

N-아실 아미노산계 계면활성제에 관한 연구(제9보)  
– Sodium N-Lauroyl-N-methyl-taurate의 미셀형성에  
대한 온도 및 전해질의 영향 –

김 진 현\* · 김 태 영 · 주 명 종 · 남 기 대

\*(주)럭키, 충북대학교 공과대학 공업화학과  
(1994년 9월 17일 접수, 1996년 3월 29일 채택)

Studies on the Surfactants of the N-Acyl Amino Acid(part 9)  
–The Effect of Temperature and Electrolytes on the Micellization  
of Sodium N-Lauroyl-N-Methyl-Taurate–

Jin-Hyun Kim\*, Tae-Young Kim, Myung-Jong Ju, and Ki-Dae Nam

\*Lucky LTD., Seoul 150-010, Korea

Dept. of Ind. and Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 360-763, Korea

(Received September 17, 1994, Accepted March 29, 1996)

**요 약 :** Sodium N-lauroyl-N-methyl taurate의 *cmc*에 대한 온도효과를 검토하였다. *cmc*값들은 처음 20°C~40°C의 온도 범위에서는 감소하다가 더욱 온도가 증가되면 다시 증가하는 경향이었다. *cmc*에 대한 온도의 의존성으로부터 여러가지 열역학적 파라미터들( $\Delta H_m$ ,  $\Delta G_m$ ,  $\Delta S_m$ )을 산출하였다. Sodium N-lauroyl-N-methyl taurate의 *cmc*에 대한 여러 전해질들의 첨가효과를 또한 검토하였고, 소수성결합 형성에너지 및 미셀의 해리도를  $\log cmc$ 와  $\log \text{conc.}$ 의 곡선으로부터 산출하였다.  $\Delta H_m$ 값들은 온도가 증가함에 따라 감소하였고, 40°C~50°C의 온도범위에서 부호가 양에서 음으로 변하였다.  $\Delta G_m$ 값들은 전해질 농도 및 온도가 증가할수록 감소하였다.

**Abstract:** The effect of temperature on the *cmc* of sodium N-lauroyl-N-methyl taurate was examined. The *cmc* values were found to be decreased initially but increased further with the increase of temperature. From the temperature dependence of *cmc*, various thermodynamic properties were calculated. The effects of various electrolytes on the *cmc* of sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate were also examined. The free energy of hydrophobic bond formation and the degree of dissociation of the micelles were calculated from  $\log cmc$  vs.  $\log \text{counter ion concentration}$  plots. The  $\Delta H_m$  values were decreased with increasing the temperature and changed their signs from plus to minus at 40°C~50°C. The  $\Delta G_m$  values were decreased with the increase of electrolyte concentration and temperature.

## 1. 서 론

효과에 대해서는 Shinoda의 총설[1]에서 논하였듯이 많은 연구가 진행되어 왔다. 계면활성제 수용액의 공업적 응용에 있어서는 전해질, 유기 및 무기물질 등 이온성 계면활성제에 대한 여러 첨가제의 공업적

의 영향이 중요하며 특히, 이온성 계면활성제의 미셀 형성에 대한 전해질의 영향에 대해서는 Singhi[2], Osipow[3], Schwarte[4] 및 Martinez[5] 등에 의해 많이 연구되어 왔다. 수용액에서 음이온성 계면활성제의 임계미셀농도(critical micelle concentration; 이하 *cmc*라 칭한다)에 영향을 미치는 요인은 온도의 변화 및 수용액내에서 전해질 첨가에 의한 것이 대표적인 것이고, sodium dodecyl sulfate(SDS)의 미셀형성에 있어 이들 두 개의 파라미터의 혼합효과를 연구한 매우 흥미로운 보고가 있다[6]. 미셀형성에 있어서 전해질과 유기 첨가물이 미치는 영향을 확인하는 것은 이온성 계면활성제를 여러 형태의 공업적 분야에 응용함에 있어서 매우 중요한 일이다. Singhi[2]는 이온성 계면활성제의 미셀형성에 있어 n-alkanol의 역할에 대하여 논하였고, 또한 SDS와 CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide)와 같은 두종의 이온성 계면활성제의 미셀형성에 있어 온도의 영향에 대하여서도 논하였다. 또한 4% butanol-물계에서 SDS와 CTAB 계면활성제의 미셀형성에 있어 여러 종류의 전해질(KCl, LiCl, NaCl, CsCl, LiBr, NaBr, KBr 그리고 KI)의 영향에 대해서도 연구한 보고가 있다[2]. 미셀화와 그의 안정성은 온도변화에 따른 *cmc* 변화를 측정하고 미셀형성 과정에서의 열역학적 파라미터를 구함으로써 알 수 있다.

