

# ADS/OTAC 혼합 계면활성제 수용액에서 형성된 마이셀과 층막구형체의 크기 및 구조에 대한 작은 각 중성자 산란 연구

김홍운\* · 이진규 · 임경희†

\*동양공업전문대학 응용화학과, 중앙대학교 화학공학과  
(2004년 10월 7일 접수, 2005년 2월 4일 채택)

## A Small-Angle Neutron Scattering Study for Sizes and Structures of Micelles and Vesicles Formed in Aqueous Solutions of Mixed Surfactants ADS/OTAC

Hong-Un Kim\*, Jin-Kyu Lee, and Kyung-Hee Lim†

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea  
\*Department of Applied Chemistry, Dongyang Technical College, Seoul 152-714, Korea  
(Received October 7, 2004; accepted February 4, 2005)

본 연구는 이온성 계면활성제 수용액에 대하여 음이온성 ammonium dodecyl sulfate (ADS)와 양이온성 octadecyl trimethyl ammonium chloride (OTAC)의 단일계 그리고 이들의 혼합 계면활성제 수용액에서 형성되는 혼합 마이셀과 층막구형체(vesicle)의 크기 및 구조에 대하여 작은 각 중성자 산란법을 통하여 해석하였다. 10 mM ADS와 9 mM OTAC 수용액에서 형성된 단일 계면활성제 마이셀의 크기는 각각 40과 61 Å이었고, 이들의 구조는 모두 공 모양이었다. 농도에 따른 구조 변화는 SANS 스펙트럼으로는 관찰되지 않았지만, 300 mM까지 농도가 증가할수록 마이셀 사이의 거리가 줄어들었으며 250 mM 이상에서는 거리가 일정하였다. 그러므로 이보다 큰 농도에서 구조 전이가 일어날 것으로 기대된다. ADS/OTAC 혼합계의 상도해 상으로 혼합 마이셀과 층막구형체가 공존하는 영역에서 지수 법칙의 지수값이 1.6을 나타내므로 이를 확인하였다. 또한 자발적으로 형성된 층막구형체 영역은 이중막 구조 분석을 통하여 고찰하였으며, 이중막을 이루는 층막구형체의 층 간 두께는 전체 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 농도가 증가됨에 따라 같은 전하를 띠고 있는 층막구형체 사이에 반발력이 강하게 작용하여 한 층막구형체의 층간 거리는 줄어들고, 이로 인해 농도가 증가할수록 층막구형체의 크기는 감소하는 것으로 해석되었다. ADS가 90 몰%인 혼합용액에서 9 mM은 상도해 상으로 혼합 마이셀과 층막구형체의 경계 영역으로 구분이 되지 않았지만, SANS 분석 결과 층막구형체 영역에 해당하여 보다 정확한 상도해를 완성할 수 있었다.

The sizes and structure of micelles and vesicles formed in ammonium dodecyl sulfate (ADS)/octadecyl trimethyl ammonium chloride (OTAC) mixed aqueous solutions were analyzed by small-angle neutron scattering. In micellar regions of pure ADS and OTAC aqueous solution, the spherical micelles were formed at given concentrations and their sizes were 40 and 61 Å, respectively. The structure transition of pure micelles occurred above 300 mM due to the constancy of the intermicellar distance above 250 mM. The coexisting region of mixed micelles and vesicles in phase diagram of mixed system was also assured. It was investigated that vesicle formed spontaneously took a bilayer structure. The lamellar thickness of vesicles decreased with increasing concentration of vesicle samples. However, the size could not be determined for mixed micelle and vesicle above 100 nm due to limitation of low  $q$  ranges. Finally, The 9 mM solution of ADS mole fraction 0.9 ( $\alpha = 0.9$ ) showed bilayer structure compared to phase diagram classified into mixed micelle.

**Keywords:** mixed micelle, vesicle, lamellar thickness, phase diagram, small angle neutron scattering (SANS)

### 1. 서 론

순수한 단일 계면활성제로 사용하는 것보다 특성이 다른 종류의 계면활성제를 잘 선택하여 혼합계로 사용하면 단일 계면활성제의 경우

에는 나타나지 않았던 표면 장력의 감소와 임계마이셀농도(CMC)의 감소와 같은 상승효과를 얻을 수 있다. 혼합계 중에서 서로 반대되는 머리 그룹을 가진 음이온/양이온 계면활성제 혼합 수용액은 가장 좋은 상승효과를 나타내며 특히 두 계면활성제의 알킬 사슬 길이가 다른 비대칭 음이온/양이온 혼합계에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다.

† 주 저자(e-mail: khlim@cau.ac.kr)

이에 본 연구실은 음이온 계면활성제로는 지금까지 널리 사용되고 상거동에 대하여 많이 연구되어 있지만 피부 자극이 크고 산성 용액과 높은 온도에서 가수분해가 쉽게 일어나 도데칸올과 sodium hydrogen sulfate를 생성하는 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 대신하여 ammonium dodecyl sulfate (ADS)와 양이온 계면활성제로는 대전 방지성과 유연성이 우수하여 화장품 및 생활용품에서 널리 사용되는 octadecyltrimethyl ammonium chloride (OTAC)의 혼합 수용액에 대한 상도해와 혼합 마이셀 및 층막구형체의 자발적 형성에 대하여 발표하였다[1].

혼합 마이셀의 경우에 임계마이셀농도(CMC)의 측정은 가능하지만, 혼합 마이셀은 투명한 상이므로 이의 크기나 구조를 전자 현미경을 통해 관찰하기 어렵다. 또한 여러 혼합비에서 층막구형체가 어느 농도 이상에서 자발적으로 형성된다는 것은 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM) 사진과 염료 봉입(dye encapsulation)법으로, 크기는 TEM과 빛 산란법(light scattering)을 통해 알 수 있었다. 그러나 TEM 사진으로 관찰된 이미지는 이중막 구조를 보이기는 하였지만 확실치 않았다.

