

Pulsed (Field) Gradient Spin Echo (PGSE) NMR에 의한 ADS/OTAC 혼합 수용액에서의 콜로이드 회합체의 자가 확산 계수

김홍운 · 임경희[†] · 김은희* · 정재준*

중앙대학교 공과대학 화학공학과, *한국기초과학지원연구원
(2002년 10월 14일 접수 ; 2002년 11월 19일 채택)

Self-Diffusion Coefficients of Colloidal Association Structures in ADS/OTAC Mixed Aqueous Solutions by Pulsed (Field) Gradient Spin Echo-NMR

Hong-Un Kim · Kyung-Hee Lim[†] · Eun-Hee Kim* · Chae-Joon Cheong*

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
*Magnetic Resonance Team, Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-333, Korea

[†]e-mail : khlim@cau.ac.kr

(Received October 14, 2002 ; Accepted November 19, 2002)

Abstract: Self-diffusion coefficients of colloidal association structures in the aqueous solutions of anionic ammonium dodecyl sulfate (ADS) and cationic octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC) surfactants were measured by pulsed-gradient spin echo NMR. The results were interpreted on the basis of the ADS/OTAC/water phase diagram. Crossing the phase boundaries, significant changes in self diffusion coefficients were observed and well correlated to the phase diagram. For the micelles their apparent radii were obtained from Stokes-Einstein equation. Their values were 15 for the ADS micelles and 54 Å for the OTAC micelles, respectively. For vesicles which were formed spontaneously at different relative amounts of the surfactants and total surfactant concentrations, the radius was measured as 50 to 200 nm. This result is in fair agreement with those by TEM and light scattering.

Keywords : Pulsed gradient spin echo (PGSE) NMR, self-diffusion coefficient, mixed micelle, ammonium dodecyl sulfate, octadecyltrimethylammonium chloride.

1. 서 론

계면활성제는 순수한 단일 계면활성제로 사용하는 것이 매우 어려워서 혼합계에 대한 연구가

필수적으로 요구되었다. 그 이유는 특성이 다른 종류의 계면활성제를 잘 선택하여 혼합계로 사용하면, 단일 계면활성제의 경우에는 나타나지 않았던 표면장력의 감소와 임계미셀농도(CMC)

의 감소와 같은 상승효과를 얻을 수 있기 때문이다. 혼합계 중에서도 서로 반대되는 머릿그룹을 가진 양이온/음이온 계면활성제 혼합 수용액은 가장 좋은 상승효과를 나타내는데, 지금까지 양이온 계면활성제의 경우는 탄소수가 6에서 14개, 음이온 계면활성제는 6에서 12개 정도의 비교적 짧은 꼬리(알킬사슬)를 가진 대칭, 비대칭 혼합계에 대해 많은 연구가 수행되었다[1-9]. 실제 산업 현장에서는 탄소수가 16개 이상인 양이온 계면활성제인 비대칭 양이온/음이온 혼합계에 대한 고찰이 요구되고 있다.

이에 이미 우리는 양이온 계면활성제 octadecyltrimethyl ammonium chloride(OTAC)와 음이온 계면활성제 ammonium dodecyl sulfate(ADS) 혼합 수용액을 선택하여 30 °C에서 눈으로 관찰한 상도해를 발표하였다[10]. 눈으로 관찰된 것은 변화되는 지점에서 오차가 크다고 할 수 있으므로 이를 더 면밀하게 구분하고 확인할 필요가 있었다.

