 산란을 Turbiscan LAB (Formulaction, France)을 이용하였다. 이 기기는 광원으로 파장이 880 nm인 근적외선을 사용하며 광원의 반대편 180°에 위치한 transmission detector와 입사각과 45° 뒤쪽에 위치한 backscattering detector로 구성된다. 계면활성제 1% 용액 10mL와 toluene 10 mL를 turbiscan tube에 넣고 15 min간 교반하고 30 °C에서 5 min마다 스캔하여 6 h 동안 측정하여, Turbiscan EasySoft에 의해 turbiscan stability index (TSI)를 이용하여 분산안정성을 비교할 수 있다. TSI 값이 작을수록 분산안정성이 좋다는 것을 의미한다[14].

$$TSI = \sum_i \frac{\sum_h |scan_i(h) - scan_{i-1}(h)|}{H} \quad (2)$$

scan_i(h)는 각 측정 시간(i)의 평균 후방 산란을 측정된 것이며, scan_{i-1}(h)은 (i-1)의 측정 시간의 평균 후방 산란이며, H는 샘플의 높이를 나타낸 것이다.

Table 1. Appearance, Yield, HLB and Krafft Point of Surfactants

Compound	Appearance	Yield (%)	HLB	Krafft point (°C)
10E-IS-10E	White solid	85.1	11.3	< 1
12E-IS-12E		87.4	10.6	< 1
14E-IS-14E		86.2	9.9	5.3
16E-IS-16E		88.0	9.3	20.1

2.3.6. 기포력 및 기포안정성

기포력 측정은 KSM ISO 696:2008의 규정에 따라 Ross-Miles법에 의한 기포력 측정 장치를 사용하여 25 °C에서 0.1 wt%의 수용액의 기포력을 3회 반복 측정된 값의 평균치를 나타내었으며, 5 min 지난 후 거품의 높이를 측정하여 거품의 안정도로 표시하였다[15].

2.3.7. 항균 활성

Agar well diffusion method로 가운데 구멍을 뚫어서 그 안에 시료를 넣어서 실험하였으며, *E. coli* (MacConkey agar)를 이용하여 시험하였다. 패지 분을 이용하여 패지에 도말 후 well에 샘플을 넣어 1 : 1로 증류수를 첨가하여 시험에 사용할 수 있게 변형하였다. 패지 가운데의 clean zoen의 크기로 항균력을 비교관찰하였다. Clean zone의 기준은 미생물이 눈에 띄게 줄어드는 시점을 기준으로 하였다[16].

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면활성제의 합성 및 분석결과

3.1.1. 계면활성제 합성 결과

II-2-1의 합성 방법으로 이소소르비드를 이용하여 얻은 제미니형 양이온 계면활성제 4종의 실험 결과를 Table 1에 나타내었다. 최종 생성물을 얻기까지의 합성 시간은 1단계 4 h, 2단계 4 h, 3단계 24 h이 걸렸으며, 재결정 후 최종 합성수율은 85.1~88.0%가 얻었고, 최종 합성물 모두 상온에서 백색의 결정을 얻었다. 또한, 합성한 계면활성제의 HLB를 Davies법에 따라 확인하였을 때 계면활성제의 탄소수 길이의 증가에 따른 소수성이 증가하여 계면활성제의 HLB는 9.3~11.3로 계산이 되어, O/W형 에멀전의 유효제로써 사용이 가능하다. 산가측정 결과 0.84~0.86의 값을 나타내었다.

3.1.2. 적외선 스펙트럼

합성한 제미니형 양이온 계면활성제의 구조를 확인하기 위한 FT-IR의 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. 초기상태에서 이소소르비드의 피크를 살펴보면 3400 cm⁻¹의 부근에서 하이드록시 그룹의 -O-H의 피크가 나타나지만 1단계 반응이 진행됨에 따라 카르복실 그룹의 -C=O의 피크가 1680 cm⁻¹의 부근에서 나타났다. 아실클로라이드를 이용한 2단계 반응이 진행하여 카르복실 그룹의 -C=O의 피크가 1677 cm⁻¹의 부근에서 나타났으며, -C-O-의 피크는 1210 cm⁻¹의 부근에서 약하게 나타났지만, 3단계 반응을 통하여 합성된 제미니형 양이온 계면활성제의 피크를 살펴보면 -C-O-의 피크는 1215 cm⁻¹에서 강하게 나타났다. 1020 cm⁻¹에서 4급 암모늄의 피크가 강하게 났음에 확인할 수 있었다. 합성물의 구조적 특징에서 얻어지는 피크를 통하여 중간물질과 양이온 제미니 계면활성제가 합성되었다는 것을 알 수 있다.