작은 각 중성자 산란(small-angle neutron scattering, SANS)은 콜로이드 계의 물질 구조를 측정하는 실험 방법으로 널리 사용되고 있으며, 콜로이드 회합체 구조, 고분자, 생체 분자, 단백질, 나노 기공 물질, 나노 자성 물질, 금속-세라믹 재료 등에 적용될 수 있다. 이러한 분야에서 SANS가 매우 유용한 이유는 첫째, 중성자 산란 강도가 동위원소 간에 서로 달라 적절한 동위원소를 치환할 경우에 물질의 화학적 성질은 유지하면서 내부 계면 사이의 중성자 산란 길이 밀도 분포를 조절할 수 있으므로 내부 계면을 선택적으로 볼 수 있다는 점을 들 수 있다. 특히 수소(H)와 중수소(D)의 중성자 산란 강도가 매우 달라서 수소를 많이 포함하고 있는 마이셀, 마이크로에멀전 및 층막구형체와 같은 콜로이드 회합체 구조와 고분자, 생체 분자 등의 물질 내의 계면 구조를 연구하는데 중요한 역할을 한다. 이를 ‘중성자 대조 변환법’이라 한다. 둘째, 중성자는 전하를 띠고 있지 않으므로 물질 침투력이 강하여 다양한 실험 조건 하에서 물질의 내부 구조를 측정할 수 있다는 점이다.

작은 각 중성자 산란법은 계면활성제 수용액에서 형성된 회합체(association structure)의 크기 및 구조뿐만 아니라 그들 사이의 상호작용에 대하여 정확한 정보를 제공해 주므로 콜로이드계에서 널리 사용되고 있다[2]. 작은 각 산란(small angle scattering, SAS)이란 산란 매체에 따라 작은 각 중성자 산란(SANS), X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS)과 빛 산란(small angle light scattering, SALS)을 통칭하여 말하는데, 얻어진 산란 스펙트럼으로부터 시료의 크기, 모양 및 배향(orientation)에 대한 정보를 얻을 수 있다. SALS는 광학적으로 불투명한 시료에는 사용될 수 없고, SAXS는 농도가 진한 시료 또는 복잡한 용기를 필요로 하는 시료에 대해서 제한을 받는다. 반면에 SANS는 빛 산란에 비하여 다른 크기를 탐침할 수 있으므로[3] 콜로이드와 고분자 과학에 응용된 여러 연구들이 발표되었다[4-8].

중성자 복사는 파장이 0.01~3 nm의 범위에서 생성되므로 선동(gyration) 반경이 1~10 nm인 고분자 용액, 10~100 nm 직경인 계면활성제 마이셀, 100~1000 nm 직경을 가진 라텍스 입자들과 에멀전 액적 등의 시료들에 적용될 수 있다.

본 논문은 작은 각 중성자 산란법에 의하여 음이온(ADS)/양이온(OTAC) 계면활성제 혼합 수용액의 상도해(phase diagram)에서 형성되는 혼합 마이셀과 층막구형체 및 이들의 공존 영역 등을 조사하고 크기 및 구조를 고찰하였다.

마이셀은 나노 입자의 제조에서 상당한 역할을 하고 있으므로 이의

중요성은 이미 잘 알려져 있다. 층막구형체는 약물 전달 매체로써 사용되었지만 이제까지는 인지질 층막구형체이었으므로 이의 불안정성 때문에 어려움이 많았다. 음이온/양이온 계면활성제 혼합계에서 얻어지는 층막구형체는 매우 안정하므로 이의 특성이 알려지고 모양과 크기를 제어할 수 있으면 약물 전달 체계에 혁신을 가져올 수 있을 것이다. 더욱이 층막구형체를 이용한 입자 제조는 입자 기술의 발전에도 공헌하게 될 것이다. 본 연구는 이런 방향으로의 초기 발자국에 해당될 것으로 생각된다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

본 연구에서 고려된 두 계면활성제는 모두 정제하여 사용하였다. 먼저 음이온 계면활성제 ADS는 Fluka에서 30% 수용액으로 구입하여 이를 먼저 회전 증발기에서 3일 동안 저압(200 mbar, 0.3 atm)과 고온(70 °C)으로 물 함량과 휘발성 성분을 제거하였다. 그 다음에 남아 있는 고체 덩어리를 90% 에탄올에 녹여 두 번 재결정하고 절대 에탄올로 세 번 재결정하였다. 양이온 계면활성제 OTAC도 Fluka로부터 구입하여(순도 98%) 절대 에탄올로 세 번 재결정하여 정제하였다. 이렇게 정제된 OTAC와 ADS를 진공 데시케이터에서 건조하여 사용하였다[9]. 모든 시료는 D<sub>2</sub>O (Aldrich, 순도 99.9 원자 %)를 사용하여 제조하였다.

### 2.2. 작은 각 중성자 산란(SANS)법

작은 각 중성자 산란의 기본 원리는 중성자 운동량 변화인 산란 벡터  $q$ 와 산란강도  $I_S$ 로서 설명할 수 있다. 먼저 산란벡터는 중성자의 파장( $\lambda_n$ ), 중성자 산란 각도( $\theta_n$ )와 다음과 같은 관계가 있다.

