

Water in Oil 마이크로에멀전을 이용한 실리카 나노입자 제조

김태훈 · 김지연 · 김민정 · 박상준* · 박상권 · 임종주[†]

동국대학교 공과대학 화학공학과

100-715 서울시 중구 필동 3가 26

*경원대학교 공과대학 화학공학과

461-701 성남시 수정구 복정동 산 65

(2002년 9월 12일 접수, 2003년 1월 2일 채택)

Preparation of Silica Nanoparticles Using Water in Oil Microemulsion

Tae-Hoon Kim, Ji-Youn Kim, Min-Chung Kim, Sang-Joon Park*, Sang-Kwon Park and Jong-Choo Lim[†]

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, 26, Pildong 3(sam)-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungwon University, San 65, Bokjeong-dong, Sujeong-gu, Seongnam 461-701, Korea

(Received 12 September 2002; accepted 2 January 2003)

요 약

본 연구에서는 water-in-oil(W/O) microemulsion을 이용하여 암모니아를 촉매로 사용한 tetraethyl orthosilicate(TEOS)의 가수분해 반응에 의하여 실리카 나노입자를 제조하였다. 먼저 단일상의 W/O microemulsion이 존재하는 영역을 결정하기 위하여 오일, 계면활성제, 암모니아 수용액의 삼성분으로 이루어진 시스템에 대하여 3종류의 계면활성제와 5종류의 오일을 사용하여 상평형 실험을 수행한 결과, 해당 시스템의 상거동은 계면활성제와 오일의 종류에 따라 큰 영향을 받는 것을 확인하였으며, 일반적으로 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역은 사용된 오일의 사슬 길이가 길어질수록 넓어지는 것을 알 수 있었다. 상평형 실험 결과를 바탕으로 단일상의 마이크로에멀전 영역에서 입자 제조 실험을 수행하였으며, 입자의 평균 크기가 비교적 균일한 구형의 실리카 입자를 얻을 수 있었다. Transmission electron microscopy 측정으로부터 입자의 평균 크기, 분포 및 생성 개수는 실험에 사용한 단일상의 W/O 마이크로에멀전 조성에 영향을 받으며, 특히 마이크로에멀전 내에 분산되어 있는 암모니아 수용액의 함량에 가장 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

Abstract – Silica nanoparticles were synthesized by the ammonia-catalyzed hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS) using water-in-oil (W/O) microemulsion. Phase behavior experiments were performed to characterize single phase W/O microemulsion region in ternary systems containing ammonia solution, surfactant, and oil, where 3 different types of surfactants and 5 different kinds of oils were used during the experiments. It was found that both surfactant and oil caused a substantial change in microemulsion phase behavior and microemulsion region increased with an increase in the alkyl chain length of an oil. With the information of phase behavior experiments, silica nanoparticles prepared using single phase W/O microemulsion showed that relatively monodisperse particles of spherical shape were obtained. Photographs from transmission electron microscopy showed that average particle size, particle size distribution and number of particles formed were dependent on microemulsion composition, especially contents of ammonia solution solubilized in the microemulsion region.

Key words: Silica Nanoparticle, Water in Oil Microemulsion, Surfactant, Continuous Oil Phase

1. 서 론

최근 들어 나노입자는 반도체, 생명공학, 화장품, 촉매, 정밀유리, 페인트, 정보산업 등의 많은 산업분야에서 적용되고 있으며, 이러한 다양한 분야에서 활용되고 있는 나노입자 제품들은 전기적, 광학적, 기계적 그리고 화학적인 면에서의 많은 장점으로 인하여 응용범위가 점점 넓어

어질 것으로 예상되고 있다[1]. 일반적인 입자 제조 방법으로는 용융법을 많이 사용하였으나 높은 에너지를 필요로 하며, 불순물의 제거가 어려워 최종 제품의 물리적·기계적 강도를 감소시키는 단점들을 가지고 있다[2-4]. 이러한 단점을 보완한 방법으로서 화학적 기법을 기초로 한 제조 방법에 대한 관심이 점차 커져 왔는데 첫째로, 금속이 함유된 수용성 또는 지용성 전구체(precursor)를 분자 수준에서 혼합시키려는 시도와 둘째로, 원자화, 증발, 에멀전화 등과 같은 방법을 이용하여 작은 액적(droplet)으로부터 분말을 형성시켜으로써 입자의 크기와 화학적 균일성을 제어하려는 시도로 구분할 수 있다. 그 중 마이크로에멀전

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jongchoo@dongguk.edu

(microemulsion)을 이용한 입자 제조방법은 분자 단위의 혼합을 이용하므로 균일도가 매우 높으며, 안정성이 뛰어나고 저렴한 비용 등의 많은 장점을 가진 방법으로서 특히 나노입자 제조에 적합한 방법으로 알려져 있다[5, 6].

마이크로에멀전은 일반적인 에멀전(emulsion 혹은 macroemulsion)과 달리 열역학적으로 안정하고 광학적으로 등방성(isotropic) 분산 시스템으로 정의되며, 대표적인 것으로는 연속상(continuous phase)의 수용액 속에 오일이 분산되어 있는 oil-in-water(O/W) 마이크로에멀전과 반대로 연속상의 오일 속에 물이 분산되어 있는 water-in-oil(W/O) 혹은 reverse 마이크로에멀전 그리고 오일과 물이 동시에 연속상으로 존재하는 bicontinuous middle-phase 마이크로에멀전이 있다. 마이크로에멀전을 이용한 나노소재 합성법은 분자 수준에서의 조작이 가능하기 때문에 원하는 특성을 가지는 초미립자를 제조할 수 있는 장점을 갖고 있다. 예를 들면 유기용매 상에 존재하는 3-30 nm 크기의 계면활성제 집합체인 역마이셀(reverse micelle)은 집합체 내부에 물을 분산시킬 수 있기 때문에 친수성 물질을 가용화(solubilization)시킬 수 있을 뿐 아니라 이러한 친수성 물질이 W/O 마이크로에멀전 사이 또는 W/O 마이크로에멀전과 외부 수용액 사이에서 이동될 수 있기 때문에 이러한 성질을 이용하면 역마이셀을 이용한 화학반응이 가능해진다. 또한 역마이셀 내에 분산되는 물웅덩이(water pool)는 주어진 조건 하에서 일정한 크기를 갖고 있기 때문에 입자의 핵성장(nucleation) 및 성장 속도(particle growth)를 쉽게 조절할 수 있으며, 열역학적인 안정성으로 인하여 일반적인 미세 입자 제조에서 일어나는 입자의 응집을 효과적으로 방지할 수 있다. 즉, 역마이셀은 분자 수준의 미세반응기(microreactor)로 작용함으로써 반응물이 개별적인 마이크로에멀전 개개의 미세반응기 내에 분산되어 반응하기 때문에 핵의 형성과 성장을 효과적으로 제어할 수 있는 독특한 능력을 갖고 있다[2-6].

W/O 마이크로에멀전을 이용한 실리카(silica) 나노입자 합성은 일반적으로 암모니아 촉매 하에서 이루어지며, 입자 생성은 매우 복잡한 과정을 거쳐 형성되나 입자핵 형성과 입자 성장 과정으로 크게 나눌 수 있고 최종적으로 생성되는 실리카 입자의 평균 입자 크기 및 개수에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[5-14]. 입자핵 생성 과정은 W/O 마이크로에멀전 상에 가용화된 암모니아 수용액의 물과 전구체 물질 사이의 가수분해 반응에 의해 일어나며, 마이크로에멀전 액적(droplet) 내에서 일어나는 intramolecular nucleation과 마이크로에멀전 사이의 충돌 및 합체에 의한 물질 교환 과정에 의하여 일어나는 intermolecular nucleation 과정으로 구별할 수 있다. 입자핵 생성 과정은 특히 입자 합성에 사용하는 물/계면활성제의 mole 비율인 R값에 의하여 크게 영향을 받으며, R값이 큰 경우에는 주로 intramolecular nucleation에 의하여 입자핵이 형성되고 반면에 intermolecular nucleation은 R값이 작은 경우에 일어나는 것으로 알려져 있다[5-16]. 한편 생성된 입자핵은 Brownian motion에 의한 전구체 물질의 첨가 반응을 통하여 마이크로에멀전 내에서 입자로 성장하는 과정과 마이크로에멀전 사이의 충돌 및 합체 과정에서 계면활성제 필름이 파괴되면서 형성된 마이크로에멀전 사이의 터널을 통한 물질 교환에 의하여 중합반응이 계속 진행되면서 입자가 성장하는 두 과정에 의하여 일어난다[17-21].

입자핵 생성 과정은 오일 상에 존재하는 계면활성제 집합체인 역마이

셀의 수와 역마이셀 내로 가용화되는 물과 전구체의 양에 의하여 주로 결정되며, 이는 계면활성제 알킬기의 길이, 관능기의 종류 및 위치, HLB (hydrophilic lipophilic balance) 등의 계면활성제의 화학적 구조와 농도, 전구체(precursor)의 종류, 구조 및 농도, 온도, pH, 첨가물 및 counter ion의 존재유무, 마이셀의 packing density 등에 의하여 좌우된다. 한편 입자성장 과정에서 마이크로에멀전 시스템에서의 반응물의 교환 속도 (intermicellar exchange rate)는 마이크로에멀전의 계면 강도(interfacial rigidity)에 의하여 크게 좌우되며, 계면 강도는 첨가물이나 보조계면활성제(cosurfactant)에 의하여 조절이 가능하다[22-26].

