

## 계면활성제 수용액에서 미셀형성(제2보) - 계면활성제/탄화수소/물의 상 변화에 따른 자기확산 -

최 성 옥 · 이 진 희 · 김 상 춘 · 남 기 대<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 공업화학과  
(1998년 8월 13일 접수, 1998년 12월 28일 채택)

### Studies on the Micelle Formation of Surfactant Solution(2)

- Self-Diffusion by Phase Transition in Ternary System of Surfactant/Hydrocarbon/Water -

Seung Ok Choi, Jin Hee Lee, Sang Chun Kim, and Ki Dae Nam<sup>†</sup>

Department of Industry and Engineering Chemical, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea  
(Received August 13, 1998; accepted December 28, 1998)

**요 약:** Pulsed Field Gradient NMR(FT-PFGE)을 이용하여 N-alkyl-N, N-dimethylamine oxide/hydrocarbon/D<sub>2</sub>O[C<sub>n</sub>DMAO/C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>/D<sub>2</sub>O] 3성분 계에서 자기확산 계수를 측정하였다. 여기서 n = 12, 14, 16인 계면활성제를 사용하였으며, n' = 6, 8, 10, 12, 14인 탄화수소를 사용하였다. 미셀 상에서 주로 확산은 미셀의 유체역학적 이동에 지배되며, 미셀들의 충돌로 가용화된 탄화수소의 교환에 의해서도 일부 이루어진다. 이 연구는 계면활성제의 알킬 사슬 길이와 탄화수소 분자크기의 변화에 따라서 검토되었다. 그 결과 큐빅 상에서 용매는 물의 연속상에서 거동에 대한 전형적인 자기확산 계수 값을 나타내고, 이때 장애물로서 마이크로에멀전 액적이 작용한다. 겔 상태에서 계면활성제의 유동성은 낮고, 알킬 사슬 길이가 가장 짧은 계면활성제에 대해서만 결정되었다. 겔 내에서 미셀들 간의 탄화수소 교환은 호핑 과정에 의해서 일어나는 것을 알았고, 회합율은 계면활성제의 알킬 사슬 길이에 따라 감소하였다.

**Abstract:** The pulsed field gradient NMR method has been used to determine self-diffusion coefficients in ternary N-alkyl-N, N-dimethylamine oxide/hydrocarbon/D<sub>2</sub>O system. For n = 12, 14, 16 and n' = 8, 10, 12, 14, 16, in the micellar phase, diffusion is chiefly governed by the hydrodynamic transport of micelles, supplemented by an exchange of solubilized hydrocarbon upon micellar collisions. This investigation is performed by variations in both the surfactant alkyl chain length and in the size of the hydrocarbon molecules. In cubic phases, the solvent still exhibits values of the diffusion coefficients which are typical for motion in a continuous water phase, with the microemulsion droplets acting as obstacle. Mobilities of the surfactant in the gel state were low and have been determined only for the surfactant(C<sub>12</sub>DMAO) with the shortest alkyl chain length. Exchange of hydrocarbon between micellar entities in the gel was found to be occurred by a hopping process, the associated rate decreased with alkyl chain length of the surfactant.

**Key words:** <sup>1</sup>HNMR, Self-diffusion, FT-PGSE Method

#### 1. 서 론

계면활성제의 미셀 형성에 있어서 상 변화에 따른 구조적인 변화에 대하여 요즘에 많이 논의되고 있다[1,2]. Lyotropic meso-phase에서 정확한 상 분류는 계면활성제, 탄화수소, 그리고 물이 없거나 전해질을 갖는 용매 및 보조계면활성제와 같은 다른 성분들을 포함하고 있는 계에서 연구가 진행되고 있다[3,4]. 큐빅상은 광학적으로 등방성이며, 종종 투명성을 갖지만 마이크로에멀전 액적처럼 분류된 물질의 회합체와 연속하는 구조[5,6]를 포함한다. 후자의 형태는 "격자형 겔" (lattice type gel)[7]로서 분류되고, 구형 물들은 공간을 채운 큐빅 회합체로 배열되었다. 그리고 특수한 형태는 큐빅상인 ring-gel[8,9]로 불리워지고 비정상적인 주파수의 의존 기반단위 때문에 짧은 기계적인 자극으로 급속소리를 발산하는 능력이 있다.

미셀 상에서 계면활성제에 탄화수소의 확산은 미셀의 전이현상과 관련이 있는 것으로 보고되었다. 이런 큐빅 상에서는 탄화수소와 계면활성제의 유동이 특성화되고, 겔에서 각각의 분자와 이웃하는 마이크로에멀전 액적 간의 이동과정 또는 상호교환 되는 것으로 본다[10]. 겔에서 측정된 용매의 큰 확산계수는 물이 회합하는 상태와 같이 연속상이라는 것을 보여 준다. 이와 같은 미셀 구조에 대한 연구는 빛 산란법, 막 삼투압 측정법, 침강 평형법, 점도법, 편광현미경 등으로 많이 진행되고 있으며, NMR을 이용한 미셀의 구조에 대한 연구는 1960년대 초 Stejskal과 Tanner[11]가 time-dependent field gradient를 이용한 스핀 확산으로 자기확산 계수를 측정 후 Charvolin은 lyotropic liquid crystal의 프로톤 이완으로 상 구조와 미셀의 구조를 연구하였다[12]. 또한 Tiddy [13]는 FT-NMR을 이용하여 mesophase구조를 연구하고, Stilbs [14]는 FT-NMR Pulsed Field Gradient(FT-PFGE)법으로 확산과 미셀의 가용화에 대한 연구를 하였다. 최근에는 Nilsson과 Lindman [15] 등이 비이온성 계면활성제와 이온성 계면활성제의 혼합 미셀에 관한 구조를 연구하였으며, 현재는 미셀의 구조뿐만 아니라 고

