

새로운 계면활성제의 최근 연구 동향

(주)LG 화학/생활과학연구소
차장 김 태 성

서 론

지난 일년간 계면활성제 관련분야의 특허를 조사해 보면, 신규 소재 분야에 있어서는 계면활성제의 성능¹⁻³⁾, 생분해성⁴⁻⁶⁾, 그리고 인체 및 환경 안전성⁷⁻⁹⁾의 향상이 주된 테마였다. 이는 최근 과학기술과 산업이 발달함에 따라, 사람들의 생활수준 및 생활양식이 다양해지고 환경문제에 대한 관심이 그 만큼 향상되어 이와 같은 것들을 특징으로 하는 제품의 개발이 절실히 요구되고 있기 때문이라고 생각된다.

계면활성제의 성능을 향상시키기 위해서는 주로 제미니형 계면활성제¹⁰⁻¹¹⁾ (Gemini Surfactants)가 연구되고 있으며, 새로운 연결부분의 개발¹²⁻¹³⁾, 신규 친수성 그룹의 도입¹⁴⁻¹⁵⁾, 비이온성과 음이온성 계면활성제의 혼합형¹⁶⁾, 등등에 관련된 연구 결과들이 보고 되었다. 제미니형 계면활성제는 한 개의 분자내에 두 개의 소수부와 두 개의 친수부를 갖는 화합물로 소수부와 친수부를 각각 한 개씩 갖는 고전적인 계면활성제에 비해 극적으로 향상된 계면활성(Surface-Active Properties)을 나타내어 최근 관심이 집중되고 있다¹⁰⁻¹¹⁾.

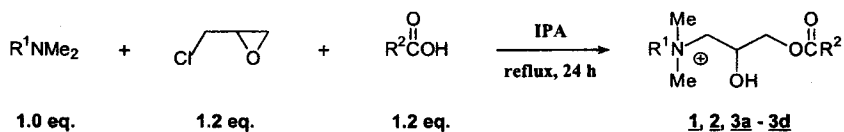
양이온성 계면활성제의 생분해성을 향상시키기 위해서는 계면활성제의 소수부에 Ester 그룹과 같이 분해되기 용이한 작용기를 도입하는 방법¹⁷⁻¹⁸⁾이 검토되고 있으며, 천연물질을 대표하는 지방산계 화합물에 Ethylene oxide¹⁹⁻²⁰⁾ 또는 Hydroxyl²¹⁻²³⁾ 그룹을 도입함으로써 분자의 친수성을 향상시켜 인체 저자극성을 확보한 계면활성제들이 보고되고 있다.

따라서, 본 논문에서는 새로운 계면활성제 연구 동향의 한 방향으로써 Epichlorohydrin 과 지방산을 사용하여 간단하게 소수부에 Ester 그룹을 도입한 생분해성 양이온성 계면활성제, 그리고 소수부와 친수부의 개수를 변화시킨 제미니형 계면활성제에 관한 저자의 연구 결과를 소개하고자 한다.

본 론

(I) Novel Biodegradable Quaternary Ammonium Salts Quaternized by Epichlorohydrin

신규 생분해성 양이온성 계면활성제를 개발하기 위하여 Alkyl amine, Epichlorohydrin, 및 고급지방산을 반응시켜, 계면활성제의 소수부에 생분해성 작용기인 Ester 그룹을 간단히 도입하는 방법(Scheme 1)을 검토하였다.



Scheme 1. Preparation of biodegradable quaternary ammonium salts.

그 결과, 목적물인 Quaternary ammonium salt 가 간단히, 그리고, 온화한 조건에서 높은 수율로 얻어졌다. Alkyl amine, Epichlorohydrin, 및 고급지방산의 One-pot 반응은 2 개의 반응으로 이루어져 있는 것으로 생각된다. 즉, 1 단계는 고급지방산과 Epichlorohydrin 의 반응에 의해 Ester 그룹을 함유하고 있는 Alkyl chloride 의 생성반응이다. 2 단계는 생성된 Alkyl chloride 와 Alkyl amine 의 반응에 의한 4 급화 반응(Quaternization)이다. 이러한 반응에 대하여 좀 더 자세히 고찰해 보기 위하여 반응물의 혼합비에 따른 영향을 비교 검토 하였다. 그 결과, Ester 그룹을 가지는 Alkyl chloride 의 생성시, 고급지방산은 Alkyl amine 이 존재하지 않을 때에는 Epichlorohydrin 과 거의 반응하지 않았으나, 여기에 소량의 Alkyl amine 을 첨가하면 고급지방산과 Epichlorohydrin 의 반응속도는 현저하게 증가함을 알 수 있었다. 4 급화 반응에서는 Alkyl amine, Epichlorohydrin, 및 고급지방산의 One-pot 반응이, Alkyl amine 과 생성된 Alkyl chloride 와의 반응에 비해 현저하게 빨리 진행되었다. 이는 예상치 못했던 결과로 아직 분명하지는 않으나, Alkyl amine 에 대한 반응성이 매우 높으면서도 Alkyl chloride 와는 다른 어떤 유도체, 예를 들면, Glycidyl ester 와 같은 화합물을 형성한 것으로 생각된다.

제조된 4 급 암모늄 화합물들의 계면물성을 측정하여 Table 1 에 나타내었다. 화합물 1 은 물에 대한 용해도가 매우 높았으나 그 이외의 화합물들은 물에 대한 용해도가 낮아 계면물성을 측정 할 수 없었다. 그러나, 수용액의 분산상태는 매우 안정함을 알 수 있었다. 제미니형 계면활성제인 화합물 4a-4b 는 물에 쉽게 용해되며, 소수부와 친수부가 각각 한 개인 화합물 DTAC 에 비하여 매우 낮은 CMC 를 나타내었다. 이와 같은 경향은 한 분자내에 소수부와 친수부가 각각 2 개씩인 제미니형 화합물의 일반적 특징으로 일반 계면활성제의 성능을 극단적으로 향상시킬 수 있는 가능성을 제시하고 있다. 또한, 이들의 생분해도와 환경독성을 측정한 결과, 기존의 양이온성 계면활성제에 비해 매우 우수한 환경안정성을 가짐을 알 수 있었다.

