

형광의 Depolarization을 이용한 Dodecyl Pyridinium Chloride 수용액의 제 2CMC에 관한 연구

이 근 무 · 서 정 쌍
(化學教育科)

요 약

Dodecyl Pyridinium Chloride (DPC)수용액의 광범위한 농도영역에 걸쳐 미셀중에 가용화된 염료 Eosin으로부터 발사되는 형광의 depolarization을 측정하였다.

형광의 Polarization은 DPC수용액의 제 1CMC(17mM)에서 급격한 증가를, 43mM에서 급격한 감소를 보였다. 후자는 전기전도도 및 점도측정으로 밝혀진 제 2CMC값에 대단히 가깝다. 이 현상은 제2CMC에서 미셀 구조에 변화가 있음을 뜻한다. 미셀의 크기는 형광의 Depolarization으로부터 Perrin식을 사용하여 계산하였다. 그 결과는 다음과 같다.

DPC미셀의 체적은 농도 증가와 더불어 서서히 증가하고 제1CMC에서 갑자기 증가하여 일정치(약 9, 200ml/gram-micelle)에 달한 다음 그 값을 유지한다. 제2CMC에서 미셀의 체적이 갑자기 미소량 감소한 다음 일정치로 유지된다.

I. 서 론

본 논문은 Dodecyl Pyridinium Chloride(DPC)수용액의 제2CMC에 관한 일련의 연구의 하나이다. 이 수용액의 미셀구조에 대한 전기전도도¹⁾, 밀도²⁾, 점성도³⁾, 광산란³⁾, 초음파 속도와 흡수계수⁴⁾ 측정에 의한 계통적인 연구로 이 수용액에는 제1CMC(약 17mM)외에 제2CMC(약 43mM)가 있음이 밝혀졌다.

제1CMC근처의 계면활성제의 미셀의 크기는 광산란과 삼투압측정등으로 결정될 수 있으나 이 보다 고농도 영역에서의 미셀의 크기는 이러한 방법으로써는 측정할 수 없음이 알려져 있다⁵⁾. 따라서 고 농도영역에서의 미셀의 크기에 대한 연구는 적다.

형광 depolarization의 이론적 기초가 Perrin^{6,7)}에 의하여 확립된 이후 용액중의 거대분자의 Brownian rotation연구에 성공적으로 이용되어 왔다. 특히 Singlettery⁸⁾는 현광 depolarization data로부터 유효미셀체적을 결정하는데 좋은 기술을 발전시켰다. 이 방법은 미셀

과 강력히 결합할 수 있는 적당한 형광분자를 얻기만 하면 미셀의 크기를 결정하는데 유력한 방법이 될 것이다.

본 실험에서는 형광분자로써 염료 eosin을 택하였다. 그 이유는 이 염료분자는 수용액에서 큰 hydrocarbon기를 가지고 있고, 하전이 미셀과 반대인 이온을 생성하여 이것이 미셀과 강력히 결합될 것이 기대되며 또한 이 염료수용액의 양자수율 및 형광수명이 이미 알려져 있기 때문이다⁹⁾.

이 방법을 사용하면 DPC수용액의 고농도에 있어서의 미셀의 크기도 측정할 수 있음이 기대되기 때문에 본 논문에서는 제2CMC부근 고농도영역에서의 DPC수용액의 미셀의 크기에 대하여 논하는 것을 목적으로 하고 있다.

II. 실험

〈재 료〉

본 실험에 사용한 DPC는 이미 발표된 저자의 논문^{1,2,3,4)}에서 사용하였던 것이다.

Eosin은 Merck제의 시약용이고 ethanol-ether에서 재결정하며 사용하였다.

용매인 물은 이온교환수지로 정제한 것을 소량의 과망산칼륨을 넣고 3번 증류한 것을 사용하였다.

Glycerin은 Merck제의 시약용을 사용하였다.