Pulsed (Field) Gradient Spin Echo (PGSE) NMR 측정법은 계면활성제 혼합 수용액에서의 미셀 형성에 있어서 각 성분들의 자가 확산 계수(self-diffusion coefficient, D_i)를 측정할 수 있어 고분자와 계면활성제들이 어떠한 상호작용을 하고 회합하는지를 확인할 수 있게 해 준다[11]. 1950년에 Hahn에 의해 spin echo가 발견된 이래로 spin echo에 영향을 주는 요소들에 대한 많은 연구가 진행되어 왔는데[12], 그 중의 하나가 불균일 자기장에서의 echo 진폭에 대한 확산 영향을 들 수 있다. 확산 측정을 위한 spin echo 기술은 B_0 -field (z-field)에서 선형 구배로 인해 얻어지는 spin echo 진폭을 표시해야 한다. 60년대 중반에 이 기술이 pulsed (field) gradient spin echo(PGSE)로 발전되어 그 이론을 McCall 등이 내놓았고[13], 실험 방법과 첫 실험 및 자세한 해석은 Stejskal 및 Tanner에 의해 이루어졌다[14]. 미셀의 구조와 연관된 NMR 연구는 1964년 Stejskal과 Tanner가 time-dependent field 구배를 이용한 스핀 확산으로 자가 확산 계수를 측정하였고[14], Charvolin은 lyotropic 액정의 프로톤 이완에 의한 상 구조와 형성된 미셀의 구조를 밝혔다[15]. 또한, Tiddy는 FT-NMR을 이용하여 sodium octanoate/decanol/water 계의 mesophase 구조에 대한 연구를 수행하였다[16]. 1982년 Stilbs는 FT-NMR pulsed gradient spin echo

(FT-PGSE)법으로 확산과 미셀의 가용화에 대한 연구로 미셀의 수명을 확인하였으며[17], Nilsson과 Lindman은 이 방법을 이용하여 비이온성 및 이온성 계면활성제의 혼합 미셀 구조를 연구하였다[18]. 또한, 콜로이드 계와 마이크로에멀전의 연구는 각각 Stejskal과 Lindman등에 의해 행해졌다[19,20]. 현재는 NMR을 이용하여 미셀 구조뿐만 아니라 고분자에 계면활성제가 흡착되는 연구가 진행 중이다[21]. 계면활성제 수용액에서의 미셀 형성과 상 변화는 계면활성제의 탄화수소 부분이 확산이 일어나기 때문에 미셀의 전이 현상과 관련이 있는 것으로 알려져 있다[22]. 콜로이드나 거대분자 용액에서의 구조 변화, 회합 및 해리 현상은 자가 확산 속도에 큰 영향을 미치기 때문에 자가 확산 계수의 측정은 용액 상의 분자 조직과 상 구조를 상세하고 쉽게 해석할 수 있는 수단이 되었다.

본 연구는 ADS/OTAC 혼합 수용액에 대하여 PGSE-NMR 방법으로 자가 확산 계수를 측정하여 눈으로 관찰한 상도해를 보다 자세히 해석하고, 전체 농도의 증가에 따른 상 거동 및 변화 영역을 확인하고자 하였다. 측정된 단일 및 혼합 계면활성제 용액의 자가 확산 계수는 자가 확산 계수, 입자 크기 및 용매의 점도와의 관계를 밝힌 Stokes-Einstein 식을 사용하여 회합체의 겉보기 반경을 예측하는데 응용할 수 있어 이를 사용하여 두 단일 계면활성제 수용액에서 형성되는 미셀의 겉보기 반경과 혼합 수용액에서 자발적으로 형성되는 층막구형체(vesicle)의 크기를 구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

음이온 계면활성제 ammonium dodecyl sulfate (ADS, Fluka)는 30% 수용액의 형태로 구입하여 다음과 같은 방법으로 정제하여 사용하였다. 즉, 회전 증발기에서 3일 동안 저압(200mbar, 0.3 atm)과 고온(70 °C)으로 물 함량과 휘발성 성분을 제거한 다음, 처음에는 90% 에탄올에 녹여 재결정하고, 절대 에탄올로 세 번 재결정하였다. 양이온 계면활성제 octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC, Fluka, 순도 98%)는 절대 에탄올로 세 번 재결정하였다. 이 ADS와 OTAC를 진공 데시케이터

에서 건조하여 사용하였으며[23], 물은 3차 증류하여 탈이온화된 것을 사용하였다.