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda_n} \cdot \sin\left(\frac{\theta_n}{2}\right) \quad (1)$$

이  $q$ 의 범위가 중요한 변수로서 작은  $q$  값을 얻기 위해서는 파장이 길고 산란 각도가 작은 것이 필요하다. 그러므로, 0.5~2 nm의 긴 파장을 가진 냉중성자(cold neutron)가 주로 사용되며, 산란 각도를 작게 하기 위해서는 거리가 1~수십 미터로 긴 빔 시준(beam collimation)과 산란된 후에 비행 거리(시료와 중성자 검출기 사이의 거리)가 긴 것을 필요로 하게 된다. 이처럼 산란 각도를 작게 하여 측정할 수 있다는 의미에서 작은 각 중성자 산란이란 이름이 명명되었다.

또한 시료에서 산란되는 강도  $I_S$ 는 식 (2)로 정의할 수 있다.

$$I_S = \Phi A d_S T_{S+SB} \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_S \Delta\Omega \varepsilon t \quad (2)$$

여기에서  $\Phi$ 는 시료에 미치는 중성자 선속(flux),  $A$ 와  $d_S$ 는 각각 시료의 넓이와 두께로서 시료를 주입하는 셀(cell)의 용량과 관계가 있다. 또한,  $T_{S+SB}$ 는 시료와 시료가 담긴 셀의 투과도이며,  $\Delta\Omega$ 는 중성자 산란 탐지기의 한 픽셀에 대응되는 각도,  $\varepsilon$ 는 탐지기의 효율,  $t$ 는 산란되는데 필요한 시간으로서 농도와 큰 관련이 있다. 식 (2)에서 가장 중요한 항은  $(d\Sigma/d\Omega)_S$ 로서 절대 산란 단면적을 가리키며, 다음과 같이 정의된다.

$$\left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_S = n_p P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (3)$$

**Table 1. Radii of Gyration ( $R_g$ ) of Some Homogeneous Bodies**

Shape of association structures	Relation of radius of gyration and size of particle
Sphere of Radius $R$	$R_g^2 = 3/5 R^2$
Spherical shell of $R_1 > R_2$	$R_g^2 = \frac{3R_1^5 - R_2^5}{5R_1^3 - R_2^3}$
Ellipse with semiaxes $a$ and $b$	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2}{4}$
Ellipse with semiaxes $a, b$ and $c$	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2 + c^2}{5}$
Prism with edges $A, B$ and $C$	$R_g^2 = \frac{A^2 + B^2 + C^2}{12}$
Elliptical cylinder with semiaxes $a, b$ and height $h$	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2}{4} + \frac{h^2}{12}$
Hollow circular cylinder with radii $R_1 > R_2$ and height $h$	$R_g^2 = \frac{R_1^2 + R_2^2}{2} + \frac{h^2}{12}$

여기에서  $n_p$ 는 입자의 수 밀도이며,  $P(\vec{q})$ 와  $S(\vec{q})$ 는 각각 모양 인자와 구조 인자로서 크기와 구조에 관여하게 된다.

이와 같은 원리를 적용하여 국내 연구진에 의해 2001년 중반에 개발되어 한국원자력연구소 하나로 내에 설치된 SANS 장치에 의해 실험이 행하여졌으며, 이의 산란 벡터인  $q$ 의 측정 범위는 0.006 Å<sup>-1</sup>에서 0.6 Å<sup>-1</sup>이고 산란되는 중성자의 파장은 4에서 8 Å이며 10% 내외의 해상도를 나타내었다.

모든 시료는 D<sub>2</sub>O에서 제조하여 경로 길이가 2 mm이고 직경이 22 mm인 석영 셀(Next Instrument Co.) 안에 주입되어 측정되었다.

SANS 측정을 할 경우 기본적으로 시료에 대한 자료뿐만 아니라 시료 셀(sample background or empty cell), 잡음신호(Cd blocked run), 시료 투과율(transmission), 시료 셀 투과율, 직선 빔의 투과율 등 모두 6 가지의 측정을 수행하여야 한다. 그리고 시료의 중성자 절대산란강도를 얻기 위해서는 표준시료, 표준시료 셀, 표준시료에 대한 투과율, 표준시료 셀에 대한 투과율 등 4 가지 측정이 추가된다. 이와 같은 과정을 거치므로 시료 한 개에 대하여 보통 측정 시간이 상당히 많이 소요되며, 특히 마이셀의 경우에 농도가 낮을수록 10 h 정도가 소요되며 농도가 증가될수록 소요 시간은 줄어들게 된다. 기본적으로 필요한 것들을 측정하는데 5 h 정도가 필요하므로 배정 받은 빔 시간을 잘 활용하여야 실험의 효율을 높일 수 있다.

이처럼 많은 시간을 들여 여러 가지 측정을 해야 하는 것은 기본적으로 시료에 대해 SANS 측정을 할 경우 측정 자료는 시료와 시료 셀에 대한 산란 정보를 함께 담고 있기 때문이다. 그러므로 시료 셀에 대한 측정을 수행하고 시료와 시료 셀 및 시료 셀에 대한 투과율을 고려해야만 정확히 시료만의 산란된 자료를 얻을 수 있다. 그리고 중성자 검출기에는 산란된 중성자빔 이외에 원자로 내부의 다른 장치에서 발생한 중성자나 전자 소자에 의한 잡음 즉 잡음 신호를 중성자가 검출할 수 있다. 그러므로 산란되지 않은 중성자 숫자(하나로 SANS 장치의 경우 일반적으로 약 10 counts/s)를 보정하기 위하여 시료 위치에 중성자를 차폐하는 Cd를 놓고 측정하여 이 영향을 보정해 주는 것이 필요하다.

