

계면활성제와 당알코올 혼합물의 역 자가조립 구조체에 대한 메탄올의 영향

이영민 · 이요한 · 이희영[†]

금오공과대학교 화학공학과

(2024년 08월 06일 접수, 2024년 08월 14일 수정, 2024년 08월 14일 채택)

Effect of Methanol on Reverse Self-assembled Structures of Surfactant and Sugar Alcohol Mixtures

Yeong-Min Lee, Yo-Han Lee, Hee-Young Lee[†]

Department of Chemical Engineering, The Kumoh National Institute of Technology,
Gumi, Republic of Korea

(Received August 06, 2024, Revised August 14, 2024; Accepted August 14, 2024)

요약: 계면활성제의 한 종류인 레시틴은 헥세인과 같은 무극성 유기용매 상에서 구(혹은 타원)형의 역 마이셀로 자가조립된다. 이러한 레시틴 용액에 D-솔비톨과 같은 당알코올이 첨가될 때 구형의 역 마이셀은 한 축 방향으로 길이가 늘어남에 따라 실린더형 역 마이셀로 변환될 수 있고, 형성된 역 실린더의 길이와 수가 충분하여 서로 얽히게 될 때 점도가 증가하는 등의 유변학적 변화가 생긴다. 당알코올은 유기용매상에서의 용해도가 극히 낮지만, 레시틴과 함께 존재할 때, 레시틴의 친수성 머리 부분과의 수소 결합을 통해 용해될 수 있다. 이러한 레시틴과 당알코올의 혼합물에 메탄올을 첨가하여 실린더형 역 마이셀의 특성 및 이에 관련된 유변학적 변화를 소각 X-선 산란 분석기 및 유동계를 활용하여 자세히 분석한다.

Abstract: Lecithin, a type of surfactant, can self-assemble into spherical (or ellipsoidal) reverse micelles in nonpolar organic solvents such as hexane. When a sugar alcohol like D-sorbitol is added to a lecithin solution, the spherical reverse micelles can convert into reverse cylindrical micelles as their length increases in one direction. This transformation can lead to changes in rheological properties, such as an increase in viscosity, when the number and length of the formed reverse cylinders are enough to entangle with each other. Although sugar alcohols have very low solubility in organic solvents, they can dissolve when present with lecithin through hydrogen bonding with the hydrophilic head of lecithin. This study aims to analyze in detail the characteristics of reverse cylindrical micelles and the associated rheological changes in a lecithin and sugar alcohol mixture with the addition of methanol using small angle X-ray scattering and rheological measurements.

Keywords: Lecithin/D-sorbitol, Self-assembly, Methanol, Rheology, Small angle X-ray scattering

[†] Corresponding author: Hee-Young Lee (lhysshr@kumoh.ac.kr)

1. 서론

친수성 부분에 음이온, 양이온, 양쪽 이온 성질을 지니고 있는 계면활성제는 수용액상에서 임계 농도 및 Krafft 온도 이상에서 자가조립에 의해 구형(타원형)의 단일층 구조체인 나노 크기의 마이셀을 형성한다[1,2]. 이러한 계면활성제를 포함하고 있는 수용액에 염을 첨가할 때 계면활성제의 친수성 부분의 정전기적 반발력이 방해받아 구형의 마이셀 축 방향의 길이가 늘어나 실린더형의 마이셀이 형성된다 [3]. 이러한 구형의 마이셀의 실린더형 마이셀로의 변화는 계면활성제 분자의 형태 변화를 통해 유추해 볼 수 있는데, 임계 패킹 파라미터($p = a_{tail}/a_{head}$, 여기서 a_{tail} 은 계면활성제의 소수성 탄화수소 사슬 부분의 평균 면적이고 a_{head} 은 계면활성제의 친수성 머리 부분의 평균 면적이다)가 대략 1/3 인 경우 구형의 마이셀이, 대략 1/2인 경우 실린더형 마이셀이 형성된다[1]. p 값이 1/3일 때, 계면활성제는 원뿔 모양을 지니게 되며, p 값이 1/2일 때, 끝이 잘린 원뿔 모양을 갖게 된다. 또한, 계면활성제는 무극성의 용매상에서도 자가조립된 나노 구조체를 형성하게 되는데, 이는 상대적으로 수용액상에서의 자가조립된 나노 구조체에 비해 연구가 덜 진행되어 왔다[4-7]. 예를 들어, 무극성 용매상에서의 자가조립에 대응되는 p 값이 분명한 값으로 확립되어 있지 않다.

