

이미다졸린형 양쪽성계면활성제의 화학구조적 특성

노 윤 찬 · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과
(1994년 3월 31일 접수)

Chemical Structural Characteristics of the Amphoteric Imidazoline Surfactants

Y. C. Ro and K. D. Nam

Dept. of Ind. Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea
(Received March 31, 1994)

요 약 : 이미다졸린형 화합물은 화장품을 비롯한 여러 공업분야에서 응용되어 왔다. 이 물질은 거의 모든 pH 범위에서 사용이 가능하며 비자극성의 특성 때문에 그 사용이 지속적으로 증가되고 있다. 공업적 응용에 있어서는 보다 안전성이 요구되고 있기 때문에 새로운 기능을 갖는 양쪽성계면활성제의 이용이 더욱 증가될 것으로 본다. 그리하여 이미다졸린형 양쪽성계면활성제의 화학구조적 특성에 관한 일반성을 기술하였다.

Abstract: Imidazoline compounds have been developed in many industrial fields(eg. cosmetic, etc.). These materials can be used in almost all pH ranges and recently its use is successively increased because of nonirritative property. Since the concern of safety has enlarged at industrial application, naturally the use of amphoteric surfactants with new special properties has more. We report general properties of chemical structures of imidazoline surfactants effect.

1. 서 론

양쪽성계면활성제의 정의에 의하면 산 및 염기의 양쪽으로 작용할 수 있는 화합물이다. 이 물질은 거의 모든 pH범위에서도 응용이 가능하고 그밖의 모든 계면활성제와 혼합시키는 것을 가능하게 한다[1]. 일반적인 양쪽성계면활성제의 분류는 Table 1과 같다.

특히 이미다졸린형 양쪽성계면활성제는 거의 모든 pH범위에서도 안정성이 있으며 많은 유익한 공업적 특성을 가지고 있다. 특히 피부, 눈 및 점막에 대하여 온화한 것은 화장품에 있어서 대단히 중요한 것이며 독성이 없다는 것은 물론이고 이들은 미생물에 의해 쉽게 분해되어 버린다. 실제의 용도에 있어서 중요한

점은 높은 기포력, 기포의 안정성, 습윤력, 유화력, 세정력 그리고 석회비누의 분산력이 우수한 것으로 알려져 있다. 그밖의 특성으로서는 우수한 가수분해 안정성, 전해질과의 적합성, 제4차 암모늄의 살균성과 세균발육억제성이 있기 때문에 따로 방부제를 필요로 하지 않는다.

또한 sodium lauryl sulfate나 sodium alkyl ether sulfate와 같은 자극이 있는 음이온 계면활성제와 병용했을 때에 피부나 눈에 대한 자극성을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 위에서 설명한 바와 같은 특이성이 화장품 특히 샴푸(그 중에서도 유아용 샴푸), 목욕세제, 액체비누, 피부세정제, 화장 제거용 크림 등 폭넓은 용도가 있다. 다만 가격을 내리기 위하여

Table 1. Generalized Classes of Amphoteric Surfactants

Functional group		Chemical structure	
Amino acid	R-NH-(CH ₂) ₂ -COOH	β -Alanine	R-NH-(CH ₂) ₂ -COOH
Sulfonic acid	R-NH-(CH ₂) ₂ -SO ₃ H	α -Imino	R-CHCOOH NHR
Sulfate	R-NH-(CH ₂) ₂ -OSO ₃ H		
Phosphoric acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R-NH-CH-P(OH)}_2 \end{array}$	Imidazoline	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{R-C} \text{---} \text{N-(CH}_2)_2\text{OH} \end{array}$
			Phosphate

