

계면활성제 수용액에서 미셀형성(제3보) - 비이온성과 이온성계면활성제의 혼합 미셀에 있어 자기확산 및 프로톤 이완 -

최성옥·곽광수*·박흥조**·남기대†

충북대학교 화학공학부, *충주대학교 공업화학과, **고분자공학과
(1999년 5월 20일 접수, 1999년 9월 1일 채택)

Micelle Formation of Surfactant Solution(3) - Self-Diffusion and ^1H Relaxation for Mixed Micelle of Nonionic and Ionic Surfactants -

Seung-Ok Choi, Kwang-Soo Kwack*, Heung-Jo Park**, and Ki-Dae Nam†

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763 Korea
*Department of Industrial and Engineering Chemistry, **Department of Polymer Chemistry,
Chungju National University, Chungju 380-702 Korea
(Received May 20, 1999; accepted September 1, 1999)

요약: 이온성과 비이온성계면활성제의 혼합 미셀 용액의 자기확산계수는 NMR FT-PGSE법으로 측정하였다. 또한 프로톤 NMR 피크의 폭을 관찰하였다. 연구된 계는 $\text{C}_{12}\text{EO}_5/\text{SDS}/\text{D}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{EO}_5/\text{DTAC}/\text{D}_2\text{O}$ 및 $\text{C}_{12}\text{EO}_8/\text{SDS}/\text{D}_2\text{O}$ 의 혼합계이다. 모든 시료에서 솔벤트와 계면활성제의 물비는 일정하고 계면활성제의 혼합비는 다양하게 실험을 하였다. C_{12}EO_5 계에서 계면활성제의 자기확산계수는 이온성계면활성제의 혼합비가 약 25%일 때 최소치를 나타내었다. 비이온성계면활성제가 이온성계면활성제로 치환됨에 따라서 자기확산계수가 감소하는 것은 미셀간의 반발력이 증가하기 때문이다. 이온성계면활성제의 높은 분율에서 자기확산계수가 증가하는 것은 미셀의 크기가 감소하기 때문이다. C_{12}EO_8 계에서 계면활성제의 혼합비의 효과는 분자의 기하학적 구조와 큰 관능기의 면적 때문에 거의 없다. 프로톤 NMR 피크와 자기확산계수는 상호 밀접한 관계를 나타내고 알킬 사슬의 메틸렌 시그널의 넓혀짐 현상은 자기확산계수가 작을 때 나타난다.

Abstract: The surfactant self-diffusion coefficients of mixed micellar solutions of ionic and nonionic surfactants have been measured by the NMR pulsed field gradient spin echo(FT-PGSE) method. In addition, the line widths of ^1H NMR signal have been monitored. The system investigated are $\text{C}_{12}\text{EO}_5/\text{SDS}/\text{D}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{EO}_5/\text{DTAC}/\text{D}_2\text{O}$, and $\text{C}_{12}\text{EO}_8/\text{SDS}/\text{D}_2\text{O}$. In the sample series, the molar ratios of D_2O to surfactant(ionic + nonionic) were kept constant while the surfactant mixing ratio was varied. For the C_{12}EO_5 system, the surfactant self-diffusion coefficient indicates minimum when the surfactant mixing ratio is about 20% ionic surfactant. The observed decrease in self-diffusion coefficients as nonionic surfactant was replaced by ionic surfactant is interpreted to mainly be due to an increased micelle-micelle repulsion. The increase in self-diffusion coefficients occurring at higher fraction of ionic surfactant is shown to be due to a decrease in micelle size. For the C_{12}EO_8 system, the effect of the surfactant mixing ratio is much weaker which can be understood by considering the molecular geometry and large headgroup area. The proton NMR line widths correlate well with the self-diffusion coefficients and broadening of the alkyl chain methylene signals is found when the self-diffusion coefficients is low.

Keywords: ^1H self-diffusion, ^1H -relaxation, FT-PGSE method

1. 서 론

Alkyl polyoxyethylene glycol류의 비이온성계면활성제는 수용액에서 계면활성제의 혼합비율, 계면활성제 농도, 온도에 따라 이온성계면활성제와 혼합된 미셀을 형성한다. 특히 계면활성제 선택에 좌우되는 혼합된 미셀은 미셀의 크기, 형태 및 미셀간의 다양한 상호작용을 하는 것으로 알려져 있다[1-6]. 비이온성계면활성제의 미셀화는 전하의 효과는 없을지라도 *cmc* 이상에서 서로 상호 회합을 한다. 또한 음이온과 양이온성계면활성제는 *cmc* 이상의 농도에서 미셀을 형성하며, 그 변화는 미셀 표면에 결합된 대이온에 크게 의존한다. 그러나 다양한 조건하에서 혼합된 미셀의 모양과 크기에 관한 연구는 매우 빈약하다.