레시틴은 무극성 용매상에서 구형의 마이셀을 형성하는 가장 잘 알려진 양친매성 분자이다[7-9]. 레시틴은 콩 혹은 계란으로부터 추출가능한 생체적합성 분자로, 인지질의 한 종류이며 두 개의 소수성의 탄화수소 사슬과 양쪽 이온의 친수성 머리 부분으로 구성되어 있다. 레시틴을 이용하여 무극성 용매상에서 제조된 나노 구조체는 그 생체적합성 특징으로 인해 화장품, 약물 전달, 식품 분야 등에 다양한 활용이 가능하다[10-16]. 이러한 레시틴 용액에 당알코올을 첨가할 때 구형의 역 마이셀은 실린더형의 역 마이셀로 자라게 되는데 이는 당알코올과 레시틴 사이에 수소 결합에 의해서 레시틴의 친수성 머리 부분의 면적이 증가하기 때문이다(p 값의 감소)[5,16]. 실린더형의 역 마이셀이 충분히 길어 서로 얽혀 일시적인 네트워크를 형성하게 될 때, 점도가 급격히 증가하고 점탄성 유체 성질을 띠게 된다 [17]. 본 연구에서는 레시틴과 당알코올의 혼합물에 소량의 메탄올을 첨가할 때, 자가조립된 나노 구조체의 형태 및 유변학적 변화에 대한 연구를 진행한다. 레시틴은 메탄올상에서 잘 용해되고 분자 상태로 존재하는데, 레시틴과 당알코올의 혼합물에 대해서 메탄올의 함량을 변화시키기에 따라서 자가조립된 나노 구조체의 형태 및 유변학적 변화를 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering (SAXS)) 및 유동계(steady 및 dynamic rheology)를 활용하고 분석한다. 특히, SAXS 기법은 연성물질로 구성된 나노 구조체의 형태 및 크기를 용액 상에서 용매의 증발 및 구조체의 변형 없이 확인할 수 있기 때문에 그 쓰임새가 매우 크다고 할

수 있다[18]. 또한 유동계를 활용한 steady 및 dynamic rheology 분석을 통하여 샘플의 점도 및 점탄성 특성을 분석할 수 있다. 이러한 메탄올에 의한 레시틴과 당알코올의 혼합물에 대한 나노 구조체 및 유변학적 변화에 관련된 연구는 무극성 용매상에서의 역 자가조립 나노 구조체의 메커니즘 연구에서뿐만 아니라, 그 활용도에 있어서도 중요하다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

콩 레시틴(95% purity)은 Avanti Polar Lipids에서 구입하였다. D-솔비톨($\geq 98\%$ purity)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 핵세인(HPLC reagent)은 Samchun Chemicals에서 구입하였다. 메탄올($>99.99\%$ purity)은 Merck에서 구입하였다.

2.2. 실험 방법

먼저 20 mM D-솔비톨을 메탄올 상에 녹여 저장 용액을 만든다. 30 mM 레시틴과 D-솔비톨 저장 용액을 혼합한 후 흡후드 내에서 질소 가스를 이용하여 용매를 제거한다. 이를 진공 데시케이터에서 24시간 동안 용매가 충분히 제거 되도록 한다. 마지막으로, 용매가 제거된 샘플에 핵세인을 첨가하고, 샘플을 30°C에서 충분히 교반하여 샘플이 균일하고 투명해지도록 한다. 이렇게 만들어진 샘플들은 유동계 및 SAXS 측정장비를 통한 분석 전 최소 24시간 동안 안정화 시간을 보내고 측정한다.

2.3. 유변학적 연구

TA instruments, Discovery HR-2 모델의 유동계를 이용하여 Steady-shear와 dynamic rheology 측정을 진행하였다. 샘플을 측정할 때 40 mm 지름을 가진 평행판을 사용하였고, 1.0 mm 간격에서 측정되었다. 모든 샘플은 20°C 환경에서 측정이 진행되었고, Peltier-based temperature controller를 이용하여 온도 조절하였다. 또한 용매의 증발을 최소화하기 위해 솔벤트 트랩을 사용하였다. Dynamic rheology 측정에서, 모든 샘플은 dynamic stress sweep에서 측정된 압력 하에서 측정되었고, 이 압력에서 샘플들은 선형 점탄성 구간에 속한다.

