

## 양쪽성 계면활성제의 유도체합성 및 계면성에 관한 연구(제5보) - 이미다졸린으로부터 유도된 유도체의 기초적 물성 -

노 윤 찬\*·김 태 영·정 진 기·남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과  
\*연세대학교 산업기술연구소 화학공학부  
(1994년 12월 3일 접수, 1996년 1월 25일 채택)

### Syntheses and Surface Active Properties of Amphoteric Surfactant Derivatives(5) - Basic Properties of Derivatives from Imidazoline -

Y. C. Ro\*, T. Y. Kim, J. K. Jeong, and K. D. Nam

Dept. of Ind. Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea  
\*Yonsei Univ., Eng. Res. Instit., Dept. of Chem. Eng., Seoul 120-749, Korea

(Received December 3, 1994, Accepted January 25, 1996)

**요 약 :** 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline로부터 유도된 9종의 양쪽성 계면활성제에 대한 표면장력과 등전점을 일정농도의 수용액에서 비교 검토하였고, 표면장력법에 의하여 *cmc*를 추정하였다. 카르복시화 아미드류의 표면장력은  $4.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$  농도범위에서 26~40dyne/cm, 술폰화 또는 황산화 이미다졸린류는  $1.5 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$  농도범위에서 30~35dyne/cm, 술폰화 아미드류는  $5.8 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$  농도범위에서 25~33dyne/cm이었다. 또한 등전점의 pH 범위는 카르복시화 아미드류는 pH 7.2~7.9, 술폰화 또는 황산화 이미다졸린류와 술폰화 아미드류는 pH 4.5~5.5이었다.

**Abstract:** Nine kinds of amphoteric surfactants were derived from 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline. Their surface activities including surface tension and isoelectric points were measured in aqueous solution and critical micelle concentration(*cmc*) was also evaluated by the measurement of surface tension. From the measurement of surface tension, carboxylated amides revealed to be 26~40dyne/cm at  $4.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ , sulfonated or sulfated imidazolines, 30~35 dyne/cm at  $1.5 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$  and sulfonated amides, 25~33 dyne/cm at  $5.8 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$  concentration range. It was found that isoelectric points of carboxylated amides were pH 7.2~7.9 and those of sulfonated or sulfated imidazolines and sulfonated amides were pH 4.5~5.5.

#### 1. 서 론

이미다졸린형 양쪽성 계면활성제들의 공업적 응용은 Mannheimer의 연구[1]로부터 시작되어 amphoteric이라는 말을 처음으로 사용하였다. 이 화합물은

넓은 pH 범위에서 안정성[2]이 있는 화합물로 특히 피부나 눈에 독성이 없고 온화하다는 것이 알려지기 시작하면서 그에 대한 공업적 응용성이 지속적으로 연구 개발되어 왔다[3]. 특히 화장품 공업분야에서 급성장하였을 뿐만 아니라 계면활성제로서 전 산업

분야에 폭넓게 이용될 수 있는 장점들이 정리되기도 하였다[4]. 그리고 이미다졸린형 유도체인 제4급 암모늄염들이 다른 계면활성제와의 혼화성[5]이 우수하기 때문에 화장품 공업 및 온화한 세제로서 개발이 증대되고 있다[6].

양쪽성 계면활성제는 한 분자 내에 적어도 하나의 양이온과 음이온 기를 갖는 것으로 이론적으로 보면 산에서는 양이온으로 염기에서는 음이온으로 존재함으로써 이온 균형에 크게 이바지한다. 양쪽성 계면활성제 수용액은 pH 변화에 따라 그 이온성이 변하기 때문에 어떠한 pH 영역에서 어느 이온성을 가질 것인가 하는 문제와 양쪽성 계면활성제의 물리적 물성을 비교함에 있어서 등전점의 pH 영역을 밝히는 일은 매우 중요하다.