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: kdnam@cbucc.chungbuk.ac.kr)

Table 1. Composition of Samples Investigated (in wt %)

Sample identification	Surfactant(%)	Hydrocarbon(%)	D <sub>2</sub> O(%)	Hydrocarbon / Surfactant molar ratio
Variation of Surfactant Chain Length				
M-12-6	C <sub>12</sub> DMAO 25.0	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 5.0	70.0	0.55
M-14-6	C <sub>14</sub> DMAO 21.3	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 8.7	70.0	1.27
M-16-6	C <sub>16</sub> DMAO 17.3	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 12.7	70.0	2.49
G-12-6	C <sub>12</sub> DMAO 35.5	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 7.5	57.0	0.57
G-14-6	C <sub>14</sub> DMAO 30.0	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 13	57.0	1.33
G-16-6	C <sub>16</sub> DMAO 24.5	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 18.5	57.0	2.57
Variation of Hydrocarbon Chain Length				
M-14-6	C <sub>14</sub> DMAO 21.5	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 8.5	70.0	1.21
M-14-8	C <sub>14</sub> DMAO 22.3	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> 7.7	70.0	0.78
M-14-10	C <sub>14</sub> DMAO 24.6	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> 5.4	70.0	0.40
M-14-12	C <sub>14</sub> DMAO 25.1	n-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> 4.9	70.0	0.29
M-14-14	C <sub>14</sub> DMAO 26.7	n-C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> 3.3	70.0	0.16
G-14-6	C <sub>14</sub> DMAO 30.1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 12.9	57.0	1.31
G-14-8	C <sub>14</sub> DMAO 32.3	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> 10.7	57.0	0.75
G-14-10	C <sub>14</sub> DMAO 34.8	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> 8.2	57.0	0.54
G-14-12	C <sub>14</sub> DMAO 35.0	n-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> 8	57.0	0.35
G-14-14	C <sub>14</sub> DMAO 37.0	n-C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> 6	57.0	0.21

분자와 계면활성제의 흡착에 대해서도 연구가 진행되고 있다[16].

본 연구에서는 N-alkyl-N, N-dimethylamine oxide 계면활성제 (ADMAO), 탄소수가 6~14범위인 탄화수소 및 D<sub>2</sub>O 3성분 계에서 FT-PFGE법으로 자기확산계수를 측정하고, 탄화수소 분자크기의 변화와 계면활성제의 알킬 사슬 길이의 변화에 따른 겔 상에서의 미셀 형성에 대하여 변화성을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료의 제조

ADMAO로는 N-dodecyl-N, N-dimethylamine oxide (C<sub>12</sub>DMAO), N-tetradecyl-N, N-dimethylamine oxide(C<sub>14</sub>DMAO), N-hexadecyl-N, N-dimethylamine oxide(C<sub>16</sub>DMAO)를 Hoechst (Gendorf)사에서 구입하여 냉동건조 후 아세톤으로 재결정하여 사용하였고, 탄화수소들인 cyclohexane, n-octane, n-decane, n-dodecane, n-tetradecane 등은 모두 99.5% 이상 순수한 것을 Fluker(Neuulm)사에서 구입하였으며, deuterated cyclohexane (C<sub>6</sub>D<sub>14</sub>)는 99.5%, 그리고 D<sub>2</sub>O는 99.8%의 제품을 사용하였다. 마이크로에멀전의 제조는 Hoffmann 방법[10]을 따랐다. 시료성분의 조성은 Table 1과 같으며 그중 예를 들어 C<sub>14</sub>DMAO/decane/D<sub>2</sub>O 3성분 계의 상도[10]를 Figure 1에 나타내었으며, 탄화수소에 대한 겔 상의 조성을 갖는 영역을 나타내었다. 또한 기준선은 겔 상에서 계면활성제와 탄화수소의 합이 43%, 용매가 57%의 조성을 갖는 것을 나타낸다.

각각의 탄소수가 다른 탄화수소에 있어서 계면활성제의 물 비에 따라서 두 개의 시료로 분리하여 사용하였다. 첫 번째 용액에서는 미셀상(M)이고, 두 번째 용액에서는 겔상(G)이다. 미셀의 중량 비율은 30 wt %이고 큐빅 상에 나타나는 시료는 탄화수소가 증가한 계면활성제의 중량 비율이 43 wt %이다.