마이크로에멀전을 이용한 실리카 나노입자 제조에 관하여 현재까지 진행되어 온 대부분의 연구들은 주로 계면활성제 및 전구체의 종류와 물/계면활성제 비율 및 전구체의 양 변화에 따른 입자의 크기 비교와 시간에 따른 입자의 성장 속도에 관해서만 수행되었으며[5, 6, 17-21], 나노소재의 제조에 있어서 균일하고 미세한 입자를 얻는데 중요한 역할을 하는 단일상(single phase)의 마이크로에멀전의 형성 영역에 관해서는 체계적인 연구가 수행되지 않았다. 마이크로에멀전이 형성되는 영역의 위치와 범위는 계면활성제 및 오일의 종류와 농도, 첨가되는 전구체 종류, 물 혹은 오일과 전구체의 비율, 온도, pH 등의 여러 가지 변수들에 의하여 결정된다. 따라서 본 연구에서는 실리카 나노입자 제조를 위하여 계면활성제, 오일, 암모니아 수용액의 삼성분으로 이루어진 시스템에 대하여 상평형(phase equilibrium) 실험을 수행하여 나노입자 제조에 적합한 단일상의 W/O 마이크로에멀전이 형성되는 영역과 범위를 결정하였으며, 이 결과를 바탕으로 하여 각 시스템에서 선택된 조성에서 나노입자를 제조하였다. 특히 연속상의 오일 종류가 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 영향과 각 오일 시스템에서의 암모니아 수용액 함량, 계면활성제의 종류 및 농도가 실리카 나노입자 크기 및 분포에 미치는 영향에 관하여 중점적으로 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 실험재료

W/O 마이크로에멀전 제조를 위하여 본 실험에서 사용한 계면활성제의 화학식을 Table 1에 나타내었다. 비이온 계면활성제 NP 4는 일질화학에서 구입하였으며, 비이온 계면활성제 Brj 30과 음이온 계면활성제 AOT는 Aldrich에서 구입하여 별다른 정제 과정을 거치지 않고 실험에 사용하였다. AOT는 sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate의 음이온 계면활성제로 상온에서 비교적 넓은 W/O 마이크로에멀전 영역을 형성할 수 있어서 마이크로에멀전을 이용한 나노입자 제조에 널리 사용되고 있다. 한편 마이크로에멀전의 연속상 오일로는 순도 98%의 n-heptane, n-decane, iso-octane, cyclohexane, toluene을 Fluka에서 구입하여 각각 사용하였으며, 실리카 나노입자 제조를 위한 전구체로는 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 Sigma에서 구입하여 사용하였다. 또한 촉매와 전구체 물질의 가수반응 용도로는 28 wt%의 암모니아 수용액을 사용하였다.

2-2. 상평형 실험

균일하고 미세한 나노크기의 입자를 제조하기 위하여 단일상의 W/O 마이크로에멀전 생성 영역을 규명하기 위한 상평형 실험을 수행하였다.

Table 1. Type of surfactants used during this study

Type	Name	Chemical formula
Anionic	Aerosol OT(AOT)	$\begin{array}{c} \text{ROOC-CH}_2 \\ \\ \text{ROOC-CHSO}_3\text{-Na}^+ \end{array}$
Nonionic	Polyoxyethylene(4) lauryl ether(Brj 30)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-(OCH}_2\text{-CH}_2)_4\text{OH}$
	Polyethylene(4) nonylphenyl ether(NP 4)	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{-CH}_2)_4\text{OH}$

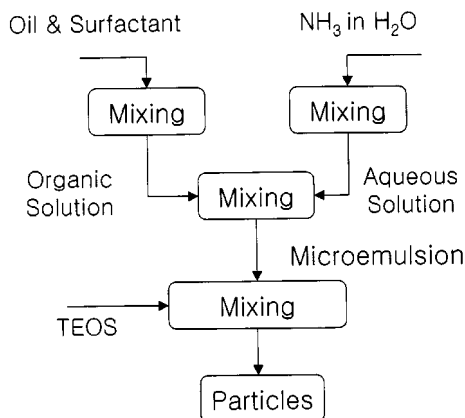


Fig. 1. Experimental procedure for silica nanoparticle preparation.

이를 위하여 내경 13 mm flat-bottomed 시험관에 계면활성제, 오일 그리고 암모니아 수용액의 조성을 변화시키면서 전체 질량이 5 g 되게 시료를 제조하였으며, 제조된 시료는 와류믹서(vortex mixer)에서 약 20초간 교반한 후 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 온도조절이 가능한 항온조에 넣고 25°C 에서 두 용액이 완전히 평형에 도달했을 때의 상의 종류와 수를 관찰하였다. 마이크로에멀전 형성 영역은 해당되는 시료가 두상으로 분리되거나 lamellar liquid crystalline phase(L_o)로 전이되는 경계점을 기준으로 하여 결정하였다.

2.3. 입자제조 실험 및 분석

본 실험에서 사용한 실리카 입자 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다. 나노입자의 제조는 위의 상평형 실험에 의하여 결정된 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 내에서 실험을 수행하였으며, 실험에 사용된 마이크로에멀전 조성을 기준으로 하여 전구체 TEOS를 mole비 기준으로 암모니아 수용액/TEOS의 비율이 6되게 첨가한 후 magnetic stirrer를 사용하여 700 rpm 조건에서 72시간 동안 충분히 교반하면서 입자를 제조하였다. 제조된 나노입자의 크기와 분포도, morphology에 대한 정보는 75 kV까지 작동이 가능한 transmission electron microscopy(TEM, JEOL JEM-1200X) 사진 촬영을 통하여 얻었다. TEM 사진 촬영을 위하여 시료를 carbon이 코팅된 200 mesh 크기의 copper grid 위에 분산시킨 다음 연속상의 오일을 제거하기 위하여 하루 정도 건조시킨 후 측정하였으며, 입자의 평균 크기와 분포도는 image analyzer를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 상평형

마이크로에멀전을 이용한 실리카 나노입자 제조를 위하여 계면활성제, 오일, 암모니아 수용액의 삼성분 시스템에 대한 상평형 실험을 수행하였다. 계면활성제로는 음이온 계면활성제 AOT와 비이온 계면활성제 Brj 30과 NP 4를 사용하였고 연속상의 오일로는 n-heptane, n-decane, iso-octane, cyclohexane, toluene을 사용하여 각각의 계면활성제 시스템에서 오일의 종류가 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다.

Fig. 2는 AOT 계면활성제 시스템에서 연속상으로 사용한 오일이 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 영향에 관한 실험 결과로서, 상평형도(phase diagram)에 나타난 경계선은 각각의 시스템에서 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역을 결정하는 최대 암모니아 수용액 조성을 나타낸 것이다. 즉, 경계선 아래에 해당하는 지역은 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀전을 나타내며, 경계선 위에 해당하는 지

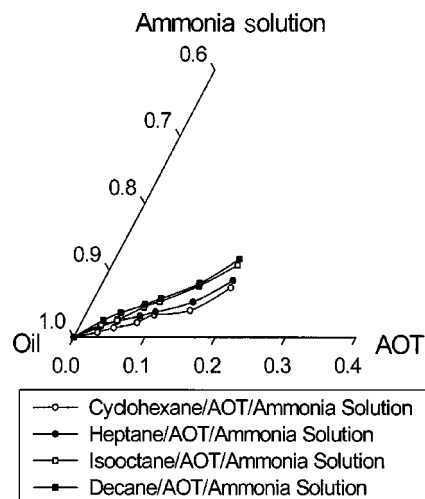


Fig. 2. Effect of oil on water in oil microemulsion region in AOT surfactant system at 25°C .

역은 과잉의 수용액이 첨가됨에 따라 W/O 마이크로에멀전과 excess water phase가 평형을 이루는 두 상으로 존재하는 영역을 나타낸 것이다[18].

연속상 오일의 종류에 따른 Fig. 2의 결과를 비교해 보면, 계면활성제 농도가 증가할수록 단일상의 W/O 마이크로에멀전이 존재하는 영역은 증가하며, 또한 단일상의 영역은 사용한 오일의 극성 및 사슬 길이에 따라 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 연속상의 오일로 n-decane을 사용한 경우에 있어 가장 큰 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역이 존재하였으며, 그 다음으로 iso-octane, n-heptane, cyclohexane의 순서로 감소하였다. 본 실험에서 사용한 오일 중에서 사슬의 길이가 가장 긴 n-decane의 경우에는 18%의 계면활성제 농도 조건에서 암모니아 수용액의 경우 12% 정도까지 단일상의 마이크로에멀전 내에 가용화되었다. 한편 iso-octane을 연속상으로 사용한 경우에는 n-decane의 경우보다는 작지만 n-heptane과 cyclohexane의 경우와 비교하여 더 큰 영역에서 마이크로에멀전을 형성하였으며, 계면활성제 농도를 18%까지 증가시킨 경우에는 11% 정도의 물이 분산상의 형태로 존재하는 단일상의 마이크로에멀전 영역이 존재함을 확인할 수 있었다. 반면에 본 실험에서 사용한 오일 중에서 사슬 길이가 가장 짧은 cyclohexane의 경우에 있어서는 소수성의 계면활성제 꼬리 부분과 오일 사슬 사이의 상호작용이 매우 크므로 계면활성제 꼬리 부분으로의 cyclohexane 침투가 용이하고 상대적으로 역마이크로에멀전 속으로 침투해 들어가는 물의 양이 실험에서 사용한 다른 오일과 비교하여 매우 작으므로 마이크로에멀전이 매우 좁은 영역에서 형성되며, 계면활성제의 농도를 18%까지 증가시켰을 때에도 마이크로에멀전 내에 분산상의 형태로 존재하는 물의 함량은 7% 정도로 가장 작았다.