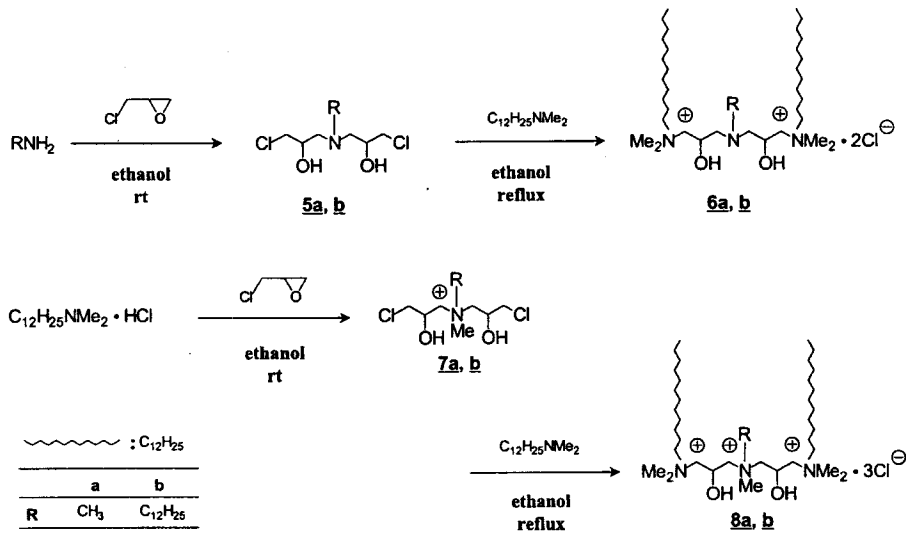
Table 1. Surface-Active Properties of Prepared Quaternary Ammonium Salts

at 20°C						
Compound	R ¹	R ²	n	Krafft point (°C)	CMC (mM)	γ _{CMC} (mN/m)
1	HO(CH ₂) ₂	C ₁₁ H ₂₃	-	< 0	16.0	34
2	C ₁₁ H ₂₃ CON(CH ₂) ₃	C ₁₁ H ₂₃	-	< 0	0.12	32
3a	C ₁₁ H ₂₃ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₁ H ₂₃	-	cloudy	-	-
3b	C ₁₃ H ₂₇ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₃ H ₂₇	-	cloudy	-	-
3c	C ₁₅ H ₃₁ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₅ H ₃₁	-	cloudy	-	-
3d	C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₇ H ₃₅	-	cloudy	-	-
4a	-	C ₁₁ H ₂₃	3	< 0	0.09	32
4b	-	C ₁₁ H ₂₃	6	< 0	0.20	35

DTAC		C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Cl		< 0	12.0	39
DDAC (C12)		(C ₁₂ H ₂₅) ₂ NMe ₂ Cl		32	0.18	-
DDAC (C14)		(C ₁₄ H ₂₉) ₂ NMe ₂ Cl		cloudy	-	-
BQADC (C12)	C ₁₂ H ₂₅ N(Me ₂)CH ₂ CH(OH)CH ₂ (Me ₂)NC ₁₂ H ₂₅ ·2Cl			< 0	0.78	37

(2) Synthesis and Surface-Active Properties of Multiple Quaternary Ammonium Salts

제미니형 계면활성제는 소수부와 친수부가 각각 한 개인 일반적인 계면활성제에 비하여 우수한 물에 대한 용해도, 매우 낮은 CMC, 독특한 점도 특성 등, 여러가지 주목할 만한 용액물성을 나타내고 있다. 따라서, 이러한 특성변화의 원인을 규명하고자 한 분자내의 소수부와 친수부의 개수의 변화에 따른 계면물성 변화를 4 급 암모늄 화합물에 대하여 측정하였다²⁴⁾.



Scheme 2. Preparation of multiple quaternary ammonium salts.

Scheme 2 에 나타낸 바와 같이 Alkyl amine 과 Epichlorohydrin 과의 반응으로부터 가운데의 알킬사슬이 길거나(6b, 8b), 짧은 것(6a, 8a) 또는 가운데에 암모늄 이온이 존재하거나(8a, 8b) 존재하지 않는(6a, 6b) 4 급 암모늄염을 제조하였다. 그들의 계면물성 측정결과를 Table 2 에 나타내었다. 제조된 모든 화합물들은 우수한 물에 대한 용해도를 나타내며, 매우 낮은 CMC 를 나타낸다. 가운데 알킬사슬의 길이가 짧은 Amino 그룹을 가지고 있는 화합물 6a 는 가운데 같은 길이의 Ammonio 그룹을 가지고 있는 화합물 8a 와 같은 정도의 CMC 를 나타내며, 이들은 가운데에 아무런 그룹도 가지고 있지 않은 제미니형 계면활성제인 BQADC(12)와 유사한 CMC 를 나타낸다. 그러나, 가운데에 긴 알킬사슬을 가지고 있는 화합물 6b 와 8b 의 경우에는 분자 가운데에 존재하는 질소의 전하와는 관계없이 BQADC(12)보다 낮은 CMC 를 나타내었다. 이와 같은 결과는, 친수부인 양전하가 분자의 CMC 에 미치는 영향이 매우 작은 반면, 소수부인 알킬사슬의 경우에는 그 영향이 매우 큼을 보여준다.

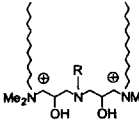
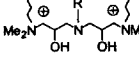
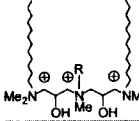
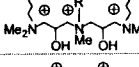
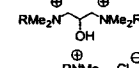

제조된 화합물 6a-6b 와 8a-8b 를 BDQAC 와 함께 Total carbon number 와 CMC 와의 관계를 도표화 하였다.

$$\log \text{cmc} = 0.85 - 0.17n \quad N = 8 \quad r = 0.991$$

n = total carbon number
 N = number of data point
 r = correlation coefficient

그 결과, 이들은 매우 우수한 직선성을 나타내었으며, 이것은 지금까지는 알킬사슬의 길이를 증대시켜 분자의 CMC 를 낮추는 데에는 한계가 있었으나, 이와 같이 다수의 알킬사슬을 갖게 하면 CMC 를 최대한 낮출 수 있음을 나타낸다. 또한 제조된 화합물에 대하여 기포력 및 기포안정성을 측정한 결과, 화합물 **6a** 는 우수한 기포력을 나타내나, 기포안정성은 매우 낮았으며, 화합물 **6b** 는 기포력과 기포안정성 모두 낮았다. 세 개의 알킬사슬과 세 개의 암모늄 그룹을 가지고 있는 **8b** 의 경우에는, 우수한 기포력과 기포안정성을 동시에 나타냄으로써, 소수부와 친수부의 바란스가 기포에 미치는 영향이 매우 큼을 알 수 있다. 또한 이와 같은 결과로부터 계면활성제의 구조를 변화시킴으로써 분자의 계면활성을 조절할 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있었다.