2.4. Small angle X-ray scattering (SAXS)

SAXS 측정은 포항 가속기 연구소의 4C SAXS II beamline에서 수행되었다. 16.9 keV의 에너지를 갖는 X-선을 사용하였고, 산란 패턴 측정을 위해 MAR-CCD 영역 검출기를 이용하였다. 샘플은 외경이 1.5 mm인 quartz capillary cells에 주입하여 측정되었다. 0.007에서 0.3 Å⁻¹ 사이의 q 범위에 대한 데이터를 얻기 위해 1 및 4 m의 샘플-검출기

거리를 사용하였다. 산란 벡터의 크기는 $q=(4\pi/\lambda)\sin2\theta$ 이며, 여기서 θ 는 산란각도, λ 는 X선 빔 소스의 파장이다.

2.5. 간접 푸리에 변환(IFT) of SAXS data

SAXS 데이터 분석은 SasView에서 제공하는 SasView 프로그램을 사용하였다. 이 연구에서 우리는 사전의 가정 없이 입자의 크기 및 모양에 대한 정보를 제공하는 IFT 기술을 이용하여 SAXS 데이터를 분석하였다. 먼저, 비일관성 배경은 높은 q 에서 Porod 플랫(Iq^4 vs. q^4)의 접근 기울기를 통해 결정된다. 이 비일관성 배경은 산란 강도 $I(q)$ 에서 소거되었고, $I(q)$ 는 짝 거리 분포 함수 $p(r)$ 을 찾기 위해 푸리에 변환된다. 비상호작용 산란체의 경우, $I(q)$ 와 $p(r)$ 의 관계식은 식 (1)과 같이 나타낸다. 여기서 $p(r)$ 은 산란체의 크기와 모양에 대한 정보를 제공한다[19].

$$I(q) = 4\pi \int_0^\infty p(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \tag{1}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 헥세인 상에서 레시틴/D-솔비톨/메탄올 혼합물의 SAXS

레시틴은 앞에서 언급한 바와 같이 무극성 용매상에서 잘 용해되며 구형의 역 마이셀을 형성한다. 당알코올의 한 종류인 D-솔비톨은 낮은 칼로리를 지녀 당 대체 물질로 많이 사용되고 있다. 이러한 D-솔비톨은 헥세인과 같은 무극성 용매상에서 그 용해도가 매우 낮다. 하지만 레시틴과 함께 무극성 용매상에서 존재할 때, 적절한 몰농도 비율에서 레시틴의 친수성 머리부분과 수소 결합을 통해 무극성 용매상에서 용해될 수 있다. 이러한 레시틴과 D-솔비톨 혼합물은 맑고 투명하며 어떠한 침전도 발생시키지 않는다. Fig. 1(a)는 30 mM의 레시틴과 20 mM의 D-솔비톨 혼합물

에 소량의 메탄올(1.7, 6.8, 10.2 μ L)을 첨가할 때, SAXS 결과값들을 보여준다. 메탄올이 없을 때, 레시틴과 D-솔비톨 혼합물은 log-log 그래프상에서 낮은 q 범위에 있어서, 산란 강도(I)의 기울기가 -1에 근접함을 알 수 있다. 이는 실린더형 역 마이셀의 전형적인 SAXS 곡선 형태이다[20]. 이때 유리병에 담긴 샘플을 뒤집었을 때 매우 천천히 흘러 내릴 정도로 샘플의 점도는 상당히 높게 된다. 혼합물에 메탄올의 농도를 증가시키에 따라서 낮은 q 범위의 산란 강도의 기울기가 점점 감소함을 알 수 있다. 이는 샘플 내의 나노 구조체의 크기가 감소함에 따라 산란 강도의 크기도 점점 작아짐을 의미한다. 특히, 10.2 μ L의 메탄올의 농도에서는 산란 강도의 기울기가 거의 0에 근접함을 알 수 있는데, 이는 실린더형 역 마이셀이 타원형의 역 마이셀로 변형됨을 의미한다. 이때의 샘플의 점도는 사용된 헥세인의 점도와 거의 비슷하게 된다. SAXS 실험값들을 더욱 자세히 분석하기 위해 간접 푸리에 변환(indirect Fourier transformation, IFT) 방법을 사용하였다. IFT 방법은 샘플 내의 나노 구조체의 형태에 대한 어떠한 가정을 세우지 않기 때문에 장점을 지니고 있다. Fig. 1(b)는 IFT 방법을 통해 $I(q)$ 가 쌍거리분포함수(pair-distance distribution function, $p(r)$)로 푸리에 변환된 것을 보여준다. 0, 1.7, 6.8 μ L 메탄올 샘플들은 비대칭 모양의 굴절된 지점을 가지며 점차 감소하는 경향을 보여준다. 이는 전형적인 실린더형 역 마이셀의 $p(r)$ 그래프의 형태이며, $p(r)$ 이 값이 x축에 접하는 부분으로부터 실린더형 역 마이셀의 길이를 얻을 수 있다. 메탄올의 농도가 0, 1.7, 6.8 μ L로 증가함에 따라서 실린더형 역 마이셀의 길이는 42, 37, 27 nm로 감소함을 확인하였다. 10.2 μ L의 메탄올의 농도에서는 $p(r)$ 이 하나의 꼭지점을 갖는 좁은 분배 곡선의 형태를 나타내는데, 이는 타원형의 역 마이셀의 전형적인 형태이다. 즉, 10.2 μ L의 메탄올의 농도에서 실린더형 역 마이셀이 타원형의 역 마이셀로 변형됨을 알 수 있다.