Fig. 3과 4는 Brj 30과 NP 4의 비이온 계면활성제 시스템에서 연속상으로 사용한 오일이 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 영향에 관한 실험결과를 각각 나타낸 것으로 계면활성제 농도가 매우 낮은 조건을 제외하고는 Fig. 2에 나타난 AOT 계면활성제 시스템의 결과와 동일한 경향을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 즉, Brj 30 계면활성제의 경우 계면활성제 농도가 증가할수록 단일상의 W/O 마이크로에멀전이 존재하는 영역은 증가하며, 단일상의 영역은 사용한 오일의 극성과 사슬 길이에 영향을 받지만 AOT와 NP 4 시스템에 비해서는 상대적으로 연속상 오일의 영향이 작은 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 4에 나타난 NP 4 시스템의 경우에도 계면활성제 농도가 증가할수록 단일상의 W/O 마이크로에멀전이 존재하는 영역은 증가하며, 또한 W/O 마이크로에멀전 영역은 앞의 경우와 동일하게 n-decane > iso-octane > n-

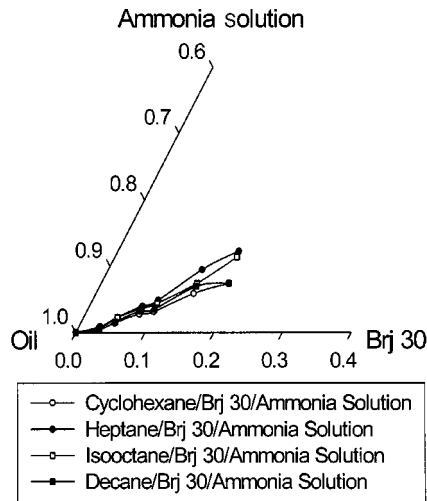


Fig. 3. Effect of oil on water in oil microemulsion region in Brj 30 surfactant system at 25 °C.

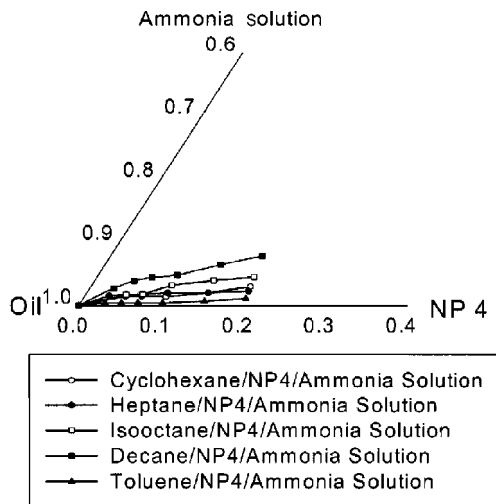


Fig. 4. Effect of oil on water in oil microemulsion region in NP 4 surfactant system at 25 °C.

heptane > cyclohexane > toluene의 순서로 나타났다.

평형 상태에서 W/O 마이크로에멀전에 의한 물의 가용화는 계면의 curvature와 마이크로에멀전 액적 사이의 상호작용에 의하여 영향을 받으며, 이는 interfacial layer의 구조와 연속상 오일의 종류에 의하여 주로 결정되는 것으로 알려져 있다[22-26]. 예를 들면, 연속상 오일의 사슬 길이가 증가할수록 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature는 증가하게 되어 가용화는 증가하게 되나, 반면에 마이크로에멀전 액적 사이의 상호인력에 영향을 주는 계면 층의 침투 길이(penetration length of interfacial layer during interpenetration of droplets)는 증가하게 됨에 따라 상호인력은 증가하여 가용화는 감소하게 된다. 따라서 연속상 오일의 변화가 마이크로에멀전의 가용화에 미치는 영향은 두 영향 인자의 상대적인 크기에 의하여 결정된다. Fig. 2-4에 나타난 AOT, Brj 30, NP 4의 각각의 계면활성제 시스템에서 오일 사슬 길이 증가가 단일상의 마이크로에멀전 영역에 미치는 영향에 관한 실험결과에 의하면, 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature 증가 영향이 마이크로에멀전 액적 사이의 상호인력 증가 영향에 비하여 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 따라서 오일 사슬 길이가 증가할수록 단일상으로 존재하는 마이크로에멀전 영역은 보다 넓어지게 된다. 그러나 오일 사슬 길이 증

가에 따라 계면활성제 회합체(aggregate)인 역마이셀의 curvature와 rigidity는 상대적으로 감소하게 되며, 이러한 결과는 실리카 입자 제조에 있어서 연속상으로 사용하는 오일의 종류와 사슬 길이에 따라 마이크로에멀전 사이의 반응 속도, 즉 intermicellar exchange rate에 영향을 미치며, 따라서 생성되는 실리카 입자의 크기와 분포도에 중요한 영향을 미칠 수 있다.

3-2. 입자 제조

계면활성제, 오일, 암모니아 수용액의 삼성분으로 이루어진 시스템에 대하여 계면활성제와 오일의 종류를 변화시키면서 단일상의 W/O 마이크로에멀전이 형성되는 영역과 범위를 결정 한 상평형 실험 결과를 바탕으로 하여 각 시스템에서 선택된 조성에서 나노입자를 제조하여 상평형 실험 결과와의 상관 관계를 살펴보고자 하였다. 특히 나노입자 제조 실험에서는 암모니아 수용액 함량, 계면활성제의 종류 및 농도 그리고 오일의 종류와 사슬 길이 변화가 생성된 실리카 입자의 특성에 미치는 영향에 관하여 중점적으로 살펴보았다.

3-2-1. 연속상 오일 영향

상평형 실험에 의하여 결정된 마이크로에멀전 영역에서의 나노입자 제조 실험에 앞서 단일상의 마이크로에멀전 영역 경계선 밖의 W/O 마이크로에멀전과 excess water phase의 두 상으로 존재하는 영역에서 연속상의 오일로 n-decane과 toluene을 각각 사용하여 실리카 입자 제조 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 5의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. Fig. 5는 질량 기준으로 8% Brj 30 계면활성제, 87% 오일 그리고 5%의 암모니아 수용액에 해당하는 조성 조건에서 실험을 수행한 결과로서, 이 조성 조건은 Fig. 3에 나타난 Brj 30 계면활성제 시스템의 상평형 실험 결과에서 볼 수 있듯이 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 밖에 해당하는 것을 알 수 있다. Fig 5의 (a)와 (b)의 결과에서 볼 수 있듯이 W/O 마이크로에멀전과 excess water phase의 두 상으로 존재하는 영역에서 입자 제조 실험을 수행한 경우에는 조밀한 입자 분포의 monodisperse한 입자가 생성되는 것이 아니라 생성된 입자가 두 종류의 분포를 갖는 것을 알 수 있다. 예를 들면, n-decane을 연속상의 오일로 사용한 경우에는 평균 입자 크기가 약 30 nm인 작은 입자와 약 110 nm인 큰 입자가 동시에 생성되었으며, toluene을 사용한 경우에는 평균 입자 크기가 각각 약 40 nm인 작은 입자와 약 280 nm인 큰 입자가 동시에 생성되었다. 이와 같이 W/O 마이크로에멀전과 excess water phase의 두 상 영역에 해당하는 조건에서 입자 제조 실험을 수행한 경우에서 생성된 입자의 크기가 비교적 크고 두 종류의 입자 분포를 갖는 것은 입자 합성 반응이 마이크로에멀전 액적 내에서만 일어나는 것이 아니라 bulk 수용액과 마이크로에멀전 상에서 동시에 일어난 것을 나타내는 것이다. NP 4와 AOT 계면활성제 시스템에서 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 밖의 조건에서 각각 입자 제조 실험을 수행한 경우에도 동일한 경향을 나타내었으며, 따라서 마이크로에멀전을 이용하여 균일한 나노입자를 제조하기 위해서는 해당 시스템에 대한 상평형 실험을 통한 단일상의 마이크로에멀전 영역 결정이 우선되어야 함을 알 수 있다.

한편 Brj 30의 동일한 계면활성제 시스템에 대하여 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 내의 동일한 조성을 갖는 조건(질량 기준으로 Brj 계면활성제 15%, 수용액 3%, 오일 82%)에서 연속상의 오일로서 cyclohexane n-heptane, iso-octane, n-heptane을 각각 사용하여 실리카 입자를 제조한 실험 결과를 Fig. 6의 (a)-(d)에 각각 나타내었다. 그림의 결과들에서 살펴볼 수 있듯이 연속상으로 사용한 오일의 종류에 관계없이 생성된 실리카 입자의 분포가 매우 작고 입자 평균 크기가 32 nm에서 51 nm까지의 구형 입자를 제조할 수 있었다. 이는 Fig. 5의 (a)와 (b)에 나타난 결과와 비교하여 볼 때 단일상의 마이크로에멀전이 균일한 미세 나노입자를 제조할 수 있는 매우 훌륭한 나노반응기의 역할을 하는 것을 알

