

## 수용액에서 색소-계면활성제 계의 회합 생성에 관한 연구

崔虎鏞\* · 金興斗†

군산대학교 자연과학대학 화학과

†군산전문대학 임상병리과

(1994. 7. 14 접수)

## The Studies on Formation of Aggregates of Dyes-Surfactant System in Aqueous Solution

Ho-Soeb Choi\* and Heung-Tu Kim†

Department of Chemistry, KunSan National University, Kunsan 573-360, Korea

†Department of Clinical Pathology, KunSan Junior College, Kunsan 573-110, Korea

(Received July 14, 1994)

**요 약.** 낮은 농도에서 유기색소와 계면활성제 계의 흡수거동을 계산하기 위해 간단한 모델을 사용해 보았다. 실험에서 얻어진 값에 3개의 파라미터가 포함되어 있는 결과식을 적용함으로써 이온쌍형성( $K_O$ ), 회합체에 계면활성제 분자첨가의 경우( $K_S$ ), 그리고 색소회합반응( $K_D$ )에 대한 평형상수들을 계산하였으며 이 값들을 이용하여 자유에너지를 계산하였다.  $K_O$ 와  $K_S$ 의 값들은 소수성에 원인이 있는 정전기적 상호작용에서 기대했던 것들보다 컸었고,  $K_D$  값들은 정전기적 반발력의 차폐효과로 간주할 수 있는 순수한 수용액에서의 알려진 회합값보다 약 10~20배 정도 높았다.

**ABSTRACT.** At low concentration a simplified model of organic dye-surfactant system has been used to evaluate. By applying the resultant three parameter equation to the experimental data, values for the equilibrium constants for the ion-pair formation ( $K_O$ ), surfactant molecule addition to aggregates ( $K_S$ ) and dye aggregation reactions ( $K_D$ ) could be calculated and changes of free energy have obtained from its values.  $K_O$  and  $K_S$  values were larger than those expected electrostatic interaction indicating a hydrophobic contribution and the  $K_D$  values were about 10~20 times higher than those found for association in pure aqueous solutions which can be ascribed to the screening effect of the electrostatic repulsion.

### 서 론

유기색소 분자들이 나타내는 분광학적 특징인 metachromasy 현상에는 순수한 수용액에서 나타나는 경우와 고분자전해질의 존재하에서 나타나는 경우의 두 가지가 있는데 순수한 수용액의 경우는 그들의 가시부광선 영역의 spectra가 용액의 농도변화에 따라 현저한 변화를 나타내는 현상이며 이러한 현상은 일찍부터 색소분자들이 분자회합에 기인하는 것으로 알려져 있으며 진한 농도의 수용액에서 thionine, methylene blue, acridine orange 같은 색소들의 회합현상이 잘 알려져 왔다.<sup>1~5</sup>

고분자 전해질 존재하에서의 경우는 유기색소와의 상호작용으로 인하여 순수한 수용액에서의 경우와 유사한 흡수대의 변화를 나타내게 되며 이 현상은 고분자의 여러 반복적 위치에 존재하는 이온성 기능기에 정전기적으로 결합되어 있는 색소분자들 사이의 상호작용효과 때문인 것으로 추론되고 있다.<sup>6,7</sup>

이 분야의 연구는 최근에 와서 더욱 활발하게 진행되고 있으며 구조론적 연구를 통하여 고분자 골격표면에 stacking하는 색소분자들은 순수한 수용액에서 회합체가 형성하는 dimer의 3차원적 구조와 dimension이 보존된다고 주장하여 이들 색소의 sta-

cking model을 제한한 바 있으며<sup>8,9</sup> 최근들어서 양친매성 성질을 가지는 계면활성제와의 상호작용 효과에 관한 연구분야로 확장되고 있는 경향이다. 계면활성제의 구조상 특징은 긴사슬 탄화수소기 끝에 극성이 큰 이온성기(ionic group)를 가지고 있는 것으로서 계면활성제들은 일반적으로 소수성기(hydrophobic group)와 친수성기(hydrophilic group)의 두 가지 부분으로 구성되어 있어서 유기색소들과는 강한 상호작용효과를 나타낼 것으로 예상된다.