일반적인 계면활성제의 상 구조는 편광현미경 관찰로 확인하고, 라멜라 형과 핵사고날형 상 구조는 문헌[7]에 제시된 구조와 비교하여 평가하지만 이 방법은 각상의 경계를 정확하게 구분하기 어렵다. 따라서 여러 가지 방법, 즉 DSC, X-Ray scattering, XRD 특히 FT-NMR 등으로 얻어진 결과는 종합하여 상구조, 상전이, 미셀의 크기, 모양 및 동적특성 등을 관찰할 수 있다. 역학적 방법에는 계면장력법[8], rheometry[9] 등이 있으며, 그 외에 가용화 현상, 분광염료 등이 등장하면서 새로운 물리적 방법이 개발되어 미셀형성에 관한 정보를 얻을 수 있게 되었다.

NMR은 계면활성제의 수용액에서 미셀의 형성에 대해서 연구하는데 구조적 측면에서 가장 유용하게 사용되고 있으며, 계면활성제의 동적 측면을 이해하는데 필수적인 수단의 하나이다. 이것은 유기화학, 생화학, 콜로이드화학 등에서 행하여지고 있으며, 초전도 자석의 출현이나 복잡한 계를 대상으로 한 이론의 발전에 따라

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

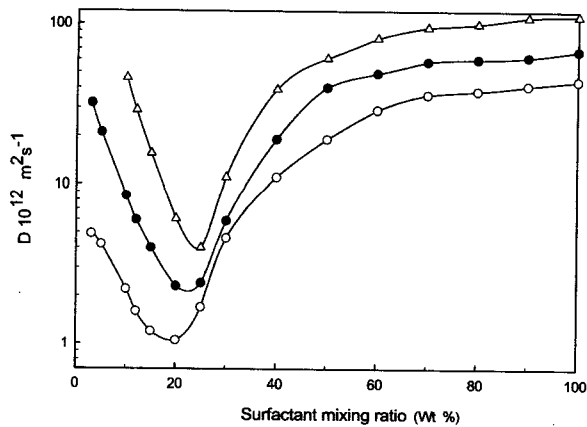


Figure 1. Surfactant self-diffusion coefficients vs. surfactant mixing ratio, SDS/(SDS + C₁₂EO₅) for system C₁₂EO₅/SDS/D₂O. The molar ratio of D₂O to surfactant(ionic+nonionic) was 140; ○: 25 °C, ●: 45 °C, △: 65 °C.

NMR을 이용한 수용액의 물리, 화학적 연구는 최근에 비약적인 발전을 하고 있다. 초기에 계면활성제의 NMR방법은 간단한 shift 측정이었으나 최근에는 여러 핵들의 이완시간(T₁, T₂), 분자 자기확산, 사극자 분리 등을 통하여 계면활성제의 수용액을 연구하고 있다[10-13]. 특히 pulsed field gradient spin echo(FT-PGSE)법을 이용한 확산계수의 특성 등은 정량적인 해석을 가능하게 하였다.

따라서 본 연구에서는 혼합계면활성제의 미셀 형성에 관한 정보를 제공하기 위해서 비이온성과 이온성계면활성제의 혼합된 미셀 용액에 대해서 FT-NMR 자기확산과 프로톤 이완 및 피크의 폭을 측정하여 혼합 미셀형성의 동력학적 거동을 관찰하기 위해서 수행하였다.

2. 실험방법

비이온성계면활성제인 polyoxyethylene mono alkyl ether (C₁₂EO_n n = 5, 8)는 Nikko Chemical Co., 제품을 사용하였으며 이온성 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)는 E. Merck사, dodecyltrimethylammonium chloride(DTAC)는 Eastman사 제품을 사용하였으며 사용된 솔벤트(D₂O, 99.9%)는 Aldrich사 제품을 사용하였다.

자기확산계수 측정은 Bruker DPX-300 NMR spectrometer로 ¹H NMR를 측정하였다. FT-PGSE법은 Stejskal과 Tanner에 의해 제시된 방법을 사용하여 실험하였으며[14], 계면활성제의 농도가 아주 적은 시료들의 스핀에코는 보다 좋은 시그널 대 노이즈 비율 얻기 위해서 컴퓨터에 누적시켰고 온도는 ±0.5 °C로 조절하였다.