〈방 법〉

흡수도는 "Varian Techtron 635 D" Recording UV Spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

형광강도는 "Aminco Bowman" Spectro photofluorometer를 사용하여 측정하였다. 이 기계에 부착된 Polarizer 및 Analyzer는 Glan Polarizer이고 광원은 Xenon lamp이다. 이 기계를 구성하고 있는 Lens, monochrometer 및 photomultiplier등의 Spectral sensitivity를 Parker¹⁰⁾에 따라 0.1M H₂SO₄에 녹인 quinine(1~10mg/l, excitation wave length 366mm, 온도 20°C에서 $\phi_f=0.55$)을 표준용액으로 하여 보정하였다.

형광강도 측정에서는 excitation light로 525nm Xe선을 사용하였고 편광도(degree of Polarization; P) 측정은 Chen¹¹⁾법에 따라 excitation light의 광로에 polarizer를, 그리고 emission light의 광로에 analyzer를 놓고 polarizer와 analyzer의 진동면을 모두 수직으로 하였을 때의 형광강도(I_{vv}), Polarizer의 진동면을 수직으로 하고 analyzer의 진동면을 수평으

형광의 Depolarization 을 이용한 Dodecyl Pyridinium Chloride 수용액의 제 2CMC에 관한 연구 93
 로 하였을 때의 형광강도(I_{vh}), Polarizer와 analyzer의 진동면을 모두 수평으로 하였을때의
 형광강도(I_{hh}), 그리고 Polarizer의 진동면을 수평으로 하고 analyzer의 진동면을 수직으로
 하였을 때의 형광강도(I_{hv})를 각각 측정하여 다음식(1)에 따라 산출하였다.

$$P = \frac{I_{vv} - GI_{vh}}{I_{vv} + GI_{vh}}, \quad G = \frac{I_{hv}}{I_{hh}} \quad (1)$$

형광의 수명을 이론적으로 산출하기 위하여 흡수 Spectrum과 형광 Spectrum을 측정하였
 다.

이상 모든 측정은 1°C~45°C에서 일정량의 염료 eosin 10^{-6} ~ 10^{-5} M을 포함하는 각 DPC
 수용액(농도영역 0 mM~60 mM)에 대하여 행하였다.

용액의 온도를 조정하기 위하여 Cell 주위의 물 jacket에 "Haake" Thermostat(온도오차
 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)를 사용하여 이 항온조의 물을 순환시켜 주었다.

전 측정에 사용한 Cell은 두께 1cm 석영 Cell이다.

III. 결과 및 토의

Fig 1는 eosin과 eosin-DPC계의 수용액의 전형적인 흡수스펙트럼과 형광스펙트럼이다.
 eosin-DPC계의 수용액의 흡수, 형광스펙트럼은 eosin의 수용액의 이들 스펙트럼보다 red-
 shift되어 있다.

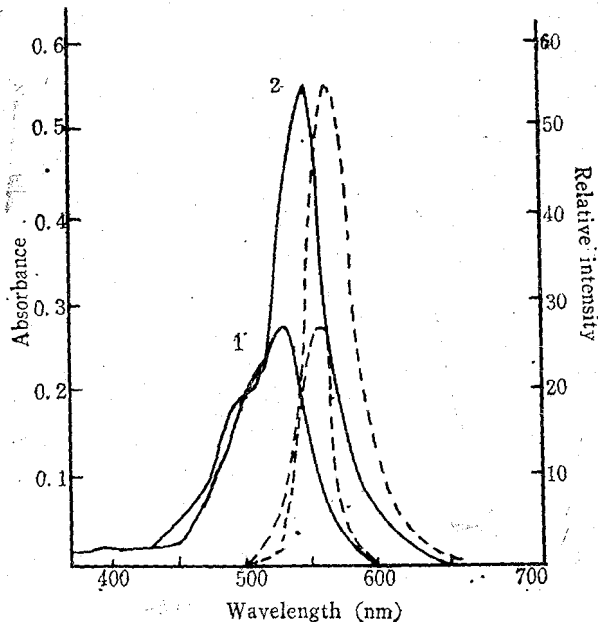


Fig. 1. Absorption(—), fluorescence(---) spectra of DPC-eosin systems in aqueous solution at 25°C.
 1; Eosin only (10^{-6} M) 2; DPC(20mM)

