

N-아실아미노산계 계면활성제(제13보) N-아실아미노산 염류의 수용액에서 구조적 효과

곽광수* · 김명수** · 정노희 · 남기대

충북대학교 공과대학 화학부: * 충주대학교 공업화학과: ** 리엔 산업주식회사
(2000년 3월 24일 접수, 2000년 6월 20일 채택)

N-Acyl Amino Acids Surfactant (제13보) Effect of Structure on Surfactant of Sodium Salts of N-Acyl Amino Acid in Aqueous Solution

Kwang-Soo Kwack · Myung-Soo Kim · Noh-Hee Jeong and Ki-Dae Nam

School of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l, Univ., Cheongju 361-763 Korea

** Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungju Nat'l, Univ., 380-702 Korea*

*** Lee & Bed Ind., Co. LTD, Youngin, Kyoung ki 449-820 Korea*

(Received, March, 2000 ; Accepted June 20, 2000)

Abstracts : Physical properties and performance characteristics of sodium salt of several pure N-acyl amino acids made from glycine, dl-alanine, sarcosine, dl-valine, l-leucine, l-aspartic acid and l-lysine seven long chain fatty acids are reported. The effect of acyl chain length and the differences in the structure of constituent amino acid of seven homologous series of amide intermediate linked carboxylate surfactant of this class on the properties are discussed.

1. 서론

아미노산을 이용한 유기합성은 공해 없는 화학공정 개발의 기초적인 연구라는 관점에서 그 기술개발이 요구되고 있으며 아미노산류 계면활성제의 구성성분은 소수성부인 고급지방산이 아미노산의 치환위치에 따른 것과 친수성부의 단백질의 구성성분인 여러 종류의 아미노산이고 이들로부터 합성되어진 것이 아미노산계 계면활성제이다.^{1,2)}

아미노산은 아미노기와 카르복시기를 함께 갖고 있는 화합물로 단백질이나 효소 등의 구성성분으로 생체내에서 없어서는 안되는 화합물중의 하나이다. 공업적인 응용이란 관점에서 보면 최근에는 그 제조기술의 진보에 따라 저렴한 아미노산류를 얻을 수 있어 여러 관능기, 광학활성 및 다양한 기능을 살린 기능성 재료를 개발하려는 데 주목적 있다. 그중 아미노산계 계면활성제는 최근 활발한 연구개발에 따라 화장품 분야를 비롯한 여러 산업 분야에서 점차 그 특징 있는 성질이 발견되고 있으며 새로운 기능성재료로서 그 종류와 용도도 다

양해지고 있다.

본 연구에서는 소수성부의 탄소수가 10~18의 짝수 고급지방산 5종에 아미노산류인 glycine, dl-alanine, sarcosine, dl-valine, l-leucine, l-aspartic acid 및 l-lysine 등 7종에 N-아실화하여 얻어진 N-아실아미노산 염류³⁾의 수용액에서 화학구조적 효과에 대한 물성을 비교 검토한다.

2. 실험

2-1. N-아실아미노산 염류의 시료정제

고급지방산 염화물인 capric chloride, lauroyl chloride, myristoyl chloride, palmitoyl chloride 및 stearoyl chloride 등과 glycine, dl-alanine, sarcosine, dl-valine, l-leucine, l-aspartic acid 및 l-lysine 등 아미노산류는 Aldrich계 특급을 구입하여 Kim의 방법⁴⁾에 따라 N-아실아미노산류를 얻었다. 이것들은 95%에탄올에 용해하고 60°C까지 가열하여 알콜성 NaOH용액으로 중화시킨 후 냉각하여 아미노

산 나트륨 염류를 여과하여 얻었다. 그리고 재결정하여 얻어진 아미노산계 계면활성제를 아세톤으로 세척하여 감압농축하여 얻었다. 특히 N-아실화된 di-valinate 와 l-leucinate 경우 무수알코올에서 재결정하여 얻었다.

