

고분자 유기실리콘 계면활성제의 개발 동향

랑문정[†]

배재대학교 제약공학과

(2015년 8월 17일 접수; 2015년 9월 18일 수정; 2015년 9월 30일 채택)

Trend on Development of Polymeric Organosilicone Surfactants

Moon Jeong Rang[†]

[†]Department of Pharmaceutical Engineering, Pai Chai University, Daejeon 305-735, Korea
(Received August 17, 2015; Revised September 18, 2015; Accepted September 30, 2015)

요약 : 실리콘계 계면활성제는 소수성 유기실리콘 그룹에 하나 또는 그이상의 친수성 극성그룹이 결합되어 있다. 반면에 탄화수소 계면활성제의 소수성 그룹은 탄화수소이다, 실리콘 계면활성제는 낮은 계면장력, 윤활성, 퍼짐성, 발수성, 열 안정성, 화학적 안정성 때문에 폴리우레탄 폼을 시작으로 건설재료, 화장품, 페인트잉크, 농약 등 많은 산업분야에 사용되고 있다. 다양한 응용분야에서의 요구사항을 반영하기 위한 다양한 기능을 가진 폭 넓은 화학구조를 가진 실리콘 계면활성제들이 필요하다. 본 총설에서는 소수성 폴리실록산 중추로서의 폴리디메틸실록산과 반응성 폴리실록산의 성질과 합성방법, 반응성 폴리실록산을 친수성 그룹과 결합시키는 규소수소화반응 같은 주요 반응방법, 그리고 폴리에테르, 이온성, 카보하드레이트 타입 같은 주요 고분자 실록산 계면활성제들의 합성방법을 논의한다.

주제어 : 폴리디메틸실록산, 반응성 유기실록산, 규소수소화 반응, 폴리에테르폴리실록산 계면활성제, 고분자 유기실리콘 계면활성제.

Abstract : Silicone-based surfactants consist of a hydrophobic organosilicone group coupled to one or more hydrophilic polar groups, while the hydrophobic groups of hydrocarbon surfactants are hydrocarbons. Silicone surfactants have been widely used in many industrial fields starting from polyurethane foam to construction materials, cosmetics, paints & inks, agrochemicals, etc., because of their low surface tension, lubricity, spreading, water repellency and thermal and chemical stability. A wide range of silicone surfactant structures are required to provide the functional diversity for reflecting the necessities in the various applications. This review covers the basic properties and the synthetic schemes of polydimethylsiloxane and reactive polysiloxanes as hydrophobic siloxane backbones, the main reaction schemes, such as hydrosilylation reaction, for coupling reactive polysiloxanes to hydrophilic groups, and the synthetic schemes of the main polysiloxane surfactants including polyether-, ionic-, carbohydrate-type surfactants.

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

Keywords : Polydimethylsiloxane, Reactive Organosiloxane, Hydrosilylation, Polyether Polysiloxane Surfactant, Polymeric Organosilicone Surfactant.

1. 서론

규소(silicon)은 지구표면을 구성하는 원소들 중 산소 다음으로 풍부하게 존재하는 데, 이는 실리카, 실리케이트, 제올라이트 등과 같은 규소산화물형태로 존재하고 있으며 규소원소 단독 형태로 또는 무기화합물인 규소산화물형태로 반도체, 세라믹, 무기분체 등 여러 분야에 사용되고 있다[1,2]. 그리고 반금속인 규소를 유기화합물과 결합한 유기규소화합물(organosilicones)들은 매우 다양한 화학적 구조를 가지면서 화학적 안정성, 불연성, 발수성, 윤활성 등 독특한 물리화학적 성질을 나타내어 건설, 자동차, 화장품, 전자부품, 페인트 잉크, 제지, 고무, 플라스틱, 섬유 등 폭넓은 산업분야에 다양하게 활용되고 있다[3-5]

계면활성제는 한 분자 내에 친수기(hydrophile)와 친유기(lipophile)/소수기(hydrophobe)를 동시에 가지고 있는 화합물로서 자연생태계에 존재하거나 또는 합성에 의해 만들어져 수만 가지의 화학적 구조를 가지는 유기화합물들이다. 계면활성제는 양친매성 특성으로 인해 유화, 가용화, 분산, 세정, 습윤, 기포, 대전방지, 살균 등의 기능을 가지고 있어 세제, 섬유, 화장품, 의약품, 식품, 페인트, 농약, 제지, 광업, 윤활유, 토목, 건축, 고무, 플라스틱, 석유채취, 토양재생 등 다양한 산업분야에서 활용되고 있다 [6].

일반적인 계면활성제의 소수성(hydrophobic) 성질은 주로 탄화수소(hydrocarbon ; $-CH_2-$)계 유기화학구조로부터 유래되고, 반면에 친수성 성질은 물과 친화성을 가지는 음이온성, 양이온성, 양쪽성, 비이온성 등 다양한 친수성 구조로부터 유래된다. 따라서 친수성의 화학 구조를 변화시켜 계면활성제의 물과의 상호작용을 다양하게 조절하는 것이 가능하지만 소수성 탄화수소 화학구조의 단순함으로 인해 계면활성제의 오일과의 상호작용은 비교적 단순하다.

탄화수소와는 다른 독특한 성질을 가진 유기규소화합물을 소수성 그룹으로 하고 여기에 친수성 그룹을 결합하여 합성한 실리콘계 계면활성제는 낮은 계면장력, 윤활성 등 기존의 탄화수소계 계면활성제와는 현저하게 다른 물리화학적 성질을

나타낸다. 그리고 Table 1에서 볼 수 있듯이 실리콘계 계면활성제는 친수성 그룹의 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성 등 이온성 뿐만 아니라 친수성 그룹의 화학구조의 다양성으로 전체적으로는 매우 다양한 구조를 가질 수 있다 [7].

실리콘의 응용분야를 확대한 과정에서 연구개발이 시작된 실리콘계 계면활성제는 처음에는 폴리우레탄 폼을 제조하는 과정에서 기포를 조절하기 위해 사용되었고, 이후에는 실리콘계 계면활성제의 장점을 폭넓게 활용하기 위하여 화학적 구조가 다양화되고 따라서 응용분야가 지속적으로 확대되고 있다. 이에 따라 실리콘계 계면활성제는 유화, 안료·분산, 기포조정, 표면장력 저하, 친수성 등의 특징을 가지고 화장품, 도료잉크, 폴리우레탄 기포조정, 소포, 농업용 전착, 김서림방지, 드라이크리닝 등 분야에 응용되고 있다 [8]. 본 총설에서는 고분자 유기실리콘 계면활성제의 소수성 그룹으로서의 유기규소화합물 폴리실록산에 대해 논의하고, 고분자 유기실리콘 계면활성제의 기본적인 화학 구조와 합성방법들을 포함하여 최근에 새롭게 추가 개발되고 있는 동향을 논의하고자 한다.

2. 본론

2.1 탄소와 규소

계면활성제에서 소수성 특성은 일반적으로 탄화수소 구조로부터 유래된다. 탄소수소대신에 유기규소화합물로 소수성을 부여한 계면활성제를 유기실리콘 또는 실리콘계 계면활성제라고 한다. 대표적인 실리콘계 계면활성제는 디메틸실록산 [dimethylsiloxane ; $-(CH_3)_2SiO-$]을 소수기의 기본단위로 구성되어 실록산 계면활성제(siloxane surfactant)라고 부른다. 탄소와 실리콘은 주기율표에서 같은 IV A 족에 위치하여 원자가 전자수(4)와 oxidation number(산화수 : 4)가 동일하지만 원자의 크기, 최외각 전자배열, 전기음성도 등이 상이함에 따라(Table 2), 다른 원자와 공유결합을 형성할 때 탄소공유결합과 실리콘공유결합들의 결합에너지(bond dissociation

Table 1. Types of Silicon-Based Surfactants

Groups	Hydrophilic Groups	Silicone-Based Surfactants
Anionics	Sulfates	Silicone Sulfates
	Carboxylates	Silicone Carboxylates
	Phosphates	Silicone Phosphates
	Sulfosuccinates	Silicone Sulfosuccinates
Cationics	Alkyl Quats	Silicone Alkyl Quats
	Amino Quats	Silicone Amino Quats
	Imidazoline Quats	Silicone Imidazoline Quats
Amphoterics	Aminopropionates	Silicone Amphoterics
	Bataines	Silicone Betaines
Nonionics	Alcohol Alkoxylates	Dimethicone Copolyol
	Alkanolamides	Silicone Alkanolamines
	Esters	Silicone Esters
	Taurine Derivatives	Silicone Taurines
	Isethionates	Silicone Isethionates
	Alkyl Glycosides	Silicone Glycosides

Table 2. Properties of Carbon, Silicon and Oxygen Atoms

	Carbon(C)	Silicon(Si)	Oxygen(O)
Periodic Table Group	IV A	IV A	V A
Electron Configuration	$1s^2 2s^2 2p^2$	$[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^2 3d^0$	$1s^2 2s^2 2p^4$
Oxidation States	+2, +4, -4	+2, +4, -4	-2
Electronegativity	2.55	1.90	3.44
Atomic Radius	68 pm	130 pm	68 pm

energy)와 결합길이가 달라진다 (Table 3)[9,10]. 결합에너지가 크면 열에 대한 저항성이 커지는데, 따라서 Si-O 결합은 C-C, Si-C 보다는 열안정성이 우수하다. 하지만 Si-O 결합은 전기음성도의 차이가 크기 때문에 이온성 공유결합 성향이 높아 산이나 염기화합물의 공격에 의해 쉽게 분해되는 경향이 있고 Si-C 결합은 전기음성도의 차이가 적어 이온성 공유결합 성향이 낮아 가수분해에 대한 저항성이 높다 [11]. 따라서 탄소를 함유하는 유기화합물을 실리콘에 결합시

키는 경우, 생성된 결합이 Si-C 결합 또는 Si-O-C 결합에 따라 열에 대한 안정성과 가수분해에 대한 안정성이 달라진다. 이러한 이유로 응용환경의 조건에 따라 유기규소화합물의 합성시 Si-C 결합 또는 Si-O-C 결합을 선택한다.

일반적인 탄화수소계 계면활성제에서 포화 탄화수소사슬들(-CH₂-CH₂-)은 수소원자의 입체장해효과로 인하여 통상 선형, zigzag 형, trans배열을 이루게 되고 따라서 소수성 탄화수소 사슬은 회전성 등 구조의 유연성이 부족하다. 탄소공유

결합의 경우에 비하여 실리콘공유결합(Si-O, Si-C)의 경우는 결합길이가 길고, 따라서 회전 자유도가 높아져서 계면에서 배열할 때 에너지가 매우 낮은 상태로 배열이 가능하게 된다. 따라서 계면에서 탄화수소계 계면활성제의 소수성 그룹은 주로 methylene(-CH₂-)그룹들이 선형으로 길게 배열되어 있는 상태이지만, 실리콘계 계면활성제의 소수성 그룹의 외부는 주로 methyl(CH₃-)그룹(표면에너지가 methylene보다 낮음)들로 구성되고 내부의 실록산결합(Si-O-Si)의 유연성으로 인하여 소수성 그룹이 부피가 큰 (bulky)한 상태가 되기 때문에 실리콘계(실록산) 계면활성제(약 20 mJ/m²)는 탄화수소계 계면활성제(약 30 mJ/m² 이상)보다 표면장력이 현저하게 낮은 특성을 보인다 (Fig. 1)[12].