C<sub>12</sub>DMAO/cyclohexane/D<sub>2</sub>O, C<sub>16</sub>DMAO/cyclohexane/D<sub>2</sub>O계의 조성은 같은 비율로 선택되었고, 겔 상에서 자기확산계수의 시간 변

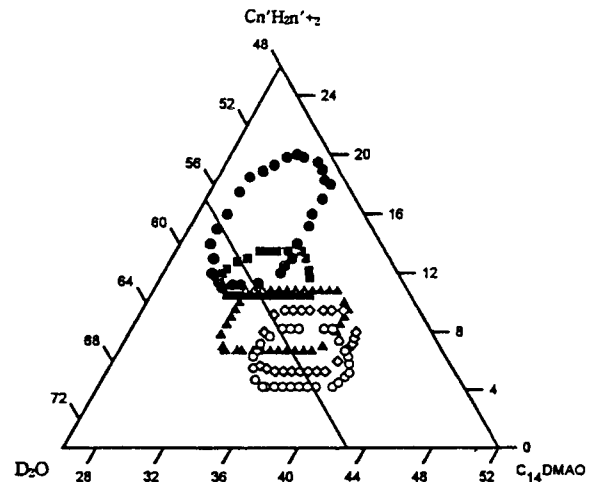


Figure 1. Section of the ternary phase diagram of C<sub>14</sub>DMAO/hydrocarbon/water system.

●: cyclohexane; ■: n-octane; ▲: n-decane; ◇: n-dodecane; ○: n-tetradecane.

화에 따른 실험은 시료가 C<sub>14</sub>DMAO/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/D<sub>2</sub>O의 중량비(wt %)가 28.7:11.2:60.1 비율로 된 것을 사용하였고, 또한 겔 상에서 자기확산계수의 선택적 결정에 있어서는 C<sub>12</sub>DMAO/C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>/D<sub>2</sub>O의 중량비(wt %)가 32.7:11.0:56.3인 것을 사용하였다. 시료의 표시는 P-ss-hh로 P는 미셀(M) 또는 겔(G)상을 나타내고, ss는 계면활성제 알킬기의 탄소수이며, hh는 탄화수소의 탄소수이다.

### 2.2. 자기확산 계수의 산출

자기확산계수 측정은 20 °C에서 측정하였다. 확산시간 Δ와 펄스 기울기 강도 G가 일정할 때 펄스의 길이 δ는 다양하다. 기울기 폭은 비교 시료의 H<sub>2</sub>O와 D<sub>2</sub>O의 확산에 의해서 계산되었다. 예코 폭은 다음 식에 의하여 산출된다.

$$A(G = \text{constant}) = A(G=0)\exp\{-D(rG\delta)^2(\Delta - 1/3\delta)\}$$

여기서 r은 핵의 자화율, ln(A(Gδ))는 (rGδ)<sup>2</sup>의 양에 대해서 도시하고 직선관계는 δ << Δ에 대해서 얻어졌다. 자기확산 계수는 이 분석방법에 따라서 직선적인 최소자승법으로 얻어진다[10]. δ의 다른 값에 대해서는 평균적으로 10 예코폭을 사용하였다.

미셀 상에서 계면활성제와 탄화수소의 프로톤 시그날은 Fourier Transformation (FT)에 의해서 분리되었다. 약간의 지수함수의 감소는 같은 확산계수가 탄화수소와 계면활성제의 유동이 미셀의 전이와 관련이 된 것과 같이 각 성분에게 대해서 특성화되었다. 반대로 겔 상에서 탄화수소와 계면활성제의 프로톤 시그날은 길게는 분리되지 않을 것이다. 그리고 두 성분은 다른 속도로 확산된다. 그러므로 G-12-6 겔 시료는 두 지수 감소 예코가 관찰되었고, 적당하게 고정하는 절차를 설명하였다. 반대로 G-14-6과 G-16-6의 분자량이 큰 계면활성제의 자기확산계수는 너무 낮기 때문에 간단한 지수의 감소는 탄화수소 확산 때문에 다시 관찰되었다.

실험적인 파라미터는 시료의 특성에 대해서 핵종에 따라 결정하였다. D<sub>2</sub>O의 자기확산계수의 결정에 대해서 확산시간은 105 ms이고, 기울기 펄스 길이는 2~10 ms이다. 겔 시료들은 확산시간이 310 ms이고, 기울기 펄스 길이는 2~30 ms이다.

Table 2. Measured Self-Diffusion Coefficients

Sample	$D_{N-CH_3}/10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{CH_2}/10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{D_2O}/10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
M-12-6	1.85±0.71	1.46±0.27	7.94±0.15
M-14-6	2.18±0.35	1.55±0.34	8.68±0.42
M-16-6	1.27±0.38	1.26±0.27	9.51±0.25
M-14-8 <sup>b</sup>	2.72±2.45	1.34±0.90	-
M-14-10	3.49±0.70	1.95±0.22	9.07±0.09
M-14-12	2.84±1.36	1.55±0.58	8.15±0.31
M-14-14	1.84±0.45	1.41±0.45	7.72±0.30
G-12-6		0.14±0.03	6.09±0.86
G-14-6		0.18±0.06	6.30±0.10
G-16-6		0.13±0.04	7.76±0.36
G-14-8			6.05±0.24
G-14-10			6.18±0.59
G-14-12			5.56±0.47
G-14-14			5.13±0.62

a Indicated error interval corresponds to 95% confidence limits  
 b No SDC for D2O obtained; see text