2-2 N-아실 아미노산계 계면활성제의 계면성 실험

용해도는 Krafft point(k_p)에 의하여 조절하여 측정하였다.⁹⁾ 규정된 혼탁도에 도달하기 위하여 0.5% 계면활성제 용액을 만드는데 필요한 Ca^{++} 이온 ($CaCO_3$ ppm으로 나타냄)의 최소량은 Hart방법⁷⁾을 수정하여 측정하였다. 30°C 증류수에서 서로 다른 농도의 염 용액에 대한 pH는 ± 0.01 단위의 정밀도를 가진 디지털 pH미터를 사용하여 측정되었다. 시료에 대한 가수분해정도가 각각의 농도에서 계산되었다. 30°C, 40°C 및 60°C에서 모세관 상승법⁸⁾에 의하여 표면장력이 측정되었다. 여기서 60°C경우에서는 최소 고정 표면장력 값만 택하였다. 각각의 경우 계면활성제 농도에 대한 30°C에서 표면장력 데이터로부터 20단위까지 물의 표면장력을 저하시키는데 필요한 몰농도(C)가 $-\log C(pC_{20}$ 이라 명함)⁹⁾의 값이 계면활성제의 아실사슬 길이 즉 탄소수에 따라 산출되었다. 또한 30°C에서 cmc는 pinacyland chloride-dye 법¹⁰⁾에 따랐다. 이 염료방법에 의하여 얻어진 값과 표면장력법에 따른 cmc값이 유사하여 하나만 택하였다.

습윤력은 60°C에서 0.1% 수용액에 대한 것을 canvas disc법¹¹⁾, 유화력은 0.1%계면활성 용액 20ml을 60°C에서 파라핀오일과 유화시켜 분리에 필요한 시간으로 유화력 측정방법¹²⁾으로 실험하였다. lime soap dispersing number(L.S.P)는 Borgetty와 Bergman에 의하여 세워진 순서¹³⁾에 의하여 측정되었고, 기포력은 60°C에서 0.25%와 0.05%수용액에 대하여 Ross Mile 시험방법¹⁴⁾에 따랐고, 세정력은 일정한 조건하에 Terg-O-Tometers에서 오염포를 세척하면서 얻어진 반사값(ΔR)에 의하여 시험되었다. 이때 0.25% 순수 계면활성제 용액과 0.25% 계면활성제를 포함한 0.025% sodium metasilicate를 사용하여 세정성을 비교 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 동족 계면활성제에서 아실사슬 길이 증가에 대한 효과

아미노산계 계면활성제의 용해도는 table 1에서 보는 바와 같이 동족계열에서 아실탄소사슬의 길이

의 증가에 따라 감소하는 경향을 가져왔다.

Table 1. Maximum Hydrolysis of Sodium Salts of N-Acyl Amino Acids

Amino Acid	Maximum Hydrolysis (% at 30°C) of Number of Carbon Atoms				
	10	12	14	16	18
gly	4.4×10^{-4} (1.30)	5.5×10^{-4} (0.75)	7.0×10^{-4} (0.10)	2.32 (0.05)	7.66 (0.06)
di-ala	3.0×10^{-4} (1.50)	2.0×10^{-4} (0.80)	3.5×10^{-4} (0.30)	5.0×10^{-4} (0.080)	0.76 (0.075)
sur	3.2×10^{-4} (1.55)	2.5×10^{-4} (0.75)	2.4×10^{-4} (0.40)	4.5×10^{-4} (0.13)	8.0×10^{-4} (0.11)
di-val	7.5×10^{-4} (1.05)	2.0×10^{-4} (0.55)	5.2×10^{-4} (0.11)	8.5×10^{-4} (0.06)	1.35 (0.01)
l-leu	3.5×10^{-4} (1.40)	1.5×10^{-4} (0.45)	5.1×10^{-4} (0.15)	9.2×10^{-4} (0.075)	5.4 (0.075)
l-asp	2.0×10^{-4} (0.99)	1.2×10^{-4} (1.65)	2.8×10^{-4} (0.16)	4.6×10^{-4} (0.05)	0.62 (0.05)
l-lys	1.14 (0.02)	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)

parenthesis are concentration (%)