3.1.3. 수소핵자기공명 스펙트럼

양이온 제미니 계면활성제에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼의 결과를 Fi-

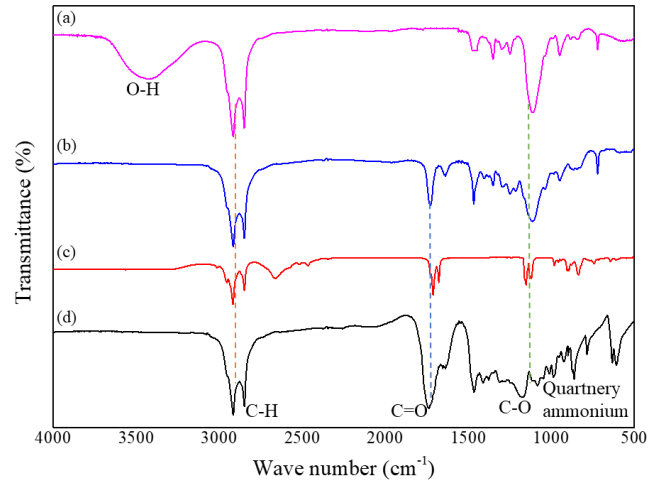


Figure 1. FT-IR spectra of intermediates and surfactants. (a) : Isosorbide; (b) : (3R,3aR,6S,6aR)-hexahydrofuro[3,2-b]furan-3,6-diybis-(2-chloroacetate); (c) : 2-(dimethylamino)ethyl decanoate; (d) : 2,2'-(((3R,3aR,6S,6aR)-hexahydrofuro[3,2-b]furan-3,6-diy)bis(oxy)), bis(N-(2-(decanoyloxy)ethyl)-N,N-dimethyl-2-oxoethan-1-aminium) chloride

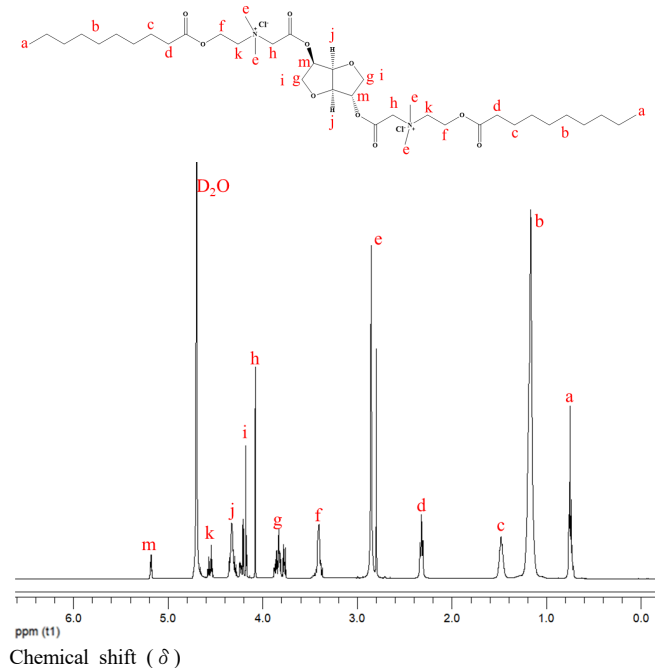


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of cationic gemini surfactants.

gure 2에 도시하였다. 수소핵 자기공명스펙트럼에서 관측되는 0.8~0.9 ppm 범위의 시그널은 합성 반응에 사용한 아실클로라이드 고급지방산 말단의 메틸기의 수소에 해당되고, 메틸기의 수소가 인접한 메틸기와 커플링 되어 피크가 3중선으로 나타나게 된다. 1.2~2.4 ppm 범위의 신호는 장쇄 메틸렌기의 수소에 해당된다. 이들 메틸렌에 대한 신호는 화학적 이동이 거의 변화하지 않은 단일선이며 각 화학적 이동에서 관찰되는 면적 비는 메틸렌의 수소 수에 비례한다. 2.9~3.0 ppm 범위는 N의 CH₃ 신호로 N에 결합된 수소가 없어서 단일 peak로 나타나고 peak 크기는 N에 결합되어 있는 2개의 탄소에 붙은 수소(3H)에 비례한다. 에스테르 산소에 결합된 탄소의 수소의 peak는 3.40~3.42

ppm 범위에서 확인하였으며, 이소소르비드의 tetrahydrofuran링의 산소에 결합된 탄소 위의 두 종류의 수소는 3.80~3.81, 4.20~4.22 ppm에 나타난다. 이소소르비드에 합성된 에스테르 작용기와 N에 사이의 탄소의 수소는 4.10~4.12 ppm에 확인되며, 이소소르비드의 tetrahydrofuran링이 겹치는 두 탄소의 수소는 4.40~4.42 ppm이고, 이소소르비드의 에스테르로 결합된 탄소의 수소는 5.10~5.12 ppm 범위에서 확인하였다. 합성물별 신호는 계면활성제 합성에 사용된 아실클로라이드의 알킬기 C₁₀~C₁₆의 길이에 따라 각각의 신호가 달라진다. 메틸렌에 대한 신호의 면적비는 메틸렌의 수소 수에 비례한다. 사슬길이에 따른 합성한 계면활성제의 스펙트럼은 동일하게 측정되었으며 1.57~1.59 ppm에서 관측되는 장쇄 메틸렌기 스펙트럼의 면적을 적분한 결과 탄소사슬의 길이가 10개에서 16개로 증가함에 따라 각각 24, 32, 40, 48의 값을 갖는 것을 확인하였다. 따라서 각각의 합성물의 화학적 이동의 특징을 보면 다음과 같다.

