

계면활성제 수용액의 미셀형성(제1보) - Polyoxyethylene Alkyl Ether의 자기확산과 프로톤 이완 -

최 성 옥 · 정 환 경* · 이 진 희 · 남 기 대†

충북대학교 공과대학 공업화학과, *일본 규슈대학 물질응용 공학과
(1998년 3월 24일 접수, 1998년 7월 24일 채택)

Studies on the Micelle Formation of Nonionic Surfactant(1) - ¹H NMR Self-Diffusion and Proton Relaxation of Polyoxyethylene Alkyl Ether -

Seung-Ok Choi, Hwan-Kyeong Jeong*, Jin-Hee Lee, and Ki-Dae Nam†

Department of Industrial and Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

*Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-81, Japan

(Received March 24, 1998; accepted July 24, 1998)

요 약: ¹H NMR gradient spin echo법을 이용하여 polyoxyethylene dodecyl ether(C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)_nOH) 수용액에서 미셀 형성과정에 대한 것을 비교검토 하였다. 여기서 n=5(C₁₂EO₅) 및 n=8(C₁₂EO₈)인 비이온성 계면활성제를 사용하였으며 등방성상의 영역범위에서의 자기확산 계수는 일정온도에서 농도 변화에 따른 pulsed field gradient법을 사용하여 측정하였고, 또한 여러 프로톤의 시그널에 대한 피크폭 (line width)을 추적하여 액정 특성에 대한 것을 검토하였다. 알킬사슬의 메틸렌 시그널의 넓혀짐은 C₁₂EO₅-물 계에서는 육사고날 액정상의 근접될 때 관찰되었지만 C₁₂EO₈-물 계에서는 넓혀짐이 보다 작게 관찰되었다. 낮은 온도에서 농도가 증가함에 따라 C₁₂EO₅에서는 막대형 미셀이 형성되지만 C₁₂EO₈에서는 전 농도 범위에서 작은 미셀로 이루어진 다. 계면활성제의 자기확산계수는 서서히 증가하다가 극소점에 이르러서는 농도가 증가함에 따라 급격히 감소한다. 극소점의 위치는 온도가 담점에 이르렀을 때 낮은 온도에서 나타나고 이 계에서는 두 개의 등방성 상으로 분리된다. 피크폭 연구에서 피크폭의 넓어짐은 C₁₂EO₅에서는 온도가 증가되었을 때 온도의 차이로 형성된다. 그 결과 담점에 이르러 계면활성제의 회합체가 커지는 것으로 생각한다. 이 회합체가 담점에 이르러 한정된 모양을 갖는 것은 아니다. C₁₂EO₈에서는 미셀들이 온도의 증가에 영향을 받지 않고 미셀형성이 불확실하다. 에틸렌옥사이드 일부분의 메틸렌 시그널은 일관되게 좁게 나타났다. 회합에 있어서 이들은 알킬사슬 메틸렌보다 작은 질서로 나타내었다. 회합의 크기나 모양에 있어서 여러 변화는 상 변화에 따라 등방성과 액정상의 안정성 범위가 정하여 진다. 회합체 크기와 상 구조는 여러 온도와 농도 변화에서 분자의 효과적 모형을 고려하여 정성적인 결과에 따른다.

Abstract: Binary system of water and polyoxyethylene dodecyl ether, C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)_nOH, have been studied by ¹H NMR techniques. For n=5(C₁₂EO₅) and n=8(C₁₂EO₈), the self-diffusion coefficients of nonionic surfactants in the isotropic phase(L₁) have been measured by using pulsed field gradient technique for a range of temperature and concentrations. In addition the line widths of the different proton signals have been monitored, and samples of some liquid crystalline characteristic were also studied. Dramatic Broadening of the methylene signals of the alkyl(C₁₂H₂₅) chain is observed as the hexagonal liquid crystalline phase is approached in the C₁₂EO₅-water system, while only small broadening is observed in the C₁₂EO₈-water system. It was shown that there was a growth of C₁₂EO₅ micelles to rods with increasing concentrations, while the C₁₂EO₈ micelles at low temperature remain small in the concentration range. The self-diffusion coefficients of the surfactants decrease rapidly with increasing concentration until a minimum is reached after which there is slow increase. The location of the minimum point occurs at lower concentrations the temperature is close to the cloud point, where the system separate into two isotropic phase. In the line width studies, broadening is found at a certain temperature interval when the concentration is increased in the C₁₂EO₅ system. The results indicate that the surfactant aggregates grow in size at the cloud point is approached. The aggregates seem to be flexible and probably not to be of a definite shape close to the cloud point. In the C₁₂EO₈ system, the micelles are much less affected by an increase in temperature and micellar growth can't be unambiguously established. The methylene signals of the ethylene oxide moieties consistently show narrower ¹H signals, showing that in the aggregates they are less ordered than the chain methylenes. The various changes in aggregate size and shape are correlated with the stability ranges of the isotropic and liquid crystalline phases according to phase diagrams from the literature. Both aggregate size and phase structure are in qualitative agreement with concentration based on the effective shape of the molecules at different temperature and concentration.

Key words: ¹H NMR-Self-Diffusion, Proton Relaxation, Pulsed Field Gradient Spin Echo Method and FT-PGSE Method, Liquid Crystalline

1. 서 론

에틸렌옥사이드(EO)가 부가된 비이온성 계면활성제는 회박한 수

용액에서 온도가 증가함에 따라 등방성인 두 개의 상으로 분리되고 임계온도 영역에서 상 변화가 일어난다. 이런 현상은 온도가 증가함에 따라 계면활성제 에틸렌옥사이드의 탈수화 반응의 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1,2]. 이와 같이 상 분리를 수반하는 회합체 구조의 변화는 아직은 잘 알려지지 않았으나, 이에 대한 다른

† 주 저자 (e-mail: kdnam@chucc.chungbuk.ac.kr)