Table 3. Bond Dissociation Energy and Bond Length for Carbon Single Bond and Silicone Single Bond

Groups	Bond Length (1Å=10 ⁻¹⁰ m)	Bond Dissociation Energy (KJ/mol)
C-C	1.53	618.3±15.4
C-O	1.42	1076.38±0.67
C-H	1.09	338.4±1.2
C-Si	1.87	447
Si-O	1.63	799.6±13.4
Si-H	1.48	293.3±1.9
Si-Si	2.33	310

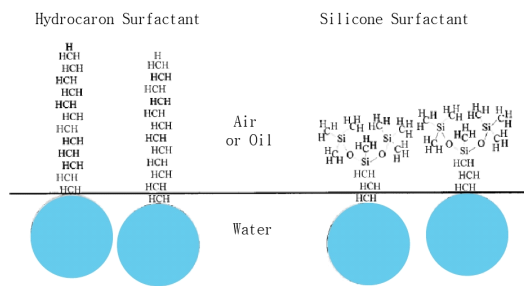


Fig. 1. Configuration of Surfactant Molecules at the Interface [12]

2.2. Organosilicone Backbones

2.2.1 Organosilicone의 특성

고분자 유기실리콘 계면활성제의 소수성 그룹으로 사용되는 유기규소화합물은 대부분 폴리디메틸실록산 [poly(dimethylsiloxane): PDMS : -(CH₃)₂SiO)_n -]을 기본중추 구조로 하고 있다. 이 PDMS는 메틸 그룹들 사이의 분자간 인력이 작고, 실록산 골격의 유연성이 탁월하고, 실록산결합의 결합에너지가 크고, 실록산결합이 부분적으로 이온결합성을 가지며, 표면에너지가 낮고, 소수성, 용해도지수(solubility parameter)가 작고, 자유부피(free volume, excluded volume)가 크며, 유리전이온도가 낮고, 기체투과성이 높으며, 저분자의 액체 상태부터 고분자의 고점도 상태까지 폭넓은 상태를 가질 수 있으며, 다양한 cross-linking 결합이 가능하고, 독성이 낮고, 자외선에 대해 안정성이 높은 등 독특한 성질을 가지고 있다[14]. 이러한 특성 이외에도 추가로 발수성, 윤활성, 소포성, 퍼짐성, 화학적 안정성 (inert), 불연성 등의 우수한 성질 때문에 건설, 의로기기, 의약품, 화장품, 식품, 섬유, 다양한 산업에 폭넓게 사용되고 있다 [15,16].

2.2.2 Organosilicone의 합성

순수한 규소(silicon)은 모래(sand, quartz)와 탄소(C)를 1700°C고온에서 환원반응에 의해 얻어진다(Scheme 1). 99% 이상의 고순도 규소는 Rochow process에 의해 구리 등 금속 촉매 하에 약 300°C에서 염화메틸(methyl chloride)과 반응하여 Si-C 결합이 형성되면서 다양한 chlorosilane 혼합물들이 생성된다(Scheme 2), 규소원자가 하나뿐인 silane 모노머 혼합물의 대부분은 dimethyldichlorosilane이고(75~90%), 부반응물로는 methyltrichlorosilane, methylhydrogendichlorosilane, dimethylhydrogenchlorosilane 등이 있는데, 이들 혼합물을 증류하게 되면 단일 chlorosilane화합물로 분리된다. 다음 단계에서는 분리된 dimethyldichlorosilane을 물과 반응시켜 가수분해하여 siloxanediol을 생성시킨 후(Scheme 3), 이를 다시 탈수축합반응 시키게 되면 Si-O-Si 결합이 형성되면서 linear polysiloxane과 cyclic polysiloxane의 혼합물이 생성된다. 합성된 polysiloxane혼합물은 양쪽 말단에는 hydroxyl기를 가지고 중간에는 methyl기를 가진 linear

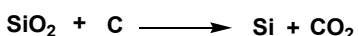
siloxanol(dimethiconol)과 methyl기만 가진 cyclic siloxane로 구성된다(Scheme 4). 반응시 물의 양, acidity, 용매의 사용 등에 따라 최종반응생성물에서 siloxanol과 cyclic siloxane의 비율, 그리고 siloxanol의 중합도 n 과 cyclic siloxane의 중합도(trimer, tetramer, pentamer : 주로 tetramer가 생성됨)가 달라진다. 마지막으로 최종반응생성물을 증류하여 linear siloxanol과 cyclic siloxane을 분리한다 [17,18].

linear siloxanol과 HMDS를 함께 산 또는 알칼리 조건하에서 가온하여 polycondensation 반응으로 PDMS가 합성된다(Scheme 6). 여기서도 linear siloxanol과 HMDS의 비율에 의해 중합도가 조절된다. Chain-stopper인 HMDS은 trimethylchlorosilane을 가수분해하여 얻어진다(Scheme 7).

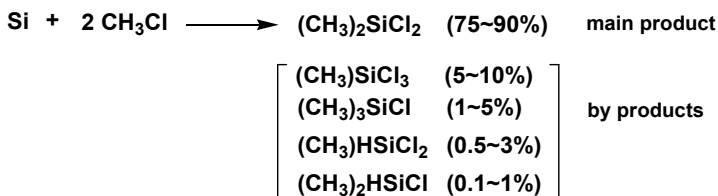
2.2.2 반응성 organosilicone 합성

폴리디메틸실록산(PDMS)은 강한 소수성을 가

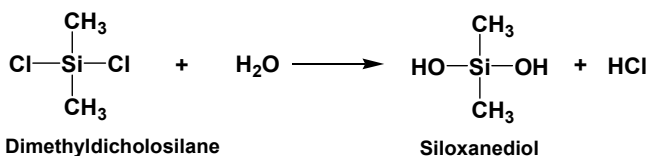
Scheme 1 : Thermal Reduction



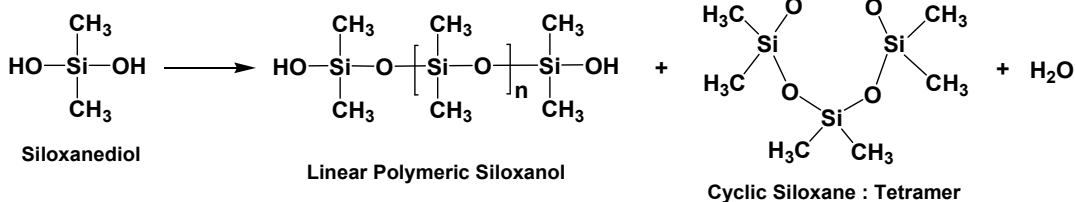
Scheme 2 : Rochow Process



Scheme 3 : Hydrolysis



Scheme 4 : Dehydration/Condensation

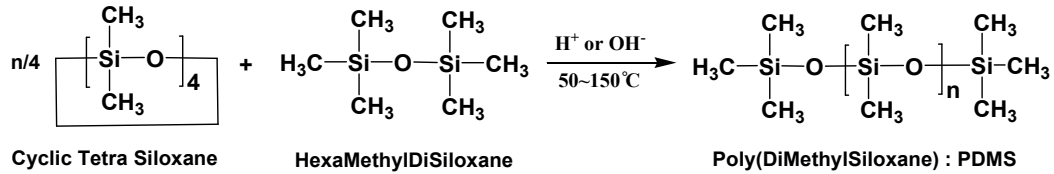


Linear siloxanol 또는 cyclic siloxane를 각각 중합반응을 시키면 homopolymerization에 의해 polydimethylsiloxane (PDMS)이 생성된다 [18, 19]. Cyclic tetrasiloxane과 end-blocker/chain-stopper인 hexamethyldisiloxane(HMDS)를 함께 산 또는 알칼리 조건하에서 가온하여 ring opening polymerization 반응시키면 PDMS가 합성된다(Scheme 5). Cyclic tetrasiloxane과 HMDS의 비율에 의해 중합도가 조절된다. 또는

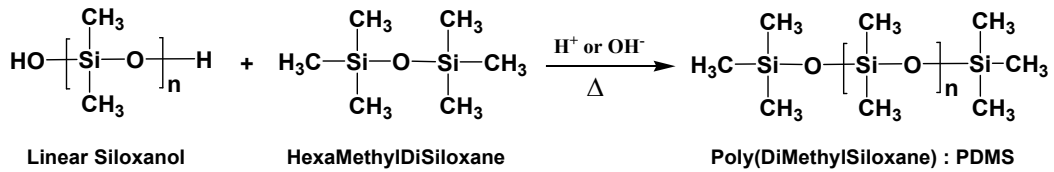
지고 있으나 반응성이 거의 없기 때문에 친수성 그룹을 부가하여 계면활성제를 제조하기가 매우 어렵다. 따라서 실록산[-R₂SiO-]의 oligomer 또는 polymer 구조를 유지하면서 반응성 그룹을 원하는 위치에 부가하게 되면 친수성 그룹과의 반응이 비교적 용이할 뿐만 아니라 원하는 위치에 친수성 그룹을 부가하여 실리콘계 실록산 계면활성제를 제조할 수 있게 된다.

반응성 siloxane backbone에는 Fig. 2과 같이

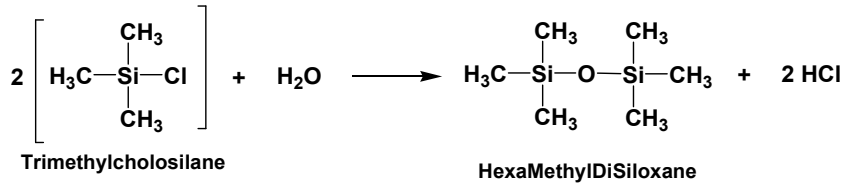
Scheme 5 : PolyDiMethylSiloxane(PDMS) by Ring Opening Polymerization with Cyclic DiMethylSiloxane



Scheme 6 : PolyDiMethylSiloxane(PDMS) by Polycondensation with Linear Siloxanol



Scheme 7 : Hexamethyldisiloxane

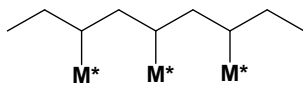


반응성 그룹이 폴리실록산 사슬중간에 위치한 comb type, 사슬 말단에 있는 terminal type, 사슬중간과 말단에 동시에 있는 multifunctional type 등이 있다 [20]. 또한 실록산의 중합도가 높은 고분자 경우도 있지만 중합도가 아주 낮은 저분자량의 trisiloxane type도 있다.

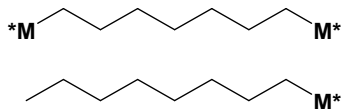
반응성 organosilicone의 반응성 그룹을 일반적으로 silanol (Si-OH), silyl hydride(silanic hydrogen : silicon hydride : Si-H), silyl ether(Si-O-R)의 구조를 가지면서 친수성 그룹을 organosilicone backbone에 친수성 그룹을 결합시키는 linker역할을 한다. Fig. 2에서 M*의 가장 대표적인 예는 -H 인 데, Si-H 의 결합에너지가 작기 때문에 반응성이 높기 때문이다 (Table 2).

대표적인 반응성 organosilicone는 comb type Si-H functional siloxane이다 (Scheme 8). 반응성이 없는 dimethylsiloxane과 반응성이 강한 methylhydrogensiloxane이 공중합된 형태의 이 comb type silicone hydride functional siloxane [poly(hydromethyl-co-dimethyl)siloxane]은 다음 2가지 방법으로 제조할 수 있다 [17,21]. 첫 번째 방법은 chlorosilane을 이용하는 방법으로 3가지 chlorosilane들을 동시에 가수분해 (cohydrolysis)시키는 방법이다. 반응물 dimethylchlorosilane과 dimethylhydrogenchlorosilane을 x:y의 정해진 몰 비율로 혼합한 다음, 가수분해 중합반응 시키고 trimethylchlorosilane

Comb/Rake/Graft/Pendant Type



Terminal Type



Multifunctional Type

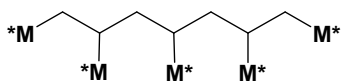


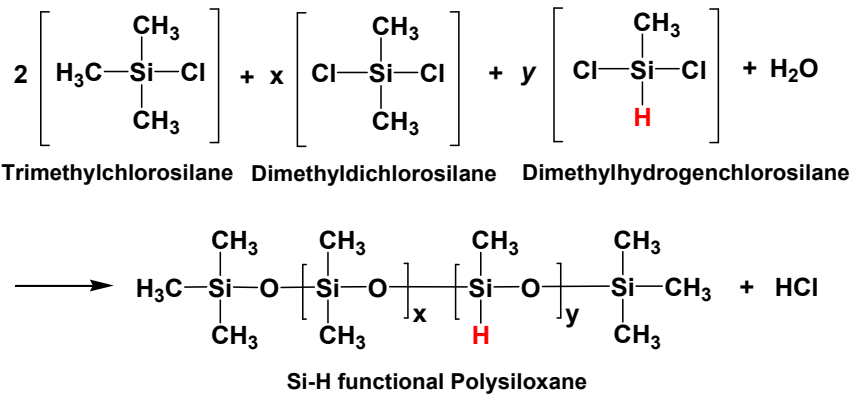
Fig. 2. Reactive Organosilicone Backbones.