최대 Ca^{++} 이온의 허용치는 동족계열의 탄소수 $C^{12} \sim C^{16}$ 이다. 즉, l-lysinate 계열은 lauroyl 유도체, aspartic계열은 palmitoyl 유도체이고 나머지 계열은 myristoyl 유도체들이 가장 높은 Ca^{++} 이온 허용치를 갖는다. 탄소수 C_{10} 인 지방산에서 보면 0.5% 보다 큰 cmc를 가진 것에서 Ca^{++} 이온의 허용치는 낮은 반면 0.5% 이하인 가장 낮은 동족계에 대하여 Ca^{++} 이온의 허용치가 높다는 것은 흥미롭다. 그리고 실험된 농도범위내에서 용액의 pH는 아미노산 염의 주어진 동족계열에서 아실사슬 길이에 증가에 따라 증가한다. 즉 0.1%용액의 pH는 두 개의 카르복시염인 l-lysinate($pH=8.8$)를 제외한 모든 동족계열은 lauroyl유도체인 경우 7.1 ± 0.1 이다. 그러나 stearoyl유도체들은 8.3~10.3범위의 pH를 갖는데 이는 아미노산계 계면활성제의 아미노산 종류에 의존한다. 최대 가수분해 비율에 대한 아실탄소길이의 증가의 효과를 Table 1에 보면 동일계열에서 아실사슬 길이가 큰 것이 가수분해가 잘 된다. 그러나 이것이 일어나는 농도는 몇 개의 동족계열에서는 아실사슬 길이 증가되어도 다소 낮거나 같은 경우도 있다.

아미노산 계열의 계면활성제 용액의 표면장력은 농도의 증가에 따라 대부분 감소하는 저하능을 보이다가 cmc이후 농도에서는 일정한 표면장력을 갖는다. 최저의 표면장력 값은 각 계면활성제의 cmc 또는 그 주위에서 일어난다. 일반적으로 얻어진 최소의 표면장력 값은 아실사슬 길이가 가장 낮은 유도체들에서 가장 낮고 동족계열의 아실사슬 길이가

증가함에 따라 비록 크지는 않지만 증가한다. 보다 낮은 표면장력에 대한 사실사슬 길이 증가의 영향은 Fig. 1에 도시하였다.

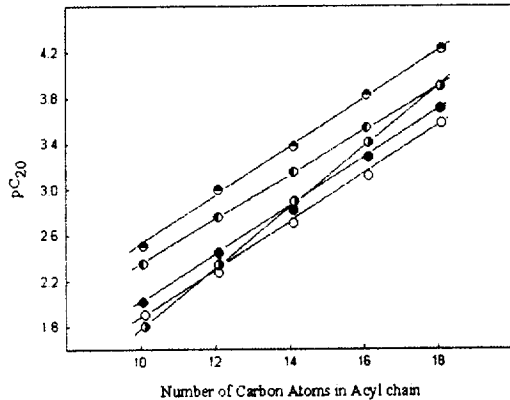


Fig. 1. Relationship of pC_{20} vs number of carbon atoms in acyl chain of sodium salts of N-acyl amino acids. (O ; gly, ● ; dl-ala, ⊙ ; sar, ⊕ ; dl-val and ; l-leu)

pC_{20} 값 동족계열의 사실사슬 길이가 증가함에 따라 점차 직선적으로 증가한다. 이들은 사실사슬에서 메틸렌기가 부가될 때마다 0.44씩 pC_{20} 이 증가하는데 이는 포화도에 근접한 표면농도는 보다 사실사슬 길이가 큰 동족체의 경우 보다 낮은 동족체에서 벌크상(bulk phase) 농도가 필요함을 나타내었다. 특히 sarcosinate에서 그 값은 각각 0.54와 30%이다. cmc는 아미노산계 계면활성제의 사실사슬 길이 즉 탄화수소 증가에 따른 변화성은 Fig. 2에 도시한 바와 같이 양호한 직선관계를 이루고 있다.