2.2. 시료 제조

ADS는 1 mM(단량체)과 10 mM(미셀), OTAC는 0.2 mM(단량체)와 1 mM(미셀) 농도인 시료를 제조하였다. 혼합 수용액은 CMC 이상의 농도(0.5, 1, 1.25, 2.5, 5, 10 mM)를 만들어 미셀과 총막구형체의 자가 확산 계수 값을 측정하였다. 모든 시료는 D₂O (순도 99.9 atom % D, Aldrich)를 사용하여 제조하였다.

2.3. 자가 확산 계수 측정

자가 확산 계수(D_s)는 Bruker DMX 600 spectrometer를 사용하여 pulsed (field) gradient spin echo NMR(PGSE-NMR)로 측정하였다[14]. PGSE-NMR에서 측정되는 것은 NMR 피크로부터 구배(gradient) 진폭(g)의 함수로서 echo attenuation(I)이고[24], 이로부터 식(1)을 이용하여 자가 확산 계수(D_s)를 얻는다.

$$I = I_0 \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D_s (\Delta - \delta/3)) \quad (1)$$

여기에서 I₀는 구배가 없을 때의 강도이고, δ와 Δ는 각각 pulsed field duration(초)과 구배 펄스 사이의 시간 간격으로 일정하게 정해진 값이며, 이의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다 [25-27].

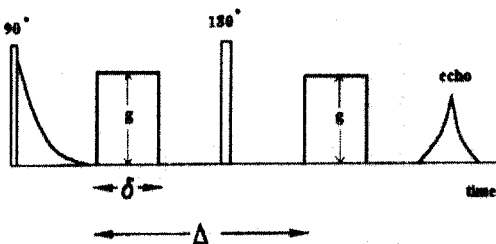


Fig. 1. The pulsed gradient spin-echo pulse sequence. 90° and 180° are the two radio frequency pulses. Two field gradient pulses of magnitude g, duration δ, and separation Δ are applied before and after the 180° refocusing pulse. The second half of the spin echo is Fourier transformed, and the relative intensities of the resolved absorption peaks are measured.

또한, γ는 프로톤의 gyromagnetic ratio로서 그 값은 2.675×10⁸ T⁻¹s⁻¹ 이다[28]. 식(1)에서 Δ와 δ는 일정하게 정해지고 g를 변화시켜 일련의 스펙트럼을 얻은 후, ln(I/I₀)와 g²의 선형 그래프의 기울기로부터 D_s를 계산한다[29,30]. 그 한 예로 25 °C에서 본 연구에 쓰인 ADS의 CMC 이전의 농도인 1 mM에서 측정된 경우를 고찰해 보자. δ = 2 ms와 Δ = 300 ms를 정해지고, 처음에 구배가 없을 때의 I₀로부터 g에 따른 I 값을 측정하여 g² 대 ln(I/I₀)에 대하여 도시화하고 직선으로 맞춘 그래프는 Fig. 2와 같았다.

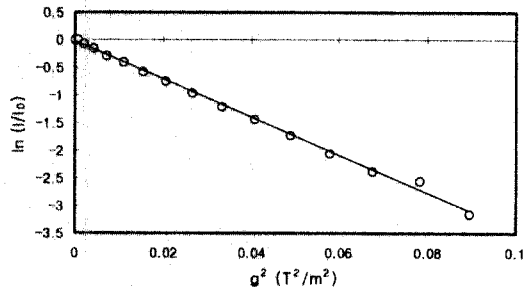


Fig. 2. ln(I/I₀) vs. g² of ADS 1 mM D₂O solution at 25 °C (slope=-34.367 and correlation coefficient=0.9987).

Fig. 2의 기울기를 계산하여 이 기울기와 식(1)로부터 D_s=42.37×10⁻¹¹ m²/s 로 산출되었다. 이는 머리 그룹이 같고 반대이온만 다른 sodium dodecyl sulfate(SDS)의 문헌치[31] D_{s^{mon.}SDS} = 48×10⁻¹¹ m²/s와 비슷하였다.