실험법 즉 빛의 산란[3], membrane osmometry[4], 침강평형[5] 및 점도법[5] 등에 의하여 온도가 담점까지 상승함에 따라서 계면활성제 회합체의 크기가 용이하게 증가하는 것으로 설명 되어있다. NMR를 이용하여 미셀의 구조에 대한 연구는 1964년 Stejskal과 Tanner[6]가 time-dependent field gradient를 이용한 spin diffusion으로 자기확산 계수를 측정 한 이후로, Charvolin[7]은 lyotropic liquid crystal의 프로톤 이완으로 상 구조와 미셀의 구조를 연구하였다. 또한 Tiddy[8]는 FT-NMR를 이용하여 sodium octanoate deconol-water 계의 mesophase구조의 연구를 하였다. 1982년 Stilbs[9]는 FT-NMR pulsed-gradient spin-echo (FT-PGSE)법으로 확산과 미셀의 가용화에 대한 연구로 미셀의 라이프 타임 (life time)을 확인하였으며, Nilsson과 Lindman[10] 등은 FT-PGSE법을 이용하여 비이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제와 이온성 계면활성제의 혼합미셀에 관한 구조를 연구하였다. 또한 현재는 NMR를 이용하여 미셀의 구조에 관한 연구뿐만 아니라 고분자에 계면활성제의 흡착을 연구하는데 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 계면활성제 분자운동에 기초를 두고 ^1H NMR 피크폭 (line width)[11]과 자기확산계수[12~14]를 통해 임계점 변화에 따른 미셀 형성을 비교 검토하였고, 비이온성 계면활성제의 일종인 pentaoxyethylene dodecyl ether(C_{12}EO_5)와 octaoxyethylene dodecyl ether(C_{12}EO_8)를 선택하여 이들 각각에 대한 등방성 수용액의 ^1H NMR 피크의 1/2 높이에서 프로톤의 피크폭을 ^1H NMR pulsed field gradient spin echo기법으로 측정하여 프로톤이완 현상을 관찰하였다.

2. 실험방법

시료인 C_{12}EO_5 , C_{12}EO_8 는 Nikko Chemical Co., Tokyo사 제품을 사용하였으며, D_2O 는 Aldrich Chemical Co., 제품(동위원소 순도 99.9% 이상)을 사용하였고 시료의 농도는 모두 wt %로 하였다. 자기확산 연구는 비이온성 계면활성제 확산에 대하여 Bruker DPX-300 NMR spectrometer로 ^1H NMR를 300 MHz로 측정하였다. Pulsed magnetic field gradient법은 Stejskal과 Tanner[15]에 의해 개발된 것을 사용하였다. 자기확산계수의 절대값을 설정하기 위한 측정은 자기확산계수를 알고 있는 글리세롤[16]을 사용하여 측정하였다. 계면활성제의 농도가 아주 적은 시료들의 스핀에코는 보다 좋은 시그널과 노이즈의 비를 얻기 위해서 컴퓨터에 누적시켰고 온도는 ± 0.5 °C로 조절하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 자기확산에 따른 미셀형성

자기확산에 따른 이론적 배경을 살펴보면 스핀에코는 $90^\circ \sim 180^\circ$ pulse와 magnetic field gradient(g)에 의하여 얻어지고 g는 적용된 시간이고, 두 개의 펄스 시간(δ)는 180° 전후의 시간(Δ)에 의해서 분리되었다. 주어진 시료에 있어서 확산 에코(E)는 다음 식에 의하여 산출된다.

$$E = E_0 \exp(-(\gamma g \delta)^2 D(\Delta - \delta/3)) \quad (1)$$

여기서 E_0 는 자장 구배가 없을 때 에코에 기여함이고, γ 은 본 연구에 사용된 시료의 자기회전율이다. 자기확산계수(D)는 확실한 결정을 갖는 안정된 값($\Delta=26$ ms)과 g를 유지하는 여러 δ 값에서 E를 측정함으로써 구하여진다. 최소자승법의 절차와 함께 $E-E_0 \exp(-B\delta^2(\Delta - \delta/3))$ 를 최소화함으로써 B의 최저값으로부터 자기확산계수를 산출한다.

계면활성제의 히드록시기 존재하기 때문에 중수소 용매는 프로톤에 의해 다소 영향을 받는다. 중수소의 프로톤들은 계면활성제 확산의 측정에서 다소 방해할 하지만 물의 프로톤은 전체적인 세기 즉 감도에 매우 적게 기여되어 물의 확산은 빠르다. 물에서 강한 자장 구배의 에코폭은 아주 적게 기여하는데 이는 종종 계면활성제의 자기확산 측정을 위하여 필요하다. D_2O 의 함량이 많은 시료는 때때로 짧은 펄스 δ 로서 관찰할 수 있는 것으로부터 부여된다. 실험 장비가 다르기 때문에 식 (1)은 70°C , C_{12}EO_8 /물 계에서 물 함량이 많은 시료에 대해서는 완전한 것은 아니다. 측정된 D의 정확성은 C_{12}EO_8 있어서는 다소 떨어진다.

계면활성제 계의 자기확산계수는 일반적으로 병진 운동은 회합현상에 의해서 영향을 받기 때문에 관찰된 양친매성 화합물의 자기확산 계수는 용액구조를 결정하는데 많은 도움을 줄 수 있다 [17]. ^1H NMR의 자장 구배 기법에 따라서 자기확산은 식 (2)에 의해서 특정거리에서 걸쳐 모니터 된다.

$$L = \langle x^2 \rangle^{1/2} = (2D\Delta)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 $D = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 이고, $\Delta = 26 \text{ ms}$, $L = 0.7 \mu\text{m}$ 이며, 분자 운동은 관찰된 D에 기여하기 때문에 수천 Å 이상에서 일어난다. 왜냐하면 하나의 분자는 L보다 작게 회합하기 위해서 한정된다. 관찰된 D값은 주로 회합체 자신의 느린 확산을 반영한다. 한편, 먼 거리에서 유동이 자유로운 한 분자에 대하여 그 확산은 빠르다. 이는 분자확산에 상응하기 때문이다.

계면활성제-물계에서 항상 모노머 농도가 한정되고 이 모노머들은 관찰된 평균 확산에 중요하게 기여한다. 관찰된 자기확산계수는 미셀계에서 다음과 같이 표현할 수 있다

$$D = P_{\text{mon}} D_{\text{mon}} + P_{\text{mic}} D_{\text{mic}} \quad (3)$$

여기서 P_{mon} 와 P_{mic} 는 각각 모노머와 미셀 상태에서 양친매성 분율이다. D_{mon} 와 D_{mic} 는 각각 모노머와 미셀화된 양친매성 물질의 자기확산계수이다. 모노머 확산의 가장 큰 효과는 가장 낮은 양친매성 물질의 농도와 가장 낮은 D_{mic} 에서 관찰된다. CMC(critical Micelle concentration)는 비이온성 계면활성제에서 매우 낮았으며 (C_{12}EO_8 의 CMC는 25°C 에서 $7.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ [18]), 낮은 D_{mic} 와 낮은 계면활성제 농도인 경우를 제외하고는 유리 모노머들로부터 D에 대한 기여도는 작다. 따라서 C_{12}EO_5 에 있어서 유리 모노머는 가장 낮은 농도에서 관찰된 자기확산계수에 중요하게 기여하는 반면에, C_{12}EO_8 에 대해서 모노머 기여는 보다 큰 D_{mic} 때문에 가장 낮은 농도에서 단지 몇 %에 불과하다.