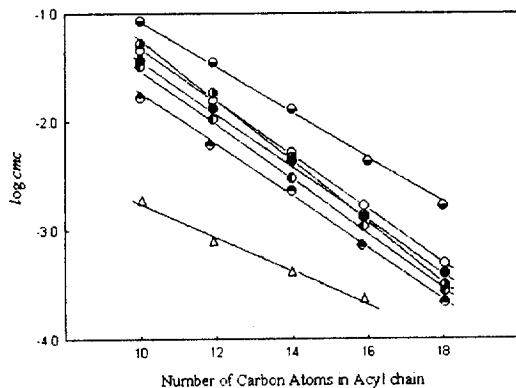


Fig. 2. Relationship of $\log cmc$ vs number of carbon atoms in acyl chain of sodium salts of N-acyl amino acids. (O ; gly, ● ; dl-ala, ⊙ ; sar, ⊕ ; dl-val, ; l-leu, ; l-sap, Δ ; l-lys)

이에 대한 기술기는 서로 다른 아미노산 종류에 따라 다르다. 이는 pC_{20} 값과 같이 이들도 계면활성제 성질에 대한 화합물에서 아미노산 성분의 영향을 나타낸다. Fig. 2에서 아미노산 계면활성제들에 대한 기술기는 0.24~0.26까지 변하고 일반적인 비누인 경우 0.29~0.31보다 낮다. 이와 같이 낮은 값을 갖는 것은 계면활성제 수용액으로부터 분자의 전이가 불안정함을 의미하고 미셀형성에서 극성-아마이드 결합의 중간체 때문에 이 계통의 미셀안으로 보다 많은 물분자가 침투됨을 말해준다. Table 2에서 보는 바와 같이 60°C에서 canvas disc에 대한 습윤력은 lauroyl과 myristoyl 유도체들은 보다 더 분자량이 큰 동족체에서 좋지 않은 반면 순간적인 습윤력은 capric 유도체들이 두 개의 아실화된 l-lysinate의 경우를 제외하고는 그들 각각의 계열에서 가장 우수하다. 그 반면에 유화력은 palmitoyl l-lysinate를 제외한 모든 경우에 사실사슬길이의 증가에 따라 증가한다. 단지 같은 조건 하에서 제조한 파라핀 오일/물인 경우 유화제로 부터 액상의 20ml분리에 필요한 시간만 Table 3에 표시하였다. 이 경향은 유화제로 부터 15, 10, 5ml액상의 분리와 같다. 그러나 어떤 두 계면활성제 사이의 분리시간의 차이는 세 경우에 있어 점차적으로 감소하였다.

Table 2. Wetting Time of Sodium Salts of N-Acyl Amino Acids

Amino Acid	Wetting Time (sec) of Number of Carbon Atoms				
	10	12	14	16	18
gly	> 600	30.0	65.0	150	300
dl-ala	> 600	6	7	10	22
sar	> 600	20	5	10	20
dl-val	> 600	4	6	12	30
l-leu	18.36	4	10	25	60
l-asp	> 600	120	100	115	122
l-lys	<1.0	30	290	600	--

Table 3. Emulsifying Power of Sodium Salts of N-Acyl Amino Acids

Amino Acid	Time for Separation of Aqueous Phase from Emulsion (sec)				
	10	12	14	16	18
gly	(+)	(+)	(-)	180	480
dl-ala	(+)	150	235	245	335
sar	(+)	120	280	280	244
dl-val	(-)	300	295	292	375
l-leu	(-)	270	385	490	620
l-asp	(-)	(-)	(+)	(+)	245
l-lys	220	210	770	90	-

(+) : Aqueous and oil phase start separating immediately

기포에 대한 결과는 table 4에 일괄표시 하였다. 보다 아실사슬 길이의 증가된 유도체들이 기포성이 우수하였다. 즉 두 개의 아실기를 갖는 *l*-lysinate유도체를 제외하고는 60°C에서 어떤 길이까지 기포력은 증가하고 더욱 증가하면 기포의 높이는 감소한다. 형성된 기포의 안정성은 기포력과 동일하다. 기포형성이 보다 낮은 동족체 경우 기포성이 낮고 보다 높은 동족체에서 *myristoyl*이상에서 다소 낮은 것을 제외하고는 0.05%이하에서는 비슷한 기포력을 갖는다. 계면활성제의 세정력은 table 5에서 보는 바와 같이 소수성부의 아실사슬 길이의 증가에 따라 점진적으로 증가하였고, 보다 낮은 동족체들

은 *dimyristoyl lysinate*의 경우를 제외하고는 세정력이 그리 우수하지 못했다. 계면활성제 수용액에 0.025% *sodium metasilicate*가 있으면 모든 경우에 있어 세정력이 보다 향상되었다.