본 연구에서는 제3보[7]의 알킬이미다졸린으로부터 유도된 카르복시화 아마이드 3종과 제4보[8]에서 합성 발표된 술포화 또는 황산화된 이미다졸린류 3종 및 이들의 개환된 아마이드류 3종 등 9종의 새로운 조성을 갖는 양쪽성 화합물의 표면장력 저하능을 비교 검토하고 등전점의 pH 범위 등 계면성에 관한 기초 자료를 제시하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시료

본 실험에서 사용한 시료는 새로이 합성한 화합물 [7, 8] 9종으로 관 크로마토그래피를 이용하여 순수하게 분리, 정제하여 사용하였고 이때 시료로 사용한 화합물들은 다음과 같다.

sodium N-[N'-(2-carboxyethyl)-N'-(2-hydroxyethyl)aminoethyl]dodecanoylamide [ I ]

sodium N-[N'-(2-carboxyethyl)aminoethyl]-N'-(2-hydroxyethyl)dodecanoylamide [ II ]

sodium N-[N'-(2-carboxyethoxyethyl)-N'-(2-carboxyethyl)aminoethyl]dodecanoylamide [ III ]

1-(2-hydroxyethyl)-1-(3-sulfonatedpropyl)-2-undecyl-2-imidazolium [ IV ]

1-(2-sulfatedethyl)-1-methyl-2-undecyl-2-imidazolium [ V ]

1-dioxylethylene methyl sulfonated-1-methyl-2-undecyl-2-imidazolium [ VI ]

N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(3-sulfonatedpropyl)ammonio]ethyl dodecanoylamide [ VII ]

monosodium N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-disulfonatedpropylammonio]ethyl dodecanoyl]amide [ VIII ]

N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(2-hydroxypropyl)-N'-(3-sulfonatedpropyl)ammonio]ethyl dodecanoyl]amide [ IX ]

### 2.2. 표면장력 측정

모든 시료를  $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/l}$  의 농도 범위의 수용액에 대하여 고리화법으로  $25^\circ\text{C}$ 에서 각각 측정하였다. 이때 사용한 Krüss Surface Tensiometer(K-12)는 오차범위 및 보정인자에 대하여 자동제어가 가능하여 별도의 보정은 하지 않았다. Platinum-iridium 합금고리는 시험에 앞서 아세톤, 증류수의 순으로 씻고 알콜버너로 태우고 다시 증류수로 씻은 후 건조시켜 사용하였다.

### 2.3. 등전점 측정

Michaelis의 방법[9]을 이용하여 측정하였다. 즉, pH를 알고 있는 완충용액 5ml씩을 두 개의 50ml 용량 비이커에 취하고 하나의 비이커에는 측정시료 용액 5ml를 넣어 용해시키고 또 다른 비이커에는 시료의 에탄올-물(1:1, V/V) 용액 5ml를 넣어 이것들을 실온에서 30분간 방치한 다음 각각 화합물의 시료에 대한 pH를 측정하였다.

이때 완충용액으로는 pH 1.1~4.6, 3.6~5.6 및 8.6~13.0 등의 용액을 사용하였으며 pH 1.1~4.6은 0.1M 글리신, 0.1M 염화나트륨 및 0.1N 염산으로 조제한 Sorensen 완충용액, pH 3.6~5.6은 0.2N 아세트산, 0.2N 아세트산 나트륨으로 조제한 Walpol의 완충용액 그리고 pH 8.6~13.0은 0.1M 글리신, 0.1N 수산화 나트륨으로 조제한 Sorensen의 완충용액이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 표면 장력 저하능

일반적으로 계면활성제는 저농도의 수용액에서 표면장력을 비교적 크게 저하시키는 성질을 지니고 있다. 수용액에서 물분자는 분자간의 상호 인력으로 인하여 열역학적으로는 안정하지만 서로 재결합하려는 에너지 준위가 낮은 응집 상태를 이루고 있다. 따라서 에너지 준위가 비교적 높고 열역학적으로 불안정한 상태에서는 표면적을 축소시키려 한다. 이와 같은 현상이 각 표면에서 분자간에 작용하는 응집력의 크

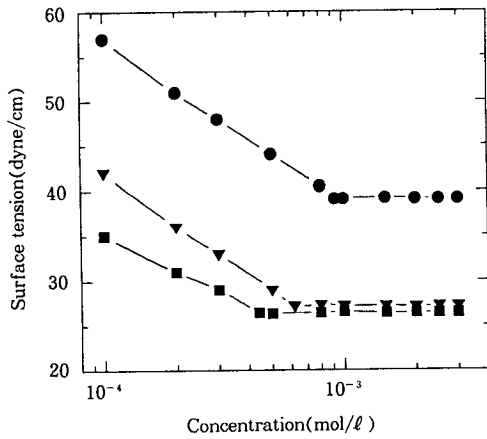


Fig. 1. Surface tension of carboxylated amide derivatives at 25°C. ● : comp'd.[ III ], ▲ : comp'd.[ I ], ■ : comp'd.[ II ].

