

최신 계면활성제의 합성기술

한양대학교 공업화학과

교수 김 검 식

1. 서론

界面活性劑 卽, 兩親媒性化合物은 大別하여 疎水部, 親水部 및 이들을 연결하는 위치인 결합부로 구성되어 있으며, 최근에는 觸媒能등을 갖는 機能部의 도입등이 나타나고 있다. 이들 4부분의 화학구조변화에 따라 무수한 화합물이 존재하게 되며 舍弗素系, 舍硅素系등의 疎水部材料의 이용에 대하여 새로운 기대를 걸고 있다. 또한 結合部材料로서 모든 多官能反應性中間體의 이용이 가능하므로 아직 미개척분야가 많다고 볼 수 있다. 특정한 촉매작용, 착체형성등의 機能性原子團을 갖는 재료를 界面活性分子에 도입시켜 활용하고자하는 분야도 있다.

界面活性劑의 응용분야가 확대일로에 있으므로 더욱 다종다양하고, 정밀한 사용이 요구된다. 따라서 界面活性劑를 유효하게 이용하는 입장에서 사용목적에 적합한 것을 선택하여야 한다. 즉 "분자구조"를 고려한 분자설계 및 합성을 행하여야 하며, "요구되는 분자구조"를 설계하는데 체계화된 기본이론을 확립하고, 합성방법을 설정함이 기본적인 수행방법이라고 할 수 있다.

2. 원료

2.1. 炭化水素部(疎水部)

지방산과 그 유도체, 지방산alcohol, 長鎖 α -olefin, 直鎖alkylbenzene, alkylphenol, poly(oxypropylene) 등의 既知의 疎水部도 많이 알려져 있으

며(Table 1), 이들은 석유화학, 유지화학등의 유기화학공업과 밀접한 관련을 갖고 있다. 주요한 界面活性劑의 원료제조경로는 다음 Fig.1 - Fig.8과 같다.

2.1.1. n-paraffin

炭素鎖長 10-16의 n-paraffin은, 석유Kerosin의 유분으로부터 5Å의 zeolite로 흡착하여 분리한다. 5Å의 zeolite의 吸着空의 직경은 5Å이므로 i-paraffin이나 cycloparaffin은 통과하지 못하여 n-paraffin과 분리된다. 이 방법에는 氣相으로 흡착시키는 UOP사의 Iso-siv법과 液相에서 흡착시키는 UOP사의 Molex법등이 있다. 요소부가물을 이용하여 분리하는 방법도 있으나 이는 장쇄paraffin의 분리에 적합하다.

2.1.2. α -olefin

炭素鎖長 5-20의 α -olefin을 제조하기 위하여 炭素鎖長 20-30의 n-paraffin(석유wax)을 수증기와 함께 600-650°C로 cracking한다. 이 방법으로는 α -olefin 이외의 n-olefin, diene등의 불순물등도 생성된다. Ethylene의 oligomerization에 의한 α -olefin의 제조방법은 triethyl-aluminum을 출발물질로하는 방법이다. 이 방법은 생성물의 炭素鎖長이 4-30의 것이므로 界面活性劑의 원료로는 직접사용이 불가능하다.

Ni-phosphine착체를 촉매로하는 방법은 Shell사에서 공업화하고 있는데 생성된 olefin중 탄소수 4-10 및 20이상의 성분의 이중결합의 이동과 불균화를 일으켜 최종적으로 탄소수 11-14범위의 n-olefin을 제조한다. 이러한 process를 Shell Higher Olefin Process (SHOP)법 이라고 한다.

2.1.3. 장쇄alcohol

세제용 장쇄alcohol에는 탄소수 12-18의 완전직쇄, 또는 2-alkyl이성체

Table 1. Raw materials of hydrophobic groups

Hydrocarbon series:

1) Oils, fats, and their derivatives

Triglyceride, fatty acid, fatty alcohol, fatty acid derivatives (R-Y, Y: -COOR', -COCl, -CONH₂, -NH₂, -SH), resin acid

2) Petroleum and petrochemicals

n-Paraffin, naphthenic acid, α -olefine, polyolefine, alkylbenzene, alkylphenol, synthetic alcohol, synthetic fatty acid, polyoxyalkyleneglycol

Fluorocarbon series.

Fluorated fatty acid and alcohol, partially fluorated fatty acid and alcohol

Organosiliconic series:

