

4 차화된 폴리(4 - 비닐피리딘) 과 메틸오렌지동족체와의 상호작용(I) 메틸오렌지동족체의 소수성의 영향

김 우 식 · 서 관 호

경북대학교 공과대학 고분자공학과
(1985년 9월 27일 접수)

Interaction of Quarternized Poly (4-vinylpyridine) with the Homologs of Methyl Orange. (I) Hydrophobic Effect of Dyes

Woo-Sik Kim and Kwan-Ho Seo

*Department of Polymer Science, Kyungpook
National University, Taegu, Korea.*

(Received September 27, 1985)

Abstract: The interaction of poly (4-vinyl-N-methylpyridinium iodide) with methyl, ethyl and propyl orange was studied by an equilibrium dialysis method at various temperatures. The first binding constants (K_1) and the thermodynamic parameters for the binding systems were calculated. It was found that the free energy change (ΔG) and the enthalpy change (ΔH) were all negative and the entropy change (ΔS) was largely positive. The longer the alkyl chain of the dyes, the more positive were K_1 and ΔH and hence the larger was ΔS . The favorable ΔG for the binding systems seemed to be a result of ΔS rather than ΔH . Temperature dependences of the thermodynamic parameters were apparently observed. That is, ΔG and ΔH became larger in absolute magnitude as the temperature increased. The positive quantity of ΔS tended to decrease with increasing temperature. These results obtained could be interpreted by the hydrophobic interaction between alkyl groups of the dyes and poly (4-vinyl-N-methylpyridinium iodide).

1. 서 론

최근 여러가지 수용성 고분자와 저분자화합물과의 결합에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다^{1~9}. 이들 연구는 생체내의 대사과정을 이

해하는데 도움을 줄 뿐만 아니라 섬유의 염색 기구를 규명하는 데에도 도움을 줄 수 있다.

Klotz 등⁶은 알부민과 저분자화합물과의 결합에 관한 보고에서 알부민의 소수성기들이 Cl-uster를 형성하여 여기에 저분자 소수성기들이

* 本 論文을 沈貞燮 教授 華甲記念 論文으로 증명합니다.

접근함으로써 저분자화합물의 결합이 용이하게 된다고 하였다. Takagishi 등⁷은 소수성이 큰 ring 화합물을 분자내에 가지는 폴리비닐피리리돈에 산성염료가 많이 염착된다고 보고하였다. Takagishi 등⁸은 가교폴리에틸렌이민과 저분자 화합물과의 상호작용에 관한 보고에서 가교고분자는 저분자가 결합하기 쉽도록 빈자리를 제공하기 때문에 결합량이 많아진다고 하였다. Nakata 등⁹은 piperidinium polycation 을 이용해서 산성염료와 염착을 시켰는데 주쇄의 cyclic 구조에 의해 염료의 염착이 용이하게 되어 염착량이 많아진다고 보고하였다.

그러나 지금까지 보고된 고분자-저분자계의 상호작용에 관한 연구의 대부분은 저분자 소수성기의 영향을 검토한 것이라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 고분자-저분자계의 상호작용에 미치는 고분자소수성기의 영향과 저분자소수성기의 영향을 비교검토하기 위한 전 단계로 poly(4-vinyl-N-methylpyridiniumiodide) (C_1P4VP)와 메틸오렌지 동족체와의 염착실험을 행하고 이 염착에 미치는 메틸오렌지 동족체의 소수성영향을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시 약

4-비닐피리딘은 일급시약을 일반정제법¹⁰에 따라 정제하였다. 아세톤, 초산에틸, 요오드화메틸, 니트로메탄, 중탄산나트륨, 인산이수소칼륨등은 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 과산화벤조일은 벤젠을 용매로 하여 2회 재결정하였고, 테트라히드로푸란은 나트륨을 넣고 환류한 후 증류하였다. 메틸오렌지, 에틸오렌지는 일급시약을 체적비 1:1의 메탄올-물 혼합용매로 재결정하였고 프로필오렌지는 Hickinbottom 등¹¹에 의한 방법을 이용하여 합성한 후 에탄올로 3회 재결정하였다. 반투막은 분자량 10,000 및 1,000 이하의 화합물을 제거할 수 있는 Spectrum Medical Industries社

의 것을 각각 사용하였다.