본 연구에서는 sodium N-lauroyl-N-methyltaurate(이하 SLMT라 약함)의 미셀형성에 대한 온도 및 전해질의 효과에 대해서 검토를 하였고, 열역학적 파라미터인  $\Delta H_m$ ,  $\Delta G_m$ ,  $\Delta S_m$  등을 *cmc*로부터 산출하여 검토하였다. 그리고 소수성결합 형성의 자유에너지와 미셀의 해리도를  $\log cmc$ 와 log counter ion 농도 관계로부터 산출하여 온도변화와 전해질 첨가가 미셀형성에 미치는 혼합효과를 검토하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 계면활성제는 Schotten-Baumann 법[7]을 이용해서 Kim[8]이 합성한 후 분리 정제한 SLMT로써 IR 및  $^1\text{H-NMR}$ , TLC 그리고 녹는점 등으로 순수함을 확인한 후 실험에 사용하였다. 한편 사용된 전해질은 Ribicki 등 [6]이 SDS의 미셀형성에 대한 염첨가 효과에 사용한  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  및  $(\text{NaPO}_3)_6$ 이고 여기서는 TCI Co. 제품, 순도는 95%인 것을 실험에 그대로 사용하였다. 용매로 사용된

물은 이차증류수이다.

### 2.1. Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate의 온도 및 전해질의 변화에 따른 표면장력 측정

SLMT에 대한 표면장력 측정은  $10^{-5} \sim 10^{-2}\text{mol/l}$  농도범위의 수용액에 대하여 KS-M0000에 규정된 ring method를 이용 KRÜSS K-8 표면장력측정기를 이용하여  $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 각각 측정하였다.

### 2.2. Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate의 온도 및 전해질의 변화에 따른 임계미셀농도의 산정

시료 SLMT의 수용액에 대해서 전해질을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 *cmc* 값들은 계면활성제 농도에 따른 표면장력 곡선에서의 변곡점으로부터 구하였다. 즉 SLMT의 *cmc*에 대한 전해질( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $(\text{NaPO}_3)_6$ )의 영향이 전해질 농도와 온도의 함수로써 결정되었다. 모든 실험은  $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 행하였다.

### 2.3. Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate의 온도 및 전해질의 변화에 따른 열역학적 파라미터의 산출

상분리모델[9-11]에 의해서 일정 온도, 압력하에 미셀형성의 자유에너지변화,  $\Delta G_m$ 은 *cmc*에 관련이 있다는 것을 알 수 있고 측정된 *cmc*값을 적용하여 미셀형성에 따른  $\Delta G_m$ 을 계산할 수 있다.

$$\Delta G_m = 2.303 RT \log cmc \quad (1)$$

한편 미셀 형성시 엔탈피 및 엔트로피( $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$ )는 Strainby와 Alexander[10]에 의한 온도 변화에 따른 *cmc*와의 관계식(2, 3)에 의해서 구할 수 있다.

$$\Delta H_m = -RT^2(d \ln cmc / dT)p \quad (2)$$

$$T\Delta S_m = \Delta H_m - \Delta G_m \quad (3)$$

$\log cmc$ 와 counter ion 농도,  $\log C_i$ 의 관계는 Corrin-Harkins eq'n.에 따라 아래식으로 나타내어진다[1].

$$\log cmc = -K_g \log C_i + \text{const.} \quad (4)$$

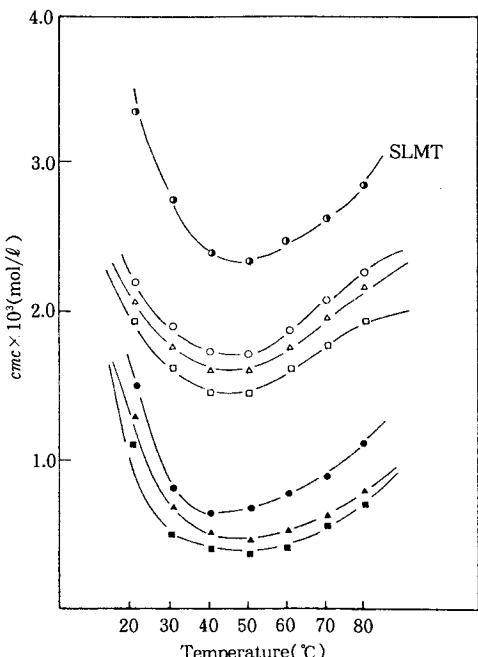
여기서  $K_g$ 는 미셀상수(constant of micelle)로서 실험 유도식(4)에서의 기울기 값이다. 이는 다음식 (5)에 의해서 정의된다.

$$\alpha = 1 - K_g \quad (5)$$

Table 1. cmc of Micelles of SLMT Surfactant as a Function of Temperature in Different Electrolytes