10E-IS-10E의 경우 $\delta = 0.86(t,6H,-CH_3)$; $\delta = 1.29(m,24H,-CH_2)_n CH_3$, $\delta = 1.58(m,4H,-CH_2CH_2(CH_2)_nCH_3)$, $\delta = 2.31(m,4H,-N-CH_2(CH_2)CH_2-N-)$, $\delta = 2.91(m,12H,-CH_2(CH_2)_nCH_3)$, $\delta = 3.42(s,4H,CH_3-N-)$, $\delta = 3.80, 4.21(t,4H,-CH_2-N(CH_3)_2-CH_2-)$, $\delta = 4.11(t,4H,-COO-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2-)$, $\delta = 4.41(t,2H,-CO-CH-CHO-)$, $\delta = 4.84(t,4H,-NCH_2CH_2CO-)$, $\delta = 5.11(t,2H,-COCHCHO-)$.

12E-IS-12E의 경우 $\delta = 0.85(t,6H,-CH_3)$; $\delta = 1.28(m,32H,-CH_2)_n CH_3$, $\delta = 1.57(m,4H,-CH_2CH_2(CH_2)_nCH_3)$, $\delta = 2.33(m,2H,-N-CH_2(CH_2)CH_2-N-)$, $\delta = 2.90(t,4H,-CH_2(CH_2)_nCH_3)$, $\delta = 3.40(s,12H,CH_3-N-)$, $\delta = 3.80, 4.20(t,8H,-CH_2-N(CH_3)_2-CH_2-)$, $\delta = 4.10(t,4H,-COO-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2-)$, $\delta = 4.40(t,2H,-CO-CH-CHO-)$, $\delta = 4.82(t,4H,-NCH_2CH_2CO-)$, $\delta = 5.10(t,2H,-COCHCHO-)$.

14E-IS-14E의 경우 $\delta = 0.84(t,6H,-CH_3)$; $\delta = 1.26(m,40H,-CH_2)_n CH_3$, $\delta = 1.58(m,4H,-CH_2CH_2(CH_2)_nCH_3)$, $\delta = 2.32(m,2H,-N-CH_2(CH_2)CH_2-N-)$, $\delta = 2.93(t,4H,-CH_2(CH_2)_nCH_3)$, $\delta = 3.40(s,12H,CH_3-N-)$, $\delta = 3.81, 4.22(t,8H,-CH_2-N(CH_3)_2-CH_2-)$, $\delta = 4.11(t,4H,-COO-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2-)$, $\delta = 4.41(t,2H,-CO-CH-CHO-)$, $\delta = 4.83(t,4H,-NCH_2CH_2CO-)$, $\delta = 5.11(t,2H,-COCHCHO-)$.

16E-IS-16E의 경우 $\delta = 0.86(t,6H,-CH_3)$; $\delta = 1.27(m,48H,-CH_2)_n CH_3$, $\delta = 1.59(m,4H,-CH_2CH_2(CH_2)_nCH_3)$, $\delta = 2.33(m,2H,-N-CH_2(CH_2)CH_2-N-)$, $\delta = 2.91(t,4H,-CH_2(CH_2)_nCH_3)$, $\delta = 3.41(s,12H,CH_3-N-)$, $\delta = 3.80, 4.20(t,8H,-CH_2-N(CH_3)_2-CH_2-)$, $\delta = 4.12(t,4H,-COO-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2-)$, $\delta = 4.42(t,2H,-CO-CH-CHO-)$, $\delta = 4.82(t,4H,-NCH_2CH_2CO-)$, $\delta = 5.12(t,2H,-COCHCHO-)$.

이와 같이 따라서 화학적 이동과 세기의 측정 결과를 고려할 때 각각의 합성된 물질의 특징적인 구조의 피크와 합성된 물질은 예상하는 구조에서 나타날 수 있는 피크가 잘 일치하는 것으로 보아 목적인 제미니 계면활성제 합성되었다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 계면활성제의 물성 평가

3.2.1. 표면장력 및 임계미셀농도

합성한 양이온 제미니 계면활성제의 표면장력을 Figure 3에 나타냈고 25 °C에서 측정된 결과인 임계미셀농도와 표면장력을 Table 2에 나타내었다.

일반적인 계면활성제의 표면장력은 기체-액체 계면에서 배향할 때 나타나는 전형적인 곡선을 보임으로 표면장력 저하능이 있다는 것을 확인하였고 소수기가 하나인 일반적인 계면활성제는 소수기의 길이에 따라 직선적으로 *c.m.c* 값이 감소한다. 합성한 양이온 제미니 계면

Table 2. Surface Tension and *c.m.c* of Synthesized Surfactants

Surfactants	γ <i>c.m.c</i> (mN/m)	<i>c.m.c</i> (mol/L)	Γ_{max} (mol/cm ³)	A _{min} (nm ²)
10E-IS-10E	31.86	5.13×10 ⁻⁴	1.77	0.94
12E-IS-12E	33.52	3.72×10 ⁻⁴	1.57	1.06
14E-IS-14E	35.38	2.34×10 ⁻⁴	1.51	1.10
16E-IS-16E	37.41	1.62×10 ⁻⁴	1.42	1.17

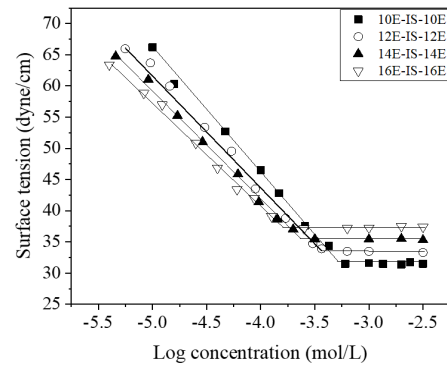


Figure 3. Surface tension of synthesized cationic gemini surfactants.

