J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 17. No. 2, June, 2000. 105~112



# N-아실아미노산계 계면활성제(제14보) Soium N-Acyl Sarcosinate 미셀형성에 있어 동력학적 고찰

김명수* · 김홍수** · 정환경*** · 남기대

충북대학교 공과대학 화학공학부 · *리엔 산업주식회사 ·
**충청대학 화학공업과 · ***삼성전자 천안 반도체 AMLCD
(2000년 5월 26일 접수, 2000년 6월 20일 채택)

# N-Acyl Amino Acids Surfactant(14) Kinetics for Micelle Formation of sodium N-Acyl Sarcosinate Solution

**Myung-Soo Kim* · Hong-Soo Kim** · Hwan-Kyeong Jeong*** and Ki-Dae Nam**

*School of Chem. Eng. Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 361-763 Korea*
**Lee & Bed Ind., Co. LTD, Youngin, Kyoungki 449-820 Korea*
***Dept. of Chem. Eng., Chung Cheng College, Chungbuk 363-890 Korea*
**** AMLCD Division Semiconductor Samsung Electronics Chungnam 330-300 Korea*
*(Received, May 26, 2000 : Accepted June 6, 2000)*

**Abstract** : Surface tension as a function of concentration and temperature was measured for aquous solution of sodium N-acyl sarcosinate, $RCON(CH_3)CH_2$ COONa, From the intersection points in the ($\gamma$-logC) curves, the critical micelle concentration (*cmc*) was determined at 20, 30, 40, and 50℃. Structural effects on the cmc maximum and the minimum area per molecule at the aquous solution/air interface were discussed. The free energy, enthalpy, and entropy of micellization and adsorption of surfactant solution also were investigated. Numberous investigators have dealt with sodium N-acyl sarcosinates and their applications as wettings, flooding and reducing agents and as corrosion inhibitors.

## 1. 서 론

요즈음 새로이 연구되고 있는 아미노산류 계면활성제는 일명 단백질 계면활성제로 환경친화성 화합물로 무공해 물질로 고부가가치 성이 있는 차세대 계면활성제로 기대성이 큰 화합물이다.[1, 2] 특히 N-acyl sarcosinate는 Medialan이란 상품명으로 시판되고 있다. 원료인 아미노산의 일종인 sarcosine은 화학공업의 여러 상에서 광범위하게 사용된다. 이는 고감도 면화색소들의 Rapidogen 시리즈 중 중간 염료로 중요하게 사용되는 화합물이다.[3] sodium N-acyl sarcosinate는 작은 입자들의 유화로 만들어져 이들은 화장품 유화제로 이용된다.[4] 소수성부 탄소수가 $C_8$~$C_{20}$ 범위인 고급지방산이 N-아실화된 염들의 크림 치약은 carrogeenate가 존재하여 매우 거품성이 우수할 뿐만 아니라 그에 안정성과 견실성을 갖는다.[5, 6] 그리고 약물 처리된 피부의 클리너와 상처 재 제거제로서 클리닝과 거품성 향상은 sodium N-acyl sarcosinate의 몇 가지 조성에 따라 이루어졌다.[7] 이들은 모두가 각각의 작용성에 따라 이용되는 것으로 매우 부드러운 촉감을 유발한다. 그리하여 샴푸나 목욕용 거품, 세정 크림, 연무제 및 합성물의 기포제로 사용되었다.[8~11] 그리고 공업적 분야 특히 섬유공업에서 습윤제[12, 13], 감퇴제[14, 15] 및 부식 억제제[16] 등에 응용코자 연구가 진행되고 있다.

계면활성제는 수용액에서 미셀을 형성한다. 이는 계면활성제의 단량체가 소수성부의 상호 인력에 의한 결합으로 어느 집합체를 형성함으로써 이루어지는 것으로 알려져 있다. 미셀을 형성함에 있어 이루어지는 추진력은 소수성부의 탄화수소의 사슬간의 van der Waals force이고 그 에너지는 소수성부의 알킬기의 길이에 해당하는 탄화수소 화합물의 증발열과 비슷하다는 것을 Halsey[17]가 제안하였다. 이러한 관점에서 보면 계면활성제의 경우 소수성부의 상호 결합으로 생겨난 에너지가 친수성 부분의

ionic head나 수화성 있는 계면활성제는 서로 모이게 되는데 이에 필요한 에너지를 초과할 때 미셀형성과 같은 집합체는 구형을 이룬다는 것을 생각할 수 있다. 그러나 미셀형성에 있어 미셀은 중성 또는 이온성으로 수용액내에서 평형 상태를 유지하고 그 비율은 농도에 따라 달라진다고 McBain[18]이 말하였고, Hartley[19]는 이온성 미셀만이 존재하며 미셀의 3차원적 입체성은 본질적으로 계면활성제의 소수성 부분인 탄화수소의 사슬 길이에 따라 결정된다고 하는 spherical model을 제안하였다. 그러나 Delye[20]는 탄화수소 사슬이 rigid한 상태에서 서로간의 결합에 따라 flexible해 질 때 생기는 에너지가 친수성 부분의 ionic head나 수화 공동체들이 미셀 표면에 모이게 하는데 필요한 에너지와 균형이 될 때까지 미셀이 점점 증가되어 성장한다는 size-limiting factor를 주장하였다. 한편 비이온성 계면활성제들은 수용액내에서 자발적으로 안정한 미셀을 형성하므로 ionic head의 정전기적 인력보다는 size-limiting factor가 존재한다는 것이 가능하다. 그러나 계면활성제의 미셀 과정에서 탄화수소 사슬 사이의 결합 즉 van der Waals force가 가장 중요한 인자로 작용한다는 것을 부인하지는 못한다. 그리고 계면활성제의 단량체는 수용액내에서 미셀을 형성할 때 에너지가 변화하는 것도 중요한 사실이다.[21, 22, 23] 그러나 미셀형성 과정은 아직 분명하지 못하여 미셀형성 메카니즘이 확실히 알려져 있지 않으며, 다만 일반적으로 phase separation theory 또는 mass action theory로 설명되고 있다. 이러한 이론은 근본적으로 근사법이다.

