

<총설>

역상 미셀의 형성과 이의 가용화능

김홍운[†] · 임경희^{*}

[†] 동양공업전문대학 응용화학과

^{*} 중앙대학교 공과대학 화학공학과

(2003년 5월 20일 접수 ; 2003년 6월 19일 채택)

Formation of a Reverse Micelle and Its Solubilization

Hong-Un Kim[†] · Kyung-Hee Lim^{*}

Department of Applied Chemistry, Dongyang Technical College, Seoul 152-714, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

[†]e-mail : hukim@dongyang.ac.kr

(Received May 20, 2003 ; Accepted June 19, 2003)

1. 서론

역상 미셀이란 비극성 용매에서 형성되는 계면활성제 분자의 회합체로서 용해된 물이 극성의 중심부(core)를 이루고 있는 것을 말한다. 이것은 많은 양의 물을 용해하고 있으며 균질의 투명한 용액처럼 보이므로 종종 마이크로에멀전이라고 부르기도 한다. 그렇지만 계면활성제(C_S)에 대한 물(C_w)의 몰비를 나타내는 물 연못(w_0), $w_0 = C_w/C_S$ 의 크기에 따라 역상 미셀과 마이크로에멀전을 구분하는 경우도 있다. 즉 $w_0 < 15$ 일 때는 역상 미셀, $w_0 > 15$ 일 때는 마이크로에멀전으로 구분한다[1].

이러한 역상 미셀을 형성하는데 널리 사용되는 계면활성제로는 AOT (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, Aerosol OT)가 있는데, 보조 계면활성제(cosurfactant)를 첨가하지 않아도 많은 양의 물을 함유한 역상 미셀을 형성하는 능력이 탁월하기 때문이다. 이에 반해, 양이온 계면활성제는 보통 역상 미셀을 형성하는데에는 보조 계면활성제를 필요로 한다. 여기서 보조 계면활성제는 일반적으로 계면활성제의 유화 특성을 도와주는 양쪽성 분자의

첨가제로서, 비교적 사슬이 긴 알콜류, 벤젠, 사염화탄소(carbon tetrachloride)와 니트로벤젠 등이 이에 속한다[2].

유기 용매에서 역상 미셀이 형성되는 방법은 두 가지로 나눌 수 있는데, 접촉법(contact method)과 적정법(titration method)이 있다. 접촉법은 계면활성제와 보조 계면활성제를 포함하고 있는 유기 용매에 계면활성제를 유기상에서 수상으로 전이되지 못하도록 하는 전해질을 녹인 수용액 과량을 접촉시키는 것으로[3] 두 상을 서로 혼합하고 정치하면 상 분리가 일어나 유기상과 수상이 서로 평형상태에 도달하여 유기상에서 역상 미셀을 형성한다는 것이다. 이때 용해된 물의 양은 Karl Fisher 적정법에 의해 유기상에 존재하는 물의 양을 측정함으로써 얻어진다. 역상 미셀 내에 형성되는 물 연못의 조성은 상들 사이에 이온들과 용질의 교환 평형으로 결정된다. 이 방법은 물에서 역상 미셀 유기상 안으로 용질을 추출하는데 응용되고 있는데, 두 상에서 존재하는 모든 종들에 대한 물질수지식을 전기 중성 이론과 결합하면 과량의 수상과 역상 미셀 상 사이에 용질의 분포를 알 수 있게 된다.

적정법은 수용액을 유기상에 조금씩 적정하여 상 분리가 일어나지 않는 최대 양을 결정하는 방법으로 이는 혼탁도가 오랫동안 유지되는 것으로 확인된다. 여기에서는 역상 미셀을 형성하고 있는 유기상과 평형을 이루는 과량의 물이 존재하지 않고 용해된 물은 모두 역상 미셀의 중심부에 들어가 있으므로 물 연못의 조성은 처음에 적정해 주는 양과 동일하다. 따라서, 전해질을 따로 사용할 필요가 없지만, 적정해 주는 수용액에 포함시킨다면, 그 농도는 최대 물 용해도에 영향을 준다. 이 방법은 많은 3차 오일 제거 공정에 대한 분사 유체로서 역상 미셀을 형성하고[4] 역상 미셀 내에서 다른 유형의 반응을 연구하는데[5] 널리 이용되고 있다.

이 두 방법으로 형성되는 역상 미셀과 적정법에 의해 단일 상을 가지는 마이크로에멀전 구조는 현재 최대의 관심사로 떠오르고 있으며 많이 연구되고 있는 나노입자 제조의 미세 반응기로 응용되고 있다. 그러므로 본 논문에서는 역상 미셀 내에서의 물 및 수용액의 용해도와 이의 임계미셀농도(CMC) 그리고 CMC의 결정 방법들에 대한 전반적인 내용을 고찰해 보고자 하였다. 역상 미셀의 응용되는 좋은 예로서는 촉매 반응과 나노입자 제조 및 유기 염료의 제거를 검토하였다.

2. 역상 미셀 형성

계면활성제 분자가 수용액에서 친수성의 머리 그룹은 물 쪽으로 배향하고, 소수성인 알킬 사슬은 내부로 모여 미셀이 형성된다. 비극성 용매에서는 약간의 물이 존재할 때 이와 반대로 친수성인 머리 그룹은 물을 함유한 중심부를 향하고 친유성인 알킬 사슬은 용매 쪽으로 배열하여 미셀을 형성하게 된다. 이를 역상 미셀이라고 한다. 계면활성제의 회합체는 기하학적 면에서 임계 충전 변수($N_{cp} = V/a_0 l_{max}$)를 사용하여 그 모양과 구조를 짐작할 수 있다. 그러므로 머리그룹 하나에 두 개 이상의 꼬리 그룹이 붙은 물질(예를 들어 AOT)이 기하학적으로 역상 미셀의 형성에 유리하다. Fig. 1에 수용액에서 형성되는 미셀 ($N_{cp} < 1/3$)과 유기 용매 상에서 형성되는 역상 미셀 ($N_{cp} > 1$)을 보였다. 역상 미셀에서 물 연못은 중심부에 자리잡

고 있으며 그 크기가 나노 크기이므로 이의 크기를 조절함으로써 크기 분포가 단일하고 원하는 크기의 분포가 단일한 나노입자를 제조할 수 있다.

역상 미셀은 머리 그룹과 알킬 사슬이 배열상 거동을 하고 계면활성제 단분자들이 벌크 용매와 형성된 역상 미셀 사이에 연속적으로 교환되어 그 구조를 파괴하거나 재형성하는 운동성을 가지며[6-11], 머리 그룹에 가까이 붙어 있는 사슬 부분은 멀리 떨어져 있는 것들보다 형태상 운동성에 제한을 더 많이 받는다[12]. 더구나, 계면활성제 분자들은 서로 상호작용을 잘 하도록 더 좋아하는 배열을 형성하려 하고 미셀 중심부에 대해 지그재그 모양을 형성하려는 경향이 있다[13].

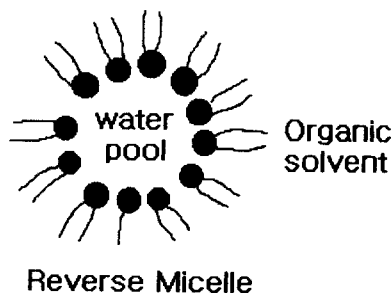
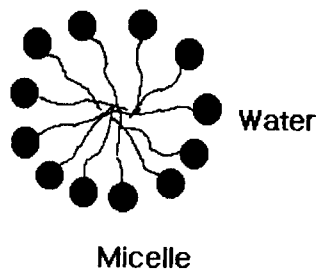


Fig. 1. Structures of normal and reverse micelles.

여기서 역상(reverse) 혹은 전위라는 용어는 탄화수소 혹은 다른 탄화할로겐과 같은 비극성 용매에서 계면활성제가 수용액에서와 반대 모양으로 회합하는 것을 가리키는 것으로 가용화되는 세 번째 성분으로 물이 첨가될 때 이 용액의 거동은 보다 흥미롭게 된다[14].

비극성 용매에서 회합체가 형성되는 기본 원

리는 머리 그룹 사이의 쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)에 의한 것이다. 이를 비극성 용매에서 계면활성제 회합체가 형성되는 원리에 적용하면, AOT를 예로 들어 머리그룹의 S 원자는 δ^+ 를 띄게 된다. 그러면, S의 음이온을 제외한 다른 쪽에 붙어 있던 두 개의 O 원자가 δ^- 를 띄게 되므로 두 AOT 분자가 S-O 사이에 쌍극자 인력이 작용하여 다음 Fig. 2와 같이 AOT의 머리 그룹은 서로 상호작용(인력)하여 분자 상태보다는 회합상태로 있으려는 경향이 크므로 역상 미셀과 같은 회합체로 존재하게 되는 것이다[15]. 이렇게 형성된 회합체에 대해서 엔탈피 변화는 큰 음의 값이 되고, 엔트로피 변화는 작은 음의 값이 되어 결과적으로 Gibbs 자유 에너지가 작아지므로 열역학적으로는 안정하게 된다. 여러 가지 비극성과 극성 유기 용매에서 계면활성제 회합체 형성과 용해도에 대한 방대한 자료는 문헌에 보고되어 있다[16].