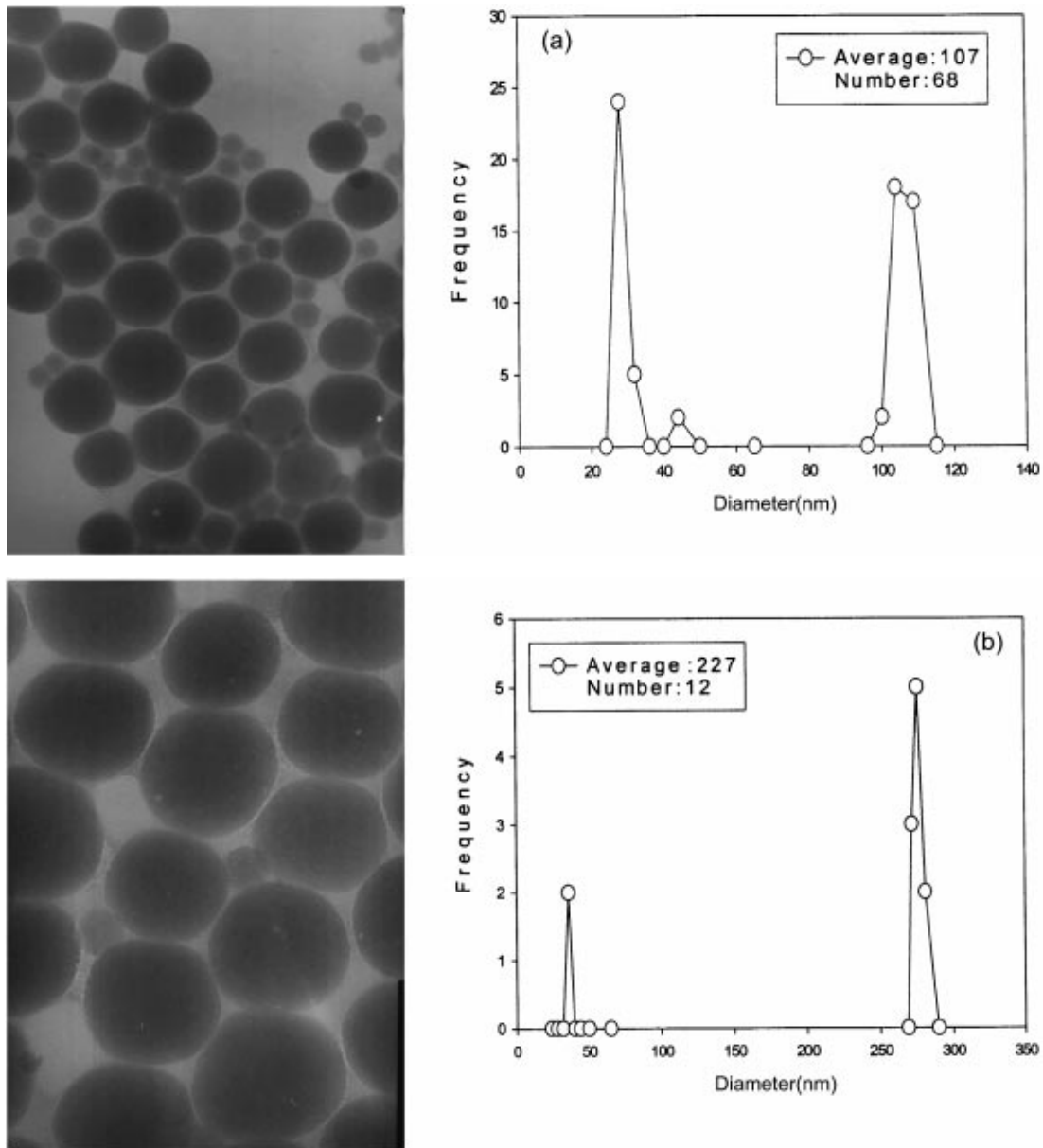


Fig. 5. TEM image and particle size distribution of silica nanoparticles prepared by using 8% Brj 30, 87% oil and 5% aqueous solution on a weight basis at 25 °C($\times 100,000$). The initial composition corresponds to the region above one phase water in oil microemulsion in all cases; (a) with n-decane, (b) with toluene.

수 있다.

Brj 30 계면활성제 시스템에서 오일 사슬 길이 변화가 단일상의 마이크로에멀전 영역에 미치는 영향에 관한 실험결과를 나타낸 Fig. 3에 의하면 단일상의 영역은 cyclohexane < n-heptane < iso-octane < n-decane의 순으로 나타났다. Fig. 6에 나타난 실험결과와 비교하면 넓은 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역을 갖는 연속상의 오일일수록 생성되는 실리카 입자의 평균 크기는 증가하는 것을 알 수 있다. NP 4와 AOT 계면활성제 시스템에서 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 내의 동일한 조성을 갖는 조건에서 연속상의 오일로서 cyclohexane n-heptane, iso-octane, n-heptane을 각각 사용하여 실리카 입자를 제조한 실험에서도 Brj 30 시스템과 동일한 경향을 나타내었다. NP 4 계면활성제 15%, 암모니아 수용액 1% 그리고 오일 84%의 조성을 갖는 조건에서 연속상의 오일로 cyclohexane n-heptane, iso-octane을 각각 사용하여 입자제조 실험을 수행한 결과, 생성된 실리카 입자의 평균크기는 각각 30.64 nm, 42.2 nm, 48.74 nm로서 단일상의 마이크로에멀전의 영역이 증가하는 오일일수록 평균 입자크기가 증가하였다. 또한 AOT 계면활성제 13%, 암모니아 수용액 4% 그리고 오일 83%의 조성을 갖는 조건에서 연속상의 오일로 cyclohexane n-heptane, iso-octane을 각각 사용하여 입자제조 실험을 수행한 결과에서도 생성된 실리카 입자의 평균크기는 각각 11.66 nm, 12.33 nm, 17.23 nm로서 단일상의 마이크로에멀전의 영역이 증가하는 연속상 오일일수록 평균 입자크기가 증가하였다.

연속상 오일의 종류 및 사슬 길이 변화가 단일상의 마이크로에멀전 영역에 미치는 영향에서 언급한 바와 같이 연속상 오일의 종류 및 사슬 길이 변화는 W/O 마이크로에멀전 집합체의 rigidity와 curvature를 감소시키며, 따라서 연속상 오일의 변화가 생성된 입자 특성에 미치는 영향은 두 영향 인자의 상대적인 크기에 의하여 결정된다. 연속상 오일의 사

슬 길이가 증가하게 되면 오일의 계면활성제 소수성 꼬리 부분으로의 침투가 어려워지게 되며 따라서 오일과 계면활성제 꼬리 부분과의 상호작용은 감소하게 되는 반면에 마이크로에멀전 액적 사이의 상호작용은 증가하게 된다. 따라서 마이크로에멀전의 rigidity 감소에 따라 두 개의 마이크로에멀전이 충돌하여 깨어져 반응물이 이동하는 intermicellar exchange rate는 증가하게 된다. Intermicellar exchange rate의 변화는 입자핵의 생성 속도와 입자 성장 속도에 영향을 미치며, 따라서 최종적으로 생성되는 입자의 개수와 크기에 영향을 미치게 된다. 예를 들어, 입자핵 생성 및 입자 성장이 intermicellar 과정에 의하여 일어나는 경우에 있어서의 intermicellar exchange rate 증가는 두 개의 마이크로에멀전이 충돌하여 깨어져 반응물이 이동함에 따라 입자핵을 생성하는 속도를 증가시키거나 상대적으로 입자의 성장 속도는 감소시키므로 생성되는 입자의 크기는 작아지고 개수는 늘어나게 된다. 이와 같이 마이크로에멀전 시스템에서의 반응물의 교환 속도는 마이크로에멀전의 계면 강도에 의하여 크게 좌우되며, 계면 강도는 보조계면활성제와 같은 첨가제에 의해 조절이 가능하다[22-26]. 따라서 연속상 오일 사슬 길이의 증가에 따른

마이크로에멀전의 rigidity 감소 효과만을 고려할 경우에는 intermicellar exchange rate가 빨라지게 되어 생성되는 입자의 크기는 작아지고 개수는 늘어나게 된다. 이러한 경향은 AOT 계면활성제의 마이크로에멀전을 이용하여 AgCl 입자 제조에서 연속상의 오일 사슬 길이가 증가할수록, 즉 넓은 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역을 갖는 연속상 오일일수록 생성된 AgCl 평균 입자의 크기가 작아지는 실험결과에서 살펴볼 수 있다[27].

반면에 매우 rigid한 계면을 갖는 마이크로에멀전 시스템의 경우에 있어서 연속상 오일 사슬 길이 변화에 따른 intermicellar exchange rate 변화는 거의 무시할 수 있는 반면에 마이크로에멀전 집합체의 curvature에 커다란 영향을 준다. 즉, 연속상 오일 사슬 길이가 증가할수록 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature는 증가하게 된다. 따라서 매우 rigid한 계면을 갖는 마이크로에멀전 시스템의 경우와 같이 intermicellar exchange rate가 느린 경우에는 입자핵 생성 및 입자 성장은 주로 intramicellar 과정에 의하여 일어나게 되며, 입자핵의 생성 속도는 매우 느리나 입자의 생성 속도는 비교적 빠르게 진행된다. 따라서 연속상 오일 사슬 길이 증가에 따라 마이크로에멀전의 radius of spontaneous