Polland[24]는 통계역학적 관점에서 미셀형성 과정을 설명하였다. 이들에 관한 것은 거의가 일반적으로 사용되는 이온성 계면활성제나 비이온성 계면활성제들로 단백질 계면활성제에 대한 미셀형성에 관한 것은 아직 찾아 볼 수 없다.

그리하여 본 연구에서는 요즈음 새로운 연구 동향을 갖는 Rosen[25, 26]의 방법론에 입각한 Gad의 연구[27]을 참작하여 sodium N-acyl sarcosinate류의 고급지방산의 탄소수 변화와 불포화 탄화수소를 갖는 구조적 측면을 고려하여 미셀형성의 활성화 파라미터를 구하여 미셀형성에 관한 메카니즘을 밝히고자 한다.

## 2. 실 험

### 2-1. sodium N-acyl sarcosinate의 합성

sarcosine의 N-아실화 반응은 Kim의 합성 방법[28]을 사용하였다. 즉 온도계와 pH 전극이 설치된 500 ml 4구 둥근바닥 플라스크에 sarcosine 49.8g (0.56mol)을 200ml 증류수에 용해시킨 후 30%-NaOH용액 100ml을 가한 후 고급 지방산 염화물 0.56mol ( lauroyl chloride ; 130.3g, myristoyl chloride ; 138.2g, palmitoyl chloride ; 153g, stearoyl chloride ; 169.4g, oleoyl chloride ; 165.4g )을 적가 깔때기를 통해서 25℃ 온도를 유지하면서 Schotten-Baumann법[29]을 이용하여 서서히 적가한다. 이때 0.1N-NaOH 첨가로 pH 10~12 , 온도는 55℃를 유지하고 2시간 반응시킨다. 반응이 종결되면 30%-HCl 용액으로 pH 2.4 이하로 산성화하고, 에테르로 2~3회 반복하여 반응물을 완전 추출시킨다. 에테르 추출물을 중화시키기 위하여 냉각된 증류수로 2~3회 세척한 후 무수황산나트륨으로 건조시키고 여과 제거한 후 용매를 감압 증류한다. 잔유물은 n-헥산으로 재결정시킨 후 얻어진 반응생성물을 NaOH로 중화시켜 5종의 sodium N-acyl sarcosinate 유도체를 얻어 각각의 시료를 택하여 미셀형성에 있어 기본물질로 사용하였다.

① sodium N-lauroyl sarcosinate [LS]:
결정모형: 백색고체, 용융점: 45℃[45.2~45.8℃] [28], 146.9g (수득률: 92%)

② sodium N-myristoyl sarcosinate [MS]:
결정모형: 백색고체, 용융점: 52℃[51~52℃] [28], 149.2g (수득률: 95%)

③ sodium N-palmitoyl sarcosinate [PS]:
결정모형: 백색고체, 용융점: 66℃[65.5~66.5℃] [28], 175.1g (수득률: 96%)

④ sodium N-stearoyl sarcosinate[SS]:
결정모형: 백색고체, 용융점: 72℃[71.5~72℃] [28], 179.3g (수득률: 92%)

⑤ sodium N-oleoyl sarcosinate [OS]:
결정모형: 점유성 167.8g (수득률: 91%)

### 2-2. 각 온도에서 표면장력과 전도율 측정

2-1의 방법으로 얻어진 5종의 sodium N-acyl sarcosinate의 일정 농도 범위($10^{-1}$ ~$10^{-4}$ mol/ l )내에서 20, 30, 40, 50℃의 일정 온도에서 Ring method로 표면장력을 측정하였다. 이 때 사용한 Pt-Ir 합금 고리는 측정에 앞서 벤젠, 에탄올, 아세톤 그리고 증류수의 순으로 잘 씻고, 가스 버너의 산화염으로 적열한 다음 다시 증류수로 잘 씻어 건조하여 사용하였다. 또한 전도율도 위의 조건에서 AMEL model 134로 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3-1. 표면장력 저하능

단백질 계면활성제의 일종인 sodium N-acyl sarcosinate류 5종은 소수성부인 탄화수소의 탄소수가 12~18 범위인 4종과 다른 1종은 탄소수가 18이고 이중결합이 하나 있는 불포화 지방산인 oleoyl chloride에서 합성된 화합물이다. Ⅱ-3의 방법으로 20, 30, 40, 50℃의 일정 온도 범위내에서 농도 변화에 따른 표면장력 $\gamma$값의 변화는 수용액의 다양한 농도에서 얻어진 결과를 Fig. 1~Fig. 5에 도시하였다. 이들은 대부분 표면장력의 다소 감소는 계면활성제의 활성 증가로 관찰된다. Fig. 1~ Fig. 5에서 보는 바와 같이 $\gamma$-logC 곡선에서의 교차점으로 추정되는 cmc 값은 각각의 일정 온도에 따라 Table 1에 일괄 표시하였다. 합성된 sodium N-acyl sarcosinate의 추정된 cmc는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여준다. 이것은 미셀형성에 있어 친수성 그룹의 수화의 감소 경향이 온도 변화 즉 열적 효과에 기인되는 것으로 볼 수 있다. log cmc는 소수성부인 탄소수 Cn에 따른 것을 Fig. 6에 도시하였다.

log cmc와 Cn의 관계가 Klevens 방정식[30]에 의하여 소수성부의 탄소수 12, 14, 16인 경우 sodium N-acyl sarcosinate는 선형임을 보여 주었지만, 탄소수 18인 sodium N-stearoyl sarcosinate와 그에 불포화 결합이 있는 sodium N-oleoyl sarcosinate는 cmc 값이 더 이상 감소되지는 아니하였다. 이것은 아마도 수용액에서 소수성부의 탄소수가 많아서 일어나는 현상이다.

