

소각 중성자 산란법(SANS)을 이용한 이온성 계면활성제 미셀의 크기의 구조 분석

김 홍 운, 임 경 희
중앙대학교 화학공학과

Analysis of Size and Structure for Micelles in Ionic Surfactant Aqueous Solution using Small-Angle Neutron Scattering

Hong-Un Kim and Kyung-Hee Lim
Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University

서론

계면활성제 분자는 물에서 용해되어 수용액 내에서 계면활성제의 친수기는 외부로 소수기는 내부로 모여져 형성되는 구형의 회합체를 미셀(micelle)이라고 한다. 이러한 미셀이 처음으로 형성되기 시작하는 계면활성제 최소 농도가 임계 미셀 농도 (critical micelle concentration, CMC)이다. CMC 이상의 농도에서 형성된 미셀은 균일하고 투명한 용액으로서 눈으로 그 존재가 확인되지 않으며, 전자 현미경으로도 관찰이 불가능하므로 크기 및 구조 분석이 어렵다.

형성된 미셀의 크기는 대략 30-300 Å 범위에 해당하며, 이온성 계면활성제의 경우에 미셀의 구조는 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 구형(spherical)-실린더형(cylindrical)-육방형(hexagonal)-층상형(lamellar)의 순서로 변화된다고 하였다[1-4]. 이러한 미셀의 크기를 결정하는 방법으로 소각 중성자 산란(small angle neutron scattering, SANS), 소각 X-선 산란 (small angle X-ray scattering, SAXS)과 같은 산란법과 pulse gradient spin echo 핵 자기 공명 (PGSE-NMR)에 의해 입자의 자가 확산 계수 (self-diffusion coefficient)를 측정하여 Stoke-Entein 식에 의하여 입자의 겉보기 반경 (apparent radius)을 결정하는 방법[5,6]이 널리 사용되고 있다. 특히 SANS법은 계면활성제 수용액에서 형성된 회합체(association structure)의 크기 및 구조뿐만 아니라 그들 사이의 상호작용에 대하여 정확한 정보를 제공해 주므로 콜로이드계에 널리 사용되고 있다[7]. 왜냐하면, 중성자 복사는 파장이 0.01-3 nm 범위에서 생성되므로 gyration 반경이 1-10 nm인 고분자 용액, 5-50 nm 직경인 계면활성제 미셀, 100-1000 nm 직경을 가진 라텍스 입자들과 에멀전 액적 등의 시료들이 적용되어 해석이 가능하기 때문이다[8].

본 연구실에서는 이미 대전 방지성과 유연성이 우수하여 화장품 및 생활용품에서 널리 사용되는 양이온 계면활성제 octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC)와 대표적인 음이온 계면활성제로 널리 쓰이고 있는 sodium dodecyl sulfate (SDS) 대신 이보다 자극이 적고 산성에서 가수분해가 보다 적게 발생하는 ammonium dodecyl sulfate (ADS) 수용액의 CMC와 CMC의 온도 영향성 및 계면 성질에 대하여 연구를 수행하였다[9,10]. 하지만, 이들 계면활성제 수용액의 농도에 따라 형성된 미셀의 크기와 구조에 대한 정보는 아직 알려지지 않았다. 또한, 단일계 보다 CMC 감소와 표면장력 감소와 같은 상승효과가 있는 OTAC/ADS의 혼합계에 대한 연구에 있어서 각 단일 계면활성제에 대한 데이터가 우선 필요하게 되었다. 이에 본 연구는 두 계면활성제의 혼합계에 대한 상도해와 성질을 밝히기 위하여 먼저 두 단일 계면활성제 수용액의 CMC 이상에서의 농도에 따른 미셀의 크기와 구조를 SANS법을 이용하여 고찰하고 해석하고자 하였다.