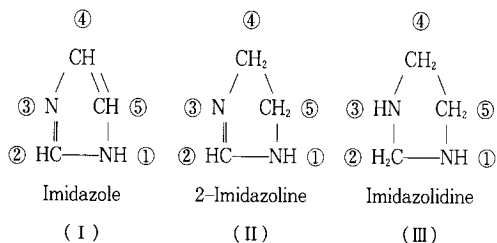
다른 계면활성제가 첨가되지만 이미다졸린형 양쪽성 계면활성제를 사용하여 다른 계면활성제의 자극성을 완화시키는 것을 기대하는 경우 다른 계면활성제의 선택과 첨가량에 충분한 배려를 해야 한다. 특히 식품, 유제품 공업용 세제나 금속표면용 세제에서도 용도가 가능하다. 그밖의 용도에서 중요한 것으로 부식억제, 유전, 광업용도 등이 있고 또 제지공업, 직물공업에도 여러 가지 용도가 있다. 상업적으로 유용한 이미다졸린형 양쪽성계면활성제는 이미다졸린의 음이온기로 고리 또는 양이온 부분을 치환시킨 2-alkyl-2-imidazoline으로부터 합성된다. 또한 이러한 물질들의 전하 특성은 pH에 의존하게 되어 강산이나 강염기에서의 거동은 양이온성이나 음이온성이다. 다시 말해서 pH변화에 대응하는 제4차 암모늄염과 카르복시염이나 술포산염을 포함하고 있다.

최초의 이미다졸린형 양쪽성계면활성제의 생산 및 공업적 이용은 20세기 중반이었다. 이것은 Miranol사의 창립자 중의 한 사람인 Mannheimer의 연구[2]로부터 시작된 것이다. 이들의 물질을 양쪽이온성(amphoteric)이라는 말을 처음으로 사용한 것도 이 사람이다. 이 용어는 이미다졸린 유도체의 기능을 나타내는데 유용할 뿐만 아니라 넓은 활용성을 가지고 있다. Chwala[3]가 카르복시메틸화나 술포화된 이미다졸린형 양쪽성계면활성제의 제조 및 응용에 대하여 거론하였으나 Miranol사에서 제품이 생산될 때까지 공업적으로는 개발되지 못하였다. 그러다가 이미다졸

린형 양쪽성계면활성제가 피부와 눈에 온화하다는 것이 알려지기 시작하면서 그의 중요성이 부각되어 눈에 자극을 주지 않는 제품을 생산하는 수단으로 사용되었으나 이 물질의 상업적인 중요성이 크기 때문에 광범위한 공업적 적용이 40여 년 동안 꾸준히 개발되어 왔고, 특히 화장품산업에서 급속도로 성장하였다. 따라서 이미다졸린형 양쪽성계면활성제의 화학구조적 기능과 작용에 관하여 소개한다.

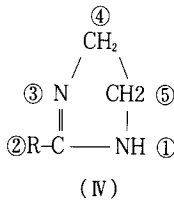
2. 이미다졸린의 화학구조

이미다졸의 ①위치 N은 단일결합으로 2개의 C와 결합해 있으며 ③위치 N은 C와 이중결합을 이루고 있다. 오래 전의 문헌에는 2개의 N 모두가 위치를 숫자화하는데 출발점으로 사용되기도 하였으며 ②위치는 μ -위치, ④위치는 α -위치 그리고 ⑤위치는 β 로 표시하기도 하였다. 이미다졸의 일반명으로 사용되는 글리옥살린은 1858년 Debus에 의해 글리옥살과 암모니아로부터 얻었는데 이미다졸 구조를 가지고 있다[4].

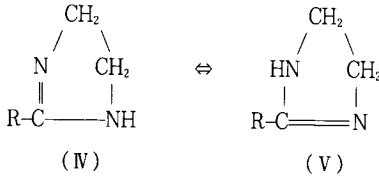


따라서 이미다졸은 디히드로글리옥살린으로 이미다졸린은 테트라히드로글리옥살린으로 부르기도 한다. 본 내용에서는 이미다졸린의 ②번 위치에 이중결합이 있는 2-imidazoline(II)으로 한정하고 3-imidazoline과 4-imidazoline과 같은 다른 종류의 dihydroimidazole은 2중결합이 고리의 질소와 ② 위치 탄소 사이에 있지 않은 특수한 형태로 생략되었다.