유기색소의 양이온과 음이온 계면활성제 사이의 상호작용효과에 의해서 정전기적 상호작용(electrostatic interaction), London 분산력(London dispersion force), 반발력(Lennard-Jones potentials)의 현상에 의해서  $[D]/[S]$  값에 따라 착화합물의 회합체가 형성되거나<sup>10-14</sup> mixed-micelle이 생성될 것으로 생각된다.<sup>15,16</sup>

임계 미셀농도(critical micelle concentration : CMC) 직전에서의 색소농도  $[D]$ 와 계면활성제농도  $[S]$  사이의 비율, 즉  $[D]/[S] < 2$ 인 경우에 회합체( $D^+S^-$ )가  $D^+S^-$ 의 이온쌍(ion-pair) 형태로 회합하는 것으로 생각할 수 있고, CMC 농도에서는 비교적 색소의 함량이 많은 micelle과 유사한 구조를 갖는 premicelle이 생기는 경우도 있으며 CMC 이상의 계면활성제 농도에서는 색소들이 거의 회합체를 형성하지 않고 일반적으로 micelle에 각각 결합하는 것을 볼 수 있다.<sup>12,13</sup>

순수한 색소 수용액에서의 회합체에 관한 이론적인 모델들이 많이 제시되었지만<sup>4,17,18</sup> 본 연구에서는 CMC 근처에서의 색소-계면활성제간의 상호작용을 UV/visible spectrophotometer 및 spectrofluorimeter를 이용하여 실험치를 구하고 계산 program을 작성하여 회합체형성 모델을 제시하고자 한다.

### 이론적 방법 및 모델

London 분산력의 상호작용에 의한 색소회합체가 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 양전하의 색소분자( $i$ )가 실린더의 축간거리( $a$ )를 유지하고 그 주위에 음으로 하전되어 있는 계면활성제의 분자들이 축으로부터 거리( $b$ )에 둘러싸여 있는 실린더와 같은 구조(cylinder-like structure)로 간주하고 Robinson<sup>4</sup>과 Vitagliano<sup>5</sup>가 제안한 모델을 이용해서 회합형성 모델을

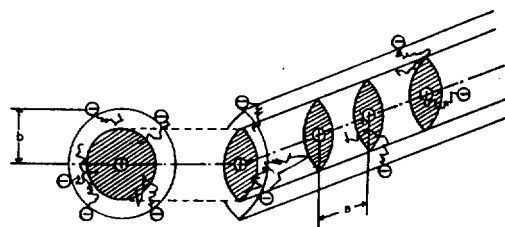
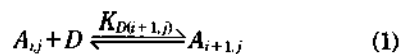


Fig. 1. Model of cationic dye aggregate with cylindrical symmetry  $a=4 \text{ \AA}$ ,  $b=4, 5, 6 \text{ \AA}$ .

제산하여 보았다.

색소분자( $i$ ) 주위에 계면활성제분자( $j$ )가 결합한 회합체( $A_{i,j}$ )에 색소분자( $D$ )나 계면활성제 monomer 분자( $S$ )가 첨가되는 반응은 다음과 같다.



반응 (1)과 (2)에 대한 열역학적인 평형상수( $K_D$ ,  $K_S$ )들이 자유에너지변화( $\Delta G_D$ ,  $\Delta G_S$ )와 관계가 있는 식은 아래와 같다.

$$K_D(i+1, j) = \exp[-\Delta G_D(i+1, j)/kT] \quad (3)$$

$$K_S(i, j+1) = \exp[-\Delta G_S(i, j+1)/kT]. \quad (4)$$

이들 자유에너지는  $i$ 나  $j$ 가 선형회합체 생성에 아무런 영향이 없는 London 분산력(London dispersion forces), 반발력(Lennard-Jones Potentials)과 반응이 진행되는 동안 용매분자의 재배치에 영향이 있는 소수성형(hydrophobic force)과  $i$ 나  $j$ 가 기하학적 구조는 물론 정전기적 상호작용(electrostatic interaction: el 첨자)에 관련이 있는 두 영역을 적용시켜서 이것들을 다시 열역학적 평형상수식으로 나타내면 다음 식과 같다.