를 end-capper로 작용시키면 Si-H functional polysiloxane이 합성된다(Scheme 8). Dimethyl-dichlorosilane의 반응 몰 비율 x 가 0인 경우는 Si-H functional siloxane만으로 구성된 polysiloxane이 합성되므로 $x:y$ 의 몰 비율 조절로 polysiloxane내 Si-H 그룹의 빈도를 조절할 수 있다. 두번째 방법은 cyclotetrasiloxane를 이용하는 방법으로 dimethyl type인 octamethylcyclotetrasiloxane, Si-H functional tetramethylcyclotetrasiloxane, 그리고 end-capper로 hexamethyldisiloxane을 정해진 몰 비율($x:y:1$)로 혼합하여 산 촉매 조건에서 ring opening polymerization의 평형반응을 통해 합성하는 것이다(Scheme 9). 이 반응에서도 octamethylcyclotetrasiloxane와 Si-H functional

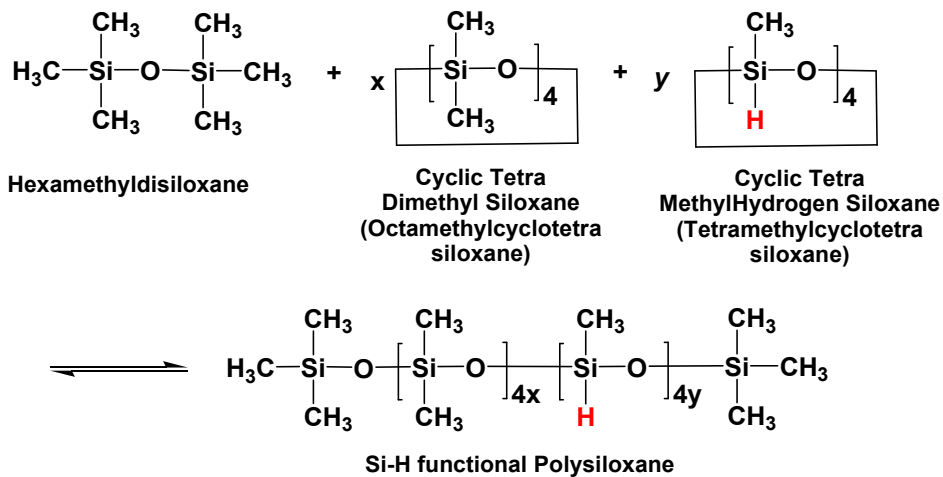
tetramethylcyclotetrasiloxane의 $x:y$ 의 몰 비율을 조절하여 polysiloxane내 Si-H 그룹의 빈도를 조절할 수 있다 [22]. Scheme 8과 9에서 보여주는 Si-H functional polysiloxane 구조와 다르게 실제 반응생성된 polysiloxane은 Si-H 그룹의 위치도 무작위로 분포되고 전체적인 분자량도 당연히 분포를 가지고 있다.

위의 반응에 사용되는 Si-H functional tetramethylcyclotetrasiloxane는 다음 방법으로 얻어진다 : methylhydrogendichlorosilane ($\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$)단독을 가수분해 중합반응시켜 tetramethylcyclotetrasiloxane를 생성시키거나, methylhydrogendichlorosilane과 end-capper인 hexamethyldisiloxane($(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$)을 함께 가수분해 중합반응시키면 polymethylhydro-

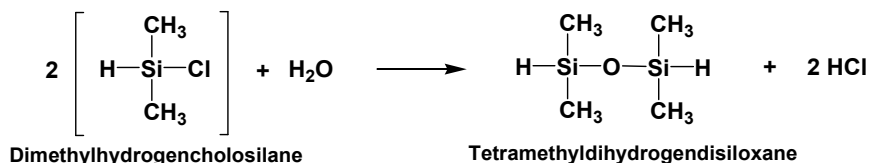
Scheme 8 : Coadsorption of Chlorosilanes



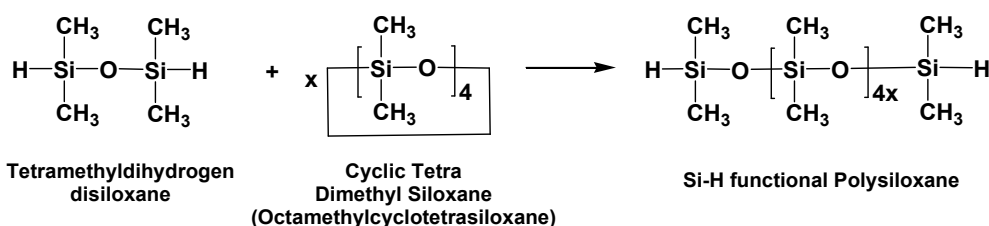
Scheme 9 : Equilibration Reaction with End-capped and Monomer Units



Scheme 10 : Tetramethyldihydrogendisiloxane



Scheme 11 : Reaction with Reactive End-capped and Monomer Units



gensiloxane과 tetramethylcyclotetrasiloxane의 혼합물이 생성되는 데 이를 증류하면 tetramethylcyclotetrasiloxane만 분리할 수 있다 [17, 22].

Comb type Si-H functional siloxane의 실험실적 합성방법은 다음과 같다. Scheme 9을 기준으로 하면서 Si-H functional tetramethylcyclotetrasiloxane 대신에 polymethylhydrogensiloxane을 사용한다. Octamethylcyclotetrasiloxane(분자량 296.62) 44g, polymethylhydrogensiloxane(분자량 1700~3200)12.5g, 그리고 end-capper로 hexamethyldisiloxane (분자량 162.38) 7.6g을 250ml 4구 반응조에 넣고 45°C 까지 가온한 후, 3g의 황산을 투입하고 질소환경 하에서 48시간동안 반응시킨다. 반응완료후 촉매인 황산을 중화하기 위해 sodium hydrogen carbonate를 투입하고 침전물은 필터로 여과한다.

진공여과장치로 100°C에서 적어도 2시간이상 처리하여 반응 잔류물인 휘발성 cyclosiloxane를 제거하게 되면 Si-H functional siloxane [dimethylsiloxane : methylhydrogensiloxane = 12:4 비율]을 얻을 수 있다 [23].

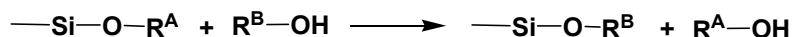
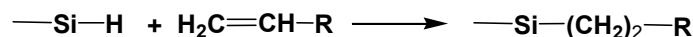
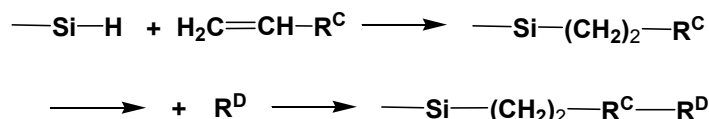
Terminal type Si-H functional siloxane은 다음의 방법으로 합성할 수 있다. 먼저 dimethylhydrogenchlorosilane를 가수분해하여 tetramethyldihydrogendisiloxane을 합성한다 (Scheme 10). 다음 단계에서는 reactive chain stopper인 tetramethyldihydrogendisiloxane과 cyclic tetradimethylsiloxane을 중합반응시키면 폴리실록산 사슬의 양쪽 말단에 Si-H 그룹이 결

합된 terminal type Si-H functional siloxane(α , ω -hydrosilylated polydimethylsiloxane)이 합성된다(Scheme 11) [22,24] Tetramethyldihydrogendisiloxane과 cyclic tetradimethylsiloxane의 중합반응은 linear type의 Si-H functional siloxane만 합성되고 cyclic type의 Si-H functional siloxane은 생성되지 않는다 [22]. 반응성 organosilicone은 계면활성제이외에도 오래전부터 실리콘 고분자 등 다양한 분야에 응용이 되면서 organosilicone 합성에 대해서는 많은 연구가 되었다 [25-29].

2.3. Siloxane Surfactant 합성

실록산 계면활성제는 permethylated siloxane backbone에 하나 또는 그 이상의 친수성 극성 유기그룹을 부가하여 합성한다. 이때 사용하는 가장 일반적인 방법들은 반응성 organosilicone backbone(Fig.2)에 transesterification, hydrosilylation, two-step synthesis 등의 반응으로 친수성 극성 유기 그룹을 부가하는 것이다 [21, 30].

Transesterification는 alkoxy-functional siloxane과 alcohol functional polar group과 반응으로, siloxane에 연결되어 있는 alkoxy 그룹의 R^A를 alcohol에 연결된 polar그룹 R^B로 치환하는 반응이다 (Scheme 12). R^A는 통상 -CH₃ 또는 -CH₂CH₃ 이고 R^B는 예를 들면 polyalkylene oxide이다 [31]. 생성된 Si-O-C 결합은 물과 접촉시 쉽게 가수분해 되기 때문에

Scheme 12 : Transesterification**Scheme 13 : Hydrosilylation****Scheme 14 : Two-step Synthesis**

transesterification 반응에 의해 합성된 실리콘계 계면활성제는 폴리우레탄 폼 제조같은 비수계 (nonaqueous system)에 활용된다.

Hydrosilylation(규소수소화반응)은 촉매 존재 하에 Si-H functional siloxane의 Si-H에 이중 또는 삼중 결합을 가진 불포화 유기화합물 ($\text{CH}_2=\text{CH-R}$)을 부가시켜 Si-C 결합을 형성시키는 반응이다(Scheme 13). 이 때 사용되는 촉매는 주로 백금촉매(H_2PtCl_6 : Speier's catalyst)이고 이외에도 과산화물 촉매, 유기물 염기 촉매, 주족/전이금속화합물 촉매 등이 있다. Si-H와 결합하는 불포화 유기화합물들은 C-C 이중결합의 alkene, arylalkene, diene, triene, polyene 유도체들, C-C 삼중결합의 alkyne, arylalkyne 유도체 들이다 [2,29]. 예를 들면 alpha olefin, allyl alcohol, allyl alcohol ethoxylate, fluorocarbon compound 등이다. 이때 생성된 Si-C 결합은 가수분해에 대하여 안정하다. 이 규소수소화반응은 반응성 organosilicone backbone에 다양한 치환기를 부가하여 다양한 유기규소화합물을 합성하는 데 매우 중요한 반응이다 [32].

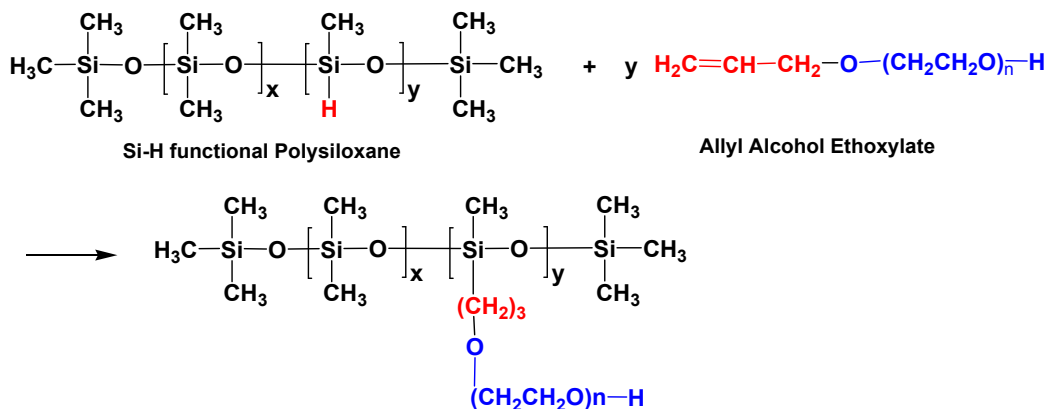
Two-step 합성에서는 먼저 반응성 organosilicone에 규소수소화반응을 이용하여 작은 크기의 반응성 그룹(예 : $\text{CH}_2=\text{CH-R}^{\text{C}}$)을 부가한 후 여기에 원하는 유기화합물(R^{D})인 친수성 그룹을 부가하는 것이다(Scheme 14). 이러한 two-step 합성방법은 음이온성, 양이온성, 양쪽성 등 이온성과 다른 기능성그룹을 가진 실리콘계 계면활성제를 합성할 때 주로 사용되는 방법이다 [28,33]. 2단계 반응에서는 반응진행을 위해 반응물들간의 용해성을 확보해야 하고 또한 반응시

의 조건 및 촉매에 의해 organosilicone backbone이 분해되지 않도록 하여야 한다.