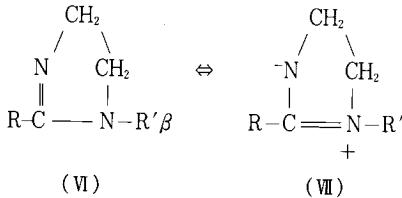
양쪽성계면활성체로 유도된 2-alkyl-2-imidazoline(IV)은 ②, ③ 위치에 2중결합이 있고 ② 위치에 알킬기가 있는 것이다.



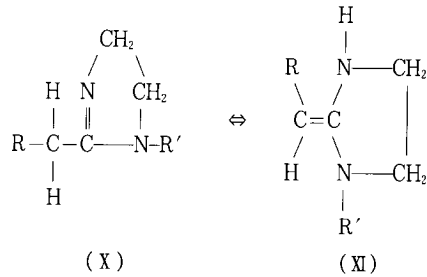
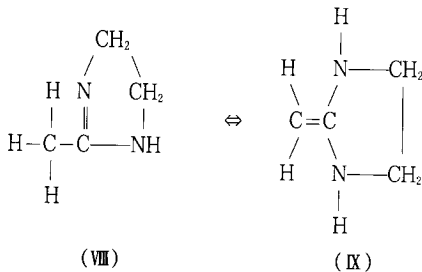
이 구조는 다음과 같이 호변이성질체를 갖는다[5].



① 위치가 알킬기로 치환되면 공명구조가 그려지지만 수소교환의 가능성은 없어진다.



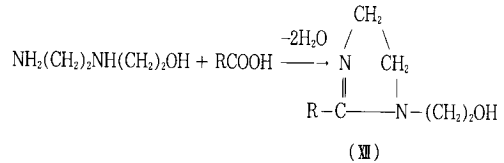
특히 Isagulyants[6] 등은 2-methyl-2-imidazoline(VIII)의 메틸의 수소는 아민과 마찬가지로 매우 불안정하여 (VIII)과 (IX)에 나타난 것처럼 호변이성질체를 갖는다는 것을 나타내었다. 이러한 구조는 UV,



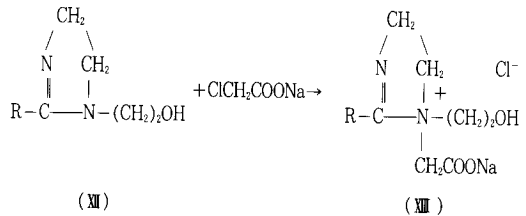
NMR에 의해 확인되었고 이와 유사하게 1-alkyl-2-fatty alkyl-2-imidazoline도 (X)과 (XI)처럼 호변이성질체를 갖는다.

3. 이미다졸린 유도체의 합성

가장 기초적인 의미를 갖는 이미다졸린형 양쪽성계면활성제들은 두 가지 경로로 만들어진다. 첫번째는 지방산과 폴리아민을 축합시켜 2몰의 물을 제거하여 고리화된 이미다졸린을 얻는 것으로 고급 지방산과 aminoethylethanol amine, diethylenetriamine 또는 ethylenediamine에서 얻는다.



Chwala[3]에 의해 발표되고 Mannheim[2]에 의해 공업화된 두번째 방법은 음이온성기로 전환시킬 수 있는 sodium chloroacetate나 다른 알킬화 시약으로 구성되어 있으며 Mannheim의 특허에 이와 같은 과정이 나타나 있다.

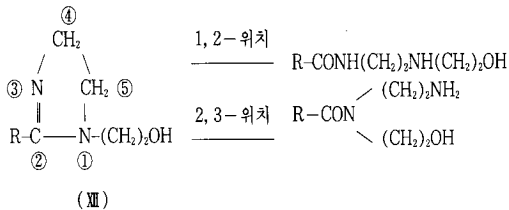


다른 방법들도 있지만 양쪽성계면활성제의 최초물질로서 고급지방산과 디아민류의 축합 방법이 주로 사용된다. 이미다졸린 유도체의 합성은 Ferm[7]의 논문에 나타나 있으며 Mannheim[2], Johnson[8], Wilson[9]에 의해 효율적인 방법이 설명되어 있다.