$$K_D(i+1, j) = K_D^\circ \cdot \exp[-\Delta G_{D,d}(i, j)/kT] \quad (5)$$

$$K_D^\circ = \exp(-\Delta G_D/kT) \quad (6)$$

$$K_S(i, j+1) = K_S^\circ \cdot \exp[-\Delta G_{S,d}(i, j)/kT] \quad (7)$$

$$K_S^\circ = \exp(-\Delta G_S/kT). \quad (8)$$

회합체가 형성되어가는 과정은 아래와 같이 도시 하였으며

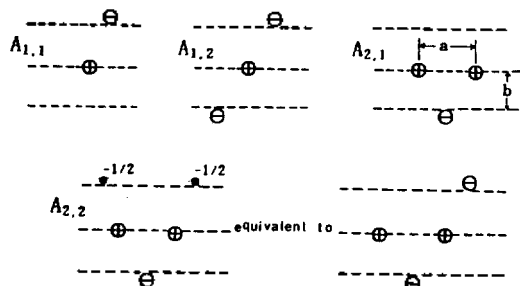
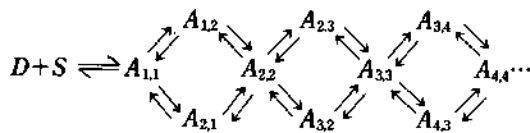


Fig. 2. Model for the ion-pair and aggregates with low  $i$  and  $j$  values.



처음 회합체는 이온쌍(ion-pair) 형태인  $A_{1,1}$ 이고 이것의 회합체 형성순서는 Fig. 2와 같았다.

위의 그림과 Fig. 2에서 볼 수 있는 것과 같이  $j = i$ 인 중성인 회합체의 경우나  $j = i + 1$ 인 1개의 음전하를 지닌 회합체에 색소분자 1개를 첨가했을 경우와  $i = j + 1$ 인 계면활성제 분자 1개가 첨가되었을 때의 회합경로를 살펴볼 필요가 있다. 경로의 과정에 대한 자유에너지에 영향을 미치는 정전기적 항은 이미 형성된 색소회합체와 색소분자 사이의 상호작용에 의한 반발력(repulsive force)과 회합체와 주위에 위치한 계면활성제 분자사이의 인력(attractive force)이 존재하므로 이에 대한 Fig. 1에서의  $a$ ,  $b$ 와 용매(물)의 유전상수( $\epsilon$ , dielectric constant: 80)을 적용시킨 식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta G_{D,d}(i, j) &= \Delta G_{D,d,atr}(j) + \Delta G_{D,d,rep}(i) \\ &= -e^2/\epsilon \sum_j 1/r_j + e^2/\epsilon \sum_i 1/r_i \\ &= \frac{e^2}{\epsilon} \left\{ \frac{1}{a} \sum_i \frac{1}{i} - \sum_j \left[ \left( \frac{2j-1}{2} a \right)^2 + b^2 \right]^{-1/2} \right\}. \quad (9) \end{aligned}$$

매개변수인  $a = 4 \text{ \AA}$ 으로 일정하게 하고  $b = 4, 5, 6 \text{ \AA}$ 으로, 온도는 298 K인 조건에서 중성회합체( $i = j$ )와 1가 음하전을 띤 색소회합체( $j = i + 1$ )에 단위색소수( $i$ )가 첨가될 때의 평형상수비,  $K_D(i + 1, j)/K_D(i, j)$ 의 변화를 전자계산 programming에 의한 계산결과를 Fig. 3에 나타내었다.

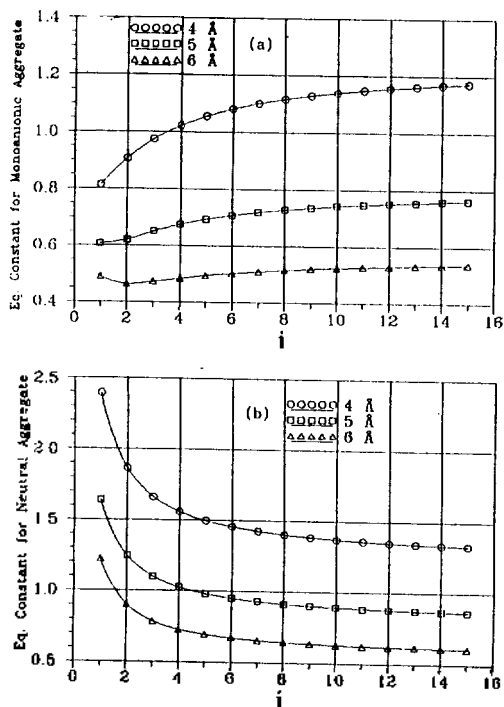


Fig. 3. Dependence of the equilibrium constant for the addition of a dye molecule to (a) a monoanionic aggregate and (b) a neutral aggregate. Distance from negative charge to central axis: 4 Å; 5 Å; 6 Å.