Table 2. Surface-Active Properties of Prepared Quaternary Ammonium Salts

at 20 °C					
Compound	R	Krafft Point (°C)	cmc (M)	γ_{cmc} (mN/m)	
	CH ₃	< 0	9.9 x 10 ⁻⁴	42	6a
	C ₁₂ H ₂₅	< 0	6.2 x 10 ⁻⁶	35	6b
	CH ₃	< 0	4.6 x 10 ⁻⁴	39	8a
	C ₁₂ H ₂₅	< 0	9.6 x 10 ⁻⁶	32	8b
	C ₁₂ H ₂₅	< 0	7.8 x 10 ⁻⁴	37	BQADC(C12)
	C ₁₂ H ₂₅	< 0	1.2 x 10 ⁻²	39	DTAC

결 론

이상으로 계면활성제의 구조적 변화에 따른 계면활성의 변화를 검토 해 보았다. 그 결과, 분자내에 Ester 그룹을 도입함으로써 환경 친화성이 우수한 양이온성 계면활성제를 개발할 수 있었으며, 계면활성제 분자내의 소수부와 친수부의 개수를 조절함으로써 분자 고유의 계면활성을 조절 할 수 있었다. 따라서, 이와 같은 방법들은 지금까지의 계면활성제에 새로운 기능을 부여하고, 특정성능을 향상시킬 수 있는 새로운 방법임을 강력하게 시사하고 있다. 그러나, 이와 같은 방법들의 공업화를 달성하기 위해서는 아직도 많은 부분이 해결되어야 할 것이나, 계면성능의 전문화, 고성능화 및 우수한 환경 친화성등을 향한 요구가 증대되어지는 현 시점에서 이들은 새로운 계면활성제의 한 방향을 제시하는 것으로 생각된다.

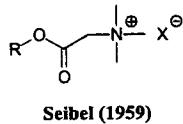
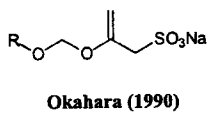
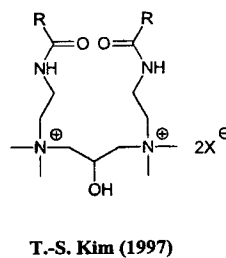
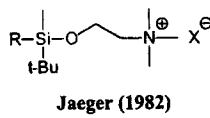
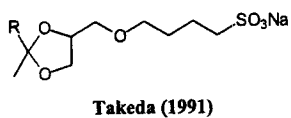
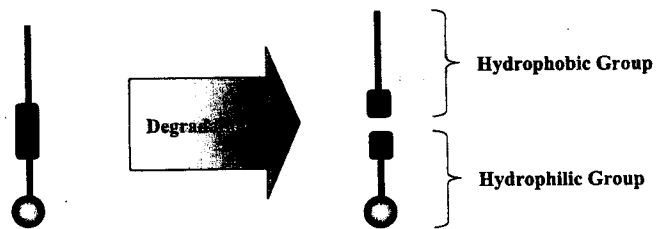
참 고 문 헌

- 1) US5952290
- 2) JP11246889
- 3) JP11049632
- 4) JP11246502
- 5) JP11081134
- 6) CA2149816
- 7) US5811384
- 8) JP11255892
- 9) JP11080779
- 10) Okahara, M., Masuyama, A., Sumida, Y., Zhu, Y.-P. *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU)* **1988**, 37, 746.
- 11) Alami, E., Beinert, G., Marie, P., Zana, R. *Langmuir* **1993**, 9, 1465.
- 12) FR2777564
- 13) JP10330210
- 14) JP11080783
- 15) JP10330798
- 16) JP10330784
- 17) US5961966
- 18) 19715835
- 19) US5811384
- 20) WO9815346
- 21) US5863886
- 22) EP895979
- 23) 11269116
- 24) Kim, T.-S., Kida, T., Nakatsuji, Y., Ikeda, I. *Langmuir* **1996**, 12, 6304.

Novel Biodegradable Quaternary Ammonium Salts Quaternized by Epichlorhydrin

LG Household & Health Care

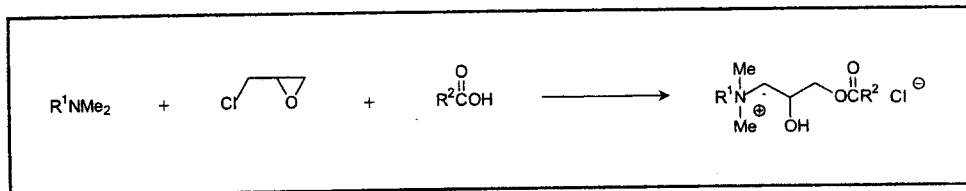
Destructible Surfactants



LG Household & Health Care

This Work

One-Pot Reaction

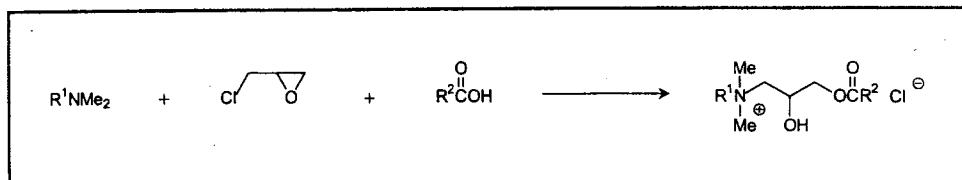


R^1NMe_2	Products
$HO(CH_2)_2NMe_2$	Monoalkyl Monoquaternary Ammonium Salt
$RCN(CH_2)_3NMe_2$ $RCO(CH_2)_2NMe_2$	Dialkyl Monoquaternary Ammonium Salt
$Me_2N(CH_2)_nNMe_2$	Dialkyl Diquaternary Ammonium Salt