이미다졸린으로부터 만들어진 양쪽성계면활성제는 알킬화 물질에 따라 카르복시염 또는 술포산염으로 된다. 카르복시염은 알킬화 물질이 클로로아세트산 또는 아크릴산에 의해 glycinate 및 propionate로 분류된다.

4. 이미다졸린 유도체의 가수분해

이미다졸린의 수용액은 pH 10을 나타내고 이 자체가 알칼리성이기 때문에 실온에서도 이미다졸린의 개환반응이 진행되며 특히 알칼리 존재하에 고온에서는 개환속도가 빠르고 산성에서는 염을 형성하여 이미다졸린 고리는 안전하게 보존되지만 물이 존재하면 더욱 쉽게 가수분해되어 이미다졸린 고리의 ①, ②- 및 ②, ③-위치가 개환되어 아미드를 생성한다. 그리하여



알칼리 수용액에서 가수분해하면 이미다졸린 고리의 ①, ②-위치가 선택적으로 개환된 아미드가 되고 이것은 이미다졸린의 가수분해가 고리의 ①, ②-위치에서 일어나고 ②, ③-위치에서도 약간 일어나지만 염기에 의해 ①, ②-위치 화합물로 전위되기 때문에 단일생성물을 얻는 것으로 생각되어진다.

대부분의 상업적인 이미다졸린형 양쪽성계면활성제는 개환된 조건으로 생산되는데 알킬카르복시염이나 알킬술포산염의 알킬화는 알칼리용액과 수용액에서 효과적이다.

최초의 특허는 이미다졸린형 양쪽성계면활성제가 ①의 위치에 두 개가 치환된 고리화 구조를 가지고 있다고 설명하고 있는데 이것은 최근의 구조와 모순된다[10-12]. 현재 거의 모든 이미다졸린형 양쪽성계면활성제는 고급지방산과 aminoethyl-ethanolamine의 축합물로부터 유도되며 상업적으로 많이 사용되는 이미다졸린형 양쪽성계면활성제들은 Table 2와 같다.

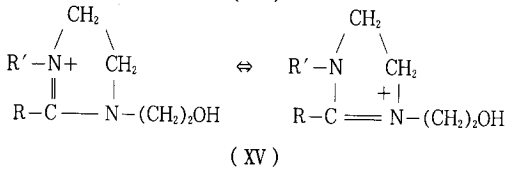
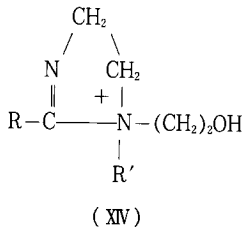
Table 2에 나타난 바와 같이 이미다졸린으로부터 유도된 양쪽성계면활성제는 대부분 개환된 형태의 알킬카르복시염이나 알킬술포산염들이다.

Table 2. The Most Commercially Prominent Imidazoline-derived Amphoteric Surfactants

Predominant Structure	Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association(CTFA) Designation
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad (\text{CH}_2)_2\text{COONa} \\ \parallel \quad \\ \text{R}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{OH} \end{array} $	Cocoamphopropionate
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{COONa} \\ \parallel \quad \\ \text{R}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{COONa} \end{array} $	Cocoamphocarboxypropionate
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad (\text{CH}_2)_2\text{OH} \\ \parallel \quad \\ \text{R}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{COONa} \end{array} $	Cocoamphoglycinate
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad (\text{CH}_2)_2\text{OH} \\ \parallel \quad \\ \text{R}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{OH}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array} $	Cocoamphocarboxyglycinate
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad (\text{CH}_2)_2\text{OH} \\ \parallel \quad \\ \text{R}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{SO}_3\text{Na} \end{array} $	Cocoamphopropylsulfonate
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \\ \parallel \quad \\ \text{R}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \end{array} $	Cocoamphocarboxypropionic acid