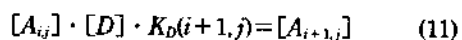
이 그림에서 보여주는 바와 같이 중성회합체나 음전하 색소회합체에 색소분자를 첨가할 경우, 색소회합체의 크기가 커짐에 따라 회합체 상수들 사이의 비율인  $K_D(i + 1, i + 1)/K_D(i + 1, i)$ 가 어떤 한계값에 도달하는 일정치를 가지는 경향을 볼 수 있다.

또한 계면활성제를 첨가할 경우의 열역학적인 상수  $K_S(i, j + 1)$ 은 회합체 형성과정의 분석에 의해서 다음 식을 사용하였다.

$$\frac{K_D(i + 1, i + 1)}{K_D(i + 1, i)} = \frac{K_S(j + 1, j + 1)}{K_S(j, j + 1)} \quad (10)$$

즉 색소-계면활성제 분자의 첨가에 대한 평형상수의 비는 같아야 할 것이다.

$i$ 나  $j$ 가 1보다 크고  $|i - j| \leq 1$ 인 조건에서의 회합체 ( $A_{i,j}$ )가 생성되는 과정을 식으로 나타내면 다음과 같다.



$$[A_{ij}] \cdot [S] \cdot K_S(i, j+1) = [A_{ij+1}]. \quad (12)$$

회합체내에서 색소분자( $i$ )나 계면활성제분자( $j$ )와 밀접한 관계가 있는 열역학적인 상수가 포함된 이 관계식의 해를 구하는 것은 아주 복잡하므로 간략하게 하기 위해서  $K_D$ 와  $K_S$ 를 각각 중성회합체에 색소분자나 계면활성제를 첨가할 경우의 평형상수로 하였다.

회합체상에 단위전하가 존재할 경우 이들 상수들은 전하가 0과 1에 대한 해당상수비의 평균값( $\gamma$ )을 적용시키면  $\gamma K_D$ 와  $\gamma K_S$ 가 될 것이며 이러한 상태에서 회합체( $A_{ij}$ )에 대한 해는 아래와 같다.

$$[A_{1,1}] \cdot (\gamma \alpha \beta)^{-1}, \quad (i=j, i \geq 1) \quad (13)$$

$$[A_{1,i}] \cdot \beta(\gamma \alpha \beta)^{-1}, \quad (i=j-1, i \geq 1) \quad (14)$$

$$[A_{1,i}] \cdot \alpha(\gamma \alpha \beta)^{-2}, \quad (i=j+1, i \geq 2) \quad (15)$$

이 식들에서  $\alpha = K_D \cdot [D]$ ,  $\beta = K_S \cdot [S]$ , 그리고  $[A_{1,1}] = K_O \cdot [D] \cdot [S]$ 이며 이온쌍 형성에 대해서는  $K_O$ 는 일정한 값을 가지게 된다.

또한 회합체 형성에 관여했던 것과 무관한 전체적인 총농도를  $D_i$  및  $S_j$ 라고 하고 질량평형(mass balance) 식을 매우 회박하고  $\gamma \alpha \beta > 1$ 인 조건에서 조사해 보면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} [D] &= D_i - \sum_{ij} i \cdot [A_{ij}] \\ &= D_i - [A_{1,1}] \left\{ \sum_{i=1} i(\gamma \alpha \beta)^{-1} + \beta \sum_{i=1} i(\gamma \alpha \beta)^{-1} \right. \\ &\quad \left. + \alpha \sum_{i=2} i(\gamma \alpha \beta)^{-2} \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} [S] &= S_j - \sum_{ij} j \cdot [A_{ij}] \\ &= S_j - [A_{1,1}] \left\{ \sum_{j=1} j(\gamma \alpha \beta)^{-1} + \beta \sum_{j=1} j(\gamma \alpha \beta)^{-1} \right. \\ &\quad \left. + \alpha \sum_{j=2} j(\gamma \alpha \beta)^{-2} \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