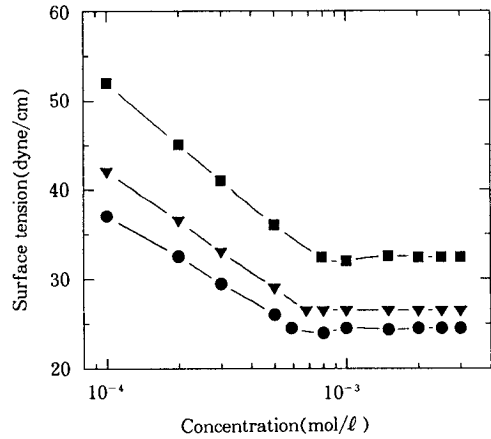


Fig. 3. Surface tension of sulfonated amide derivatives at 25°C. ■ : comp'd.[ VIII ], ▲ : comp'd.[ VII ], ● : comp'd.[ IX ].

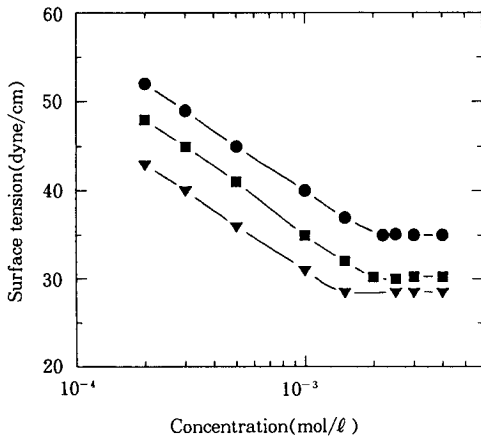


Fig. 2. Surface tension of sulfonated or sulfated imidazoline derivatives at 25°C. ● : comp'd.[ VI ], ▲ : comp'd.[ V ], ■ : comp'd.[ IV ].

기라고 할 수 있다. 따라서 응집력이 큰 물질은 표면장력도 크게 나타난다.

그리고 고체의 응집력은 액체의 응집력보다 크기 때문에 고체의 표면장력, 즉 표면 에너지도 크다. 물은 분자간의 수소결합으로 응집력이 크기 때문에 다른 액체와 비교하여 상대적으로 표면장력도 크다. 그러나 여기에 계면활성제를 가하면 물 표면, 즉 기/액간 계면 흡착하여 분자간의 친화력에 따라 친수성기는 물 방향으로, 그리고 소수성기는 대기 방향으로

배향하게 되므로 물 표면은 마치 계면활성제와 같은 유기물 액체 표면처럼 되어 순수한 물 표면보다 표면장력이 감소하는 경향이 있다. 새로이 합성하여 얻은 9종의 양쪽성 계면활성에 대한 희박한 수용액에서의 표면장력은 Fig. 1~3에서 보는 바와 같이 표면장력 저하능을 나타내고 있다.

화합물에 따라 차이는 있으나 대체로  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  mol/l 의 농도 범위 내에서 카르복시화 아미드류(I, II, III)는 26~40dyne/cm, 술폰화 또는 황산화된 이미다졸린류(IV, V, VI)는 30~35dyne/cm 그리고 술폰화 아미드류(VII, VIII, IX)에서는 25~33dyne/cm으로 표면장력 저하능을 나타내었다. 이것은 친수성기인 술폰기, 히드록시기와 소수성기인 알킬기가 4급화된 구조가 소수성기의 배향을 쉽게 이루기 때문에 표면장력의 저하능도 크게 나타난 것으로 생각된다.