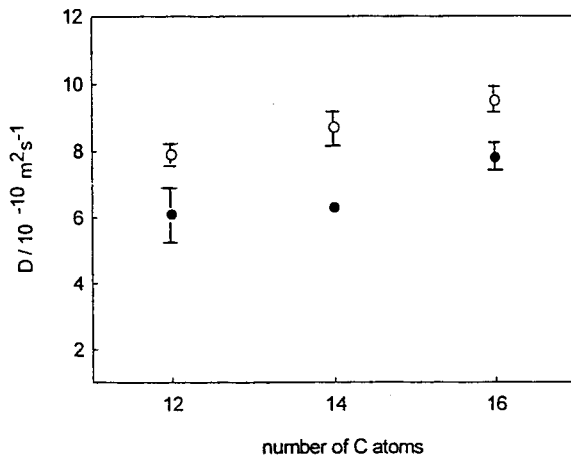


Figure 2. Influence of surfactant chain length n on self-diffusion coefficient of the solvent, D<sub>2</sub>O, in ternary C<sub>n</sub>DMAO/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/D<sub>2</sub>O system. ○: micellar phase; ●: gel phase

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 용매의 확산계수

D<sub>2</sub>O의 자기확산 계수에 대해서 얻어진 값들을 Table 2에 일괄 표시하였으며, C<sub>14</sub>DMAO/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/D<sub>2</sub>O의 3성분계에 대해서는 Walther와 Hoffman 등이 설명한 것과 잘 비교된다[10]. 모든 미셀 시료에서 D<sub>2</sub>O의 자기확산 계수는 8~9×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s이며, 20 °C에서는(1.6×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s) 벌크한 D<sub>2</sub>O값의 약 50%이고, 겔 시료에서 약 35%의 값이다.

큐빅 상에서 약 6×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s의 값으로 용매의 자기확산계수 값보다 감소하는 것이 관찰되었다. 미셀과 겔 계에서 회합체의 중량분율이 일정할 때 변화하는 계면활성제 사슬의 영향은 Figure 2에서 설명할 수 있다. 확산계수는 계면활성제가 C<sub>12</sub>DMAO에서 C<sub>16</sub>DMAO으로 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라 미셀상에서 20%,

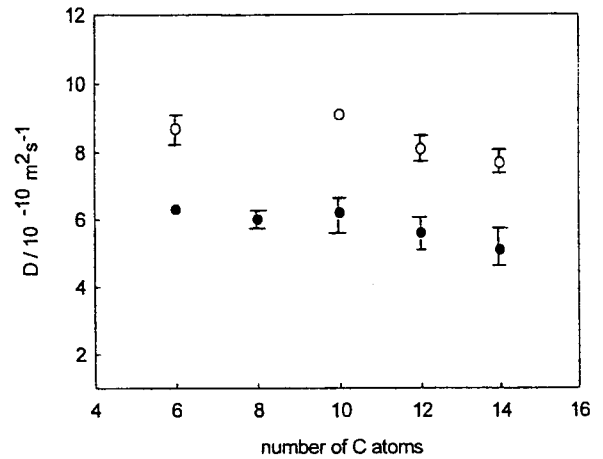


Figure 3. Influence of number of atoms, n of the hydrocarbon solubilize, on the self-diffusion coefficient of the solvent (n = 6~14). ○: micellar phase; ●: gel phase

겔 상에서 27% 증가한다. 반대로 탄화수소의 사슬길이가 증가할 때 확산계수는 Figure 3에서 보는 바와 같이 감소되는 경향을 나타내었다. 즉 탄화수소 미셀의 크기가 cyclohexane에서 tetradecane으로 증가됨에 따라서 D<sub>2</sub>O의 자기확산 계수는 미셀 상에서 11%, 겔 상에서 18% 감소하였다. Figure 3에서 탄소수가 6~10으로 변화될 때 자기확산 계수는 오차의 한계에서 거의 변하지 않고, 탄소 수에 따른 자기확산계수는 오일이 dodecane에서 tetradecane으로 변할 때 감소하는 경향을 나타내었다[10]. 이와 같은 거동은 미셀과 겔 상에서 공통적이다. 이 관찰은 미셀의 중량 분율이 변화된 C<sub>14</sub>DMAO/C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>/D<sub>2</sub>O 계에서 초기에 얻어진 결과와 일치한다[10].

미셀의 확산계수(D<sub>N-CH<sub>3</sub></sub>)는 계면활성제의 알킬사슬과 탄화수소의 탄소수 변화에 따라서 비교할 수 있다. 이 결과는 연구된 계면활성제가 분자량에 관계없이 마이크로에멀전에서 탄화수소의 다양성을 변화시키는 능력을 갖는 것을 나타낸다. Oatier[11] 등은 가용화 능력은 계면활성제의 사슬 길이에 따라 증가하지만 탄화수소의 분자량에 따라서는 감소하는 것을 보여주었다.