Temp (°C)	cmc × 10³(A)				cmc × 10³(B)			cmc × 10³(C)			unit ; mol/ℓ
	0	10⁻³	10⁻²	10⁻¹	10⁻³	10⁻²	10⁻¹	10⁻³	10⁻²	10⁻¹	
20	3.35	1.50	1.30	1.12	2.20	2.05	1.97	2.18	2.05	1.95	
30	2.75	0.82	0.70	0.50	1.90	1.76	1.62	1.92	1.78	1.65	
40	2.40	0.65	0.50	0.42	1.72	1.60	1.45	1.80	1.65	1.52	
50	2.35	0.67	0.49	0.40	1.70	1.62	1.46	1.75	1.62	1.53	
60	2.49	0.80	0.51	0.45	1.87	1.75	1.60	1.91	1.76	1.65	
70	2.62	0.90	0.62	0.60	2.08	1.95	1.78	2.08	1.97	1.82	
80	2.85	1.12	0.80	0.75	2.25	2.17	1.92	2.35	2.20	2.02	

where; (A):  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (B):  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; (C):  $(\text{NaPO}_4)_6$



- : Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate(SLMT)
- : SLMT+ $\text{Na}_2\text{SiO}_3(10^{-3}\text{ mol}/\ell)$
- △ : SLMT+ $\text{Na}_2\text{SiO}_3(10^{-2}\text{ mol}/\ell)$
- : SLMT+ $\text{Na}_2\text{SiO}_3(10^{-1}\text{ mol}/\ell)$
- : SLMT+ $\text{Na}_2\text{SiO}_3(10^{-4}\text{ mol}/\ell)$
- ▲ : SLMT+ $\text{Na}_2\text{SiO}_3(10^{-3}\text{ mol}/\ell)$
- : SLMT+ $\text{Na}_2\text{SiO}_3(10^{-1}\text{ mol}/\ell)$

Fig. 1. Temperature dependence of cmc at different electrolyte concentrations.

여기서  $a$ 는 미셀의 해리도(dissociation of micelle)이고,

$C_i$ 은 counter ion의 농도이고,

$$C_1 = cmc + C_s \quad (6)$$

여기서  $C_s$ 는 전해질 농도  $\text{mol}/\ell$ 이다.

수용성 매체에서 주어진 동족계열의 계면활성제에서 소수성 부분인 탄화수소사슬의 탄소수  $n$ 에 따른  $cmc$  변화는 다음식에 의해 표현된다.

$$\log cmc = A - B \cdot n \quad (7)$$

A, B는 특별한 실험조건의 상수이고, 극성 head group의 특성과 관련이 있다. 이온성 계면활성제에 대한 B의 평균값은 Shinoda 등[1]에 의해서 0.29임이 알려져 있다. 그리고 이 값은 (8)식과 같이 수용성 매체로 주위의 탄화수소부에서 하나의 메틸렌기를 이동시키는 응집에너지  $\omega$ 와  $K_g$ 에 관련된다.

$$B_{\text{ionic}} = \omega / [(1 + K_g)kT] \quad (8)$$

$\omega$ 는 탄화수소부에서 수용성 매체로 하나의 메틸렌기를 이동시키는 응집에너지 변화이다. 평균 B값과  $K_g$ 를 (8)식에 적용하면 이온성 계면활성제에 대해서  $\omega$ 를 산출할 수 있다. 즉, 측정된 각 조건에서의  $cmc$  값을 적용하여 식(1)에 의해서  $\Delta G_m$ 을 산출하고 식(2)를 이용  $\Delta H_m$ 을 계산하고, 식(3)에 이 값들을 대입하여  $\Delta S_m$ 을 산출한 후  $\log cmc$  변화와  $\log$  counter ion의 관계에서  $K_g$ ,  $\alpha$  그리고 응집에너지( $\omega$ )를 산출해서 SLMT 미셀형성에 대한 소수성 효과를 검토하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3. 1. Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate의 온도 및 전해질의 변화에 따른 임계미셀농도 측정 결과