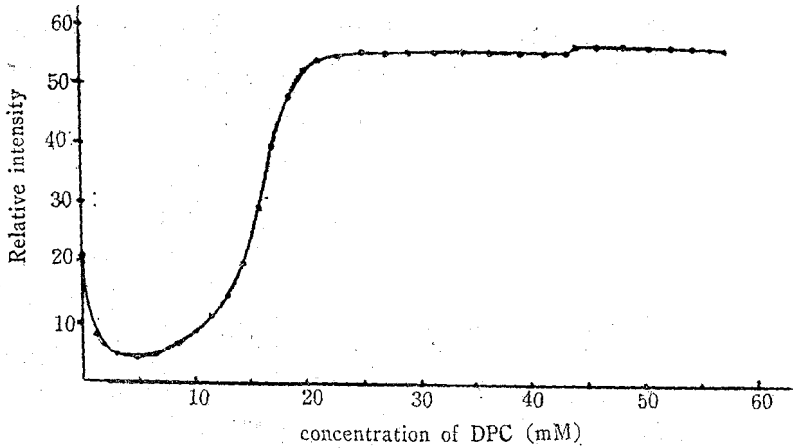


Fig. 2. Fluorescence intensities of the DPC-eosin systems in aqueous solution as a function of concentration of DPC at 25°C. Eosin concentration $10^{-5}M$, Excitation wavelength 525nm.

Fig 2는 파장 525nm인 excitation light로 excitation시켜 측정된 eosin-DPC계의 상대적인 형광강도를 DPC 수용액의 농도에 대하여 Plot한 것이다.

형광강도는 15mM에서 갑자기 증가하고 20mM이상에서는 거의 일정하며 43mM에서 극히 조금 증가한다. 20mM이상에서 거의 일정한 것은 eosin분자의 대부분이 monomer형으로 DPC미셀중에 강력히 가용화 되었음을 나타낸다. 따라서 p 값은 용액중의 DPC미셀의 Brownian rotation을 정확히 반영할 것이다.

Fig 3은 DPC-eosin계의 수용액의 편광도 p 와 DPC농도 사이의 관계를 나타낸다.

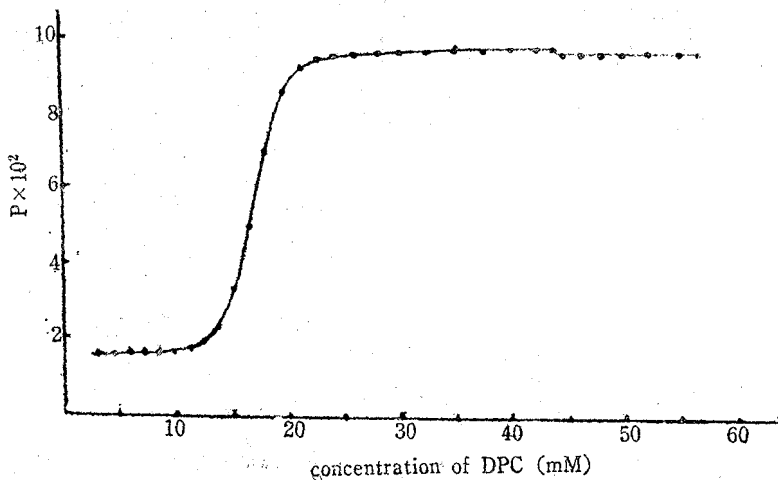


Fig. 3. Aplot of the degree of polarization against the concentration of DPC at 25°C. Excitation wavelength 525nm.

그림에서 편광도는 17mM(1st CMC) 전후에서 갑작스러운 증가외에 약 43mM에서 갑작스러운 감소를 볼 수 있다. 이 나중 변화가 생기는 DPC농도는 다른 측정¹⁻³⁾에서 나타난 2nd CMC값과 잘 일치한다. 이 현상은 2nd CMC에서 미셀구조에 어떤 변화가 생겼음을 의미한다.