마이크로에멀전 액적의 반경은 탄화수소와 계면활성제의 비율에 따라 증가한다[8]. 이 시료들은 M-12-6→M-14-6→M-16-6순으로 탄화수소와 계면활성제의 분율은 증가되었고, 반대로 이 시료들은 M-14-6→M-14-8→M-14-14순으로 감소되었다. 중량 분율이 일정할 때 전자의 경우는 마이크로에멀전 액적의 반경이 증가하고, 후자의 경우는 약간 감소하는 것이 관찰되었다.

3.2. 미셀상에서 미셀회합체의 자기확산

계면활성제의 알킬사슬길이에 따른 N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>과 N(CH<sub>2</sub>)시그날은 Hoffman 등에 의해서 설명된 것처럼, 탄화수소와 계면활성제에 기여하는 시그날 (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>와 알킬기의 -CH<sub>3</sub>로부터 분리되었다. 시그날(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>로부터 유도된 계면활성제의 자기확산 계수는 탄화수소 길이에 대하여 Figure 4에 나타내었다.

자기확산 계수는 탄화수소의 탄소수가 6~10범위로 증가할 때 증가하고, 다시 탄화수소의 탄소수가 14로 증가함에 따라 감소하였다. 거동의 변화는 탄소수가 10개 근처에서 나타났다. 용매에 대해서 위에서 설명한 것처럼 계면활성제의 알킬사슬길이 변화에 대한 효과는 미셀 각각의 자기확산 계수에 대해서 일치하지 않는다. 이것은 Figure 5에 미셀과 겔 상에 대해서 설명되었다.

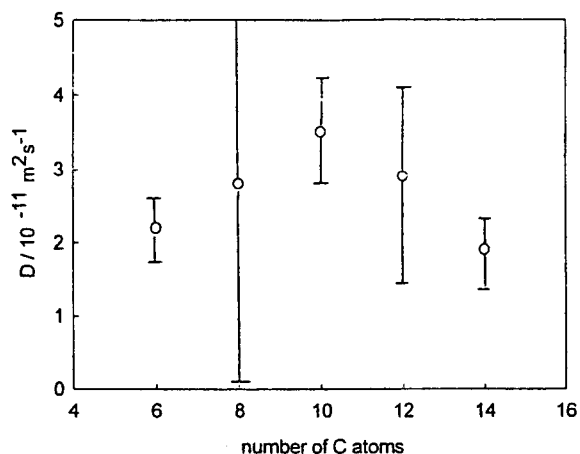


Figure 4. Variation of micellar self-diffusion coefficient with number of carbon atoms,  $n$  of the solubilized hydrocarbon.

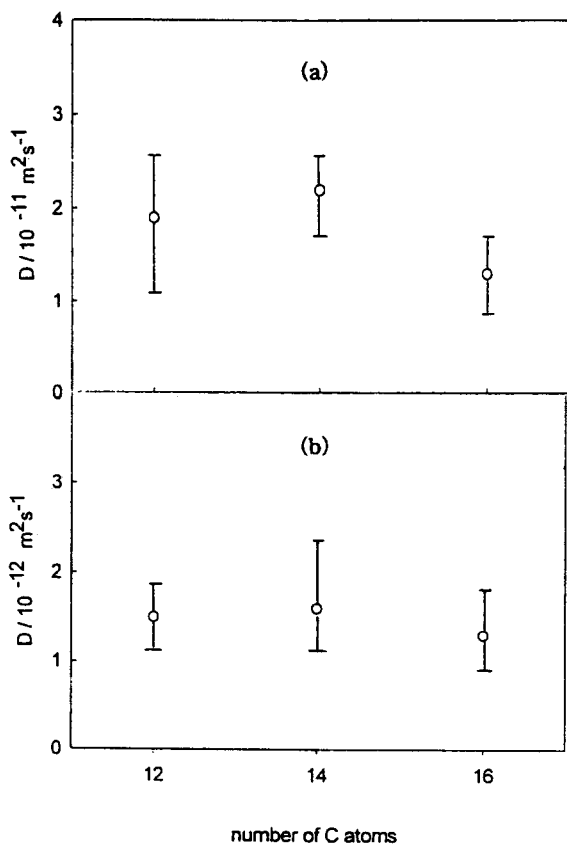


Figure 5. Influence of surfactant chain length  $n$  on self-diffusion coefficient. (a) of the micellar aggregates in the  $L_1$  phase; (b) of the hydrocarbon molecules in the gel phase.

### 3.2.1. 탄화수소의 영향

M-14-8 시료에서는 중수소 용매의 자기확산 계수의 큰 오차가 있어 탄화수소 사슬 길이에 대한 미셀 확산계수의 의존성을 설명하기 어렵다. Figure 4의 곡선은 decane에서 최대 값을 보여준다. Cyclohexane~decane으로 탄소의 증가는 몇 개의 가용화제를 포함하지만 미셀에 대해서 빠른 확산을 보여준다. 탄화수소에서 탄소

수의 증가와 계면활성제의 알킬사슬 길이의 증가에서 이 경향은 반대이다. Decane에서 유사한 점은 Figure 3의 시료들에서 용매의 확산계수에서 관찰되었으며, 가용화제의 탄소수가 10까지는 일정하고 보다 큰 탄화수소에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 미셀과 용매의 유동성이  $C_{12}H_{26}$ ,  $C_{14}H_{30}$ 을 포함하는 마이크로에멀전에서는 감소된 것을 나타낸다.