모든 시료는 비이온성계면활성제와 이온성계면활성제의 분율(wt %)과 온도의 함수로서 실험을 하였으며 예코폭은 단일 지수감소에서 관찰되었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 혼합 용액의 자기확산 계수

비이온성계면활성제의 수용액에서 농도와 온도의 함수로서 자기확산 계수는 최소점에 접근할 때까지 계면활성제 농도가 증가함에 따라서 빠르게 감소하였고, 순수한 액정상 값에 비교하여 느리게 증가하였으며 최소 점의 위치는 높은 온도와 낮은 계면활성제의 농도에서 관찰되었다. 관찰된 자기확산 계수는 낮은 농도에서, 회

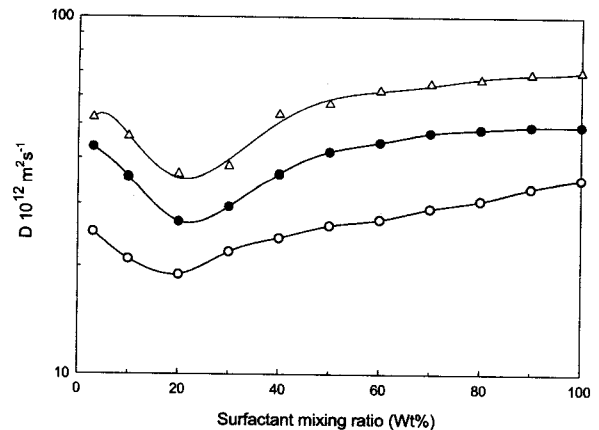


Figure 2. Surfactant self-diffusion coefficient vs. surfactant mixing ratio, SDS/(SDS + C₁₂EO₈) for system C₁₂EO₈/SDS/D₂O. The molar ratio of D₂O to surfactant(ionic + nonionic) was 140; ○: 25 °C, ●: 45 °C, △: 70 °C.

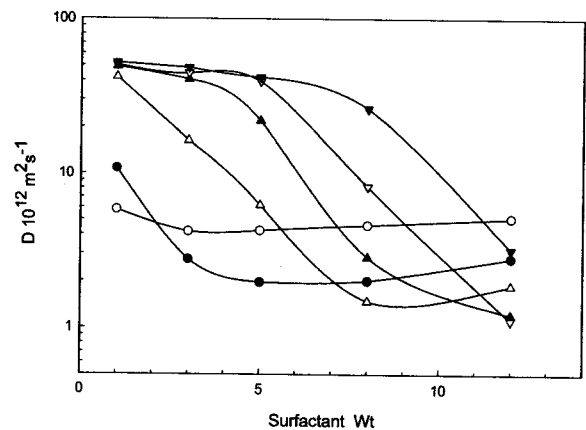


Figure 3. Surfactant self-diffusion coefficients for the system C₁₂EO₅/SDS/D₂O vs. weight percent surfactant(ionic + nonionic). The experimental temperature was 25 °C. Surfactant mixing ratios: ○: 0, ●: 5, △: 10, ▲: 15, ▽: 20, ▼: 30.

합제의 확산 등 연속적인 수용액에서 순수한 계면활성제 회합제의 확산에 좌우되고, 반면에 고농도에서 관찰된 자기확산 계수는 분자의 확산 등 계면활성제의 연속 상에서 계면활성제의 분자 확산에 좌우된다는 것이 이미 보고된 바 있다[15].

회합제의 결합은 상 분리가 되었을 때 일어나며 고온에서 미셀 간의 상호작용 때문에 회합체들은 분자 확산 메커니즘이 더 중요하게 되고, 따라서 낮은 계면활성제 농도에서 자기확산 계수의 최소점이 일어나게 된다. 혼합된 계면활성제의 수용액에서 이온성계면활성제의 분율에 따른 자기확산계수의 결과를 Figure 1, 2에 도시하였다.

Figure 1, 2에서 보는 바와 같이 이온성계면활성제가 약 25% 이하에서 온도가 높을수록 작은 구형의 미셀을 형성하고 농도가 증가함에 따라서 자기확산계수가 감소하는 경향을 나타냈다. 최소점 이상의 이온성계면활성제의 분율에서는 자기확산계수가 증가하는 경향을 나타내며 이것은 Lindman 등이 미셀의 모양이 구형에서 실린더형으로 전이되기 때문이라고 발표한 것과 일치한다[16].