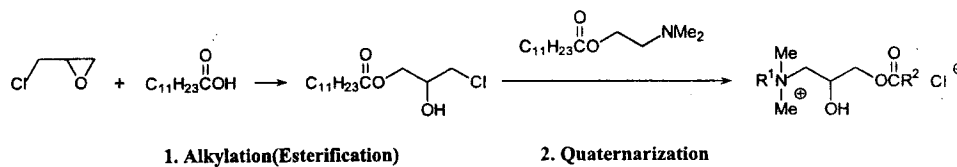
LG Household & Health Care

Comparison of Scheme of Reactions

One-Pot Reaction

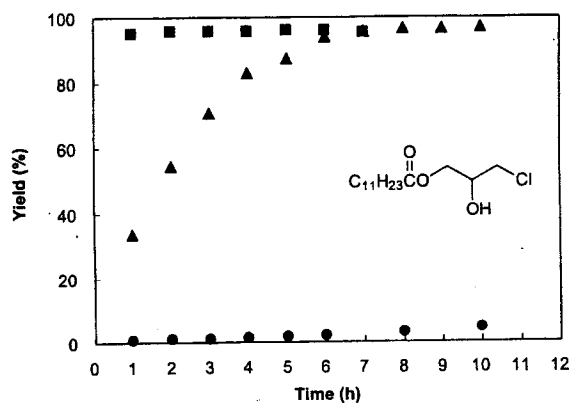


Two Step Reaction



LG Household & Health Care

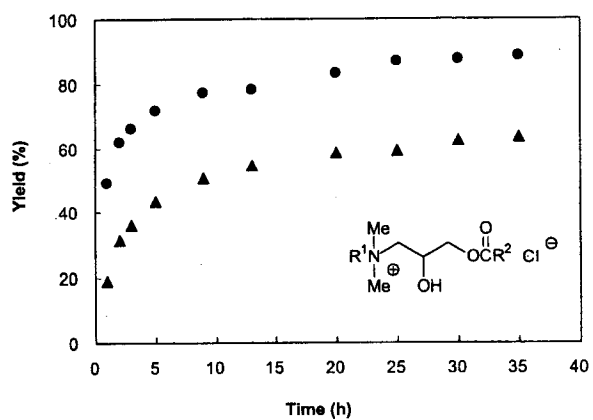
Comparison of Reactivities of Fatty Acid with Epichlorohydrin



Run	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}-\text{NMe}_2$	Epichlorohydrin	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$	Conditions
1 (●)	0.0 eq.	1.0 eq.	1.0 eq.	IPA reflux
2 (▲)	0.05 eq.	1.0 eq.	1.0 eq.	IPA reflux
3 (■)	1.0 eq.	1.0 eq.	1.0 eq.	IPA reflux

LG Household & Health Care

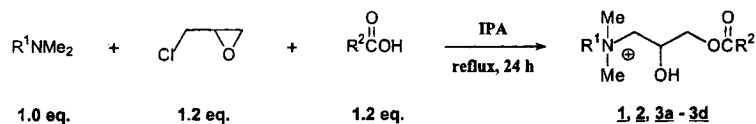
Comparison of Reactivities of Alkylamine with Alkyl Chloride



Run	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}-\text{NMe}_2$	Epichlorohydrin	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COH}$	Conditions
3 (●)	1.0 eq.	1.0 eq.	1.0 eq.	IPA reflux
4 (▲)	1.0 eq.	Alkyl Chloride : 1.0 eq.		IPA reflux

LG Household & Health Care

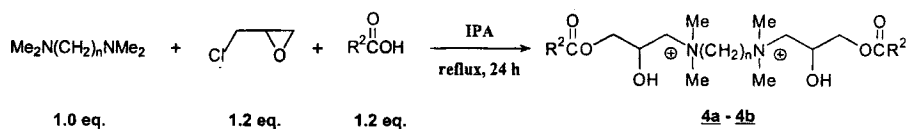
Preparation of Monoquaternary Ammonium Salts



Compound	R ¹	R ²	Recovery (%)	Appearance	mp (°C)
<u>1</u>	HO(CH ₂) ₂	C ₁₁ H ₂₃	65	Waxy	Hygroscopic
<u>2</u>	C ₁₁ H ₂₃ CON(CH ₂) ₃	C ₁₁ H ₂₃	75	white solid	161-163
<u>3a</u>	C ₁₁ H ₂₃ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₁ H ₂₃	78	white solid	43-46
<u>3b</u>	C ₁₃ H ₂₇ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₃ H ₂₇	75	white solid	62-65
<u>3c</u>	C ₁₅ H ₃₁ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₅ H ₃₁	75	white solid	73-76
<u>3d</u>	C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₇ H ₃₅	77	white solid	81-84

LG Household & Health Care

Preparation of Bisquaternary Ammonium Salts



Compound	R ²	n	Recovery (%)	Appearance	mp (°C)
<u>4a</u>	C ₁₁ H ₂₃	3	80	Waxy	Hygroscopic
<u>4b</u>	C ₁₁ H ₂₃	6	75	white solid	185-187

LG Household & Health Care

Surface-Active Properties of Prepared Quaternary Ammonium Salts

at 20°C						
Compound	R ¹	R ²	n	Krafft point (°C)	CMC (mM)	γ_{CMC} (mN/m)
<u>1</u>	HO(CH ₂) ₂	C ₁₁ H ₂₃	-	< 0	16.0	34
<u>2</u>	C ₁₁ H ₂₃ CON(CH ₂) ₃	C ₁₁ H ₂₃	-	< 0	0.12	32
<u>3a</u>	C ₁₁ H ₂₃ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₁ H ₂₃	-	cloudy	-	-
<u>3b</u>	C ₁₃ H ₂₇ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₃ H ₂₇	-	cloudy	-	-
<u>3c</u>	C ₁₅ H ₃₁ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₅ H ₃₁	-	cloudy	-	-
<u>3d</u>	C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₇ H ₃₅	-	cloudy	-	-
<u>4a</u>	-	C ₁₁ H ₂₃	3	< 0	0.09	32
<u>4b</u>	-	C ₁₁ H ₂₃	6	< 0	0.20	35

DTAC		C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Cl		< 0	12.0	39
DDAC (C12)		(C ₁₂ H ₂₅) ₂ NMe ₂ Cl		32	0.18	-
DDAC (C14)		(C ₁₄ H ₂₉) ₂ NMe ₂ Cl		cloudy	-	-
BQADC (C12)		C ₁₂ H ₂₅ N(Me) ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂ (Me) ₂ NC ₁₂ H ₂₅ ·2Cl		< 0	0.78	37