2-2. C_1P4VP 의 합성¹²

4-비닐피리딘의 중합¹³은 과산화벤조일을 개시제로 하여 테트라히드로푸란 중에서 60°C로 15시간 가열하였다. 중합혼합물을 에탄올에 녹인 후 에틸에테르로 침전시켜 분리시키고 감압 건조하였다. 제조한 폴리(4-비닐피리딘)의 평균분자량은 에탄올을 용매로 30°C에서 점도법¹⁴으로 측정된 결과 약 380,000이었다.

C_1P4VP 의 합성은 다음과 같이 하였다¹². 폴리(4-비닐피리딘) 5 gr 을 니트로메탄 100ml에 용해시킨 후 질소기류하에서 요오드화메틸 10gr 을 적하시키고 실온에서 24시간 반응시킨 뒤 농축하여 농축액을 체적비 1:1의 아세톤-초산에틸 혼합용액에 침전시킨 후 여과하고 실온에서 감압건조하였다. 수율은 약 80%였다.

C_1P4VP 가 염착실험중 반투막안에서 반투막 밖으로 유출되는 것을 막기 위해서 C_1P4VP 를 물에 용해시켜 한외여과막으로 분자량 약 10,000 정도 이하의 것을 제거한 뒤 동결 건조하였다. 메틸화도는 동결건조한 C_1P4VP 의 탄소 및 질소의 원소분석 결과로 부터 구하였다. C_1P4VP 의 NMR 스펙트럼은 D_2O 를 용매로 사용하여 Varian T-60A NMR Spectrometer 로 측정하였다.

2-3. 염착실험

염착실험은 분자량 1,000 정도의 화합물을 통과시킬 수 있는 셀룰로오스 반투막을 사용하여 평형투석법으로 10, 20, 30, 40°C에서 각각 70, 60, 50, 40시간 동안 shaking 하면서 행하였다. 사용염료는 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지이었다. 염욕은 염착과정의 정전기적인력 및 물흡광계수의 값을 일정하게 하기 위해서 0.1M의 $NaHCO_3$ - KH_2PO_4 로 만든 pH 7의 완충용액을 사용하였다. 욕비는 여러가지 농도의 염욕 50ml에 대해 폴리머 0.05gr (1,000:1)으로 하였으며 평형염착량은 처음 염욕의 농도에서 평형염착시간에 도달한 후 남은 잔욕의 농도를 빼줌으로서 구하였다. 농도결정은 미리 작

성한 검량선으로 부터 구하였고 이때 사용한 기기는 Varian Cary 219 Spectrophotometer이며 측정파장은 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지에 대해 각각 465nm, 472nm 및 474nm 이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 은 C₁P4VP 의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. δ7.6과 δ8.5의 피이크는 피리딘환의 수소에 해당한다. 폴리(4-비닐피리딘)의 NMR 스펙트럼과의 비교로 부터 δ1.2에서 δ2.1까지의 넓은 피이크는 주쇄의 메틸렌기 및 메틴기의 수소에 해당하는 것으로 생각된다. δ4.0 근처의 피이크는 피리딘환의 질소에 치환된 메틸기의 피이크라 할 수 있다. 원소분석 결과로 부터 계산된 메틸화도는 98%이었다.

뒷 부분에서 알수 있겠지만 C₁P4VP와 메틸오렌지동족체와의 염착에 있어서 평형염착량과 잔육의 농도의 역수관계는 전부 직선으로 나타났다. 그러므로 이들 염착체는 langmuir 형 흡착에 해당되어 염착의 일차결합상수를 구하는데 다음의 Klotz식¹⁵을 사용하였다.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{nk} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{n} \quad (1)$$

이 식에서 n은 염착자리수이고 k는 고유결합상수이며 c는 평형에 도달한 후 남은 잔육의 농도이고 r은 평형에서의 염착량이다. 여기서 1/r

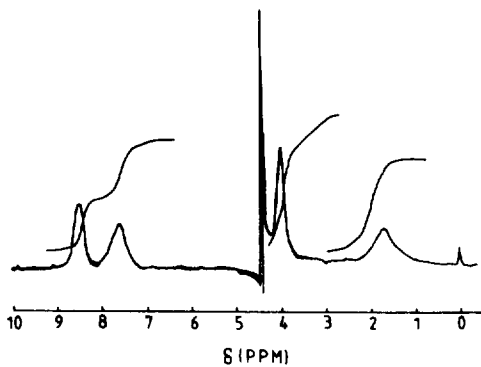


Fig. 1. NMR spectrum of C₁P4VP in D₂O.