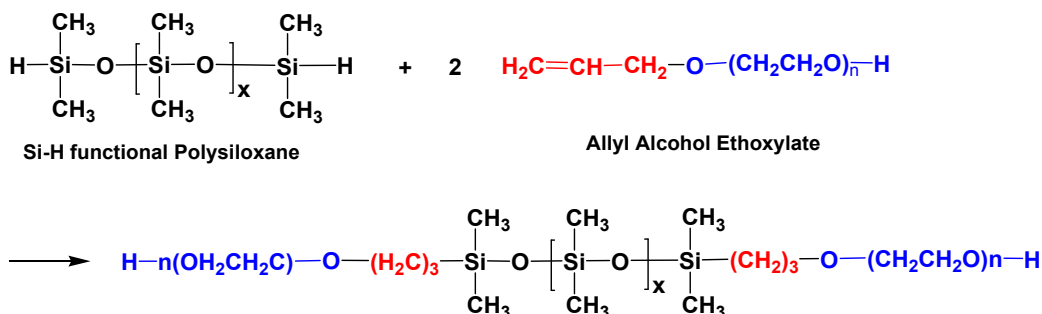
2.4. Polyether Siloxane Surfactant

폴리우레탄 폼을 제조할 때 상용성이 없는 원료들을 균일하게 유화·분산시키고 표면장력을 낮추어 반응에 의해 생성된 이산화탄소가 기포를 형성할 때 균일하고 안정된 기포를 유지하기 위해 사용된 실리콘계 계면활성제가 폴리에테르 실록산 계면활성제이다 [34,35]. 이후 다양한 분야에서 유화제, 분산제, 소포제 등으로 사용되고 있다. 소수성 polysiloxane backbone에 결합시키는 친수성 그룹으로서 allyl alcohol ethoxylate (3-propenol ethoxylate)가 주로 사용된다. Comb type Si-H functional siloxane과 allyl alcohol ethoxylate를 백금촉매조건에서 규소수소화반응을 시키면 comb 형태의 폴리에테르 실록산 계면활성제가 합성된다(Scheme 15) [36]. Terminal type Si-H functional siloxane과 allyl alcohol ethoxylate를 반응시키면 양쪽 말단에는 친수성그룹이 가운데에는 소수성그룹이 있는 ABA block copolymer 형태의 폴리에테르 실록산 계면활성제가 합성된다 (Scheme 16). Si-H의 몰수에 해당하는 양을 계산하고 이보다 5% 이상 과량의 allyl alcohol ethoxylate를 투입하여 반응시킨다. 그 이유는 반응성이 큰 Si-H 그룹을 완전히 제거함으로써 규소수소화반응 종료 후에 원하지 않은 추가반응이 발생하는 것을 방지하기 위함인 데, 반응 종료후 남아있는 allyl alcohol ethoxylate는 계면활성제이기 때문에 추가적인 제거공정이 특별히 필요하지 않다 [34,37].

Scheme 15 : Ethoxylation for Comb Type Si-H Functional Siloxane



Scheme 16 : Ethoxylation for Terminal Type Si-H Functional Siloxane



Comb type ethoxylated siloxane surfactant의 실험실적 합성방법의 대표적인 예는 다음과 같다 [38]. 우선 scheme 9을 기준으로 하여 Si-H functional siloxane(dimethylsiloxane : methylhydrogensiloxane = 22:2 비율)을 합성하고 [23], 다음단계로 Scheme 15을 기준으로 하여 규소수소화반응으로 allyl alcohol ethoxylate (methyl-capped ; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{OCH}_3$: 분자량 440 : $n = \text{약 } 8.4$)를 추가시키는 방법이다. 우선 3구 플라스크 반응기에서 Si-H functional polysiloxane 45g을 톨루엔 29 ml에 용해하고 65°C까지 가온한다. 여기에 1 wt% Speier's catalyst를 0.72ml를 투입하고 allyl alcohol ethoxylate 27g을 20분에 걸쳐서 서서히 방울방울 투입한다. 2시간 후 상온에서 1.4g의 활성탄을 투입하고 2시간동안 교반한다. 여과후 60°C에서 진공으로 용매를 증발제거하면 ethoxylated siloxane surfactant가 얻어진다.

다. 규소수소화반응은 발열반응이기 때문에 반응물인 allyl alcohol ethoxylate를 서서히 투입해야 하고, Si-H functional siloxane이 allyl alcohol ethoxylate의 terminal hydroxyl group 또는 물과 반응하여 수소가스가 발생할 수도 있기 때문에 [33] methyl-capped allyl alcohol ethoxylate을 사용하면 이러한 반응을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 저 기포성이 강화될 수 있다. Monomethylpolyethyleneglycol을 t-butoxide와 allyl bromide와 반응시키면 methyl-capped allyl alcohol ethoxylate를 합성할 수 있다 [39].

Terminal type ethoxylated siloxane surfactant는 일반적으로 scheme 11로 합성된 terminal type Si-H functional siloxane를 이용하여 scheme 16의 규소수소화반응으로 합성한다 [40, 41]. 또 다른 합성방법으로는 terminal type Si-H functional siloxane 대신에 terminal Si-Cl functional polysiloxane을 반응성 organosilicone

backbone으로 사용하는 경우도 있다 (Scheme 17) [42]. 이 경우는 규소수소화반응이 아닌 condensation반응으로 규소수소화반응과 달라지는 반응방법은 아르곤 환경하에서 반응을 진행하고 condensation 반응 촉매로는 isopropyl titanate를 사용하여 polyethylene glycol 또는 polypropylene glycol을 siloxane chain 말단의 염소와 치환반응 시키는 것이다. 염소는 전기음성도가 매우 크고(3.16) 반응성이 높아 polyether의 -OH와 condensation반응이 용이하게 일어나서 최종 반응생성물은 triblock copolymer가 생성된다. 이 triblock copolymer는 ether결합(Si-O-C)에 의해 친수기가 결합되어 있어 가수분해의 가능성이 있으나 저기포성과 소포성능이 우수하다.

폴리에테르 실록산 계면활성제의 친수성 정도를 조절하기 위해서는 친수성 에틸렌옥사이드 단종의 중합도를 조절하거나, 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 비율 및 각각의 중합도를 조절한다. 에틸렌옥사이드는 극성 친수성을 나타내지만 프로필렌옥사이드는 약간 극성 소수성을 나타낸다. 이에 따라 폴리에테르 실록산 계면활성제의 분자량과 HLB가 달라져서 고분자 또는 저분자, 친유성 또는 친수성 계면활성제로 분류될 수 있다. 폴리에테르 실록산 계면활성제는 Dow Corning, Siltech, Shin ethsu 등에서 상업화하여 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 비율 및 각각의 중합도를 다양하게 하고 특히 중합도의 분포를 좁게 하여 기능의 특성을 세분화하고 있다.

2.5 Functional Siloxane Surfactant

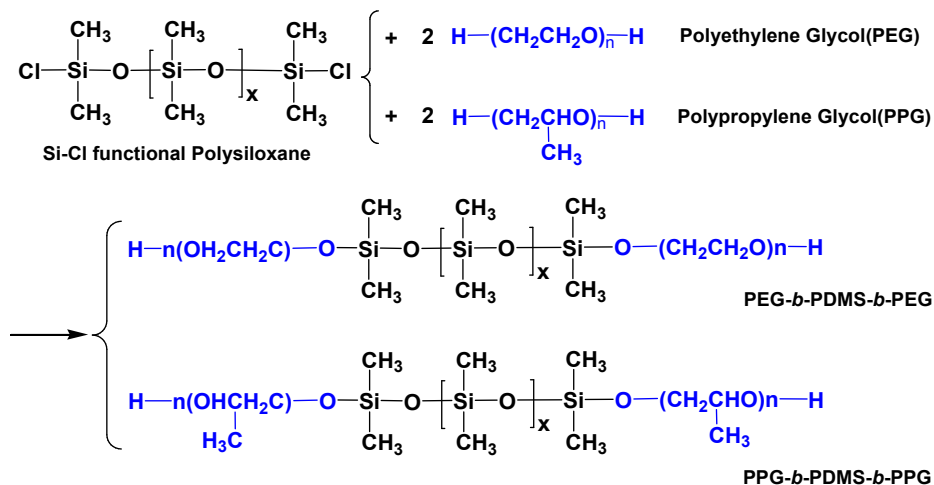
반응성 organosiloxane을 기본 구조로 하고 여기에 functional group을 부가하여 합성된 functional siloxane surfactant에 대하여 논의한다.

2.5.1 Anionic Siloxane Surfactant

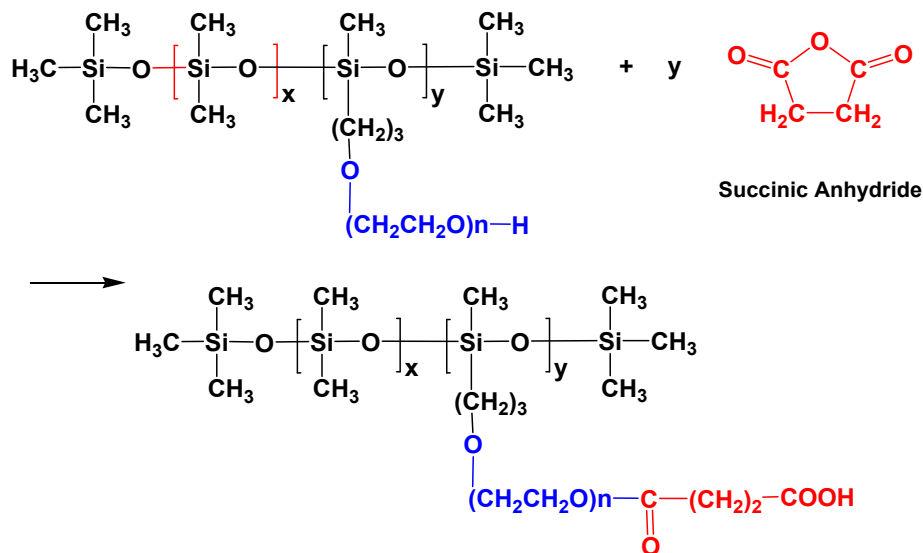
음이온성 실록산 계면활성제는 음이온성 친수성 그룹이 결합된 상태이다. 음이온성 친수성 그룹은 폴리실록산 사슬의 중간에 comb 형태로, 또는 사슬의 말단에 terminal 형태로 결합할 수 있다. Comb 형태의 음이온성 카르복시 실록산 계면활성제를 합성하기 위해서는, 우선 앞에서 서술한 대로 scheme 15에 따라 Si-H functional polysiloxane에 규소수소화반응으로 allyl alcohol ethoxylate를 결합시켜 polyether type siloxane surfactant를 합성한다. 다음 단계에서는 polyether type siloxane surfactant의 hydroxyl group에 succinic anhydride를 축합시키다 (Scheme 18) [43]. 이를 NaOH 또는 KOH로 중화반응을 시키면 음이온성 카르복시 실록산 계면활성제가 합성된다.