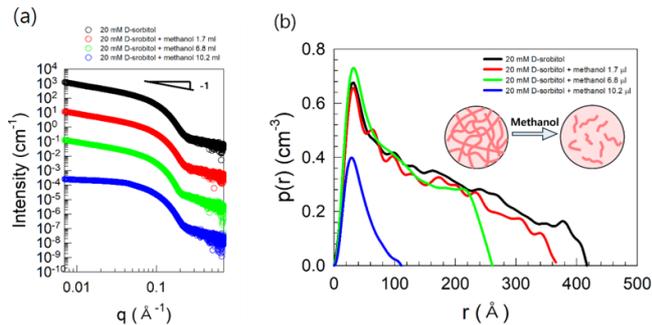


Figure 1. (a) SAXS spectra (Intensity I vs. wave-vector q) of lecithin/D-sorbitol mixtures in hexane as a function of methanol volume. (b) Pair distance distribution functions, $p(r)$, corresponding to the lecithin/D-sorbitol mixtures in hexane as a function of methanol volume. The lecithin concentration is fixed at 30 mM.

3.2. 헥세인 상에서 레시틴/D-솔비톨/메탄올 혼합물의 rheology

지금까지 SAXS 분석을 통해 헥세인 상에서 레시틴/D-솔비톨 혼합물에 메탄올이 첨가될 때 자가조립된 나노 구조체의 변화에 대한 연구를 진행하였다. 이러한 나노 구조체의 변화가 샘플의 유변학적 성질에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위해 유동계를 통한 steady 및 dynamic rheology를 측정하였다. Fig. 2(a)는 steady rheology를 활용한 점도 측정 결과값들을 보여준다. 0, 1.7, 6.8 μ L의 메탄올 농도 구간에서는 낮은 전단 속도(shear rate)에서 일정한 점도 값을 가지고, 전단 속도가 높은 구간에서는 점도 값이 점차 감소함을 알 수 있다. 이는 낮은 전단 속도에서 뉴턴 유체 거동을 보이며, 높은 전단 속도에서는 전단 묽어짐 (shear thinning) 특성을 나타낸다. 이는 전형적인 점탄성 유체의 특징을 보여주고 있으며, 뉴턴 유체 거동을 보이는 구

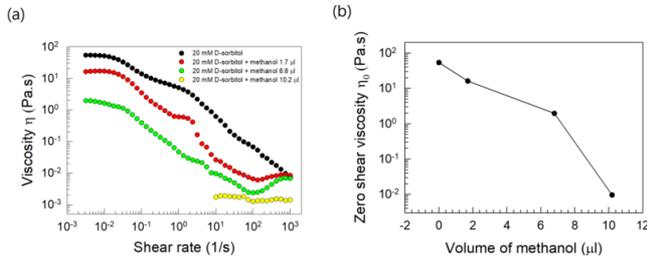


Figure 2. (a) Steady shear rheology and (b) zero-shear viscosity (η_0) measured in the lecithin/D-sorbitol mixtures in hexane containing methanol. The lecithin concentration is fixed at 30 mM.