2.3.1. 단일 계면활성제의 자가 확산 계수

단일 계면활성제 수용액의 자가 확산 계수(D_s)는 농도가 증가됨에 따라 점점 줄어드는데, 이는 처음에 미셀을 형성하기 전에 농도를 증가함에 따라 단량체들 사이의 상호작용이 강해져서 확산하는데 방해받기 때문이고, 미셀을 형성한 후에는 단량체보다 크기가 크므로 수용액 내에서 확산이 느려지기 때문이다. 그러므로, 실험적으로 구하는 값(D_{s^{exp}})은 단량체와 미셀

의 영향을 고려한 식 (2)로 표현할 수 있다.

$$D_s^{exp} = pD_s^{mon} + qD_s^M \quad (2)$$

여기에서 p 는 계면활성제의 단량체의 물분율이고, q 는 미셀에서의 물분율로 $p + q = 1$ 이다. 또한, D_s^{mon} 와 D_s^M 은 각각 단량체와 미셀의 자가 확산 계수이다. D_s^{mon} 는 CMC 아래의 농도에서 직접 측정되고 그 값이 크지만, D_s^M 는 단량체의 농도가 미셀에 비해 무시할 정도로 작은 CMC 이상의 고농도에서 결정되며, 그 값이 D_s^{mon} 에 비해 작다.

2.3.2. 혼합 미셀(1과 2의 혼합액)의 자가 확산 계수

성분 1과 2로 이루어진 계면활성제 혼합 수용액의 경우에 각 성분의 자가 확산 계수 D_s^1 , D_s^2 는 다음과 같이 결정된다.

$$D_s^1 = p_1 D_s^{mon,1} + q_1 D_s^{MM} \quad (3)$$

$$D_s^2 = p_2 D_s^{mon,2} + q_2 D_s^{MM} \quad (4)$$

여기에서 p_1 , p_2 는 각각 단량체 1과 2의 물분율이고, q_1 , q_2 는 혼합 미셀 내에서의 1과 2 성분의 물분율을 나타낸다. 또한, D_s^{MM} 은 혼합 미셀의 자가 확산 계수로서 단량체의 영향이 거의 무시되는 상당히 큰 농도 (100 mM 정도)에서 전체 농도에 따른 자가 확산 계수를 맞추하여 얻는다.

이를 바탕으로 혼합계의 주어진 몰비 α 에 대하여 혼합물의 자가 확산 계수의 실험치는 식 (5)로부터 계산한다.

$$D_s^{exp} = \alpha D_s^1 + (1 - \alpha) D_s^2 \quad (5)$$

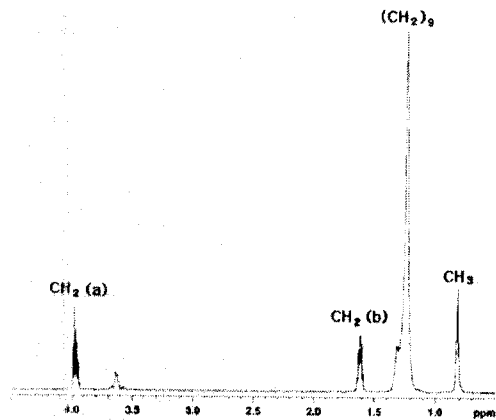
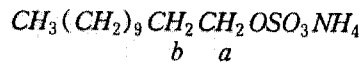
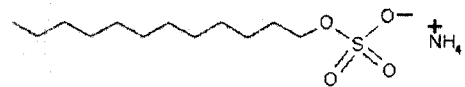
3. 결과 및 고찰

3.1. ADS와 OTAC의 NMR 스펙트라

ADS는 CMC(6.7 mM) 이전(1 mM)과 이후(10 mM)인 두 경우에 모두 NMR 데이터 상에

서 0.836 (CH_3), 1.213 ($(CH_2)_9$), 1.69 (알킬사슬 쪽의 $CH_2(b)$)와 머리 그룹 쪽의 $CH_2(a)$ 는 3.995 ppm 위치에서 피크가 나타났다.