본 연구에서는 표면장력법을 적용해서 온도 변화

및 전해질농도 변화에 따른 각각의 표면장력 곡선의 변곡점에서  $cmc$ 를 구하여 Table 1 및 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1 및 Table 1에서 나타난 것처럼  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 의 농도가 증가할수록 주어진 SLMT 계면활성제 농도에서  $cmc$ 는 감소하였고, 나머지 두가지 전해질의 경우에는 비슷한 결과가 나타났으며 특히  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 경우에는 상당히 큰  $cmc$ 값의 변화를 알 수 있었다. 이와 같은 전해질 첨가효과에 대해서 Tajima [12]가 수용액 표면에 대한 SDS의 흡착에 관한 방사선동위원소 연구를 수행한 바 있다. 즉, 과량의 염첨가시 포화된 단분자층에 계면활성제의 흡착에 의해서 1분자당 점유된 면적의 변화를 알게되었는데,  $\text{NaCl}$ 의 존재에 따라 계산된 점유면적은  $38.4 \text{ \AA}^2$ , 그리고 염이 존재하지 않은 상태에서의 점유면적은  $50.2 \text{ \AA}^2$ 이었다. 이러한 효과는 전기이중층의 압축과 물-공기 계면에서 흡착된 decyl ion의 탈수에 의한다고 설명하였다. 그리고 본 실험에서도 마찬가지로 염첨가시 흡착량이 감소하기 때문에 회합이 쉽게 이루어져서  $cmc$ 가 저하된다고 생각 할 수 있다. Fig. 1에서 볼 수 있는 것처럼 온도증가에 따른  $cmc$ 의 변화는 초기  $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 감소하다가 좀 더 온도가 증가되면 다시 증가하는 극소점이 존재하는 포물선 형태로 변화됨을 알았다. 이것은 탄화수소 그룹의 미셀내부로의 이동과정이 소수성 결합에 기인하며 Fig. 1에서 볼 수 있는 극소점 온도 아래 부분에서는 흡열적임을 나타내 준다. 그리고 온도를 더 증가시키면 미셀의 안정도가 감소하고, 매질의 유전상수가 증가[2]하는 등 여러가지 효과들이 나타나기 때문에 계면활성제 분자들의 미셀표면에서 ionic head group의 부과가 증가되어 큰 반발을 일으키게 되므로  $cmc$ 값을 크게 해준다[2, 5].

### 3.2. Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate의 온도 및 전해질의 변화에 따른 열역학적 파라메터의 산출 결과

#### 3.2.1. Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate의 전해질 농도변화에 따른 $\Delta G_m$ 의 온도와의 관계

$\Delta G_m$ 값은 2.3에서 설명된 식(1)을 적용하여 산출하였다. 그리고 이 산출결과를 Fig. 2~Fig. 4에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이  $\Delta G_m$ 는 온도 및  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  농도가 증가함에 따라 감소하였다.  $\Delta G_m$ 값이 음의값을 갖는 것은 미셀형성이 자발적으로 일어나기 때문이다. 이것은 미셀의 회합수가 증가

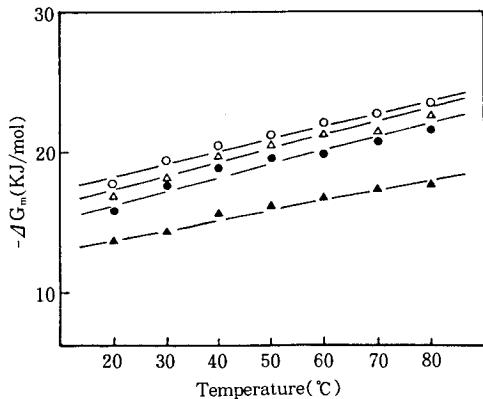


Fig. 2. Temperature dependence of  $-\Delta G_m$  at different  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentrations.

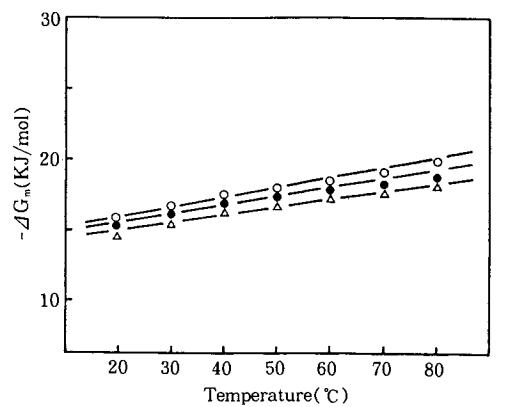


Fig. 3. Temperature dependence of  $-\Delta G_m$  at different  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  concentrations.

한다면 미셀의 표준 자유에너지의 변화는 감소할 것이고, 또한 전해질 농도가 증가할 수록  $\Delta G_m$ 의 값은 감소할 것이라고 주장 한 Hoyer[13]의 주장과도 일치함을 알았다. 그리고 Fig. 3~Fig. 4에 나타난 것처럼  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  및  $(\text{NaPO}_3)_6$ 의 경우에도 비슷한 결과가 나타났다.

#### 3.2.2. Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate의 전해질 농도변화에 따른 $\Delta H_m$ 의 온도와의 관계

$\Delta H_m$ 계산은 2.3에서 설명된 식(2)를 적용하여 산

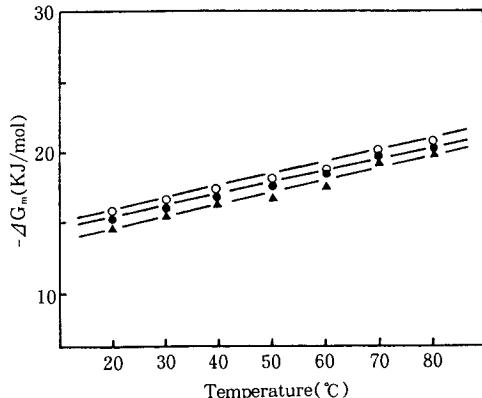


Fig. 4. Temperature dependence of  $-\Delta G_m$  at different  $(\text{NaPO}_3)_6$  concentrations.