Polysiloxanes

Fig. 1. 油脂·蠟類로부터 界面活性劑 및 그 原料의 合成經路

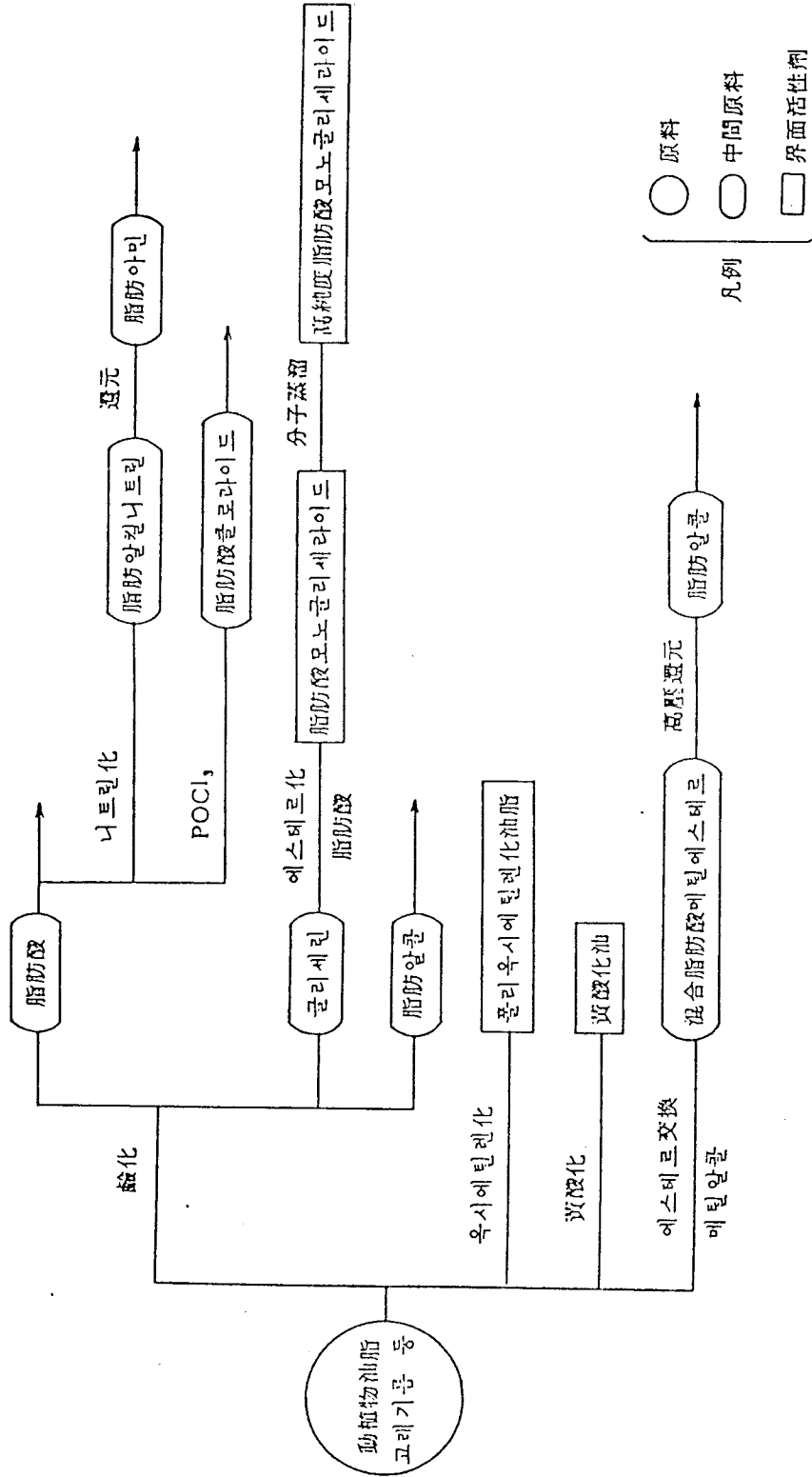


Fig. 2. 脂肪酸으로부터誘導된 界面活性劑

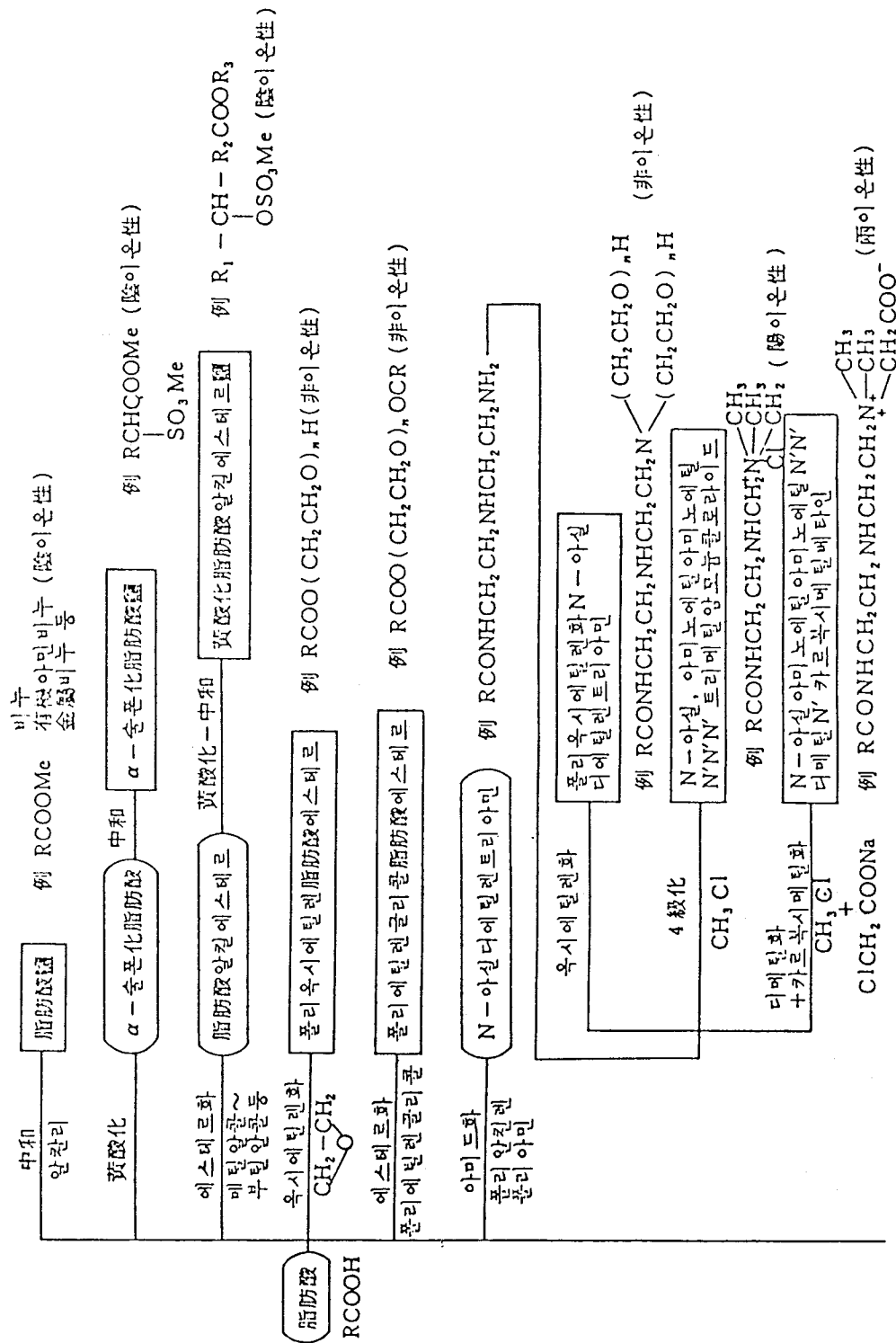


Fig. 2. 계속

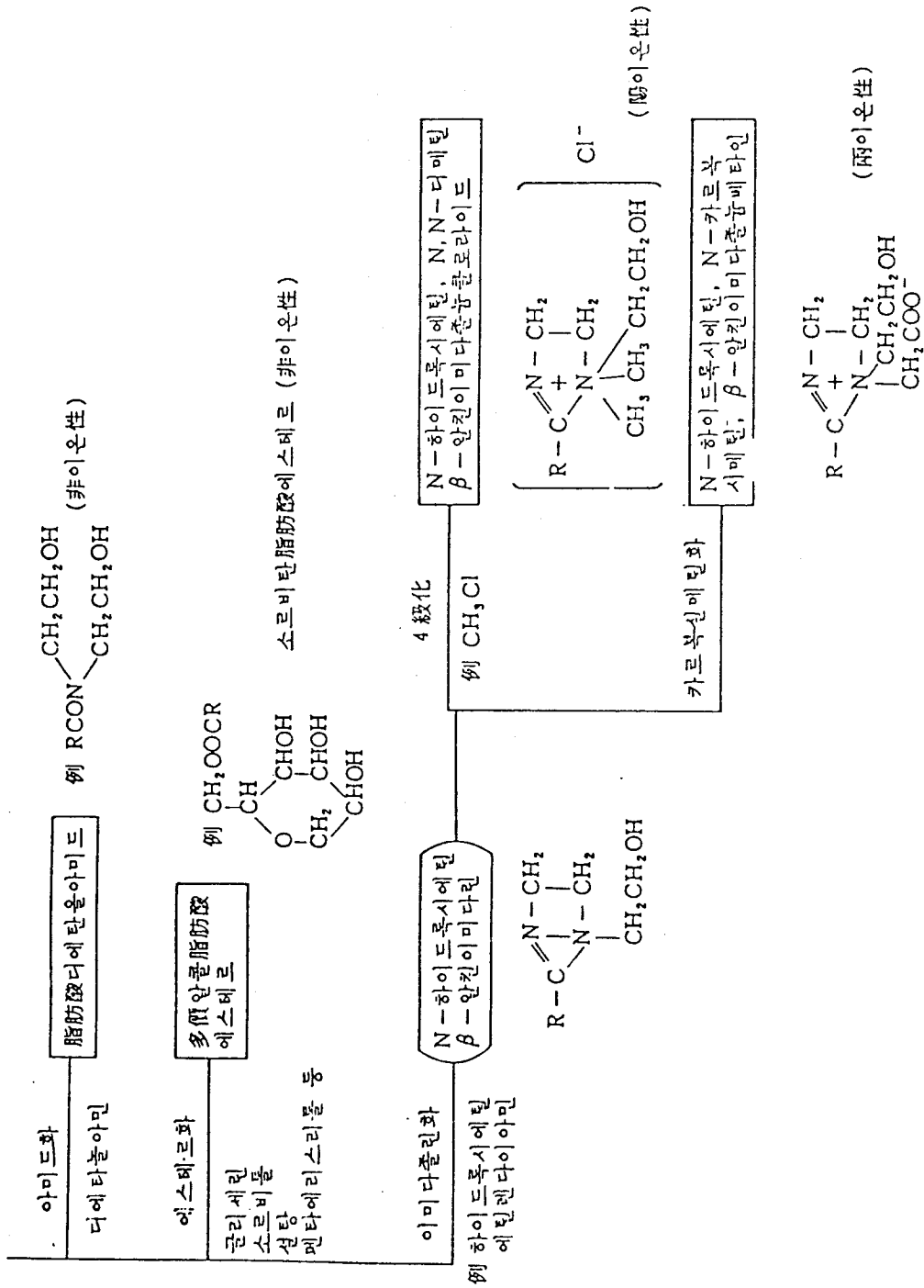


Fig. 3. 脂肪알콜, 合成長鎖알콜類로부터의 界面活性劑 및 그 原料의 合成經路

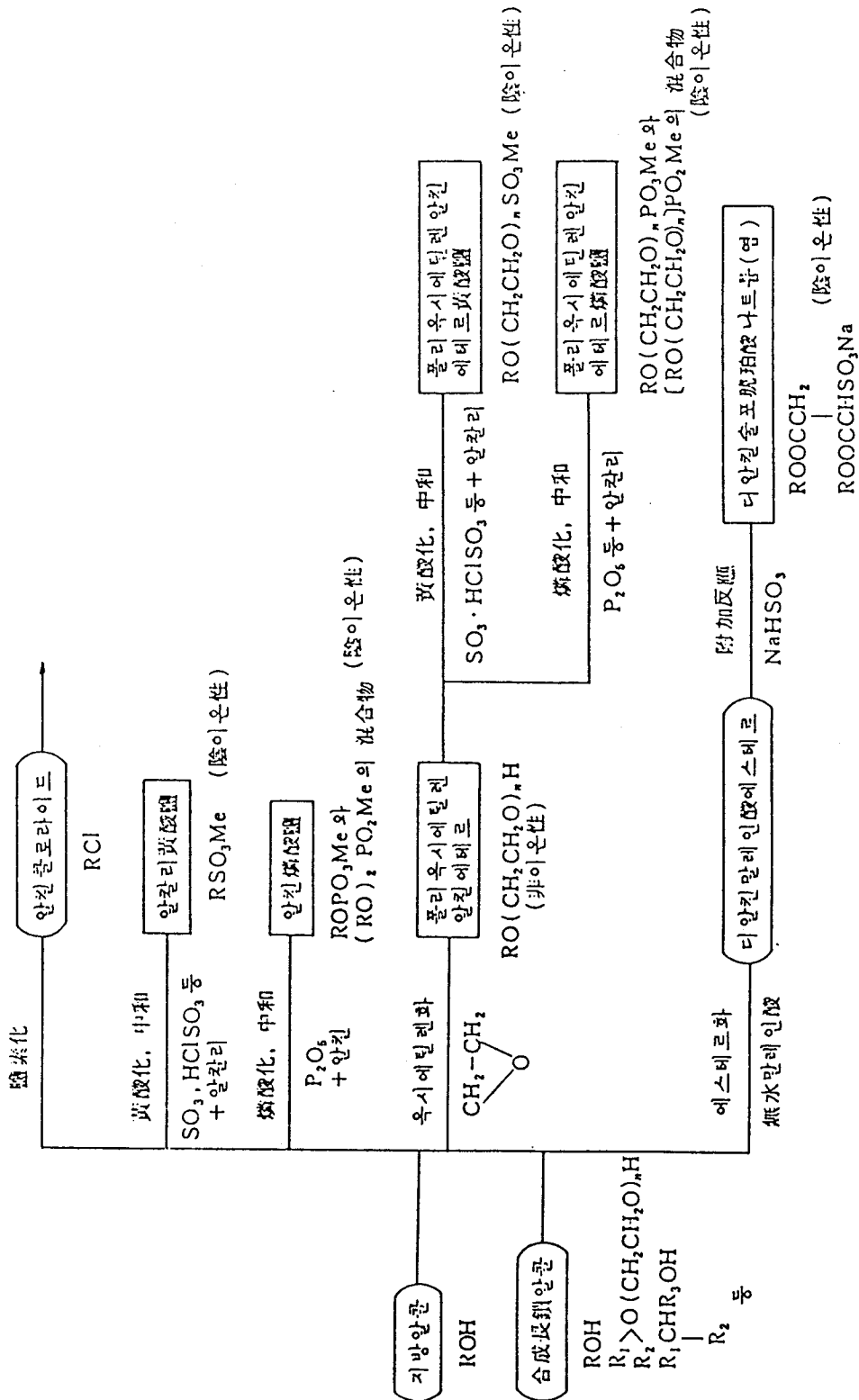


Fig. 4. 지방아민으로부터誘導되는界面活性劑의合成經路

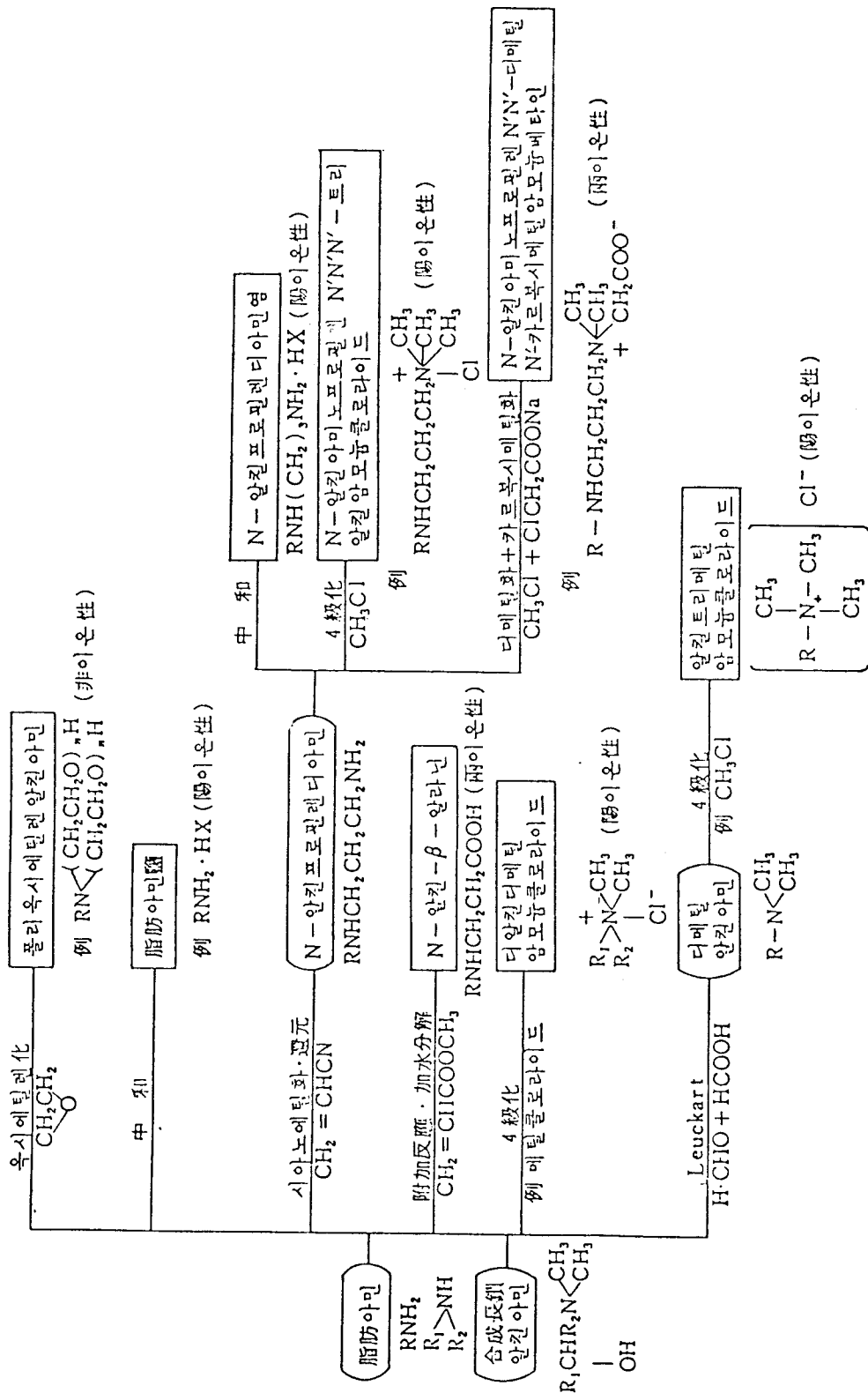


Fig. 5. 脂肪酸클로라이드, 알킬클로라이드로부터誘導되는 界面活性劑

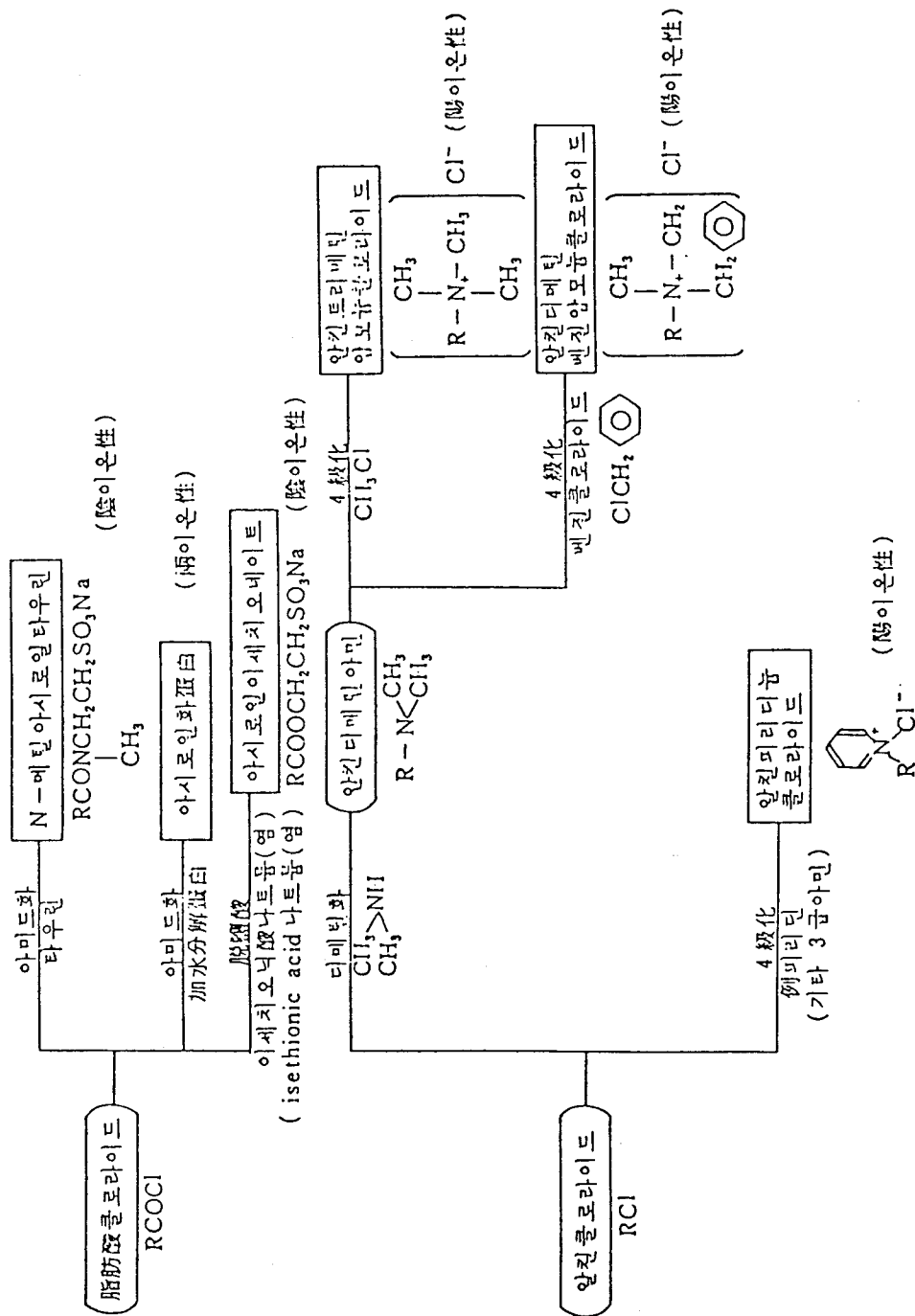


Fig. 6. 輕烴油로부터誘導되는界面活性劑 및 그原料의合成經路

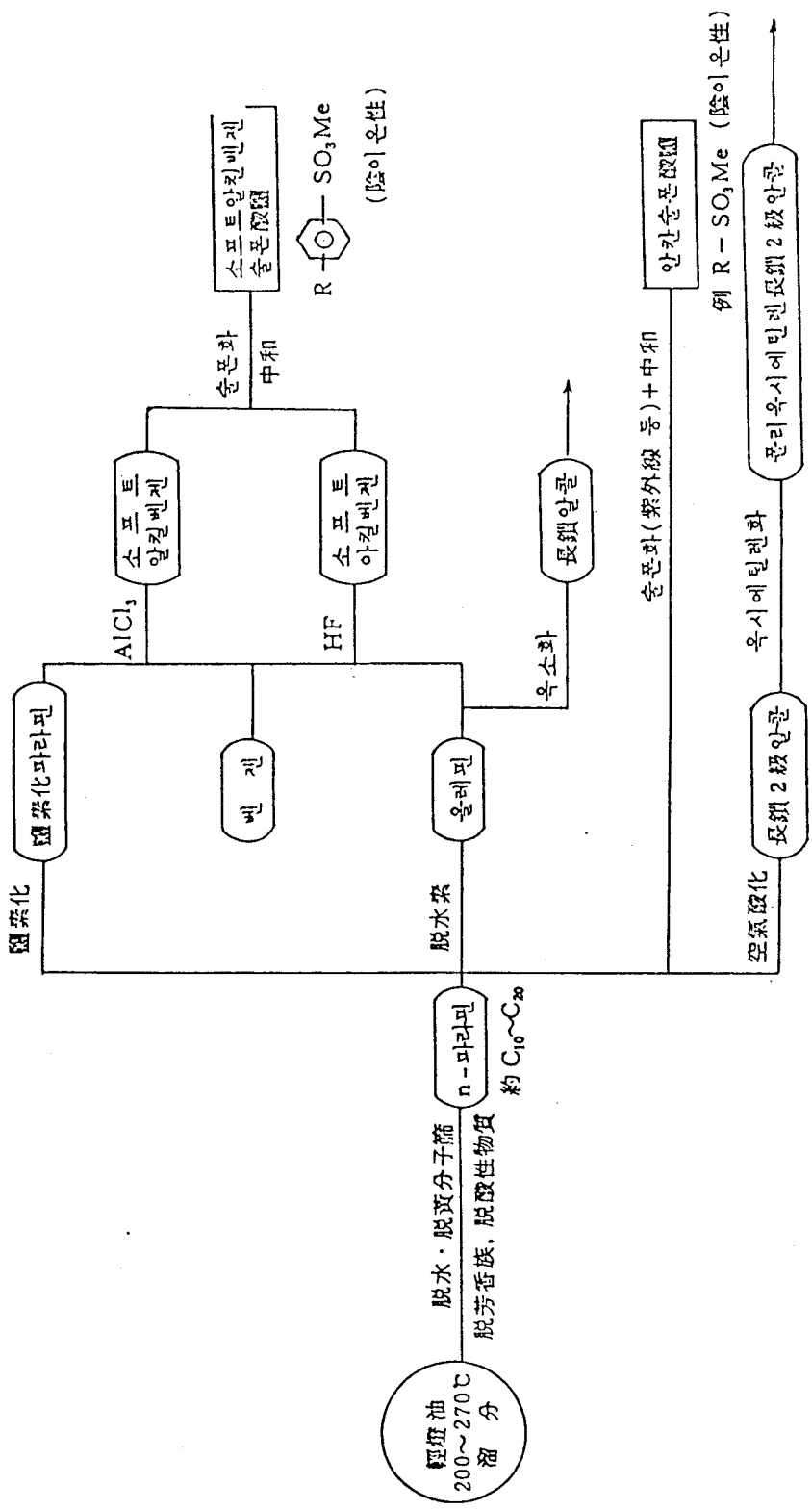


Fig. 7. 原油로부터誘導되는界面活性劑 및 그原料의合成経路

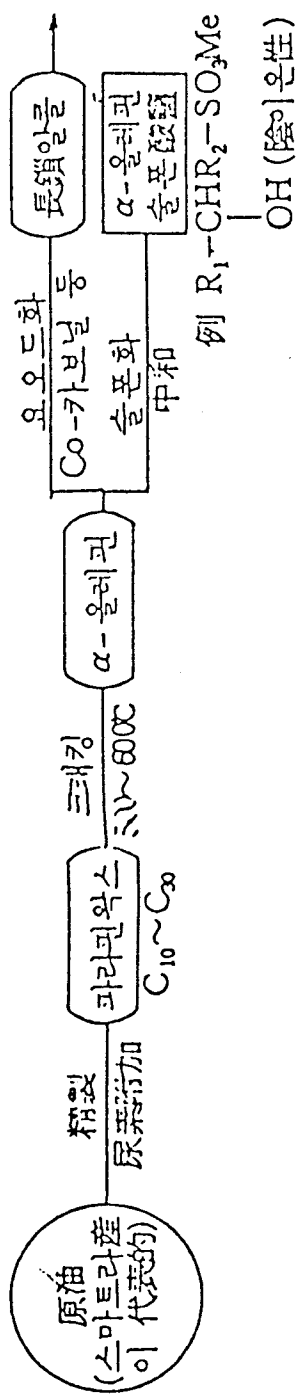
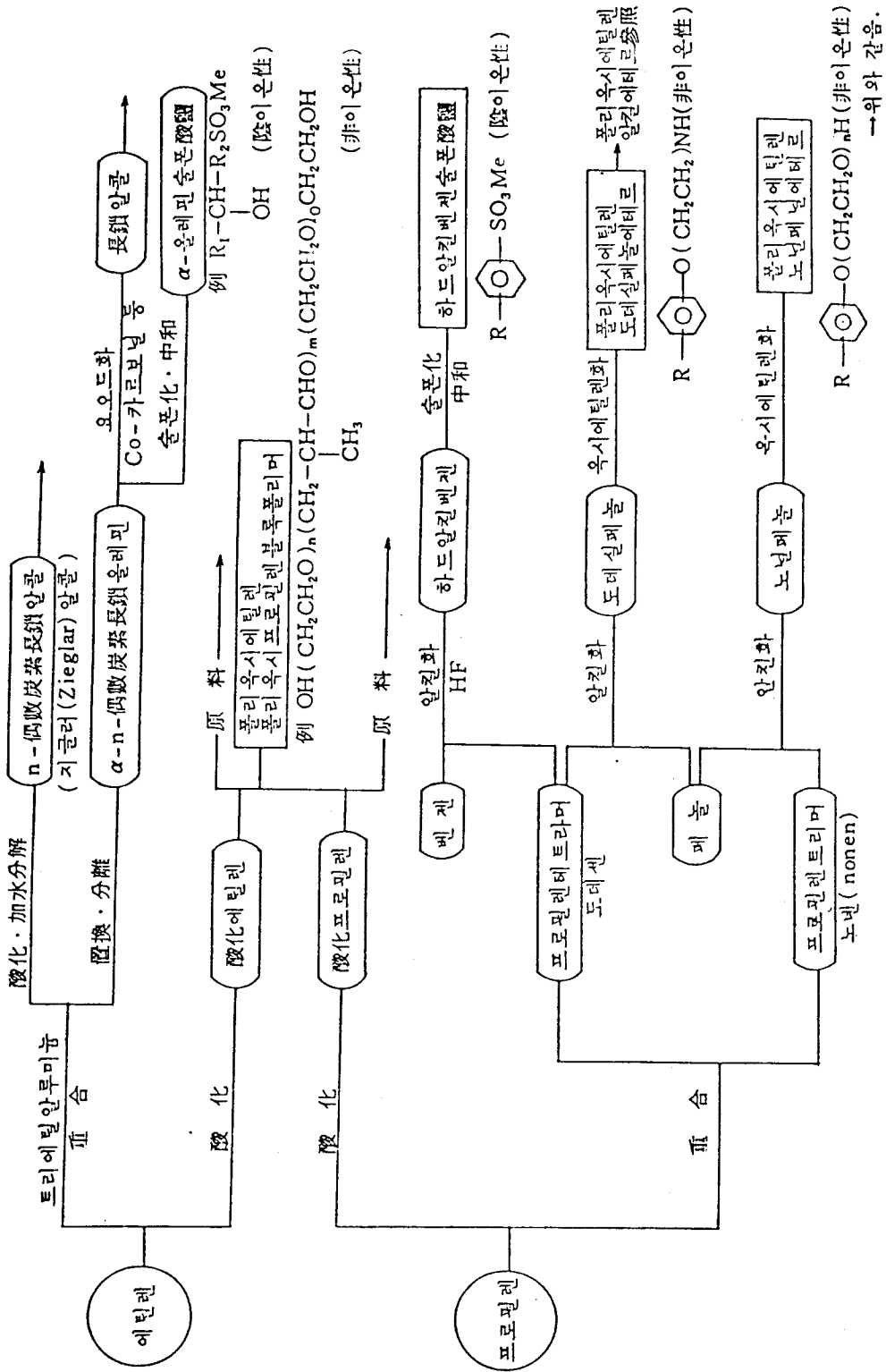


Fig. 8. 에틸렌·프로필렌으로부터誘導된 界面活性劑 및 그 原料의 合成經路



와의 혼합물로 이루어져 있는 제1급alcohol 및 同탄소수범위의 제2급 alcohol이 사용된다. 유지의 고압환원에 의한 제1급alcohol의 제조법은 아 자유를 원료로 하여 methylation을 거친 후 Cu-Cr촉매를 사용, 150bar 이상, 230-350°C로 수소환원한다.