이별 형성 직전의 영역에서 존재하는 모든성분중 회합에 관여치 않는 색소분자나 한 개의 색소분자만 갖는 회합체  $A_{1,1}$  혹은  $A_{1,2}$  회합체만이 형광성을 나타내며 색소 dimer들이나 한 개 이상의 색소분자를 갖는 것들은 형광성이 없거나 매우 낮은 방출양자수득율(emission quantum yields)을 가지게 될

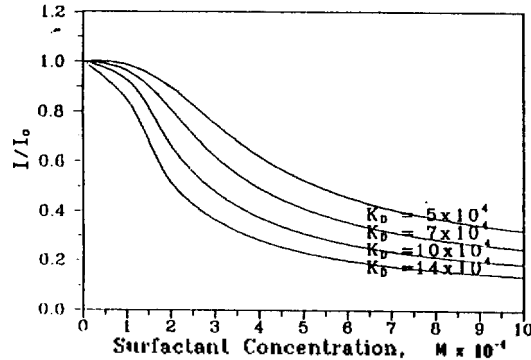


Fig. 4. Theoretical behavior of the relative fluorescence intensity for cationic dyes in anionic surfactant solution.  $K_O = 80$ ;  $K_S = 4 \times 10^3$ ;  $\gamma = 1.4$ ;  $D_i = 10^{-5}$  M; and  $K_D = 5, 7, 10, 14 \times 10^4$  M, respectively.

것이다.<sup>13</sup>

회합체  $A_{1,2}$ 와 이온쌍에서의 색소분자의 형광양자수득율(fluorescence quantum yields)과 방출스펙트라(emission spectra)를 고려해서 상대적세기(relative intensity)를 표시하면 아래와 같다.

$$(I/I_0) = (1/D_i) \cdot ([D] + [A_{1,1}] + [A_{1,2}]) \quad (18)$$

$$(I/I_0) = ([D]/D_i) \cdot (1 + K_O \cdot [S] + K_O \cdot K_S \cdot [S]^2). \quad (19)$$

상대적 형광세기( $I/I_0$ )를 계산하기 위해서는 (16), (17)식을 이용하여 총계면활성제 농도의 함수로서 해를 구하고 Newton-Raphson 계산법<sup>19</sup>을 이용하여 구하였다.

실험치들을 처리하는데 간략하게 하기 위해서 상기 방법의 계산을 통해서  $[S] = [S_j]$ 로 간주하였으며 몇 개의  $K_D$ 값들에 대한 상대적 형광강도세기( $I/I_0$ )의 이론적 값들을 도시한 것을 Fig. 4에 나타내었으며 색소회합상수값( $K_D$ )에 따라서 나타내는 곡선모양을 중요하게 주목할만하다.

## 실 험

시약 및 기기. 본 실험에서 사용한 유기색소인 Acridine Orange(AO), Proflavine(Pf), Safranin(Sf)은 Aldrich사의 제품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였으며 음이온 계면활성제로서는 Sigma사 제품인 Sodium dodecyl sulfate(SDS)을 사용하였다.

UV/visible absorption spectra는 Gilford사의 Re-

spone™ spectrophotometer를 사용하였으며 사용한 cell의 pathlength는 1 mm에서 10 mm까지의 matched quartz cell를 사용하였다. spectrofluorimeter는 KONTRON사의 model SFM25를 사용하여 측정하였으며 10 mm의 cell를 사용하였다.

**시료의 조제 및 측정방법.** AO와 Pf, Sf의 stock solution은  $1.0 \times 10^{-3}$  M로 조제한 후  $1.0 \times 10^{-5}$  M로 희석하여 사용하였다. 음이온 계면활성제 SDS의 stock solution은  $1.0 \times 10^{-3}$  M로 조제한 후 순차적으로 원하는 농도로 희석하여 사용하였으며, 본 실험에서 사용한 증류수는 일차 증류수를 이온교환수지 시스템을 통과시켜 사용하였다.

형광측정시 excitation wavelength는 각각 AO는 470 nm, Pf는 450 nm, Sf는 500 nm로 고정시킨 조건에서 측정하였다.

### 결과 및 고찰

**AO-SDS계의 흡수 및 형광 Spectra.** Fig. 5는 실온(25 °C)에서 AO-SDS계의 복합 수용액에 있어서  $[AO] = 1.0 \times 10^{-5}$  M로 일정하게 유지하고 SDS의 농도 변화에 따르는 흡수 Spectra의 변화양상을 나타낸 것이다.