열역학적 관점에서 비극성 용매에서 계면활성제 분자들의 회합은 계면활성제 머리 그룹들 사이의 수소 결합과 쌍극자-쌍극자 상호작용으로 발생하는 엔탈피 항이 음으로 되어 유리해지고, 분자들의 병진과 회전 자유도의 부분적 손실에서 엔트로피가 음의 값을 가지게 되므로 방해받을 것으로 해석되었다[15].

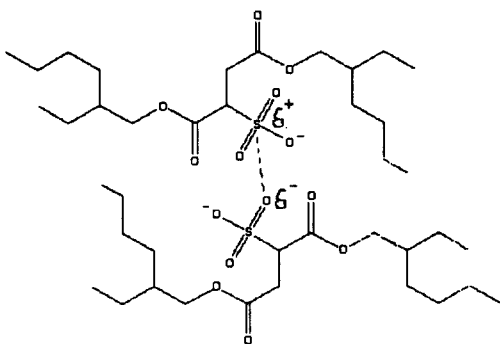


Fig. 2. Dipole-dipole interaction between the head groups of AOT.

계면활성제 분자들이 운동성이 있어서(labile) 서로 상호작용을 하여 역상 미셀을 계속 파괴하고 재형성함으로써 크기와 모양이 다른 회합체들이 다소 넓은 스펙트럼영역에서 열역학적

평형을 유지하고 있으며, 이의 상대 양은 계면활성제의 극성 그룹과 비극성 분자 부분의 성질과 형태, 비극성 용매의 성질과 같은 내부 요인과 계면활성제의 농도, 온도, 압력과 같은 외부인자들에 의해 조절된다[17]. 이처럼 다양한 분포를 갖는 회합체를 형성하는데 사용되는 계면활성제는 크게 두 그룹으로 나눌 수 있다. 그 하나는 분자 상호간의 힘의 상호보완성(cooperativity)이 낮아 여러 단계 회합 과정을 거치므로 평균 회합수가 작고 다분산이 큰 것이고, 그 반대인 분자 상호간의 힘의 상호보완성이 높아 여러 단계를 거치지 않으므로 평균 회합수가 많고 분포가 단일한 경우가 있다[18,19].

분포가 단일한 역상 미셀을 형성하는 계면활성제로는 AOT가 있으며 이의 CMC는 0.4 mM 이고 평균 회합수는 23, 반지름은 15 Å이며, 벌크와 단분자 교환은 1 μ s에 일어나며 1 ms에 완전히 용해된다[6,8,20,21]. AOT의 나트륨 반대이온을 다른 양이온으로 대체하여 유도된 계면활성제도 역상 미셀을 형성할 수 있다고 보고되었다[22,23]. 이 밖에 보조 계면활성제를 첨가하지 않고 역상 미셀을 형성하는데 자주 사용되는 계면활성제로는 didodecyldimethyl ammonium bromide[24], dodecyl- ammonium propionate, benzyldimethylhexadecyl ammonium chloride [25], lecithin [26], tetraethyleneglycol monododecylether (C₁₂E₄)[27], decaglycerol dioleate[28], dodecylpyridinium iodide[29]와 sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate[30] 등이 있다.

비극성 용매에 녹는 양친매성 물질을 알아내는 것은 쉽지 않으며, 특히 n-알킬 탄수화물과 황화물 수용액은 거의 용해되지 않지만, 가지 달린 파라핀 사슬 탄수화물이 용해되는 것과 같이 약간의 alkylarylsulfonate는 용해가 된다. 또한, 하나의 긴 사슬 이상을 가진 4가의 암모늄 화합물과 octadecylammonium octanoate와 같은 파라핀 사슬 반대이온을 가진 화합물은 몇몇 탄화수소에 용해된다.

일반적으로 벤젠과 싸이클로헥산은 n-알칸보다 더 좋은 용매가 되는데, 폴리옥시에틸렌(polyoxyethylene) 유도체 음이온 계면활성제는 높은 온도에서는 기름에는 녹으나 물에는 불용성이 되어 수화되지 않는다. 긴 사슬을 가진 소비탄 에스테르(Span)는 기름에 잘 녹는다.

이러한 계면활성제에 의한 유기 용액에서 회

합체의 형성은 물에서 회합체에 대해 사용된 많은 방법 즉, NMR 법, 증기 삼투압법, 빛 산란과 침강 평형으로 연구되었다. 이온화도는 너무 작아서 전기전도도법은 사용될 수 없다.

빛 산란과 초원심분리에 의한 여러 용매에서 AOT에 대한 평균 회합수는 빛 산란법에 의해 물에 대해서는 16인데 비해 이소옥탄, 노난, 도데칸과 헥사데칸 용매에서 각각 24에서 29로 알킬사슬이 길어짐에 따라 증가되는 경향을 보인다. 또한, 초원심분리에 의한 침강 속도법으로 측정된 평균회합수는 사업화탄소, 톨루엔, 이소옥탄, 노난에서 각각 17, 21, 24, 26의 순으로 회합수는 증가되었다. 그런데 양이온 계면활성제의 평균 회합수는 같은 머리 그룹을 가진 음이온에 비해 훨씬 작다. 한 예로 diethylammonium bromide는 이소옥탄에서 약 5 밖에 되지 않는다. 그러므로 이들은 회합수가 작아서 CMC를 결정할 수 있는 전이점이 뚜렷하지 않아 미셀을 유사 상으로 간주하기 어렵다. 왜냐하면, 낮은 회합수를 가지는 계면활성제의 미셀 형성 회합수는 농도가 증가됨에 따라 점차적이고 균일하게 증가되기 때문이다.

이러한 경우에 프로톤 NMR 화학적 변이(chemical shift)가 회합수를 결정하는 방법으로 이용될 수 있는데, 벤젠 용매에서 alkylammonium propionate의 암모늄 프로톤들이 단분자(S)들로 있을 때, 다른 분자들의 영향을 받아 기준에서 변이가 일어나고 단분자들이 미셀(M)을 형성될 때도 변이가 동반된다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$C_t \delta = C_S \delta_S + C_M \delta_M = C_S \delta_S + (C_t - C_S) \delta_M \quad (1)$$

여기에서 δ 는 관찰된 화학적 변이이고, δ_S 와 δ_M 은 각각 단분자와 미셀의 암모늄 프로톤들의 변이이다. 농도에 따라 변이(ppm)의 변화가 급격히 일어나는 지점을 CMC (C_M)로 결정하고 이로부터 δ_S 와 δ_M 을 얻는다. n 개의 단분자(S)가 결합하여 미셀 (S_n 혹은 M)을 형성하는 반응이 다음과 같이 일어난다면,

$$nS = S_n (M) \quad (2)$$

이고, 이의 평형상수(K)는 다음과 같이 표현된다.

$$K = C_M / C_S^n \quad (3)$$

전체 농도를 C_t 라 하면, n 개의 회합수로 구성된 미셀의 농도는

$$C_M = C_t - C_S \quad (4)$$

이므로 식 (3)에 log를 취하고 식 (4)를 적용하면 다음과 같이 정리된다.

$$\log(C_t - C_S) = \log K + n \log C_S \quad (5)$$

식 (1)로부터 단분자 농도는

$$C_S = C_t (\delta - \delta_M) / (\delta_S - \delta_M) \quad (6)$$

이 되므로, 식 (5)의 $\log(C_t - C_S)$ 와 $\log C_S$ 의 선형 그래프에서 기울기에 해당하는 것이 회합수 n 이 된다. 이런 방법으로 벤젠 용매에서 얻어진 butyl, hexyl, octylammonium propionate의 CMC 값은 Fig. 3에서와 같이 각각 0.05, 0.027, 0.016 M이고, n 값은 각각 4, 7, 5가 되었다[31].