또한 comb 형태의 음이온성 술포산 실록산 계면활성제를 합성하기 위해서는, 1 단계로 comb type Si-H functional polysiloxane에 규소수소화반응(백금촉매, 질소환경)으로 allyl glycidyl ether를 결합시키고, 2 단계에서는 epoxide group에 sodiumbisulfate를 반응시켜 음이온성을 부여한다 (Scheme 19) [33, 44].

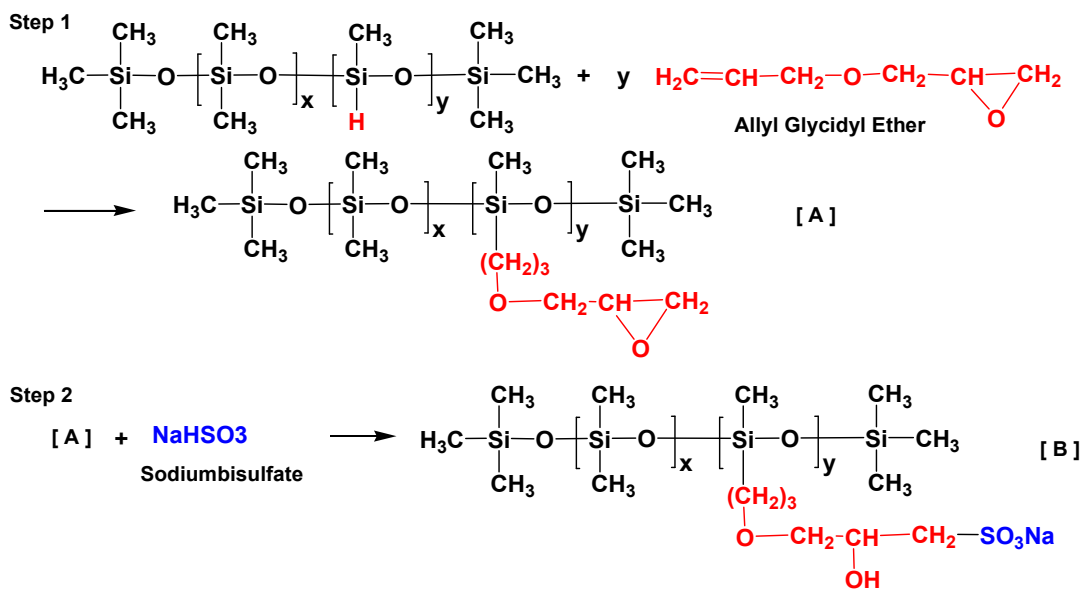
Scheme 17 : Etherification for Terminal Type Si-Cl Functional Siloxane



Scheme 18 : Comb Type Carboxy Siloxane Surfactant



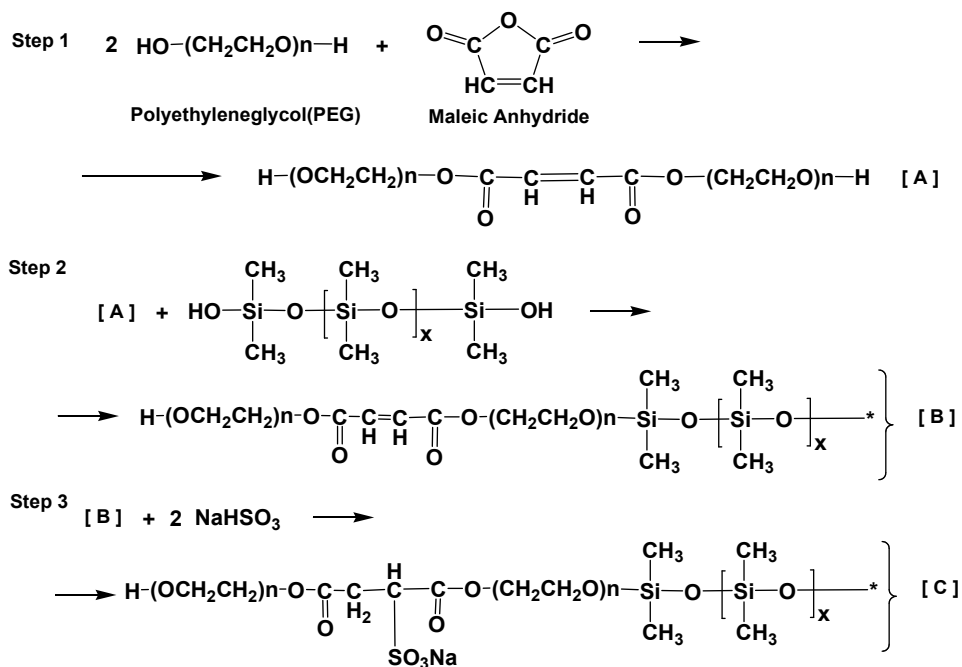
Scheme 19 : Comb Type Sulfonic Siloxane Surfactant



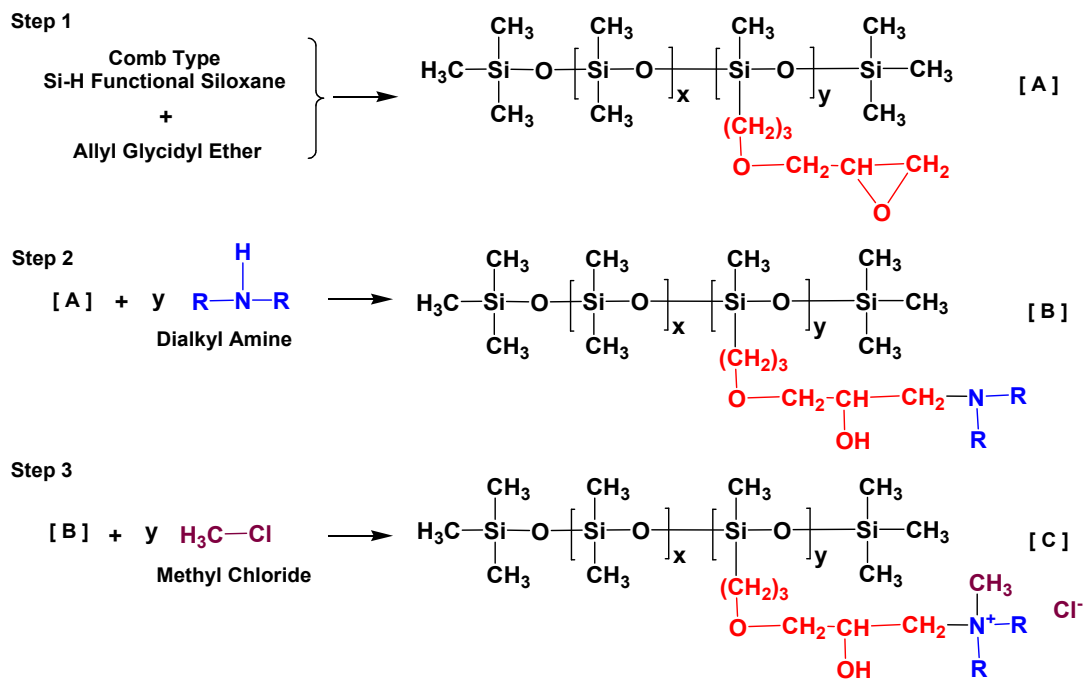
실록산사슬 양쪽에 술폰산 그룹이 결합된 음이온성 실록산 계면활성제를 합성하기 위해서는 1 단계에서는 polyethyleneglycol(PEG)와 maleic anhydride를 촉매(titanium isopropoxide)하에서 반응시켜 PEG diester를 합성한다, 2 단계에서는 hydroxy-terminated polydimethylsiloxane과

PEG diester를 동일한 촉매하에서 반응시키면 폴리실록산 사슬의 양쪽 말단에 PEG diester가 결합된다, 3 단계에서는 sodiumbisulfite를 이용하여 술폰화반응을 시키면 음이온성 술폰산 실록산 계면활성제가 합성된다 (Scheme 20) [44,46].

Scheme 20 : Terminal Type Sulfonic Siloxane Surfactant



Scheme 21 : Comb Type Cationic Siloxane Surfactant



인산(phosphoric acid)를 폴리에테르 실록산 계면활성제에 결합시킨(hydroxyl과 phosphoric acid의 탈수반응) 인산에스테르 실록산 계면활성제가 있다 [47,48]. 이외에도 다양한 음이온성 실록산 계면활성제가 검토되었다 [33,49,50]

2.5.2 Cationic Siloxane Surfactant

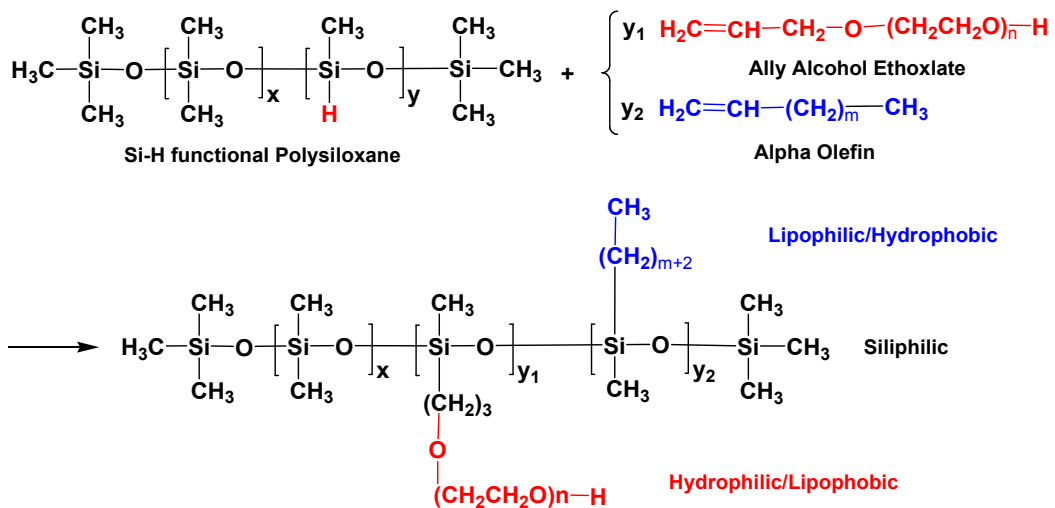
양이온성 실록산 계면활성제는 양이온성 친수성 그룹이 폴리실록산 사슬 중간에 comb 형태로 또는 사슬 말단에 terminal 형태로 결합된 상태이다. Comb 형태의 양이온성 실록산 계면활성제의 합성은 1 단계로 Scheme 19 step 1에 따라 comb type Si-H functional polysiloxane에 규소 수소화반응으로 allyl glycidyl ether를 결합시키고, 2 단계에서는 epoxide group에 dialkyl amine를 축합시키고, 3 단계에서는 염화메틸과 반응시켜 최종 생성물인 quaternary ammonium type cationic siloxane surfactant에 이르게 된다 (Scheme 21) [51]. 그리고 terminal type Si-H functional siloxane을 사용하는 경우에는 당연히 사슬 양쪽 말단에 각각 제4급 암모늄 그룹이 결합된 양이온성 실록산 계면활성제가 합성된다. Dialkyl amine 대신에 monoalkyl amine 또는 alkylamidoamine 등을 사용하여 제4급암모늄에 결합된 양이온성 관능기를 다양하게 할 수 있다 [52]. 이외에도 다양한 양이온성 실록산 계면활성제가 검토되었다 [33, 53].