석유화학에 의한 방법으로는 (1)ethylene을 triethyl aluminum에 부가시켜 공기산화에 의한 aluminum alkoxide로 한 후, 水和하여 alcohol을 만드는 Ziegler법, (2) α -olefin을 CO 및 H₂고압하에서 cobalt carbonyl촉매를 사용하여 hydroformylation을 행하는 oxo법, (3)trialkylphosphine을 배위한 cobaltcarbonium촉매를 사용하여 n-olefin을 원료로 하여 alcohol까지 1 단계로 진행하는 oxo變法등으로 大別할 수 있다.

제2급alcohol은 n-paraffin을 원료로하여 봉산을 촉매로 하는 액상공기산화법에 의하여 제조한다.

2.1.4. Alkylbenzene

세제용 alkylbenzene은 당초 propylene의 tetramer를 alkyl기로 사용하였는데 side chain이 있으므로 미생물분해율이 낮아 직쇄alkyl기로 전환하였다.

Alkyl화 방법에는 wax의 분해에 의한 α -olefin 혹은 paraffin의 탈수소에 의한 n-olefin을 불화수소촉매를 사용하여 alkyl화하는 방법과, n-paraffin을 염소화하여 얻은 염소화paraffin을 염화aluminum을 촉매로 하여 alkyl화하는 방법이 있다.

2.1.5. Alkylamine

고급지방산amine은 제1급, 제2급, 제3급amine으로 분류되며 陽이온界面活性劑의 주요한 원료가 된다.

제1급amine은 지방산에 ammonia를 반응시켜 얻은 nitrile을 수소환원하