### 3.2. cmc와 흡착량

양쪽성 계면활성제의 미셀 형성에 관한 연구는 다른 계면활성제에 비하여 많지 않으며 정확한 cmc값도 추정되지 아니하였다. 고리화법으로 구한 표면장력(Fig. 1~3)에서의 변곡점으로부터 구한 cmc값을 Table 1에 나타내었다. cmc는  $4.4 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-3}$  mol/l 의 농도범위에 있으며 비이온성 계면활성제의 일반적인 cmc 농도인  $10^{-4}$  mol/l 와 이온성 계면활성제의  $10^{-2}$  mol/l 의 중간값에 해당된다. 수용액에서

**Table 1.** Surface Properties of Amphoteric Surfactants Derived from Imidazoline

Comp'd.	cmc (mol/l × 10 <sup>4</sup> )	$\gamma_{cmc}$ (dyne/cm)	$\Gamma_{max}$ (mol/cm <sup>2</sup> × 10 <sup>10</sup> )	A (nm <sup>2</sup> / molecule)
I	6.2	27.2	1.9	43.5
II	4.4	26.4	1.6	52.8
III	9.2	39.1	2.3	37.2
IV	15.0	28.5	1.4	59.1
V	20.0	30.2	1.5	56.0
VI	22.0	35.0	1.6	54.0
VII	6.8	26.5	1.8	48.1
VIII	7.9	32.4	1.9	43.3
IX	5.9	24.5	1.6	52.4

계면활성제 내의 이온성이 증가되면 물에 대한 용해도가 증가되는 것을 쉽게 예상할 수 있다. 또한 이온 그룹이 많아지면 cmc값도 커지게 된다. 특히 술폰화 또는 황산화된 이미다졸린류(IV, V, VI)의 cmc는 높게 나타났는데 이것은 고리화합물의 물에 대한 친수성이 알킬기보다 높다는 것을 나타내는 것이다.

초기 농도에서 변곡점까지의 농도 증가에 따른 표면장력의 감소 값을 Gibbs식에 대입하여 흡착량을 구하고 이로부터 분자당 차지하는 면적을 산출한 결과는 Table 1과 같다.

양쪽성 계면활성제의 경우도 다른 계면활성제의 경우와 마찬가지로 cmc를 지배하는 가장 큰 인자는 분자내 화학구조적 영향이라는 것은 다른 연구 결과와 모순됨이 없다. 입체적 환경이 서로 다른 분자간의 계면활성의 차이는 단순히 cmc와  $\gamma_{cmc}$ 의 차이보다는  $\Gamma$ 와 A를 비교함으로써 분자간의 입체적 구조의 차이가 계면활성에 미치는 영향을 이해할 수 있을 것이다[10]. Table 1에서 보듯이 cmc와  $\gamma_{cmc}$ 가 작아짐에 따라 흡착량  $\Gamma$ 는 감소하는 반면, 단위 표면에서 한 분자가 차지하는 면적 A는 커지는 것을 알 수 있다.

그러나 분자 크기가 같더라도 점유 면적 A는 표면에서 배향형태에 따라 크기가 달라질 수 있기 때문에 흡착량  $\Gamma$ 와 항상 일정한 관계를 갖는 것은 아닌 것을 볼 수 있다.

### 3.3. 등전점 영역

양쪽성 계면활성제는 한 분자 내에 존재하는 양이온성과 음이온성부분의 종류, 수 및 전위 등과 관련

**Table 2.** Isoelectric Points of Amphoteric Surfactants Derived from Imidazoline at 25°C

Comp'd.	Titrant	I. E. P.
I	HCl	7.2
II	HCl	7.6
III	HCl	7.9
IV	NaOH	5.5
V	NaOH	5.2
VI	NaOH	5.0
VII	NaOH	4.9
VIII	NaOH	4.4
IX	NaOH	4.6

된 화학 구조에 따라 카르복시기가 많이 존재하거나 아미노기가 사슬에 존재하면 음이온성이 강해져 강산성에서만 양이온성을 나타낸다. 이와 같이 화학 구조상 두부분이 균형을 이루지 못한 양쪽성 계면활성제는 한쪽 pH측으로 사용 범위가 제한될 수밖에 없다. 양쪽성 계면활성제가 pH에 대한 균형을 이루었는가 하는 판단은 등전점을 측정하여 알 수 있다. 몇 가지 아미노카르복시산형 계면활성제에 대한 등전점을 측정한 결과[11-13]로부터 분자 내에 카르복시기와 아미노기가 각각 한개씩 존재할 때 산해리상수가 비교적 커서 등전점은 알킬기의 탄소수 증가에 따라 다르지만 pH 6~7의 산성 영역에 있고 아미노기 1개, 카르복시기 2개가 존재하는 양쪽성 계면활성제는 pH 1~4 범위에 있다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 합성한 9종의 화합물에 대한 등전점 측정 결과의 일부를 Fig. 4~6에 제시하였고 이들의 등전점을 Table 2에 일괄 표시하였다.