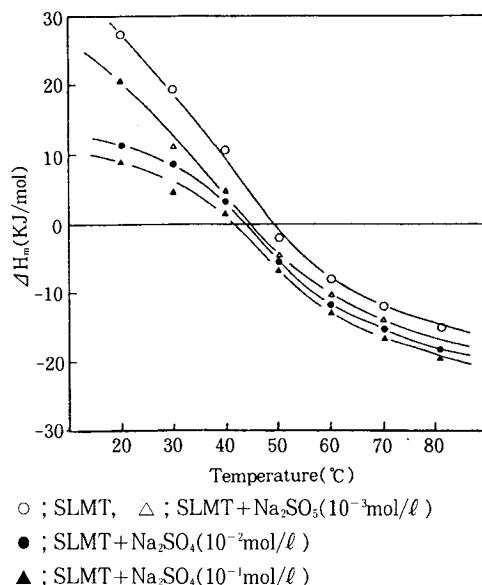


Fig. 5. Temperature dependence of  $\Delta H_m$  at different  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentrations.

출하였다. 그리고 이 산출결과를 Fig. 5~Fig. 7에 각각 나타내었다. Fig. 5~Fig. 7은 다양한 전해질의 농도변화에서  $\Delta H_m$ 와 온도의 관계를 나타내 준 것으로 20~40°C의 온도범위내에서  $\Delta H_m$ 은 온도의 증가에 따라 단조로이 감소하고 40~50°C의 온도에서는 그 값이 양의 부호에서 음의 부호로 바뀌었다. 이것

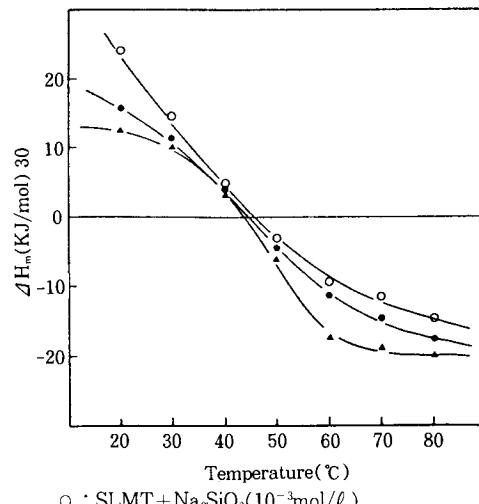


Fig. 6. Temperature dependence of  $\Delta H_m$  at different  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  concentrations.

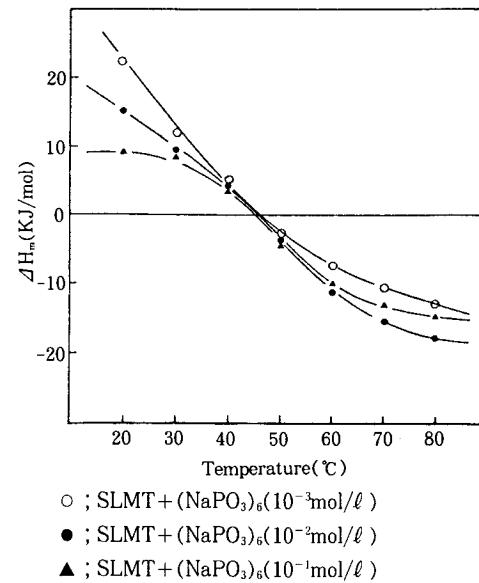


Fig. 7. Temperature dependence of  $\Delta H_m$  at different  $(\text{NaPO}_3)_6$  concentrations.

은 Sharma, Hoyer 그리고 Kareshima 등의 연구결과와 일치한다[13-15]. 일찍이 Stainsby와 Alexander[9]는 전해질염은  $\Delta H_m$ 에 별 영향을 끼치지 않는다고 발표하였지만 Matjevic와 Pethica[10]는 sodi-

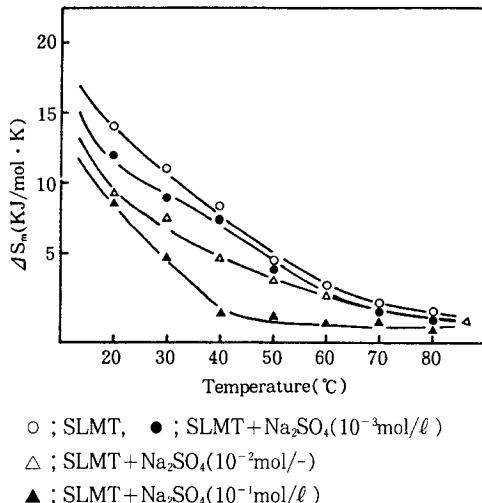


Fig. 8. Temperature dependence of  $\Delta S_m$  at different Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations.