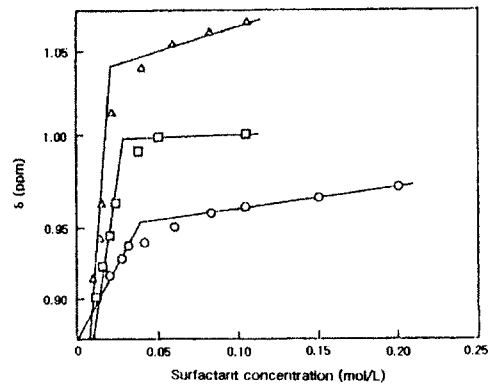


Fig. 3. Chemical shifts of the propionate protons as a function of surfactant concentration in benzene at 33 °C. ○, n-butylammonium propionate; □, the n-hexyl homolog; △, n-octyl. Lines show the chosen CMC values[31].

3. 역상 미셀의 임계미셀농도

계면활성제 수용액에서와 달리 역상 미셀의 CMC는 표면장력법으로 측정할 수 없다. 이는 계면활성제가 공기-물 계면에 흡착하는 경향이

두드러지지 않기 때문에 해석할 수 있다[32]. 또한, 벌크 상에서 역상 미셀은 형성되지만 용매 자체가 표면장력이 낮기 때문에 비극성 용액에서 계면활성제는 표면장력을 낮추는 역할을 하지 못하는 것에도 기인한다.

실제로 본 연구실에서 음이온 계면활성제인 ammonium dodecyl sulfate (ADS)를 데칸 용매에 녹인 용액에 대하여 ADS의 농도에 따른 표면장력을 측정해 본 결과 Fig. 4와 같이 낮음을 알 수 있었다. 순수 용매 데칸 만의 표면장력이 약 22.6 mN/m으로 물이 약 72 mN/m 인 것에 비해 상당히 작았다. 농도를 조금씩 증가시키면 ADS가 데칸에 녹아 단일 상으로 되는 0.25 mM에서도 표면장력은 22.9 mN/m로 거의 일정하게 유지되었다. 이로부터 CMC를 결정하는 것은 불가능함을 확인할 수 있었다.

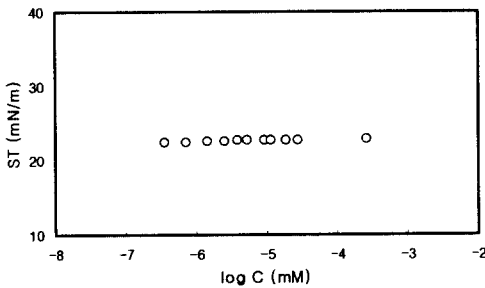


Fig. 4. Change in surface tension with ADS concentration in the ADS/n-decane system.

가용화되는 물의 양으로부터 역상 미셀의 CMC를 결정하는 것이 유용하다[33]. 이는 수용액에서 CMC를 유기물의 가용성으로 결정하는 것과 마찬가지로이다[34-37]. 순수한 물의 용해도로 측정한 경우 이외에도 염료(dye) 혹은 요오드 용해도 방법으로 CMC를 측정한 경우도 보고되었다[38-40]. 이들에 의하면 비이온성의 CMC는 용질과 용매에 따라 0.001과 0.1 M 사이의 값을 가지고 있는데, dodecylammonium carboxylates는 0.002에서 0.07 M의 범위의 값을 나타낸다. 이 값들은 용질이 전혀 없을 때보다 적어도 3배 정도 크게 나타났다. 하지만 Kitahara는 어떤 용질이 역상 미셀에 존재한다면 물의 가용화도가 급격히 증가된다고 가정하는 방법을 부정하였다[41,42]. 실제로 계면활성제-탄화수소 용액에 용해되는 물의 양은 용질

농도에 의존한다는 여러 증거가 있었다[43-46].

실험 방법으로는 유기용매에 여러 농도(wt. %)의 계면활성제를 용해한 시료를 제조하여 단일상을 확인한다. 그 용액에 물을 적당량 (약 0.01~0.03 g)씩 첨가하고 vortex mixer로 약 1분 정도 혼합하여 20~30분 정도 그대로 두어 평형에 도달하게 한다. 그 후에 균일하고 투명한 상태이면, 물을 더 첨가하여 혼탁해지는 영역 (탁하거나 우유빛)이 될 때까지 계속한다. 용액이 계속 탁하거나 우유빛을 띄게 되는 것은 물의 가용성이 최대에 이르렀음을 의미하므로 그 농도에서의 물의 용해도를 알 수 있다. 가로축을 유기 용매 상의 계면활성제의 농도로 하고, 세로축을 계면활성제 양에 대한 첨가된 물의 양의 비로 하여 그래프를 그리면, 물의 용해도가 급격히 증가하는 구간이 나타난다. 이 농도를 역상 미셀의 임계미셀농도로 정한다 [33,47,48].

본 연구실에서는 역상 미셀 형성에 널리 이용되고 있는 계면활성제 AOT를 싸이클로헥산에 용해한 여러 농도 (wt. %)의 시료를 제조하여 증류수를 소량씩 첨가(경계가 보일 수 있는 곳은 0.01 g, 다른 경우에는 0.02~0.04 g)하면서 용액의 상태를 관찰하였다. 증류수를 첨가하면서 용액이 투명했다가 혼탁해지면 최대의 물 용해도에 도달한 것이므로 이 양을 기록한다. 이와 같은 과정을 농도에 따라 반복하여 혼탁한 용액이 되는 것을 확인하여 가용화도를 결정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그래프에서는 가용화도를 물의 계면활성제에 대한 무게비로 표시하고 이를 AOT의 싸이클로헥산에 대한 농도 (wt. %)의 함수로 나타내었다.

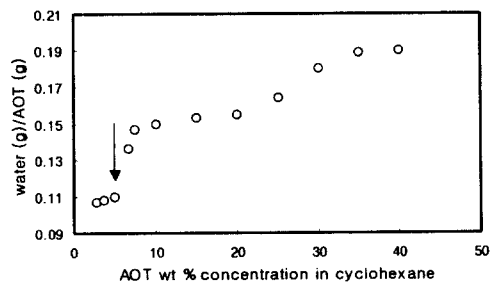


Fig. 5. CMC determination of reverse micelles from water amount solubilized in AOT/cyclohexane solution (arrow represents CMC).

Fig. 5에서 AOT가 5 wt. % 이하에서는 용해되는 증류수의 양이 거의 일정하다가 그 이상의 농도에서는 용해도가 갑자기 증가된다. 그 후 조금씩 증가되다가 35 wt. % 이상에서는 다시 일정해지는 경향을 보였다. 이 때 용해도가 갑자기 증가되기 시작하는 농도가 CMC로서 0.09 M 이었다. 35 wt. % 이상에서 용해도가 일정해지는 것은 싸이클로헥산에 용해된 계면활성제에 대해 첨가되는 증류수의 비가 일정하다는 것을 의미한다. 이 방법으로 구한 CMC 값은 싸이클로헥산 용액에서 각각 37 °C에서 0.5 mmol/kg, 22 °C에서 0.17 mmol/kg [49]보다 크게 나타났다. 이는 이 방법은 CMC를 결정하는데 유용하지 못함을 알 수 있고, AOT/싸이클로헥산에 대한 물의 용해도를 결정하는 방법으로 사용될 수 있다. 실제로 22 °C에서 이 계에 대한 물의 용해도는 0.0067 mol/kg 로[50] 본 연구에서 얻은 것과 거의 같다. 또한, 물의 가용화능을 통하여 역상 미셀의 모양을 예측할 수 있는데, 처음에 5 wt.% 까지 거의 일정한 것은 구형의 미셀을 이루어 물의 가용화능이 거의 일정함을 알 수 있다. 5 wt.%를 지나 10 wt.%까지는 가용화되는 물의 양이 계면활성제에 대하여 점점 증가되고 있으므로 역상 미셀 내부의 물 연못이 부피가 큰 실린더 모양으로 전이되고 있음을 알 수 있다. AOT의 농도가 10 wt.% 이상에서 25 wt.% 까지 실린더 모양을 이루어 물의 가용화능이 AOT 양에 대하여 일정하다가 25 wt.% 이상에서는 다시 증가되었다가 35 wt.% 이상에서는 가용화능이 일정해지므로 실린더 모양보다 더 부피가 큰 역상 미셀 내부의 물 연못을 이루고 있음을 짐작할 수 있다. 이들은 소각 중성자 산란이나 X-선 산란 (SANS나 SAXS) 및 빛 산란법을 통해서 분석이 가능하며, 나노기술에 응용하여 물 연못 내부에서 제조된 입자들이 구형이 아닌 나노막대 모양이나 다른 모양으로 나타나는 것으로 확인할 수 있다.

계면활성제 수용액에서 CMC를 결정하는 여러 방법들 즉 fluorescence depolarization, ultraviolet(UV)와 NMR 분광기, 요오드 비색계(colorimetric iodine) 법은 유기계에 대해서도 적용될 수 있다. 하지만 요오드 비색계법은 비이온성 수용액과 유기 용매에서 녹은 이온성 및 비이온성 계면활성제들에만 적용됨을 Ross와 Olivier는 제안하였다[39].