SDS/(SDS + C₁₂EO₅)계에서 자기확산계수의 최소점은 이온성계면활성제의 분율이 높은쪽으로 이동한다. Figure 3과 비이온성계면활성제의 자기확산계수를 비교해 보면[8], 순수한 비이온성계면활

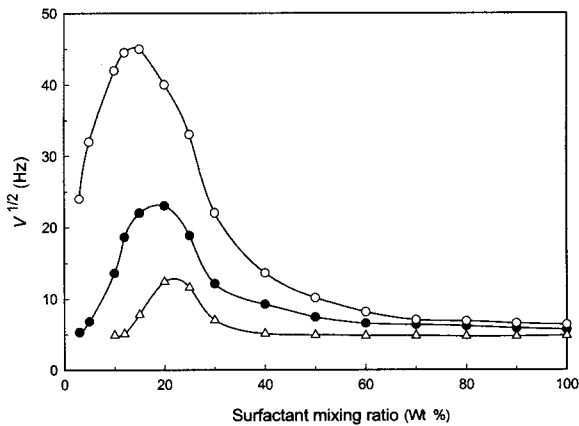


Figure 4. Line widths at half-height of the main proton NMR signal of the methylene groups for the system $C_{12}EO_5/SDS/D_2O$ vs. surfactant mixing ratio, $SDS/(SDS + C_{12}EO_5)$. The molar ratio of D_2O to surfactant(ionic+nonionic) was 14. ○: 25 °C, ●: 45 °C, △: 65 °C.

성제 계에 대하여 온도의 감소는 이온성계면활성제의 분율이 증가하는 것과 같은 효과라는 것을 추측할 수 있다[15].

D_2O 대 계면활성제의 비가 140일 때 Figure 1과 7에서 보는 바와 같이 $C_{12}EO_5/SDS/D_2O$ 와 $C_{12}EO_5/DTAC/D_2O$ 계를 비교하면 $C_{12}EO_5$ 가 이온성계면활성제에 의해서 치환되었을 때 자기확산 계수가 낮은 분율에서는 감소하고, 최소점을 통과한 후 증가한다. 이것은 관찰된 자기확산계수의 자유 모노머로부터의 기여는 *cmc*가 너무 낮기 때문에 무시할 수 있다는 것을 가정할 수 있다. 낮은 이온성계면활성제의 분율에서 자기확산계수의 감소는 미셀의 전하에 의한 다른 회합체 간의 반발력이 증가하기 때문이며 미셀의 성장은 이온성 관능기의 결합 때문에 비이온과 이온성계면활성제의 혼합된 미셀이 형성된다.

이온성계면활성제의 분율에서 분자확산의 증가는 회합체 확산 메커니즘에 의해서 대체할 수 있다. 이온성계면활성제의 높은 분율에서 자기확산계수의 증가는 미셀의 크기가 감소하는 것을 나타낸다. 이 미셀 크기의 감소는 이온성 관능기 간의 정전기적 반발력을 증가시키고, 관능기의 면적을 크게 하는 효과를 갖는다.

$C_{12}EO_8/SDS/D_2O$ 계에 있어서 계면활성제는 실험조건하에서 전 농도 범위에서 작은 미셀을 형성하고, 계면활성제의 자기확산 계수는 계면활성제 혼합 비율에 크게 영향을 받지 않는다. 약 25 wt % 이하에서, $C_{12}EO_8/SDS/D_2O$ 계의 자기확산 계수는 계면활성제 확산이 회합체의 운동으로 제시되는 등방성 영역에서 보다 안정하고 넓은 범위에 걸쳐서 계면활성제 농도가 증가함에 따라서 감소하였다. $C_{12}EO_8$ 미셀에 SDS의 첨가에 대한 자기확산계수는 낮은 분율에서 미셀간의 반발력이 증가하여 미셀의 성장이 작게 나타나기 때문에 감소한다. 자기확산계수의 감소는 SDS의 도입이 미셀 크기에 대해서 영향이 작고, 정전기적 반발력이 커져, 미셀의 크기는 이미 낮은 혼합 분율에서 결정하는 요인이 지배하게 되는 극성기에 줄어든 면적을 제시하는 경향이 있다. 높은 SDS의 분율에서 자기확산계수의 증가는 점진적으로 미셀 크기가 감소하기 때문이다.