OTAC의 경우에도 CMC(0.3 mM) 이전(0.2 mM)과 이후(1 mM) 농도에서 모두 알킬사슬 쪽의 프로톤에 의한 0.836 (CH_3), 1.213 ($(CH_2)_{15}$), 1.69 (알킬사슬 쪽의 $CH_2(b)$), 머리 그룹의 프로톤에 의한 3.1 ($N(CH_3)_3$)과 3.23 ppm (머리 그룹 방향의 $CH_2(a)$)에서 피크가 관찰되었다. 이들 중에서 가장 큰 피크를 나타내는 것을 선정하여 ADS와 OTAC의 자가 확산 계수를 측정하였다. Fig. 3에 각각 CMC 농도 이상인 10 mM ADS와 1 mM OTAC에 대한 NMR 스펙트라를 구조식과 함께 나타내었다.



(a)



Fig. 4. Phase behavior of ADS/OTAC/water systems with high water contents at 30 °C in rectangular coordinate (I: clear and isotropic region, M: micellar region, V: vesicles, and M+V: tinted blue and mixture of micelles and vesicles).

OTAC의 경우에는 CMC는 전기 전도도법에 의해 0.32 mM[10]로 측정되었으므로 $D_s^{mon, OTAC}$ 를 이보다 더 작은 농도에서 결정하기는 쉽지 않다. 본 연구에서는 CMC 이하의 농도로 0.2 mM에서, $D_s^{M, OTAC}$ 는 ADS와 마찬가지로 1 mM의 농도에서 직접 측정하였으며, 그 결과 OTAC는 꼬리 그룹의 마지막에 붙어 있는 CH_3 에 의한 0.836 ppm에서 최대 피크가 관찰되었다. 이로부터 단분자와 미셀의 자가 확산 계수는 각각 $D_s^{mon, OTAC} = 6.63 \times 10^{-11} m^2/s$ 와 $D_s^{M, OTAC} = 4.04 \times 10^{-11} m^2/s$ 이었다. 하지만, 단분자의 경우(0.2 mM)와 미셀(1 mM)의 경우에 거의 비슷하였으므로 0.2 mM에서 결정된 것은 단분자만의 자가 확산 계수가 아니라 미셀에 의한 것도 포함되어 있음을 알 수 있었다.

위에서 주어진 $D_s^{M, ADS}$ 와 $D_s^{M, OTAC}$ 값은 CMC 이상의 농도, ADS 10 mM과 OTAC 1

mM에서 PGSE-NMR 실험으로 측정된 결과로부터 얻었으며, 식 (1)을 적용한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

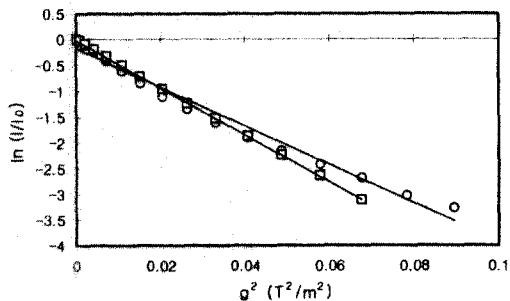


Fig. 5. Plot of $\ln(I/I_0)$ vs. g^2 for 10 mM ADS (○) and 1 mM OTAC (□) aqueous solution at 25 °C.

Fig. 5에서 10 mM ADS와 1 mM OTAC에 대하여 기울기는 각각 -37.431과 -45.637이고, 주어진 $\delta=2$ 와 6 ms와 $\Delta=300$ 과 450 ms로부터 $D_s^{M, ADS}$ 와 $D_s^{M, OTAC}$ 값을 산출할 수 있다.

ADS/OTAC 혼합액에서 ADS와 OTAC의 자가 확산 계수 값은 전체 농도에 대해 $\alpha=0.1$ 과 0.3인 경우에는 OTAC의 $N(CH_3)_3$ 에 의한 3.1 ppm에서 최대의 피크를 보이므로 이로부터 계산되었고, $\alpha=0.5, 0.7$ 과 0.9의 경우에는 긴 알킬 사슬에 해당하는 1.213 ppm이 최대 피크를 나타내었다. 각 농도와 α 에 따라 피크가 너무 약해서 계산이 불가능한 것도 있었다. 그리고 혼합 미셀을 형성한 후의 ADS/OTAC 혼합액의 자가 확산 계수 (D_s^{MM})는 각 주어진 α 에 대하여 농도에 따른 D_s^{exp} 값을 맞추어 단량체의 존재가 거의 무시되는 100 mM에서의 값을 취하였다[31].