중량분율과 부피분율이 일정할 때, 변화하는 것은 미셀 회합체의 반경이다. 후자의 경우는 빛 산란으로  $C_{14}$ DMAO/탄화수소/물 계에 대해서 결정되었다. 외삽법으로 계산한 결과 decane, 및 dodecane 가용화제에 대해서 미셀 회합체의 크기는 각각 21과 20.7 nm이다. Table 2의 결과로부터 미셀형성에 있어서 회합체의 크기는 탄화수소의 탄소수가 6~10범위로 증가됨에 따라서 감소한다. 이것은 Table 1에서 보는 바와 같이 탄화수소/계면활성제의 물 분율이 같은 경우에서 감소되었다는 것이며, 거기에는 cyclohexane과 비교하여 미셀당 몇 개의 decane 미셀이 있다는 것이다. 용해된 tetradecane에서 미셀 자기확산계수의 확실한 감소는 미셀의 모양과 관계가 있다.  $C_{14}$ DMAO의 계면활성제는 미셀과 겔 상에서 막대형의 미셀을 형성하며, 탄화수소의 첨가로 구형 미셀로 전환되는 것으로 생각된다. Tetradecane에서는 탄화수소의 가용화 한계는 막대형에서 구형 미셀로 전환되는 농도와 거의 일치한다. 분자량이 큰 hexadecane의 전이는 hexadecane이  $C_{14}$ DMAO에 의해서 가용화될 수 있기 때문에 더 이상 관찰되지 않았다. 모든 시료에서 탄화수소의 농도에 따라 막대형에서 구형 미셀로 전이가 된다. 즉 구형 미셀들이 용액에 존재하는 것으로 본다.

겔 상에서 탄화수소의 영향은 매우 크기 때문에 메틸렌의 자기 확산 계수의 측정은 단지 cyclohexane을 포함하는 시료에서만 가능하다. 겔에서 전체적인 확산 계수는 주로 탄화수소의 분자 운동 때문이라고 말할 수 있다. G-14-8에서 G-14-14 시료의 탄화수소 변화에 대한 자기확산 계수 약  $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 한계보다 낮다.

### 3.2.2. 계면활성제의 영향

위에서 논의한 탄화수소의 영향과는 대조적으로 가용화 능력은 계면활성제의 사슬 길이에 따라서 증가하여 미셀 회합체의 크기는 계면활성제의 사슬 길이에 따라 크게된다. 계면활성제의 알킬 사슬 길이에 따른 미셀의 자기확산 계수의 변화성은 Figure 5에서 보는 바와 같이 미셀 크기에 따라 일정하게 감소하지 않았다. 따라서 확산 계수는 중간정도인 계면활성제의 알킬 사슬길이가 M-14-6에서 가장 크다. 그리고 용매의 자기 확산계수는 몇 개의 커다란 장애물을 포함하는 것이 가장 크다. 이는 순수한 물의 유동성으로부터 상승되며, 미셀 주위의 물의 영향으로부터 감소한다고 생각된다. 부피 분율이 일정할 때, 미셀 크기의 증가는 회합된 표면적이 감소하는 결과를 나타내는 것은 Tiddy의 연구결과[18]와 일치한다.

### 3.3. 겔 상에서 확산

겔 상에서 프로톤 확산계수는 계면활성제 알킬 사슬길이의 변화에 대해서 탄화수소의 탄소수가 6인 cyclohexane에 대해서만 결정하였다. 즉 Table 2에서 보는 바와 같이  $D_{C_{12}}$ 의 확산계수는 미셀 용액과 비교하여 볼 때 보다 작다.  $C_{12}$ DMAO에서  $C_{14}$ DMAO으로 알킬기의 탄소수가 변화될 때 자기확산 계수는 약간 증가하나,  $C_{14}$ DMAO에서  $C_{16}$ DMAO으로 변할 때는 약간 감소한다.

겔 상태에서 계면활성제의 확산은  $C_{12}$ DMAO/ $C_6D_{12}$ / $D_2O$ 의 시료가 연구되었다. 관찰된 프로톤 자기확산 계수  $8.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 는 시료 G-12-6과 일치하는 탄화수소의 확산계수보다 두 배나 작다.