Perrin^{6,7)}에 따르면 구형 형광분자의 Brownian rotation으로 인하여 생기는 형광 편광도 값 p 와 그 형광분자의 molar volume(V) 사이에는 다음식과 같은 관계가 있다.

$$1/p+1/3=(1/p_0-1/3) (1+\tau RT/\eta V) \quad (3)$$

여기서 p_0 는 $T/\eta=0$ 일때의 편광도, R 는 기체상수, T 는 절대온도, τ 는 형광수명, η 는 용매의 점도이고 이 분자의 회전 relaxation time(ρ)은 $3V\eta/RT$ 와 같다. DPC미셀-eosin계에서 (2)식중의 V 는 eosin이 가용화된 미셀의 유효체적이라고 볼 수 있다. V 값은 P, η, T 측정치에 의존할 뿐만 아니라 τ 및 p_0 값에도 의존한다.

DPC-eosin계의 수용액의 형광수명은 eosin의 수용액($10^{-5} \sim 10^{-6}M$)에서 양자수율(ϕ)은 0.12¹²⁾, 형광수명(τ)은 4.7nsec임이⁹⁾ 알려져 있으므로 이들 값과 다음과 같은 관계를 이용하여 산출하였다.

두 eosin용액에서의 eosin의 형광수명을 각각 τ_1, τ_2 ; 양자수율을 각각 ϕ_1, ϕ_2 라 하면 이들사이에 는 다음과 같은 관계식이 성립한다¹³⁾.

$$\frac{\tau_1}{\phi_1} = \frac{\tau_2}{\phi_2} \quad (3)$$

두 eosin용액을 같은 용기를 쓰고, 같은 파장, 같은 세기의 excitation light로 excitation 시켰을 때 전 형광의 단위 시간마다의 광양자수를 F_1, F_2 , excitation light의 파장에서 absorbonce를 ϵ_1, ϵ_2 라 하면 양자수율 ϕ_1 과 ϕ_2 사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{F_1 \epsilon_1}{F_2 \epsilon_2} \quad (4)$$

그런데 이 경우 F_1 과 F_2 의 비는 spectrophotofluorometer를 이용하여 그린 두 용액의 형광스펙트럼을 photomultiplier의 response sensitivity가 파장에 따라 다르므로 이것을 보정하여 준 형광스펙트럼의 면적비와 같다. 파장 525nm의 빛으로 excitation 시킨 eosin수용액과 DPC-eosin계 수용액의 각 DPC 농도에서의 형광스펙트럼을 보정("Aminco Bowman"회사의 IP21형의 photomultiplier의 spectral response curve이용)¹⁴⁾하고 곡선 밑의 면적을 면적계로 측정 한 값과 같은 excitation 파장에서 측정 한 eosin 수용액과 DPC-eosin계 수용액의 각 DPC농도의 absorbance를 (3), (4)식에 대입하여 DPC각농도 수용액에서 DPC-eosin계의 τ 을 계산하였다.

그 결과 25°C 수용액에서 DPC-eosin계의 τ 는 1st CMC이상의 광범위한 농도영역에 걸쳐 일정하며 그 값은 8.8nsec였다.

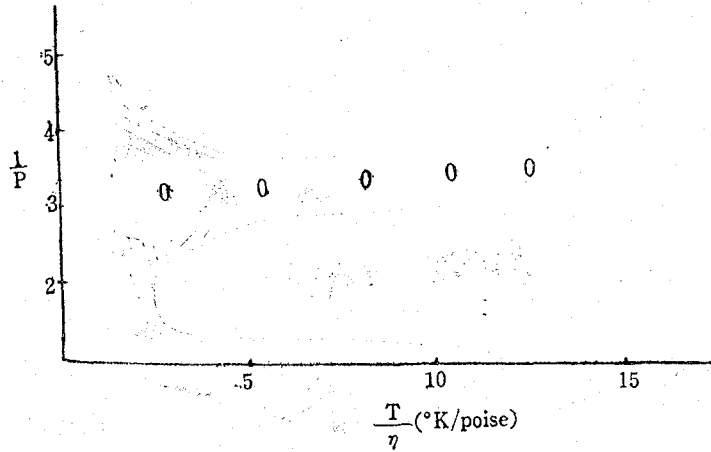


Fig. 4. Plots of $\frac{1}{p}$ VS $\frac{T}{\eta}$ for the glycerin solution of eosin. Concentration of eosin $10^{-5}M$