특히 수용액에서 사용된 분광학적 방법은 유

기 용매에도 그대로 적용되어 용액의 투과도(transmittance) 혹은 흡광도 값은 농도의 함수로 도시되고, CMC 전후에 서로 다른 기울기를 가지는 두 직선의 교점에서 CMC를 결정하고 있다. 그 예를 Fig. 6과 7에 보였다.

Fig. 6과 7은 약간의 오차가 나타날 수 있는데, 이는 실험 자료가 너무 적어서 변곡점을 눈으로 보아 알기 어려운 경우가 있고[41,42], 수용액에서는 농도에 대한 용액의 특성 경향이 확실한 변곡점을 나타내는 것에 비해 유기 용매에 대해서는 급격한 변곡점보다는 완만한 곡선 형태를 나타내기 때문이다.

농도에 따른 광학적 또는 분광학적 성질의 곡선으로부터 더 확실하게 CMC 결정을 위해 접근할 수 있는 방법이 있는데[51], 이를 위해 용액에서 평형상태에 도달한 모든 종에 대해 알려진 몰 소멸 계수(molar extinction coefficient)를 이용하여 용액의 농도에 따라 광학 밀도를 해석함으로써 가능하다. 단분자 S_1 과 미셀 S_n 을 포함하고 있는 용액의 광학 밀도(A_s)는 다음과 같이 주어진다.

$$A_s = \log \frac{I_0}{I} = l \left(\sum \epsilon_n [S_n] + \epsilon_1 [S] \right) \quad (7)$$

여기에서 l 은 광학 길이이고 ϵ_1 과 ϵ_n 은 각각 단분자와 미셀의 몰 소멸 계수로서 이 계수들이 독립적으로 결정만 된다면, CMC 데이터를 양적으로 결정할 수 있다.

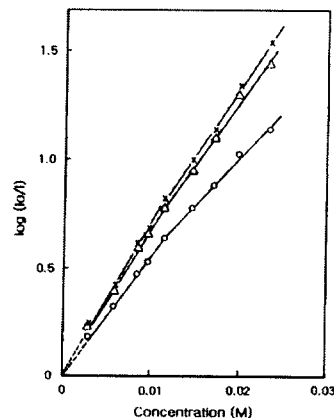


Fig. 6. Absorbance of dodecylammonium benzoate solutions in cyclohexane as a function of concentration: 270nm(\times), 277nm(\circ), and 363nm(\triangle) at 20 ± 2 °C [41].

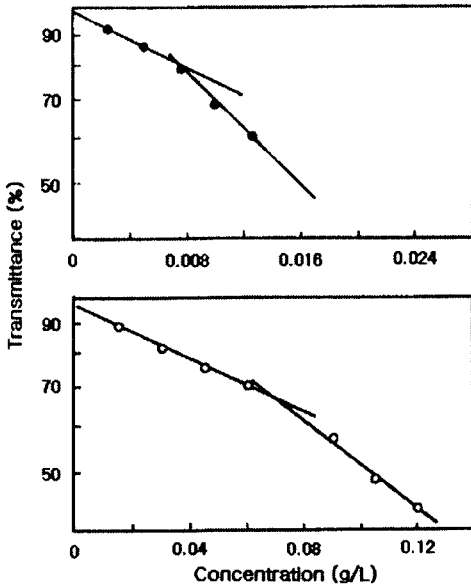


Fig. 7. Log percent transmittance of benzene solutions of Renex 36 (polyoxyethylene tridecylalcohol) with iodine (●), and Span 40 (sorbitan monopalmitate) with iodine (○) as a function of concentration at 360 nm [39].

4. 역상 미셀의 크기, 분포 및 구조 분석

역상 미셀의 크기 및 구조는 소각 중성자 산란(small-angle neutron scattering, SANS)과 소각 X-선 산란(small-angle X-ray scattering, SAXS) 분석으로 널리 고찰되고 있다[52,53]. 산란 벡터 q 의 함수로 측정되는 산란 강도, $I(q)$ 데이터를 Guinier 식, $I(q) = I(0) \exp(-R_g^2 q^2/3)$ 에서 gyration 반지름(R_g)을 계산하여 크기를 결정할 수 있다. 또한 구조는 q 와 $q^2 I(q)$ 를 도시화한 Kratky 그래프로 특징지을 수 있으며, 이 그래프에서 산란 곡선이 분명한 피크를 보일 때는 구형의 회합체가 있음을 나타내며, 피크의 위치는 gyration 반지름에 의존하게 된다[54]. 이에 비해 Gaussian 코일에 대한 곡선은 평평하고, worm 모양 코일 곡선은 단조 증가되는 경향을

보인다[55].

먼저 역상 미셀의 크기에 영향을 주는 인자들을 살펴보자. 음이온성 계면활성제의 극성 그룹이 다른 경우에 그 회합수는 모든 용매에 대하여 sulfonates (SO_3^-), carboxylates (CH_3COO^-), sulfates (SO_4^-) 그룹 순으로 감소하므로[56] 계면활성제의 극성 머리 그룹이 크기에 영향을 주는 인자라고 할 수 있다. 하지만 Fowkes가 제안했듯이[44] 이 순서가 미셀 중심부에서 계면활성제 이온과 그 반대이온 사이의 산-염기 상호작용의 강도로 인한 것이라고 설명될 수 있는데, 예를 들어 반대이온인 나트륨 양이온이 Lewis 강산에 대하여 CH_3COO^- 와 SO_4^- 는 강염기이고 SO_3^- 는 약염기로 작용하는 것으로 해석할 수 있다.

또한, 이온성 계면활성제의 경우에는 반대이온이 역상 미셀의 크기에 영향을 준다는 연구가 있었는데, AOT/이소옥탄 용액에서 알칼리 및 암모늄염과 같은 반대이온의 효과는 미셀의 회합수가 $Na^+ = Li^+ > K^+ > NH_4^+ > Rb^+ >$

Cs^+ 순으로 증가되는 것으로 나타났다[57]. 그리고, 양이온성 계면활성제 didodecylmethylammonium 이온의 회합수는 반대이온이 염소, 브롬, 요오드 화합물, perchlorate 순으로 증가되어 음이온성 계면활성제와 같은 영향을 나타내었다[58]. 하지만, tridodecylammonium 할로겐에서는 반대 순서가 관찰되었는데, 이것은 역상 미셀이 형성되는 추진력이 전자는 정전기적인 쿨롱 힘, 후자는 정전기적인 쌍극자 힘에 의한 것이라고 하였다[59,60]. 반대이온의 영향이 없는 비이온성 계면활성제의 경우에는 oxyethylene 사슬 길이가 증가됨에 따라 미셀화가 촉진되는 것으로부터 역상 미셀이 형성되는 추진력은 수소 결합에 의한 것임을 알 수 있었다[61].

알킬 그룹의 입체 장애는 미셀이 성장하는 것을 막는 인자가 되는데, 이는 벤젠 용매에서 1,2-bis(2-alkyloxycarbonyl)-1-ethane sulfonate와 didodecylmethylammonium 할로겐의 역상 미셀을 형성하는 회합수는 알킬 그룹의 탄소수가 증가됨에 따라 작아졌고, 음이온성 계면활성제의 경우에 벤젠에서 알킬 그룹의 부피가 클수록 회합수는 감소하는 것으로 확인되었다[58]. 그리고 알킬 그룹의 비대칭 탄소도 역상 미셀의

형성에 영향을 주는데, (+)와 (-)- α -phenylethyl-dodecylammonium bromide와 같은 chiral 계면활성제의 회합수는 achiral인 benzyl-dodecyl-dimethyl-ammonium bromide 보다 컸다[56]. 이것은 chiral 계면활성제의 비대칭 탄소가 포함된 알킬 그룹의 충전은 achiral인 경우보다 더 가까워지므로 회합수를 증가시켜 주기 때문이다.