실험적으로 결정된 확산계수의 분석은 복잡하지만, 정확하게 논의하기 위해서 구형 미셀로 가정된 용액을 선정한다. 이 기준계에서 반발적인 짧은 범위의 미셀간 상호작용의 방해로 농도가 증가함에 따라 D가 다소 감소하게 된다. 더 중요한 것은 용액에서 어떤 전이특성의 온도 의존성으로 인한 D의 온도 의존성이 크다. 이 요인을 제거하기 위해서 Stokes-Einstein식으로 미셀의 겉보기 반경(γ_{app})을 계산하였다.

$$\gamma_{\text{app}} = kT/(6\pi \eta D) \quad (4)$$

여기서 η 는 순수한 용매의 점도이고, 포괄적인 온도-온도 영역에서 구형 미셀에 대해 고려된 것보다 γ_{app} 값이 확실히 더 크다. 따라서 실제계는 기준 계와는 현저히 벗어나는데 이 편차는 강한 미셀간의 상호작용이나 미셀의 성장 혹은 두 가지 모두의 작용에 의해 발생할 수 있다.

C_{12}EO_5 와 C_{12}EO_8 의 상전이 도는 Figure 1과 Figure 2이다[19,20].

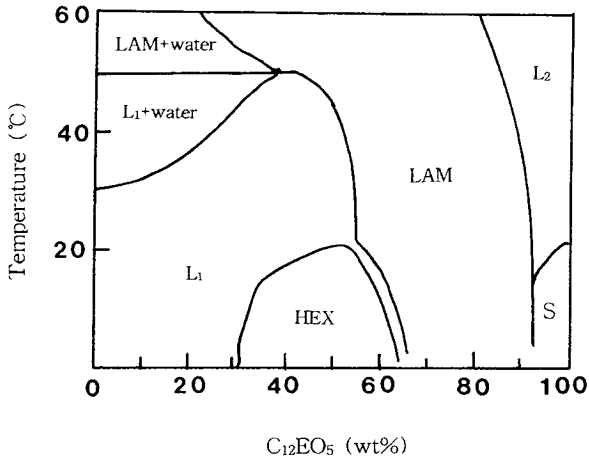


Figure 1. Schematic phase diagrams of the system $C_{12}EO_5-H_2O$. HEX; Hexagonal phase, LAM; Lamellar phase, L_1 , L_2 ; Isotropic solution, S; Solid surfactant.

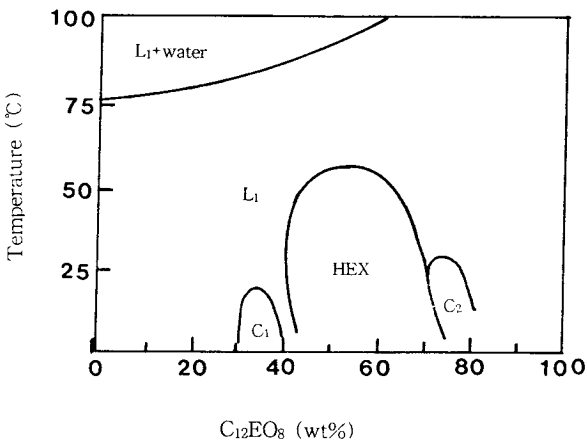


Figure 2. Schematic phase diagrams of the system $C_{12}EO_8-H_2O$. HEX; Hexagonal phase, LAM; Lamellar phase, C_1 , C_2 ; Cubic liquid crystalline phase, L_1 ; Isotropic solution.

Figure 1에서 보는 바와 같이 비교적 커다란 라멜라 상이 존재하지만 헥사고달상과 등방성 미셀상이 존재하는 것을 알 수 있다. 그리고 Figure 2에서 보는 바와 같이 $C_{12}EO_8$ 계에서 라멜라 상은 사라진 반면에, 헥사고달상은 상도의 전 영역에까지 분포되었음을 알 수 있다. 또한 이 계에서 큐빅상이 나타났다. $C_{12}EO_8$ 계에서 등방성 상이 상도의 전 영역에 형성되었다. 그리고 액정상의 안정성은 친수기의 크기가 증가되는 방향으로 변한다. 따라서 단순히 기하학적 요인들을 고려함으로써 보다 상 거동을 이해하는데 더욱 참고가 되고 이와 같은 예로서 기하학적 요인들은 상 평형에 많은 영향을 준다.

이것은 탄화수소에 대한 EO사슬의 비율이 작은 비이온성 계면활성제에서는 프로렛 (prolate)과 오블렛 (oblate)의 커다란 미셀들을 형성하는 반면에 그 비율이 큰 비이온성 계면활성제에서는 작은 구형 미셀을 유지하는 것을 알 수 있다.

EO계 계면활성제에서 1H NMR 데이터로부터 EO 사슬의 많은 꼬여짐을 알 수 있다. 계면활성제 회합체의 울타리모형층은 고농도의 폴리옥시에틸렌 용액과 매우 유사하다. Kjellander와 Floine[21]은 두 개의 EO가 서로 접근되었을 때 상호작용은 낮은 온도에서의 수화에 견주어 반발하지만 온도가 상승함에 따라 인력을 갖는

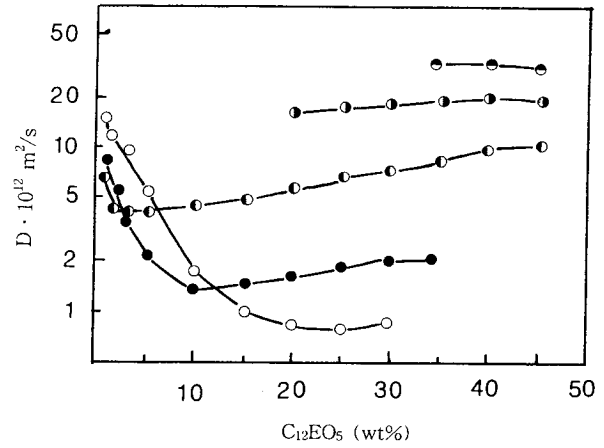


Figure 3. Observed self-diffusion coefficient of $C_{12}EO_5$ vs concentration. \circ ; 5 °C, \bullet ; 15 °C, \ominus ; 35 °C, \oplus ; 45 °C.