여 제조하며, 이때 脫ammonia반응에 의하여 제2급amine과 소량의 제3급amine이 동시에 생성된다. 우지, 야자지방산을 사용하여 제1급, 제2급amine을 생산하고 있다. 반응중 ammonia를 반응계의 외부로 제거하는 방법에 따라 후자의 비율을 향상 시킬 수 있다.

제1급amine은 일반적으로 陽이온계면활성제에, 제2급amine은 유연제용 陽이온계면활성제로서 중요하다. 제1급, 제2급amine의 잔존하는 수소를 methyl기로 치환하여 제3급amine화하기 위하여 수소환원촉매 존재하에서 formaline과 수소로 반응시킨다. 다른 방법으로는 염화alkyl과 dimethylamine을 NaOH존재하에서 반응시키는 방법이 있으며 이때 품질이 좋은 alkyldimethylamine이 제조된다.

2.1.6. 장쇄 1,2,epoxyalkane

Fig. 9.는 alkane epoxy로부터 유도되는 계면활성제를 나타낸 것이다. (1)은 Henkel group의 陰이온 및 非이온계면활성제 합성방법이며, (2)는 陽이온계이며 연결부에 존재하는 β 위치의 hydroxyl기의 역할이 주목된다. (3)은 β -amino산 및 amineimide의 예로 양쪽다 쌍극이온계이다.

Amineimide기는 그 구조상 고도의 수화성을 갖고 있으며 그 장쇄동족체는 비이온성 兩親媒性물질로 液膜, 輸送擔體로서 주목된다. Amineimide기 2개를 갖는 화합물도 합성되고 있으며 2개의 amineimide基 間에 존재하는 methylene기의 수 또는 oxyethylene기 수에 따라 계면물성에 대한 효과도 달라지므로 이에 대한 연구검토가 되고 있다. Amineimide기가 alkali금속이온과의 상호작용에 의하여, 상간이동촉매(PTC)능을 갖게되며 그 구조효과에 대해서도 점차 규명되고 있다.