역상 미셀의 크기 분포는 계면활성제가 미셀을 형성할 때 회합수가 농도에 따라 의존한다는 것으로 조절이 가능하며, 이 회합수는 앞에서 이미 보인 NMR의 화학적 변이로부터 구하는 방법이 있고, 증기압 삼투법(vapor pressure osmometry)을 이용하여 측정할 수 있었다[56,58]. AOT/이소옥탄 용액은 농도에 관계없이 실제 회합수의 변화는 거의 일정한데, 이것은 전 농도 범위에 걸쳐 단분자 농도는 일정하고 미셀 크기는 좁은 분포를 나타내고 있음을 의미한다. 이에 비해, 양이온성인 butyldodecyl-dimethylammonium bromide/벤젠 용액과 비이온성 계면활성제 sorbitan monooleate/싸이클로헥산 용액은 계면활성제의 농도가 증가됨에 따라 회합수가 조금씩 늘어나고 있음을 보였다. 이는 역상 미셀이 단분자 \rightleftharpoons 이량체 \rightleftharpoons 삼량체 \rightleftharpoons n-량체의 과정으로 형성되기 때문에 크기 분포가 다양함을 의미하는 것이다. 또한, 양이온 계면활성제인(+)- α -phenylethyl-dodecyl-dimethylammonium bromide가 벤젠에 용해되었을 때, 농도가 증가됨에 따라 아주 낮은 농도에서 분율이 높았던 단분자는 약 20 mmol/kg까지 급격히 감소하여 그 후로는 거의 일정해지고 있으며, 삼량체의 분율은 조금씩 감소되어 50 mmol/kg 이상에서는 거의 일정하게 유지되고 있다. 그렇지만 오량체는 낮은 농도에서 급격히 증가되어 10 mmol/kg에서 최대 분율을 갖고 그 후로는 단조 감소하는 경향을 보이고 30량체는 처음에는 거의 존재하지 않다가 농도에 따라 100 mmol/kg 까지 계속 증가되고 있음을 보고하였다[58]. 이는 역상 미셀의 크기 분포를 뒷받침하고 있다.

5. 역상 미셀에서의 가용화능

비극성 유기 용매에서 형성된 역상 미셀 용액

은 중심부에 친수성의 물 연못, 비극성 벌크 용매, 용매 쪽으로 향하는 계면활성제의 소수성 알킬 사슬 층과 같은 여러 영역이 존재하므로 여러 부류의 물질을 가용화하는 기능이 있다. 따라서, 이온성 및 극성 물질은 미셀 중심부에, 비극성 물질은 벌크 비극성 용매에 용해된다. 반면에, 양쪽성 물질은 벌크 비극성 용매와 알킬 사슬과 계면활성제 극성 머리로 이루어진 영역 사이에 분할되어 울타리 층을 이룬다[62].

계면활성제/유기용매 계에 물이 첨가되어 3 성분계가 되면 계면활성제가 두 용매에서 모두 미셀을 형성하고 각 종류의 미셀은 다른 용매의 일부를 용해시킬 수 있게 된다.

가장 간단한 경우로써 비극성 용매에 계면활성제가 녹은 용액에 물을 첨가하는 계에 대해 물을 조금씩 가하다가 혼탁도가 갑자기 증가하는 지점, 즉 더 이상 용해되지 않는 농도까지 이르면 물의 가용성이 최대가 되는 농도로써 물의 가용화능을 알 수 있다. 예를 들면, 0.1 M didodecyl-dimethylammonium 염(염소, 브롬과 요오드)/벤젠 용액에서 물의 용해도는 온도에 관계없이 각각 11.5, 7.4, 4.5 g/kg이며, AOT/벤젠 및 AOT/싸이클로헥산인 경우에는 각각 6.0과 4.4 g/kg이었다[63].

증기압의 온도 변화로부터 얻어지는 용해열의 개략적인 값들은 AOT에 대해서는 큰 양의 값이고, 양이온성에 대해서는 이보다 훨씬 작고, 요오드 화합물에 대해서는 음의 값을 나타내기도 하였다.

비극성 용매에 용해되는 물질들은 미셀에도 가용화될 수 있으므로 용질이 미셀에 묶인다는 분배는 프로톤 NMR 화학적 변이로부터 결정되는데, 이는 회합수를 결정하는 원리와 같다. 우선 용액에서 가용성 물질의 전체 농도를 C_T 라 하면, 이는 미셀에서의 농도 C_b 와 용액에서 자유로운 분자들 C_0 로 구성된다. 그러므로 이 용액에서 미셀의 농도를 C_M 이라 할 때, 가용성 물질의 분배 상수 (혹은 묶는 상수)는

$$K_D = C_b / C_0 C_M \quad (8)$$

이고, 관찰되는 프로톤의 화학적 변이는 다음과 같이 주어진다.

$$C_T \delta = C_0 \delta_0 + C_b \delta_b = C_0 \delta_0 + (C_T - C_0) \delta_b \quad (9)$$

여기에서 δ 는 관찰된 변이이고, δ_0 와 δ_b 는

각각 용액에서 자유 가용성 물질의 프로톤 변이와 미셀에 묶인 것의 변이를 나타낸다. 식 (9)를 C_0 에 대하여 정리하면,

$$C_0 = C_T(\delta - \delta_b)/(\delta_0 - \delta_b) \quad (10)$$

이 되고, $C_b = C_T - C_0$ 와 식 (10)으로부터 식 (8)은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{1}{\delta - \delta_0} = \frac{1}{K_D(\delta_0 - \delta_b)} \frac{1}{C_M} \quad (11)$$

식 (11)에서 미셀의 농도 C_M 에 대한

$\frac{1}{\delta - \delta_0}$ 의 그래프로부터 K_D 를 계산할 수 있다[64]. 이와 같이 결정되는 K_D 값은 didodecylammonium propionate를 용매 벤젠, deuterobenzene과 deuteriochloroform에 녹인 경우와 가용화 물질로 dimethyl sulfoxide, 이미다졸, 피라졸, 2-피리딘과 메탄올을 사용한 경우에 2.5에서 34.5의 범위를 나타내었다.

현재 화학적 변이의 크기를 묶는 강도와 연관시키고, line 폭을 미셀 내에 가용화된 물질의 머무르는 시간과 연관시키려는 노력이 있으며 세 성분과 한 농축 상으로 구성된 계는 더 복잡한 거동을 나타내므로 어려운 영역이지만 이에 대한 고찰도 병행되어야 한다.

5.1. 가용화된 물 연못의 크기 영향 인자들

Fig. 1과 같이 물이 역상 미셀의 중심부에 위치하여 물 연못을 형성할 때, 가용화된 물 연못의 크기에 영향을 주는 인자들에 대하여 살펴보자. 계면활성제에 대한 물의 몰비(w_0)를 변화시키면서 물 연못의 반지름(R_w)과의 관계는 선형 관계가 있다는 것을 보인 예들이 있는데, AOT/이소옥탄에 물이 첨가될 때 SANS와 SAXS에 의해 약간의 차이는 있지만 비례 관계가 있음이 확인되었다[65-68].

용액의 온도가 물의 가용화에 미치는 영향은 가용화되는 양이 전해질과 같은 첨가제에 의해 급격히 변화되는 것으로 확인할 수 있다. 그 예로 싸이클로헥산에서의 AOT에 의한 물의 가용화도는 낮은 온도(5 °C)에서 20 °C까지 증가되어 최대의 가용화도를 보이고, 그 이후로는 계속 단조 감소하여 낮은 온도에서보다 낮은 가용화도를 보이고 60 °C 이상에서는 일정하게 유지되었다. 하지만 AOT의 칼슘염과 바륨염에 의

한 물의 가용화도는 온도에 거의 영향을 받지 않고 AOT의 경우보다 가용화도가 낮고 일정하였다[69,70].

양이온 계면활성제인 didodecyltrimethylammonium 할로겐의 반대이온이 물 가용화도에 미치는 영향은 염소 > 브롬 > 요오드 순으로 온도에 대한 변화가 관찰되었다[71]. 알킬 사슬 그룹의 크기와 부피에 의한 물 가용화도의 영향은 사슬의 탄소수가 증가될수록 부피가 작을수록 가용화도가 낮아짐을 보였다[72,73]. 가용화도가 최대로 되는 최적 온도는 dodecylammonium carboxylate의 알킬 사슬이 길어지고, 비이온 계면활성제의 옥시에틸렌 단위 수가 많아질수록 더 높아졌다. 반면에 α -monoglyceride와 소비탄 부류의 비이온성 계면활성제는 물을 거의 용해시키지 못하였다[74].

또한 두 종류의 계면활성제를 혼합할 경우에도 물의 가용화 영역이 급격히 변화되는데, 비이온성 polyoxyethylene(4,6,8,10) nonylphenyl 에테르에 대해 AOT는 물의 최적 가용화 온도를 높이고 가용화 영역을 넓혀 주는 결과를 보였다. 특히 monooleate 에테르에 AOT를 혼합하면 물의 가용화도는 증가되고 최적 가용화 온도가 현저히 감소됨을 관찰하였다[71,74]. Butyldodecyltrimethylammonium bromide와 polyoxyethylene(8) nonylphenyl 에테르의 혼합계에서는 최대 물 가용화도와 최적 가용화 온도는 둘 다 감소하는 경우도 있었다. 두 음이온 계면활성제의 혼합계에서는 물 가용화도가 각 계면활성제의 전체 양에 해당하고, 각 계면활성제의 최적 가용화 온도 사이에서 나타났다[75].