LG Household & Health Care

Evaluation of Ecological Properties

1. Readily Biodegradability (OECD 301D, Closed Bottle Test)

$$\text{Biodegradation (\%)} = \frac{\text{BOD (mg O}_2\text{/mg test substance)}}{\text{COD (mg O}_2\text{/mg test substance)}} \times 100$$

Conditions

- Inoculum : 1 mL/L
- Test Concentration : 2 ~ 5 mg/L
- Temperature : 20 °C
- Period : 28 days

2. Ecotoxicity

(1) Acute Toxicity (OECD 203, Fish, Acute Toxicity Test)

$$\text{Mortality (\%)} = \frac{\text{No. of dead fish at each concentration}}{\text{No. of exposed fish at each concentration}} \times 100$$

Conditions

- Organism : Oryzias Latipes
- Period : 96 hrs

LG Household & Health Care

Evaluation of Ecological Properties

(2) Acute Toxicity (OECD 202, Daphnia, Acute Immobilization Test)

$$\text{Immobility (\%)} = \frac{\text{No. of immobile animals at each concentration}}{\text{No. of exposed animals at each concentration}} \times 100$$

Conditions
 - Organism : Daphnia magna - Period : 48 hrs

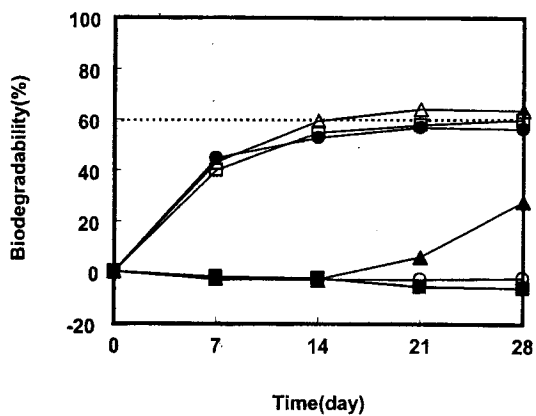
3. Cell Toxicity (MTT Assay)

$$\text{Viability (\%)} = \frac{\text{No. of viable cells at each concentration}}{\text{No. of exposed cells at each concentration}} \times 100$$

Conditions
 - Cell : Mouse fibroblast 3T3 Cell Line - Period : 15 hrs

LG Household & Health Care

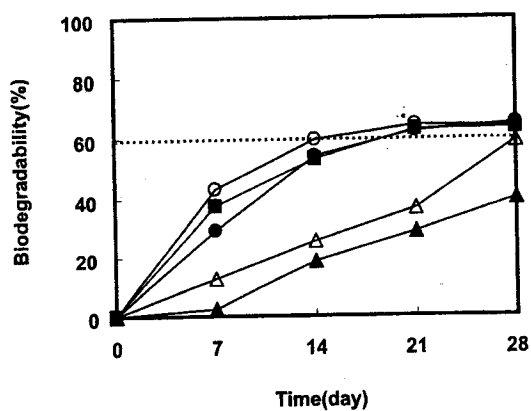
Results of Biodegradation Test with Functional Group



Compound	R ¹	R ²	n
● 1	HO(CH ₂) ₂	C ₁₁ H ₂₃	-
○ 2	C ₁₁ H ₂₃ CON(CH ₂) ₂	C ₁₁ H ₂₃	-
△ 3a	C ₁₁ H ₂₃ CO ₂ (CH ₂) ₂	C ₁₁ H ₂₃	-
□ 4a	-	C ₁₁ H ₂₃	3
▲ 4b	-	C ₁₁ H ₂₃	6
■ DDAC (C12)	(C ₁₂ H ₂₅) ₂ NMe ₂ Cl		

LG Household & Health Care

Results of Biodegradation Test with Length of Alkyl Chains



Compound	R ¹ = R ²
○ 3a	C ₁₁ H ₂₃ CO ₂ (CH ₂) ₂
● 3b	C ₁₃ H ₂₇ CO ₂ (CH ₂) ₂
△ 3c	C ₁₅ H ₃₁ CO ₂ (CH ₂) ₂
▲ 3d	C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ (CH ₂) ₂

Compound	R ¹ = R ²	Amount (%)
■ Mixture	C ₁₁ H ₂₃ CO ₂ H	3
	C ₁₃ H ₂₇ CO ₂ H	5
	C ₁₅ H ₃₁ CO ₂ H	30
	C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ H	62

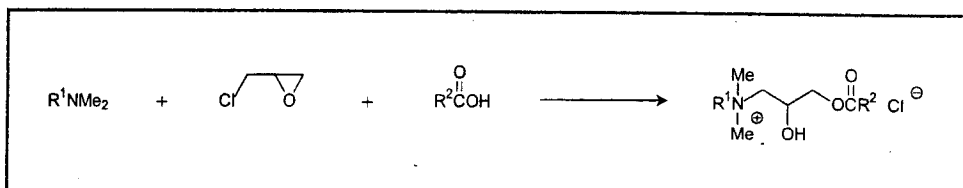
LG Household & Health Care

Results of Evaluation of Ecotoxicity

Compound	Acute Toxicity (mg/L)		Cell Toxicity (mg/L)
	LC50 (Fish)	EC50 (Daphnia)	IC50
Mixture	15.0	103.0	183.0
DDAC(C18)	7.5	0.3	19.4

LG Household & Health Care

Conclusion



- Novel quaternary ammonium salts were prepared from the reaction of alkyl amine with epichlorohydrin and fatty acid, simply and effectively.
- Ammonium salts with two ester groups have found to be readily biodegradable.
- And they are also milder than conventional ammonium salts in ecological properties.