3-2. 계면활성제의 아미노산 성분의 구조변화에 대한 효과

고급지방산의 나트륨 염과 N-아실아미노산 나트륨 염을 비교할 때 두 개의 카르복시염을 갖는 *l*-lysinate를 제외하고는 모두가 물의 용해도가 좋고 어느 정도 Ca⁺⁺이온을 갖는 경우에도 허용된다. 이들은 대부분 수용액에서 보다 적게 가수분해되고 보다 낮은 cmc를 갖는다. 이는 아마도 카르복시기와 소수성의 긴 아실사슬길이 사이의 아미노 중간체 결합 및 HLB에 대한 아미노산 성분의 치환기 형태에 따른 것으로 계면활성제의 성능특성이 개선될 것으로 본다.

일반적으로 N-아실아미노산의 나트륨 염은 보다 더 큰 수화를 할 수 있는 극성을 가진 아미노산 결합 중간체가 있기 때문에 이들과 부합되는 비누보다 더 잘 용해 될 수 있다. 이들 가운데 *glycinate*는 두 개의 카르복시기를 갖는 *l*-lysinate를 제외한 다른 것들 보다 더 용해가 안 된다. 가장 간단한 아미노산그리신의 알파위치에 치환체인 알킬기가 존재하면 분자량이 증가에도 불구하고 급격하게 *k_p*가 감소하고 이러한 감소는 table 6에서 보는 바와 같이 치환기의 크기에 의존한다.

또한 알파위치로부터 질소원자 즉 아민기로 알킬기의 이동이 있을 때도 *k_p*를 감소시킨다. 아미노기 결합 부근에 알킬기나 질소원자에 결합된 수소원자의 치환은 아미드 결합에 보다 약한 분자사이의 수소결합으로 *glycinate*에 대한 용해도를 더욱 증가시킨다. 그리고 이것이 수화성이 물에서 계면활성제의 용해도를 결정하는 중요한 요인이 된다. 알파 위치에 -CH₂COONa기를 가진 *l*-aspartate는 두 개의 극성 카르복시기를 가지고 있기 때문에 용해도가 높다. *glycine*, *dl*-alanine, *dl*-valine, *l*-leucine계에서 동족체의 *k_p* 평균 차이는 table 6에서 보는 바와 같이 각각 약 10, 13, 28 및 46°C이다. 이 차이는 탄소원자증가로 인하여 치환기의 크기에 따라 증가하고 메틸기가 알파위치에 있는 *dl*-alaninate에서는 13°C에서 질소원자에 치환된 *sarcosinate*인 경우 31°C로 증가한다.

100ppm CaCO₃의 연수에서 몇몇 혼합물의 용해도는 다소의 변칙적인 현상이 이루어졌다. 0.05, 0.10 및 0.25%농도에서 *dl*-valinate와 *l*-leucinate의 lauroyl, *myristoyl*, *palmitoyl* 및 *stearoyl* 유도체들은 실온에서