염, 산 및 염기와 같은 전해질을 첨가하면 역상 미셀에서 물의 양은 변화된다. 염의 경우에는 AOT/싸이클로헥산에서 가용화에 대한 첨가되는 염의 음이온의 효과는 작았으나, 양이온의 효과는 $1/2 Ca^{2+} = 1/2 Mg^{2+} > Cs^+ > K^+ > NH_4^+ = Na^+ > Li^+$ 순으로 가용화 영역이 더 높은 온도로 이동하였다. 같은 계에 대하여 염기성인 수산화나트륨의 존재하에서는 물의 가용화 영역이 온도가 높은 쪽으로 이동하고, $HClO_4$ 와 염산과 같은 산성의 존재하에서는 이와 정반대의 효과를 나타내며 아세트산은 아무 영향도 주지 않는다. 이로부터 음이온성 계면활성제의 물 가용화능에 대한 전해질의 영향은 DLVO 이론으로 설명될 수 있었다. 이 이론

에 의하면 역상 미셀의 내부에서 음전하를 띠는 이중층의 두께가 음이온보다는 양이온에 의하여 더욱 감소하기 때문에 양이온이 물의 가용화에 영향을 준다고 설명될 수 있다. 하지만 이는 계면활성제의 가수분해를 일으키는 산과 염기에 대해서는 적용될 수 없었다[76].

비극성 유기 용매 내의 양이온성 계면활성제의 물 가용화능에 대해 살펴보면, butyldodecyldimethylammonium chloride의 벤젠 용액은 전해질이 물 가용화능에 영향을 주지 않지만, 염소 대신 브롬이 반대이온인 경우에는 첨가되는 음이온의 종류에 따라 $\Gamma^- > SCN^- > NO_3^- > F^- > Cl^-$ 순으로 영향이 커진다. 이 계면활성제는 또한 $HClO_4$, 염산, 아세트산과 수산화나트륨의 영향을 받지만, AOT는 그 반대이다[72].

Dodecylammonium propionate의 벤젠 용액은 첨가되는 염의 양이온과 음이온 모두에 영향을 받는데, 이는 물의 가용화 영역이 계면활성제의 양이온과 음이온 부분 둘 다 해당함을 말해 준다[73]. 또한 비이온성 계면활성제인 polyoxyethylene nonylphenyl 에테르의 사염화 에틸렌 용액에서 양이온은 물의 가용화에 영향이 작지만, 음이온은 $F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > \Gamma^- > SCN^-$ 순으로 그 영향이 크게 나타남을 보였다[76]. 이러한 영향은 산-염기 작용으로 설명할 수 있는데 약한 Lewis 산인 물은 약한 Lewis 염기인 음이온과 더 강하게 상호작용하기 때문이다. 수산화나트륨을 첨가하면 가용화 영역이 온도가 낮은 쪽으로 이동하지만, $HClO_4$ 와 염산을 첨가하면 높은 온도 쪽으로 이동하는데, 이는 계면활성제 분자의 에테르기의 산소 원자가 프로톤화되는데 기인한다고 설명되고 있다.

6. 역상 미셀의 응용

6.1. 촉매

역상 미셀에서 촉매 반응은 미셀의 중심부가 계면활성제에 따라 독특한 성질을 나타내는 극성 환경을 형성하므로 그 내부에 용해된 극성 물질은 높은 반응성을 나타낸다. 계면활성제의

촉매 활성화는 미셀이 형성됨에 따라 향상되는데, dodecyl- ammonium carboxylate와 같은 양이온성 계면활성제는 양이온 부분의 탄소원자 수와 암모늄 이온에 붙어있는 수소 원자의 수에 따라 활성이 증가된다[77,78]. 또한, 촉매 활성화는 사용된 기질과 용매에 큰 영향을 받는데, 기질은 p-nitrophenyl acetate, p-nitrophenyl hexanoate, p-nitrophenyl laurate 순으로, 용매는 헵탄, 싸이클로헥산, 벤젠의 순으로 각각 증가됨이 밝혀졌다. 그리고 dodecylammonium propionate에 의한 톨루엔과 사염화탄소에서 p-nitrophenyl acetate의 아미노화 반응(aminolysis) 속도는 프로필아민을 첨가하면 빨라지고, 아세트산이 존재하면 느려졌다[79].

이에 반해 AOT와 dialkyldimethylammonium 할로젠은 비극성 용매에서 p-nitrophenyl acetate와 반응하지 않았으나, 비극성 용매에서 낮은 효율성을 나타내었던 알킬아민과 이미다졸 유도체들의 촉매 활성화는 향상시켰다. 이로부터 계면활성제는 역상 미셀을 형성하여 촉매로서의 전달체(carrier) 역할을 한다는 것이 분명해졌다.

6.2. 나노입자 제조

역상 미셀은 일반적으로 계면활성제 분자가 비극성 용매에 분산되어 있는 단층을 이루는 나노미터 크기의 물 액적으로서 열역학적으로 안정하고 광학적으로 투명한 용액을 형성한다[80-85]. 미셀 중심부가 나노반응기(nanoreactor)라 할 수 있으므로 여기에서 환원 반응이 일어나 금속 입자를 생성하고 성장하여 그 크기를 meso로 제한할 수 있다. 역상 미셀에서 나노입자의 생성은 역상 미셀이 나노입자를 쉽게 생성할 수 있고 크기와 그 분포를 조절할 수 있다는 이점을 가지고 있기 때문에 널리 이용되고 있다.

그러나 역상 미셀에서 만들어지는 대부분의 금속 나노 입자들을 나노전자 장치에 실제 적용되기에 안정성이 부족하고 역상 미셀에서 만들어지는 대부분의 귀금속 나노입자들은 0.1~1 mM의 아주 낮은 농도이므로 분리 공정을 따로 필요로 하므로 가격이 높다는 단점이 있다.

지금까지 단분산 금속 입자들이 역상 미셀에서 얻어졌지만, 대부분 모양은 구형으로 한정되었다. 최근에 역상 미셀에서 구리[83]와 zincophosphate 미세 기공 결정[84]과 같은 모

양 조절이 가능하다는 연구가 있었다.

또한 나노입자의 제조에 있어 계면활성제 혼합체의 기본 역할은 반응기 능력을 벗어나 기저(ground) 전이, 생성물 상태를 변화시켜서 반응차수(dimensionalities)를 줄일 수 있으므로 수용액에서의 계면활성제 응집체의 반응속도, 생성물과 입체화학적 면에서 다른 역할을 하게 된다[85].

최근에 역상 미셀을 이용하여 나노입자를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들의 몇 가지 예를 살펴보면, AOT/sorbitan monooleate/이소옥탄 혼합 역상 미셀에서 금(Au) 나노입자들의 성장 조절[86], Triton X-100/싸이클로헥산/ 2-methylpropane-1-ol 계에서 Cu_2S 와 CuS 나노입자 생성[85,87], Triton X-100/n-헥산을/싸이클로헥산/물 계에서의 $BaSO_4$ 나노입자의 제조[88] 등이 보고되었다. 그밖에, CdSe[89,90], ZnS[91,92], 백금 그룹 금속[93], 금[94], 은[95], 구리[96], 철, 니켈과 철-니켈 합금[97], 황화카드뮴(CdS)[98-104], 황화구리(CuS), 황화납(PbS), 황화인듐(InS)[99,105,106], 황화몰리브덴(MoS)[107], magnetite[108,109], titania[110], 실리카/황화카드뮴 나노합성물[111], 할로젠 은[112,113], alkaline earth carbonates[69,114], barium ferrite 용 carbonate 전구체[115] 그리고 초전도체용 oxalate 전구체[97,116] 등에 대한 예들도 있다.

현재 본 연구실에서는 AOT/싸이클로헥산 계에서 $(NH_4)_2SO_4$ 와 $CaCl_2$ 두 수용액을 이용하여 시멘트 제조물과 종이 필러(filler)로서 많이 사용되고 있는 $CaSO_4$ 나노입자를 제조하는 연구가 수행 중에 있다. 여기에서는 AOT의 농도에 따라 구형에서 막대 모양의 입자들을 제조하는데 중점을 두려 한다. 수용액의 양을 달리하면서 물장의 크기를 변화시키면서 제조되는 나노입자들의 크기를 조절하는 연구는 대부분의 연구에서 중점 분야로 다루었으므로 이에 대한 고찰은 별도로 하지 않고 막대 모양의 입자들을 제조하고 이들을 분석하여 다른 계에도 응용하도록 하는데 목적을 두었다.