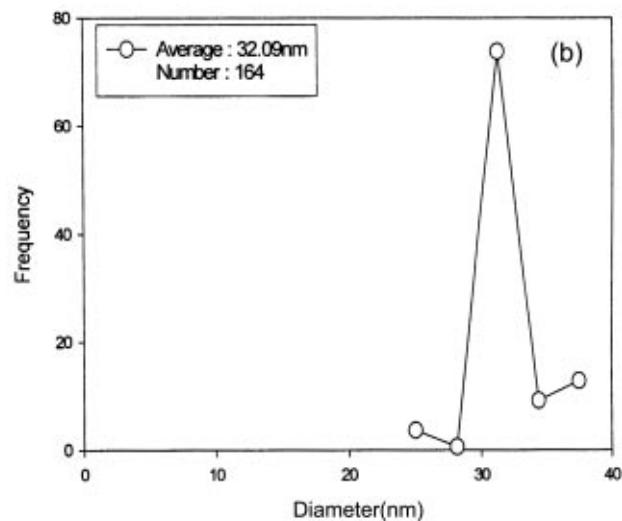
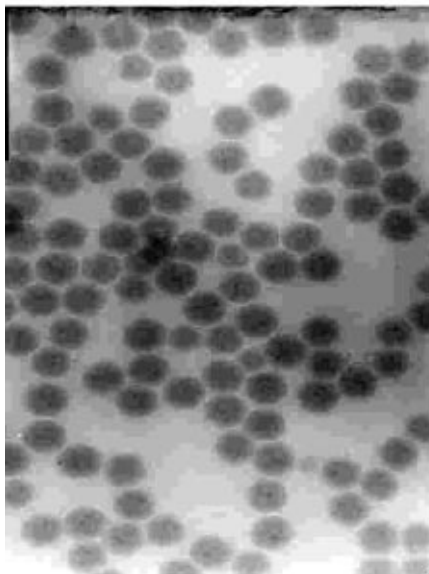
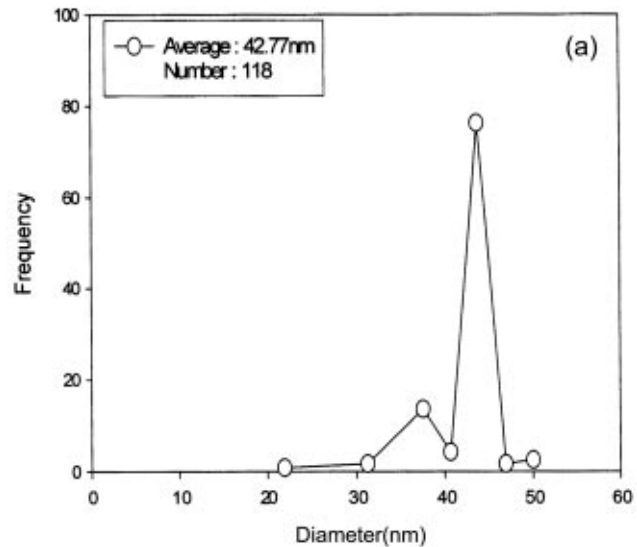
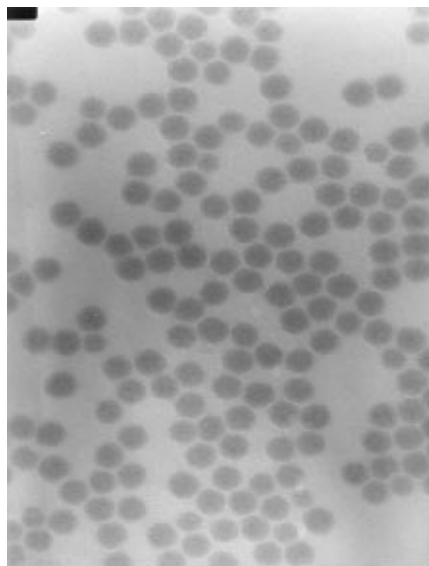


Fig. 6. Effect of oil on silica nanoparticles prepared in systems containing 15% Brj 30 and 3% aqueous solution at 25 °C($\times 100,000$); (a) cyclohexane, (b) n-heptane, (c) iso-octane, (d) n-decane.

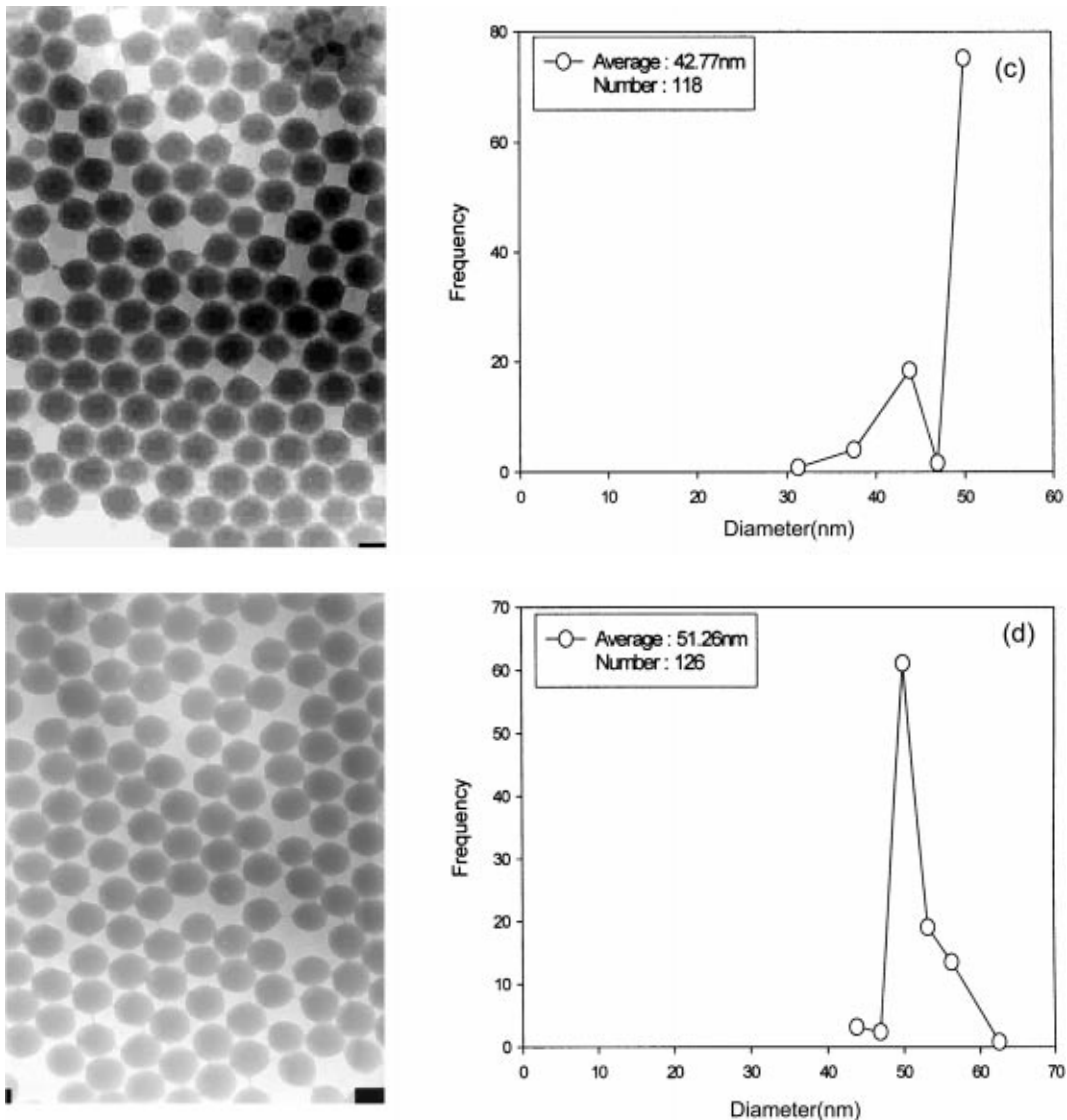


Fig. 6. Continued.

curvature는 증가하게 되므로 최종적으로 생성되는 입자의 크기는 증가하게 된다. 이러한 경향은 Fig. 2-4에 나타낸 AOT, Brj 30, NP 4의 각각의 계면활성제 시스템에서 오일 사슬길이 증가가 단일상의 마이크로에멀전 영역에 미치는 영향에 관한 실험결과에서 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature 증가 영향이 마이크로에멀전 액적 사이의 상호인력 증가 영향에 비하여 상대적으로 큰 것과는 부합하는 것을 알 수 있다.

3-2-2. 계면활성제 농도 영향

단일상의 W/O 마이크로에멀전을 이용하여 제조한 콜로이드 입자의 크기는 크게 두 요인에 의하여 결정된다[17-21]. 첫째는 반응물을 포함하고 있는 마이크로에멀전 액적 개수로서 일반적으로 마이크로에멀전 액적의 개수가 많을수록 보다 많은 입자핵을 형성하게 된다. 또 하나는 마이크로에멀전 액적 사이의 반응물의 교환 속도(interdroplet dynamic exchange rate)를 결정하는 계면활성제 필름의 steric hindrance 효과로서 마이크로에멀전 액적 표면에 흡착되어 있는 계면활성제 필름의 rigidity가 클수록 또는 액적에 대한 흡착이 강할수록 마이크로에멀전 액적 사이의 안정성을 증가시키는 계면활성제 필름의 barrier 역할은 증가하게 된다. 동일 계통의 계면활성제 시스템의 경우, 계면활성제 필름의

rigidity는 소수성 사슬길이 증가할수록 증가하는 것에 반하여 액적에 대한 흡착은 친수성 부분이 증가할수록 증가하게 된다. 따라서 마이크로에멀전 액적 사이의 반응물 교환은 거의 일어나지 않게 되므로 입자핵 생성은 주로 intracellular nucleation에 의하여 일어나며, 생성된 입자의 크기는 감소하고 반면에 개수는 증가하게 된다. 본 실험에서는 콜로이드 입자 크기에 영향을 미치는 두 요인에 영향을 줄 수 있는 실험 변수로서 계면활성제 농도를 선택하여 계면활성제 농도 변화가 생성된 실리카 입자의 크기와 분포에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다.