p_0 의 값은 다음과 같이 구하였다. 식(2)에서 p_0 는 $T/\eta=0$ 때의 편광도이며 $RT\tau/\eta V$ 는 Brownian rotation에 관한 항이므로 p_0 는 Brownian rotation이 없을때의 편광도이다. 그런데 점도가 매우 큰 용매의 eosin의 묽은 용매에서는 Brownian rotation에 의한 polarization의 감소는 없을 것이므로 이때의 편광도는 p_0 에 해당한다¹⁵⁾.

본 실험에서는 고점도 용매로 glycerin을 택하고 온도 변화에 따른 p 를 산출하고 (2)식에 따라 $\frac{T}{\eta}$ 에 대한 $\frac{1}{p}$ 을 plot라고 $\frac{T}{\eta}=0$ 로 외면장하여 p_0 를 실험적으로 구하였다. eosin의 p_0 값은 0.32였다.

25°C DPC-eosin계 수용액에서의 DPC의 유효미셀체적은 미셀이 구형이라고 가정하면 위에서 얻은 τ , p_0 값을 (2)식에 대입하므로써 계산된다. 그 결과를 Table I에 종합하였다.

Table. 1. Depolarization results of the DPC-eosin systems at 25°C. $p_0=0.32$
 $\eta=0.008904$ poise $T=298.15^\circ K$

DPC(mM)	P	ρ (nsec)	V (ml per grammicelle)
14	0,026	0.7	682
15	0,036	1.4	1261
16	0,046	2.8	2631
17	0,059	4.6	4273
18	0,075	6.9	6395
19	0,089	9.1	8432
20	0,092	9.5	8831
21	0,095	10.0	9241
⋮	⋮	⋮	⋮
42	0,095	10.0	9241
43	0,094	9.8	9103
⋮	⋮	⋮	⋮
60	0,094	9.8	9103

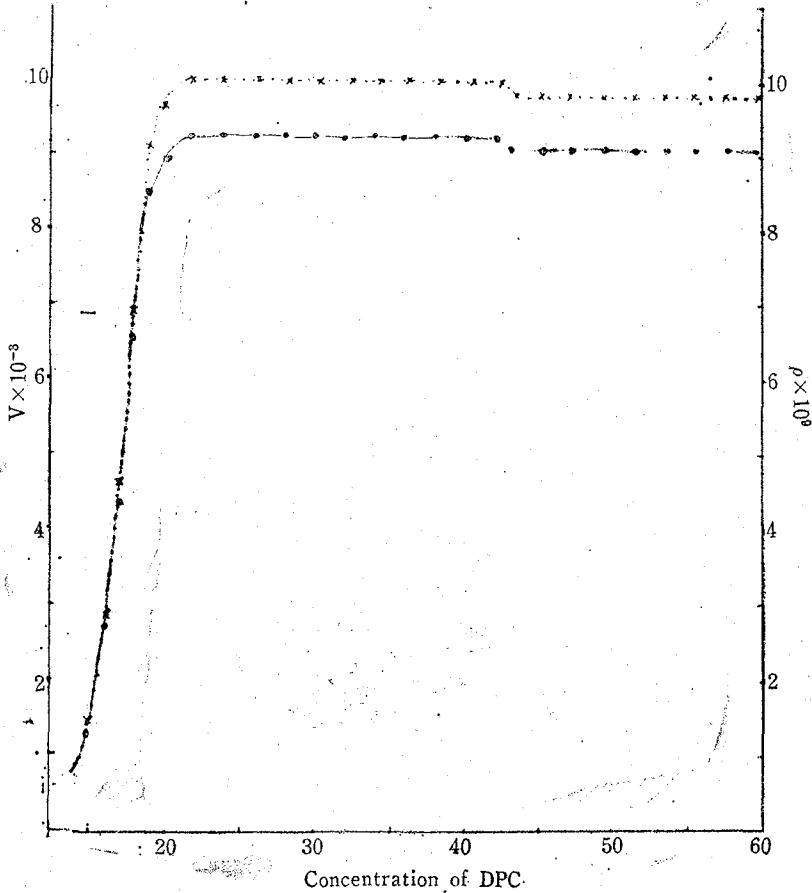


Fig. 5. Plots of ρ (---) and V (—) against the concentration of DPC at 25°C

여기서 ρ 와 V 는 각각 미셀의 rotational relaxation time과 유효미셀체적이다.