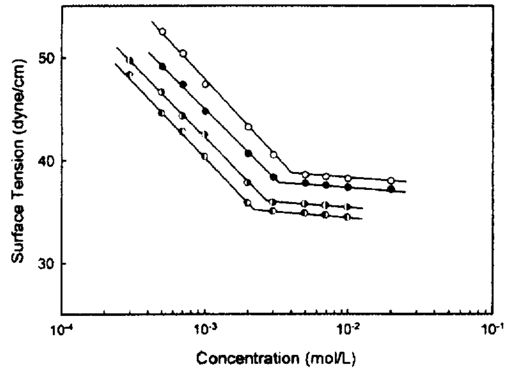


Fig. 2. Variation of surface tension vs. concentration of sodium N-myristoyl sarcosinate[MS] at 20, 30, 40, and 50℃. (○:20℃, ●:30℃, ◑:40℃, ◐:50℃)

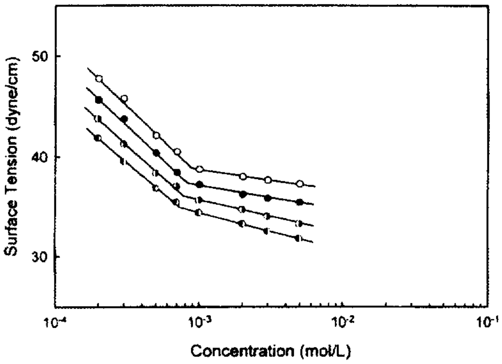


Fig. 3. Variation of surface tension vs. concentration of sodium N-palmito yl sarcosinate[PS] at 20, 30, 40, and 50℃. (○:20℃, ●:30℃, ◑:40℃, ◐:50℃)

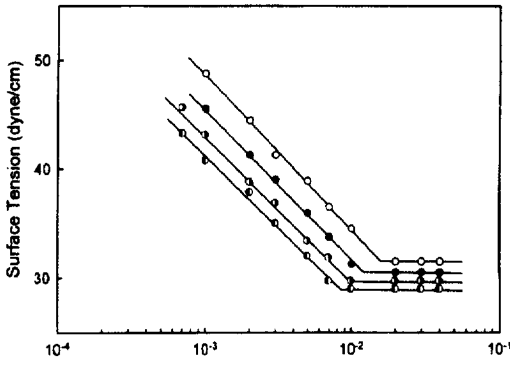


Fig. 1. Variation of surface tension vs. concentration of sodium N-lauroyl sarcosinate[LS] at 20, 30, 40, and 50℃. (○:20℃, ●:30℃, ◑:40℃, ◐:50 ℃)

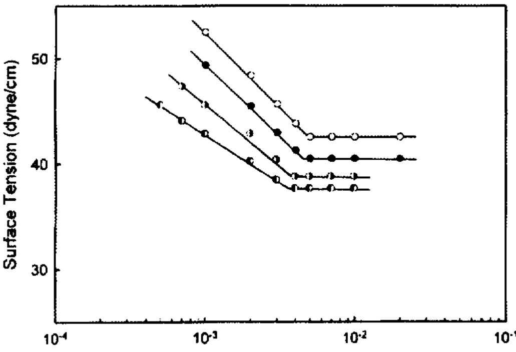


Fig. 4. Variation of surface tension vs. concentration of sodium N-stearoyl sarcosinate[SS] at 20, 30, 40, and 50℃. (○:20℃, ●:30℃, ◑:40℃, ◐:50℃)

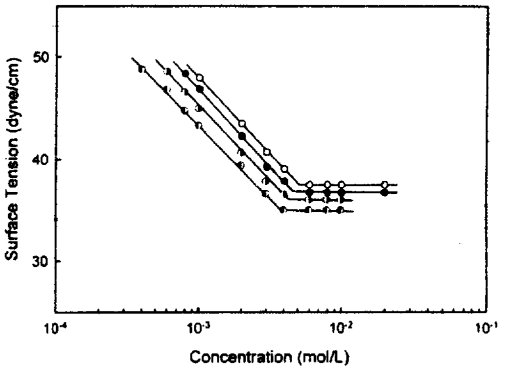


Fig. 5. Variation of surface tension vs. concentration of sodium N-oleoyl sarcosinate[OS] at 20, 30, 40, and 50℃. (○:20℃, ●:30℃, ◑:40℃, ◐:50℃)

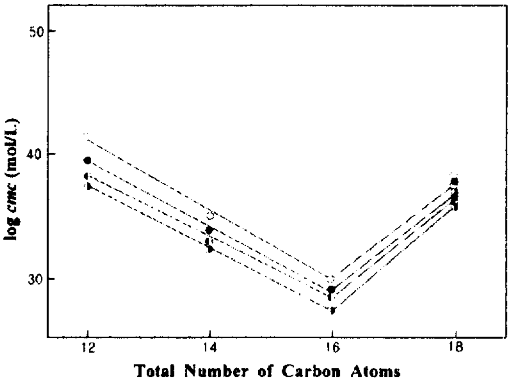


Fig. 6. Variation of log cmc against total number of carbon atoms in sodium N-acyl sarcosinates at 20, 30, 40, and 50℃. (○:20℃, ●:30℃, ◑:40℃, ◐:50℃)