Table 4. Foaming Power of Sodium Salts of N-Acyl Amino Acids

Amino Acid	Ross-Miles Foam Height (mm for 0.25%)				
	10	12	14	16	18
<i>gly</i>	8 (0)	110 (0)	300 (45)	230 (25)	170 (160)
<i>dl</i> - <i>ala</i>	15 (0)	150 (10)	185 (100)	200 (195)	185 (180)
<i>sar</i>	15 (8)	145 (10)	176 (110)	187 (150)	185 (180)
<i>dl</i> - <i>val</i>	16 (0)	180 (25)	185 (182)	180 (175)	165 (155)
<i>l</i> - <i>leu</i>	25 (10)	180 (65)	175 (170)	179 (162)	165 (162)
<i>l</i> - <i>asp</i>	0 (0)	110 (20)	145 (25)	185 (30)	220 (145)
<i>l</i> - <i>lys</i>	195 (190)	165 (160)	45 (43)	0 (0)	— —

parenthesis are 0.05% solution

Table 5. Deterative Power of Sodium Salts of N-Acyl Amino Acids

Amino Acid	Grain reflectance of soiled cloth after washing				
	10	12	14	16	18
<i>gly</i>	5.0 (10.2)	7.5 (23.0)	20.3 (26.7)	20.5 (26.8)	24.2 (28.5)
<i>dl</i> - <i>ala</i>	4.5 (5.6)	6.6 (21.8)	20.5 (25.6)	21.5 (25.8)	23.6 (26.5)
<i>sar</i>	5.6 (15.4)	7.5 (21.0)	15.2 (19.8)	20.0 (30.5)	15.6 (26.8)
<i>dl</i> - <i>val</i>	4.2 (9.9)	13.6 (22.4)	18.8 (24.2)	19.6 (18.8)	26.3 (27.8)
<i>l</i> - <i>leu</i>	4.9 (15.8)	13.5 (20.2)	17.2 (25.6)	17.9 (26.2)	30.5 (25.3)
<i>l</i> - <i>asp</i>	5.0 (10.2)	5.5 (12.5)	4.5 (12.5)	15.7 (25.6)	25.1 (32.1)
<i>l</i> - <i>lys</i>	8.5 (25.2)	10.7 (23.6)	21.0 (28.5)	13.2 (22.4)	— —

* *ΔR* with 0.25% solution parenthesis, when 0.025% sodium metasilicate added to surfactant solution

Table 6. Krafft Points of Sodium Salts of N-Acyl Amino Acids

Amino Acid	Kp of Number of Carbon Atoms (°C)				
	10	12	14	16	18
gly	(+) (42)	35 (64)	45 (91)	55 (-)	67 (-)
dl-ala	- (150)	15 (60)	31 (51)	45 (30)	55 (-)
sar	(+) (110)	(+) (250)	(+) (270)	5 (230)	30 (230)
dl-val	(-) (100)	(-) (300)	(+) (400)	10 (42)	35 (230)
l-leu	(+) (92)	(+) (230)	(+) (241)	(+) (235)	45 (-)
l-asp	(+) (48)	(+) (78)	(+) (110)	(+) (170)	45 (150)
l-lys	(8) (185)	35 (230)	60 (-)	85 (-)	

parenthesis are Ca⁺⁺ ion tolerance in ppmCaCO₃(hydrolysis occurs)
(+): solution clear at 0°C, (-): solution hazy under test conditions.

연수에 용해될 수 있었으나 가열하면 혼탁해지고 실온에서 냉각시키면 용액은 1~2시간 후 맑아지는 현상이 일어났다. 이것으로 보아 비누와 같은 N-아실아미노산 염류의 높은 용해도는 알파위치의 알킬기의 존재에 의해 카르복시기의 이온화보다는 아마이드결합의 수화가 더 중요함이 확인되었다. 주어진 아실사슬에 대하여 서로 다른 아미노산 유도체들에서 발생하는 가수분해의 정도는 서로 다르다. 알파탄소에 결합하고 있는 메틸기나 이소프로필기 또는 아미노산의 질소에 결합하고 있는 메틸기와 같은 치환기들은 간단한 glycinate와 비교하여 산도를 증가시키고 보다 낮은 가수분해율을 나타낸다. dl-valinate는 l-leucinate에 비하여 부가하는 메틸렌기의 존재로 인하여 가수분해를 증가시키고 아실사슬이 증가할때와 비슷한 현상을 가져왔다. 같은 아실사슬기를 갖는 glycinate와 비누를 비교하면 전자는 부가되는 메틸렌기를 가지고 있음에도 강산을 나타낸다. 따라서 sodium N-lauroyl glycinate와 sodium laurate 보다 가수분해가 보다 작다. 그리고 sodium myristoyl glycinate는 sodium myristate 보다 더 작다. 모든 유체들 중 두 개의 카르복시기를 갖는 l-aspartate의 가수분해율이 가장 작은 반면에 두 개의 아실기를 갖는 l-leucinate의 가수분해율이 가장 크다. 따라서 계면활성제의 아실사슬에 메틸렌기의 부가는 가수분해를 증가시키고 아미노산의 알파탄소위치에 같은 기를 부가시키면 가수분해는 감소한다.