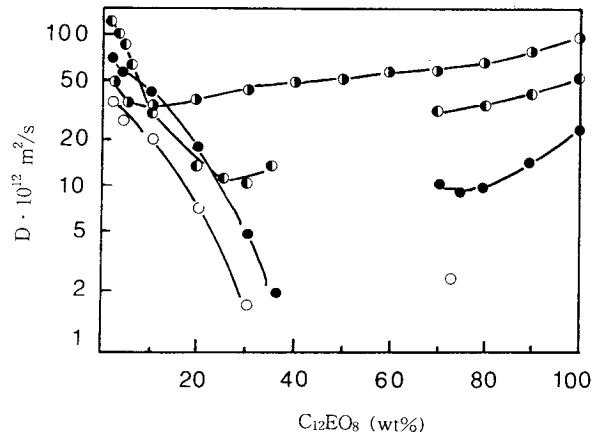


Figure 4. Observed self-diffusion coefficient of $C_{12}EO_8$ vs concentration. \circ ; 5 °C, \bullet ; 25 °C, \ominus ; 50 °C, \oplus ; 70 °C.

다는 것으로 보고하였다. 이것은 극성기당 실제적 면적의 감소를 일으켜 차례로 회합체의 표면 곡률이 감소하는 경향을 나타내어 온도가 상승함에 따라 회합체의 크기가 증가하는 것이다.

그리고 친핵 자기확산과 1H NMR 스펙트럼은 Figure 1, 2에서 보는바와 같이 등방성 상 영역내에서 온도와 농도의 함수로서 비이온성 계면활성제의 일종인 $C_{12}EO_5$ 와 $C_{12}EO_8$ 를 선택하여 실험하였다. 이때 두 개의 계면활성제에 대하여 임계온도 범위는 30~75 °C였다.

특히 $C_{12}EO_8$ -물 계에서는 Figure 2에서 보는 바와 같이 두 개의 다른 큐빅상이 존재한다. 즉 하나는 헥사고달 상과 점도가 낮은 등방성 용액간의 C_1 과 농후한 계면활성제 용액간의 C_2 이다. 이는 EO 부가물수 간의 상호작용은 낮은 온도에서는 서로 반발하지만 고온에서는 상호 인력을 갖는다. 따라서 서로 다른 회합체간의 모노머들의 교환은 낮은 온도에서는 일어나지 않는다. 또한 물의 자기확산계수는 35%일 때 $4.1 \times 10^{-10} m^2/s$, 39.8%일 때 $3.7 \times 10^{-10} m^2/s$ 로 빠르다. 즉 연속적인 물의 영역은 거시적인 거리에 걸쳐 존재하고 있다는 것을 보여준 것은 Tiddy[22]가 말한 바와 같다. 탄화수소 사슬과 친수기에 대한 1H NMR 시그날이 상대적으로 넓은 것은 전체 계면활성제의 유동성이 좁은 시그날이 합쳐지거나 회합체들의 크기가 다소 다른 미셀상이 한정된다는 것을 가리킨다.

Figure 3, 4는 $C_{12}EO_5$ 와 $C_{12}EO_8$ 의 각각에 대한 자기확산 계수를

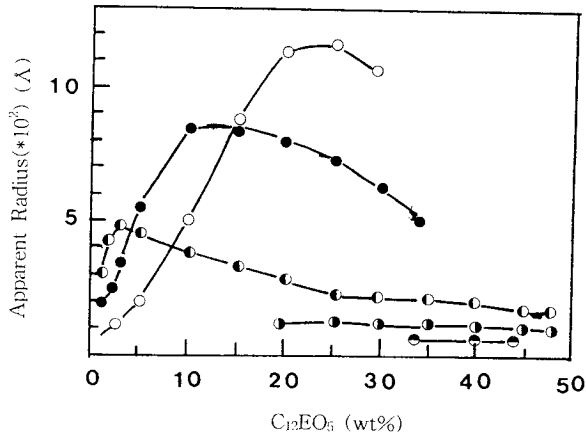


Figure 5. Apparent radius of $C_{12}EO_5$ micelles calculated from the self-diffusion data given in Figure 3. ○ ; 5 °C, ● ; 15 °C, ◻ ; 25 °C, ◊ ; 35 °C, ● ; 45 °C.

나타낸 것이다. 낮은 온도에서 농도에 따른 확산계수 값의 변화가 높은 온도에 비하여 큰 것은 열역학적으로 분자 운동이 저온에서 낮음을 의미하고, 미셀의 형태가 작은 구형을 나타내기 때문이라고 말한 Hoffman[23]의 이론과 일치한다.

$C_{12}EO_5$ 와 $C_{12}EO_8$ 의 서로 다른 거동은 단순한 기하학적 관점에서 정성적으로 거의 일치한다. 일부 온도에 있어서 등방성 용액은 고농도의 계면활성제에서 Figure 1, 2에서 보는 바와 같이 안정하다. 물이 적은 영역에서 자기확산계수의 측정이 가능하며 보다 고온에서 관찰된 자기확산계수는 동일 온도에서 Figure 3, 4에서 보는 바와 같이 순수한 액상 계면활성제에 대한 값으로 완만하게 외삽하는 것처럼 나타내었다. 이것은 농후한 계에서 계면활성제의 확산이 회합체의 확산보다 확산메카니즘에 의해서 확실히 영향을 받는다는 것을 나타낸다.

담점보다 조금 낮은 온도에서($C_{12}EO_5$; 25 °C, $C_{12}EO_8$; 70 °C) 자기확산계수는 전 농도범위에서 측정되었다. Figure 3, 4에서 보는 바와 같이 $C_{12}EO_5$ 는 5%, $C_{12}EO_8$ 는 약 10% 농도에서 최소의 자기확산계수 값을 나타내었다. 저농도와 고농도의 양극단에서 확산 메카니즘을 해석할 수 있기 때문에, 자기확산계수에 극소값의 존재는 확산 메카니즘에서의 점진적인 변화가 있다는 것을 말해주고 있다. 낮은 농도에서 자기확산계수는 회합체의 확산에 의해서 결정되는데 회합체의 확산은 회합체의 성장 또는 상호작용 때문에 농도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

Figure 5, 6은 $C_{12}EO_5$ 와 $C_{12}EO_8$ 의 각각에 대한 겉보기 반경을 나타낸 것이다.