Table 1. Critical Micelle Concentration(cmc), Maximum Surface Excess($\Gamma$max), Minimum Area(Amin), Efficiency(Pc20) and Effectiveness($\Pi$cmc) of The Sodium N-Acyl Sarcosinates

| Comp'd | Temp. (℃) | *cmc* (mol/ℓ) | $\Gamma_{max} \times 10^{10}$ (mol/㎠) | $A_{min}$ (㎚²) | $P_{c20}$ (mmol/ℓ) | $\Pi_{cmc}$ (dyne/cm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| LS | 20 | $1.6\times10^{-2}$ | 1.35 | 124 | 3.30 | 41.2 |
| | 30 | $1.2\times10^{-2}$ | 1.33 | 125 | 2.55 | 42.0 |
| | 40 | $1.0\times10^{-2}$ | 1.31 | 126 | 3.00 | 43.2 |
| | 50 | $9.0\times10^{-3}$ | 1.30 | 128 | 3.75 | 43.9 |
| MS | 20 | $3.8\times10^{-3}$ | 1.31 | 127 | 3.74 | 32.2 |
| | 30 | $3.5\times10^{-3}$ | 1.26 | 130 | 3.80 | 32.8 |
| | 40 | $2.5\times10^{-3}$ | 1.24 | 134 | 3.95 | 34.5 |
| | 50 | $2.2\times10^{-3}$ | 1.22 | 136 | 4.10 | 35.7 |
| PS | 20 | $9.0\times10^{-4}$ | 1.26 | 131 | 3.95 | 33.0 |
| | 30 | $8.2\times10^{-4}$ | 1.25 | 132 | 4.30 | 34.5 |
| | 40 | $8.0\times10^{-4}$ | 1.23 | 134 | 4.40 | 35.0 |
| | 50 | $7.5\times10^{-4}$ | 1.20 | 137 | 4.50 | 36.8 |
| SS | 20 | $5.0\times10^{-3}$ | 1.24 | 134 | 3.00 | 29.0 |
| | 30 | $4.5\times10^{-3}$ | 1.22 | 136 | 3.25 | 31.5 |
| | 40 | $4.0\times10^{-3}$ | 1.21 | 138 | 3.30 | 33.6 |
| | 50 | $3.8\times10^{-3}$ | 1.20 | 140 | 3.39 | 34.3 |
| OS | 20 | $5.2\times10^{-3}$ | 1.25 | 134 | 3.33 | 34.8 |
| | 30 | $4.8\times10^{-3}$ | 1.24 | 135 | 3.52 | 35.9 |
| | 40 | $4.5\times10^{-3}$ | 1.22 | 136 | 3.51 | 36.0 |
| | 50 | $4.0\times10^{-3}$ | 1.21 | 138 | 3.50 | 37.2 |

### 3-2. 전기전도율

sodium N-acyl sarcosinate 수용액의 전도도가 평형일 때 Fig. 7~Fig. 11에 도시된 바와 같이 농도의 제곱근에 따른 변화성이다. 이때 곡선의 기울기는 희박한 수용액에서 다소 밑으로 기울어지는 경향을 나타내었다. 특히 Fig. 7인 경우 즉 sodium N-lauroyl sarcosinate는 기울기의 정지가 없다. 같은 계통의 소수성부 탄소 증가에 따른 곡선 기울기의 평형은 cmc농도 부근 즉 급격한 양상으로 시작된 이온 미셀 농도 범위에서 일어난다.

다시말하면 임계 영역은 소수성부인 탄화수소의 탄소수 길이의 증가와 보다 낮은 농도 범위에서 평형 전도율의 변화성을 크게 가져온다. 그리고 대부분의 것들은 기울기가 거의 같은 결과를 가져왔다.

그러나 cmc는 Fig. 1~Fig. 5에서 보는 바와 같이 $\gamma$-logC 곡선의 plot에 대해 온도의 증가로 감소된다. 그 반면 평형전도율과 계면활성제 농도의 제곱근에 따른 임계 영역은 온도의 증가로 증가된다. 이는 온도 변화에 따른 전기전도율의 방법에 의한 cmc의 결정에 대한 중요한 요인은 아니다.

### 3-3. 유효한 표면장력($\Pi_{cmc}$)

cmc 영역에서의 표면장력 $\gamma$는 농도 변화에 변하지 않는다. 따라서 cmc에서의 $\gamma$는 $\Pi_{cmc} = \gamma_0 - \gamma$ 표면장력의 계산값이 사용된다. $\gamma_0$는 실험 온도에서 순수한 물의 표면장력이고, $\gamma$는 cmc 농도에서 표면장력이다. 가장 효과적인 계면활성제는 cmc 농도에 대하여 표면장력 내에서 큰 감소성을 보여준다. sodium N-acyl sarcosinate의 $\Pi_{cmc}$ 값은 각각의 온도 변화에 따라 Table 1에 표시하였다. 이 중 sodium N-lauroyl sarcosinate가 가장 효과적이고 모든 시료들도 온도 증가에 따라 유효한 표면장력이 증가되는 경향을 가져왔다.