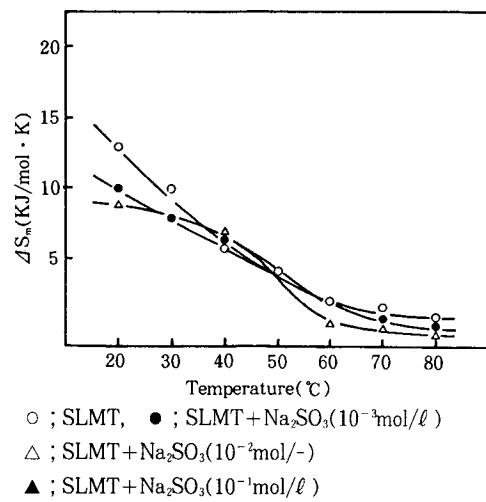


Fig. 9. Temperature dependence of  $\Delta S_m$  at different Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> concentrations.

um dodecyl sulfate 수용액에서  $\Delta H_m$ 은 온도와 전해질염의 농도에 따라 감소한다고 발표하였다. 결론적으로 SLMT는 20°C~40°C 범위의 저온영역에서는 미셀형성과정이 흡열반응이고, 50°C~80°C 범위의 고온영역으로 갈수록 발열반응임을 알 수 있다.

### 3.2.3. Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate의 전해질농도변화에 따른 $\Delta S_m$ 의 온도와의 관계

$\Delta S_m$ 계산은 2. 3에서 설명된 식(3)을 적용하여 산

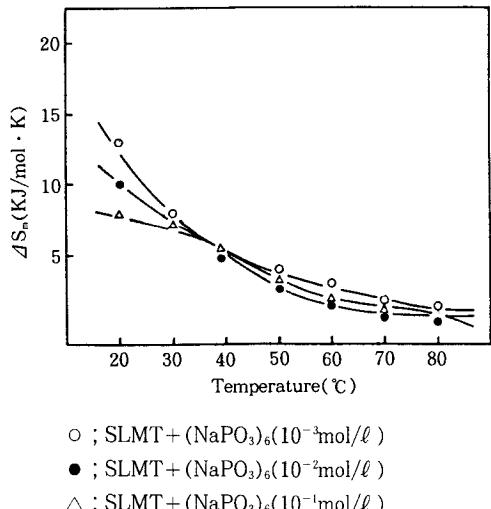


Fig. 10. Temperature dependence of  $\Delta S_m$  at different (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> concentrations.

출하였다. 그리고 이 산출결과를 Fig. 8~Fig. 10에 각각 나타내었다. Fig. 8~Fig. 10에서 보는 바와 같이 전해질 첨가 및 온도증가에 따른  $\Delta S_m$ 값은 감소하였다. 결과적으로 상대적으로  $\Delta H_m$ 값과 비교해 볼 때 20°C~40°C 범위의 저온 영역에서는 드문 경우이지만  $\Delta H_m$ 이 양의 값,  $\Delta S_m$ 이 양의 값이다. 그리고 50°C~80°C 범위의 고온 영역에서는  $\Delta H_m$ 이 음의 값,  $\Delta S_m$ 이 양의 값이기 때문에  $\Delta G_m$  값들이 음의 값이 되어 SLMT 미셀의 형성이 자발적으로 이루어짐을 알 수 있다.

### 3.3. Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate의 전해질 농도 변화에 따른 미셀상수( $K_g$ ), 미셀의 해리도( $\alpha$ ), 응집에너지( $\omega$ )의 온도와의 관계

SLMT의 미셀상수( $K_g$ ), 미셀의 해리도( $\alpha$ ) 그리고 주위의 탄화수소부에서 수용성 매체로 하나의 메틸렌기를 이동시키는데 필요한 응집에너지( $\omega$ )는 2. 3에서 설명된 식(4), (5), (8)을 적용 산출하여 Fig. 11~Fig. 14에 각각 나타내었다. Fig. 11은 실험에 사용된 전해질 이온의 농도 변화에 따른 cmc의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 11에 나타난 것처럼 Corrin-Harkins eq'n.[1, 4]에 따라 전해질의 농도가 증가함에 따라 cmc는 선형적으로 감소함을 알 수 있었다. 이것은 미셀상태에서 부분몰랄부피  $\Delta V_m$ (partial molal volume) 변화가 온도증가에 따라 증가하고,

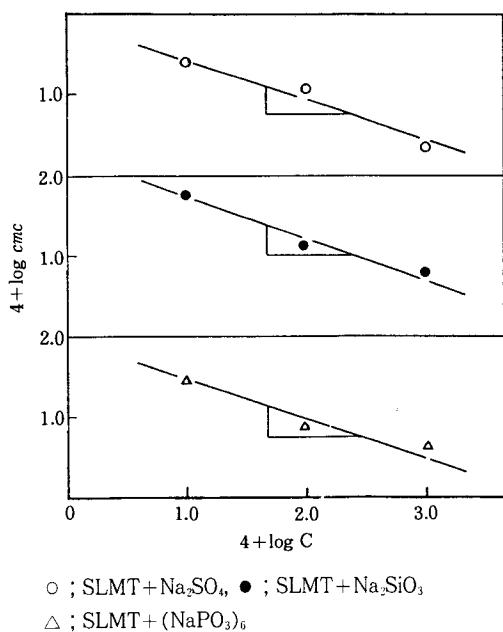


Fig. 11. The logarithm of the  $cmc$  vs. logarithm of counter-ion concentration at 60°C.