실험

두 계면활성제는 모두 정제하여 사용하는데, OTAC (Fluka, 순도 98%)는 절대 에탄올로 세 번 재결정하여 정제한다. 그리고 ADS (Fluka)는 30% 수용액의 형태로 구입하여 이를 먼저 회전 증발기에서 3일 동안 저압 (200mbar, 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. 이렇게 정제된 OTAC와 ADS를 진공 데시케이터에서 건조하여 사용하였다[11]. 물은 D_2O (Aldrich, purity 99.9 atom % D)를 사용하여 모든 시료를 제조하였다.

SANS 측정은 한국원자력연구소 하나로 내에 설치된 빔 장치에서 행하여졌으며, 이의 산란 벡터인 q 의 측정 범위는 0.006 Å에서 0.6 Å이고 산란되는 중성자의 파장은 4에서 8 Å이며 10% 내외의 해상도를 나타내었다. 모든 시료는 D_2O 에서 제조하여 경로 길이가 2mm이고 직경이 22 mm인 석영 cell (Next Instrument Co.)내에 주입되어 상온에서 측정되었다.

데이터 분석은 산란 벡터인 q 에 대하여 측정된 산란 강도(intensity)를 식 (1)의 Guinier 법에 의해 미셀의 gyration 반지름, R_g 를 결정할 수 있다[12].

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2}{3} q^2\right) \quad \text{for } 0.5 < qR_g < 1.4 \quad (1)$$

식 (1)에서 q^2 과 $\ln(I/I(0))$ 로 도시화하여 qR_g 의 범위를 만족하는 q 의 영역에서 직선으로 맞추어 기울기로부터 R_g 는 계산된다. 이렇게 결정된 R_g 는 구형 미셀에 대하여 그 반지름 (R)과는 $R_g^2 = 3/5 R^2$ 의 관계가 있으므로[13] 구형의 미셀에 대한 크기는 $2R$ 이 된다. 형성된 미셀의 구조는 산란 강도, $I(q)$ 가 power law인 $I(q) \propto q^{-n}$ 의 관계로서 결정할 수 있는데, Porod's law 즉, $I(q) \propto q^{-4}$ 를 따를 때, 구형 혹은 globular 모양을 가지게 된다고 하였다[14].

결과 및 고찰

먼저 CMC가 25 °C에서 각각 0.35 mM과 6.5 mM인 9 mM OTAC와 10 mM ADS의 중수 용액 시료에 대하여 측정된 SANS 데이터로부터 $\log(q) - \log(I)$ 그래프로 하여 직선으로 맞추어 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

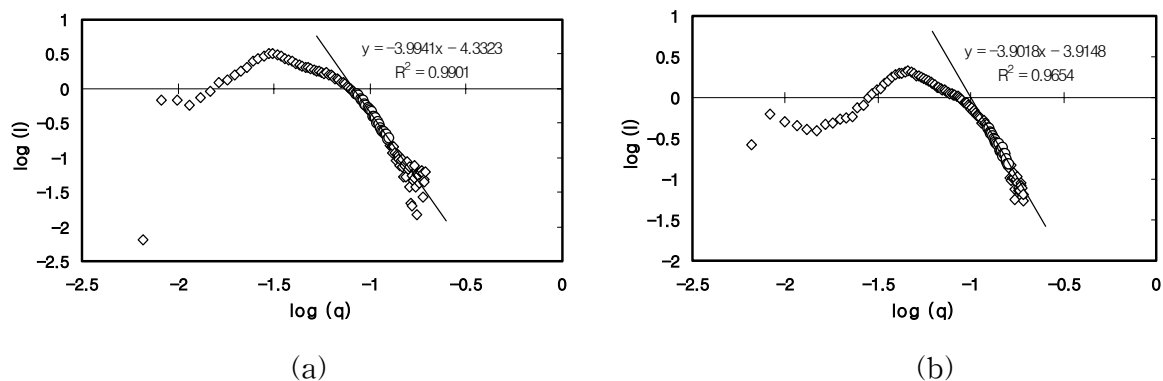


Fig. 1. log-log plot of q versus $I(q)$ and its linear fitting for (a) 9 mM OTAC/ D_2O (b) 10 mM ADS/ D_2O solution.