겔 시료에 있어서 메틸렌의 관찰된 자기확산 계수는 탄화수소에 의하여 많은 영향을 받는다. 계면활성제 확산의 영향을 평가하기 위해서, 계면활성제의 알킬 사슬길이에 따른 가용화 능력이 고려되

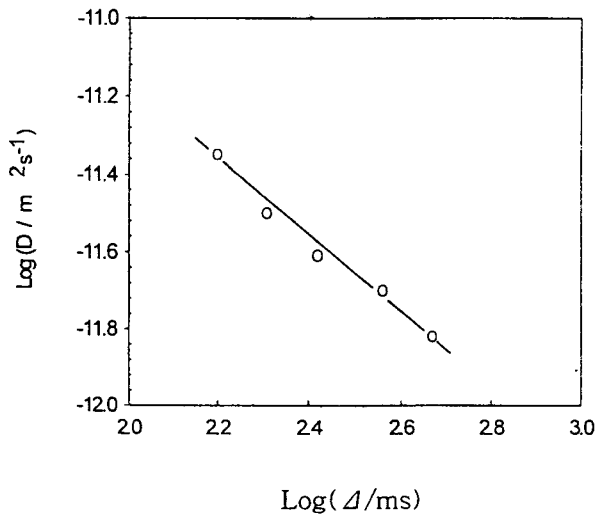


Figure 6. Influence of diffusion time  $\Delta$  on apparent diffusion coefficient in a  $C_{14}$ DMAO/ $C_6H_{12}$ / $D_2O$  sample.

었다. G-12-6 겔 상에서, 계면활성제와 탄화수소의 물 분율은 가장 크다. 즉  $C_{12}$ DMAO의 확산 계수는 연구된 시료 중에서 가장 크다.

미셀 회합체 간의 계면활성제 분자의 변화는 호팽과정을 통해서 일어나기 때문에 다시 고려되어야 한다. 이 공정에 대한 활성화 에너지는 계면활성제의 알킬 사슬의 탄소 수에 따라 교환율은 메틸렌 단위당 탄화수소 사슬의 길이가 각각 늘어나는 것에 대해서 감소하는 것으로 생각된다[19]. 이 변화는 직접적으로 관찰할 수 없지만  $C_{12}$ DMAO의 자기확산 계수는  $C_{12}$ DMAO/ $C_6D_{12}$ / $D_2O$  겔 시료에 있어서 독자적으로 결정된 자기확산계수는  $8.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 이다. 이 값은 두 개의 연속되는 큐빅 상에서  $C_{12}$ DMAO에 대해서 Oradd[20] 등이 측정된 값보다 작다. 계면활성제의 자기확산 계수 ( $D_{surf}$ )는 G-12-6 시료에서 관찰된 전체적인 메틸렌의 자기확산 계수  $1.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 해석하기 위해서 사용되었다. 만약 계면활성제와 탄화수소에 의한 기여를 고려할 때 각각 메틸렌기의 물 분율에 의해서 가중된 것처럼 탄화수소의 자기확산 계수는  $3.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 에 영향을 주었다고 할 수 있다.

두 개의 시료 G-14-6와 G-16-6는 계면활성제의 분율이 매우 낮으며, 확산 계수는 사슬에 두 개 또는 네 개의 메틸렌이 부가됨으로써 작다. 겔 상에서 탄화수소의 자기확산은 겔에서 이웃하는 미셀 간에 가용화 된 분자의 호팽과정으로 기여되었다[10]. 이 공정은 탄화수소를 둘러싸고 있는 계면활성제의 메틸렌 수에 따라서 느리게 감소한다.

그러나 G-12-6 겔에서 계면활성제 확산의 영향에 대해서 위에서 언급한 것처럼  $D_{surf}$ 의 자기확산 계수 대신에 탄화수소의 자기확산 계수를 사용하고, 보정을 한다면 계면활성제 알킬사슬 길이에 따라 전체적으로 감소하는 것으로 관찰되었다. 이 변화성은 활성화 에너지가 장쇄 알킬 계면활성제의 가용화능 때문에 다시 활성화되어 어느 정도 증가되었다. 즉, 대부분의 탄화수소 분자들은 카테고리 내에서 가용화 되므로 활성화 에너지의 유일한 부분은 교환과정으로 확장되어야만 한다.

### 3.4. 자기확산 계수와 확산 시간

겔 상에서 확산시간  $\Delta$ 에 대해서 확산계수의 확실한 변화가 관찰되었다. 확산시간 파라미터는 여러 계면활성제 또는 탄화수소를 포함하는 겔이 비교되었을 때  $\Delta = 310 \text{ ms}$ 로 일정하다.  $C_{14}$ DMAO/

Table 3. Dependence of Self-Diffusion Coefficients on the Diffusion Time in the Gel System of  $C_{14}$ DMAO/ $C_6H_{12}$ / $D_2O$

$\Delta/\text{ms}$	$D/10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$(r^2)^{1/2}/\mu\text{m}$
160	4.5	1.19
210	3.0	1.13
260	2.3	1.10
360	1.8	1.13
450	1.5	1.16

$C_6D_{12}$ / $D_2O$  겔에서  $\Delta = 160 \sim 450 \text{ ms}$ 에 대한  $\Delta$ 의 결과는 Figure 6에 나타내었으며, 그 파라미터 값은 Table 3에 나타내었다.

겔보기 확산계수는 확산 시간에 따라 감소하였다.  $\log D$ 에  $\log \Delta$ 를 도시한 결과는 Figure 6에서 보는 바와 같이 기울기가 -1.04로 직선(상관계수  $\gamma = 0.99$ )을 나타내었으며, 제한된 확산에서  $D$ 와  $\Delta$  간에 역 비례함을 말해주고 있다. 여기서 극대치환  $(r^2)^{1/2}$ 은 겔 속의 특성 길이에 제한된다. 후자는 Einstein-Smoluchowski( $r^2 = 2D\Delta$ )[21]의 관계로 나타나고, 극대치환  $(r^2)^{1/2}$  값들은 Table 3에서 보는 것처럼 약  $1 \mu\text{m}$ 로 부터 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다.