이것을 고려하여 시료만의 중성자 산란 강도( $I_s$ )는 식 (4)로 표현된다.

$$I_s = (I_{S+SB} - I_{Cd}) - \frac{T_{S+SB}}{T_{SB}} \cdot (I_{SB} - I_{Cd}) \quad (4)$$

여기에서  $I_s, I_{S+SB}, I_{SB}$ 는 각각 시료만에 의한 산란된 중성자 강도,

시료와 시료 셀에 의해 산란된 중성자 강도, 시료 셀에 의해 산란된 중성자 강도이다. 그리고  $T_{S+SB}$ 는 시료와 시료 셀에 대한 투과율로서 시료를 넣지 않고 측정된 중성자 강도( $I_0$ )에 대한 시료를 넣고 측정된 중성자 강도( $I_{S+SB}$ )의 비,  $I_{S+SB}/I_0$ 로 표현되며,  $T_{SB}$ 는 시료 셀에 대한 투과율로서 시료를 넣지 않고 측정된 중성자 강도( $I_0$ )에 대한 시료 셀의 중성자 강도( $I_{SB}$ )의 비,  $I_{SB}/I_0$ 로 계산된다. 시료 셀에 대한 투과율( $T_{SB}$ )은 시료 홀더(holder)에 직접 시료를 장착하는 고체 시료의 경우에는 시료 셀에 대한 영향이 없으므로  $T_{SB}=1$ 이고 셀 형태가 아닌 얇은 고분자 필름이나 금속박판으로 된 용기에 시료가 담겨 있을 경우에는 시료가 없는 용기 상태에서  $I_{SB}$ 를 측정하여  $T_{SB}$ 를 얻는다. 마지막으로  $I_{Cd}$ 는 Cd이 차폐된 상태에서의 중성자 강도를 나타낸다[10].

### 2.3. SANS 스펙트럼 해석

#### 2.3.1. SANS에 의한 크기 측정

식 (4)와 같이 측정된 SANS 스펙트럼에서 시료의 강도는 산란 벡터인  $q$ 에 대하여 식 (5)와 같은 Guinier 법칙에 의해 형성된 마이셀과 층막구형체의 선동 반지름  $R_g$ 를 결정할 수 있다[11].

$$I_s(q) = I_s(0) \exp\left(-\frac{R_g^2}{3} q^2\right) \quad (0.5 < qR_g < 1.4) \quad (5)$$

식 (5)에서  $q^2$ 과  $\ln(I_s(q)/I_s(0))$ 로 플롯하여  $qR_g$ 의 범위를 만족하는  $q$ 의 영역에서 직선으로 맞춤한 기울기로부터  $R_g$ 를 얻을 수 있으며, 이  $R_g$  값과 기하학적으로 여러 모양의 물체의 반지름( $R$ )과의 관계인 Table 1에 의해 해당하는 모양의 크기를 결정할 수 있었다[12].

#### 2.3.2. SANS에 의한 구조 분석

측정된 SANS 스펙트럼으로부터 형성된 회합체의 구조를 해석할 수 있는데,  $q$ 가 높은 쪽에서 지수법칙(power law)  $I_s(q) \sim q^{-n}$ 로 결정할 수 있다[13]. 즉  $\log(I_s) - \log(q)$  그래프에서 직선 맞춤의 기울기로부터  $n$  값을 얻을 수 있으며,  $n=4$  일 경우에는 Porod's 법칙[14]에 따라 둥근 모양 또는 작은 알 모양의 회합체임을 알 수 있다. 또한 얇은 디스크 모양이나 이중막(bilayer) 구조는  $n=2$ [15], 원통이나 막대 모양은  $n=1$ 로 각각 결정된다[16-19].

원통 또는 막대 모양일 경우에 막대의 길이(또는 persistence 길이,  $l_p$ )는 Holtzer plot (bending rod plot)으로 결정할 수 있다[16-18]. 즉, SANS 스펙트럼 데이터의  $q$ 와  $ql_s(q)$ 의 그래프에서 낮은 쪽의  $q$ 와 높

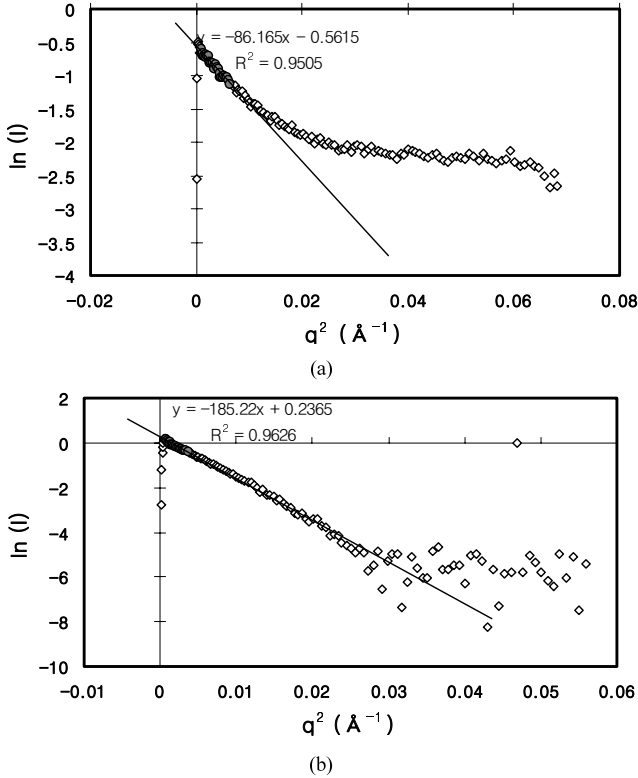


Figure 1. SANS data and Guinier plots of (a) 10 mM ADS and (b) 9 mM OTAC aqueous solutions.

은 쪽의  $q$ 를 선형으로 맞추어 만나는 교점의  $q$ 를 정하고,  $ql_p \approx 1.9$ 에 대입하면  $l_p$  값을 계산할 수 있다.