AO의 Spectra는 농도 증가에 따라 장파장쪽의 monomer의 흡수에 기인한  $\alpha$ -band( $\lambda_{max} = 490$  nm)의

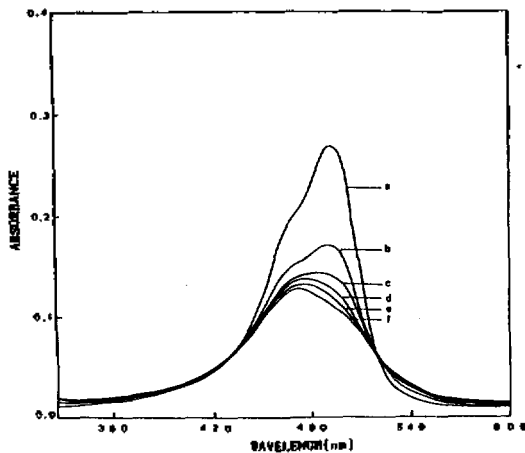


Fig. 5. The spectra of aqueous solution of acridine orange ( $1 \times 10^{-5}$  M) with added sodium dodecyl sulfate: (a) 0 M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $2 \times 10^{-4}$  M, (d)  $3 \times 10^{-4}$  M, (e)  $5 \times 10^{-4}$  M, (f)  $7 \times 10^{-4}$  M, respectively.

강도는 점점 감소함과 동시에 이와는 대조적으로 단파장쪽에서 dimer나 더 높은 회합체 band들의 흡수강도는 증가하는 현상이 발견되었다. 이와 같은 현상은 실험농도 범위에서 SDS의 농도변화에 따라서 AO 분자가 dimer를 형성하는 것으로 본다.<sup>7</sup>

Fig. 6은 AO-SDS계의 [SDS] 변화에 따르는 형광 Spectra의 변화양상을 나타낸 것이며 AO의 형광 Spectra  $\lambda_{max}$ 는 변화하지 않고 free 색소분자에서 SDS의 농도가  $3.0 \times 10^{-4}$  M까지의 상대적 형광강도 세기(relative fluorescence intensity:  $I/I_0$ )가 현저하게 감소되는 것이 관찰된다. 이와 같은 현상은 AO-SDS 사이의 착화합물에 기인하는 AO 분자들의 회합에 의한 것으로 본다.

색소들의 농도는 일정하게 유지시키고 [SDS]의 농도를 조금씩 변화시켜서 얻은 상대적 형광강도 세기의 값을 2~8개의 색소분자들로 형성된 회합체에 대한 평균값( $\gamma$ )을 1.4로 하고 얻은 이론적 곡선 (Fig. 4)에 적용시켜기 위해서 실험을 통해서 얻은 AO, Sf, Pf 색소들의 상대적 형광강도 세기를 Fig. 7에 나타내었으며 여기에서 AO의  $I/I_0$ 가 가장 낮은 것을 볼 수 있다. 이것은 AO가 Sf, Pf보다 더 용이하게 회합하기 때문으로 본다.

**자유에너지 계산.** 시행오차법(trial and error method)으로 실험치에  $K_0$ ,  $K_S$ ,  $K_D$ 의 변화를 주어 ( $I/I_0$ )값과 잘 일치하는  $K_0$ ,  $K_S$ ,  $K_D$ 값들을 Table 1에 제시하였다.

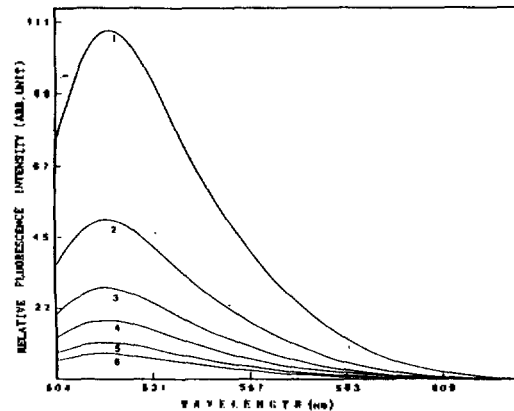


Fig. 6. The relative fluorescence intensity of acridine orange ( $1 \times 10^{-5}$  M) with added sodium dodecyl sulfate: (1) 0 M, (2)  $1 \times 10^{-4}$  M, (3)  $2 \times 10^{-4}$  M, (4)  $3 \times 10^{-4}$  M, (5)  $5 \times 10^{-4}$  M, (6)  $7 \times 10^{-4}$  M, respectively.