활성제에 대한 *c.m.c*는 3.09×10^{-4} ~ 1.41×10^{-4} mol/L의 범위에서 표면장력은 31.86~39.24 dyne/cm로 측정되었다. 소수기의 증가함에 따라 회합능력이 증가하여 높은 표면장력 저하능을 가졌으며, *c.m.c*는 증가된 소수기의 상호작용으로 인하여 매우 낮은 값을 가졌으며, 소수기가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 합성된 계면활성제에 대한 *c.m.c*는 logC plot의 변곡점을 통하여 구할 수 있고 이를 이용하여 기울기로부터 최대 흡착량(Γ_{max})을 구하고, 구한 값을 이용하여 흡착된 계면활성제 분자 당 최소 면적(A_{min})을 구하였다.

전기전도도는 전극이 설치된 계면활성제의 전도도 측정값은 *c.m.c* 이전에는 농도가 증가될수록 전도도의 증가폭이 증가하여 기울기가 크지만, *c.m.c* 이후에는 계면활성제의 농도가 증가하여도 측정되는 전도도의 증가폭이 작아지면서 기울기가 작아진다. 따라서 농도에 따른 전기전도도 증가폭의 기울기가 꺾이는 지점을 최소사승법을 통해 *c.m.c*를 얻을 수 있다. 합성된 계면활성제 용액의 전도도는 Figure 4에서 대표적으로 도시하였다.

3.2.2. 유화력

유화력 측정은 Rosano 및 Kimura의 방법을 개량하여 합성한 양이온 제미니 계면활성제를 이용하여 실험을 행하여 평가하였다. 합성한 계면활성제는 O/W형 에멀전을 제조하는데 적합한 특성을 갖고 있다. 실험에는 유기용매 중 벤젠과 식물성오일 중 대두유를 선택하여 유화력 측정을 하였다. Figure 5는 양이온 제미니 계면활성제의 탄소 사슬 길이에 따라 벤젠에서 측정된 결과를 나타내었다. 합성화합물을 각각 0.1 wt% 농도의 수용액 50 mL와 분산상인 용매 50 mL를 균질기를 이용하여 3000 rpm에서 5 min간 유화시킨 후, 시간의 흐름에 따라 유화상을 기준으로 유상은 상층으로, 수상은 하층으로 층 분리가 일어나는데 이 때 초기의 전체용적에 대한 유화상의 비를 측정하였다. 벤젠에서의 유화력은 8 h이 지난 후 $60 \pm 5\%$ 이상의 유화력을 유지하는 것을 확인하였다. 탄소 사슬의 길이에 따라 보았을 때, 10E-IS-10E는 5 h에서 급격하게 유화력이 감소하여 60%로서 가장 낮은 유화력을

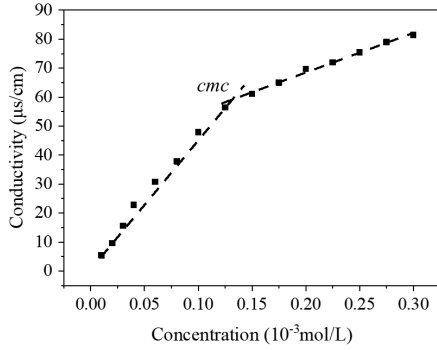


Figure 4. Variation of the electrical conductivity(k) with the surfactant concentration for 10E-IS-10E.

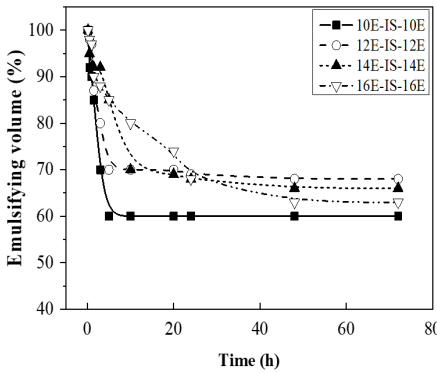


Figure 5. Emulsifying volume of benzene used synthesized surfactants.

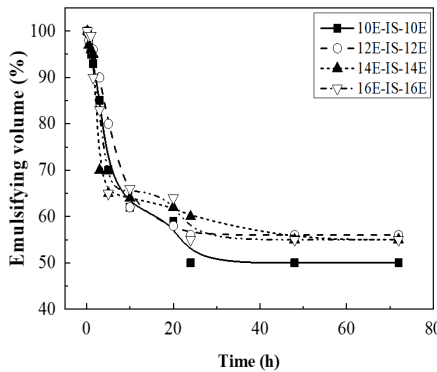


Figure 6. Emulsifying volume of soybean oil used synthesized surfactants.