3.2. 혼합 용액의 프로톤 이완현상

작은 미셀로 구성된 예리한 1H NMR 피크는 횡축 NMR 이완이 짧은 상관 관계 시간[17,18]의 결과로서 느리기 때문에 나타난다. 계면활성제 회합체 크기가 증가함으로써, 회합체가 회전뿐만 아니

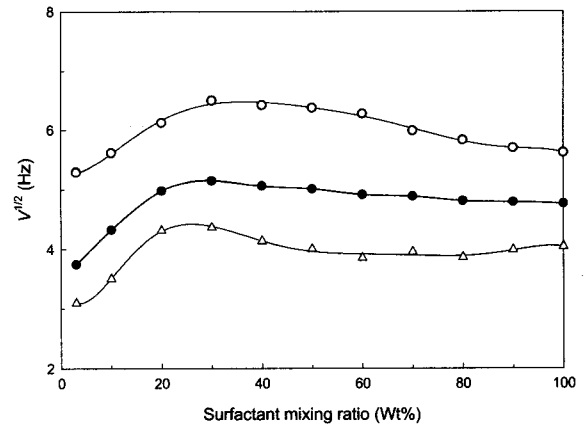


Figure 5. Line width at half-height of the main proton NMR signal of the methylene group for the system $C_{12}EO_8/SDS/D_2O$ plotted vs. surfactant mixing ratio, $SDS/(SDS + C_{12}EO_8)$. The molar ratio of D_2O to surfactant (ionic+nonionic) was 140; ○: 25 °C, ●: 45 °C, △: 70 °C.

라 분자가 미셀 표면 주위를 확산하기 위해서 더 긴 시간을 갖는다. 그러므로 횡축 이완 속도는 미셀이 성장과 같이 증가되었다. 또한 상관 시간을 제외하고, 미셀 표면의 부분적인 질서도는 프로톤 이완으로 결정한다.

Figures 4, 5는 음이온성계면활성제인 SDS와 비이온성계면활성제인 $C_{12}EO_5$ 의 혼합용액에서 알킬사슬의 메틸렌 피크의 폭을 도시하였다. 피크폭의 변화는 자기확산계수의 결과를 나타낸 Figures 1, 2와 Figures 4, 5에서 보는 바와 같이 아주 밀접한 관계가 있다. $C_{12}EO_5$ 를 포함하는 두 계에서, 최대의 프로톤 피크폭은 자기확산 계수에서 최소치가 발견된 것처럼 대략적으로 같은 계면활성제 분율에서 얻어졌다. 반면에 Figure 4에서와 같이 $C_{12}EO_8$ 를 포함하는 계에서는 피크폭과 자기확산 계수가 단지 계면활성제 혼합 분율에 다소 영향을 받는다.

$C_{12}EO_5/D_2O$ 계에서, 피크폭은 20 Hz(25 °C, $D_2O/계면활성제=140$)보다 다소 작고 회합체는 최소 구형으로 나타난 것보다 크다는 것을 설명하고 있다. 비이온성계면활성제의 자기확산계수의 결과와 같이 온도가 상승함에 따라서 $C_{12}EO_5$ 회합체는 성장하고, 유연해지며, 프로톤간의 쌍극자 결합 평균의 상승을 제공하는 방법으로 각각 강하게 상호작용 한다. 따라서 더 예리한 NMR 피크가 된다.

비이온성계면활성제인 $C_{12}EO_5$ 의 작은 분율이 이온성계면활성제에 의해서 치환되었을 때 회합체는 관능기 반발력이 작아 커지며 비이온성 미셀용액에 존재하는 쌍극자 결합 평균이 되는 부분적인 매커니즘은 또한 제거되었으며 회합체들은 미셀 표면에서 측면의 커다란 상호작용력 때문에 덜 유연해진다. 이것은 자기확산 데이터와 밀접한 관계가 있고, 순수한 비이온성미셀계와 관계가 있다고 생각되며, 피크폭 증가에 지배적인 기여는 프로톤간의 쌍극자 결합과 미셀 표면에서의 상호작용이다. 이온성계면활성제가 증가하는 혼합된 미셀의 크기가 감소하기 때문에 이온성계면활성제의 분율이 증가함에 따라 피크폭은 감소하기 시작한다.

$C_{12}EO_8/SDS/D_2O$ 계에서, 미셀은 $C_{12}EO_5$ 계 보다 더 작은 것처럼 보인다. Figures 2와 5에서와 같이 관찰된 자기확산 계수와 피크폭은 일치한다. 미셀간의 상호작용이 자기확산 계수가 감소하는 경향 때문에 미셀의 크기에 있어서는 피크가 아주 조금 넓혀지는 것으로 평가할 수 있는 것은 Hoffmann이 보고한 바와 같다[9]. 이와 같이 좁은 프로톤 NMR 피크가 이 계에서 나타난 결과이다.