또한 Guinier 법칙과 유사하게 아주 낮은  $q$  범위에서 “sheet” Guinier 표현을 통하여 이중막의 두께( $d_L$ )에 대한 정보를 얻을 수 있다. 즉  $\ln(I(q)q^2)$ 과  $q^2$ 을 플롯하여 직선 영역이 나타나는 곳의 기울기를 구하고 “ $d^2_L/12=기울기$ ”로부터 층막구형체의 층 두께(lamellar thickness)  $d_L$ 를 계산할 수 있다[20].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 마이셀 크기 및 구조 분석

전기 전도도법에 의하여 CMC가 6.7 mM인 ADS 수용액의 10 mM 시료와 CMC가 0.35 mM인 9 mM OTAC 수용액 시료에 대한 SANS 스펙트라를 측정하였으며 이에 Guinier 법을 적용하여 직선으로 맞추는 결과를 각각 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1에서 식 (5)의 Guinier 법을 적용하여  $q^2$ 과  $\ln(I)$ 의 선형 관계에서 10 mM ADS 수용액과 9 mM OTAC 수용액에 대한 선동 반지름은 각각  $R_g = 16 \text{ \AA}$  ( $0.5 < qR_g < 1.28$ )와  $R_g = 23.6 \text{ \AA}$  ( $0.6 < qR_g < 1.41$ )로 계산되었다[21].

형성된 마이셀의 모양을 알아보기 위해 지수 법칙을 적용하면 지수 값은 각각  $n = 3.99$ 와  $3.91$ 로 Porod 법 즉  $I(q) \sim q^{-4}$ 를 만족하므로 형성된 마이셀이 공 모양임을 알 수 있었다. 이로부터 둥근 마이셀의 반지름( $R_{mic}$ )은 Table 1로부터 각각  $R_{mic}^{ADS} = 21 \text{ \AA}$ 과  $R_{mic}^{OTAC} = 30.5 \text{ \AA}$ 를 얻었다.

CMC 이상의 농도에서 구형의 마이셀이 형성됨을 확인하였으므로 농도의 증가에 따른 두 계면활성제 시료의 구조 변화를 알아보기 위

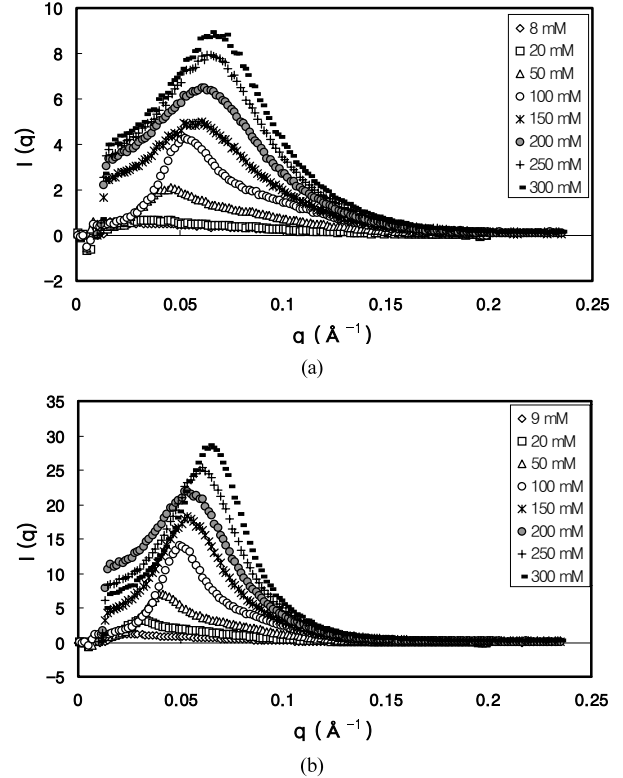


Figure 2. SANS spectra of (a) ADS and (b) OTAC solutions at various concentrations.

Table 2. The Intermicellar Distance and Radius of Micelle with Concentration for ADS and OTAC Aqueous Solutions

ADS		OTAC	
Concentration (mM)	$d_{in,mic}$ (Å)	Concentration (mM)	$d_{in,mic}$ (Å)
10	347	9	246
20	201	20	213
50	137	50	153
100	120	100	127
150	112	150	118
200	101	200	121
250	97	250	104
300	97	300	99

해 여러 농도에서 SANS 스펙트라를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

둘 다 300 mM의 높은 농도까지 스펙트라에 피크가 나타나고 있으므로 구형이 그대로 유지되어 있으며, 구조 변화는 관찰되지 않았다. 나타나는 피크점은 마이셀 상호간의 거리( $d_{in,mic}$ )에 해당하며, 농도가 증가될수록 피크점의 위치는  $q$ 가 높은 쪽으로 이동하였다. 산란강도에 피크점을 나타내는  $q_{peak}$  지점에서 농도에 따른  $d_{in,mic}$ 은  $d_{in,mic} = 2\pi/q_{peak}$ 로부터 계산되었고 이를 Table 2에 정리하였다[21].

Table 2에서  $d_{in,mic}$ 은 150 mM까지는 변화 폭이 크지만, 그 이상의 농도에서는 작아지고 ADS 수용액의 경우 200 mM 이상에서는 마이셀 간의 반발력이 강하게 작용하여 일정한 거리를 유지하고 있는 것으로 해석되었다. 이 거리는 마이셀 간에 가장 가까이 접근한 길이가