Figure 5와 Figure 6에서 보는 바와 같이 $C_{12}EO_5$ 와 $C_{12}EO_8$ 의 겉보기 반경은 실제로 낮은 농도에서 얻어지지만 $C_{12}EO_8$ 계에서는 기준계에서 가장 적게 벗어난다[24]. 이들 모노머의 확산은 낮은 계면활성제 농도에서 무시할 수 없다. 즉 미셀의 확산계수는 식 (3)에 의해서 계산된다. D_{mon} 은 25 °C에서 $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 라고 가정하였고, 여러 온도에서 $\eta D/T$ 를 일정하게 하였다. 여기서 η 는 물의 점도이다. P_{mon} 은 CMC를 내삽 값으로부터 산출하였다[18]. $C_{12}EO_8$ 계에 있어서 미셀 확산계수를 무한 회삽까지 외삽하면 미셀 반경은 식 (4)로부터 5 °C에서 30.3 Å이고, 25 °C에서 31.0 Å, 그리고 50 °C에서 30.5 Å으로 계산된다. 70 °C에서 계면활성제의 낮은 농도에서는 일어날지도 모르는 계면활성제의 농도 감소에 따라 급속한 겉보기 반경의 감소 때문에 신뢰할 만한 외삽법을 행할 수 없다. 따라서 31Å을 평균으로 사용하였다.

$C_{12}EO_8$ 에서 완전히 펼친 길이는 대략 30 Å이다. 만일 $C_{12}EO_5$ 의

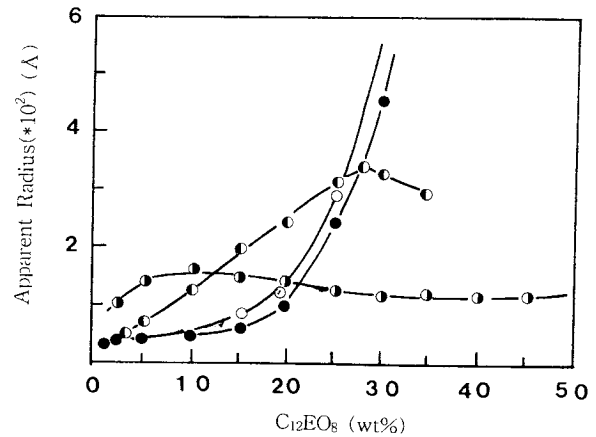


Figure 6. Apparent radius of $C_{12}EO_8$ micelles calculated from the self-diffusion data given in Figure 4. ○ ; 5 °C, ● ; 25 °C, ◻ ; 50 °C, ● ; 70 °C.

미셀이 구형이고 탄화수소의 중심 반경이 16.7 Å이라면, 미셀에서 EO 사슬의 실험적인 평균 길이는 대략 14 Å이다. 그러나 미셀이 비구형이라면 EO 사슬의 길이는 매우 작다. 이것은 EO 사슬이 펼쳐진 배열과는 거리가 멀고, EO 사슬의 질서도는 낮다는 것을 말해주며, EO기의 좁은 ^1H NMR 시그널과 일치한다. 메틸렌 시그널에서 넓혀짐이 나타날 때, EO 시그널은 좁다.

$C_{12}EO_5$ 에 있어서 계면활성제의 농도가 감소함에 따라 겉보기 반경이 급격히 감소하기 때문에 어느 온도에서도 믿음직한 외삽법을 사용할 수 없다. 가장 낮은 농도에서도 기준 계에서의 거동으로부터 크게 벗어난다. 만약 이 계에서 미셀이 완전한 구형이라면 그들은 강하게 상호작용해야 한다. 그리고 임계점이 존재하면 상호작용은 서로 인력을 갖고, 확산 데이터를 설명하기 위해서 광범위한 올리고머형 회합체의 형성을 요구한다. 그러나 낮은 농도에서도 관찰된 보다 넓은 ^1H NMR 피크폭은 존재하는 회합체가 구형미셀보다 크다는 것을 보여준다.

Figure 5, 6에서 보는 바와 같이 계면활성제의 낮은 농도에 있어서 겉보기 반경은 온도와 농도가 증가함에 따라 빠르게 증가한다. 이 중 온도의 증가에 따른 겉보기 반경의 증가는 미셀의 강한 상호작용 또는 담점에 이르러 회합체의 크기가 증가하기 때문이다. 따라서 5 °C에서 $C_{12}EO_5$ 의 미셀겉보기 반경의 농도 의존성은 동일 온도에서 $C_{12}EO_8$ 의 미셀겉보기 반경과는 일치하지 않는다. 이 결과는 담점의 차이에서 오는 결과로 본다. 또한 $C_{12}EO_8$ 계에 있어서 50 °C에서 얻은 곡선은 비교적 큰 겉보기 반경을 갖는 일부 $C_{12}EO_5$ 계를 제외하고는 거의 유사성을 갖는다. 이들 온도는 각각 담점 아래의 온도 약 25 °C라는 것이 특이하다. 이는 고온에서도 같은 경향을 나타내며, $C_{12}EO_5$ 계는 25 °C, $C_{12}EO_8$ 계는 70 °C에서 얻어진 곡선은 $C_{12}EO_5$ 계에서 얻어진 큰 값의 겉보기 반경을 제외하고는 유사하다.

3.2. 미셀형성에 있어 프로톤 이완현상

프로톤 이완현상은 거대한 계면활성제 회합체에 있어서 ^1H NMR 피크의 형태는 서로 다른 피크의 폭이 Lorentzian 피크와 겹침으로서 일어난다는 것으로 설명되었다[25]. 이런 가정하에 피크의 형태를 예측할 수 있고, 이론적 스펙트라와 실험적 스펙트라를 비교 하므로써 회합체들의 크기에 대한 회전상관시간을 얻을 수 있다. 이 과정은 이 연구에서 나타난 일반적인 것보다 큰 피크폭에 대해서만 적용되며 여기서는 알킬사슬 중 메틸렌 시그널의 1/2높이의 피크폭에서 얻어진 데이터에 관한 정성적 고찰을 하고자 한