이온성계면활성제 농도에 따른 알킬 사슬의 메틸기 시그널 피크

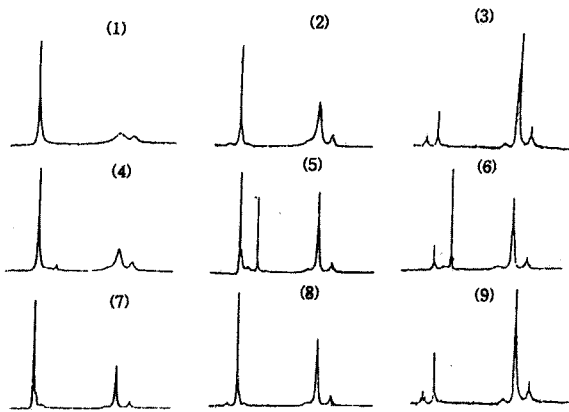


Figure 6. Selected proton NMR spectra for the investigated system. The molar ratio of D₂O to surfactant was 140. The experimental temperature was 25 °C.

- (1) C₁₂EO₅ + SDS (9.8%) (2) C₁₂EO₅ + SDS (39.2%)
- (3) C₁₂EO₅ + SDS (78.5%) (4) C₁₂EO₅ + DTAC (10.5%)
- (5) C₁₂EO₅ + DTAC (39.5%) (6) C₁₂EO₅ + DTAC (79.6%)
- (7) C₁₂EO₈ + SDS (9.9%) (8) C₁₂EO₈ + SDS (38.7%)
- (9) C₁₂EO₈ + SDS (79.5%)

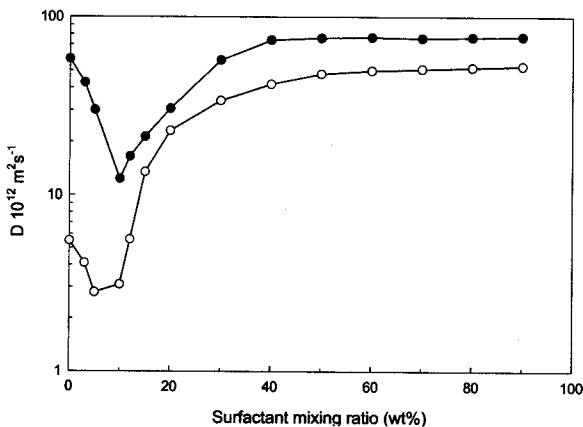


Figure 7. Surfactant self-diffusion coefficients vs. surfactant mixing ratio. The molar ratio of D₂O to surfactant(ionic + nonionic) was 140; ○: DTAC/(DTAC + C₁₂EO₅), 25 °C, ●: DTAC/(DTAC + C₁₂EO₈), 70 °C.

폭의 변화에 대한 결과를 Figure 6에 나타내었다. C₁₂EO₅계에서 SDS의 농도가 증가함에 따라서 메틸기의 시그널 피크는 더욱더 예리하게 된다. 이것은 프로톤의 이완 현상으로 작은 구형 미셀이 형성됨을 나타내며 DTAC에서는 SDS에서 보다 관능기가 크기 때문에 피크는 더 예리하게 되고 작은 구형의 미셀을 형성하려는 경향이 크게 나타난다. C₁₂EO₈계에서는 C₁₂EO₅계에서 보다 친수성이 강하기 때문에 상대적으로 수화의 영향이 크므로 보다 작은 구형의 미셀을 형성한다.

3.3. 이온성계면활성제의 영향

C₁₂EO₅/SDS/D₂O계의 Figure 1과 C₁₂EO₅/DTAC/D₂O계의 Figure 7에서와 같이 계면활성제의 자기확산 계수와 Figures 4와 8과 같이 프로톤 피크폭이 비교하면, 실질적인 거동이 같다는 것을 알 수 있다. 이것은 관찰된 거동이 이온성과 비이온성 관능기간의 특정한 상호작용이 아니라 일반적인 기하학적 구조와 정전기적 현상 때문