### 3-4. 표면장력의 유효능률(Pc20)

일반적으로 계면활성제의 표면장력 저하능률은 농도(mol/ l ) 변화에서 결정되는데 이것은 20dyne/

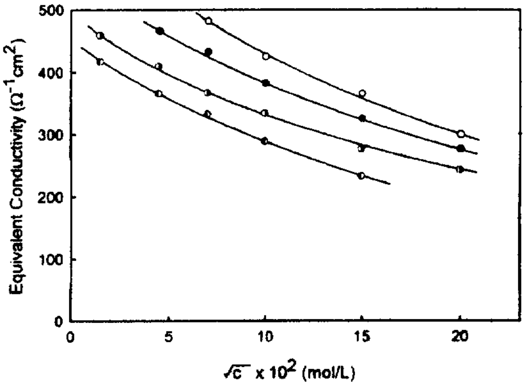


Fig. 7. Equivalent conductivity vs. square root of concentration of sodium N-lauroyl sarcosinate at 20, 30, 40, and 50℃. (○ ; 20℃, ● ; 30℃, ◑ ; 40℃, ◐ ; 50℃)

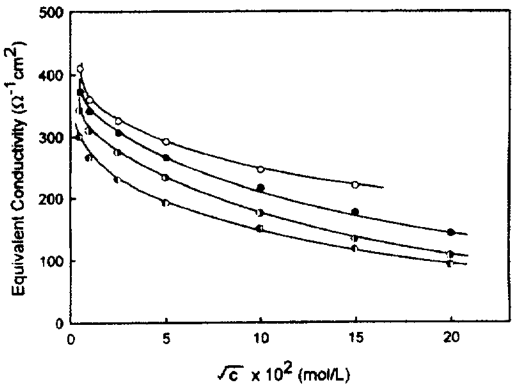


Fig. 8. Equivalent conductivity vs. square root of concentration of sodium N-myristoyl sarcosinate at 20, 30, 40, and 50℃. (○ ; 20℃, ● ; 30℃, ◑ ; 40℃, ◐ ; 50℃)

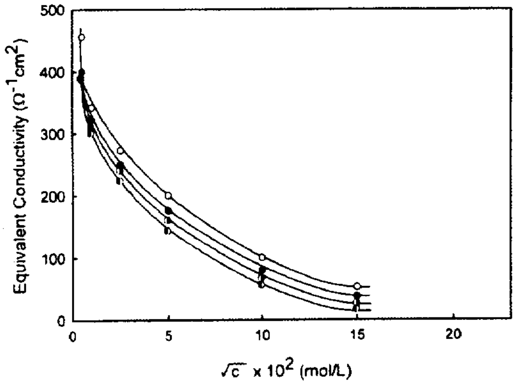


Fig. 9. Equivalent conductivity vs. square root of concentration of sodium N-palmitoyl sarcosinate at 20, 30, 40, and 50℃. (○ ; 20℃, ● ; 30℃, ◑ ; 40℃, ◐ ; 50℃)

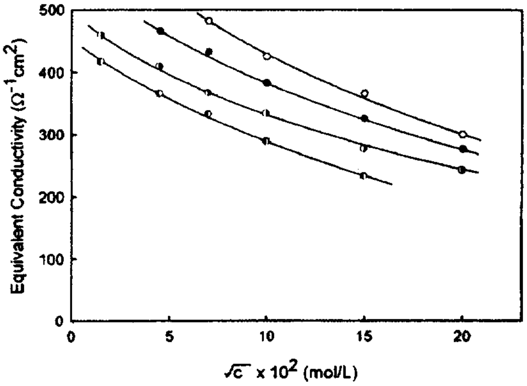


Fig. 10. Equivalent conductivity vs. square root of concentration of sodium N-stearoyl sarcosinate at 20, 30, 40, and 50℃. (○ ; 20℃, ● ; 30℃, ◑ ; 40℃, ◐ ; 50℃)

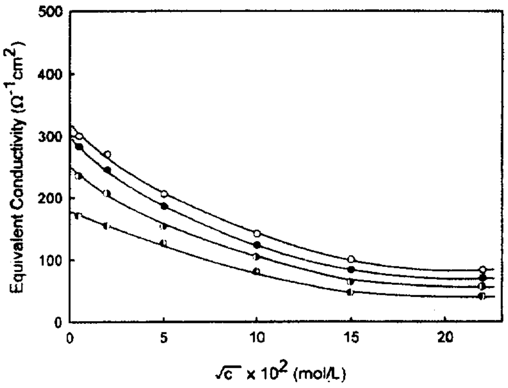


Fig. 11. Equivalent conductivity vs. square root of concentration of sodium N-oleoyl sarcosinate at 20, 30, 40, and 50℃. (○ ; 20℃, ● ; 30℃, ◑ ; 40℃, ◐ ; 50℃)

㎝의 용매의 표면장력을 저하시키는 농도의 단위이다. 그러므로 일반적 가장 중요성을 갖는 계면활성제는 52dyne/㎝의 표면장력을 갖는 가장 낮은 농도를 말한다.

sodium N-acyl sarcosinate의 각 온도에 따른 $P_c20$수치는 Table 1에 일괄 표시하였다. 그리고 소수성부의 탄소수 변화에 따른 $P_c20$의 변화성을 온도에 따라 각각 plot한 결과 Fig. 12에 도시하였다. 소수성부의 탄소수 12, 14, 16까지는 직선체인의 탄소수 증가에 따라 거의 직선적인 증가를 보였다. 이것은 Table 2의 수용액과 공기의 상호 작용에서 준비된 계면활성제의 흡수의 음에너지 변화에서도 나타난다.

그렇지만 sodium N-stearoyl sarcosinate나 sodium N-oleoyl sarcosinate 등 탄소수가 18인 경우는 흡수

능률이 오히려 감소되었다. 그러나 sodium N-oleoyl sarcosinate는 흡수능률이 다소 증가를 보인 것은 흡수 영향이 있는 계면활성제의 골격이 이중결합의 존재로 본다.

### 3-5. 단위면적당 흡착량 및 단위면적

Gibb's 방정식 $\Gamma=1/RT(d\Gamma/d\ln C)$에 의하면 $\Gamma$는 단위면적당 흡착량이고, $d\Gamma$는 단위표면장력, C는 계면활성제의 농도이다.