Fig. 1의 log-log 그래프에서 q 의 범위가 높은 영역에서 직선으로 맞춘 기울기는 각각 -3.994 와 -3.902 이므로 이는 -4 에 매우 가까운 값으로 Porod law를 만족하여 구형의 미셀임을 알 수 있었다.

이로부터 두 용액 시료에 대하여 구형의 미셀 크기를 구하기 위하여 식 (1)의 Guinier 법칙을 이용하여 처리된 결과를 Fig. 2에 보였다.

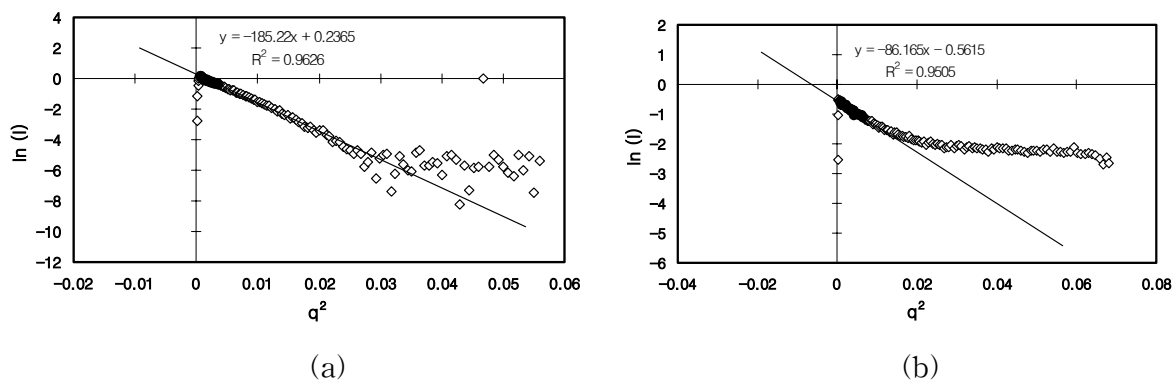


Fig. 2. SANS data of (a) 9 mM OTAC (b) 10 mM ADS (\diamond : all data, \bullet : data for Guinier law).

Fig. 2에서 q^2 과 $\ln(I)$ 의 직선 맞춤식의 기울기는 각각 -185.22 와 -86.2 이고 이로부터 계산되는 R_g 값은 각각 23.6 \AA 과 16 \AA 이었다. 그러므로 구형 미셀의 반경, R 은 각각 30.5 와 20.7 \AA 으로 계산되었다.

마지막으로 두 계면활성제의 농도에 따른 SANS 스펙트라 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