$K_D$ 의 평균편차는 약 2.5%로 나타났으며  $K_0$ 는 7.5%의 편차가 있음이 밝혀진 것으로 보아 계산한 값들이  $K_0$ 나  $K_S$  변화에 거의 영향이 없음을 알 수 있었다.

이온쌍형성에서 정전기적 상호작용만 고려한다면 자유에너지가 약 1 kcal/mol보다 작은 값이나<sup>20</sup> 이 값들을 소수성인력(hydrophobic nature)이 존재함을 반영시켜 주면 2~3 kcal/mol의 값과 같게 된다. 이와 같은 자유에너지에 편차가 생기는 것은 이온쌍이 형성되는 과정 동안에 용매인 물의 구조(water structure) 변화와 엔트로피의 영향일 것이며 중성회합체에 계면활성제분자를 첨가할 때에는 물의 구조변화로 돌릴 수 있다. 이러한 변화에 대한 영향은 아래의 Nagarajan과 Ruckenstein법<sup>21</sup>으로 계산하였다.

$$\Delta G^\circ(\text{용매효과}) = (-0.536 \cdot n \cdot z) \cdot RT. \quad (20)$$

이 식에서  $n$ 은 친양쪽성체(amphiphile)에서  $\text{CH}_2$

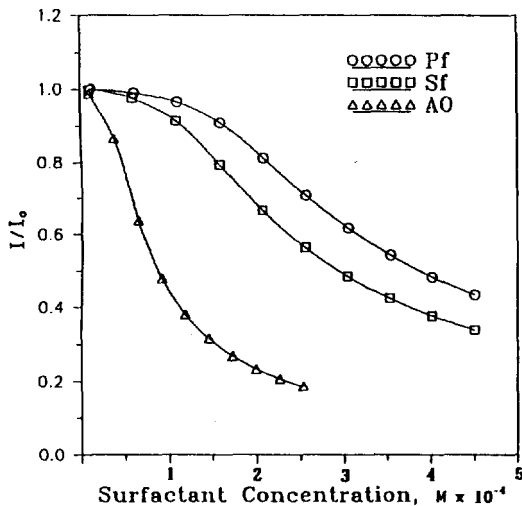


Fig. 7. Relative fluorescence intensity of  $1 \times 10^{-5}$  M acridine orange (AO),  $1 \times 10^{-5}$  M safranin (Sf), and  $1 \times 10^{-5}$  M proflavine (Pf) as a function of SDS concentration.

기의 수이고,  $z$ 는 계면활성제 사슬(chain)의 수이다. 식 (20)에 Table 1의  $\Delta G_S$ 값들을 대입하여 보면  $n$  값이 14~16 사이의 값을 얻게 되는데 본 연구에서 사용한 계면활성제 Sodium dodecyl sulfate(SDS)는 메틸렌기(methylene group)가 오직 12개이므로 증가한 에너지들은 대체로 회합체의 소수성(hydrophobicity) 증가의 결과라고 생각할 수 있다.

수용액에서 Acridine Orange(AO)의 회합평형상수( $K_D$ )는 8,500~22,000 사이의 값<sup>5</sup>이고, Proflavine(Pf)의 경우는 약 600이라고 보고되어<sup>5,22</sup> 있는 바 본 연구의 색소분자용액의 회합에 대해서 계산한 평형상수값( $K_D$ )들이 수용액에서 보다 약 10~20배 큰 값을 갖게됨을 알 수 있었는데 이같은 현상은 소수성의 증가는 물론 음이온성인 SDS 분자의 존재가 정전기적 반발력의 감소 때문에 더 높은 회합현상을 반영시켜 주는 것으로 간주되며 이러한 현상들은 음이온성인 고분자전해질(anionic polyelectrolyte) 존재하에서 methylene blue의 회합에서와 똑 같은 효과였다.<sup>8</sup>

## 결론

본 연구에서는 매우 희박한 CMC 농도 직전에서 음이온성인 계면활성제와 양이온성인 유기색소의 회합모델을 계산하기 위한 방법을 모색해 보았다.