ADS의 물분율(α)과 전체 농도를 달리하여 측정된 결과를 Table 1에 정리하였으며, Table 1에서 '-'는 피크가 너무 약해서 값을 측정할 수 없는 곳이다.

Table 1. D_s Values with Total Concentration for Pure ADS, OTAC, and Their Mixtures at Different α .

α	C_t	$D_s^{\text{exp}} (\times 10^{11} \text{ m}^2/\text{s})$			
		3.995 ppm	3.1 ppm	1.213 ppm	0.836 ppm
0	0.20				6.628
	1.00				4.034
0.1	0.50		11.00		
	1.00		9.426		
	1.25		8.870		
	2.50		5.753		
	5.00		4.502		
	10.0		3.469		
0.3	0.50		-		
	1.00		17.54		
	1.25		18.42		
	2.50		9.869		
	5.00		7.179		
	10.0		-		
0.5	0.50			23.11	
	1.00			21.02	
	1.25			22.03	
	2.50			36.10	
	5.00			-	
	10.0			-	
0.7	0.50			-	
	1.00			22.73	
	1.25			35.37	
	2.50			30.86	
	5.00			-	
	10.0			34.46	
0.9	0.50			30.09	
	1.00			33.22	
	1.25			35.06	
	2.50			32.67	
	5.00			33.78	
	10.0			17.33	
1	1.00	42.37			
	10.0	15.08			

이로부터 $\alpha = 0.1$ 과 0.3의 경우에 모든 농도에 대해 3.1 ppm의 위치에 나타난 최대 피크로부터 D_s^{exp} 를 얻었고, 농도에 따른 경향을 Fig. 6에 나타내었다. 3.1 ppm은 OTAC의 머리그룹인 $N(\text{CH}_3)_3$ 에 의한 영향으로 나타나는 것으로 D_s^{OTAC} 에 해당하는 값이며, 이것이 전체를

지배하므로 회합체의 자가 확산 계수로 간주하였다. 반면, ADS에 의한 영향은 적어서 계산이 불가능하였다. Fig. 4의 상도해와 관련하여 고찰하면, 0.5 mM은 미셀이 형성되는 농도이므로 확산이 잘 되고, 1에서 2.5 mM까지는 미셀과 층막구형체가 공존하는 영역이므로 일정하게 큰 폭으로 감소되다가 그 이후에는 거의 일정하게

유지되어 총막구형체 영역임을 확인할 수 있었다. $\alpha = 0.3$ 의 경우에 상도해와 연관하여 살펴보면, 1에서 1.25 mM까지는 미셀 영역이므로 자가 확산이 잘 일어나지만, 그 이상의 농도에서는 옅은 푸른색을 띠는 영역으로 미셀과 총막구형체가 공존하여 자가 확산 계수는 줄어들어 일정하게 유지하거나 감소하고 있는 Fig. 6과 같은 경향을 나타내었다.

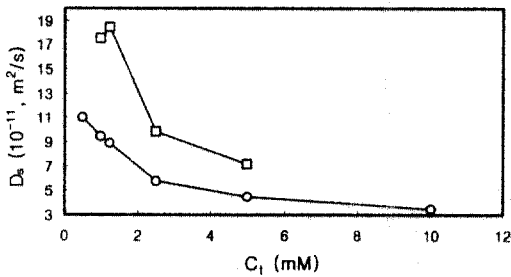


Fig. 6. The D_s values with total concentration of $\alpha = 0.1$ (○) and $\alpha = 0.3$ (□) at 3.1 ppm.

$\alpha = 0.5, 0.7$ 과 0.9 일 때는 소수기인 알킬 사슬에 의한 1.213 ppm에서 최대 피크가 나타나며, 이로부터 결정된 자가 확산 계수는 Fig. 7과 같다.

이를 상도해와 각각 연관시키면 $\alpha = 0.5$ 의 경우에는 두 계면활성제의 비가 같아 침전물이 형성되는 영역으로 0.5에서 1.25 mM까지는 농도에 관계없이 일정하게 유지되었다.