표면에너지의 감소되는 물질은 $\Gamma$의 값이 양의 값일 때 계면활성제의 활성 증가로 표면장력 저하능이 있을 때의 조건에서 표면 부근이나 표면에서 활성이 존재하게 된다. Fig. 13 ~ Fig. 16는 표면장력의 변화에 $d\Gamma$을 온도 변화에 따른 sodium N-acyl sarcosinate 단백질 계면활성제의 logC 변화와 plot한 것이다. $d\Gamma$-logC 관계에서 기울기인 $\Gamma$을 취한다면 대략적인 값의 기울기는 대부분 음의 값을 갖게된다. 그리고 소수성부의 탄소수가 12, 14, 16인 sodium N-acyl sarcosinate들은 점진적으로 낮은 농도로 이항되며 탄소수 18인 sodium N-stearoyl sarcosinate와 sodium N-oleoyl sarcosinate는 보다 높

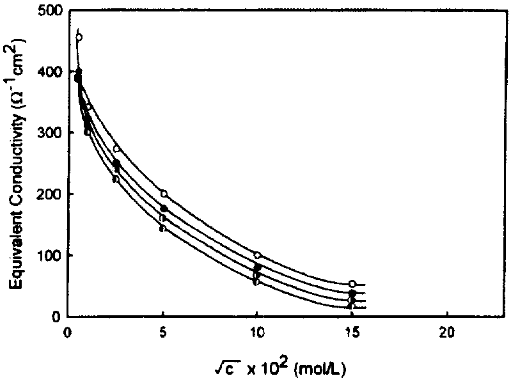


Fig. 12. Variation of efficiency(Pc20) against total number of carbon atoms in the chain of sodium N-acyl sarcosinates at 20, 30, 40, and 50℃. (O ; 20℃, ● ; 30℃, ◑ ; 40℃, ◐ ; 50℃)

은 농도의 방향으로 이행됨을 보여 주었다. 합성된 sodium N-acyl sarcosinate류의 최대 흡착량 $\Gamma_{max}$는 cmc의 Gibb's 흡수 방정식에 의하여 산출되어 Table 1에 일괄 표시하였다. 소수성부의 탄소수 증가함에 따라 $\Gamma max$는 전반적으로 낮아졌지만 소수성부의 탄소수가 18인 경우는 불포화도가 있는 경우도 거의 비슷한 값을 갖는다. 또한 온도 증가에서 $\Gamma_{max}$는 감소되었다.

단위 면적당 차지하는 최소의 값(A)은 계면활성제 수용액과 공기 계면에서 분자당 차지하는 면적(Å)으로 sodium N-acyl sarcosinate인 경우 $A = 1/(N_o\Gamma) \times 10^6(Å)^2$ 식에 의하여 산출된 값은 Table 1에 일괄 표시하였다. 이 결과에서 소수성부의 탄소수 증가로 분자당 최소 면적도 증가되고 온도의 증가에서는 계면막의 분자 열교환 증가로 커지는 것을 예상할 수 있다.

### 3-6. 미셀형성에 있어 동력학적 파라미터

계면활성제의 미셀형성에 따른 표준자유에너지의 변화 $\Delta G^\circ_{mic}$는 Klevens 관계식에 의하여 얻었다. 그리고 그 외의 $\Delta H^\circ_{mic}$, $\Delta S^\circ_{mic}$등은 Rosen의 관계식[25]으로 구하여 Table 2에 일괄 표시하였다.

본 실험에서 sodium N-acyl sarcosinate류인 아미노산 계면활성제는 20, 30, 40, 50℃ 각각의 온도 변화에서 계산되었다. 이 결과 얻어진 미셀화의 표준자유에너지는 항상 음의 값을 갖고 미셀화가 자발적 공정임을 나타낸다. 온도가 일정할 때 소수성부의 탄소수가 증가할 때도 감소 현상을 가져왔고 소수성부의 탄소수가 18인 sodium N-stearoyl sarcosinate나 불포화도가 하나 있는 sodium N-oleoyl sarcosinate는 거의 동일한 값을 갖는다. 이것은 미셀화 증가에 대하여 열역학적으로 안정함을 보여준다.

$H^\circ_{mic}$의 분석은 미셀의 내부가 수용성 환경에서 소수성부인 methylene 단위의 전환을 나타날 때, 자유에너지의 변화를 나타낼 때 음의 값을 갖는 것이고 미셀화가 잘 이루어지는 것으로 본다. 이것은 소수성부 탄소수가 16개까지 소수성부 탄소수 증가로 cmc가 감소되는 사실을 말해주고, 탄소수가 18인 sodium N-stearoyl sarcosinate의 $\Delta S^\circ_{mic}$는 보다 큰 음의 값을 가지며, sodium N-oleoyl sarcosinate의

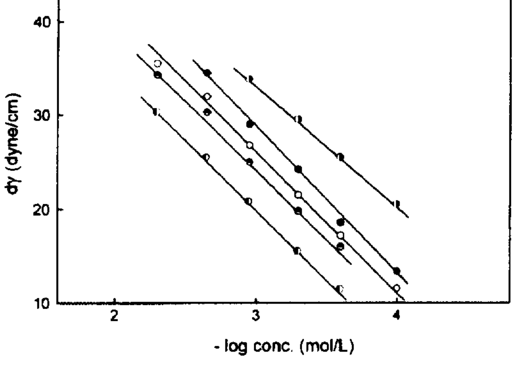


Fig. 13. Variation of surface tension(dΓ) against -log conc. of sodium N-acyl sarcosinates at 20℃. (O ; LS, ● ; MS, ◑ ; PS, ◐ ; SS, ;OS)