계면활성제 농도가 낮은 조건에서는 계면활성제 집합체를 이루고 있는 계면활성제 단량체의 개수인 aggregation number와 계면활성제 집합체의 크기는 큰 반면에 생성된 집합체의 개수는 적다. 즉, 각각의 계면활성제 집합체인 역마이셀 내에 존재하는 물은 우선 계면활성제 친수성 부분과 결합하며(bound water), 나머지 물은 계면활성제 친수성 부분과 결합하지 않은 상태의 물(free water)로 존재하게 된다. 따라서 각각의 계면활성제 집합체 내에 존재하는 TEOS 전구체 분자 개수도 증가하여 마이크로에멀전 내에서의 전구체의 수화반응(hydrolysis) 속도는 증가하게 되며, 따라서 생성된 입자의 평균 크기는 작고 반면에 입자의 개수는 많아지게 된다. 반면에 계면활성제 농도가 높은 조건에서는 계

면활성제 집합체의 크기는 작고 aggregation number는 적은 반면에 생성된 역마이셀 집합체의 개수는 많다. 따라서 각각의 역마이셀 내에 존재하는 대부분의 물은 계면활성제 친수성 부분과 결합한 상태로 존재하게 되어서 TEOS 분자와 수화반응을 진행할 수 있는 free water의 양이 작으므로 마이크로에멀전 내에서의 전구체의 수화반응 속도는 감소하게 된다[17-21]. 따라서 계면활성제의 농도 증가에 따라 계면활성제 집합체인 역마이셀의 크기는 감소하고 생성된 역마이셀 집합체의 개수는 증가하므로 생성된 실리카 입자의 크기는 감소하며, 반면에 개수는 증가하게 된다.

앞서 Fig. 4에 나타낸 NP 4 시스템의 상평형 실험결과에서 볼 수 있듯이 단일상의 W/O 마이크로에멀전은 AOT와 Brj 30 시스템에 비하여 매우 좁은 영역에서 형성되므로 NP 4 시스템을 제외한 AOT와 Brj 30 각각의 계면활성제 시스템에 대하여 암모니아 수용액의 조성을 질량 기준으로 3%로 고정시킨 상태에서 계면활성제의 함량을 8%에서 15%가

지 증가시키면서 실험을 수행하였다. 연속상의 오일로 n-heptane을 사용한 AOT와 Brj 30 계면활성제 시스템의 결과(Fig. 7, 8)에서 보는 바와 같이 계면활성제의 농도를 8%에서 15%로 증가시키에 따라 생성된 실리카 입자의 크기는 감소하는 반면에 개수는 증가하는 것을 알 수 있다. 예를 들어 AOT 계면활성제 시스템의 경우 계면활성제 농도를 8%에서 15%로 증가시키에 따라 평균 크기는 55 nm에서 21 nm로 감소하였으며, 반면에 개수는 78개에서 470개로 증가하였다. 또한 Brj 30 계면활성제 시스템의 경우에도 평균 크기는 59 nm에서 46 nm로 감소하고 반면에 개수는 107개에서 150개로 증가하나 AOT 계면활성제 시스템과 비교하여 계면활성제의 농도에 대한 영향이 비교적 작은 것을 알 수 있다.

한편 Fig. 7과 8에 나타낸 결과에 의하면 계면활성제 농도가 증가함에 따라 생성된 입자의 크기는 감소하고 개수가 증가할 뿐 아니라 입자 분포가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 계면

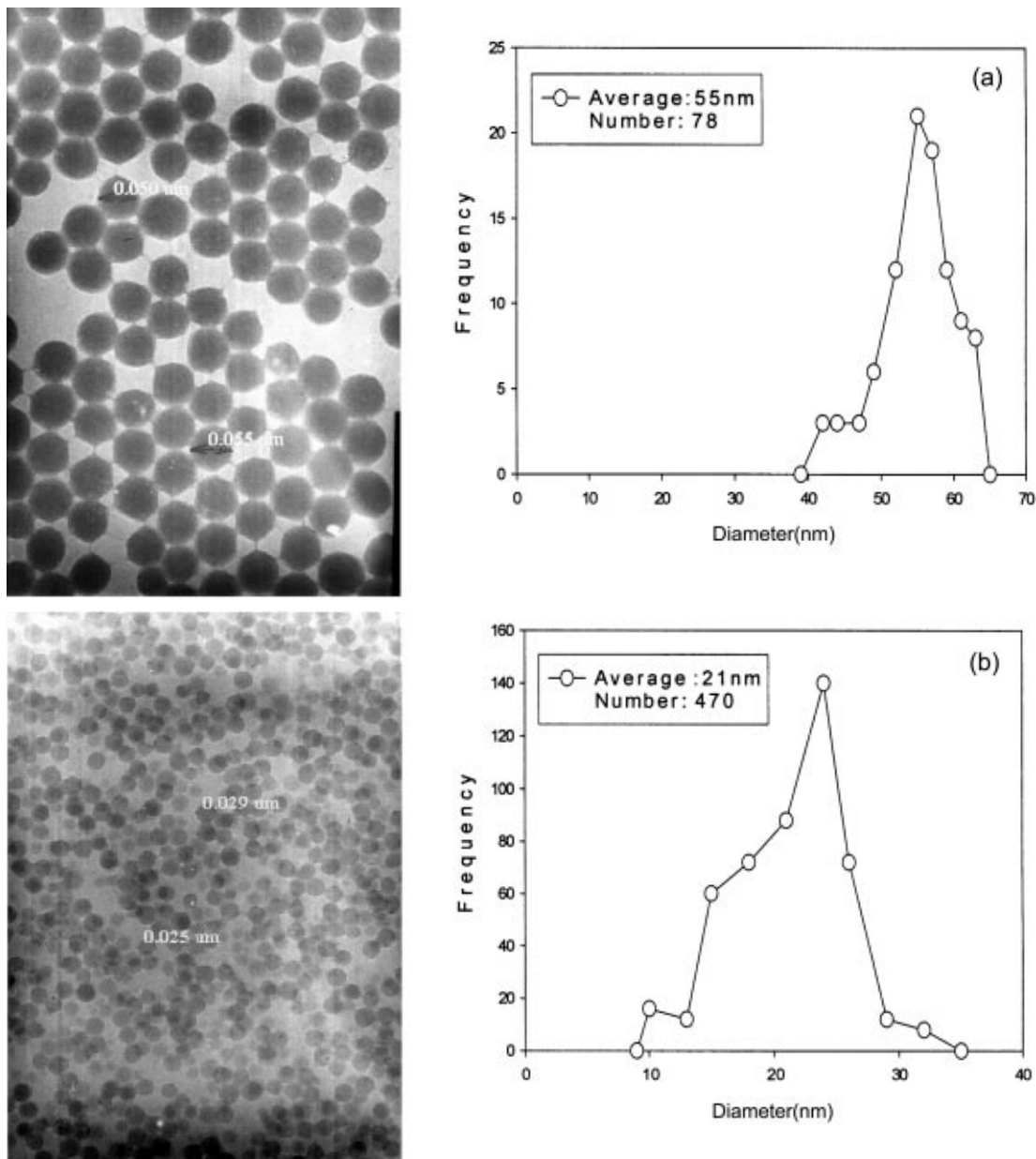


Fig. 7. Effect of AOT concentration on silica nanoparticles prepared in systems containing n-heptane and 3% aqueous solution at 25 °C($\times 100,000$); (a) 8 wt%, (b) 15 wt%.

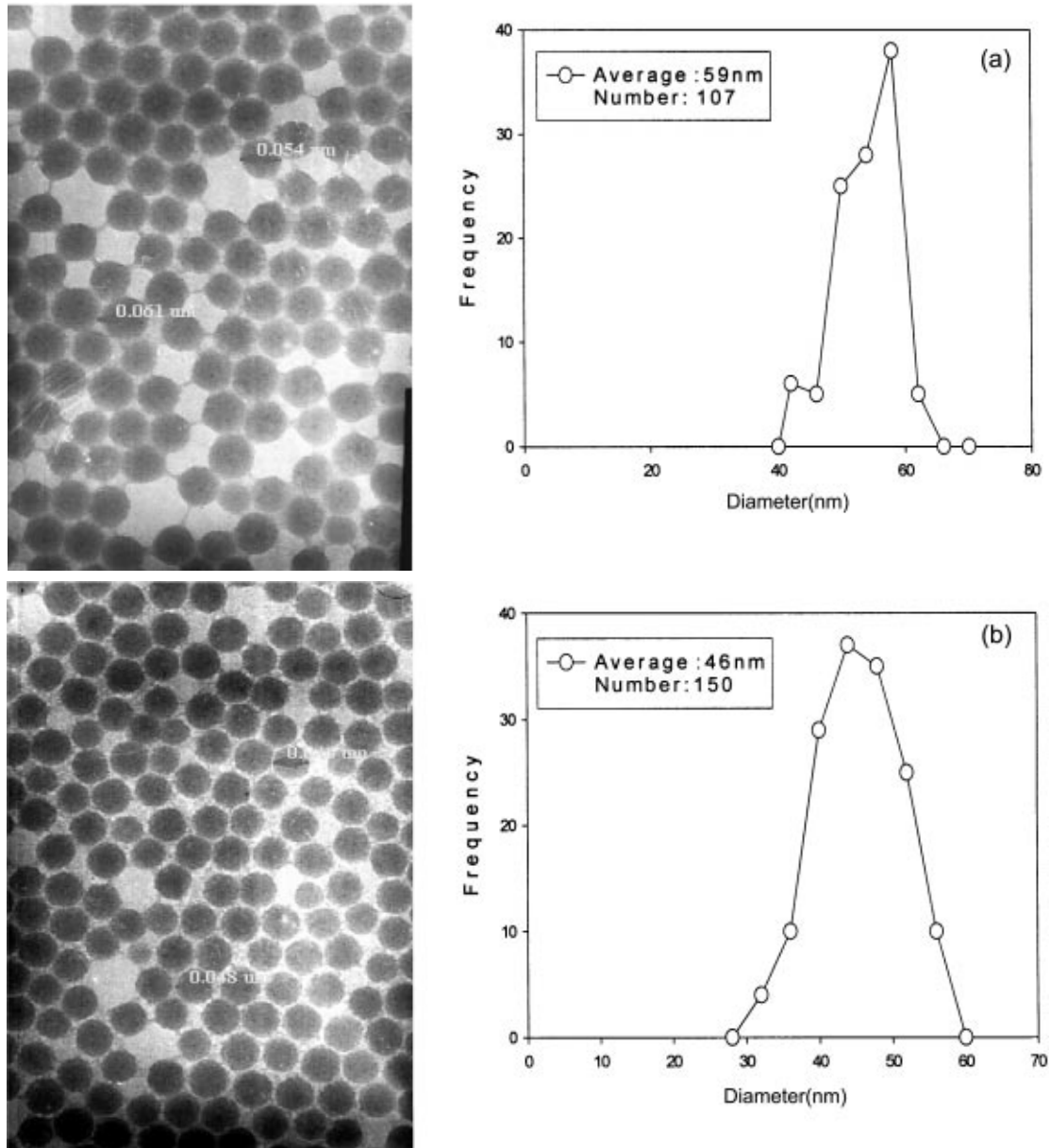


Fig. 8. Effect of Brj 30 concentration on silica nanoparticles prepared in systems containing n-heptane and 3% aqueous solution at 25 °C($\times 100,000$); (a) 8 wt%, (b) 15 wt%.