보였으며, 12E-IS-12E는 70%, 14E-IS-14E는 67%, 16E-IS-16E는 63%의 유화력을 보여 탄소 사슬의 길이가 12인 양이온 제미니 계면활성제가 가장 높은 유화력을 보였으며, 탄소 사슬의 길이가 증가 될수록 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. Figure 6은 식물성 오일인 대두유에서 유화력을 측정 한 결과는 나타내었다. 대두유를 사용하여 유화력을 측정 한 결과, 8 h까지 급격하게 유화력이 50 ± 5% 이상 감소하는 경향을 보였다. 탄소 사슬의 길이가 가장 짧은 10E-IS-10E는 50%, 12E-IS-12E는 58%, 14E-IS-14E는 57%, 16E-IS-16E는 55%의 유화력을 보였다. 대두유에서도 탄소 길이가 12일 때 가장 높은 유화력을 보였으며 그 이후 탄소 사슬의 길이가 증가할수록 감소하였다. 벤젠과

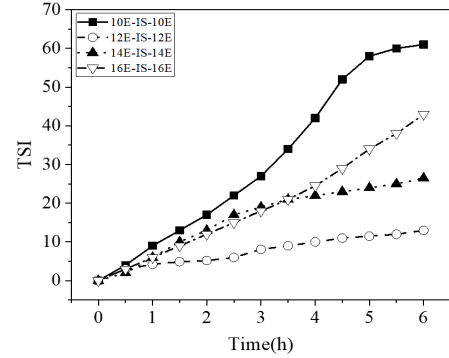


Figure 7. Effect of synthesized cationic gemini surfactants on the Turbiscan stability index.

대두유를 통한 유화력 및 유화안정성이 소수성이 강한 벤젠에서 우수한 것을 확인 할 수 있었으며, 이를 통하여 유상과 수상의 프리에멀전을 제조 시 유화 안정성이 일정한 시간 이상 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 간단한 유화력 측정 방법을 통하여 유기용매를 이용한 제품에 대한 응용을 다양하게 나타낼 수 있을 것이라 기대된다.

간단한 유화력 측정 방법을 통하여 Turbiscan LAb Expert (Formulation) 기기 측정을 사용하여 유제의 광 후방 산란을 측정하여 유화안정성을 모니터링 하였다. 에멀전을 30 °C에서 6 h 동안 시험 유리 튜브에 넣고 에멀전으로부터의 광 산란을 시간 및 높이의 함수로서 측정하였다. Turbiscan 측정은 농도가 진한 시료의 경우 광원에서 빛이 여러 개의 입자들과 후방산란(backscattering)된 빛의 세기의 변화를 시간에 따라 측정하여 분산안정성의 변화를 분석하였다. 시료의 바닥, 중간, 윗부분 3가지 층으로 나뉘었으며, 6 h까지의 각 시간에 따른 분산안정성지수(TSI)를 계산하여 단순히 수치로서 시료 간의 분산안정성 차이를 정량화하여 Figure 7에 나타내었다.

탄소 사슬의 길이에 따라 TSI의 값을 나타내었다. 먼저, 10E-IS-10E의 유화안정성을 보면, 1 h에서부터 6 h까지의 분산안정성지수는 9, 17, 27, 42, 58, 61의 값을 가졌다. 12E-IS-12E의 각 시간에 따른 분산안정성지수는 4.2, 5.2, 8.1, 10, 11.5, 13의 값을 나타내어 가장 낮은 분산안정성지수 값으로서 유화안정성이 가장 좋았으며, 14E-IS-14E의 분산안정성지수는 6, 13, 19, 22, 24, 26.5의 값을 나타내었다. 16E-IS-16E의 시간에 따른 분산안정성지수는 6, 12, 18, 24.5, 34, 43의 값을 나타내었다. 수동적으로 측정 한 유화력 실험에서 탄소사슬이 12의 계면활성제가 유화안정성이 좋았으며, 벤젠에서의 유화력 시간이 더 길수록 안정성 측면에서 우수하다는 것을 알 수 있듯이 turbiscan 에멀전 안정성 측정에서도 적분 후방 산란에 거의 변화가 없었기 때문에 에멀전이 안정되었으며, 분산안정성 지수가 낮음으로서 안정성측면에서 유리하다는 것을 알 수 있다.

3.2.3. 기포력 및 기포안정성

기포력은 계면활성제 용액의 거품 발생력을 나타내며, 공기-물 계면에 발포제가 축적되어 발포체가 짧은 시간 내에 생성하여 영향을 받는다. 새로운 계면이 생성될 때 짧은 시간 내에 낮은 표면 장력을 달성할 수 있는 계면 활성제의 능력에 의해 선호된다. 기포력은 기포 표면에 포화된 단일 층의 형성에 필요한 최소 농도의 계면활성제에 도달하는 것이 매우 중요하며, 공기-물 계면에서의 계면활성제의 평형 흡착은 Gibbs 표면 흡착 방정식을 사용하여 흡착량과 관계가 있다. 기포는 계면의 자유 에너지가 높기 때문에 열역학적으로 불안정하며,

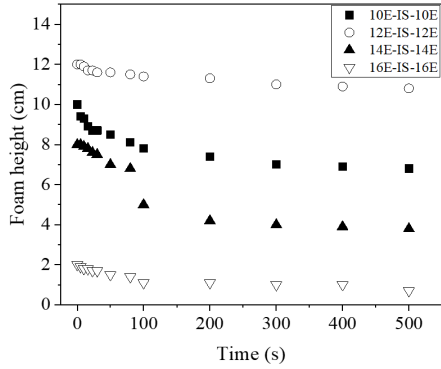


Figure 8. Plot of foam height of different surfactants vs time in distilled water.