따라서 l-leucinate, dl-valinate, dl-alaninate 및 glycinate의 주어진 아실사슬길이에 대하여 보다 낮은 표면장력 저하능을 갖는다. 두 개의 아실기를

Table 7. Minimum Surface Tension and cmc of Sodium Salts of N-Acyl Amino Acids

Amino Acid	Minimum Surface Tension (dyne/cm at 50°C) of Number of Carbon Atoms				
	10	12	14	16	18
gly	35.2 (42.1)	35.9 (15.12)	35.2 (4.30)	35.4 (1.25)	36.2 (0.36)
dl-ala	33.6 (35.7)	33.8 (10.53)	34.7 (3.7)	34.8 (1.08)	35.26 (0.35)
sar	32.5 (30.08)	33.2 (13.67)	34.5 (4.00)	34.8 (1.65)	34.6 (0.33)
dl-val	30.0 (31.6)	30.8 (10.21)	32.4 (5.33)	31.6 (1.62)	30.9 (0.86)
l-leu	28.8 (20.10)	30.3 (6.86)	31.2 (3.65)	31.7 (0.88)	28.9 (0.33)
l-asp	40.2 (98.7)	38.2 (33.56)	39.3 (12.88)	40.6 (3.72)	39.9 (1.33)
l-lys	22.6 (1.65)	23.6 (0.91)	20.3 (0.30)	21.7 (0.19)	

parenthesis are cmc (mmol at 50°C)

갖는 l-lysinate 유도체들이 가장 낮은 표면장력저하능을 갖는 반면 두 개의 카르복시기를 갖는 l-aspartate는 가장 높은 표면장력을 갖는다. glycine의 알파탄소원자에 메틸, 이소프로필 및 이소부틸기와 같은 작은 탄화수소가 있으면 cmc는 감소를 가져오고 그로 인하여 분자가 소수성이 됨을 알 수 있다. 그러나 이들은 각각 아실사슬 길이에 비하여 0.3, 0.8 및 1.3 메틸렌기에 해당된다. 이는 Fig2의 외삽법에 의하여 추정된 것이다. l-aspartate에서 -CH₂·COONa기는 미셀에서 한 분자속에 존재하는 두 개의 극성이 큰 카르복시염기로 인한 시스템에서 자유에너지가 증가하기 때문에 cmc가 높게 된다. 이것은 쿨롱의 반발력에 의한 미셀구조의 분열 효과를 갖는다. 계면활성제의 성능특성은 아미노산의 구조에 의하여 영향을 받는다. 그러나 영향의 정도는 Table 7에서 보는 바와 같이 계면활성제의 아실사슬길이에 의존한다.

습윤력에 있어서는 dicaproyl l-lysinate가 가장 우수하고 dimyristoyl l-lysinate는 모든 다른 유도체 중 가장 좋은 유화제이다. 두 개의 카르복시염을 갖는 l-aspartate는 습윤성과 유화성이 나쁘다. 그러나 stearyl glycinate보다는 우수하다. 이는 작은 아실사슬기에 대한 glycinate의 알파탄소에 결합하고 있는 수소치환의 효과는 습윤력과 유화력을 향상시킨다. myristoyl 유도체를 예를 들면 l-lysinate는 가장 좋은 유화제이고 세정제이지만 습윤력과 기포력이 저조하다. 그리고 알파탄소원자에 대한 치환은 습윤력과 유화력을 향상시키지만 기포력은 감소시킨다. 이 계통의 계면활성제의 유도체에 대한 유화