활성제 농도가 비교적 낮은 경우에 있어서는 계면활성제 집합체 내에 존재하는 free water 양이 충분하므로 입자핵 생성은 주로 intracellular nucleation에 의하며 일어나며, 생성된 입자의 크기는 증가하고 개수는 감소하게 된다. 따라서 각각의 실리카 입자 표면에 흡착되어 있는 계면활성제 개수는 증가하게 되어 입자의 안정성은 증가하게 되며, 입자 사이의 반응물 교환이 잘 일어나지 않게 되므로 입자 분포가 비교적 균일한 입자가 생성된다. 반면에 계면활성제 농도가 증가함에 따라 생성되는 계면활성제 집합체의 크기는 작고 aggregation number는 적은 반면에 생성된 역마이크셀 집합체의 개수는 많아지게 된다. 따라서 각각의 역마이크셀 내에 존재하는 대부분의 물은 계면활성제 친수성 부분과 결합한 상태로 존재하게 되어서 TEOS 분자와 수화반응을 진행할 수 있는 free water의 양이 작게 되어 마이크로에멀전 내에서의 전구체의 수화반응 속도는 감소하게 되므로[17-21], 계면활성제의 농도 증가에 따라 생성된 실리카 입자의 크기는 감소하고 반면에 개수는 증가하게 된다. 또한 계면활성제 농도가 높은 경우에 있어서는 입자핵 생성은 주로

intermicellar nucleation에 의하며 일어나며, 계면활성제 농도가 낮은 경우와 비교하여 입자 사이의 반응물 교환이 원활하게 일어나므로 입자 분포는 증가하게 된다.

3-2-3. 암모니아 수용액 함량 영향

Fig. 2-4에 나타난 상평형 실험 결과에 의하면 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀전 영역은 오일 사슬의 길이가 길수록 그리고 사용한 계면활성제 조성이 증가할수록 넓어짐을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 암모니아를 포함한 수용액 양의 변화가 생성된 입자의 크기와 분포에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 이를 위하여 AOT 계면활성제 시스템에 대하여 계면활성제의 조성을 질량 기준으로 8%로 고정시킨 상태에서 암모니아 수용액의 함량을 3%에서 4%와 5%까지 증가시켜 실험하였다. Fig. 2-4에 나타난 상평형 실험 결과에서 볼 수 있듯이 수용액의 함량을 5%로 증가시킬 경우, AOT 계면활성제 시스템에서 n-decane을 연속상의 오일로 사용한 경우를 제외한 모든 경우에 있어서 해당하는 조성이 단일상의 마이크로에멀전 영역 밖에 위치하므로 AOT

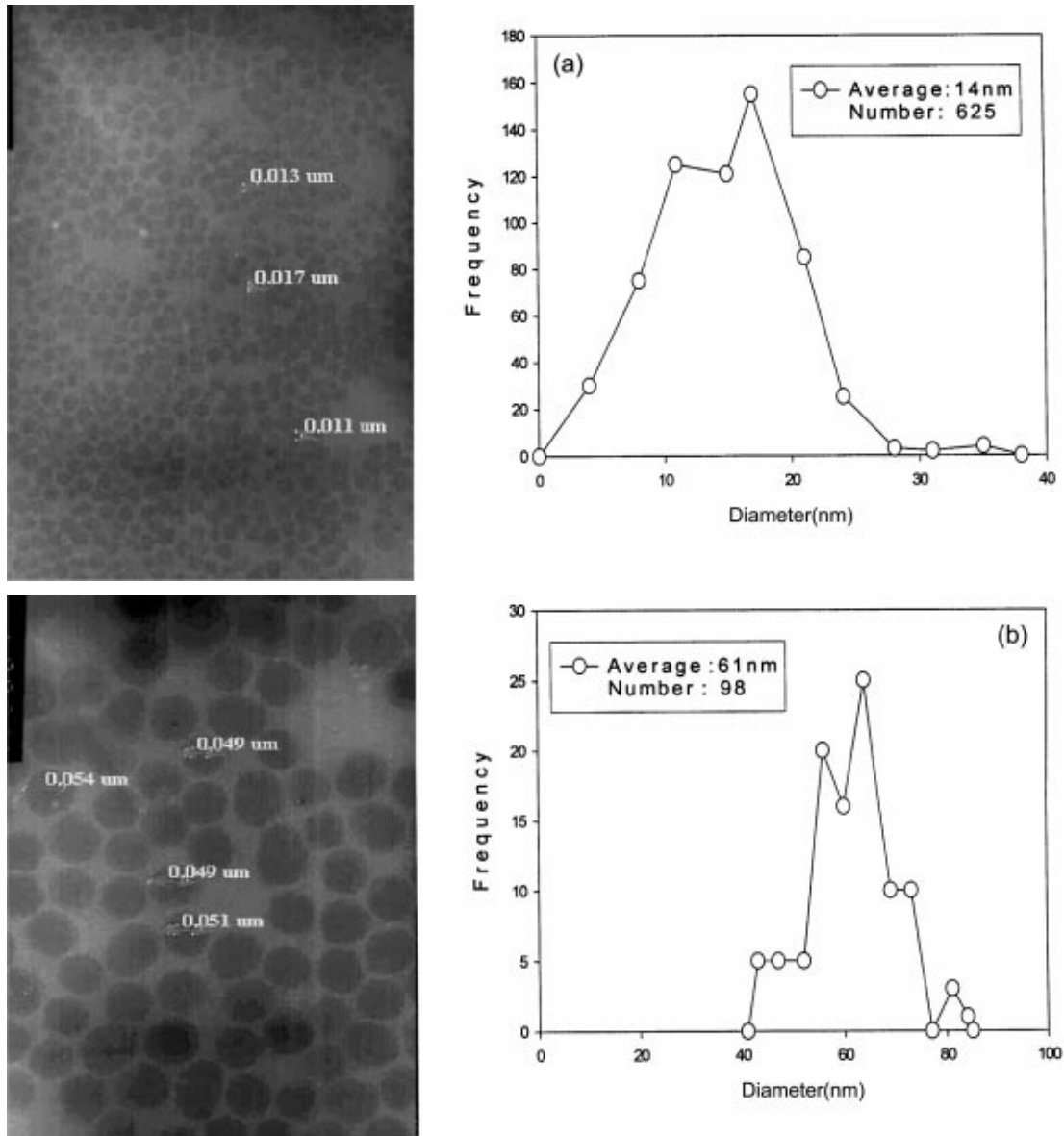


Fig. 9. Effect of concentration of aqueous solution on silica nanoparticles prepared in systems containing n-decane and 8 wt% AOT at 25 °C($\times 100,000$); (a) 3 wt%, (b) 5 wt%.

계면활성제 시스템에서 연속상의 오일로 n-decane을 사용한 경우에 대해서만 암모니아 수용액 함량에 따른 실리카 나노입자 제조 실험을 수행하였다.

Fig. 9에 나타난 n-decane 시스템의 결과에서 보는 바와 같이 수용액의 함량을 증가시키면 생성된 실리카 입자의 크기는 증가하는 반면에 개수는 작아지는 것을 알 수 있다. 일반적으로 수분이 없는 상태의 비극성 오일 상에 존재하는 역마이셀에 물을 첨가하면 물분자는 계면활성제의 친수성 부분과 결합하여 부풀린 상태의 마이셀(swollen micelle)상태가 되며, 물을 더 첨가하면 계면활성제 분자와 결합되지 않은 상태의 물의 양이 증가하여 계면활성제 집합체의 크기는 증가하게 된다. 또한 각각의 계면활성제 집합체 내에 존재하는 TEOS 전구체 분자 개수도 증가하여 마이크로에멀전 내에서의 전구체의 수화반응 속도는 증가하게 된다. 또한 마이크로에멀전 영역 내에서 물의 양을 증가시키면 따라서, 특히 단일상의 영역을 나타내는 경계 부근에 접근할수록, 마이크로에멀전 시스템에서의 반응물의 교환 속도는 증가하는 것으로 알려져 있다[17-21]. 따라서 계면활성제 농도를 일정하게 유지한 조건

에서 물의 첨가량을 증가시키면 생성되는 실리카 입자의 크기는 증가하며, 개수는 줄어들게 된다. 예를 들어 사슬길이가 가장 긴 n-decane을 사용했을 경우 수용액 함량을 3%에서 4%와 5%로 각각 증가시키면 따라 평균 크기는 14 nm에서 22.66 nm와 61 nm로 각각 증가하였으며, 반면에 개수는 625개에서 276개와 98개로 각각 줄어들었다.