회합에 대한 모델을 계산하기 위해 양전하를 띤 색소분자들이 중심축을 따라서 평행하게 stacked하고 그 주위에 음전하를 띤 계면활성제 분자가 위치한 모델을 제안하였다. 계산하는 과정을 처음에는 이온쌍(ion-pair) 형성, 중성이나 양전하의 회합체에 계면활성제 첨가시의 회합형성과 색소회합에 대한 평형상수  $K_0$ ,  $K_D$  및  $K_S$ 를 계산하는 3부분으로 나누었으며 이러한 값들을 이용하여 AO, Pf, Sf와 SDS 사이의 free energy 변화를 구하여 보았다.

Table 1. Equilibrium constant and free energies for dye aggregation processes in the presence of surfactant

System	Equilibrium constants			Free energies (kcal/mole)		
	$K_0$	$K_S$	$K_D$	$-\Delta G_0$	$-\Delta G_S$	$-\Delta G_D$
AO/SDS	155	$4.3 \times 10^3$	$2.8 \times 10^5$	3.7	4.99	7.43
Pf/SDS	38	$2.5 \times 10^3$	$1.2 \times 10^5$	3.4	4.66	6.93
Sf/SDS	48	$1.8 \times 10^3$	$2.2 \times 10^5$	3.1	4.63	7.28

세 가지 색소중 AO보다는 Pf와 Sf의 free energy가 높게 나타났음을 알 수 있었으며 AO-SDS계의 회합현상이 매우 안정적임을 알 수 있었다.

순수한 수용액에서 회합평형상수의 값( $K_D$ =약 600~20,000)은 본 연구에서 계산한 유기색소-SDS계의 평형상수 값( $K_D=1.2\sim 2.8\times 10^6$ )보다는 훨씬 작게 나왔다. 이것은 음으로 하전된 SDS 존재가 양이온의 유기색소 분자 사이의 정전기적 반발력(repulsive electrostatic potential)의 가려막기 효과(screening effect)로 사료된다.

#### 인 용 문 헌

1. Michaelis, L.; Granick, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *69*, 1212.
2. Sheppard, L. E. *Rev. Mod. Phys.* **1942**, *14*, 303.
3. Rabinowitch, E.; Epstein, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 69.
4. Robinson, B. H.; Loeffler, A.; Schwarz, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, *69*, 56.
5. Vitagliano, V. in *Aggregation Processes in Solution*; Elsevier: Amsterdam, 1983; p 241, 271.
6. Yamaoka, K.; Takatsuki, M.; Yaguchi, Y.; Miura, M. *ibid.* **1974**, *47*, 611.
7. Bradley, D. F.; Wolf, M. K. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **1959**, *45*, 945.
8. Neumann, M. G.; Hioka, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 2829.
9. Shirai, M.; Murakami, Y.; Tanaka, M. *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 2141.
10. Vitagliano, V.; Constantino, L.; Sartorio, R. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 959.
11. Yamagishi, A.; Watanabe, F. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2129.
12. Yamagishi, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *81*, 511.
13. Sato, H.; Kawasaki, M.; Kasatani, K. *J. Photochem.* **1981**, *17*, 243.
14. Vaidyanathan, S.; Patterson, L.; Mobius, D.; Gruniger, H. R. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 491.
15. Tanford, C. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3020.
16. Miyoshi, N.; Hara, K.; Yokohama, I.; Tomita, O.; Fukuda, M. *Photochem. Photobiol.* **1988**, *47*, 685.
17. Constantino, L.; Ortona, O.; Sartorio, R.; Silvestri, L.; Vitagliano, V. *Adv. Mol. Relax. Inter. Proc.* **1981**, *20*, 191.
18. Fendler, J. H.; Fendler, E. J. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*; Academic Press: San Diego, CA/New York, 1975.
19. Dence, J. B. *Mathematical Techniques in Chemistry*; Interscience: New York, 1975; p 54.
20. Tanford, C. T. *The Hydrophobic Effect*; Duke Univ. **1980**; p 113.
21. Nagarajan, N.; Ruckenstein, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, *71*, 580.
22. Schwarz, G.; Balthasar, W. *Eur. J. Biochem.* **1970**, *12*, 461.