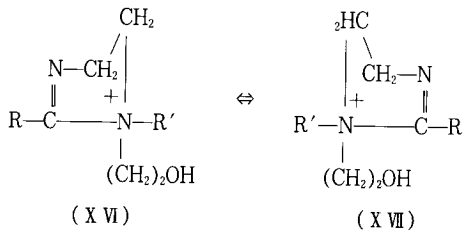
5. 4차염화된 이미다졸린 유도체

일반적으로 고급 지방산과 aminoethylethanolamine을 축합하여 만든 이미다졸린을 알킬화시켜 생성된 생성물은 (XIV)구조를 갖는 것으로 알려졌다[13, 14]. 그러나 (XV)에 나타나 있는 것처럼 양쪽 질소 원자에 치환되어 있는 화합물에 대해 두 가지 공명구조가 생길 수 있기 때문에 (XIV)보다는 (XV)가 좀 더 안정한 화합물일 것이다[5, 15].



공명구조 (XV)는 R'의 탄소원자와 질소원자에 인접한 히드록시에틸기가 N-C-N기와 동일 평면상에 있어야 한다.

따라서 ①, ③-치환구조는 ① 위치 두 개가 치환된 구조(XIV)가 가지고 있지 않은 평면 전자배치를 갖는다. 결과적으로 구조(XIV)는 두 개의 광학활성인 기하이성질체(XVI)과 (XVII)을 갖게 된다. 구조(XIV)는 광학비활성구조 (XV)보다 약간의 자유에너지를 갖는다[16].



①, ①- 또는 ①, ③-치환구조를 뒷받침할 만한 직접적인 실험적 증거는 없다. 그리고 가수분해 조건이 아닌 상태에서 제4차 염화하였을 때 ①, ③-치환구조가 우세할 것으로 생각되지만[11] 이 구조의 존재에 대한 증거는 거의 없다. 위에서 설명된 바와 같이 대부분의 공업적 제품은 가수분해물과 선형 유도체들

로 구성되어 있다[10, 17, 18].

6. 양쪽성화합물 용액의 거동

이미다졸린형 양쪽성계면활성제 유도체들의 다양한 전하특성은 두 개의 양이온 형태와 두 개의 음이온 형태 때문이다. 두 개의 음이온 형태는 술포산염과 카르복시염이고, 두 개의 양이온 형태는 다음과 같은 세 개가 치환된 제3차 암모늄 화합물(XVIII)과 네 개가 치환된 제4차 암모늄 화합물(XIX)이다.

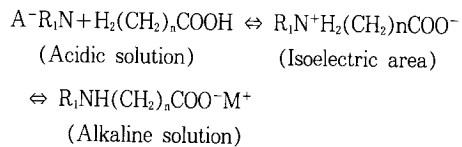


술포산염과 제4차 암모늄 화합물은 음이온과 양이온이 강하게 나타나는데 반하여 카르복시기와 아민기는 약하게 나타난다. 그러므로 이미다졸린형 양쪽성계면활성제 화합물들의 이온적 거동은 Table 3에 나타난 바와 같이 네 개의 일반적인 분류에 의하여 특징지워질 수 있다.

그러나 이러한 분류는 아민과 제4차암모늄기가 항상 나타나는 것은 아니기 때문에 절대적인 것은 아니다.

적당하게 희석된 용액에서는 술포산염기는 충분히 이온화되지만 산성용액에서 카르복시기와 염기성용액에서 아민기는 술포산염기보다 각각의 염기나 산과 평형을 많이 이루기는 하지만 완전하게 이온화되지는 않는다. 강산이나 강염기용액에서 이러한 평형은 이온성 암모늄이나 카르복시염의 형태로 이동하게 된다. 따라서 분류 1은 양쪽성거동을 나타내지만 나머지 3개의 분류는 양이온이나 음이온의 거동에 의해 특성이 나타나게 되므로 엄격한 의미에서는 양쪽성이 아니다[19, 20].