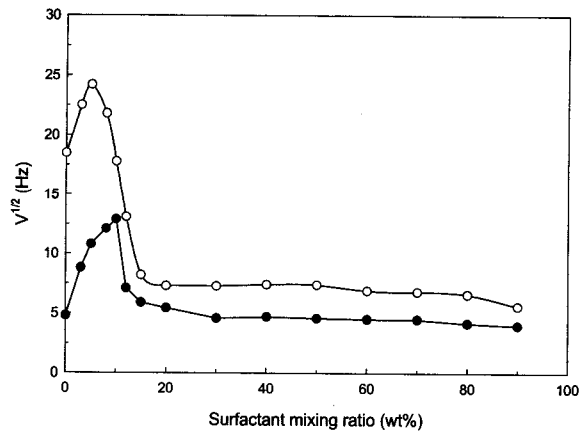


Figure 8. Line widths at half-height of the main proton NMR signal of the methylene groups for the system ionic/nonionic/D₂O vs. surfactant mixing ratio. The molar ratio of D₂O to surfactant(ionic + nonionic) was 140; ○: DTAC/(DTAC + C₁₂EO₅), 25 °C, ●: DTAC/(DTAC + C₁₂EO₈), 70 °C.

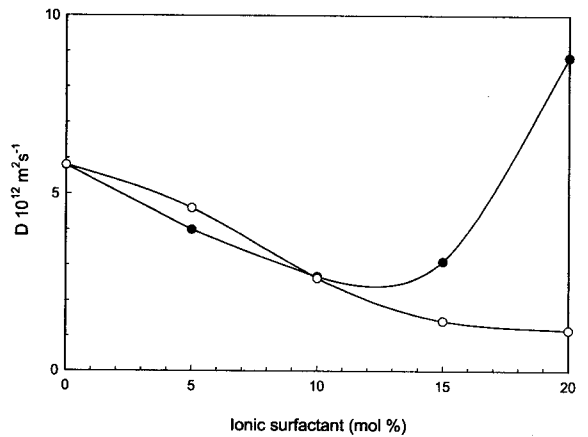


Figure 9. Surfactant self-diffusion coefficients(25 °C) vs. surfactant mixing ratio, ionic surfactant/(ionic surfactant + C₁₂EO₅) for the system C₁₂EO₅/SDS/D₂O and C₁₂EO₅/DTAC/D₂O; ○: C₁₂EO₅/SDS, ●: C₁₂EO₅/DTAC.

이다.

두 계를 더 자세히 비교하기 위해서, 25 °C에서 계면활성제의 자기확산 계수가 이온성 계면활성제의 물 퍼센트에 대해서 Figure 9에 도시되었다.

이온성계면활성제의 10 wt % 이하에서는 유사한 경향을 나타내었다. 만약 이온성계면활성제의 낮은 분율에서 자기확산 계수의 감소가 주로 분자의 확산 매커니즘의 제거가 원인이라면 두 개의 이온성계면활성제간의 차이점이 없다. 그것은 다양한 poly(ethylene-oxide) 비이온성 계면활성제가 물의 프로톤으로 형성된 옥소니움 이온 때문에 약간의 양이온 특성을 갖는 것을 제시한다[19]. 대략적으로 15% DTAC에서, 계면활성제의 자기확산 계수가 계면활성제의 혼합비가 증가함에 따라서 빠르게 증가하는 반면에 SDS계는 자기확산계수는 계속해서 감소하고, 높은 계면활성제 분율에서 최소점으로 감소한다.

이 차이점의 원인은 작은 미셀을 형성하기 위한 경향이 SDS보다는 DTAC가 크다는 것을 의미한다. 그러나 이런 상황은 복잡하다. 입체적으로 관능기는 SDS보다 DTAC가 크다. 그러나 대이온

결합은 DTAC보다 SDS가 작다[20-22]. SDS 미셀로 만드는 것이 DTAC보다 더 전하를 띤다. 계면활성제의 혼합비에서, 전하를 띤 관능기간의 정전기적 반발력은 DTAC의 큰 관능기 때문에 SDS를 포함하는 것보다 작은 구형 미셀을 형성하는 경향이 클 것이다. 그러나 순수한 이온성 미셀 뿐만 아니라 높은 이온성계면활성제의 분율에서, DTAC를 포함하는 미셀은 두 개의 이온성계면활성제간에 관능기 크기의 차이가 대이온 결합에서 차이점보다 더 중요하기 때문에 작은 구형 미셀이 형성된다. 그것은 DTAC가 포화 한계가 초과되었을 때 순수한 계면활성제의 회합체로 구성된 큐빅상을 형성한다고 알려져 있다[23,24]. 반면에 SDS는 핵사고날 상을 형성한다[25,26]. SDS 계에서 계면활성제 농도가 증가하였을 때 미셀의 크기가 성장하는 것을 가리킨다. 반면에 DTAC 미셀은 전체적인 농도에 걸쳐서 작은 미셀로 남아있음을 나타낸다.