이들의 등전점의 pH 범위는 카르복시화 아미드류(I, II, III)는 7.2~7.9, 술폰화 또는 황산화 이미다졸린류(IV, V, VI)는 5.0~5.5 그리고 술폰화 아미드류(VII, VIII, IX)는 4.4~4.9 범위에 있고, 카르복시화 아미드류의 등전점 범위가 가장 넓게 관찰되었다.

카르복시화 아미드류의 등전점 범위는 일반적으로 카르복시기가 약한 음이온을 띠고 아민기가 약한 양이온을 띠기 때문에 전체적으로 중성이 예상되지만 본 연구에서는 약 알칼리성 쪽으로 기울었으며, 술폰화 또는 황산화 아미드류는 황산이나 술폰기가 강한 음이온을 띠기 때문에 산성 쪽의 등전점을 갖는 것을 알 수 있다. 술폰화 또는 황산화 이미다졸린류는 다른 것에 비하여 중성에 가까운 등전점 범위라 말할

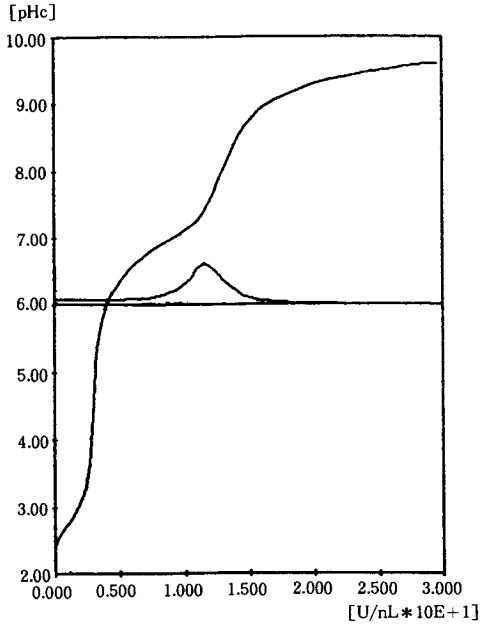


Fig. 4. Determination of isoelectric point of comp'd. [ V ].

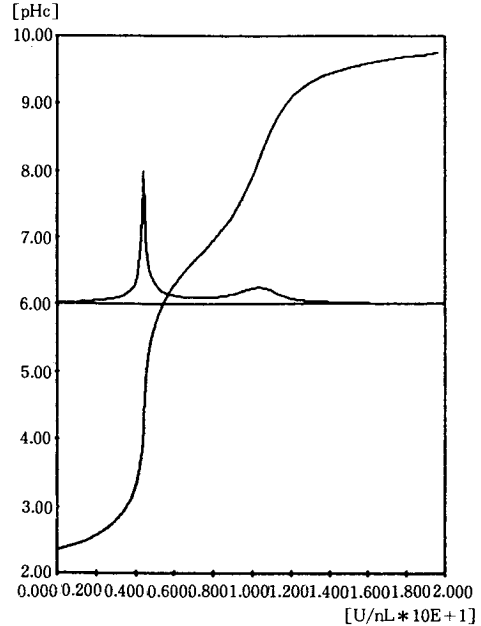


Fig. 6. Determination of isoelectric point of comp'd. [ VII ].

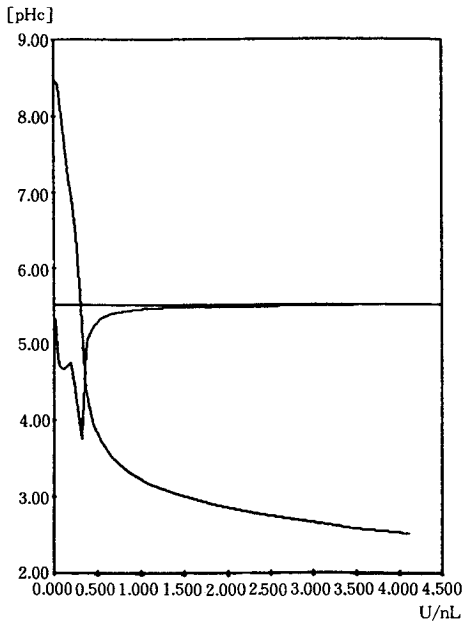


Fig. 5. Determination of isoelectric point of comp'd. [ IV ].