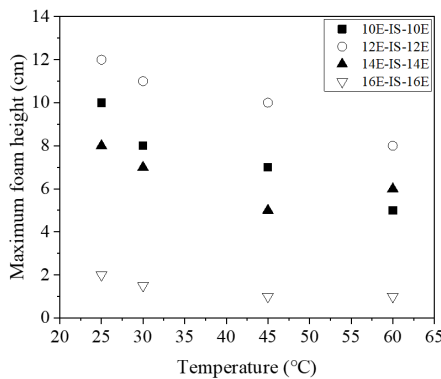


Figure 9. Plot of maximum foam height of different surfactants vs temperature.

상대적 안정성은 액상의 배수, 불균형 및 유착, 점도 및 표면 전단 점도와 같은 여러 요인에 따라 영향을 받는다. 기포 안정성은 거품의 형성 및 파괴에 영향을 미치는 박막의 두 공기-물 계면의 특성이다. 거품의 안정화는 거품의 분자들 사이의 반데르발스 힘, 계면활성제에 의해 생성된 전기이중층 및 라멜라에 대한 복원력으로서 작용하는 Marangoni 효과에 의해 야기된다. 여러 가지 불안정한 효과가 거품을 분해할 수 있다.

Figure 8은 상온에서 시간에 따른 기포력을 측정한 결과는 나타난 것으로 탄화수소 사슬의 길이가 C12일 때 기포력이 증가하였으며, 알킬기가 C14 이상일 때부터 다시 감소하며 C16에서는 기포력이 매우 낮은 값을 갖는 것을 확인하였다. 흡착량 Γ 는 감소하여 계면에 흡착된 계면활성제의 분자 당 차지하는 면적 A는 커지게 되면서 공기-물 계면에 기포력이 감소하게 되었다.

Figure 9는 기포력의 온도 의존성을 나타낸 것으로 C12일 때의 온도는 30 °C 이하에서 가장 기포력이 높으며, 40 °C에서는 탄화수소 사슬이 긴 C16의 기포력이 높았다. 계면활성제는 *c.m.c* 이하 농도 및 *c.m.c*의 농도에서 4가지 온도 25, 30, 45 및 60 °C에서 최대 기포력을 측정하였다. 문헌에 보고된 바와 같이, 대부분의 경우 온도의 함수로서의 변화는 모든 계면 활성제에 대해 거의 단조롭다. 기포력 및 기포 안정성은 *c.m.c* 아래의 모든 계면활성제에 대해 25 °C에서보다 30, 45 및 60 °C에서 더 낮았다. 여기서 실온에서 C₁₀-C₁₂ 알킬 사슬을 갖는 것이 기포력이 높아 합성한 양이온 제미니 계면활성제는 *c.m.c* 이상의 농도 및 25 °C에서 얻어졌다.

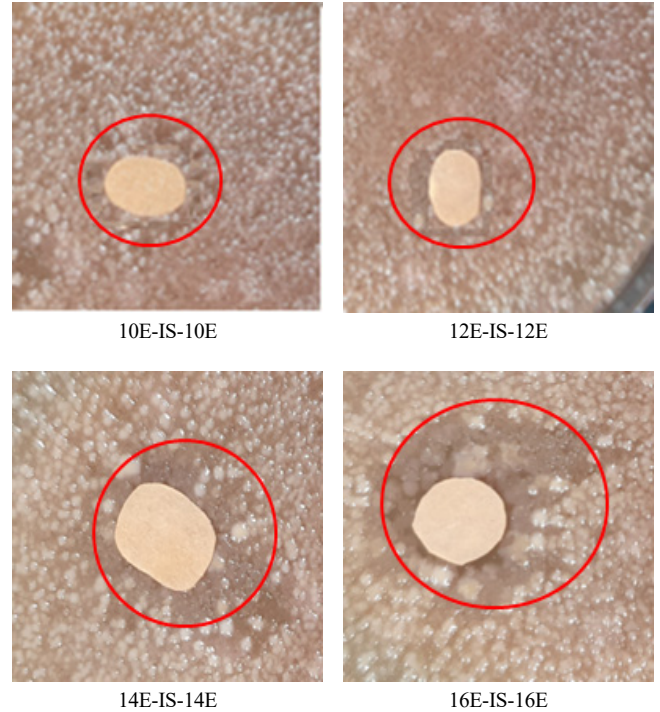


Figure 10. Antimicrobial activity of *Escherichia coli* (*E. coli*) of synthesized gemini surfactants.

