

양이온/음이온 혼합 수용액에서의 자발적인 베지클 형성

천호영*, 이승룡, 정노희, 김홍운¹
 충북대학교 공업화학과, 동양공업전문대학 응용화학과¹
 (s95031097@yahoo.co.kr*)

Spontaneous Vesicle Formation in Mixed Cationic/Anionic Aqueous Solutions

Ho-Young Cheon*, Seung-Yong Lee, Noh-Hee Jeong, Hong-Un Kim¹
 Department of Industrial and Engineering Chemistry, Chungbuk National University
 Department of Applied Chemistry, Dongyang Technical College¹
 (s95031097@yahoo.co.kr*)

서론

베지클(vesicle)은 용액 내에서 양친매성 분자의 자기 조립에 의해 생성된 층막구형체의 주요한 예이다. 베지클의 구조와 물리화학적 특성은 1970년대에 치료효과가 뛰어난 물질들의 운반체로서 리포솜의 잠재성을 연구하는 수많은 분야의 연구원들에게 주목을 받기 시작했다 [1-4]. 특히 베지클은 약물전달 [5], 나노입자의 형성 [6], 마이크로반응기, 다양한 효소와 단백질에 대한 기질로서 중요한 역할을 한다.

'Catanionic'이라고 불리우는 베지클은 양이온과 음이온 계면활성제 혼합물에서 만들어진다. 그것들은 자발적으로 형성되고 다양한 계면활성제들로부터 얻어지기 때문에 매우 흥미로운 관심을 끌어들였다. 인지질에서의 베지클 형성은 예를 들어 초음파 [7]와 같은 에너지를 필요로 하기 때문에 준안정적이고, 쉽게 응집될 수 있지만 자발적으로 형성된 베지클은 열역학적으로 안정하고, 크기, 전하 또는 투과성은 두 계면활성제의 사슬 길이나 상대적으로 다양한 양에 의해 쉽게 조정될 수 있다.

우리는 이번 연구에서 양이온의 Dimeric 1,2-bis (dodecyldimethyl ammonium) ethane dibromide와 음이온의 Sodium lauryl ether sulfate를 사용하였다. 여기에서 우리는 자발적으로 형성된 Catanionic 베지클의 특징과 특별히 그들의 구조와 크기 결정, 안정도에 대해 다룰 것이며 이들 시스템의 미래와 응용에 관한 몇 가지 관점을 제시할 것이다.

실험

N-alkanediyl 1,2-ethane bis(dimethyl ammonium bromide) 형태의 양이온 제미니 계면활성제는 *N,N,N',N'*-tetramethyl-ethylenediamine과 *n* = 12인 alkyl bromide를 20% 과량 사용하여 acetonitrile에서 24h동안 환류 반응시켰다. 용매를 진공 증류하여 제거한 뒤 아세톤-에탄올 혼합물에서 2회 재결정하였다. 음이온 계면활성제인 SLES는 에탄올로부터 3회 재결정한 후에 사용하였다.

SLES의 물분율에 따른 베지클 형성의 관찰은 negative-staining 방법을 이용한 TEM으로 관찰하였다. 베지클의 직경은 DLS을 이용한 Mastersize로 측정하였으며 자발적으로 형성된 베지클의 안정도는 UV 흡광도와 ζ포텐셜에 의해 결정되었다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 SLES/CGS1 = 6/4에서 베지클의 입자 크기를 보여준다. SUV의 입자 크기 분배는 40nm~1.1 μ m 이었고, 평균 사이즈는 180nm 이었다.