2.2. 친수부

계면활성제의 친수부에는 다음 Table-2와 같이 여러종류가 있으며,

Fig. 9. 장쇄1,2-epoxyalkane으로부터 유도된 계면활성제

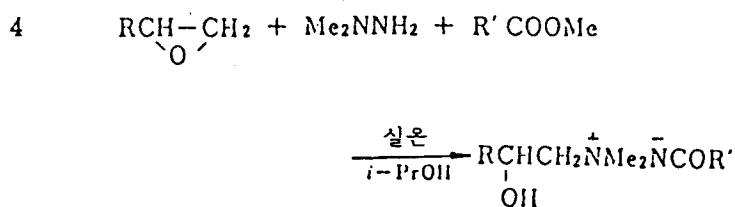
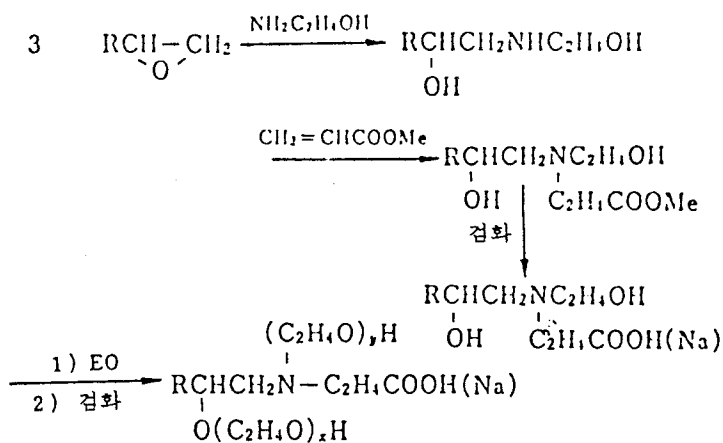
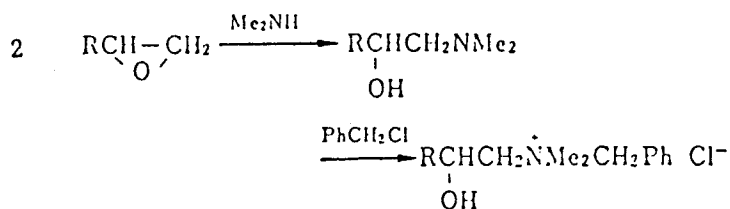
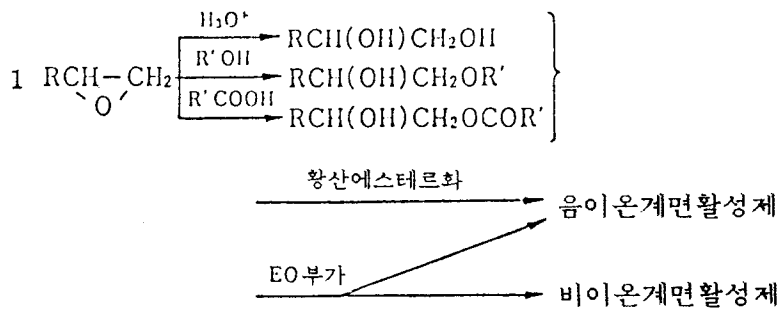



Table 2. Main hydrophilic groups

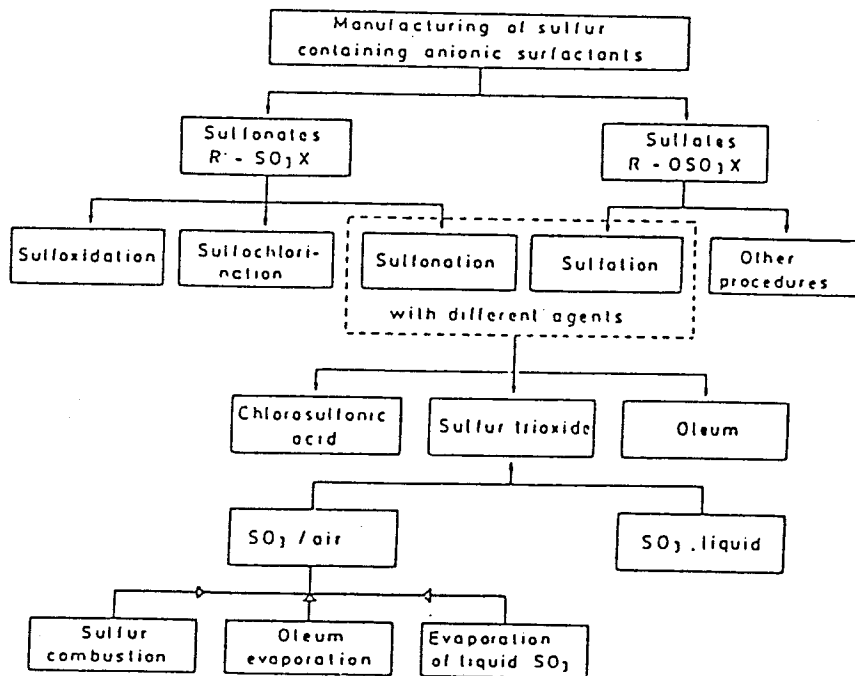
1) Anionic type	Carboxylate: $-\text{COO}^-\text{Na}^+$, Sulfonate: $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ Sulfate: $-\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$, Phosphate: $-\text{OPO}_3^{2-}\text{2Na}^+$ Phosphonate: $-\text{PO}_3^{2-}\text{2Na}^+$
2) Cationic type	Amine salts, Quaternary ammonium salts: $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$; Pyridinium salts: $-\text{N}^+$  $;\text{Cl}^-$; Sulfonium salts: $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2, \text{Cl}^-$;
3) Amphoteric type	Phosphonium salts: $-\text{P}^+(\text{CH}_3)_3, \text{Cl}^-$; Polyethylenepolyamine: $-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_m\text{H}$ Amino acid: $-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$, Betaine: $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{COO}^-$, Aminosulfate: $-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OSO}_3^-$, Sulfobetaine: $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$
4) Nonionic type	Polyhydric alcohol, Glycerin, Glucose, Sorbitol, Sucrose, Aminoalcohol: $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Polyethyleneglycol: $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, Atomic groups with semipolar bond: Amineoxide $-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{O}^-$, Sulfoxide $-\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{O}^-$, Amineimide $-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-\text{CO}-$

수용액중에서 활성부가 ion화된 상태에 따라 분류하고 있으며 그 대표적인 예를 Table-3에 나타내었다. 대표적으로 많이 사용되는 반응들을 예를 들어 설명하고자 한다.

2.2.1. 陰이온界面活性劑

<Sulfonation>

각종 합성세제원료의 Sulfonation processes (여기서 Sulfonation 과 Sulfation 반응을 총칭한다) 에는 황산, 발연황산 및 Chlorosulfonic acid 등이 Sulfonation Agent로 주로 사용되었으나 근래에는 무수황산 법(SO₃)을 Sulfonation process로 하고 있다.



일반적으로 Straight chain의 Alkyl기를 가진 Alkylbenzene sulfonate(LAS)는 합성세제의 원료로서 가장 많이 사용되고 있다. LAS용 Straight chain alkylbenzene은 C₁₀-C₁₃의 업화Alkyl 또는 α-Olefin 과

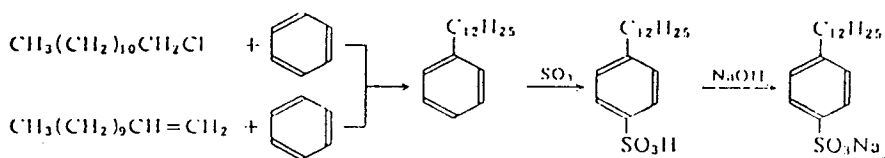
Table 3. 주요 계면활성제

Structure		Chemical name	Acro- nym
Anionic surfactants			
$R-CH_2-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow ONa \end{matrix}$	$R = C_{10-16}$	Soaps	
$R-C_6H_4-SO_3Na$	$R = C_{10-13}$	Alkylbenzene sulfonates	LAS
$\begin{matrix} R_1 \\ \\ CH-SO_3Na \\ \\ R_2 \end{matrix}$	$R_1 + R_2 = C_{11-17}$	Alkane sulfonates	SAS
$H_3C-(CH_2)_m-CH=CH-(CH_2)_n-SO_3Na$ + $R-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_x-SO_3Na$	$n+m=9-15$ $n=0; 1; 2; \dots$ $m=1; 2; 3; \dots$ $R = C_{7-13}$ $x=1; 2; 3$	α -Olefin sulfonates	AOS
$R-CH-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$ $ $ SO_3Na	$R = C_{14-16}$	α -Sulfo fatty acid methyl esters	SES
$R-CH_2-O-SO_3Na$	$R = C_{11-17}$	Fatty alcohol sulfates, alkyl sulfates	FAS
$\begin{matrix} R' \\ \\ R-CH-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_n-SO_3Na \end{matrix}$	a) $R' = H$ $R = C_{10-12}$ b) $R + R' = C_{11-13}$ $R' = H; C_1; C_2; \dots$ $n = 1-4$	Alkyl ether sulfates a) Fatty alcohol ether sulfates b) Oxo-alcohol ether sulfates	FES
Cationic surfactants			
$\left[\begin{matrix} R^1 & & R^3 \\ & \diagdown & / \\ & N & \\ & / & \diagdown \\ R^2 & & R^4 \end{matrix} \right] Cl^-$	$R^1, R^2 = C_{16-18}$ $R^3, R^4 = C_1$	Tetraalkyl ammo- nium chloride	QAC
Nonionic surfactants			
$\begin{matrix} R' \\ \\ R-CH-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_nH \end{matrix}$	a) $R = C_{6-16}$ $R' = H$ b) $R + R' = C_{7-13}$ $R' = H; C_1; C_2; \dots$ $n = 3-15$	a) Fatty alcohol polyethyleneglycol ethers b) Oxo-alcohol poly- ethyleneglycol ethers	AEO
$R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$	$R = C_{8-12}$ $n = 5-10$	Alkylphenol polyethyleneglycol ethers	APEO

Table 3. 주요 계면활성제 (계속)

Structure		Chemical name	Acro- nym
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H} \\ (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m\text{H} \end{cases} \end{array}$	$\text{R} = \text{C}_{11-17}$ $n = 1; 2$ $m = 0; 1$	Fatty acid alkanol amides	FAA
$\text{RO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O})_m\text{H}$	$\text{R} = \text{C}_{8-18}$ $n = 3-6$ $m = 3-6$	Fatty alcohol poly- polyglycol ethers (EO/PO-Adducts)	FEP
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n \\ \\ \text{H}(\text{O}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)_m \end{array}$	$n = 2-60$ $m = 15-80$	Ethylene oxide/ propylene oxide block polymers	EPE
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N} \rightarrow \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{R} = \text{C}_{12-18}$	Alkyl dimethyl amine oxides	
Amphoteric surfactants			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{R} = \text{C}_{12-18}$	Alkyl betaines	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{(CH}_2)_3-\text{SO}_3^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{R} = \text{C}_{12-18}$	Alkyl sulfo betaines	

Benzene으로 부터 다음 식에 의하여 얻어진다. 이를 SO₃로써 60-85°C에서 Sulfonation하면 LAS가 된다. Sulfonation은 심한 발열반응(약 40Kcal/mol)임으로 온도조절에 주의하여야 한다.