막대 모양의 나노입자는 계면활성제/유기용매/물 계에서 형성되는 역상 미셀이 물과 계면활성제의 상호작용이 계면활성제 상호간과 물 상호간의 작용보다 유리할 때, Fig. 8과 같은 실린

더형을 형성할 수 있으므로[117-121] 긴 막대모양을 가진 내부인 물장에서 제조할 수 있게 된다. 한 예로 물과 수소 결합을 강하게 하는 레시친은 중심부에 물이 포함된 막대 모양의 역상 미셀을 형성한다는 연구가 있었다. 막대 길이는 미셀을 두 부분으로 나누는데 필요한 에너지에 의해 조절되는데 형성된 역상 미셀의 물 가용화능은 발열 과정으로 물이 레시친의 양쪽이온성의 머리그룹과 상호작용하게 되므로 분자간의 수소결합을 강하게 하기 때문이다[122].

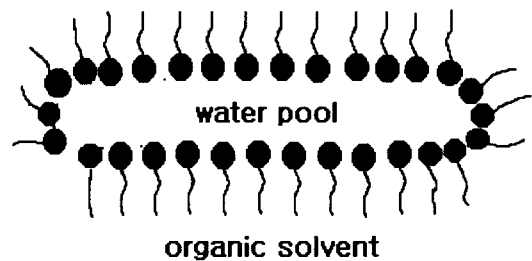


Fig. 8. Structure of cylindrical reverse micelle.

그 외에도 물을 함유한 역상 미셀의 실험 조건을 변화시키면 그 중심부에 디스크, 막대, 층상형과 역상 층막구형체와 같은 모양을 가진 혼합체를 형성할 수 있으므로 원하는 모양의 나노입자의 제조도 가능해졌다[123-126]. 그 예로 계면활성제 nickel 또는 copper bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate와 sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate는 물 연못이 낮은 값을 가질 때에는 막대 모양의 역상 미셀을 형성하였고, 물 연못의 크기를 증가시키면 점차 구형으로 전환되어 간다고 하였다[127-129]. 또 양이온성인 didodecyldimethylammonium bromide는 물 연못이 $2 < w_0 < 8$ 범위일 때는 실린더형의 역상 미셀을 형성하지만 $w_0 = 10$ 에서 구조 변화가 갑자기 일어나고 $w_0 > 10$ 에서는 구형으로 변화되는 것이 관찰되었다[130].

6.3. 유기 염료의 제거

역상 미셀의 또 하나의 응용분야로는 n-펜탄올을 용매로 하여 양이온성인 hexadecyltrimethyl ammonium bromide(HTAB)와 음이온성인 sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS)

의 혼합 용액에서 형성되는 역상 미셀의 중심부인 물 연못에서 액-액 추출에 의해 물에서 유기 염료를 제거하는 기술이 최근에 발표되었다 [131,132]. 염료와 반대 전하를 띠는 계면활성제 머리 그룹 사이의 정전기적인 상호작용이 이러한 분리에 중요한 역할을 하는 것으로 해석하였고, 염료 제거량은 처음에 첨가되어 있는 염료 농도, 역상 미셀을 형성하는 계면활성제 농도, 용액의 pH와 용액 중에 첨가되는 염의 농도 등에 의해 영향을 받는다고 하였다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단의 목적기초연구비(과제번호 : R01-2001-00308)와 한국학술진흥재단의 신진연구인력장려금(과제번호 : EN0037)의 지원으로 수행되었기에 감사 드립니다.

참고문헌

1. M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **97**(27), 6961 (1993).
2. H. F. Eicke, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 440 (1979).
3. R. Aveyard, B. P. Binks, S. Clark, and J. Mead, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**, 125 (1986).
4. S. I. Chou and D. O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 311 (1981).
5. C. Jolival, M. Minier, and H. Renon, "Downstream Processing and Bioseparation (J. F. P. Hamel, ed.)", ACS Symposium Series, vol. 419, Am. Chem. Soc., Washington, DC (1990).
6. M. Wong, J. K. Thomas, and T. Nowak, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4730 (1977).
7. P. D. I. Fletcher and B. H. Robinson, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **85**, 863 (1981).
8. M. Kotlarchyk, J. S. Huang, and S. H. Chen, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4382 (1985).
9. P. D. I. Fletcher, A. M. Howe, and B. H. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 985 (1987).
10. J. Lang, A. Jada, and A. Malliaris, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1946 (1988).
11. A. D'Aprano, G. D'Arrigo, M. Goffredi, A. Paparelli, and V. T. Liveri, *J. Phys. Chem.*, **93**, 8367 (1989).
12. M. Ueno, H. Kishimoto, and Y. Kyogoku, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 113 (1978).
13. A. Maitra, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5122 (1984).
14. R. D. Vold and M. J. Vold, "Colloid and Interface Chemistry", p. 640-644, Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1983).
15. F. Y. Lo, B. M. Escott, E. J. Fendler, E. T. Adams, R. D. Larsen, and P. W. Smith, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2609 (1975).
16. A. S. Kertes and H. Gutmann, "Surface and Colloid Science (E. Matijevic, ed.)", vol. 8, p. 193-295, Wiley, New York (1976).
17. N. Muller, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 383 (1978).
18. J. B. Nagy, "Solution Behavior of Surfactants (K. L. Mittal and E. J. Fendler, ed.)", vol. 2, p. 743-766, New York, Plenum Press (1982).
19. P. L. Luisi and L. J. Magid, "CRC Critical Rev. Biochem.", **20**, 4091 (1986).
20. H. F. Eicke, "Topics in Current Chemistry (F. L. Boschke, ed.)", vol. 87, p. 85-145, New York, Springer-Verlag (1980).
21. F. Heatley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 517 (1987).
22. J. Eastoe, T. F. Towey, B. H. Robinson, J. Williams, and R. H. Heenan, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1459 (1993).
23. J. Eastoe, D. C. Steytler, B. H. Robinson, R. H. Heenan, A. N. North, and J. C. Dore, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 2479 (1994).
24. J. Eastoe and R. H. Heenan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **90**, 487 (1994).
25. R. Zana, J. Lang, and D. Canet, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3364 (1991).
26. R. Scartazzini and P. L. Luisi, *J. Phys. Chem.*, **92**, 829 (1988).
27. A. Merdas, M. Gindre, R. Ober, C. Nicot, W. Urbach, and M. Waks, *J. Phys.*

- Chem.*, **100**, 15180 (1996).
28. A. B. Mandal and B. Unni-Nair, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **87**, 133 (1991).
 29. G. R. Seely, X. C. Ma, R. A. Nieman, and D. Gust, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1581 (1990).
 30. Q. Li, S. Weng, J. Wu, and N. Zhou, *J. Phys. Chem.*, **102**, 3168 (1998).
 31. J. H. Fendler, E. J. Fendler, T. R. Medary, and O. A. Elsom, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **69**, 280 (1973).
 32. P. Alexandridis, V. Athanassiou, S. Fukuda, and T. A. Hatton, *Langmuir*, **10**, 2604 (1994).
 33. M. Kahlweit, R. Strey, and G. Busse, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3881 (1990).
 34. P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, and T. A. Hatton, *Macromolecules*, **27**, 2414 (1994).
 35. P. Alexandridis, T. Nivaggioli, and T. A. Hatton, *Langmuir*, **11**, 1648 (1995).
 36. P. Alexandridis, V. Athanassiou, and T. A. Hatton, *Langmuir*, **11**, 2442 (1995).
 37. T. Nivaggioli, P. Alexandridis, T. A. Hatton, A. Yetka, and M. A. Winnik, *Langmuir*, **11**, 730 (1995).
 38. C. W. Brown, D. Copper, and J. C. S. Moore, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 584 (1970).
 39. S. Ross and J. P. Olivier, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1671 (1959).
 40. P. Becher, "Chemistry, Physics and Application of Surface Active Substances (J. Th. G. Overbeek, ed.)", vol. II, p. 621, Gordon and Breach, New York (1965).
 41. A. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 586 (1957).
 42. A. Kitahara, *J. Colloid Sci.*, **12**, 342 (1957).
 43. N. Pilpel, *Chem. Rev.*, **63**, 221 (1963).
 44. F. M. Fowkes, "Solvent Properties of Surfactant Solutions (K. Shinoda, ed.)", p. 65, Marcel Dekker, New York (1967).
 45. P. A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68**, 1 (1968).
 46. A. Kitahara, "Cationic Surfactants (E. Yungermann, ed.)", chap. 8, Marcel Dekker, New York (1970).
 47. P. Alexandridis and K. Andersson, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 166 (1997).
 48. P. Alexandridis and K. Andersson, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8103 (1997).
 49. M. Ueno and H. Kishimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1631 (1977).
 50. Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", 6th ed., vol.2, part 2b, p.3395, Springer Verlag (1962).
 51. F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York (1961).
 52. O. Glatter, and O. Kratky ed., "Small Angle X-ray Scattering", Academic Press, London (1982).
 53. K. Kajiwara, and Y. Hiragi, "Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis" (H. Saisho and Y. Gohshi, ed.), p. 353, Elsevier, New York (1996).
 54. M. Kataoka, Y. Hagihara, K. Mihara, and Y. Goto, *J. Mol. Biol.*, **229**, 591 (1993).
 55. J. M. Flanagan, M. Kataoka, T. Fujisawa, and D. M. Engelman, *Biochemistry*, **32**, 10359 (1993).
 56. K. Kon-no, H. Asano, and A. Kitahara, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **68**, 20 (1983).
 57. H. F. Eicke, "Reverse Micelles (P. L. Luisi and B. E. Straube, ed.)", p. 21, Plenum Press, New York (1984).
 58. K. Kon-no and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 636 (1971).
 59. W. Mullerand and D. M. Diamond, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3469 (1966).
 60. K. Kon-no and A. Kitahara, *Yukagaku*, **22**, 335 (1973).
 61. J. C. Ravey, M. Bruzier, and C. Picot, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 9 (1984).
 62. A. Kitahara, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **12**, 109 (1980).
 63. A. Kitahara and K. Kon-no, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 1 (1969).
 64. O. A. El Seould, E. J. Fendler, and J. H. Fendler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 450 (1974).
 65. M. Zulauf and H. F. Eicke, *J. Phys. Chem.*, **83**, 480 (1979).