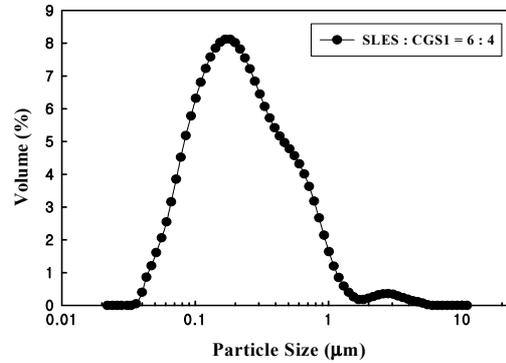
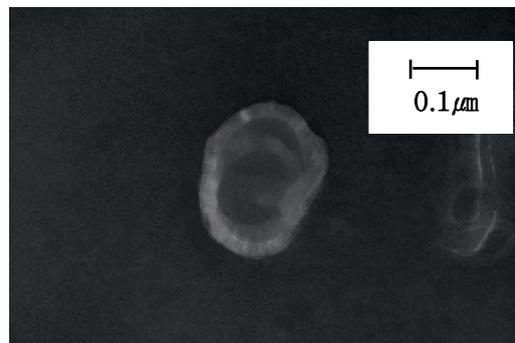
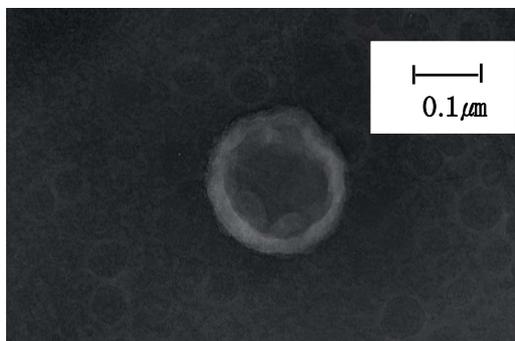


Fig. 1. Particle size distribution of a unilamellar vesicle in the aqueous solutions of mixed SLES/CGS1 system (SLES/CGS1 = 6/4).

Fig. 2는 SLES/CGS1 = 3/7(a) 그리고 SLES/CGS1 = 6/4(b)의 혼합비에서의 베지클의 이미지이다. 그림 (a)와 (b)는 이중층의 베지클이고 직경은 약 180nm 이었다.



(a)



(b)

Fig. 2. Transmission electron microscopy (TEM) micrographs of vesicles of SLES/CGS1 mixed surfactant systems at the mole fraction SLES of 0.3 and 0.6.

Fig. 3은 여섯 가지 샘플 즉 SLES의 몰분율 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1에서의 제타포텐셜 값을 나타낸다. 순수한 SLES 용액의 값은 -83.1 mV이고 같은 농도의 순수한 CGS1의 제타포텐셜값은 93.0 mV이었다. $\alpha=0, 0.2, 0.4$ 에서의 제타포텐셜은 예상한대로 양의 값이었고 그 값은 0~0.4의 몰분율에서는 거의 동일했으며 0.6부터는 급격히 감소하였다.

한편, $\alpha=0.6$ 에서 제타 포텐셜은 약하게 음이었고 $\alpha=0.8$ 과 1.0에서의 제타포텐셜 값은 강하게 음의 값을 나타냈다. 그러므로 이들 두 계면활성제의 높은 몰분율에서의 제타포텐셜은 절대값이 크기 때문에 안정화된다고 볼 수 있다.

SLES/CGS1 = 4/6, 6/4에서는 zero zeta potential(pzz)이 존재했다. 이것은 이들 계면활성제의 몰분율 사이에 등전점이 존재함을 의미한다.

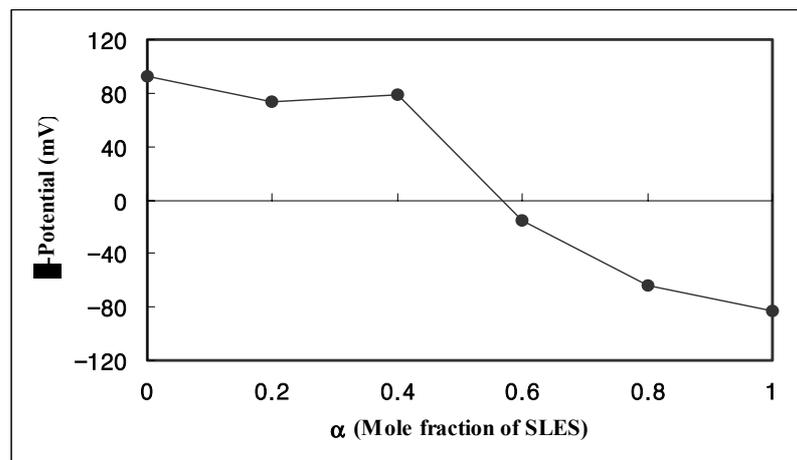


Fig. 3. Zeta potentials of the mixed SLES/CGS1 micelles at different mole fraction of SLES.