LG Household & Health Care

Synthesis and Surface-Active Properties of Multiple Quaternary Ammonium Salts

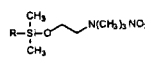
LG Household & Health Care

Surfactants Featuring Additional Functions and High Performance

1. Destructible Surfactants with pH

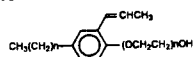


D. Ono, et al. *Jpn. Oil Chem. (YUKAGAKU)* 1993, 42, 10.

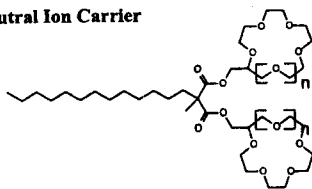


D. A. Jaeger, et al. *J. Org. Chem.* 1982, 47, 2223.

2. Copolymerizable Surfactants

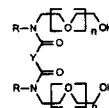


3. Neutral Ion Carrier



I. Ikeda, et al. *Tetrahedron Lett.* 1981, 22, 3615.

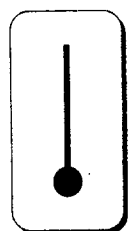
4. Gemini Surfactants



T. J. Micich, et al. *J. Am. Oil Chem.* 1998, 65, 820.

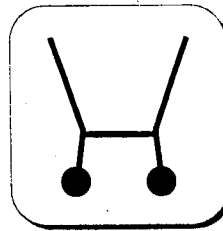
LG Household & Health Care

Gemini Surfactants



Conventional Surfactants

Binding

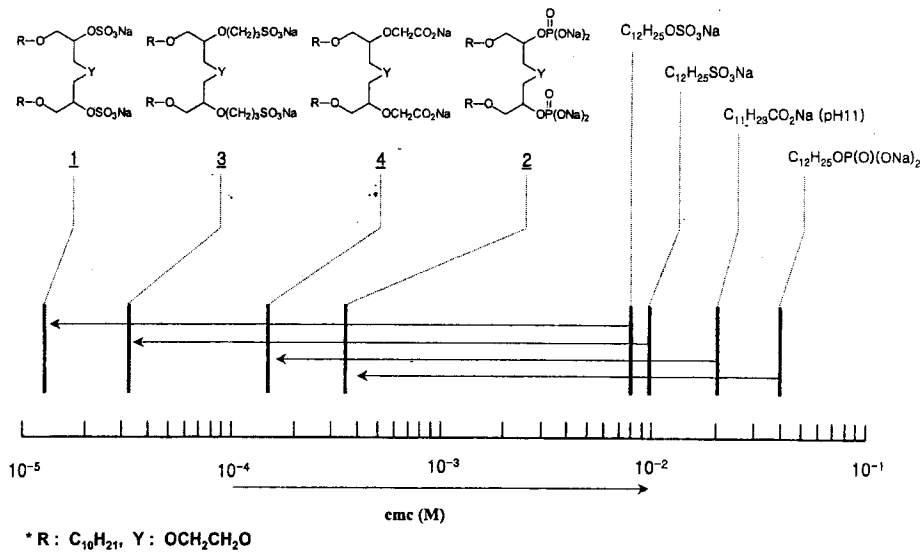


Gemini Surfactants

Anionic Surfactants	Nonionic Surfactants	Cationic Surfactants
RCO_2Na RSO_3Na ROSO_3Na ROP(O)(ONa)_2	$\text{RO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$	

LG Household & Health Care

Critical Micelle Concentration(cmc) of Typical Gemini Surfactants



LG Household & Health Care

Surface-Active Properties of Typical Gemini Surfactants

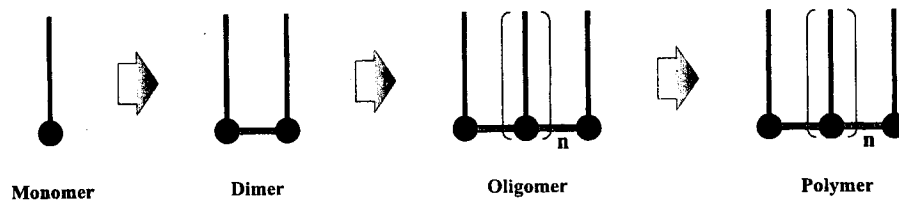
at 20°C

Compound	Wetting Time (sec)	Lime-soap Dispersing Ability	Stability for Ca ²⁺ and Mg ²⁺ (ppm)	Foam Volume (mL)	
				0 min	5 min
Gemini Sulfate <u>1</u>	80	5.8	> 6000	250	0
Gemini Phosphate <u>2</u>	-	-	-	240	230
Gemini Sulfonate <u>3</u>	41	6.3	> 5000	255	225
Gemini Carboxylate <u>4</u>	16	-	650	250	250
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	86	30.0	1080	240	240
C ₁₂ H ₂₅ OP(O)(ONa) ₂	-	-	-	-	-
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	15	94.0	-	215	130
C ₁₁ H ₂₃ CO ₂ Na (pH11)	226	-	250	200	170