Moore[21]는 양쪽성 화합물 용액의 거동을 다음과 같이 나타내었다.



분류 2~4는 완충영역에 의해 특성이 나타나는 반면에 분류 1은 양이온과 음이온이 거의 같은 정도로

Table 3. Generalized Classes of Amphoteric Imidazoline Derivatives, Predominant Ionic Forms in Solution

Class	Functionality	Functionality over Various pH Ranges			Buffering Range
		Acidic	Isoelectric Area	Alkaline	
1	-COOH	-COOH	-COO ⁻	-COO ⁻	Near neutral
	-NR ₂	-N ⁺ R ₂ H	-N ⁺ R ₂ H	-NR ₂	neutral
2	-COOH	-COOH	-COO ⁻	-COO ⁻	Slightly alkaline
	-N ⁺ R ₃	-N ⁺ R ₃	-N ⁺ R ₃	-N ⁺ R ₃	Slightly acid
3	-SO ₃ H	-SO ₃ ⁻	-SO ₃ ⁻	-SO ₃ ⁻	Near neutral
	-NR ₂	-N ⁺ R ₂ H	-N ⁺ R ₂ H	-NR ₂	neutral
4	-SO ₃ H	-SO ₃ ⁻	-SO ₃ ⁻	-SO ₃ ⁻	
	-NR ₃	-N ⁺ R ₃	-N ⁺ R ₃	-N ⁺ R ₃	

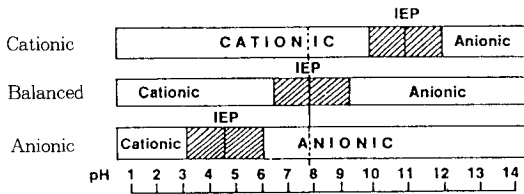


Fig. 1. Ionic behaviour with regard to differing amphoteric orientations.

이온화된 등전점 영역에 의해서 특성이 나타난다. 이러한 등전점이나 완충영역 안에서는 일반적으로 음이온이나 양이온이 높거나 낮은 pH에서 보다 낮은 기포력, 습윤력, 세정력과 높은 담점(colud point)이 예상된다.

그리고 대부분의 카르복시화된 이미다졸린 유도체들은 분류 1과 2의 혼합물이고 이것의 완충효과는 약알칼리용액에서 가장 큰 효과를 나타내며, 또한 대부분의 술폰화된 이미다졸린 유도체들은 분류 3과 4의 혼합물로 약산성용액에서 가장 큰 완충효과를 나타낸다.

7. 등전점의 결정

양쪽성계면활성제의 평형은 등전점(isoelectric point)을 측정함으로써 경험적으로 알 수 있다. 균형을 이룬 양쪽성계면활성제의 등전점은 pH 7 부근이지만 Fig. 1에서 보는 바와 같이 양이온적으로 배향된 제품에서는 등전점이 pH 7보다 더 높고 음이온적으로 배향된 제품의 등전점은 pH 7보다 더 낮다.

등전점에서 이런 두 가지 경향은 같은 강도 때문이고 중성 pH 이외의 pH에서 이온의 균형은 이온적으

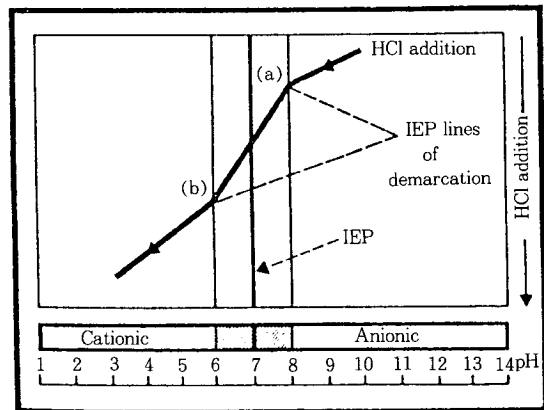


Fig. 2. Determination of isoelectric point with dropwise addition of HCl.