Fig. 4는 베지클을 형성한 후에 안정도를 관찰하기 위하여 10, 20, 30, 40, 50, 60일이 지났을 때의 UV 흡광도를 보여준다. 흡광도가 두달동안 거의 변하지 않은 것으로 보아 매우 안정함을 알 수 있다.

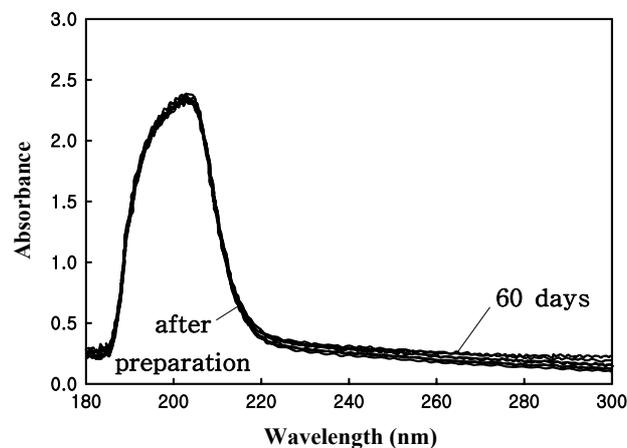


Fig. 4. UV-vis spectra of 7×10^{-4} M SLES-CGS1 solution at 25°C at the mole fraction of SLES of 0.4.

결론

하나 또는 그 이상의 층으로 배열되어 있는 단핵진 공동의 계면활성제 분자집합체들을 “베지클” 또는 “리포솜”이라고 부른다. 최근에는 베지클의 구조가 자발적으로 형성되고 오랜 기간 안정화되며 이들 구조가 미셀에서와 같이 평형상태를 유지한다는 것을 알게 되었다.

여기에서 우리는 양이온의 Dimeric 1,2-bis (dodecyldimethyl ammonium) ethane dibromide와 음이온의 Sodium lauryl ether sulfate로 이루어진 혼합 수용액에서의 베지클의 형성과 특징에 대하여 논의하였으며 TEM 사진을 통해 구형 모양의 직경이 약 180 nm인 베지클을 볼 수 있었다.

SLES/CGS1(6/4)에서 제타포텐셜은 매우 작은 것을 볼 수 있는데 이것은 이 계면활성제 비율에서 안정도가 떨어짐을 의미하는 것이고, 반면에 다른 계면활성제 비율에서는 제타포텐셜의 절대값이 상당히 크고 몇 달 동안 UV 흡광도가 거의 변화가 없으므로 매우 안정하다는 것을 의미한다.

참고문헌

1. G. Gregoriadis, P. D. Leathwood, and B. E. Ryman, "Enzyme entrapment in liposomes", *FEBS Lett.*, **14**, 95 (1971).
2. C. G. Knight, "Liposomes: Physical Structure to Therapeutic Applications", Elsevier, Amsterdam (1981).
3. M. J. Ostro, "Liposomes", Marcel Dekker, New York (1983).
4. F. Puisieux and J. Delattre, "Les Liposomes: applications therapeutiques", Lavoisier Tec et Doc, Paris (1985).
5. H. Kiwada, H. Niimura, Y. Fujisaki, S. Yamada, and Y. Kato, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 753 (1985).
6. H.-C. Youn, B. Subhash, and J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6320 (1988).
7. J. E. Brady, D. F. Evabs, R. Kacharr, and B. W. Ninham, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4279 (1984).