프로톤 NMR 피크폭은 자기확산 계수와 거의 유사하다. 예로서 최대의 피크폭은 둘다 크고, DTAC 계에서 보다 SDS의 높은 계면활성제 분율에서 커지는 경향이 있다.

5. 결 론

비이온성계면활성제인 polyoxyethylene mono alkyl ether ($C_{12}EO_n$; $n = 5, 8$)와 이온성계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS) 및 dodecyltrimethylammoniumchloride(DTAC)에 대해서 상평형 특성 및 1H NMR 확산과 이완 데이터로부터 미셀형성과 혼합미셀 형성의 거동에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 혼합 미셀의 자기확산계수는 SDS/(SDS+ $C_{12}EO_5$)계에서 약 20%의 계면활성제 분율에서 미셀의 크기가 성장하므로 최소치를 나타내었으며, 그 이상의 계면활성제 분율에서는 증가하였다. 이것은 미셀의 모양이 구형에서 실린더형으로 전이되기 때문이다.

2) SDS/(SDS + $C_{12}EO_8$)계는 미셀의 모양이 계면활성제의 분율에 큰 영향을 받지 않으며, 그 혼합계에서 보다 전체적으로 EO의 부가 몰수에 따른 수화의 차이에 의해서 더 작은 구형의 미셀을 형성한다.

3) 낮은 이온성계면활성제 분율에서 계면활성제의 분율이 증가함에 따라 DTAC의 약 15% 용액에서는 자기확산계수가 빠르게 증가하는 반면에 SDS에서는 감소하였다. 이것은 양이온성계면활성제인 DTAC가 음이온성계면활성제인 SDS보다 관능기가 크기 때문이다.

참 고 문 헌

1. K. Ruiyama, H. Inoue, and T. Nakagawa, *Kolloid Z. Z. polym.*, **183**, 68 (1962).
2. J. M. Corkill, J. F. Goodman, and J. R. *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 986 (1964).
3. M. J. Schick and D. F. Maring, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 133 (1965).
4. F. Tokiwa and N. Moriyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 338 (1969).
5. F. Tokiwa and K. Aigami, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **239**, 689 (1970).
6. J. F. Scamehorg, R. S. Schechter, and W. H. Wade, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **3**, 261 (1982).
7. H. Hoffman, *Ber. Bunsenes. Phys. Chem.*, **58**, 1078 (1984).
8. G. Oetter and H. Hoffman, *J. Disp. Sci. Technol.*, **9**, 49.
9. (a) H. Rehage and H. Hoffman, *Fard. Disc. Chem. Sci.*, **76**, 363 (1983); (b) H. Thurn, M. Lobl and H. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, **89**, 517 (1985).
10. E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 20 (1965).
11. J. Charvolin, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3999 (1973).
12. R. E. London and J. Avitable, *J. Amer. Chem. Soci.*, **23**, 7765 (1977).
13. J. Ulmius, B. Lindman, G. Lindblom, and T. Drakenberg, *J. Colloid and Interface Sci.*, **65**, 1, 88 (1977).
14. E. O. Stejskal and J. E. Tanner., *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965).
15. C. Seung-Ok, L. Jin-Hee, and N. Ki-Dae, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **9**, 822 (1998).
16. P. G. Nilsson and B. Lindman, *Chem. Scr.*, **25**, 67 (1985).
17. H. Wennerstroma and G. Linblom, *Q. Rev. Biophys.*, **10**, 67 (1977).
18. H. Wennerstroma and J. Ulmius, *J. Magn. Reson.*, **23**, 431 (1976).
19. P. Bech, *J. Colloid Sci.*, **17**, 325 (1962).
20. H. Wennerstrom and B. Lindman, *Phys. Rep.*, **52**, 1 (1979).
21. A. A. Sussanna and P. Stilbs, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6359 (1994).
22. A. Blasko and C. A. Bunton, *Langmuir.*, **10**, 653 (1994).
23. R. R. Balmra, J. S. Clunie, and J. F. Goodman, *Nature (London).*, **222**, 1159 (1969).
24. T. Bull and B. Lindman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **28**, 155 (1973).
25. K. Fontell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **63**, 59 (1981).
26. M. Leaver, I. Furo and U. Olsson, *Langmuir.*, **11**, 1524 (1995).