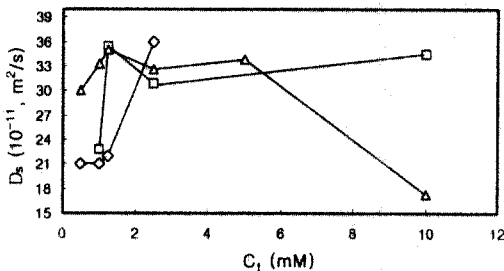


Fig. 7. The D_s values with total concentration of $\alpha = 0.5$ (◇), $\alpha = 0.7$ (□), and $\alpha = 0.9$ (△).

$\alpha = 0.7$ 의 경우에는 1 mM 이상에서 총막구형체가 존재하는 영역이므로 처음에 형성된 것은 크기가 크므로 자가 확산 계수 값이 작았다가 1.25 mM 이상에서는 급격히 증가되었다가 약간 작아진 다음 거의 일정하게 유지되었다.

$\alpha = 0.9$ 의 경우에 0.5에서 5 mM까지는 거의 일정했다가 그 후에 급격히 감소되는 것으로 미루어 상도해 상에서 균일상에서 미셀, 총막구형체로 변화된다고 추정된다.

3.5. 혼합체의 겔보기 반경 (R_{app}) 예측

이 연구에서 고려된 농도에서 형성된 미셀은 작은 각 중성자 산란 (small angle neutron scattering, SANS) 실험을 통하여 구형임을 확인하였으므로[32], 자가 확산 계수 (D_s), 입자 크기 및 용액의 점도와의 관계를 밝힌 Stokes-Einstein 식[33]에 의해 미셀의 겔보기 반경 (R_{app})을 계산해 보았다.

$$R_{app} = \frac{kT}{6\pi\eta D_s} \quad (6)$$

여기에서 k 는 Boltzman 상수, T 는 측정 온도 (K), η 는 용액의 점도이다. 식 (10)을 이용하여 25°C에서 ADS와 OTAC 미셀의 겔보기 반경은 10 mM ADS와 1 mM OTAC의 경우에 각각 R_{app} 는 14.5와 54.1 Å로 산출되었다. 단일 계면활성제의 구형 미셀에 대한 크기는 SANS에서 계산된 값 (10 mM ADS : $R_{ADS} = 20$ Å와 9 mM OTAC : $R_{OTAC} = 30$ Å)과는 약간의 차이가 있음을 알 수 있었다[32].

그리고, ADS의 물분율에 따라 총막구형체가 형성되는 농도인 1 mM 이상에서 10 mM까지 자발적으로 형성되는 총막구형체에 대해서는 $R_{app} = 50 \sim 200$ nm로 계산되어 TEM 상 및 광산란법에 의하여 측정된 크기, 200~450 nm[32]와 약간의 차이를 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

ADS/OTAC 혼합 계면활성제 수용액에 대하여 PGSE-NMR을 이용한 자가 확산 계수를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 주어진 ADS의 물분율과 전체 농도를 달리하면서 두 단일 계면활성제와 이들의 혼합물에 대한 자가 확산 계수를 결정할 수 있었다. 이를 ADS/OTAC의 혼합 수용액의 눈으로 관찰하여 얻은 상도해와 비교해 보면, 농도가 낮은 쪽에서 상 변화에 대한 구획들을 잘 설명할 수 있었으나, 농도가 2.5 mM 보다 높은 쪽에서는 거의 일정하게 유지되어 자가 확산 계수로는 잘 구별이 되지 않았다. 하지만, 단조 감소하는 것으로 보아 농도가 높아짐에 따라 회합체들의 수가 많아지므로 서로 간의 상호작용으로 확산이 느리게 일어난다는 것을 설명할 수 있었다.