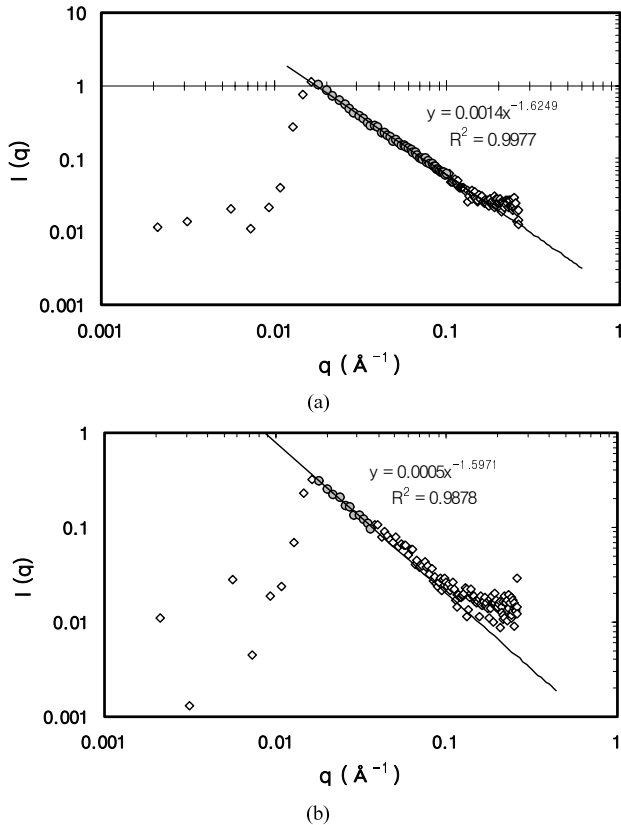


Figure 3. Log-log plot of SANS spectra for (a) 1.5 mM and (b) 0.75 mM at  $\alpha_{ADS} = 0.2$ .

되고, 그 이상의 농도에서 그 사이에 다른 마이셀이 위치할 경우에 양 쪽에서 같은 전하를 띠고 있는 머리 그룹끼리 서로 반발하여 응집되거나 융합되어 구조 변화가 일어날 것을 짐작할 수 있었다.

그러므로 SANS 스펙트라의 결과로는 피크가 보이므로 300 mM까지 구조변화가 없게 나타나지만, sodium dodecyl sulfate (SDS)가 X-선 산란에 의해 250 mM에서 원통 마이셀을 형성한다는 사실[22]에 비추어보면 ADS도 250 mM 이상에서 Figure 3과 같은 구조변화를 예상하였지만 이런 예상이 뒷받침되지 않았다.

Figure 2에서 SANS 스펙트럼에 나타나는 피크 범위는 농도가 증가할수록 더 좁고 날카로운데 이는 용액 내에 분자들이 많아질수록 반발력이 더 강해져서 마이셀 상호간의 거리 분포가 더 좁게 나타나기 때문이다[23].

ADS/OTAC 혼합계의 상도해에서 마이셀과 층막구형체가 공존하는 영역으로 약한 푸른 빛을 띄는 시료  $\alpha_{ADS} = 0.2$ 의 1.5 mM과 이를 반으로 희석한 투명한 혼합 마이셀 영역인 0.75 mM에 대한 SANS 스펙트라 데이터를 얻었다. 여기에서  $\alpha_{ADS}$ 는 ADS+OTAC에서의 ADS의 몰분율이다.

식 (5)의 Guinier 법을 만족하는  $q$ 의 영역을 측정할 수 없으므로 정확한 크기를 알 수 없었다. 그 대신 구조에 대한 해석을 위하여 SANS 데이터의 log-log 그래프를 Figure 3에 나타내었다.

두 시료에 대하여 Figure 3의 (a)와 (b)에서 각각  $n = 1.63$ 과  $1.60$ 으로 결정되었으며 이는  $n = 1$ 의 원통 모양과  $n = 2$ 의 이중막 구조의 중간에 해당하므로 원통 모양의 마이셀과 층막구형체가 공존하는 영역임을 알 수 있었다. 이는 우리가 앞서 제시한 상도해[1]와 잘 일치하였다.

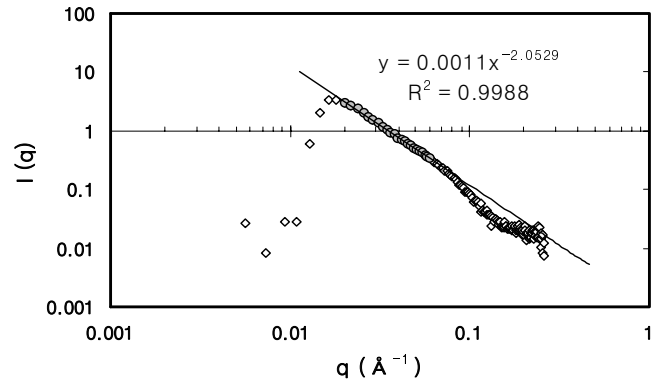


Figure 4. Log-log plot of SANS spectra for 9 mM  $\alpha_{ADS} = 0.9$ .

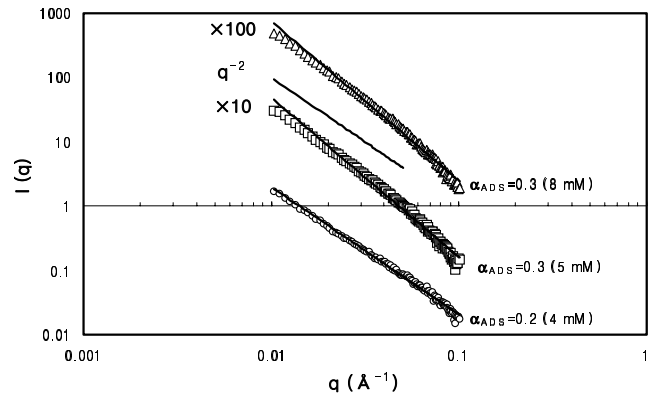


Figure 5. Log-log plot of SANS spectra for vesicles of ADS/OTAC mixed aqueous solutions.