66. M. P. Pileni, T. Zemb, and C. Petit, *Chem. Phys. Lett.*, **118**, 414 (1985).
67. P. Brochette, C. Petit, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3505 (1988).
68. M. P. Pileni, P. Brochette, T. Zemb, and T. Milhau, "Surfactants in Solution (K. L. Mittal, ed.)", P. Bothorel (1986).
69. K. Kandori, K. Kon-no, and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 78 (1988).
70. H. Kunieda and K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 577 (1979).
71. K. Kon-no and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 47 (1972).
72. K. Kon-no, M. Ohno, and A. Kitahara, *Nippon Kagaku Zasshi*, **91**, 598 (1970).
73. K. Kon-no and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 469 (1971).
74. K. Kon-no, T. Matsuyama, and A. Kitahara, *Yukagaku*, **23**, 571 (1974).
75. K. Kon-no and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 124 (1970).
76. A. Kitahara and K. Kon-no, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3394 (1966).
77. K. Kon-no, T. Matsuyama, H. Mizuno, and A. Kitahara, *Nippon Kagaku Zasshi*, **11**, 1857 (1975).
78. K. Kon-no, K. Fujino, and A. Kitahara, *Yukagaku*, **30**, 239 (1981).
79. A. Kitahara and K. Kon-no, "Micellization, Solubilization, and Microemulsion (K. L. Mittal, ed.)", p. 675, Plenum Press, New York (1977).
80. C. Oldfield, *Genetic. Eng. Rev.*, **12**, 255 (1994).
81. B. K. Paul and S. P. Moulik, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **18**, 301 (1997).
82. M. P. Pileni, "Structure and Reactivity in Reverse Micelles", Elsevier, Amsterdam (1989).
83. M. P. Pileni, *Langmuir*, **13**, 3266 (1997).
84. P. K. Dutta, M. Jakupca, K. S. Reddy, and L. Salvati, *Nature*, **374**, 44 (1995).
85. S. G. Dixit, A. R. Mahadeshwar, and S. K. Haram, *Colloid Surface A*, **133**, 69 (1998).
86. C.-L. Chiang, *J. Colloid Interface Sci.*, **230**, 60 (2000).
87. S. K. Haram, A. R. Mahadeshwar, and S. G. Dixit, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5868 (1996).
88. L. Qi, J. Ma, H. Cheng, and Z. Zhao, *Colloid Surface A*, **108**, 117 (1996).
89. W. Hoheisel, V. L. Colvin, C. S. Johuson, and A. P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8455 (1994).
90. M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibso, T. D. Harris, R. A. Kortan, J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglas, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3046 (1988).
91. R. Vogel, P. Hoyer, and H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3183 (1994).
92. A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steingerwald, P. J. Carroll, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1327 (1990).
93. M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, and G. Maire, *Colloids Surfaces*, **5**, 209 (1982).
94. K. Kurihara, J. Kizling, P. Stenius, and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2574 (1983).
95. P. Barnickel, A. Wokaun, W. Sager, and H. F. Eicke, *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 80 (1992).
96. I. Lisiecki and M. P. Pileni, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3887 (1993).
97. M. A. Lopez-Quintela and J. Ravis, *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 446 (1993).
98. C. R. Bowers, T. Pietrass, E. Barash, A. Pines, P. K. Grubbs, and A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9400 (1994).
99. P. Lianos and J. K. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**(2), 505 (1987).
100. S. Modes and P. Lianos, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5854 (1989).
101. C. Petit and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2282 (1988).
102. M. P. Pileni, L. Motte, and C. Petit, *Chem. Mater.*, **4**, 338 (1992).
103. T. F. Towey, A. Khan-Lodhi, and B. H. Robinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3757 (1990).
104. B. H. Robinson, T. F. Towey, S. Zourab,

- A. J. W. G. Visser, and A. V. Hoek, *Colloid Surface A*, **61**, 175 (1991).
105. T. Dannhauser, M. O'Neil, K. Johansson, D. Whitten and G. Mclendon, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6074 (1986).
106. A. J. I. Ward, E. C. O'Sullivan, J.-C. Rang, J. Nedeljkovic, and R. C. Patel, *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 316 (1993).
107. E. Boakye, L. R. Radovic, and K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 120 (1994).
108. M. Gobe, K. Kon-no, K. Kandori, and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 293 (1983).
109. L. Liz, M. A. Lopez-Quintela, J. Mira, and J. Riva, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3797 (1994).
110. E. Joselevich and I. Willner, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7628 (1994).
111. S. Chang, L. Liu, and A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6739 (1994).
112. M. Dvolaitzky, R. Ober, C. Taupin, R. Anthore, X. Auvray, C. Petipas, and C. Williams, *J. Disp. Sci. Technol.*, **4**, 29 (1983).
113. C. H. Chew, L. M. Gan, and D. O. Shah, *J. Disp. Sci. Technol.*, **11**, 593 (1990).
114. K. Kandori, N. Shizuka, K. Kon-no, and A. Kitahara, *J. Disp. Sci. Technol.*, **8**, 477 (1987).
115. V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani, and D. O. Shah, *Colloids Surfaces A*, **80**, 69 (1993).
116. P. Ayyub, A. N. Maitra, and D. O. Shah, *Physica C*, **168**, 571 (1990).
117. G. Cavallaro, G. La Manna, V. Turco Liveri, F. Aliotta, and M. E. Fontanella, *J. Colloid Interface Sci.*, **176**, 281 (1995).
118. P. L. Luisi, R. Scartazzini, G. Hearing, and P. Schurtenberger, *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 356, (1990).
119. P. Schurtenberger, L. J. Magid, S. M. King, and P. Lindner, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4173 (1991).
120. P. Schurtenberger and C. Cavaco, *Langmuir*, **10**, 100 (1994).
121. P. Schurtenberger and C. Cavaco, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5481 (1994).
122. V. Arcolego, M. Goffredi, G. La Manna, V. Turco Liveri, F. Aliotta, and M. E. Fontanella, *J. Thermal Anal.*, **50**, 823 (1997).
123. A. Arcolego, M. Goffredi, and V. Turco Liveri, *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 216 (1998).
124. J. Eastoe, T. F. Towey, B. H. Robinson, J. Williams, and R. H. Heenan, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1459 (1993).
125. J. C. Ravey, M. Bruzier, and C. Picot, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 5 (1984).
126. U. Olsson, K. Nakamura, H. Kunieda, and R. Strey, *Langmuir*, **12**, 3045 (1996).
127. Q. Li, S. Weng, J. Wu, and N. Zhou, *J. Phys. Chem.*, **102**, 3168 (1998).
128. F. Mantegazza, V. De Giorgio, M. E. Giardini, A. L. Price, D. C. Steytler, and B. H. Robinson, *Langmuir*, **14**, 1 (1998).
129. I. Lisieck, P. Andre, A. Filankembo, C. Petit, J. Tanori, T. Gulik-Krzywicki, B. W. Ninham, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9168 (1999).
130. J. Eastoe and R. K. Heenan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **90**, 487 (1994).
131. P. Pandit and S. Basu, *J. Colloid Interface Sci.*, **245**, 208 (2002).
132. T. Fujieda, K. Ohta, N. Wakabayashi, and S. Higuchi, *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 332 (1997).