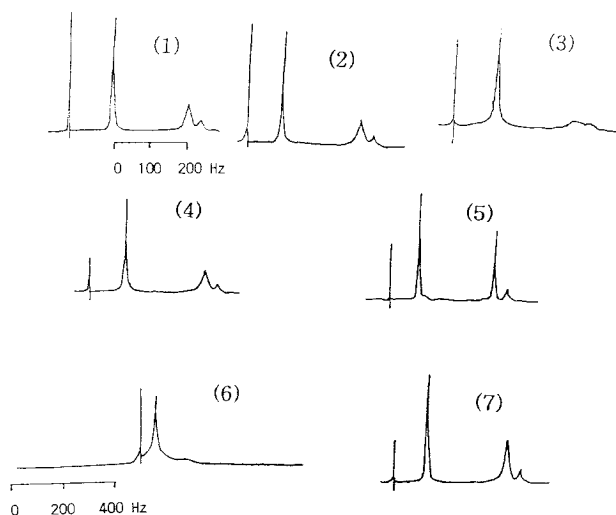


Figure 7. Selected ^1H NMR spectra for C_{12}EO_5 . Percentage C_{12}EO_5 and temperature are given below. sample 6 is hexagonal liquid crystalline, and all other samples are micellar. The scale is the same as given for spectrum 1 for all spectra except spectrum 6. (1) 3%, 5 $^\circ\text{C}$, (2) 3%, 25 $^\circ\text{C}$, (3) 30%, 5 $^\circ\text{C}$, (4) 30%, 25 $^\circ\text{C}$, (5) 30%, 45 $^\circ\text{C}$, (6) 40%, 5 $^\circ\text{C}$, (7) 50%, 25 $^\circ\text{C}$.

다. EO의 피크는 작은 화학적 이동의 차를 갖는 여러 시그널로 구성되어 있으며 따라서 넓혀짐은 chemical shift 변화로부터 쉽게 분리될 수 없다.

계면활성제 회합체의 크기가 증가함에 따라 어느 한 분자가 미셀표면 주위를 확산하거나 회합체가 회전하는데 오랜 시간이 걸린다. 거대한 계면활성제 회합체에 있어서 긴 회전 상관시간은 작은 계면활성제를 함유한 간단한 용액보다 넓은 ^1H NMR 피크폭을 갖게 된다. 회전상관시간 뿐 만 아니라 실제 피크폭은 알킬 사슬의 부분적인 질서 파라미터 즉, $S = 1/2(3\cos^2\theta - 1)$ 에 의해 영향을 받는다. 여기서 θ 는 정상적인 미셀표면과 H-H 벡터간의 일반적인 각이다.

C_{12}EO_5 -물 계에서 헥사고일 액정시료의 ^1H NMR 스펙트럼을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7의 시그널 형태는 평균하여 쌍극자 상호작용에 의해 야기되며 H-H 벡터의 질서 파라미터와 관계가 있다. EO 피크는 관찰이 어려운 메틸렌 피크보다 매우 좁다. 이것은 EO 사슬의 질서 파라미터가 매우 낮기 때문이다. Figure 7은 저온에서 C_{12}EO_5 -물계에 있어서 양친매성 농도가 증가할 때 메틸렌 시그널이 보다 넓어진다는 것을 보여준다. 이 넓은 시그널은 저온의 범위에서 C_{12}EO_5 -물계의 농도가 증가함에 따라 커다란 미셀이 증가한다는 것을 나타낸다. 가장 넓은 시그널에서는 메틸렌과 메틸 시그널이 겹쳐지고 메틸렌 시그널의 1/2높이에서 피크폭은 메틸렌 시그널의 낮은 피크를 두개 갖는다. 임계점 온도에 가까운 온도에서는 시그널은 좁으며, 짧은 회전상관시간을 가리키고 작은 파라미터를 갖는다. 그러나 시그널은 적어도 25 $^\circ\text{C}$ 에서는 정상적인 작은 미셀을 형성하는 용액보다 넓다.

C_{12}EO_8 -물 계에 있어서 ^1H NMR 시그널은 Figure 8에서 보는 바와 같이 모든 온도와 농도에서 아주 좁게 나타났다. 이것은 C_{12}EO_8 계에서는 잘 일어나지 않거나 아주 조금 확장되는 미셀 성장을 보여주고 있다. 그리고 등방성 용액에서는 EO사슬의 메틸렌 프로톤은 좁은 피크를 보여 주었다. 이것은 질서 파라미터가 알킬 사슬의 것보다 매우 낮다는 것을 설명한다. 액정상에 있어서 EO 시그널은 알킬사슬보다 조금 확장된 형태에서의 평균이다. 알킬체

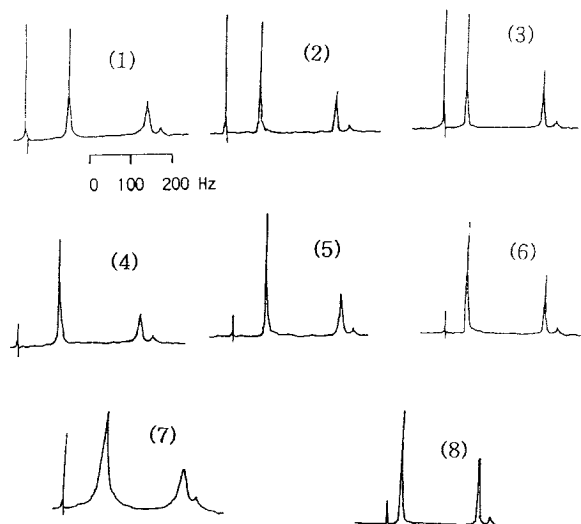


Figure 8. Selected ^1H NMR spectra for C_{12}EO_8 . Percentage C_{12}EO_8 and temperature are given below. Sample 7 is cubic liquid crystalline, and all other samples are micellar. The scale is the same for all spectra. (1) 3%, 5 $^\circ\text{C}$, (2) 3%, 25 $^\circ\text{C}$, (3) 3%, 70 $^\circ\text{C}$, (4) 30%, 5 $^\circ\text{C}$, (5) 30%, 25 $^\circ\text{C}$, (6) 30%, 70 $^\circ\text{C}$, (7) 40%, 5 $^\circ\text{C}$, (8) 70%, 70 $^\circ\text{C}$.