G-14-6 겔에서 측정된  $D_{surf}$ 의 확산 계수는 탄화수소의 호팽과정 때문이고, 이 실험에서 사용한  $\Delta = 310 \text{ ms}$ 와 Table 2로부터 사용한 확산 계수는 Einstein-Smoluchowski식에 의해서 극대치환 값(rms)이 약  $2 \mu\text{m}$ 로 되게 한다. 이것은 확산 시간( $r = 1 \mu\text{m}$ )에 대한 겔보기 확산계수의 의존으로부터 유사한 겔 시료에 대해 결정된 길이로서 같은 등급이다.  $1 \mu\text{m}$ 의 거리에서, 겔에 있는 탄화수소 확산의 제한은 마이크로에멀전에 있는 작은 결정 영역과 관련된다.

## 4. 결 론

아민옥사이드 계면활성제, 탄화수소,  $D_2O$ 로 구성된 삼성분계의 자기확산계수를 측정된 결과 미셀 구조에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 모든 경우에서  $D_2O$ 는 연속 상으로 나타나고, 확산 계수가 순수한 물에 비해서 미셀 상에서는 약 50%, 겔 상에서는 35%이며, 용매의 확산계수는 계면활성제의 알킬 사슬 길이가  $C_{12}$ DMAO에서  $C_{16}$ DMAO으로 증가함에 따라서 미셀 상에서 20%, 겔 상에서 27% 증가하고, 반대로 탄화수소의 분자량이 증가함에 따라 감소하였다.

2) 미셀 상에서 미셀의 확산계수는 같은 차수로 남아있는 반면에, 가용화된 탄화수소의 확산계수는 변화되었다. 탄화수소의 탄소수가 6~12 범위로 변화될 때 확산계수가 전체적으로 약 50%의 증가를 나타내었고, 이보다 탄소수가 클 때는 같거나 감소한다.

3) 계면활성제 사슬길이에 따른 미셀 확산의 영향은 알킬 사슬의 탄소수가 증가함에 따라 일정하게 감소하지 않는다. 즉  $C_{12}$ DMAO에서  $C_{14}$ DMAO으로 알킬 사슬의 탄소수가 증가할 때 확산계수는 약간 증가하고,  $C_{14}$ DMAO에서  $C_{16}$ DMAO으로 알킬 사슬의 탄소수가 증가할 때는 감소한다. 따라서 겔 상에서의 유동성은 가용화된 탄화수소 분자량이 크게 의존함을 알 수 있다.

4) 겔 상에서 자기확산계수는 확산시간이 증가할 때 감소하는 경향을 나타내었고, 이때 기울기는 -1.04, 상관계수  $\gamma = 0.99$ 이고, 극대 치환 값은  $1 \mu\text{m}$ 로부터 크게 벗어나지 않았다.

## 참 고 문 헌

1. K. Fontell., *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 264(1990).

2. K. Fontell., *adv. Colloid Interface Sci.*, **41**, 127(1992).
3. K. Fontell, L. Mandell and P. Ekwall., *Acta Chem. Scand.*, **22**, 3209(1968)
4. C. L. Mesa, A. Khan, K. Fontell and B. J. Lindman., *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 373(1985).
5. D. A. Anderson and H. Wennerstrom., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8683(1990).
6. B. Lindman, K. Shinoda, U. Olsson and D. Anderson., *Proceeding 6th International Conference on Colloid and Interface Science*, Hakone, Japan, June 1988., *Colloids Surf.*, **38**, 205(1989).
7. P. S. Russo., *ACS Symp. Ser.*, **1**, 350(1987).
8. G. Oetter and H. Hoffmann., *Colloids Surf.*, **38**, 225(1989).
9. M. Gradzielski, H. Hoffmann and G. Oetter., *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 167(1990).
10. K. L. Walther, M. Gradzielski, H. Hoffmann and A. Wokaun., *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 272(1992).
11. E. O. Stejskal and J. E. Tanner., *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1964).
12. J. Charvolin., *J. Chem. Phys.*, **58**, 3999(1973).
13. G. J. T. Tiddy., *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 461(1975).
14. PETER. Stilbs., *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 547(1982).
15. Per-Gunnar Nilsson and Bjorn. Lindman., *J. Phys. Chem.*, **88**, 4764(1984).
16. F. John, E. James and Roberts., *J. Applied Polymer Sci.*, **58**, 271(1995)
17. P. Stilbs., *Prog. NMR Spectrosc.*, **19**, 1(1987).
18. P. O. Eriksson, G. Lindman, E. E. Burnell and G. J. T. Tiddy., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **84**, 3219(1988).
19. E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, M. Almgren and H. Hoffmann., *J. Chem. Phys.*, **80**, 905(1976).
20. G. Oradd, G. Lindman, L. Johansson and G. Wikander., *J. Phys. Chem.*, **96**, 5176(1992).
21. J. Crank., *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon., Oxford (1975).