2.5.3. Alkyl Siloxane Surfactant

탄화수소 계면활성제의 탄화수소는 물과 친화성이 없는 소수성(hydrophobic)과 탄화수소계 오일과 친화성이 있는 친유성을 동시에 나타내지만 (소수성 = 친유성), 유기규소화합물과는 친화성이 없다(siliphobic). 유기실리콘 계면활성제의 소수성 유기규소그룹은 탄화수소계 오일과 친화성이 없는 소유성(lipophobic)을 나타내지만 (소수성 ≠ 친유성), 유기규소화합물과 강한 친화성(siliphilic)을 나타내기도 한다. 특히 실록산의 중합도가 증가함에 따라 친유성에서 소유성으로 바뀌는 경향이 있는데 이것은 실록산의 특성이기 보다는 분자량이 큰 고분자의 특성으로 판단된다 [30]. 따라서 유기실리콘 계면활성제에서 소수성 실록산 기본구조에 친유성 탄화수소 그룹과 친수성 극성 그룹을 동시에 결합하여 친수성, 친유성, 친실리콘성(siliphilic ; silicone-loving)을 부여함으로써, 탄화수소와 유기실리콘을 유성성분으로 하는 유화계에서 유화안정화시키는 유화제로도 사용된다.

알킬 폴리에테르 실록산 계면활성제는 comb 형태의 Si-H functional siloxane에 alpha olefin(terminal alkene)과 allyl alcohol ethoxylate를 co-hydrosilylation 반응에 의해 제조된다. 즉 siloxane에 alkylation과 ethoxylation을 동시에 시키는 것이다 (Scheme 22). 통상 Si-H functional siloxane에 먼저 alpha olefin을 1/2정도 넣고 반응시킨 다음 allyl alcohol

Scheme 22 : Ethoxylation and Alkylation for Comb Type Si-H Functional Siloxane



ethoxylate 전량을 넣고 반응시킨 후에 남은 alpha olefin은 넣고 반응을 시켜 실록산 사슬의 olefin과 ethoxylate가 동등하게 부가되도록 한다 [54,55,56]. 이 계면활성제는 수용성 폴리에테르 그룹, 탄화수소용해성 탄화수소 알킬 그룹, 그리고 유기실리콘용해성 실록산 그룹을 동시에 가지고 있으며, 알킬 그룹으로는 라우릴, 세틸 등이 주로 구성되며, 친수성 그룹은 PEG 단독 또는 PPG와 혼합되어 구성되어 있다. 이들 그룹의 구성 비율에 따라 알킬 폴리에테르 실록산 계면활성제의 물, 탄화수소오일, 실리콘오일에 대한 용해성이 달라진다 [57].

2.5.4 Carbohydrate Siloxane Surfactant

지속가능성(sustainability)에 대한 관심이 높아짐에 따라 재생산이 가능한 물질이면서 용이하게 생분해되고 또한 인체에 독성이 없어 안전하고, 인체에 적합한(거부반응을 일으키지 않는) 물질을 친수성 그룹으로 하는 실리콘 계면활성제의 개발도 활발하게 진행되고 있다 [58]. 카르보하이드레이트 실록산 계면활성제는 재배를 통해 재생산이 가능한 탄수화물(carbohydrate)을 친수성 그룹으로 하여 소수성 실록산 사슬에 부가하여 합성된다. 탄수화물은 일반적으로 탄소, 수소, 산소를 함유하고 있는 물질로써 물처럼 수소와 산소의 비율이 2:1 인 실험식 $C_m(H_2O)_n$ 의 화학구조를 가지고 통상 saccharide(당)라고 한다.

카르보하이드레이트 실록산 계면활성제 (또는 sugar-based siloxane surfactant)를 합성하기 위한 기본적인 방법은 우선 saccharide에 반응성 그룹을 부착한 다음, 이를 comb 형태 또는 terminal 형태 반응성 실록산 사슬에 부가하는 것이다. 이러한 방법으로 합성된 계면활성제는 친수성 그룹으로 glycoside 또는 glucosamide가 각각 결합된 glycoside siloxane surfactant와 glucosamide siloxane surfactant로 구분할 수 있다. 폴리실록산 사슬에 결합된 친수성 glycoside와 glucosamide는 hydroxyl가 여러 개 존재하지만, 친수성을 증가시키기 위해서는 반응성 실록산 사슬내 Si-H 의 비율을 높여 실록산 한 개당 결합된 친수성 saccharide의 숫자를 증가시키거나 [59], monosaccharide가 아닌 oligo-saccharide를 결합시킨다 [60].

Glycoside siloxane surfactant의 기본적인 합성 방법은 다음과 같다(4 steps). 우선 1 단계로(peracetylation) glucose의 모든 hydroxyl를

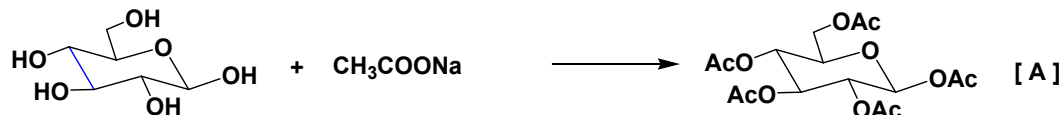
acetyl기로 치환한 다음 2 단계에서는(glycosidation) allyl alcohol을 부가하여 allyl glycoside를 합성한다. 3 단계에서는(hydro-silylation) allyl glycoside와 comb 형태의 Si-H polysiloxane을 규소수소화 반응시켜 실록산 사슬에 친수성 glucose를 결합시키고 마지막 4 단계에서는(deacetylation) glucose의 acetyl기를 제거하면 최종적으로는 폴리실록산 사슬 중간에 comb 형태로 친수성 glucoside가 결합된 구조가 된다(Scheme 23) [60,61]. 물에 대한 용해도를 증가시키기 위해서라면 scheme 15에 따라 합성된 폴리에테르 실록산 계면활성제와 saccharide를 산 촉매하에 glycosidation반응시켜 합성하거나, allyl polyoxyethylene ether와 saccharide를 glycosidation 반응시켜 allyl polyoxyethylene ether glycoside를 합성한 다음 이를 반응성 폴리실록산에 규소수소화반응시켜 합성하기도 한다(Scheme 24) [62,63]. Terminal형태의 Si-H polysiloxane과 allyl glycoside의 규소수소화 반응으로 폴리실록산 사슬 양쪽 말단에 친수성 glucose가 결합된 glycoside siloxane surfactant가 합성된다 [64,65]. 이외에 다양한 구조의 glycoside siloxane surfactant가 연구되었다 [59, 66~69].

Glucosamide siloxane surfactant는 소수성 폴리실록산 사슬과 친수성 glucose사이에 amide가 linker로서 작용하여 합성된 계면활성제이다. Glucosamide siloxane surfactant를 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 [58].

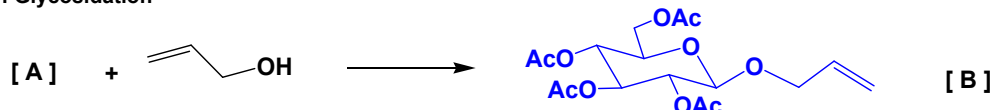
Amino functional siloxane을 이용하는 합성 방법은 다음과 같다(4 step). 우선 1 단계에서는 glucose의 모든 hydroxyl를 acetyl기로 치환한 다음, 산화시켜 peracetylated gluconolactone를 합성한다. 2 단계는 cyclotetrasiloxane과 3-aminopropyldiethoxymethylsilane을 알카리촉매하에서 hexamethyldisiloxane을 chain stopper로서 하여 반응을 진행시켜 aminopropyl functional polysiloxane(APFPS)을 합성한다. 3 단계에서는 APFPS와 peracetylated gluconolactone를 규소수소화반응을 시키고, 마지막으로 4 단계에서 deacetylation시키면 glucosa-

Scheme 23 : Glycoside-Modified Siloxane Surfactant

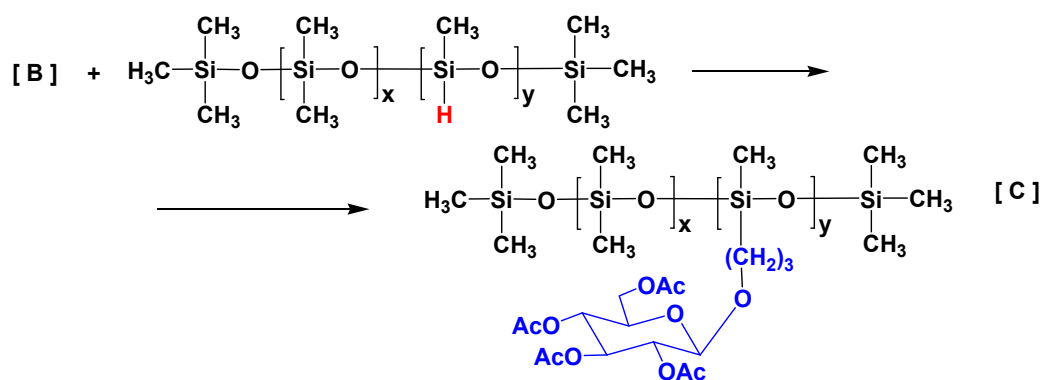
Step 1 : Peracetylation



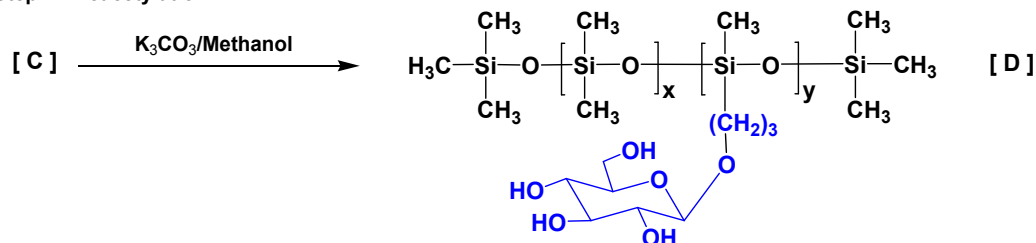
Step 2 : Glycosidation



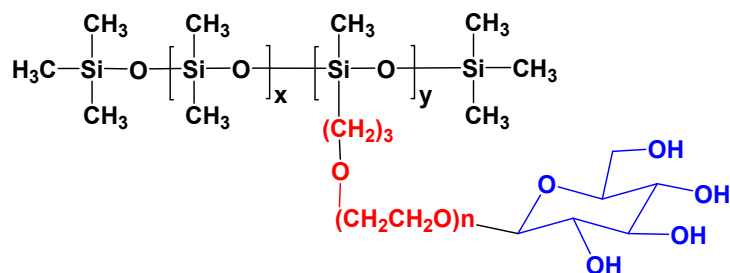
Step 3 : Hydrosilylation



Step 4 : Deacetylation

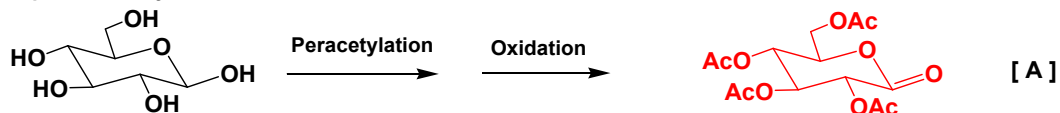


Scheme 24 : Glycoside-Modified Polyether Siloxane Surfactant

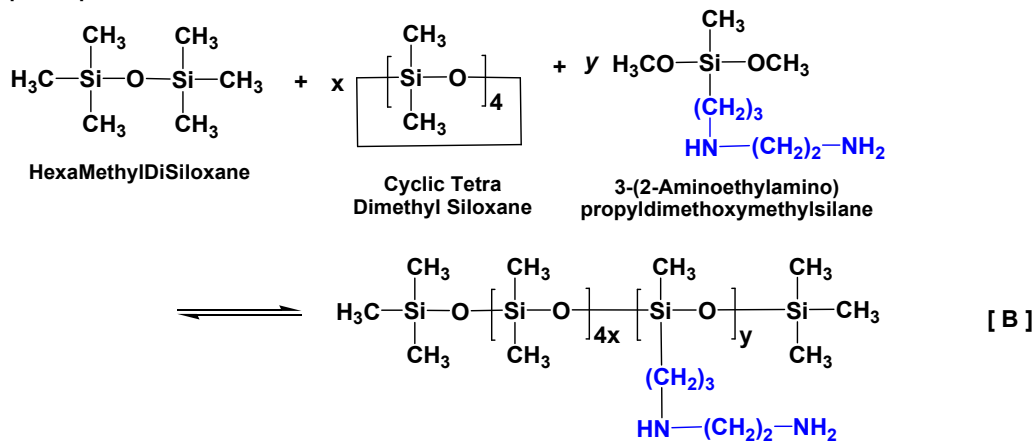


Scheme 25 : Glucamide-Modified Siloxane Surfactant with Aminosiloxane and Gluconolactone