3.2.4. 항균활성

세균이나 간균 등의 미생물의 증식을 억제하여 계면활성제의 항균 활성을 측정하였다. 항균활성은 disc-diffusion 방법을 이용한 기본적인 시험법으로서 이는 미생물이 plate에서 loan을 생성할 수 있다는 가정 하에 clear zone을 측정하는 방법이다. 양이온 계면활성제는 구조상 곰팡이의 균사에 항균 작용을 하여 항균 활성이 매우 높으며 그 중 암모늄염을 포함한 계면활성제가 항균력이 높다. 또한, pH의 변화와 공존 물질의 영향을 비교적 받지 않는 특성을 갖고 있다. 합성한 양이온 제미니 계면활성제는 *Escherichia coli* (*E.coli*) ATCC 11105의 그람 음성 박테리아와 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538인 그람 양성균에 대하여 시험을 하여 clean zone의 크기를 나타내었다. 합성 계면활성제는 우수한 항균 활성을 가지며 활성의 차이는 제조된 계면활성제의 소수성 사슬의 길이에 의존한다는 것을 나타낸다. Figure 10는 *E. coli* 배지를 사용하였으며, 탄소의 길이에 따라 clean zone의 길이가 11, 15, 25, 30 mm로 증가하였으며, *S. aureus* 배지를 사용하였을 때의 Figure 11에서 clean zone의 길이는 13, 14, 14, 16 mm로서 탄소의 길이가 증가할수록 clean zone의 크기 또한 증가함을 Figure 12에 나타내었다. 수용성 양이온 계면활성제의 수많은 구조적 변이에 대한 다양한 박테리아 종에 대한 최적의 활성이 탄소 원자의 알킬 쇄가 존재할 때 발생함을 나타낸다. 양친매성의 생분해성 친환경 기능성물질로서 합성계면활성제를 항균성, 항염증, 여드름방지, 미백, 탈모방지, 향노화, 주름방지, 자외선차단 등과 같은 특별한 기능성에 의해 의약 및 의료분야로 그 응용을 확대해 나가고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 이소소르비드를 이용하여 소수기의 알킬기 길이를

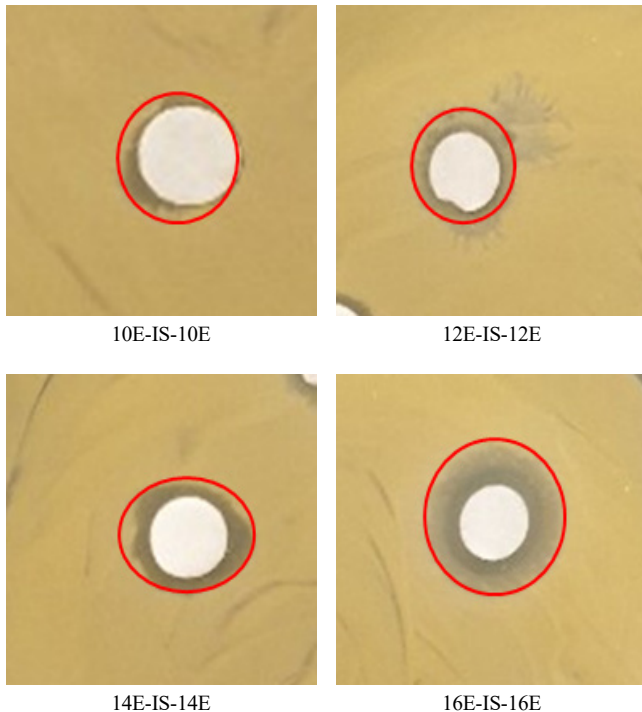


Figure 11. Antimicrobial activity of *Staphylococcus aureus* of synthesized gemini surfactants by inhibitory zone diameters.

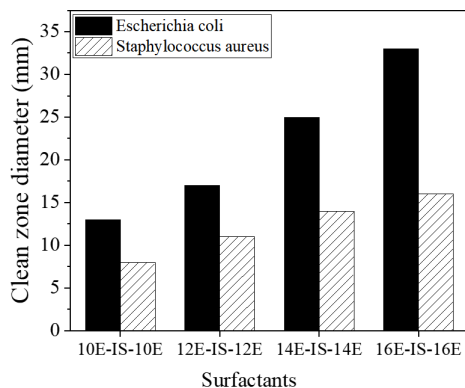


Figure 12. Variations in antimicrobial activity of synthesized surfactants by alkyl chain length against bacteria.

변화하여 4차 암모늄염을 지닌 양이온 제미니 계면활성제를 합성하였다. 합성한 제미니 계면활성제에 관하여 기본 물성을 측정하여 물리, 화학적 성질에 관한 결과는 다음과 같다.

1. 합성한 양이온 제미니 계면활성제의 합성 수율은 85.1~88.0%로 얻었으며, Krafft point는 탄소의 길이가 14 이하에서 1 °C 이하로 측정되었으며, 16 이상의 탄소길이에서는 5.3 °C 이상으로 측정되었다. 합성한 제미니 계면활성제의 구조를 확인하기 위한 FT-IR, ¹H-NMR로 확인하였다.

2. 합성한 양이온 제미니 계면활성제에 대한 *c.m.c*는 3.09×10^{-4} ~ 1.41×10^{-4} mol/L의 범위에서 표면장력은 31.86~39.24 dyne/cm로 측정되었으며, 알킬기의 길이가 길어질수록 표면장력이 상승하고, 계면의 A_{min} 값을 증가하였다.