두 계면활성제 혼합 수용액의 상도해 상에서  $\alpha_{ADS} = 0.9$ 의 9 mM은 마이셀과 층막구형체의 경계 영역으로 더 확실한 구분이 필요하였다. 이에 대한 SANS 스펙트라의 log-log 그래프는 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 기울기가 2.06으로서  $n = 2$ 에 가까운 값이므로 이 영역은 혼합 마이셀이 아니라 이중막 구조를 갖는 층막구형체가 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나  $R_g$  값이 주어진 조건에서 결정되지 않으므로 크기를 알 수 없었으나 100 nm 이상일 것으로 추측되었다.

### 3.2. 층막구형체 구조 분석

ADS/OTAC 혼합 수용액( $\alpha$ )의 상도해 상으로 층막구형체 형성 영역인 전체 농도가 4 mM인  $\alpha = 0.2$ 와  $\alpha = 0.3$ 의 5와 8 mM에 대한 SANS 스펙트라를 측정하였다.

각 시료에 대하여 층막구형체는 TEM과 광산란법 분석으로 그 크기가 400 nm ~ 120  $\mu$ m 정도임을 알 수 있었다[24]. 본 연구에서 측정되는 SANS 스펙트라의  $q$  범위는 이 크기를 결정할 수 있는 영역까지 미치지 못하여 크기에 대한 정보는 알 수 없었다. 그러나 각 시료에 대하여 측정된  $q$ 의 전 범위에서 지수법칙,  $I(q) \sim q^{-n}$ 를 적용하면,  $n$ 의 값은 Figure 5에서 보이는 것처럼 각각 1.99, 2.48와 2.49가 되었다.

그러므로 이 경향은  $n = 2$ 인 이중막 구조를 잘 따르고 있으므로 층막구형체가 형성되었음을 뒷받침해주고 있다[11]. 이와 비슷한 경향은 sodium perfluorohexanoate ( $FC_5$ )와 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)의 혼합 수용액에 대한 결과에서도 관찰되었다[25].

또한  $\alpha_{ADS} = 0.7$ 의 층막구형체 형성 영역에 대하여 전체 농도가 1, 2, 5, 10 mM로 농도가 증가됨에 따라 나타나는 SANS 스펙트라를 측

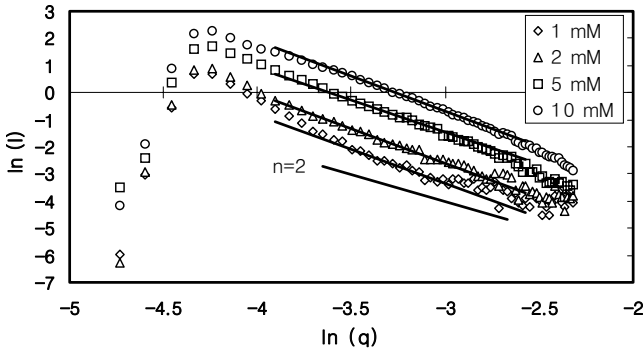


Figure 6. Plot of  $\ln(q)-\ln(I(q))$  for  $\alpha_{ADS}=0.7$  with concentrations.

Table 3. Exponent of Power Law and Lamellar Thickness for the  $\alpha_{ADS}=0.7$  Vesicles

$C_t$ (mM)	exponent of power law	$d_L$ (nm)
1	2.52	15±2
2	2.54	12±2
5	2.34	9±1
10	2.56	5±1

정하여 이의  $\log(q)-\log(I_s)$  그래프를 Figure 6에 보였다.

Figure 6에서 측정된 모든 농도에서 기울기가 2에 가까우므로 이중막 구조인 층막구형체 형성을 확인할 수 있었으며, 이 층막구형체의 이중막 구조는 농도에 관계없이 형성되었음을 알 수 있었다(Table 3). 또한 이중막의 두께( $d_L$ )를 얻기 위하여 각 시료에 대하여  $\ln(I_s(q)q^2)$ 과  $q^2$ 을 플롯한 결과는 Figure 7과 같다.

산란강도에서 최대값을 보이는  $q$  지점을 기준으로 높은 쪽으로의 낮은  $q$  범위에서 직선 영역이 나타나는 곳의 기울기를 구하고 " $d_L^2/12 = \text{기울기}$ "로부터 층막구형체의 층 두께  $d_L$ 을 계산할 수 있었으며 이를 Table 3에 정리하였다.

Table 3에서 지수법칙의 지수값은 2.3~2.5 정도이므로 지수값이 2 일 때, 이중막 구조를 가진다는 것에 적당하였다. 또한 층막구형체의 막 두께는 농도가 증가될수록 감소하여 10 mM에서는 5 nm 정도로 OTAC의 알킬사슬이 완전히 펼쳐졌을 때의 길이는  $l_{max} = 0.154 + 0.1265N_c$ 로부터  $N_c = 18$  일 때 2.43 nm이고 이중막이므로 2배에 해당하는 거리는 4.86 nm와 거의 일치하였다. 즉 농도가 증가될수록 전하를 띠고 있는 층막구형체가 서로 반발력이 강하게 작용하여 막의 두께를 감소시켜 전체 층막구형체의 크기를 줄여주고 10 mM 정도에서 알킬사슬의 길이가 완전히 펼쳐진 길이와 같은 두께로 되어 그 이후로는 거의 일정한 크기를 가지는 것으로 조사되었다.