Step 1 : Peracetylation and Oxidation

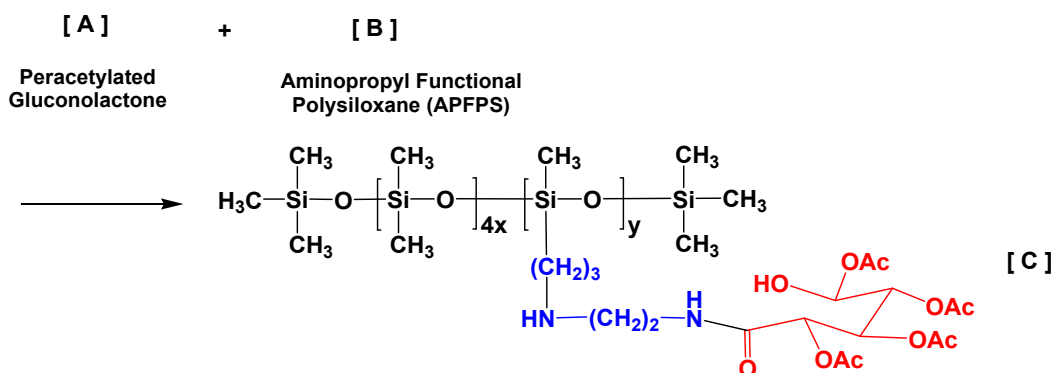


Step 2 : Equilibrium Reaction



Aminopropyl Functional Polysiloxane (APFPS)

Step 3 : Hydrosilylation



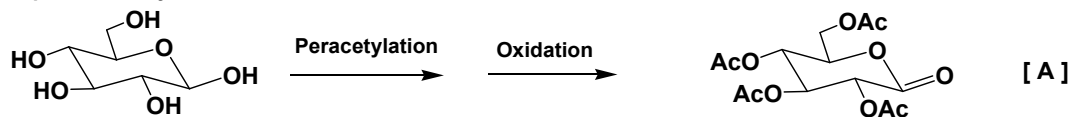
minegrafted siloxane surfactant가 합성된다 (Scheme 25)[70]. 하지만 실용적인 측면에서 gluconolactone을 acetylation시키지 않고 그대로 APFPS와 반응하는 방법으로 합성공정을 단순화하고 있다[59, 71~74].

Si-H functional siloxane과 amino functional gluconolactone을 이용하는 합성 방법은 다음과 같다 (4 step). 우선 1 단계에서는 glucose의 모든 hydroxyl를 acetyl기로 치환한 다음, 산화시켜 peracetylated gluconolactone를 합성한다. 2

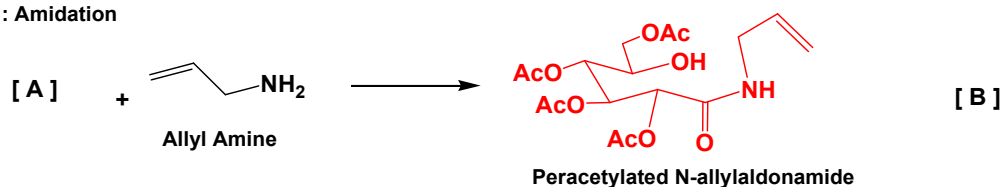
단계는 peracetylated gluconolactone과 ally amine을 반응시켜 peracetylated allylaldonamide를 합성시킨다. 3 단계에서는 Si-H functional polysiloxane과 peracetylated allylaldonamide를 규소수소화반응을 시키고, 마지막으로 4 단계에서 deacetylation시키면 glucosamine-grafted siloxane surfactant가 합성된다 (Scheme 26) [70].

Scheme 26 : Glucamide-Modified Siloxane Surfactant with Siloxane and Amino Gluconolactone

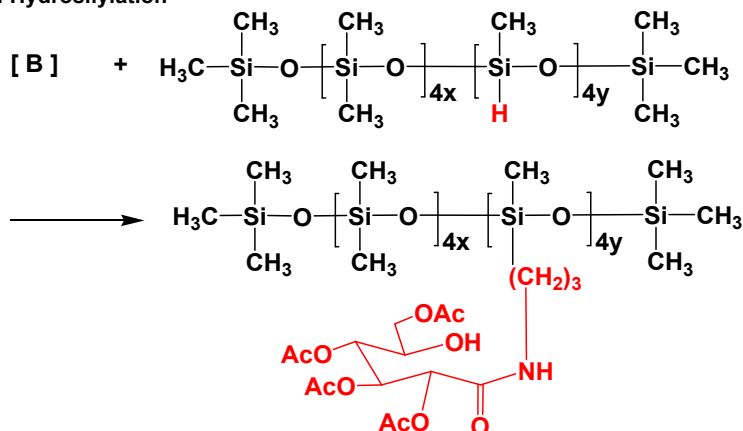
Step 1 : Peracetylation and Oxidation



Step 2 : Amidation



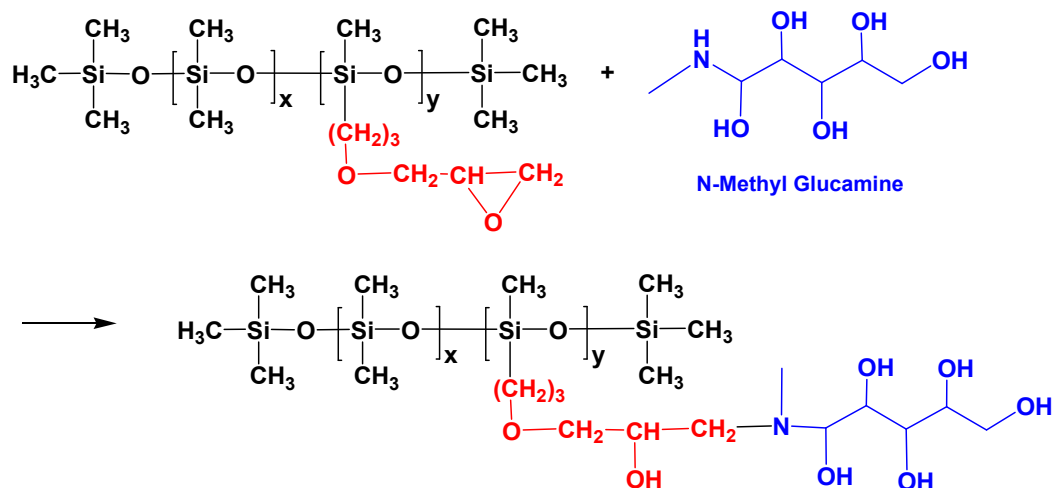
Step 3 : Hydrosilylation



Scheme 27 : Glucamide-Modified Siloxane Surfactant with Epoxy Siloxane and Glucamine

Step 1 : Epoxydation with Allyl Glycidyl Ether

Step 2 : Nucleophilic Addition



마지막으로 epoxy functional siloxane과 amino glucose(glucamine)을 이용하는 합성 방법은 다음과 같다 (4 step). 우선 1 단계에서는 scheme 19 step 1 에 따라 Si-H functional siloxane과 allyl glycidyl ether을 반응시킨 다음 2 단계에서는 epoxide 그룹과 N-methyl glucamine을 반응시키면 glucosamine-grafted siloxane surfactant가 합성된다 (Scheme 29)[75]. 1 단계반응에서 allyl alcohol ethoxylate와 allyl glycidyl ether를 함께 투입하면 폴리실록산 사슬에 comb 형태로 ethoxylate와 glucamine이 동시에 결합되어 물에 대한 용해도가 상승한다

3. 결론

탄화수소계 계면활성제와 달리 실리콘계 계면활성제는 소수성 유기실록산 그룹과 친수성 극성 그룹에 결합되어 있는 화학적구조로 되어 있어 독특한 물리화학적 성질을 가지고 있으며 응용분야가 매우 넓고 이에 따라 다양한 화학구조를 가진 실리콘계 계면활성제들이 개발되고 있다.

실리콘계 계면활성제의 소수성 그룹을 구성하고 있는 디메틸폴리실록산은 표면에너지가 낮은 메틸기와 회전유연성이 큰 실록산결합때문에 낮은 표면장력 등 매우 독특한 물리화학적 성질을 나타낸다. 이러한 폴리실록산을 친수기와 결합하기 위해서는 반응성이 큰 Si-H functional polysiloxane을 주로 사용하며 Si-H의 위치에 따라 com type (hydride-grafted polydimethylsiloxane)와 terminal type (hydride-terminated polydimethylsiloxane) 등 2가지가 있어 결합하는 친수성 그룹의 위치를 다양하게 선택할 수 있다.

반응성 폴리실록산에 친수성 그룹을 결합시키기 위해서는 transesterification, hydrosilylation(규소수소화반응), 2 단계 반응방법 등 3 가지 방법이 있으며 이들 가운데 백금촉매조건하에서 silicon hydride와 olefin(탄소이중결합)의 반응인 규소수소화반응이 가장 대표적인 방법이다. 결합되는 친수성 그룹으로 폴리에틸렌옥사이드를 규소수소화반응시킨 경우는 폴리에테르 실록산 계면활성제가, 규소수소화반응을 포함한 2 단계 반응시킨 경우에는 다양한 음이온성, 양이온성 실록산 계면활성제가 합성된다. 지속가능성이 중요한 환경변화에 따라 재생산과 생분해가 가능하고 인체에 안전한 saccharide를 친수성 그룹으로 사용한

카르보하이드레이트 실록산 계면활성제의 합성은 glucamine 또는 glucose를 규소수소화반응을 포함한 2~4 단계 반응으로 합성된다.

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

References

1. G. M. Choi, Silicone as the Advanced materials of 21st Century, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 6(1), 4~11 (2003).
2. B. R. Yoo and I. N. Jung, Synthetic Methods for New Starting Materials for Silicone, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 13(2), 109-118 (2002).
3. Dow Corning, Products Applications, Available From <http://www.dowcorning.com/applications/search/products/?WT.svl=1> (accessed July 24, 2015).
4. Siltech, Industrial Applications, Available From <http://www.siltech.com/> (accessed July 24, 2015).
5. Shin-Etsu, Products and Function, Available From <http://www.shinetsusilicone-global.com/products/type/index.shtml> (accessed July 24, 2015).
6. M. J. Rang, Trend on Development and Application of High Performance Surfactants for Detergents, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 20(2), 126-133 (2009).
7. A. J. O'Lenick Jr., Silicone Emulsions and Surfactants, *J. Surfact. Deterg.*, **3(3)**, 387~393(2000).
8. JOCS, Silicone Surfactant, in *Interfaces and Surfactants : Fundamentals and Applications*, p.60~68 (2009).
9. D. R. Lide and W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th ed.*, p.1-13, p.9-46, p.9-65~9-69, p.9-77, p.9-49, CRC Press (2010).
10. J. E. McMurry and R. C. Fay, *Chemistry*.