간에서의 점도를 영전단 점도(zero-shear viscosity)로 표현할 수 있다. 10.2 μL 의 메탄올 농도에서는 높은 전단 속도 구간에서 뉴턴 유체 거동을 보이며 그 점도가 매우 낮아 전단 묽어짐 특성은 보이지 않는다. 즉, 이때의 샘플은 용매의 점도와 거의 유사함을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 메탄올의 농도에 따른 영전단 점도의 값들을 나타낸 것이다. 메탄올의 농도가 증가함에 따라서 영전단 점도의 값은 점차 감소하고 10.2 μL 의 메탄올 농도에서는 용매의 점도와 거의 같게 됨을 알 수 있다. 이는 SAXS 실험에서 확인한 바와 같이 메탄올의 농도가 증가함에 따라서 실린더형 역 마이셀의 길이가 감소, 궁극적으로 타원형의 역 마이셀이 형성되기 때문이다. 즉, 소량의 메탄올의 첨가를 통해 점성을 지닌 샘플을 쉽게 액체화시킬 수 있음을 의미한다.

Fig. 3은 dynamic rheology를 이용한 샘플의 점탄성 결과값들을 보여준다. 0, 1.7, 6.8 μL 의 메탄올 농도 구간 샘플들은 높은 진동수 구간(짧은 시간)에서는 G' (고체의 특성을 나타내는 탄성 계수, elastic modulus) 값이 G'' (액체의 특성을 나타내는 점성 계수, viscous modulus) 값보다 크지만, 낮은 진동수 구간(긴 시간)에서는 G' 값이 G'' 값보다 작

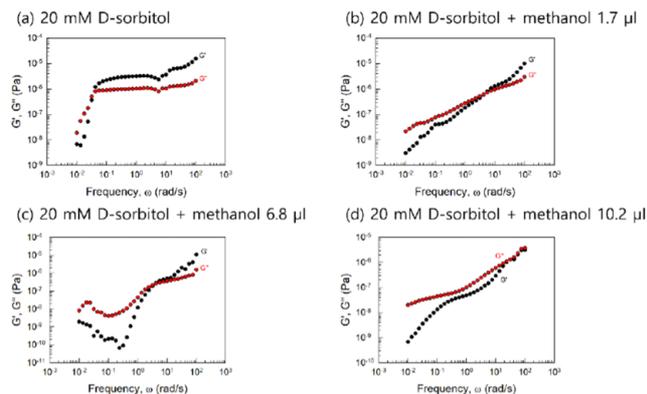


Figure 3. Dynamic rheology data (elastic modulus (G') and viscous modulus (G'')) as a function of frequency (ω) of lecithin/D-sorbitol mixtures in hexane. The lecithin concentration is fixed at 30 mM.

다. 이는 샘플들이 점탄성 유체의 특성을 지니고 있음을 보여주고 있으며, 메탄올의 농도가 증가함에 따라서 G' 값과 G'' 값이 교차하는 완화 시간(relaxation time)의 값이 점차 증가함을 알 수 있다. 이는 샘플에 메탄올 양이 많아짐에 따라서 샘플 내의 실린더형 역 마이셀의 네트워크가 약해져, 액체의 특성이 더욱 강화됨을 의미한다. 10.2 μL 의 메탄올 농도에서는 전 진동수 구간에서 G' 값이 G'' 값보다 작고, 이는 샘플이 액체화되었음을 의미한다.

4. 결론

지금까지 SAXS 및 유변학 실험을 통하여 헥세인 상에서 레시틴/D-솔비톨 혼합물에 메탄올의 영향을 알아보았다. 레시틴/D-솔비톨 혼합물은 SAXS를 통해 실린더형 역 마이셀을 형성하고 메탄올을 첨가함에 따라서 실린더형 역 마이셀의 길이가 감소하고, 궁극적으로 타원형의 역 마이셀로 변환됨을 확인하였다. 이러한 메탄올 첨가에 의해 실린더형 역 마이셀의 길이 감소는 샘플의 유변학적 특성을 변화시키는데, 점도가 감소함과 동시에 샘플의 점탄성 특성이 약화되고 액체 특성이 강화된다. 이러한 점도 및 점탄성 특성 변화는 유동계를 활용한 steady 및 dynamic rheology 기법을 통해 확인하였다.