수 있으나 약간은 산성 쪽으로 치우쳐 있다. 이와 같은 결과는 Moore[14]의 결과와 동일한 경향을 보인다.

술폰화 아미드류는 4급 암모늄기가 강한 양이온을 띠고 술폰기가 강한 음이온을 띠기 때문에 전체적으로 중성이 예상되었다. 그러나 적당하게 희석된 용액에서는 술폰산기는 충분히 이온화되지만 암모늄기는 술폰산기보다 각각의 염기나 산과 평형을 많이 이루기는 하지만 완전하게 이온화되지 않는다. 따라서 술폰화 아미드류는 음이온의 거동에 의해 특성이 나타나게 되므로 산성 쪽으로 치우치게 되는 특성을 갖게 된다.

#### 4. 결 론

1. 알킬이미다졸린에서 유도된 화합물의 일정 농도 수용액에 대하여 표면장력을 측정한 결과 카르복시화 아미드류는  $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/l}$ 의 농도 범위에서 26~40dyne/cm, 술폰화 또는 황산화 이미다졸린 유도체들은 30~35dyne/cm, 술폰화된 아미드 유도체들은 25~32dyne/cm의 표면장력 저하능을 보였다. 전반적으로 친수성 부분의 증가로 표면장력이 증가하는 경향을 나타내었다.

2. 표면장력 측정법에 의하여 구한 이들 화합물들의 cmc는  $4 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 의 범위였고, 화합

물 III, IV, VIII의 경우 친수성 성분의 증가로 *cmc*는 고농도측으로 이동되며 *cmc*에서의 표면장력이 증가함에 따라 액체-기체 계면에서의 흡착량은 화합물 III의 경우 최고  $2.3 \times 10^{-10} \text{mol/cm}^2$ 까지 증가하고 계면활성제 한분자가 차지하는 점유 면적은  $37.2 \text{\AA}^2$ 로 감소되었다.

3. 균형을 이룬 양쪽성 계면활성제는 대부분 등전점이 pH 7이지만 본 연구에서 사용된 각각의 화합물의 등전점의 pH 범위는 카르복시화 아미드류는 7.2~7.9 인데 반하여 술폰화 또는 황산화된 이מיד졸린류는 5.0~5.5, 술폰화 아미드류에서는 4.4~4.9이었다.

### 참고 문헌

1. H. S. Mannheimer, U. S. Pat., 2,528,378(1950).
2. R. J. Nadolsky, *Fragrance J.*, **68**, 35(1984).
3. J. H. Nadalsky, "Dermal Toxicity in Appraisal of the Safety of Chemicals in Foods, Drugs and Cosmetics", United States Association of Food & Drug Officials, 239(1959).
4. J. C. Calandra and J. H. Kay, *J. Cosmet. Chem. Soc.*, **13**, 281(1962).
5. D. L. Opdyke, H. L. Rubenkoeniz and F. H. Snyder, *Toxi. Appl. Pharm.*, **6**, 141(1964).
6. B. R. Bluestein and C. L. Hilton, "Amphoteric Surfactants", **12**, 39-46, Marcel Dekker, Inc., New York, U. S. A.(1981).
7. Y. C. Ro, H. S. Kim, and K. D. Nam, *J. Kor. Oil. Chem. Soc.*, **11**, 113(1994).
8. Y. C. Ro, Y. S. Kang, and K. D. Nam, *J. Kor. Oil. Chem. Soc.*, **11**, 121(1994).
9. L. Michaelis, *Biochem. Z.*, **47**, 250(1912).
10. H. W. Fox, P. W. Taylor, and W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1401(1947).
11. L. Chalmers, *Specialitics*, **3**, 3(1967).
12. 木神原, 創田, 小森, 工化, **60**, 1294(1957).
13. 喜多, 大塚, 荒井, 油化學 20年紀念誌, 73(1972).
14. C. D. Moore, *J. Cosmet. Chem. Soc.*, **11**, 13 (1960).