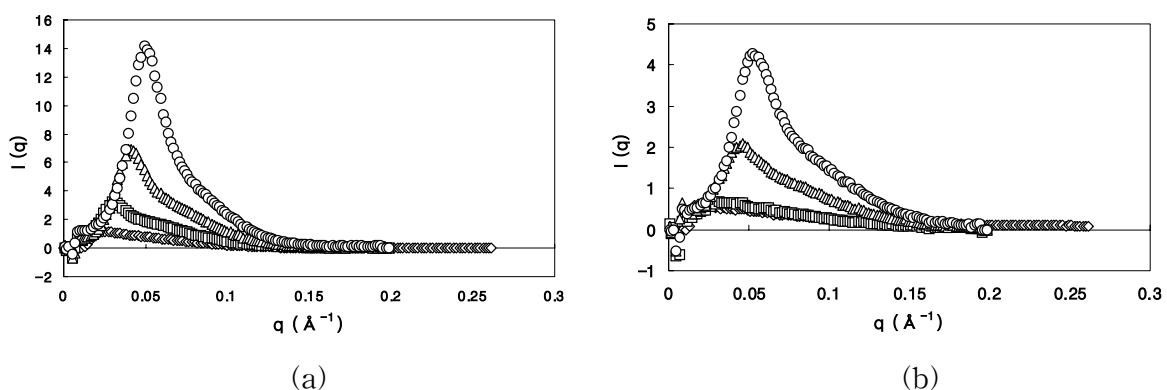


Fig. 3. SANS spectra of (a) OTAC (\diamond : 9 mM, \square : 20 mM, \triangle : 50 mM, and \circ : 100 mM) (b) ADS at different concentration (\diamond : 10 mM, \square : 20 mM, \triangle : 50 mM, and \circ : 100 mM).

Fig. 3에서 (a)와 (b) 모두 스펙트라가 피크를 보이고 있는데, 이 피크점은 미셀 상호간의 거리에 해당한다. 농도가 증가될수록 피크점의 위치는 q 가 높은 쪽으로 이동하고 있으므로 미셀 상호간의 거리가 더 짧음을 의미하고, 피크 범위는 더 좁고 날카로운데 이는 용액 내에 분자들이 많아질수록 반발력이 더 강해져서 미셀 상호간의 거리 분포가 더 좁게 나타남을 가리키는 것이다[15].

결론

소각 중성자 산란법에 의해 양이온 계면활성제 OTAC (9 mM 수용액)와 음이온 계면활성제 ADS (10 mM 수용액)의 단일계에 대하여 형성되는 미셀의 크기는 Guinier law에 따라 각각 65 Å과 40 Å을 얻을 수 있었다. 또한, 미셀의 구조는 9 mM OTAC와 10 mM ADS 수용액의 경우 둘 다 power law의 Porod law를 만족하므로 구형으로 나타났다. 두 계면활성제 수용액의 농도에 따른 SANS 스펙트라로부터 농도가 증가될수록 미셀 상호간의 거리는 가까워지고 분자들의 수가 많아지므로 서로간의 반발력이 강해지므로 거리 분포는 더 좁게 나타남을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 한국학술진흥재단 신진연구인력장려금의 지원으로 수행되었으며, SANS 실험을 지원해 준 한국원자력연구소 하나로 이용 연구단의 성백석, 한영수 박사님께 감사 드립니다.

참고문헌

1. W. L. Courchene, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1870 (1964).
2. Y. Iwadare and T. Suzawa, *Nippon Kagaku Zasshi*, **90**, 1106 (1969).
3. D. Bendedouch, S.-H. Chen, and W. C. Koeler, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2621 (1983).
4. Y. Chevalier and C. Chachaty, *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 489 (1984).
5. J.-F. Bodet, H. T. Davis, L. E. Scriven, and W. G. Miller, *Langmuir*, **4**, 455 (1988).
6. P. C. Griffiths, P. Stilbs, K. Paulsen, A. M. Howe, and A. R. Pitt, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 915 (1997).
7. M. Almgren, J. C. Gimel, Ke Wang, G. Karlsson, K. Edwards, W. Brown, and K. Mortensen, *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 222 (1998).
8. <http://www.isis.rl.ac.uk/largescale/loq/documents/sans.htm>.
9. K.-H. Kang, H.-U. Kim, and K.-H. Lim, *Colloid Surf. A*, **189**, 113 (2001).
10. K.-H. Kang, H.-U. Kim, K.-H. Lim, and N.-H. Jeong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**(9), 1009 (2001).
11. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
12. A. Guinier and G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-Rays", John Wiley & Sons., New York (1955).
13. 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).
14. G. Porod, "Small-Angle X-Ray Scattering(O. Glatter, and O. Kratky ed.)", p. 17, Academic Press, New York (1982).
15. D. Gräbner, T. Matsuo, E. Hoinkis, C. Thunig, and H. Hoffmann, *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 1 (2001).