메탄올에 의한 실린더형 역 마이셀의 길이 감소 및 타원형의 역 마이셀로의 변환에 대한 메커니즘 연구는 분자 레벨의 특성을 파악할 수 있는 장비를 활용한 더 깊은 연구가 필요한 실정이다. 다만, 현 시점에서 잠정적으로 추정할 수 있는 이유는 D-솔비톨의 메탄올 용해도에 관련이 있을 것으로 판단된다. D-솔비톨은 6개의 수산화기를 갖고 있으며 메탄올의 용해도가 매우 높다. D-솔비톨이 메탄올과의 결합력이 강하기 때문에, 레시틴/D-솔비톨 혼합물에서 레시틴과의 결합보다는 메탄올과의 결합력을 통해 용매 상으로 D-솔비톨이 빠져나올 수 있으며, 결과적으로 레시틴의 p 값이 증가된다. 따라서, 메탄올의 농도 증가는 실린더형 역 마이셀의 길이 감소 및 타원형의 역 마이셀로의 변환을 이끌게 된다.

본 연구에서 중점적으로 연구를 진행한 무극성 용매상에서의 레시틴/D-솔비톨/메탄올 시스템은 극소량의 메탄올을 활용하여 무극성 용매의 점도를 쉽게 변화시킬 수 있기 때문에, 본 연구를 통해 개발된 시스템은 그 활용 가능성이 매우 크다고 할 수 있으며, 또한 무극성 용매 상에서의 나노 구조체의 자가조립 메커니즘을 연구하는 데 있어 중요한 실마리를 제공할 것으로 기대된다.

Acknowledgments

This paper was supported by Kumoh National Institute of Technology (202103770002).

References

1. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, San Diego (1991).
2. D. F. Evans and H. Wennerstrom, *Wiley-VCH*, USA (1999).
3. C. A. Dreiss, *Soft Matter*, **3**, 956 (2007).
4. H. Y. Lee, K. K. Diehn, S. W. Ko, S. H. Tung, and S. R. Raghavan, *Langmuir*, **26**, 13831 (2010).
5. M. G. Kim, E. J. Oh, K. S. Jin, J. W. Chang, and H. Y. Lee, *J. Mol. Liq.*, **330**, 115670 (2021).
6. K. Mukherjee and S. P. Moulik, *Langmuir*, **9**, 1727 (1993).
7. D. M. Willard, R. E. Riter, and N. E. Levinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4151 (1998).
8. R. Scartazzini and P. L. Luisi, *J. Phys. Chem.*, **92**, 829 (1988).
9. P. Schurtenberger, R. Scartazzini, L. J. Magid, M. E. Leser, and P. L. Luisi, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3695 (1990).
10. S. H. Tung, Y. E. Huang, and S. R. Raghavan, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5751 (2006).
11. R. Angelico, G. Palazzo, G. Colafemmina, P. A. Cirkel, M. Giustini, and A. Ceglie, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2883 (1998).
12. F. Aliotta, M. E. Fontanella, R. E. Lechner, M. Pieruccini, B. Ruffle, and C. Vasi, *Phys. Rev. E*, **60**, 7131 (1999).
13. T. H. Ibrahim and R. D. Neuman, *Langmuir*, **20**, 3114 (2004).
14. C. R. Lee, Y. K. Lee, E. J. Oh, K. S. Jin, and H. Y. Lee, *J. Mol. Liq.*, **316**, 113790 (2020).
15. K. Hashizaki, T. Chiba, H. Taguchi, and Y. Saito, *Colloid Polymer Sci.*, **287**, 927 (2009).
16. E. A. Chu, D. G. Park, E. J. Oh, Y. S. Lim, N. H. Kim, Y. M. Lee, K. S. Jin, J. H. Choi, and H. Y. Lee, *Food Bio Sci.*, **55**, 103068 (2023).
17. P. Schurtenberger, R. Scartazzini, and P. L. Luisi, *Rheologica Acta*, **28**, 372 (1989).
18. O. A. Ogunsola, M. E. Kraeling, S. Zhong, D. J. Pochan, R. L. Bronaugh, and S. Raghavan, *Soft Matter*, **8**, 10226 (2012).
19. O. Glatter and O. Kratky, *Academic press*, London (1982).
20. J. K. Pedersen, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **70**, 171 (1997).