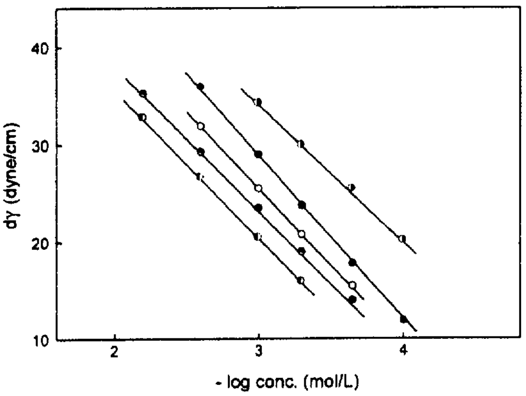


Fig. 14. Variation of surface tension(dγ) against −log conc. of sodium N-acyl sarcosinates at 30℃. (O ; LS, ● ; MS, ◑ ; PS, ◐ ; SS, ;OS)

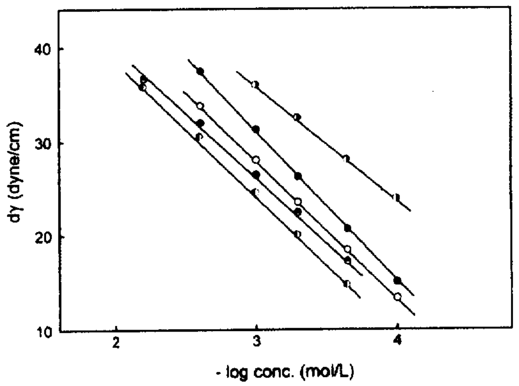


Fig. 15. Variation of surface tension(dγ) against −log conc. of sodium N-acyl sarcosinates at 40℃. (O ; LS, ● ; MS, ◑ ; PS, ◐ ; SS, ;OS)

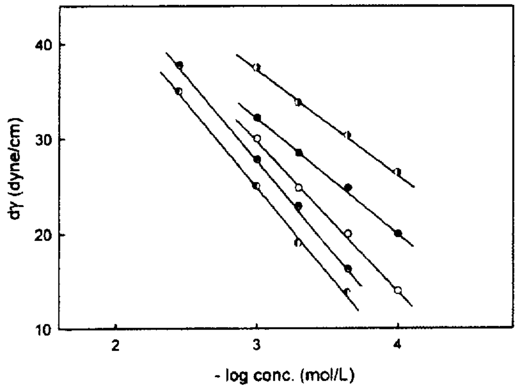


Fig. 16. Variation of surface tension(dγ) against −log conc. of sodium N-acyl sarcosinates at 50℃. (O ; LS, ● ; MS, ◑ ; PS, ◐ ; SS, ;OS)

$\Delta S^{\circ}_{mic}$는 이 역시 미셀화 과정에서 소수성부 탄소수의 골격에 이중결합이 있어 보다 큰 음의 값을 갖는 것으로 본다.

일반적으로 계면활성제의 미셀화는 소수성부의 탄화수소와 물의 상호 작용으로 기인된 $\Delta S^{\circ}_{mic}$와 $\Delta H^{\circ}_{mic}$의 기여에 의하여 열역학적으로 제어된다. 20℃에서 50℃까지의 온도 증가로 양의 값이 되는 $\Delta S^{\circ}_{mic}$와 $\Delta H^{\circ}_{mic}$에서 기인되는 것을 보여준다. Table 2에서 엔트로피 값이 모두 양의 값을 나타냄은 미셀 내부에 계면활성제 분자의 변화된 계에서 불규칙적인 증가를 나타낸다.

소수성부에 methylene의 증가로 $\Delta S^{\circ}_{mic}$값이 양으로 보다 적은 감소는 미셀의 볼록한 표면 및 내부에 상대적으로 구속됨이 원인이다.

Table 2에서 보는 바와 같이 sodium N-acyl sarcosinate의 $\Delta S^{\circ}_{mic}$값은 모두 양의 값이고 같은 화합물의 $\Delta S^{\circ}_{mic}$보다 약간 크며, 이것은 수용액 표면장력에서 탄화수소 사슬 활동의 자유도가 미셀 내부의 것보다 크다는 것을 알 수 있다.

## 4. 결 론

1. 소수성부의 탄소수가 12 ~ 18범위 4종의 포화지방산과 탄소수가 18이고 이중결합이 하나 있는 불포화지방산 염화물을 sarcosine에 N-아실화시킨 sodium N-acyl sarcosinate 5종에 대하여 20, 30, 40 및 50℃의 일정 온도 범위내에서 표면장력 저하능을 구하였고, 변곡점에서 *cmc*값을 추정하였다. 그 결과 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 가져왔다. 이는 미셀형성에 있어 수화의 감소 경향이 열적 효과로 본다.
2. Sodium N-acyl sarcosinate 수용액의 전기 전도율을 측정한 결과 *cmc* 농도 부근에서 이온미셀농도 범위내에 활성을 가져옴에 임계영역은 소수성부의 탄소수 증가와 보다 낮은 농도 범위내에서 평형전도율의 변화성을 크게 가져왔다.
3. 유효한 표면압은 온도가 증가함에 따라 증가되는 결과로 가장 효과적인 계면활성제는 *cmc* 농도 범위내에서 큰 감소성을 나타내었다.
4. 표면장력의 유효능률은 탄소수가 증가함에 따라 선형적인 증가를 가져온 바 공기/액간의 상호작용에 따라 계면활성제 흡수로 음의 에너지 값을 갖는다. 이중결합이 있는 경우에는 더욱 감소되었다.
5. 미셀화의 표준자유에너지는 항상 음의 값을 가져와 미셀화가 자발적 공정임을 나타내었고 엔

트로피 값이 양의 값을 갖는 것은 미셀 내부에 계면활성제 분자내에 불규칙적인 증가를 가져와 상대적으로 구속됨이 원인이고 자유도가 미셀 내부의 것보다 크다는 것을 알 수 있다.