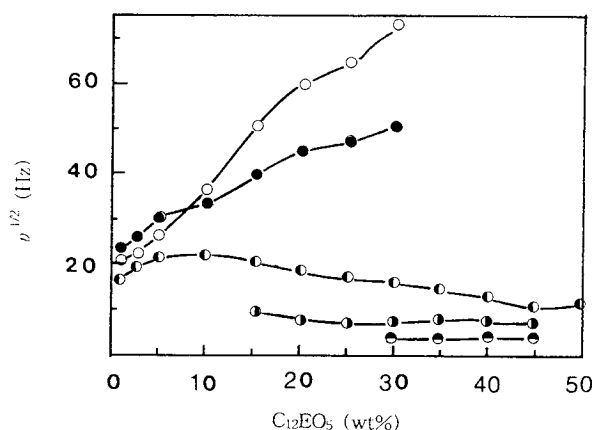


Figure 9. Line width at half-height of the main proton NMR signal for the methylene groups of C_{12}EO_5 as a function of concentration. \circ ; 5 $^\circ\text{C}$, \bullet ; 15 $^\circ\text{C}$, \circ ; 25 $^\circ\text{C}$, \bullet ; 35 $^\circ\text{C}$, \bullet ; 45 $^\circ\text{C}$.

인 탄소수 12인 메틸렌 시그널의 1/2에서의 피크폭은 C_{12}EO_5 의 경우는 Figure 9와 같고, C_{12}EO_8 에서는 Figure 10과 같다.

일반적으로 이온성 계면활성제[26,27]나 비이온성 계면활성제 수용액[25]은 농도가 증가함에 따라 계면활성제 회합체의 크기가 증가한다. 농도증가에 따라 자기확산과 ^1H NMR 피크 폭으로 낮은 온도에서 C_{12}EO_5 에 대한 미셀 형성의 정확한 증거를 확인하였다. 즉 좁은 두상 영역인 L_1+L_2 에 이르기까지 ^1H NMR에서 시그널이 연속적으로 넓어진다. 이런 관찰은 낮은 온도에서 농도가 증가함에 따라서 미셀이 긴 막대형으로 형성되는 것을 알 수 있다.

Figure 9는 가장 낮은 계면활성제 농도에서 메틸렌 시그널이 5 $^\circ\text{C}$ 보다 15 $^\circ\text{C}$ 에서 넓다는 것을 보여준다[28]. 이것은 일반적으로 가속된 분자와 회합체 운동의 결과로서 온도가 상승함에 따라서 피크폭이 감소하는 것으로 생각한다. 즉 감소하는 질서 파라미터는 피크폭이 감소하는 데에 기여한다. 15 $^\circ\text{C}$ 이상에서 감소된 피크폭은

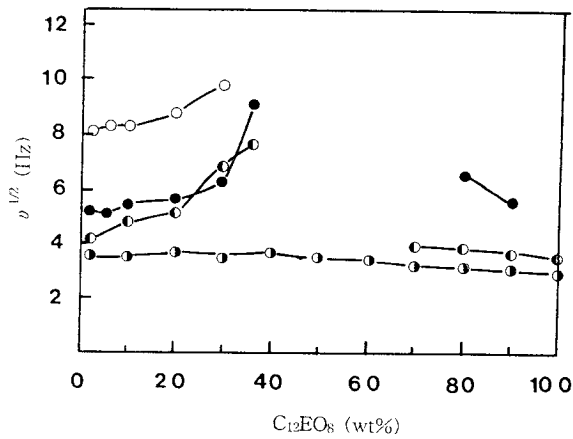


Figure 10. Line width at half-height of the main proton NMR signal for the methylene groups of $C_{12}EO_8$ as a function of concentration. \circ : 5 °C, \bullet : 25 °C, \odot : 50 °C, \bullet : 70 °C.

회합체에 있어서 현저하게 감소된 질서 때문이다.

상 평형은 담점에 이르러 회합체의 모양은 확실한 형태를 갖지 못하고, 디스크형과 막대형의 중간체로 크기와 모양에서 큰 변동이 있을 것이라고 생각한다. 알킬사슬의 낮은 고유의 질서와 결합된 모양에서의 변동은 회합체의 성장이 담점 근처에서 1H NMR 시그널이 광범위하게 넓혀짐과 일치하지 않는 것을 알았다. 낮은 온도에서 $C_{12}EO_8$ 의 경우는 겉보기 반경이 고농도에 이르기까지 작다. 무엇보다도 L_1 상에서 가장 높은 농도에서도 1H NMR 피크폭이 반드시 넓어지는 것은 아니다.

Figure 10에서 보는 바와 같이 $C_{12}EO_8$ 의 용액에 존재하는 회합체들은 같은 조건에서 $C_{12}EO_5$ 의 회합체 보다 작다. 이는 작은 회합체의 크기 때문에 온도에 따른 1H NMR 피크폭의 변화는 $C_{12}EO_5$ 계에서 보다 변화가 매우 작게 나타난 것이다. 이 데이터를 기초로 해서 비 상호작용의 구형 미셀을 갖는 기준 계로부터의 특성과의 정확한 편차는 미셀 상호작용 때문인지 또는 미셀 성장에 의해 야기된 것인지 평가하기는 어렵다. 이 계에서 미셀 성장이 존재한다면 미셀 성장은 오히려 작아야 한다. Figure 9, 10을 비교하여 볼 때 넓혀짐은 $C_{12}EO_8$ 보다 $C_{12}EO_5$ 이 더 크게 나타났다. $C_{12}EO_8$ 의 경우 낮은 온도에서 농도가 증가함에 따라서 미셀상에 연속해서 큐빅상이 존재한다. 자기화산 거동 뿐만 아니라 그 이상의 위치로부터 큐빅상은 물의 연속체에서 작게 밀폐된 양친매성 물질의 회합체로 구성된다고 Lindman[29]이 제시한 것과 일치하였고 $C_{12}EO_8$ 미셀은 낮은 온도에서 작은 구형이다.

Figure 11은 온도 변화에 따른 $C_{12}EO_5$ 의 5 wt % 용액에서의 피크폭을 도시한 것이고, $C_{12}EO_5$ 5 wt %의 용액에서 메틸렌 시그널의 피크폭은 온도가 약 15 °C까지 증가함에 따라서 증가하고, 회합체의 크기가 성장한다는 것을 보여주었다.

Figure 12는 $C_{12}EO_5$ 의 1H NMR 스펙트럼으로 메틸렌 그룹 이외의 자세한 피크를 보여주었다.