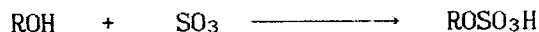


SO₃-sulfonation processes에는 Batch process, Ballestra "Sulfurex" processes, Falling film continuous processes, Chemithon processes등이 있다. 그러나 SO₃ gas에 의한 sulfonation은 심한 발열반응때문에, process를 설계하는데는 당연히 해결해야 할 몇가지 문제가 있다. 즉 ① 반응열이 많고, ② 제품 sulfonic acid의 점도가 심하게 높고, ③ 제품의 착색과 부반응물질이 생성되며, ④ 액상 SO₃ 또는 SO₃ gas의 저장과 취급이 곤란한 점 등이 있으므로 제품의 설계, 선택, 조작, 관리면에서 많은 고려와 개선을 해야 할 점이다.

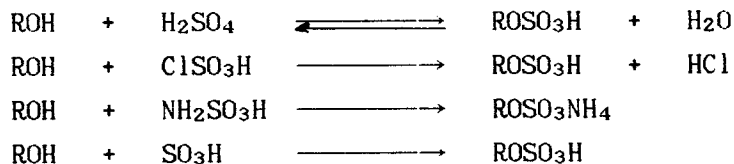
Olefin은 황산에 의하여 황산 ester화되며 SO₃에 의해서는 Sulfonation 된다. 이 Sulfonation은 친전자적인 Aromatic의 치환반응과 동일하게 Alkene의 π 원자와의 사이에서 결합이 형성되어 진행된다. 공업적으로는 연속박막접촉식의 반응장치를 사용하여 gas상 SO₃와의 반응에 의하여 진행된다. 또한 Mori와 Okumura에 의하면 다음과 같은 mechanism에 따라 Sulfonation이 진행된다고 발표한 바 있다. α-Olefin의 Sulfonation에 있어서 Alkenesulfonic acid를 우선적으로 만들기 위하여 가수분해 조건의 선택에 관한 연구와 disulfones 또는 sulfones 분해를 물 이외의 분해제와 반응시켜 여러 유도체합성에 관한 연구도 진행 중이다.

황산 ester염 계면활성제의 제조에는 long chain olefin이나 long chain

alcohol을 원료로 한다. 공업적으로 가장 중요한 반응은 alcohol에 대한 SO₃ 반응이다.

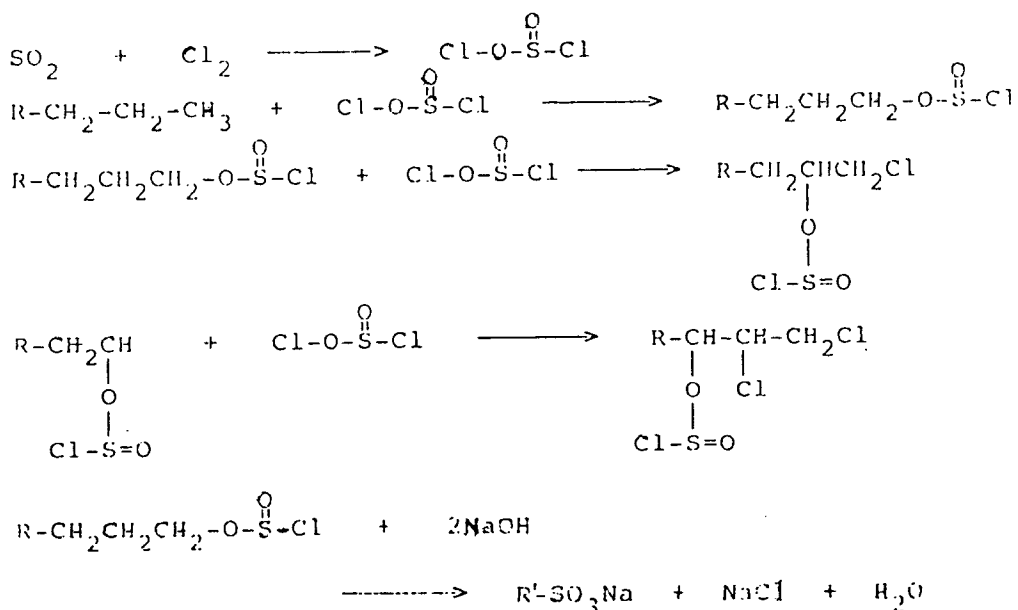


Sulfonic acid, Chlorosulfonic acid, Amidosulfonic acid에 의하여도 Alkylsulfates를 합성하고 있다.



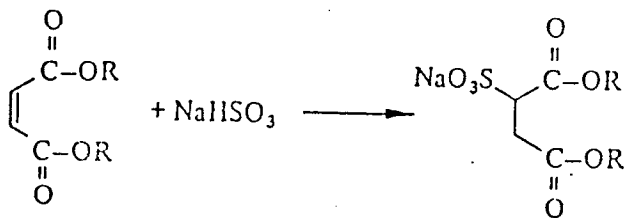
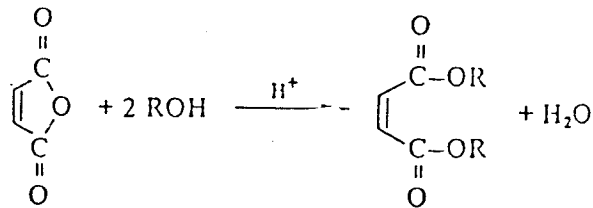
Chlorosulfonic acid에 의한 반응이 쉽게 일어나며 수율도 좋다. 이 반응기구는 Acylchloride의 alcohol과의 반응과 같다. 황산에 의한 반응은 산 촉매 ester화와 동일하게 2분자 치환기구로서 설명되며 H⁺의 활량이 관여한다. Olefin과 황산의 반응은 제2 Alcohol 황산 ester의 제조법으로서 공업적으로 중요한 방법이다. 이 반응은 황산의 부가반응이다.

n-Paraffin을 UV-light 하에서 SO₂와 Cl₂를 작용시켜 R-SO₂Cl을 합성하는 Sulfochlorination은 Reed가 발표하였으며 그 반응기구는 다음과 같다.



새로운 계면활성제로서 불포화지방 alcohol를 sulfonation함으로써 ether sulfonates를 얻게 된다. Alkenyl poly-glycolalkylether를 SO₃ gas와 반응시키고, NaOH로 가수분해시키면 ether sulfonate를 얻게 된다.

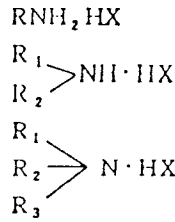
Sulfo succinic acid alkyl ester는 maleic anhydride로 부터 유도된다. 말레산과 long chain alcohol과의 ester화합물 중에 존재하는 이중결합에 대하여 아황산수산염이 부가반응하게 된다.



이 반응은 pH 5.5 - 6.0에서 잘 이루어 진다.

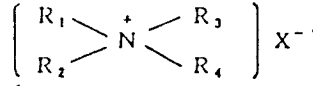
2.3. 陽이온 界面活性劑

第 1 ~ 第 3 級 脂肪아민鹽

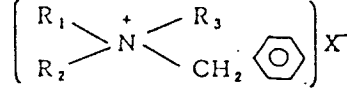


第 4 級 암모늄鹽

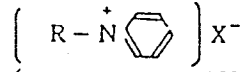
테트라알킬암모늄鹽



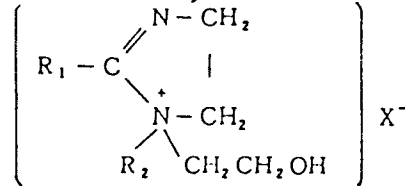
트리알킬벤젠암모늄鹽



알킬피리디늄鹽



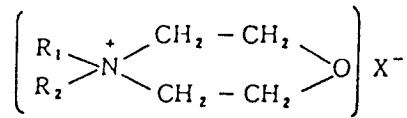
2-알킬-1-알킬-1-하이드록시
에틸이미다졸늄鹽



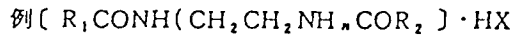
N, N-디알킬모르포리늄鹽

(N, N-dialkyl morphorinium鹽)

例 G-263



폴리에틸렌폴리아민脂肪酸아미드鹽



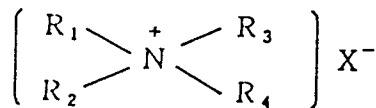
폴리에틸렌폴리아민脂肪酸아미드의 尿素縮合物的鹽

省略

폴리에틸렌폴리아민脂肪酸아미드의 尿素縮合物的 第 4 級 암모늄鹽

省略

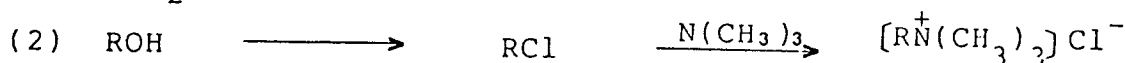
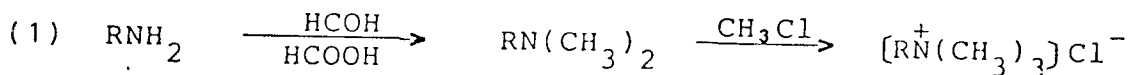
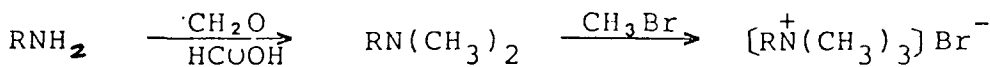
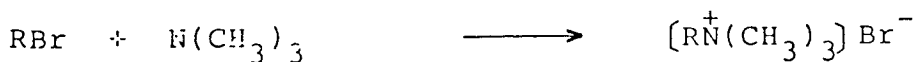
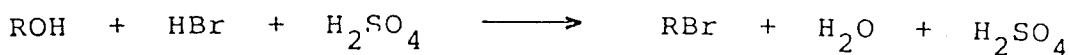
<제4급 Alkyl Ammonium Compounds>