Table 2. Thermodynamic Parameters of Micellization and Adsorption for Sodium N-Acyl Sarcosin-ates

| Comp'd. | Temp. (℃) | $\Delta G^\circ_{mic}$ (kcal/mol) | $\Delta H^\circ_{mic}$ (kcal/mol) | $\Delta S^\circ_{mic}$ (erg) | $\Delta G^\circ_{ad}$ (kcal/mol) | $\Delta H^\circ_{ad}$ (kcal/mol) | $\Delta S^\circ_{ad}$ (erg) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LS | 20 | -20.6 | | | -50.9 | | |
| | 30 | 23.0 | | | -54.2 | | |
| | 40 | -25.2 | | | -57.8 | | |
| | 50 | -26.6 | 28.24 | 0.1730 | -60.4 | 19.88 | 0.2566 |
| MS | 20 | -28.3 | | | 52.6 | | |
| | 30 | -30.0 | | | -55.7 | | |
| | 40 | -31.5 | | | 57.2 | | |
| | 50 | 33.6 | 18.60 | 0.1625 | -59.8 | 41.66 | 0.3227 |
| PS | 20 | -34.2 | | | -60.5 | | |
| | 30 | -37.5 | | | -64.4 | | |
| | 40 | -40.2 | | | -68.2 | | |
| | 50 | -42.6 | 11.66 | 0.1570 | 71.3 | 29.88 | 0.3027 |
| SS | 20 | -25.8 | | | -50.3 | | |
| | 30 | -26.9 | | | -53.5 | | |
| | 40 | -28.8 | | | -56.7 | | |
| | 50 | -30.2 | 9.98 | 0.1242 | -58.2 | 30.87 | 0.2767 |
| OS | 20 | -25.7 | | | -54.0 | | |
| | 30 | -27.0 | | | -55.8 | | |
| | 40 | 28.9 | | | -57.0 | | |
| | 50 | -30.9 | 8.87 | 0.1161 | -58.9 | 32.33 | 0.1948 |

## 참고문헌


1. 竹原採博, 油化學, 34(11), 964 (1985).
2. 刹未孝夫, 油脂, 45(3), 86, 45(4), 75, 45(5), 83 (1992).
3. A.M. Schwartz and J.W. Perry, Surface-Active Agents, Their Properties and Technology, edited by R.E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York, p35 (1978).
4. N. Yasunari, M. Kiyoshi and H. Fuminori, JP. 63,134,047; *Chem. Abs.* **110**, 218812c (1989).
5. K. Werner, Ger. Offen., DE. 3,620,665; *Chem. Abs.*, **108**, 192606v (1988).
6. W. Thomas, K. Nancy, V.J. Peter, L. Samuel, D. Todd and Z.A. George, EP 376,363; *Chem. Abs.*, **114**, 49374m (1991).
7. J.R. Hart, Improving Medical Products with Sarcosinate Surfactants, *Cosmet. Toiletries*, **95**, 51 (1980).
8. Y. Makoto, T. Yuchi and K.M. Muramatsu, JP.,02,237,911, *Chem. Abs.*, **114**, 128807h (1991).
9. E.W. Ellis, S.J. Robert, B.T. Anne and G.L. Allen, *U.S. Appl.*, 674,282 (1991).
10. C. Joseph, Can. Pat. Appl., CA 2,062,865; *Chem. Abs.*, **118**, 171525j (1993).
11. M. Reinhard, B. Ansgar, G. Karl and D. Susanne, *Ger. Offen.*, DE 4,067,808; *Chem. Abs.*, **115**, 282525s (1991).
12. Anon(USA), Res. Diesel., 273, 9 (1987) (Eng); *Chem. Abs.*, **107**, 185953g (1987).
13. W. Luhn, Ger., 1,031,460 (1960).
14. H.B. Fisher and D.W. Peacock, U.S., 3,212,575; *Chem. Abs.*, **64**, 6367c (1966).
15. D. Bradby, U.S., 3,402,990; *Chem. Abs.*, **69**, 10756u (1968).
16. M. Akio and K. Hideo, JP., 01,164,746; *Chem. Abs.*, **111**, 238648c (1989).
17. G.D. Halsey, Jr., *J. phys. chem.*, **57**, 87 (1953).
18. .W. Mcbain, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 99 (1913).
19. G.S. Hartley, *Kolloid-z.*, **88**, 33 (1939).
20. P.Debye, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 575 (1949).
21. J.N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561 (1955).
22. K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1439 (1966).
23. D.D. Polland and H.A. Scheraga, *J. Collid Inter. Sci.*, **21**, 273 (1966).
24. D.C. Polland and H.A. Scheraga, J. Phys. Chem., 69, 2431 (1968).
25. M.J. Rosen, A.W. Cohen, M. Dahanayake and X.Y. Hua, Relationship of Structure to Properties in Surfactants. 10. Surface and Thermodynamic Properties of 2-Dodecyl oxy Poly (ethoxy ethanol) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.*, **86**, 541 (1982).
26. M. Dahanayake, A.W. Cohen and M.J. Rosen, Relationship of Structure to Properties in Surfactants. 13. Surface and Thermodynamic Properties of some Oxyethylenated Sulfates and Sulfonates, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2413 (1986).
27. E.A.M. Gad, M.M.A. El-Sukkary and D.A. Ismail, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **74(1)**, 43 (1997).
28. T.Y. Kim, *A Thesis*, p37 (1994).
29. M. Tsuchia et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1756 (1969).
30. P. Debye, *J. Phys. Chem.*, **53**, 1 (1949).