#### 4. 결 론

이온성 계면활성제 수용액에 대하여 음이온성 ADS와 양이온성 OTAC의 단일계와 이들의 혼합 계면활성제 수용액에서 형성되는 혼합 마이셀과 층막구형체의 크기와 구조에 대하여 작은 각 중성자 산란법을 통하여 해석하였다. 단일 계면활성제 10 mM ADS와 9 mM OTAC 수용액에서 형성된 마이셀의 크기는 각각 40과 61 Å이었고, 구조는 모두 공 모양이었다. 농도에 따른 구조 변화는 300 mM까지 SANS 스펙트럼 결과로는 관찰되지 않았지만, 농도가 증가될수록 마이셀 사이의 거리가 줄어들다가 250 mM 이상에서는 일정하였다. 그

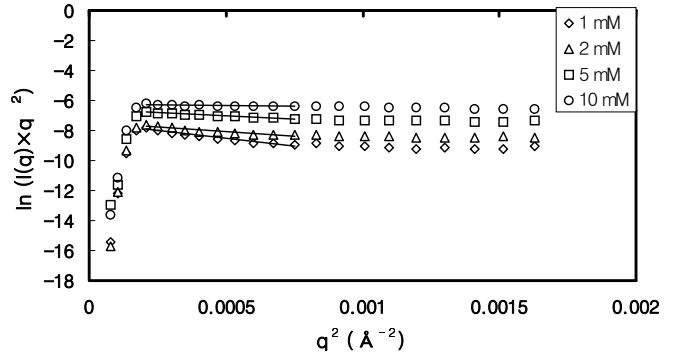


Figure 7. Sheet Guinier plots of SANS spectra for the  $\alpha = 0.7$  vesicles.

러므로 이 농도보다 진한 용액에서 구조 변화가 관찰될 수 있을 것이라고 예상된다.

ADS/OTAC 혼합계의 상도해 상으로 혼합 마이셀과 층막구형체가 공존하는 영역에서 지수법칙의 지수값이 1.6을 나타내므로 이를 확인할 수 있었다. 또한 자발적으로 형성된 층막구형체 영역은 이중막 구조 분석을 통하여 고찰할 수 있었으며, 층막구형체의 이중막 두께는 전체 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 농도가 증가됨에 따라 같은 전하를 띠고 있는 층막구형체 사이에 반발력이 강하게 작용하여 층막구형체의 층간 거리는 줄어들게 된다. 이로 인해 농도가 증가될수록 층막구형체의 크기는 감소하는 것으로 해석될 수 있었다[24]. 그러나 측정 가능한  $q$ 의 범위가 국내의 장치로는 한정되어 있으므로 100 nm 이상의 크기에 해당하는 혼합 마이셀과 층막구형체의 크기를 결정하지는 못하였다.  $\alpha_{ADS}=0.9$ 의 9 mM은 상도해 상으로 혼합 마이셀과 층막구형체의 경계 영역으로 구분이 되지 않았지만, SANS 분석 결과 층막구형체 영역임을 확인하였으며 따라서 앞에서 제시된 상도해를 좀 더 정확하게 구분할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술부 및 한국과학기술기획평가원의 지원을 받아 2004년도 원자력연구개발사업을 통해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K.-H. Kang, H.-U. Kim, K.-H. Lim, and N.-H. Jeong, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **22**(9), 1009 (2001).
2. M. Almgren, J. C. Gimel, Ke Wang, G. Karlsson, K. Edwards, W. Brown, and K. Mortensen, *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 222 (1998).
3. S. M. King, [www.isis.rl.ac.uk/largescale/loq/documents/sans.htm](http://www.isis.rl.ac.uk/largescale/loq/documents/sans.htm), Introduction to Small Angle Neutron Scattering (1995).
4. R. H. Ottewill, Small Angle Neutron Scattering, in Colloidal Dispersion (J. W. Goodwin ed.), Special Publication No.43, *Royal Society of Chemistry* (1982).
5. R. J. Hunter, *Foundations in Colloid Science*, Vol.2, Clarendon Press (1989).
6. A. Maconnachie and R. W. Richards, *Polymer*, **19**, 739 (1978).
7. J. S. Huggins and H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter, Vol.8,

- Clarendon Press (1994).
8. S. J. Perkins, High Flux X-ray and Neutron Solution Scattering, in *Methods in Molecular Biology* (C. Jones, B. Mulloy, and A. H. Thomas ed.), Vol.22, Humana Press (1994).
  9. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
  10. Korea Atomic Energy Research Institute, *Computing Guide for HANARO Small-Angle Scattering Data Treatment* (2002).
  11. A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley & Sons., New York (1955).
  12. L. A. Feigin and D. I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering* (Ed. by G. W. Taylor), p.68-69, Plenum Press, New York and London (1987).
  13. R.-J. Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, p.155-209, Oxford University Press, New York (2000).
  14. G. Porod, *Small-Angle X-Ray Scattering* (O. Glatter, and O. Kratky ed.), p.17, Academic Press, New York (1982).
  15. T. Zemb, M. Dubois, B. Demé, and T. Gulik-Krzywicki, *Science*, **283** (1999).
  16. A. Holtzer, *J. Polym. Sci.*, **17**, 432 (1955).
  17. P. Denkinger and W. Burchard, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **29**, 589 (1991).
  18. J. S. Pedersen, S. U. Egelhaaf, and P. Schurtenberger, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1299 (1995).
  19. M. Kataoka, Y. Hagihara, K. Mihara, and Y. Goto, *J. Mol. Biol.*, **229**, 591 (1993).
  20. G. Ma, D. J. Barlow, M. J. Lawrence, R. K. Heenan, and P. Timmins, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9081 (2000).
  21. H.-U. Kim and K.-H. Lim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **25**(3), 382 (2004).
  22. F. Reiss-Husson and V. Luzzati, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3504 (1964).
  23. D. Gräbner, T. Matsuo, E. Hoinkis, C. Thunig, and H. Hoffmann, *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 1 (2001).
  24. H.-U. Kim, Ph.D Dissertation, Chung-Ang University, 2002.
  25. D. J. Iampietro and E. W. Kaler, *Langmuir*, **15**, 8590 (1999).