- 6th ed., Prentice Hall (2012).
11. D. W. Kang and Y. M. Kim, Polyorganosiloxane Modified Polymer, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 2(4), 3~9 (1999).
 12. R. Hill, Silicone Surfactants, in Silicone Surfactants, p.3, CRC Press (1999).
 13. A. J. O'Lenick Jr., Silicones for Personal Care, 2nd ed, p.12, Allured Publishing Corporation (2008).
 14. M. J. Owen, Properties and Applications of Silicones, in Advances in Silicones and Modified materials, S. J. Clarson et al. (Ed.), p.13~18 (2010).
 15. P. Somasundaran, S. c. Mehta and P. Purohit, Silicone Emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 128~130, 103~109 (2006).
 16. A. C. M. Kuo, Poly(dimethylsiloxane), in Polymer Data Handbook, J. E. Mark(Ed.), p.411~435, Oxford University (1999).
 17. 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).
 18. R. B. Allen, P. Kochs and G. Chandra, Industrial Organic Materials, Their Environmental Entry and Predicted Fate, in The Handbook of Environmental Chemistry , Organosilicon Materials, G. Chandra (Ed.), p.1~25, Springer (1997).
 19. B. Gruning and G. Koerner, Silicone Surfactants, *Tenside Surfactants Detergents*, 26(5), p.312~317 (1989).
 20. A. J. O'Lenick Jr., Silicones - Basic Chemistry and Selected Applications, *J. Surfact. Deterg.*, 3(2), 229~236(2000).
 21. R. Hill, Silicone Surfactants, in Silicone Surfactants, p.1~47, CRC Press (1999).
 22. G. E. Legrow and L. J. Petroff, Silicone Polyether Copolymers : Synthetic Methods and Chemical Compositions, in Silicone Surfactants, R . Hill(Ed.), p.49~64, CRC Press (1999).
 23. D. W. Chung, J. P. Kim , D. H. Kim and J. Y. Lim, Synthesis of Multifunctional Epoxy Monomers and their Potential Application in the Production of Holographic Photopolymers, *J. Ind. Eng. Chem.*, 12(5), 783~789 (2006).
 24. A. J. O'Lenick Jr., Silicones for Personal Care, 2nd ed, p.75~92, Allured Publishing Corporation (2008).
 25. S. J. Clarson and J. A. Semlyen, Silicone Polymers, Prentice-Hall (1993).
 26. M. A. Book, Silicone in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry, Wiley (2000).
 27. R. G. Jones, W. Ando and J. Chojnowski, Silicon Containing Polymers, Kluwer (2000).
 28. B. R. Yoo and I. N. Jung, Recent Progress in the Direct Synthesis of New Starting Materials for Silicone, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 2(4), 1~23 (1999).
 29. W. U. Lee, J. H. Lee, G. H. Lee and B. R. Yoo, A Study on the Synthesis of Silicone Surfactants by Hydrosilylation , *Applied Chemistry*, 5(1), 183~186 (2001).
 30. R. M. Hill, Silicone Surfactants, in Chemistry and Technology of Surfactants, R. Farn(ed.), p.186~203, Blackwell (2006).
 31. S. A. Snow, W. N. Fenton and M. J. Owen, *Langmuir*, 6, 385 (1990).
 32. B. Marcineic, Hydrosilylation : A Comprehensive Review on Recent Advances, Springer (2008).
 33. L. J. Petroff and S. A. Snow, Silicone Surfactants, in Silicone Surface Science, M. J. Owen and P. R. Dvornic (ed.), p.243~280 (2012).
 34. S. A. Snow, The Science of Silicone Surfactant Application in the Formation of Polyurethane Foam, in Silicone Surfactants, R . Hill(ed.), p.137~158, CRC Press (1999).
 35. X. D. Zhang, C. W. Macosko, H. T. Davis, A. D. Nikolov and D. W. Wasan, Role of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Foam, *J. Colloid Interface Sci.*, 215, 270~279 (1999).

36. H. G. Son and N. H. Jung, Synthesis of Silicone Surfactant for Antifoamer, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **25**(2), 115~122 (2008).
37. A. J. O'Lenick Jr., *Silicones for Personal Care*, 2nd ed, p.93~122, Allured Publishing Corporation (2008).
38. D. W. Chung and T. G. Kim, Study on the Effect of Platinum Catalyst for the Synthesis of Polymethylsiloxane Grafted with Polyoxyethylene, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(4), 571~577 (2007).
39. M. Srividhya, K. Chandrasekar, G. Baskar and B. S. R. Reddy, Physio-chemical Properties of Siloxane Surfactants in Water and Their Surface Energy Characteristics, *Polymer*, **48**, 1261~1268 (2007).
40. W. H. Li, X. Y. Zhang and J. B. Dai, Synthesis and Characterization of a Novel Hydroxypolyether Blocked Polydimethylsiloxane PEO-b-PDMS-b-PEO, *Chin. Chem. Lett.*, **19**(10), 1209~1211 (2008).
41. V. Hamciuc, L. Pricop, D.S. Pricop and M. Marcu, Polydimethylsiloxane-Polyalkyleneoxide Block Copolymers, *J. Macromol. Sci. A*, 79-89 (2007).
42. B. Kekevi, H. Berber and H. Yildirim, Synthesis and Characterization of Silicone-Based Surfactants as Antifoaming, *J. Surfact. Deterg.*, **15**(1), 73~81 (2012).
43. A. J. O'Lenick Jr., *Silicones for Personal Care*, 2nd ed, p.209~226, Allured Publishing Corporation (2008).
44. A. R. L. Colas and F. A. D. Renald, Organosilicon Sulphosuccinates, U.S. Patent No. 4,777,277 (1988).
45. H. J. Liu, L. H. Lin and K. M. Chen, Preparation and Properties of Water-Soluble Polyester Surfactant II Preparation and Surface Activity of Silicone-Modified Polyester Surfactants, *J. of Applied Polymer Science*, **86**, 3005~3012 (2002).
46. H. J. Liu, L. H. Lin and K. M. Chen, Preparation and Properties of Water-Soluble Polyester Surfactant II Preparation and Wetting Properties of Polyethylene Glycol-Polydimethylsiloxane Polyester Surfactants, *J. of Applied Polymer Science*, **88**, 1236~1241 (2003).
47. A. J. O'Lenick Jr., Terminal Phosphated Silicone Polymers, U.S. Patent No. 5,149,765 (1992).
48. A. J. O'Lenick Jr., Silicone Alkyl Phosphate Esters, U.S. Patent No. 6,175,028 (2001)
49. Siltech, Product Silicone Phosphates, Available From <http://www.siltech.com/index.php/products-mainmenu-33/silicone-phosphates-silphos24> (accessed July 24, 2015).
49. K. D. Klein, D. Schaefer and P. Lersch, Anionic Silicone Surfactant, *Tenside Surfactants Deterg.*, **31**(2), 115~119 (1994).
50. W. Huang, Silicone Surfactant with special Structure, *Youjigui*, **19**(3), 48-51 (2005).
51. P. I. Kuo, S. S. Hou, C. K. Teng, W. J. Liang, Function and Performance of Silicone Copolymer VI, *Colloid Polymer Sci.*, **279**, 286-291 (2001).
52. Siltech, Products : Silicone Quaternary Compounds, Available From <http://www.siltech.com/index.php/silicone-quaternary-compounds-silquat#ASilquatAD> (accessed July 31, 2015).
53. Cheng, X. Wang, Q. Wu and G. Gam, Synthesis of Polyether-Modified Silicone Quaternary Ammonium Salt and Its Properties, *Youjigui Cailiao*, **16**(2), 10~13 (2002).
54. W. J. Raleigh, R.J. Thimineur, Silicone Polyether Alkyl Copolymer Synthesis, U.S. Patent 5, 401, 870 (1995).
55. D. S. Peterson and C. P. Palmer, Alkyl Modified Anionic Siloxanes as Pseudostationary Phases for Electrokinetic Chromatography I Synthesis and Chracterization, *J. of Chromatography A*, **924**, 103~110 (2001).
56. D. S. Peterson and C. P. Palmer, Novel Alkyl-modified Anionic Siloxanes as Pseudostationary Phases for Electrokinetic Chromatography III Performance in

- Organic-Modified Buffers, *J. of Chromatography A*, **959**, 255~261 (2002).
57. Siltech, Products : Silicone Alkyl Polyethers Available From <http://www.siltech.com/index.php/products-mainmenu-33/silicone-alkyl-polyethers-silube22>(accessed July 31, 2015).
 58. F. Han, Y. Y. Deng, Y. W. Zhou and B. C. Xu, Carbohydrate-Modified Silicone Surfactant, *J. Surfac. Deterg.*, **15**, 123~129 (2012).
 59. Q. Ma and S. Feng, Synthesis of a New Kind of Carbohydrate-Modified Polysiloxanes and Its Morphological of Molecular Aggregates in Water, *Carbohydrate Polymers*, **65**, 321~326 (2006).
 60. G. Jonas, R. Stadler, Carbohydrate-Modified Polysiloxanes II Synthesis via Hydrosilylation of Mono-, Di-, and Oligosaccharide Allylglycoside, *Acta Polym.*, **45(1)**, 14~20 (1994).
 61. K. Loos, G. Jonas and R. Stadler, Carbohydrate Modified Polysiloxanes, 3 - Solution Properties of Carbohydrate-Polysiloxane Conjugates in Toluene, *Macromol. Chem. and Phys.*, **202(16)**, 3210~3218 (2001).
 62. A. J. O'Lenick Jr., Silicone Based Glycoside, U.S. Patent No. 5,428,142 (1995)
 63. A. J. O'Lenick Jr., Silicone Polymers, U.S. Patent No. 5,550,219 (1996)
 64. D. Hankensmaier, B. C. Abele, A. Candussio and J. Thiem, Synthesis and Characterization of Terminal Carbohydrate Modified Poly(dimethylsiloxane), *Macromol. Chem. and Phys.*, **205**, 1851~1857 (2004).
 65. D. Hankensmaier, B. C. Abele, A. Candussio and J. Thiem, Synthesis Carbohydrate-Segmented Polydimethylsiloxanes by Hydrosilylation, *J. Polymer Sci.*, **43**, 3814~3822 (2005).
 66. S. Halila, M. Magnguan, S. Fort, S. Cottaz, T. Hamaide, E. Fleury and H. Driguez, Synthesis of Well-Defined Glyco-Polyorganosiloxane by Click Chemistry and Their Surfactant Properties, *Macromol. Chem. and Phys.*, **209**, 1282~1290 (2008).
 67. J. Sepika and F. Wimmer, Preparation of Glycoside Containing Organosilicon Compounds, European Patent No. 5,831,080 (1998).
 68. I. Afriat and D. Gannebien, Use of a Polydimethylsiloxane containing glucoside groups as a moisturizing Agent for in a Cosmetic or Dermatological Compositions, U.S. Patent No. 56,066,326 (2000).
 69. B. Sahoo, K. F. Brandstadt, T. H. Lane and R. A. Gross, Sweet Silicones ; Bimetallic Reactions to Form Organosilicon Carbohydrate Macromonomers, *Org. Lett.* **7**, 3857~3860 (2005).
 70. V. von Braunmuehl and R. Stadler, Synthesis of Aldonamide Siloxane by Hydrosilylation, *Polymer*, **39**, 1617~1629 (1998).
 71. R. Wagner, L. Richer, G. Schmaucks, B. Weiland, J. Weissmueller, and J. Reiners, Silicone-Modified Carbohydrate Surfactant I ; Synthesis of Siloxanyl Moieties Containing Straight-Chained Glycosides and Amines, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 421~435 (1996).
 72. R. Wagner, L. Richer, G. Schmaucks, B. Weiland, J. Weissmueller, and J. Reiners, Silicone-Modified Carbohydrate Surfactant II ; Synthesis of Siloxanyl Moieties Containing Branched Structures, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 437~450 (1996).
 73. Z. Du, L. Wang, G. Y. Wang and S. J. Wang, Synthesis, Surface and Aggregation Properties of Glucoside-grafted Amphiphilic Glycopolysiloxanes, *Colloids and Surfaces A*, **381**, 55~60 (2011).
 74. X. J. Zeng, Z. P. Lu and Y. Liu, Synthesis and Solution Properties of Novel Sugar-Based Polysiloxane Surfactants, *J. Surfac. Deterg.*, **16**, 131~137 (2013).
 75. T. Dietz, B. Gruening, P. Lersch and C. Weitemeyer, Organopolysiloxanes Comprising Polyhydroxyorganyl Radicals and Polyoxylalkylene Radicals, U.S. Patent No. 5,891,977 (1999).