3. 탄화수소 사슬의 길이가 C12일 때, 기포력이 증가하였으며, 알킬

기가 C14 이상일 때부터 다시 감소하며 C16에서는 기포력이 매우 낮은 값을 갖는 것을 확인하였다. 흡착량 Γ 는 감소하여 계면에 흡착된 계면활성제의 분자 당 차지하는 면적 A 는 커지게 되면서 공기-물 계면에 기포력이 감소하게 되었다.

4. 벤젠에서의 유화력은 8 h이 지난 후 $60 \pm 5\%$ 이상의 유화력이 유지되었으며, 대두유에서의 유화력이 $50 \pm 5\%$ 이상 감소하는 경향을 보였다. 소수성이 강한 벤젠에서 우수하며, 유상과 수상의 프리에멀전 제조 시, 유화 안정성이 일정한 시간 이상 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

5. *Escherichia coli* (*E.coli*)와 *Staphylococcus aureus*에서의 clean zone의 크기가 증가하여 합성한 양이온 제미니 계면활성제의 소수성 사슬의 길이에 의존한다는 것을 나타낸다. 양친매성의 생분해성 친환경 기능성물질로서 합성계면활성제를 항균성, 항염증 등과 같은 특별한 기능성에 의해 화장품 및 의약품으로 응용할 수 있다.

References

1. A. Lavergne, Y. Zhu, A. Pizzino, V. Molinier, and J. Aubry, Synthesis and foaming properties of new anionic surfactants based on a renewable building block: Sodium dodecyl isosorbide sulfates, *J. Colloid Interf. Sci.*, **360**, 645-653 (2011).
2. K. Huynh, H. Ibrahim, E. Kolodziej, M. Toffano, and G. Vo-Thanh, Synthesis of a new class of ligands derived from isosorbide and their application to asymmetric reduction of aromatic ketones by transfer hydrogenation, *New J. Chem.*, **35**, 2622-2631 (2011).
3. Z. T. Vujosevic and Z. Cekovic, Synthesis of new stereoisomeric nitrate esters derived from isosorbide-mono-nitrates, *Heterocycl. Comm.*, **7**, 43-48 (2001).
4. F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, and J. Pascault, Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 578-622 (2010).
5. S. Gogolewski, K. Gorna, E. Zaczynska, and A. Czarny, Structure-property relations and cytotoxicity of isosorbide-based biodegradable polyurethane scaffolds for tissue repair and regeneration, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **85A**, 456-465 (2008).
6. G. Fiorentino and M. Ripa, Chemicals from biomass: technological versus environmental feasibility. A review, *Biofuel Bioprod. Biorefin.*, **11**, 195-214 (2017).
7. A. Cukalovic and C. V. Stevens, Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: A marriage of renewable resources and chemical technology, *Biofuel Bioprod. Biorefin.*, **2**, 505-529 (2008).
8. R. C. Pasquali, N. Sacco, and C. Bregni, The studies on hydrophilic-lipophilic balance (HLB): Sixty years after William C. Griffin's Pioneer Work (1949-2009), *Lat. Am. J. Pharm.*, **28**, 313-317 (2009).
9. T. S. R. Devi and S. Gayathri, FTIR and FT-Raman spectral analysis of paclitaxel drugs, *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, **2**, 106-110 (2010).
10. J. E. Cho, D. S. Sim, Y. W. Kim, J. C. Lim, N. H. Jeong, and H. C. Kang, Selective syntheses and properties of anionic surfactants derived from isosorbide, *J. Surfact. Deterg.*, **21**, 817-826 (2018).
11. U. Patel, P. Parekh, N. Sastry, V. Aswal, and P. Bahadur, Surface activity, micellization and solubilization of cationic gemini surfactant-conventional surfactants mixed systems, *J. Mol. Liq.*, **225**,

- 888-896 (2017).
12. C. Phan, S. Yusa, T. Honda, K. Sharker, A. Hyde, and C. Nguyen, Micelle and surface tension of double-chain cationic surfactants, *ACS Omega*, **3**, 10907-10911 (2018).
 13. KS M ISO696, Surface active agents measurement of foaming power modified Ross-miles method (2008).
 14. D. Xu, J. Zhang, Y. Cao, J. Wang, and J. Xiao, Influence of microcrystalline cellulose on the microrheological property and freeze-thaw stability of soybean protein hydrolysate stabilized curcumin emulsion, *LWT - Food Sci. Technol.*, **66**, 590-597 (2016).
 15. W. J. Jo, D. H. Lee, E. J. Park, and J. S. Lee, Washing effects according to the rinsing conditions and the characteristics of soiled fabrics, *J. Korean Soc. Cloth. Ind.*, **13**, 425-431 (2011).
 16. J. Y. Kim, J. A. Lee, K. N. Kim, W. J. Yoon, W. J. Lee, and S. Y. Park, Antioxidative and antimicrobial activities of *Sargassum multicum* extracts, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **36**, 663-669 (2007).

Authors

Jung-Eun Cho, Ph.D., Researcher, Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; allie8581@cbnu.ac.kr

Noh-Hee Jeong, Ph.D., Professor, Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; nhjeong@chungbuk.ac.kr