Fig 5는 DPC의 농도에 대한 ρ 와 V 를 plot한 것이다.

Table I과 Fig. 5에 나타난 결과는 다음과 같이 종합할 수 있다.

(1) DPC 미셀체적은 1st CMC(17mM)에서 농도 증가와 더불어 갑자기 증가하고 21mM 이상에서는 V 의 일정한 값(9,200ml/gram micelle)을 유지한다.

(2) 그리고 2nd CMC(43mM)에서 DPC미셀의 체적은 갑자기 극소량 감소한 다음 일정치로 유지된다. 이 사실은 본인의 전보문 점도측정²⁾, 초음파흡수계수측정⁴⁾에서 나타난 현상과 잘 부합되는 사실이다. 그러나 왜 2nd CMC에서 갑자기 이런 변화가 일어나는지 그 이유는 아직 명백하지 않다. 이 문제는 장차 다른 연구로 규명될 것이다.

References

1. Lee K.M. et al, (1971). 서울대학사대논총, 1: 265.
2. Lee K.M. et al, (1975). *J. Korean Chem. Soc.*, 19: (5) 289.
3. Lee K.M. et al, (1975). *J. Korean Chem. Soc.*, 19 (6): 398.
4. Lee K.M (1976). *J. Korean Chem. Soc.*, 20 (3): 193.
5. Sota N. and K. Tyuzyo, (1953). Bulletin of the Chem. Soc. of Japan, 26: 177.
6. Perrin, F. (1929). *J. Ann. Phys. (Paris)* 12: 169.
7. Perrin, F. (1926). *J. Phys. Radium*, 7: 390.
8. *Singleterry* and L.A. Weinberger, (1951). *J. Am. Chem. Soc.* 73: 4574.
9. Birks J.B. and I.H. Munro, (1967). In *Progress in Reaction Kinetics*, Perganron Press, Oxford, 4: 281.
10. Parker C.A. and W.T. Rees, (1960). *Analyst.*, 85: 587.
11. Chen R.F. and R.L. Bowman, (1965). *Science*, 147: 729.
12. Forster L.S. Forster and R. Livingston, (1955). *J. Chem. Phys.* 20: 1315.
13. Ware W.R. and B.A. Baldwin, (1964). *J. Chem. Phys.*, 40: 1703.
14. American Instrument Co., (1971). Manual of "Aminco-Bowman Spectrophotofluorometer" p.20
15. Weber, G. (1966). Polarization of the Fluorescence of Solutions", in D.M. Hercules Ed., "Fluorescence and Phosphorescence Analysis," Interscience, New york, *chap.* 8.

The study of 2nd CMC of Dodecyl Pyridinium Chloride in aqueous solution using Fluorescence Depolarization.

Lee Kun moo, Seo geong ssang.
(Department of chemistry)

Abstract

The depolarization of the fluorescence emitted from a dye solubilized in the micelle was measured over a wide concentration range of Dodecyl Pyridinium Chloride (DPC). The polarization of the fluorescence showed an abrupt increase at the 1st CMC (17mM) and an abrupt decrease at about 43mM of DPC, the latter agrees very closely with the 2nd CMC revealed by conductivity and viscosity measurements. This phenomenon implies that there is a certain change in the micelle structure at the 2nd CMC.

The micellar size was calculated from the fluorescence depolarization data using Perrin's equation. The results showed that; the micellar volume of DPC abruptly increases at 1st CMC and reaches a constant value (about 9200ml/gram-micelle) and then keep up the value with the increase in the concentration of DPC, and the micellar volume of DPC decreases abruptly at the 2nd CMC and again remains at another constant value above the 2nd CMC.