로 완전한 균형을 이룬 pH 7일 때의 평형과는 의미가 다르다.

등전점 범위는 pH미터를 사용하여 쉽게 측정되고 pH가 7보다 큰 범위에서는 염산 용액을 부가한다. 이미다졸린형 양쪽성계면활성제의 초기 pH는 9.5이다. 용액을 50℃까지 가열하고 교반과 함께 염산을 넣어주면서 산의 부가에 따른 pH 하강속도를 기록한다. 또한 Fig. 2의 (a)처럼 산의 부가에 의해 아주 작은 pH 변화를 일으키는 점을 기록한다. 산의 첨가를 계속함으로써 pH가 더 급격히 떨어지기 시작하는 두번째 점(b)에 도달한다. 이 점은 등전점 영역의 다른쪽 끝을 나타내고 등전점은 대략 그들 사이의 중간인 pH 7이다.

만일 양쪽성계면활성제용액이 pH가 4~5의 범위를 갖는다면 등전점을 얻기 위하여 NaOH를 첨가하면서 위의 조작을 반복하여 하강하는 중단된 곡선을

연는다. 균형을 이룬 양쪽성계면활성제에서 이러한 종말점은 pH 6과 pH 8에서 나타날 것이고 중간점인 pH 7이 등전점을 나타낸다. 주목해야 할 가장 중요한 요소는 곡선의 기울기 변화이다.

이 기울기는 서로 다른 양쪽성계면활성제에서 독특한 것이고 각각을 구별할 수 있는 몇 가지 값들을 갖는다.

8. 결 론

이미다졸린형 양쪽성계면활성제 유도체들은 우선적으로 자극성이 낮기 때문에 샴푸와 같은 화장품 분야에 공업적 응용성이 크고 특히 알칼리 수용성 매체하에서는 개환된 생성물을 형성하는 것으로 공업적으로 유용한 이미다졸린형 양쪽성계면활성제는 개환된 생성물의 혼합물들이다.

참고 문헌

1. R. J. Nadolsky, *Fragrance J.*, **68**, 35~38(1984).
2. H. S. Mannheimer, U. S. Patent, 2,528,378 (1950).
3. A. Chwala, U. S. Patent, 2,211,001(1940).
4. H. Debus, *Ann.*, 107,204(1858).
5. J. A. King and F. H. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1774(1946).
6. V. I. Isagulyants and R. S. Boeva, *Zh. Prikl. Khim.*, **41**, 1585~1590(1968).
7. R. J. Ferm and J. L. Riebsomer, *Chem. Rev.*, **54**, 593~613(1954).
8. K. L. Johnson, *Chem. Phys. Appl. Surface Active Subst., Proc. Int. Congr.*, 4th, **1**, 155~171(1967).
9. A. L. Wilson, U. S. Patent 2,267,965(1941).
10. H. Hein and H. J. Jaroschek, *Fette Seifen Anstrichm.*, **80**, 448~453(1978).
11. H. Hein, *Parfuem. Kosmet.*, **56**, 339~344(1975).
12. V. G. Schwarz and P. Leenders, *Fette Seifen Anstrichm.*, **81**, 154~158(1979).
13. H. S. Mannheimer, U. S. Patent 2,528,378 (1950) and 2,781,349(1957).
14. W. M. Linfield and P. G. Abend, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 114~117(1963).
15. A. J. Wysocki and D. Taber, "Cationic Surfactants", Marcel Dekker, 115~116, New York, U. S.(1970).
16. E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", 31, McGraw Hill(1962).
17. J. N. Masci and N. A. Poirier, Can. Patent 595, 532(1960).
18. J. N. Masci and N. A. Poirier, Australian Patent 223,814(1959).
19. E. T. Messenger and D. E. Mather, U. K. Patent GB 2,013,235A(1979).
20. R. J. Ferm and J. L. Riebsomer, *Chem. Rev.*, **54**, 593~613(1954).
21. C. D. Moore, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **11**, 13~25 (1960).