* R : C₁₀H₂₁; Y : OCH₂CH₂O

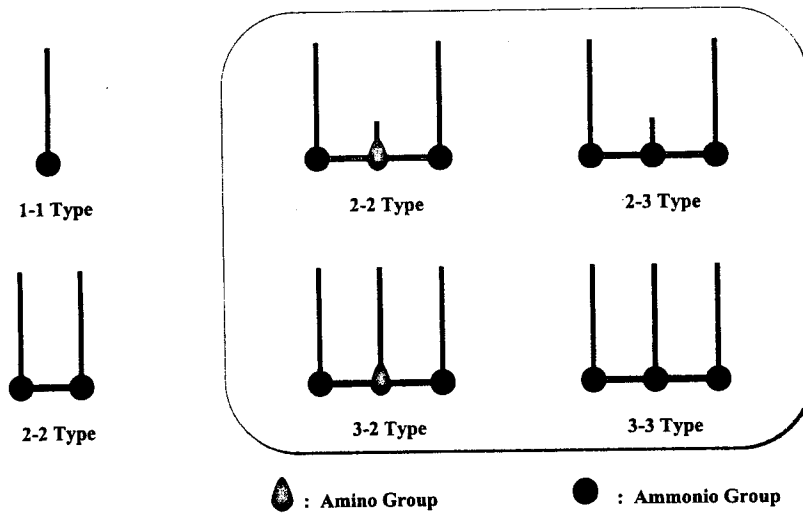
LG Household & Health Care

Multiplication of Surface-Active Agents



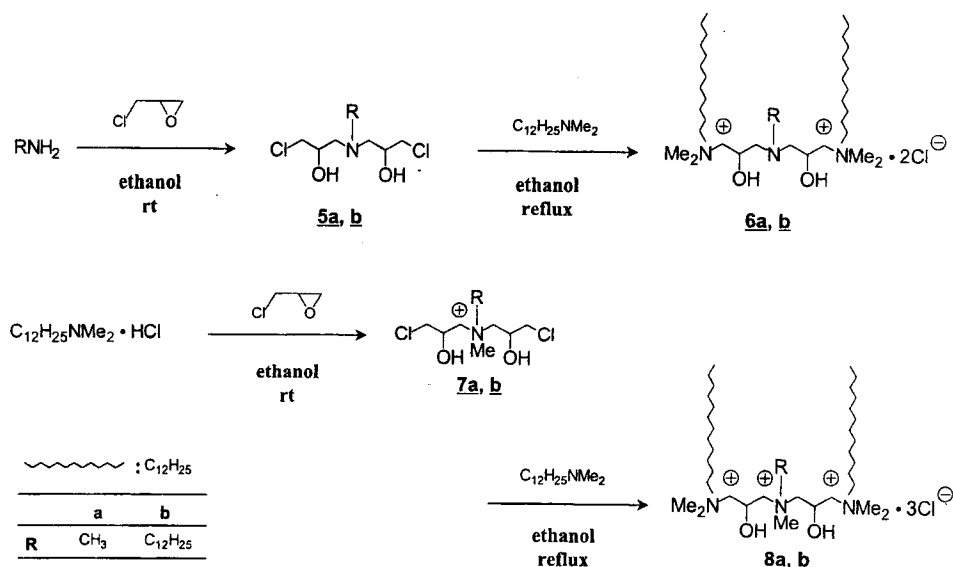
LG Household & Health Care

Structural Design for New Multiple Ammonium Salts



LG Household & Health Care

Synthesis of Multiple Amine-Ammonium and Ammonium Salts



LG Household & Health Care

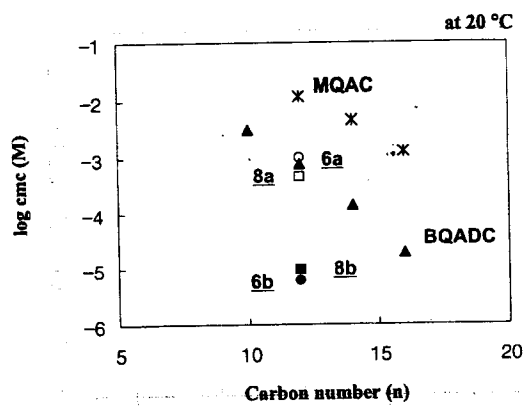
Surface-Active Properties of Multiple Ammonium Salts

at 20 °C					
Compound	R	Krafft Point (°C)	cmc (M)	γ_{cmc} (mN/m)	
	CH ₃	< 0	9.9×10^{-4}	42	
	C ₁₂ H ₂₅	< 0	6.2×10^{-6}	35	
	CH ₃	< 0	4.6×10^{-4}	39	
	C ₁₂ H ₂₅	< 0	9.6×10^{-6}	32	
	C ₁₂ H ₂₅	< 0	7.8×10^{-4}	37	
	C ₁₂ H ₂₅	< 0	1.2×10^{-2}	39	

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (represented by a wavy line)

LG Household & Health Care

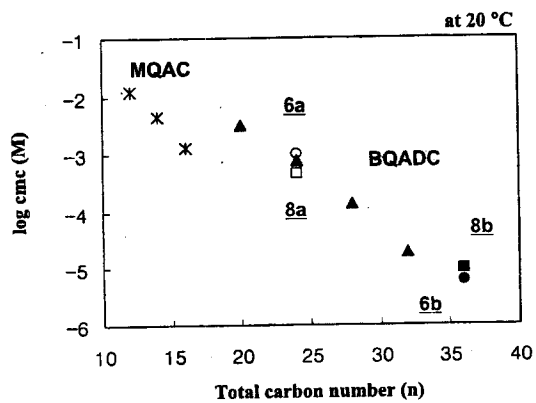
Plots of cmc vs. Carbon Number of Multiple Ammonium Salts



Compound	R	Structure
BQADC	C ₁₀ H ₂₁ C ₁₂ H ₂₅ C ₁₄ H ₂₉ C ₁₆ H ₃₃	
MQAC	C ₁₂ H ₂₅ C ₁₄ H ₂₉ C ₁₆ H ₃₃	

LG Household & Health Care

Plots of cmc vs. Total Carbon Number of Multiple Ammonium Salts



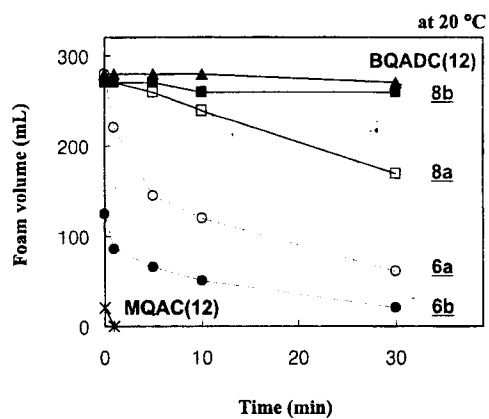
Compound	R	Structure
BQADC	C ₁₀ H ₂₁ C ₁₂ H ₂₅ C ₁₄ H ₂₉ C ₁₆ H ₃₃	
MQAC	C ₁₂ H ₂₅ C ₁₄ H ₂₉ C ₁₆ H ₃₃	

$$\log \text{cmc} = 0.85 - 0.17n \quad N = 8 \quad r = 0.991$$

n = total carbon number
N = number of data point
r = correlation coefficient

LG Household & Health Care

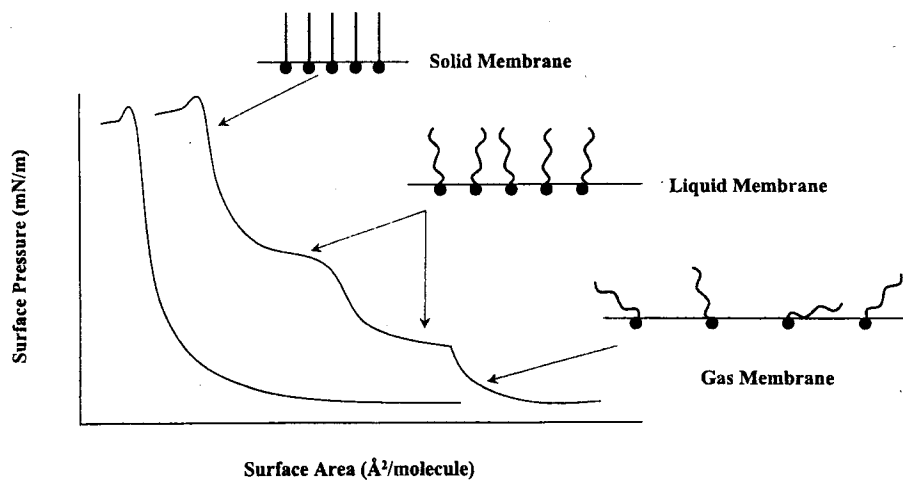
Foaming Properties of Multiple Ammonium Salts