둘째, 형성된 미셀이 구형이므로 자가 확산 계수로부터 Stokes-Einstein 식에 의해 미셀의 겉보기 반경을 계산한 결과, ADS와 OTAC의 단일 미셀은 각각 약 15 Å과 54 Å으로 SANS에 의해 예측된 20 Å과 30 Å와 약간의 차이를 나타내었다. 자발적으로 형성되는 총막구형체의 반경도 50~200 nm로 TEM과 광산란법으로 측정된 크기 200~450 nm와 약간의 차이를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 신진연구인력장려금(과제번호 : EN0037)의 지원으로 수행되었기에 감사 드립니다.

참고문헌

1. M. J. Rosen, "Mixed Surfactant Systems(P. M. Holland and D. N. Roubingh, ed.)", ACS Symp., vol. 501, p. 316. Am. Chem. Soc., Washington, DC (1992).
2. Z. J. Yu and G. X. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.* **130**, 414 (1989).
3. Z. J. Yu and G. X. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.* **156**, 325 (1993).
4. G. X. Zhao, Y. Z. Chen, J. G. Ou, B. S. Tien, and Z. M. Huang, *Acta Chim Sinsica* **38**, 409 (1980).
5. P. M. Holland and D. N. Roubingh, *J. Phys. Chem.* **87**, 1984 (1983).
6. D. N. Roubingh, "Solution Chemistry of Surfactant(K. L. Mittal, ed.)", vol. 1, Plenum Press, New York (1979).
7. H. Matsuki, M. Aratono, S. Kaneshina, and K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.* **191**, 120 (1997).
8. M. J. Rosen, D. Friedmann, and M. Gross, *J. Phys. Chem.* **68**, 3219 (1983).
9. J. B. Huang and G. X. Zhao, *Colloid Polym. Sci.* **273**, 156 (1988).
10. K.-H. Kang, H.-U. Kim, K.-H. Lim, and N.-H. Jeong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**(9), 1009 (2001).
11. A.-M. Misselyn-Bauduin, A. Thibaut, J. Grandjean, G. Broze, and R. Jérôme, *J. Colloid Interface Sci.*, **238**, 1 (2001).
12. E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950).
13. D. W. McCall, D. C. Douglass, and E. W. Enderson, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67**, 366 (1963).
14. E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965).
15. J. Charvolin, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3999 (1978).
16. G. J. T. Tiddy, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 461 (1975).
17. P. Stilbs, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 547 (1982).
18. P.-G. Nilsson and B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4764 (1984).
19. E. O. Stejskal, *Adv. Mol. Relaxation Processes*, **3**, 27 (1972).
20. B. Lindman and P. Stilbs, "Microemulsion (P. Bothorel and S. Friberg ed.)", CRC Press (1986).
21. F. John, E. James, and Roberts, *J. Appl. Polymer Sci.*, **58**, 271 (1995).
22. K. L. Walther, M. Gradzielski, H. Hoffmann, and A. Wakaun, *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 272 (1992).
23. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
24. G. Fleischer, K. Gratz, J. Karger, H. W. Meyer, and K. Quitzsch, *J. Colloid Interfaces Sci.*, **152**, 281 (1992).

25. S. Braun, H.-O. Kalinowski, and S. Berger, "100 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course", Ch. 11, p. 349-351, VCH, (1998).
26. B. Lindman, U. Olsson, and O. Söderman, "Handbook of Microemulsion Science and Technology", Ch. 10, p. 309-356 (1998).
27. H. Walderhaug and B. Nyström, *Colloid Surf. A*, **149**, 379 (1999).
28. T. Kato, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5750 (1985).
29. O. Annunziata, L. Costantino, G. D'Errico, L. Paduano, and V. Vitagliano, *J. Colloid Interface Sci*, **216**, 16 (1999).
30. A. Caria, O. Regev, and A. Khan, *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 19 (1998).
31. A.-M. Misselyn-Bauduin, A. Thibaut, J. Grandjean, G. Broze, and R. Jérôme, *Langmuir*, **16**, 4430 (2000).
32. H.-U. Kim, K.-H. Kang, and K.-H. Lim, manuscript in preparation (2002).
33. D. F. Evans and H. Wennerstrom, "The Colloidal Domain", p. 341, VCH Publishers Inc., New York (1994).