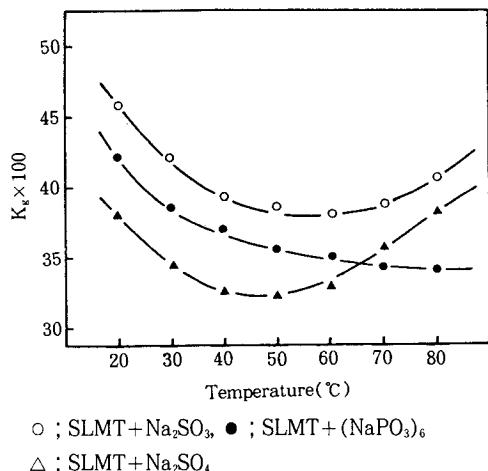


Fig. 12. Change of  $K_g$  constant of micelles of SLMT surfactant as a function of temperature in different electrolytes.

그리고 이러한 증가는 20°C~80°C의 온도범위내에서 직선관계를 나타낸다고 발표한 Houlard 등의 실험결과[16]와 일치하였고, 미셀 내부의 분자들이 동적운동(kinetic movement)이 증가하는 것에 기인된다고 추정된다. 즉 미셀표면에서 ionic head group의 부피

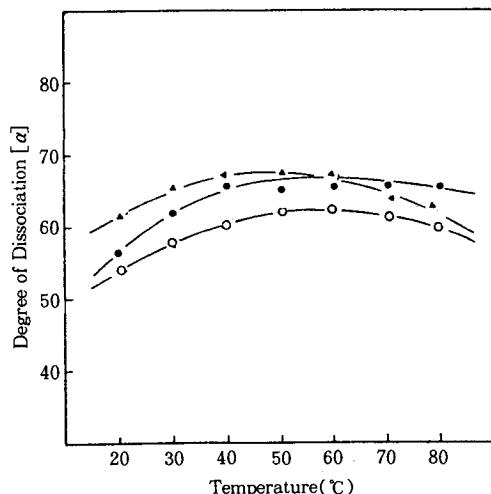


Fig. 13. Temperature dependence of the degree of dissociation surfactant micelle in different electrolytes.

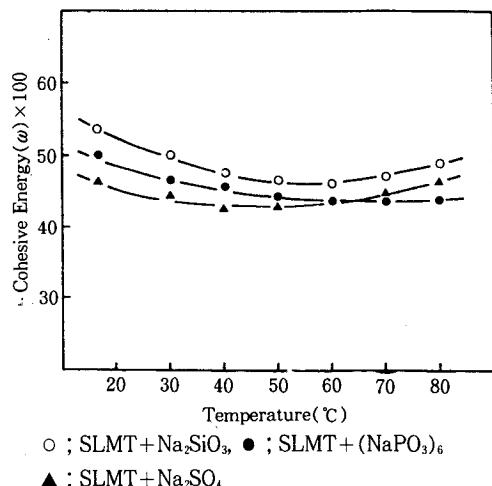


Fig. 14. Change in cohesive energy of hydrophobic bond formation as a function of temperature in different electrolytes.

는 온도증가에 따라 증가하고 그리고 온도가 증가함에 따라 미셀내부의 분자간 자유공간이 증가하게 된다. 그리고 Tomida 등[14]은 이것을 미셀형태의 계면활성제의 부분몰랄압축율(partial molal compressibilities)의 증가로 설명하였다. 한편 물분자의 열교

반(thermal agitation)이 커지면 계면활성제의 소수성그룹 주위에 고정된 구조가 형성되는 것을 더욱 방해한다. 이것은 소수성 부분의 인력을 증가시키고, 온도증가에 따른 미셀형성의 구동력이 된다[5].