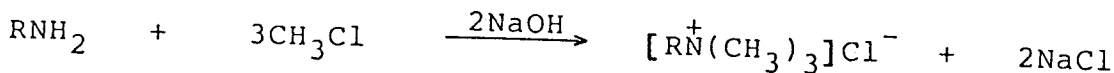
상기와 같은 일반식으로 표시되는 화합물을 제4급 alkyl ammonium salts

라고 한다. 식중 R은 C₈ - C₁₈의 긴사슬의 Alkyl기이지만, 경우에 따라서는 N, O, S등의 원자, 또는 benzene, naphthalen ring등의 원자단을 함유하는 경우도 있다. R', R'', R 는 일반적으로 methyl, ethyl등의 저급 alkyl기이지만 R 가 특히 benzyl기로 되어 있는것은 특이한 물성을 나타내는 경우가 있다. 공업적으로 제4급 alkyl ammonium salts의 합성 process로서는 1) 고급 지방산으로부터 유도되는 amine을 거치는 방법과 2) 고급 alcohol로부터 유도되는 alkyl halide를 거치는 방법이 실용화 되고 있다.

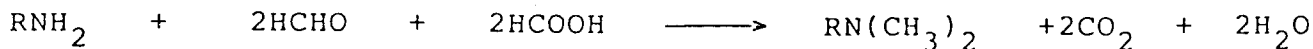
반응방법으로는 다음 2가지가 있는데 현재 일반적으로 합성하고 있는 방법으로는 Alkylbromide와 Trimethylamine의 반응이다.



일반적으로 1)의 방법이 쉽게 이루어 짐으로 공업적으로 많이 시행되고 있다. alkylamine (R: C₈ - C₁₈), paraformaldehyde, formic acid, methanol을 reactor에서 60 - 80°C에서 반응시키면 alkyldimethyl amine을 얻는다. 이를 정제하고, isopropylalcohol을 용제로 하여 염화 methyl과 반응 (125°C in autoclave)시키고 용매를 회수한 후 탈색한다. 연속식 제법은 아래와 같으나 소금이 많이 생성되는 결함이 있다.

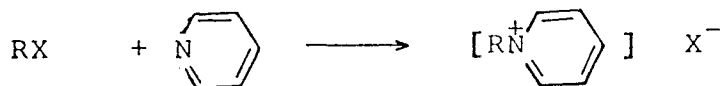


<Alkyldimethylbenzylammonium Chloride>



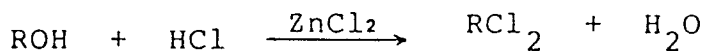
제1 공정은 alkyldimethylamine 제법과 같으며, autoclave속에 증류 alkyldimethylamine과 benzylchloride (10% excess)를 넣고 반응시킨다(110 - 120°C). 반응후 excess의 benzylchloride를 수증기 증류로 제거한 후, 탈색 여과한다.

<Alkylpyridinium Halide>



Alkylpyridinium bromide의 제법은 alkylbromide를 제조하여 pyridine과 reactor에서 140 - 150°C로 가열한다. 반응이 끝난후 생성물을 120 - 130°C 에서 수증기증류하여 미반응 pyridine을 제거하고 탈색여과한다. alkylpyridinium chloride도 alkylchloride와 pyridine과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

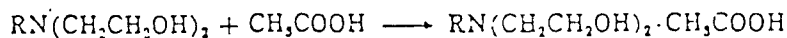
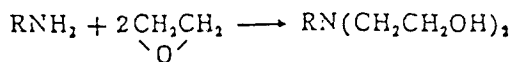
alkylchloride를 얻기 위하여는 고급 alcohol (R: C₁₂ - C₁₈)과 conc. HCl과 ZnCl₂의 존재하에서 130 - 150°C 로 가열하면 70 - 90% 수율의 alkylchloride를 얻는다.



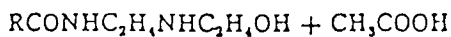
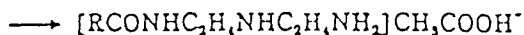
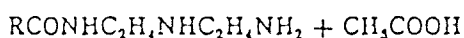
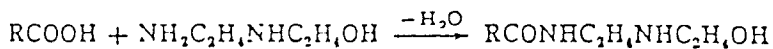
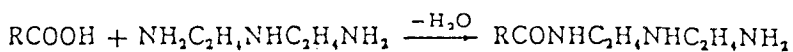
<Alkylamine 업>

현재 일반적으로 실시하고 있는 제1급 alkylamine 업의 반응방법은 다음과 같다.

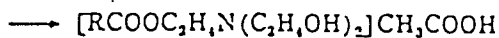
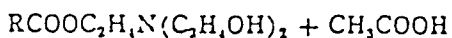
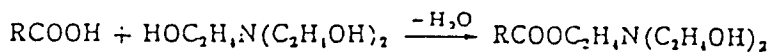
<Alkyldiethanolamine 염>



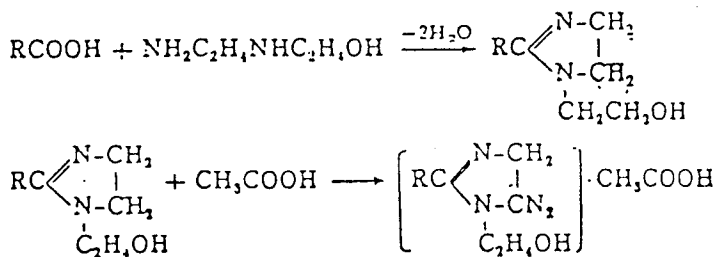
<Alkylamideamine 염>



<Triethanolamine monoalkylester>

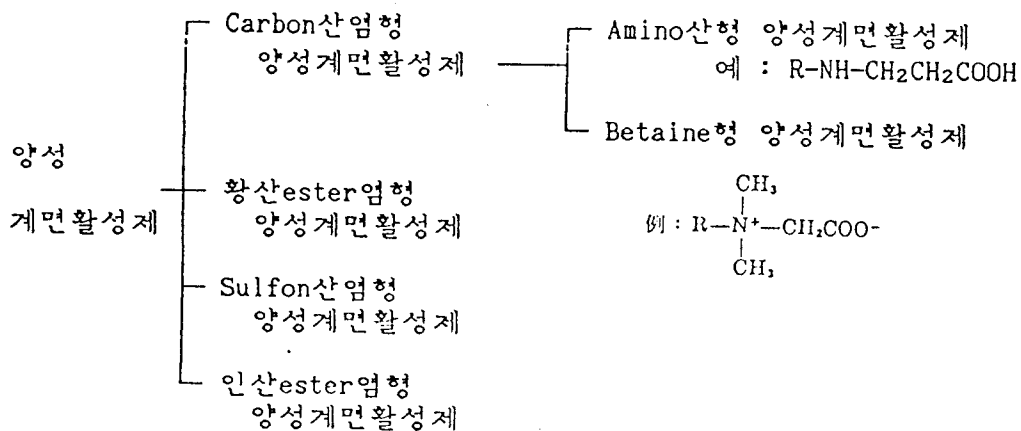


<Hydroxyethylalkylimidazoline 염>

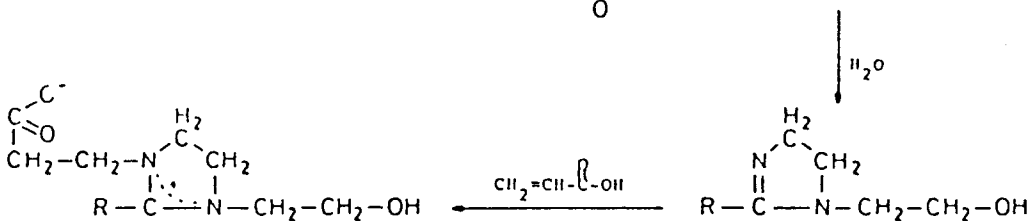
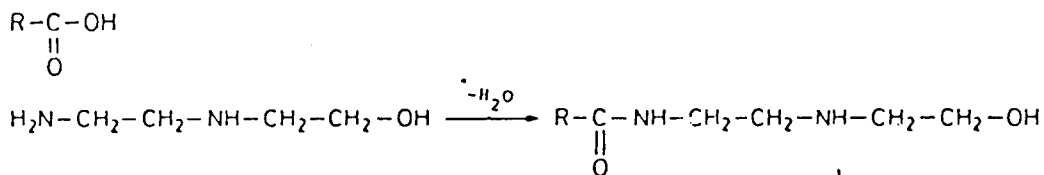
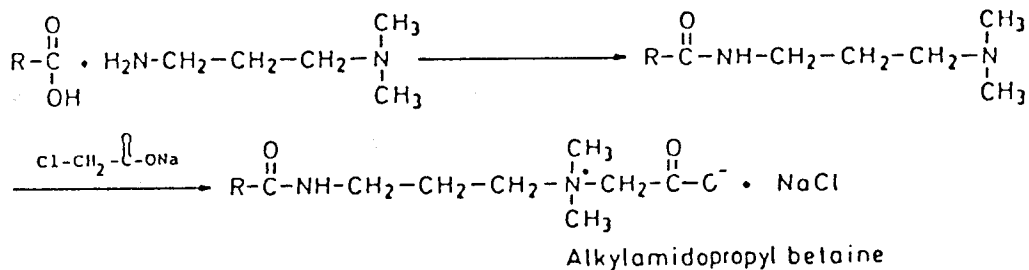
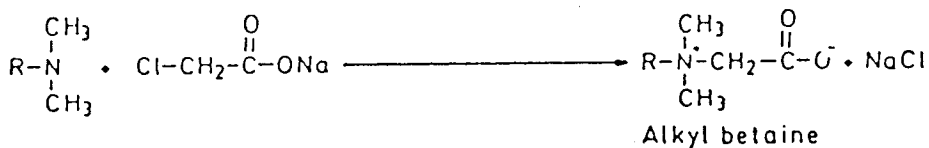
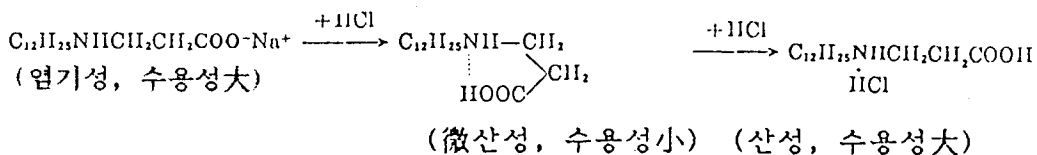
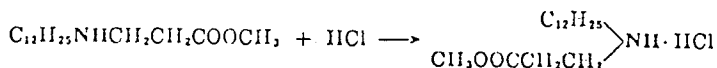
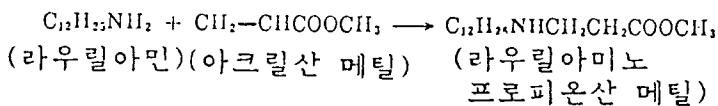