4. 결 론

비이온성 계면활성제인 $C_{12}EO_5$, $C_{12}EO_8$ 에 대해서 1H NMR 자기 확산과 프로톤 이완 연구에서 미셀의 구조에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 낮은 온도에서, $C_{12}EO_5$ 계에서는 농도 증가에 따라 미셀의 크기가 크게 성장하는 반면에 $C_{12}EO_8$ 계에서는 미셀이 작았으며, 전 농도 범위까지 구형 미셀을 유지하였다. $C_{12}EO_8$ 의 미셀은 온도 상

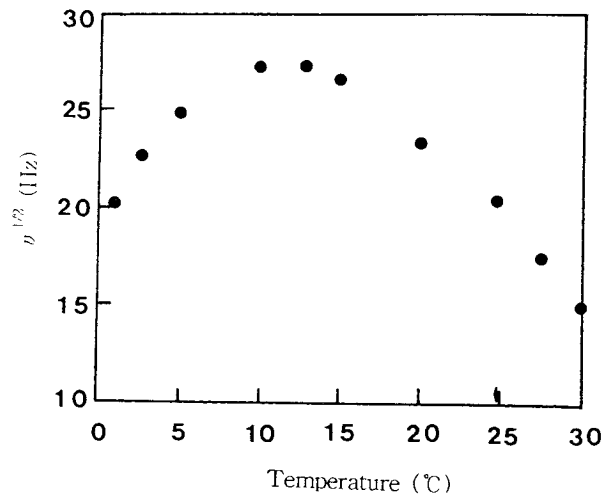


Figure 11. Line width at half-height of the main proton NMR signal for the methylene groups of $C_{12}EO_5$ as a function of temperature for 5 wt % $C_{12}EO_5$ solution.

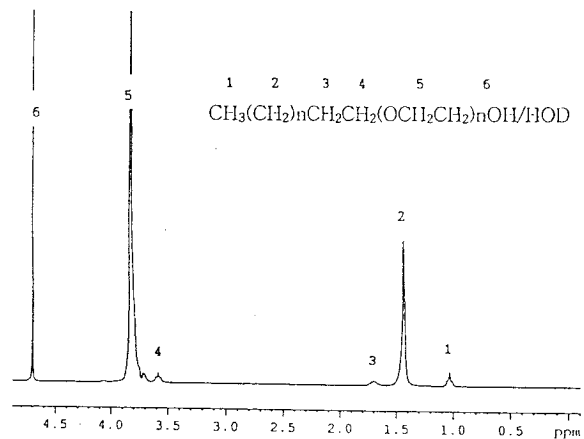


Figure 12. Assignment of proton NMR peaks of $C_{12}EO_5$.

승에 의한 영향은 거의 없으며, 높은 온도에서도 영향이 작음을 알았다.

2) EO 사슬길이 대 탄화수소의 사슬 길이의 큰 비율을 갖는 비이온성 계면활성제에 있어서, 미셀들은 담점에 접근할 때까지 그다지 성장하지 않았다.

3) EO 체인이 길어지거나 알킬체인이 짧아지면 패킹 (packing)을 억제하기 때문에 구형 미셀을 형성하고 넓은 범위에서 나타난다.

4) 저온에서 EO가 서로 접근되었을 때 반발하지만, 고온에서는 EO간에 상호작용으로 미셀은 EO 사슬간의 인력으로 큰 회합체를 형성하며, 이것은 미셀 표면의 친수기 당 면적의 감소를 나타내었고, 회합체의 표면 곡률이 감소하여 온도가 상승함에 따라 회합체의 크기가 증가하였다. 또한 일정한 온도에서 농도의 증가는 EO 체인의 탈수화때문에 커다란 회합체를 형성하였다.

참 고 문 헌

1. J. C. Lang and R. D. Morgan., *J. Chem. Phys.*, **73**, 5849 (1980).
2. G. J. T. Tiddy., *Phys. Rep.*, **57**, 1(1980).

3. D. J. Attwood., *Phys. Rep.*, **72**, 339(1968).
7. P. H. Elworthy, C. McDonald, *Kolloid-Z.*, **195**, 16(1964).
4. D. J. Attwood., P. H. Elworthy and S. B. Kayne., *J. Phys. Chem.*, **74**, 3529(1970).
5. R. H. Ottewill, C. C. Storer and T. Walker., *Trans Faraday Soc.*, **63**, 2796(1967).
6. E. O. Stejskal and J. E. Tanner., *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1964).
7. J. Charvolin., *J. Chem. Phys.*, **58**, 3999(1973).
8. G. J. T. Tiddy., *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 461(1975).
9. P. Stilbs., *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 547(1982).
10. Per-Gunnar Nilsson and Bjorn. Lindman., *J. Phys. Chem.*, **88**, 4764(1984).
11. H. Hamann, C. Hoheisel and H. Richtering., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 249(1972).
12. J. C. Allegra, A. Stein and G. F. Allen., *J. Chem. Phys.*, **55**, 1716(1971).
13. J. E. Anderson and W. H. Gerritz., *J. Chem. Phys.*, **53**, 2584(1970).
14. J. C. Lang and J. H. Freed., *J. Chem. Phys.*, **56**, 4103(1972).
15. E. O. Stejskal and J. E. Tanner., *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965).
16. D. Tomlinson., *J. Mol. Phys.*, **25**, 735(1973).
17. B. Lindman, N. Kamanka, B. Brun and P. G. Nilsson, "Microemulsion", N. Y., 115(1982).
18. K. Meguro, Y. Takasawa, N. Kawahashi, and M. Ueno., *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 50(1981).
19. Harusawa., *Colloid Polymer Sci.*, **256**, 613(1974).
20. K. J. Shinoda., *Colloid Interface Sci.*, **34**, 1278(1970).
21. R. Kjellander and E. Florin., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1**, **77**, 2053(1981).
22. S. S. Funari, M. C. Holmes and G. J. T. Tiddy., *J. Phys. Chem.*, **98**, 3015(1994).
23. H. Hoffman, H. S. Kielman, D. Pavlovik, and W. Ulbricht., *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 137(1981).
24. T. Bill, B. Lindman., *Mol. liq. Cryst.*, **28**, 25(1974).
25. J. Ulmius and H. Wennerstrom., *J. Magn.*, **28**, 309(1977).
26. B. Lindman and H. Wennerstrom., *Top. Curr. Chem.*, **87**, 1 (1980).
27. N. A. Mazer, G. B. Benedok and M. C. Carey., *J. Chem. Phys.*, **80**, 1085(1976).
28. P. G. Nilsson and B. Lindman., *Chem. Sc.*, **25**, 67(1985).
29. U. R. K. Rao, B. S. Valaulikar and R. M. Iyer., *J. Phys. Chem.*, **91**, 3286(1987).