그리고 Fig. 11과 같은 방법으로 각각의 직선의 기울기 값을  $K_g$ 값으로 정해서 Fig. 12에 각 온도에 대해서 나타내었다. Fig. 12에서 볼 때  $K_g$ 값은 온도 증가에 따라서 50°C까지는 감소하였고, 50°C 이상의 온도에서는 그 값들이 증가하거나 일정하였다. 따라서 본 연구에서 실험한 SLMT 역시 음이온성 계면활성제이기 때문에 온도증가에 따라 20°C~50°C의 온도범위에서 부분몰랄부피와 부분몰랄압축율이 직선적으로 증가하리라 추정 할 수 있다. 그러므로 20°C~50°C의 온도 영역에서 온도와 전해질의 혼합효과가 커지는 경향이어서 혼합미셀이 전해질염 농도의 증가 때문에  $\Delta H_m$ 를 감소시켜 해리되게 한다. 그리고 50°C 온도 이상에서는 전해질 농도 증가에 따른 적은 열소모에 의한 순수한 계면활성제의 미셀과 비교해서 혼합 미셀이 커지는 경향을 나타낸다[5]. Fig. 13은 식(5)에 의해서 계산된것처럼 각 전해질에 대한 온도의 함수로서 SLMT 미셀의 해리도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 SLMT 미셀의 해리도는 온도에 따라 증가하였고, 50°C~60°C 부근에서 연구된 모든 전해질에 대한 최대값이 존재하였다. 그리고 그 이상의 온도에서는  $(NaPO_3)_6$ 에 대해서는 일정해짐을 알 수 있었고 한편  $Na_2SO_4$  및  $Na_2SiO_3$ 에 대해서는 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 여기서 얻은 결과는 Piercy 등[17]의 연구에서 얻어진 결과와 일치하였다. 탄화수소부에서 수용성 매체로 하나의 메틸렌기를 이동시키는 응집에너지 변화인  $\omega$ 는  $K_g$ 값을 이용 식(8)에 의해서 산출하여 Fig. 14에 나타내었고 0.54~0.67kT의 값의 범위임을 알 수 있었다.  $\omega$ 값을 비교하여 보면  $Na_2SO_4$ 에서 보다  $Na_2SiO_3$ ,  $(NaPO_3)_6$  존재하에서  $\omega$ 값이 큰것으로 보아  $Na_2SiO_3$ ,  $(NaPO_3)_6$  존재하에서  $Na_2SO_4$  존재하에서 보다 미셀 내부에서 벌크상으로 메틸렌기의 이동이 용이하다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

- 전해질 존재하에서 sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate의 cmc값은 온도가 변화함에 따라 극소점이 존재하는 포물선 형태로 변화하였다. 전해질 농도

및 온도증가에 따라  $\Delta H_m$ ,  $\Delta G_m$  및  $T\Delta S_m$ 값은 감소했고, 20°C~40°C 범위의 저온영역에서는 미셀형성과정이 흡열반응이고, 50°C~80°C 범위의 고온영역으로 갈수록 발열반응임을 알 수 있다.

2. 탄화수소부에서 수용성 매체로 하나의 메틸렌기를 이동시키는 응집에너지 변화인  $\omega$ 는 0.54~0.67kT의 값을 가지며, sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate 미셀의 해리도는 20°C~50°C 범위에서는 온도 증가에 따라 증가했고, 50°C~60°C의 범위에서는 사용된 모든 전해질에 대해서 최대값이 존재하였다. 그리고 전해질 존재하에서의 미셀형성의 경향은  $Na_2SO_4$  보다  $(NaPO_3)_6$  및  $Na_2SiO_3$  하에서 미셀 내부로부터 벌크상으로 메틸렌기의 이동이 용이하다는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- K.T. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, and T. Isemura, "Colloidal Surfactants", Academic press, New York and London (1963).
- H. N. Singhi, S. Swarup, and S.M. Saleem, *J. Colloid and Interface Sci.*, **68**, 128 (1979).
- L. I. Osipow, "Surface Chemistry", Reinhold Publishing Corporation, New York (1962).
- A. M. Schwarz, J.W. Perry., and J. Berch, in "Surface active agents and detergents", 120-125, Interscience Publishers, Inc., New York (1958).
- M. Tsuchia et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1756 (1969) and M. Matzner et al., *Chem. Rev.*, **64**, 645 (1964).
- E. Rybicki, *Tenside Surfactants Detergents*, **28**, 62(1991).
- E. Martinez and V. Flores, *Tenside Surfactants Detergents*, **24**, 38(1987).
- K.D. Nam, T. Y. Kim, and N. H Jeong, *J. Kor. Oil Chemists' Soc.*, **9**, 1 (1992).
- G. Stainsby and A.E.Alexander, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 587 (1950).
- E. Matijevic and B.A.Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 587 (1950).
- V.W. Barry and G.F.J. Russel, *J. Colloid interface Sci.*, **40**, 174 (1972).

12. K.Tajima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1767 (1971).
13. H. W. Hoyer, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1283 (1957).
14. S.M., Kaneshina, T. Tomida, and R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 450 (1974).
15. V.K. Sharma, R. Bhar, and J.C. Ahluwalila, *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 396 (1987).
16. E.A. Vikingstad and H.Houland, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 59 (1974).
17. J.M. Piercy, N. Jones, and G. Ibbotson, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 165 (1971).