2.4. 兩성이온界面活性劑

兩성이온 界面活性劑의 분류

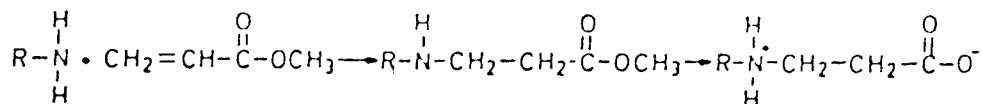


대표적인 것으로는 치환 aminoalkylcarboxylic acid, 치환 aminoalkyl-sulfonic acid 및 alkyimidazoline 유도체가 있다.

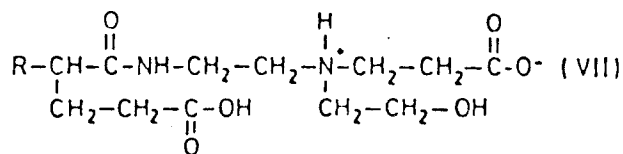
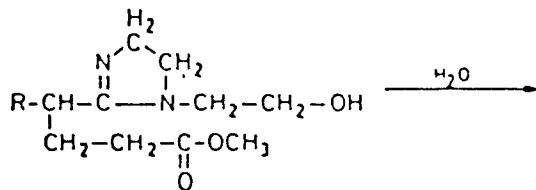
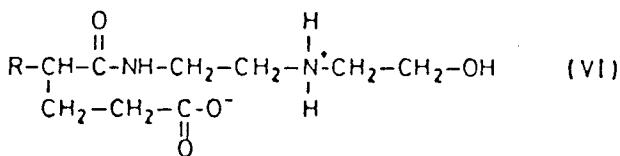
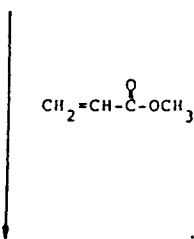
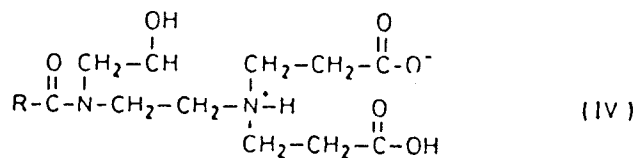
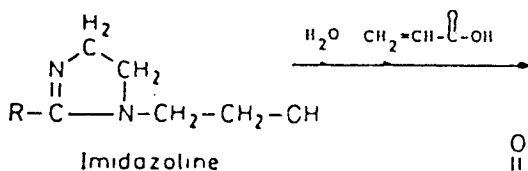
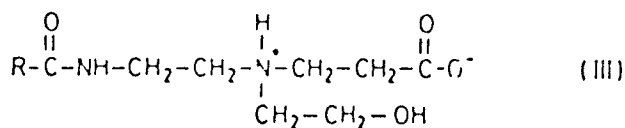
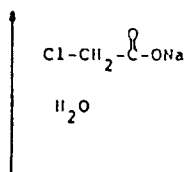
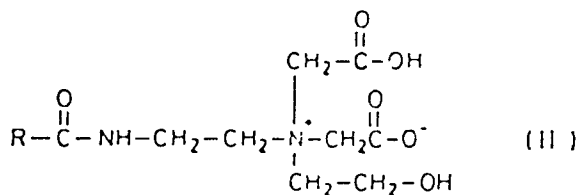
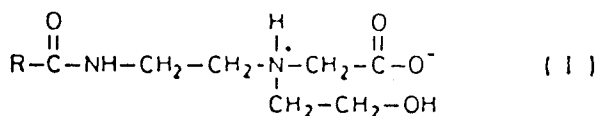


Imidazolinium betaine'

Amino propionate



"Imidazolinium" surfactants

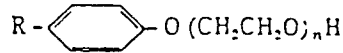


2.5. 非이온 界面活性劑

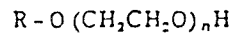
가장 많이 사용되고 있는 것으로는 ethylene glycol 유도체와 다가 alcohol 지방산 ester로 구분할 수 있다.

(a) Oxyethylene type

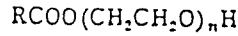
(1) Alkylarylether



(2) Alkylether

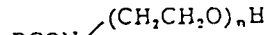


(3) Fattyacid ester

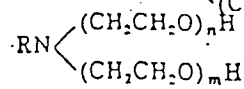


(4) Condensate with polyoxypropylene $HO(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_2H_4O)_cH$

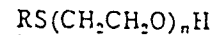
(5) Alkanolamide



(6) Alkylamine



(7) Alkylthioether



(b) Polyhydric alcohol fattyacid ester type

(1) Anhydrosorbitol fatty acid ester

(2) Oxyethylene condensate of anhydrosorbitol fatty acid ester

(3) Sugar fatty acid ester

(4) Fatty acid glycerin ester

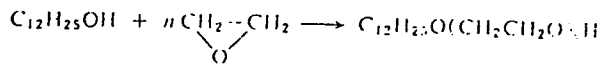
(5) Fatty acid pentaerithrithol ester

(c) Fatty acid alkylolamide type

(d) Polyethyleneimine type

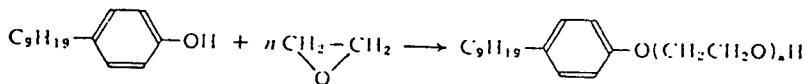
<Polyethyleneglycol ester>

고급 alcohol, alkylphenol의 polyethyleneglycol ether이다. 전자는 $C_8 - C_{18}$ 의 고급 alcohol에 KOH 촉매 존재하에서, $160 - 180^\circ\text{C}$ 로 가열하면서 ethylene oxide를 부가반응시킨다.



polyethyleneglycol ether는 단일한 것은 아니고, ethylene oxide의 중합 mol수가 다른 혼합물이다.

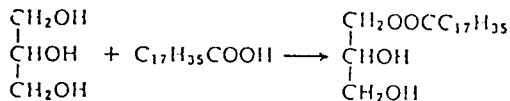
alkylphenol인 경우에는 octylphenol, nonylphenol이 일반적으로 사용되며 염기 촉매존재하에서 고급 alcohol보다도 용이하게 ethylene oxide와 반응한다.



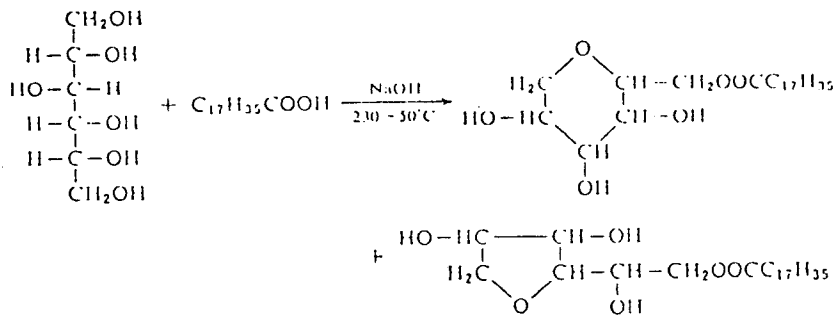
고급 alcohol, alkylphenol 이외의 지방산, 고급 amide, 고급 amine, 고급 thiol 등과도 oxide 화합물을 만든다.

<고가 Alcohol ester>

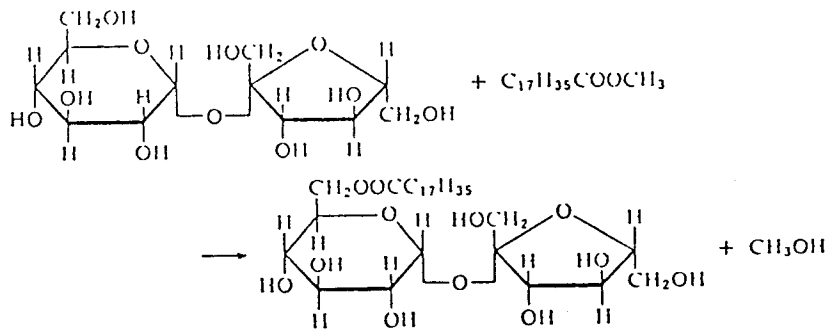
다가 alcohol로서는 glycerin, sorbitol, sucrose 및 starch 등이며 주로 산으로서는 고급지방산 (C₁₂ - C₁₈)을 사용한다. monoglyceride는 glycerin과 fatty acids와의 ester 또는 유지의 glycerolsis에 의하여 제조된다.



sorbitol도 지방산에 의하여 ester화 되는데 ester화 과정에서 분자내 탈수가 일어나 ester는 sorbitol ester가 아니고 sorbitan ester가 된다.



sucrose ester는 DMF를 solvent로 사용하여 sucrose와 지방산 methyl-ester를 반응시켜 제조한다.



또는 propylene glycol과 fatty acid와의 ester도 있다.