Compound	R	Structure
BQADC(12)	C ₁₂ H ₂₅	
MQAC(12)	C ₁₂ H ₂₅	

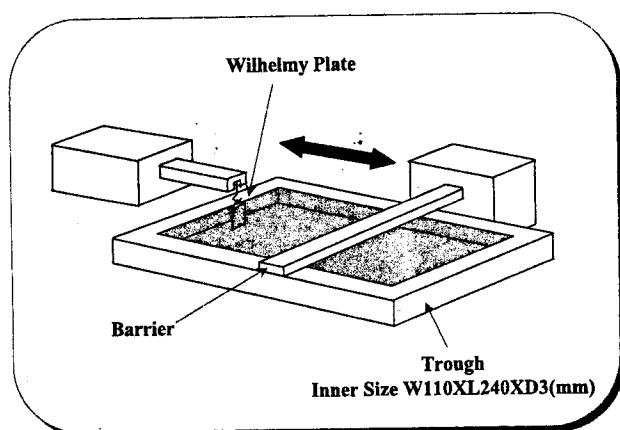
LG Household & Health Care

Surface Pressure-Molecular Area (π -A) Isotherm



LG Household & Health Care

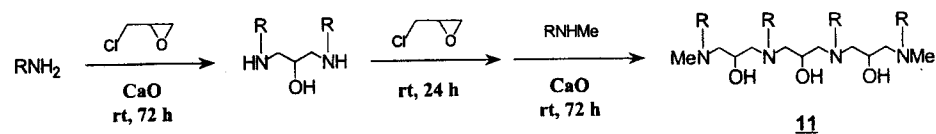
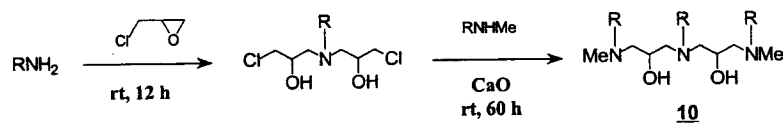
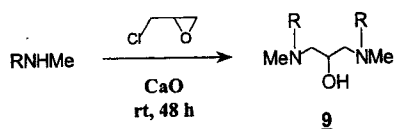
Measuring Instruments for Surface Pressure-Molecular Area (π -A) Isotherm



Surface Tension; Wilhelmy method
Temperature; 25°C
Developing Solvent; Benzene
Developing Concentration; 0.1 mg/mL
Developing Amount; 130 μ

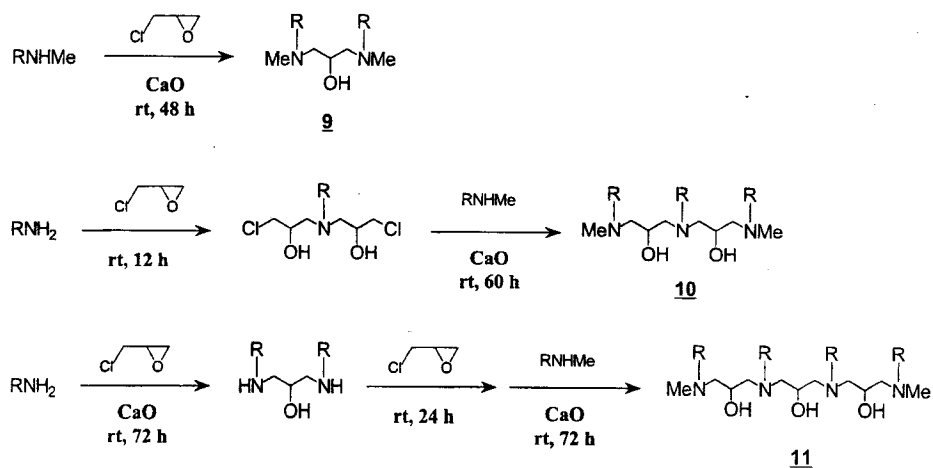
LG Household & Health Care

Preparation of Multiple Amines



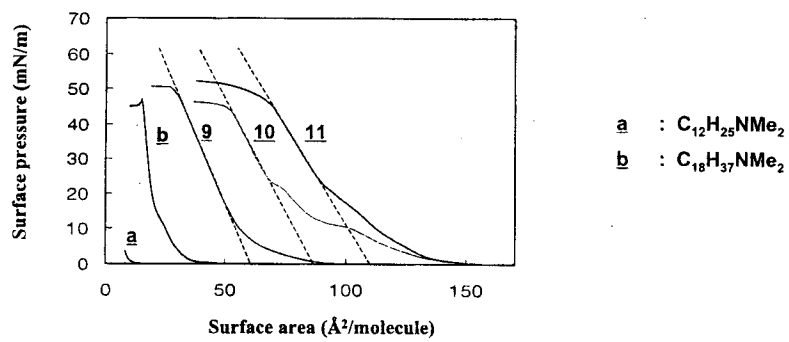
LG Household & Health Care

Preparation of Multiple Amines



LG Household & Health Care

π -A Isotherms of Multiple Amines



Compound (No. of amine unit, N_{eq})	Surface Area ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$)	
	A_{∞}	A_{∞}/N_{eq}
9 (2)	60	30
10 (3)	86	29
11 (4)	106	27

LG Household & Health Care

Conclusion

The connection of two conventional amphiphilic molecules with a spacer is a useful way to improve dramatically their surface-active properties.

The properties of a spacer, like as length, hydrophilicity (or hydrophobicity) and steric hindrance, has important effects on the surface-active properties of gemini surfactants.

In the case of multiquaternary ammonium compounds, it appears to be possible to control the surface-active properties of them with changing their structure.