4. 결 론

본 연구에서는 마이크로에멀전을 이용한 실리카 나노입자 제조를 위하여 계면활성제, 오일, 암모니아 수용액의 삼성분으로 이루어진 시스템에 대하여 계면활성제와 오일의 종류를 변화시키면서 상평형 실험을 수행하여 나노입자 제조에 적합한 단일상의 W/O 마이크로에멀전이 형성되는 영역과 범위를 결정하였으며, 이 결과를 바탕으로 하여 각 시스템에서 선택된 조성에서 나노입자를 제조하여 상평형 실험 결과와의 상관 관계를 살펴보았다. 특히 암모니아 수용액 함량, 계면활성제의 종류 및 농도 그리고 오일의 종류와 사슬길이 변화가 생성된 실리카 나노입

자 특성에 미치는 영향에 관하여 중점적으로 살펴보았으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 계면활성제, 암모니아 수용액, 오일로 이루어진 삼상분 시스템에 대하여 상평형 실험을 수행한 결과, 단일상의 W/O 마이크로에멀전의 영역은 오일의 사슬길이 및 극성에 따라 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 즉, 오일의 사슬길이가 증가하거나 혹은 극성이 증가할수록 계면활성제의 친수성이 증가함에 따라 역마이크로에멀전 속으로 침투해 들어가는 암모니아 수용액의 양이 증가하게 되어 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역은 넓어지는 것을 알 수 있었다. 실험에 사용한 계면활성제 중에서 NP 4 계면활성제가 가장 좁은 W/O 마이크로에멀전 영역을 나타냈으며, Brj 30과 AOT 계면활성제들은 상온에서 비교적 넓은 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역을 형성하였다.

(2) 상평형 실험 결과를 바탕으로 하여 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역에서 입자를 제조한 경우, 입자 분포가 조밀한 구형의 실리카 입자를 얻을 수 있었다. 반면에 W/O 마이크로에멀전과 excess water의 두 상으로 존재하는 영역에서 입자 제조 실험을 수행한 경우에는 bulk 수용액과 마이크로에멀전 상에서 동시에 입자가 제조되기 때문에 두 가지 이상의 입자 분포를 갖는, 비교적 크기가 큰 입자의 생성이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 따라서 균일하고 미세한 실리카 나노입자 제조를 위해서는 해당 시스템에 대한 상평형 실험을 통하여 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역을 결정하는 것이 필수적인 것을 알 수 있었다.

(3) 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 내에 해당하는 조건에서 연속상으로 사용한 오일 사슬길이를 증가시킬수록 생성되는 실리카 입자의 평균크기는 증가하였는데, 이는 오일 사슬길이가 증가에 따른 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature 증가 영향이 마이크로에멀전 액적 사이의 상호인력 증가 영향에 비하여 상대적으로 크기 때문인 것으로 생각된다.

(4) AOT와 Brj 30 계면활성제 시스템에 대하여 계면활성제 농도를 증가시킬수록 오일 상에 존재되는 역마이크로에멀전의 크기는 감소하고 반면에 개수는 증가하므로 생성된 실리카 입자의 크기는 감소하고 개수는 증가하였다. 또한 계면활성제 농도 증가에 따라 입자 분포는 증가하였는데 이는 실리카 입자 표면에 흡착되어 있는 계면활성제 개수가 감소함에 따라 생성된 입자의 안정성이 저하되며, 따라서 입자 사이의 반응물 교환이 증가하게 때문이다.

(5) 동일 계면활성제와 오일 시스템에 대하여 암모니아 수용액의 양을 증가시키면 마이크로에멀전의 크기가 증가하며, 또한 계면활성제 분자와 결합되지 않은 상태의 물의 양이 증가하여 각각의 계면활성제 집합체 내에 존재하는 TEOS 전구체 분자 개수도 증가하여 마이크로에멀전 내에서의 전구체의 수화반응 속도는 증가하게 된다. 예를 들어 AOT 계면활성제와 n-decane을 사용한 경우에 있어서 암모니아 수용액을 질량 기준으로 3%에서 5%로 증가시키기에 따라 입자의 평균 크기는 14 nm에서 61 nm로 증가하였으며, 반면에 개수는 625개에서 98개로 줄어들었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 R01-2000-000-00327-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Aldinger, F. and Kalic, H. J., "Determination of Water Activity in Water-in-Oil Microemulsions," *Chem. Int. Ed. Eng.*, **26**, 371(1987).
2. Yoldas, B. E., "Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803-809(1973).

3. Yoldas, B. E., "Preparation of a Thick PZT Film by a New Sol-Gel Process Using an Interfacial Polymerization," *Ceram. Bull.*, **54**, 286-292(1975).
4. Pierson, H. O., *Assessing and Quantifying the Impact Sol-Gel Production Of High Performance Ceramics and Glasses*, Marco Island, Florida(1989).
5. Chang, C. L. and Fogler, H. S., "Kinetics of Silica Particle Formation in Nonionic W/O Microemulsions from TEOS," *AIChE J.*, **42**, 3153-3163(1996).
6. Chang, C. L. and Fogler, H. S., "Controlled Formation of silica Particles from Tetraethyl Orthosilicate in Nonionic Water-in-Oil Microemulsions," *Langmuir*, **13**, 3295-3307(1997).
7. Towey, T. F., Khan-Lodhi, A. and Robinson, B. H., "Kinetics and Mechanism of Quantum-sized Cadmium Sulphide Particles in Water-Aerosol-OT-Oil Microemulsions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3757-3768(1990).
8. Nagy, J. B., Derouand, E. G., Gourgue, A., Lufimpadio, N., Ravet, I. and Verfaille, J. P., *Physico-Chemical Characterization of Microemulsions: Preparation of Monodisperse Colloidal Metal Boride Particles, In Surfactant in Solution*, (ed. Mittal, K. L.), Plenum Press, New York, 10(1991).
9. Kamal, M. R., Kuo, Y. and Doan, P. H., "The Injection Molding Behavior of Thermoplastics in Thin Rectangular Cavities," *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 863-868(1975).
10. Eastoe, J., Robinson, B. H., Steytler, D. C. and Thorn-Lesson, D., "Structural Studies of Microemulsions Stabilised by Aerosol-OT," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **36**, 1-31(1991).
11. Sjoblom, J., Lindberg, R. and Friberg, S. E., "Microemulsions-Phase Equilibria Characterization, Structures, Applications and Chemical Reactions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **65**, 125-287(1996).
12. Shinoda, K. and Lindman, B., "Organized Surfactant Systems: Microemulsions," *Langmuir*, **3**, 135-149(1987).
13. Kon-No, K., "Formation of Reversed Micelles and W/O Microemulsions of Butyldodecyldimethylammonium Bromide in Chlorobenzene," *Surface Colloid Sci.*, **15**, 125-137(1993).
14. Darab, J. G., Pfund, D. M., Fulton, J. L., Linehan, J. C., Capel, M. and Ma, Y., "Characterization of a Water-in-Oil Microemulsion Containing a Concentrated Ammonium Ferric Sulfate Aqueous Phase," *Langmuir*, **10**, 135-141(1994).
15. Ward, A. J. I. and Friberg S., "Preparing Narrow Size Distribution Particles from Amphiphilic Association Structure," *MRS Bull.*, 41-48(1989).
16. Modes, S. and Lianos, P., "Luminescence Probe Study of the Conditions Affecting Colloidal Semiconductor Growth in Reverse Micelles and Water-in-Oil Microemulsions," *J. Phys. Chem.*, **93**, 5854-5859(1989).
17. Arriagada F. J. and Osseo-Asare, K., "Synthesis of Nanosize Silica in Aerosol OT Reverse Microemulsions," *J. Colloid and Interface Science*, **170**, 8-17(1995).
18. Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Preparation of SiO₂ Nanoparticles in a Non-ionic Reverse Micellar System," *Colloids and Surf.*, **50**, 321-339(1990).
19. Arriagada F. J. and Osseo-Asare, K., "Phase and Dispersion Stability Effects in the Synthesis of Silica Nanoparticle in a Non-ionic Reverse Microemulsion," *Colloids and Surf.*, **69**, 105-115(1992).
20. Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., *J. Disp. Sci. Technol.*, **15**,

- 59(1994).
21. Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration," *J. Colloid and Interface Science*, **211**, 210-220(1999).
 22. Hou, M. J. and Shah, D. O., "Effects of Molecular Structure of the Interface and Continuous Phase on Solubilization of Water in Water/Oil Microemulsions," *Langmuir*, **3**, 1086-1096(1987).
 23. Bansal, V. K., Shah, D. O. and O'Connell J. P., "Influence of Alkyl Chain Length Compatibility on Microemulsion Structure and Solubilization," *J. Colloid and Interface Science*, **75**, 462-475(1980).
 24. Johnson, K. and Shah, D. O., "Effect of Oil Chain Length and Electrolytes On Water Solubilization in Alcohol-Free Pharmaceutical Microemulsions," *J. Colloid and Interface Science*, **107**, 269-271 (1985).
 25. Leong, Y. S., Candau, F., Pouyet, G. and Canau, S. J., "Inversw Microemulsion Polymerization of Acrylamide: Characterization of the Water-in-Oil Microemulsions and the Final Microlatexes," *J. Colloid and Interface Science*, **101**, 167-183(1984).
 26. De Gennes P. G. and Joanny, J. F., "A Model For Contact Angle Hysteresis," *J. Chem. Phys.*, **86**, 552-562(1984).
 27. Jung, K. Y., Kim, M. C., Park, S. J., Lee, E. S., Lee, M. C., Park, S. K. and Lim, J. C., "Preparation of Silver Chloride Nanoparticles Using AOT-Based Microemulsion," *J. of Korean Ind. and Eng. Chemistry*, **13**, 551-557(2002).