력은 분자크기가 증가함에 따라 점차 증가하지만 기포력과 세정력은 *l*-alaninate, *l*-valinate 및 *l*-leucinate 각각의 자료를 비교한 결과 점차 감소하였다. 치환된 아미노산 유도체들은 일반적으로 glycinate와 비교하여 보다 좋은 습윤력을 갖지만 치환제가 *l*-leucinate에서 보는 바와 같이 너무 크다면 그것은 다시 반대의 영향을 받는다. 이것은 이러한 계면활성제의 성능에 대한 치환기의 영향을 확실하게 보여주고 caproyl *l*-leucinate가 capric acid에서 유도된 모든 모노아실화된 유도체들 가운데 가장 좋은 습윤제라는 사실로 부터 확인된다. 그러나 아실사슬의 증가나 감소에 의하여 몇 가지 변화들이 관찰되는데 이는 아마도 계면활성제의 아실사슬이 HLB에 영향을 주기 때문일 것으로 본다.

Table 7에서 보는 바와 같이 같은 분자량을 가지고 있는 lauroyl *l*-leucinate와 palmitoyl glycinate를 비교하면 *l*-leucinate에 비해 보다 큰 isobutyl기를 가진 glycinate의 알파탄소의 수소치환으로 cmc를 증가시키고 습윤력과 유화력을 향상시키지만 기포력과 세정력은 감소시킨다. 그리고 분자량이 비슷한 *l*-valinate와 alaninate에서도 비슷한 결과를 나타내었다. 예를들면 myristoyl *dl*-valinate와 palmitoyl *dl*-alaninate를 비교할 때 전자의 화합물이 보다 높은 cmc, 습윤력과 유화력을 갖지만 기포력과 세정력은 보다 저조한 결과를 가져왔다.

4. 결론

탄소수 10~18범위인 장쇄고급지방산류와 아미노산류인 glycine, *dl*-alanine, sacosine, *dl*-valine, *l*-leucine, *l*-aspartic acid 및 *l*-lysine등의 N-아실아미노산염에 대한 물리적 특성과 성질들은 장쇄아실사슬의 길이와 아미노산 결합의 중간체와 아미노산 분자내에 존재하는 치환기의 위치등에 의한 구조적인 집합적 영향이 크다.

참고문헌

1. M.J.Schick, Surfactant Science Series, Anionic Surfactants Vol.7 Part I, J.D.Spivack Chapter 16, N-Acylated Amino Acids As Surfactants, p.581 Marcel Dekker Inc. New York(1976).
2. 刺未考夫, 油脂, 45(3), 86, 45(4), 75, 45(5), 84(1992).
3. V.N.Iyer, G.N.Sheth and V.V.Subrahmanyam *J. Indian Chem. Soc.*, 59, 856(1982).
4. Tae-Young Kim, A thesis p.37~p.40.(1994).
5. T.Sciortani and G.DuBan, *Boll.chim Farm.*, 107(8), 498(1968).
6. J.K.Weil, A. J.Stirton, R.G.Bistline, JR. and E.W.Maurer, *J.Amer. Oil Chem, Soc.*, 35, 241(1959).
7. A.J.Stirton, J.K.Weil and R.G.Bistline, *J.Amer. Oil Chem Soc.*, 31, 13(1954).
8. P. Becher, "Emulsion:Theory and Practice" Reinhold, New York p.385(1965).
9. M.J.Rosen "Surfactants and Interfacial Phenomena" John Wiley, New York, p.72(1978).
10. L.I.Osipow, "Surface Chemistry", Reinhold, New York p.188(1963).
11. E.Draves and A. Clarkson, *Amer. Dyes Report* 20, 201(1931).
12. Y.D.Arora and V.V.R.Subraimanyam, *J.Oil Technol, Asscn. India*, 7, 33(1975).
13. H.G.Borgetty and C.A.Bergman, *J.Amer. Oil Chem. Soc.*, 27 88(1950).
14. A.S.T.M.Standards, American Society for Testing Materials, No. D-1173-53, p.878 (1958).