과 1/c 을 플롯하여 기울기와 절편으로 부터 각각 1/nk 과 1/n 을 구할 수 있다. 그러나 1/n 의 값은 매우 작아서 그 역수인 n의 값을 구하

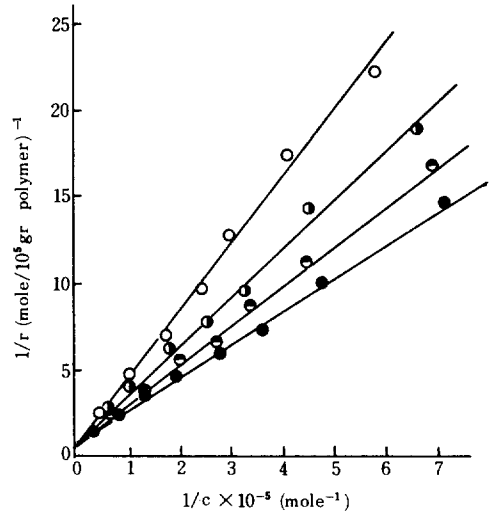


Fig. 2. Relation between 1/r and 1/c for the binding of methyl orange by C₁P4VP : (○) 40°C; (●) 30°C; (◐) 20°C; (◑) 10°C. NaHCO₃-KH₂PO₄ buffer, pH 7.0.

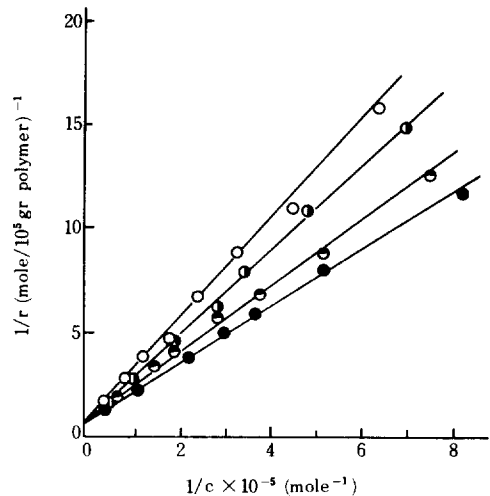


Fig. 3. Relation between 1/r and 1/c for the binding of ethyl orange by C₁P4VP : (○) 40°C; (●) 30°C; (◐) 20°C; (◑) 10°C. NaHCO₃-KH₂PO₄ buffer, pH 7.0.

더라도 오차가 크기 때문에 일차 결합상수 K_1 ($=nk$) 으로 염착특성을 검토하였다¹⁶. 또한 열역학적파라메타인 엔탈피변화(ΔH), 자유에너지변화(ΔG), 엔트로피변화(ΔS)를 구하기 위해 다음의 Gibbs식 (2), (3) 및 (4)를 사용하였다.

$$\Delta H = -R \{d \ln(nk)/d (1/T)\} \quad (2)$$

$$\Delta G = -RT \ln (nk) \quad (3)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (4)$$

여기서 R은 기체상수이고 T는 절대온도이다.

Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4는 C₁P4VP와 메틸오렌지, 에틸오렌지 및 프로필오렌지와의 염착실험을 여러온도에서 행하고 1/c과 1/r을 플롯트한 것이다. 이들 플롯트는 4종류의 온도에 대해 모두 좋은 직선을 나타내었다. 이들 그림에서 직선의 기울기의 역수인 일차결합상수는 모두 온도가 낮을수록 커졌다. 염착은 정전기적인력, 소수성작용 및 여러가지 다른 인력에 의해 일어난다고 할 수 있고¹⁷ 온도가 낮을수록 일차결합 상수가 커지는 것은 소수성에 의한 염착을 제외한 염착이 발열적으로 일어나기 때문일 것이다⁷. 같은 염착온도에서 Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4를 비교할때 염료의 알킬기가 클수록 기울기의 역수는 커졌다. 이것은 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지에는 알킬기 크기의 차이만 있기 때문에 메틸오렌지동족체의 소수성에 기인하는 것으로 생각된다. (2)식에 의해 이들 염착계의 ΔH 를 구하기 위해 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4의 직선의 기울기로 부터 구한 nk를 1/T에 대한 대수플롯트한 것이 Fig. 5이다. Fig. 5로 부터 각 온도에서 접선의 기울기를 구하고 이 기울기 값을 (2)식에 대입하여 각 온도내에서의 ΔH 를 구하였다. ΔG 는 일차결합상수를 사용하여 (3)식으로 구하였다. ΔS 는 ΔH 와 ΔG 를 사용하여 (4)식으로 구하였다. Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8은 이 염착계에 미치는 온도에 대한 ΔH , ΔS 및 ΔG 의 의존성을 각각 플롯트한 것이다. Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 염료의 알킬기가 커짐에 따라 ΔH 및 ΔS 는

커졌고 ΔG 는 작아졌다. ΔH 가 커지는 것은 염료의 알킬기가 클수록 염료주변의 물의 규칙성은 보다 커져서 염료주변의 물을 파괴하는데에는 보다 많은 에너지가 요구되기 때문일 것이

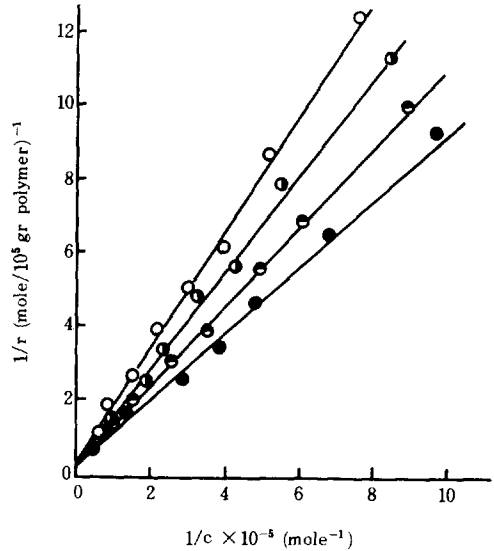


Fig. 4. Relation between 1/r and 1/c for the binding of propyl orange by C₁P4VP : (○) 40 °C ; (◐) 30 °C ; (◑) 20 °C ; (●) 10 °C. NaHCO₃ - KH₂PO₄ buffer, pH7.0.

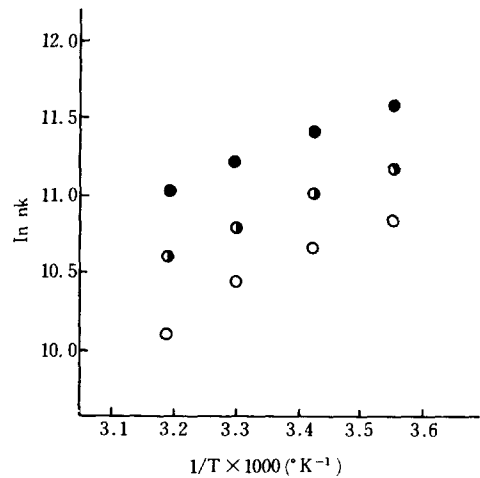


Fig. 5. Relation between ln nk and reciprocal absolute temperature : (○) methyl orange ; (◐) ethyl orange ; (●) propyl orange.

4 차화된 폴리(4 - 비닐피리딘) 과 메틸오렌지동족체와의 상호작용(I)

다¹⁸. 또한 염료의 알킬기가 커질수록 ΔS 가 커지는 것도 마찬가지로 이유¹⁸로 설명될 수 있다. 즉, 염료의 알킬기가 커질수록 염료주변의 물의 규칙성은 보다 커져서 염착이 일어나기 전의 엔트로피는 보다 낮아지므로 염료주변의 물

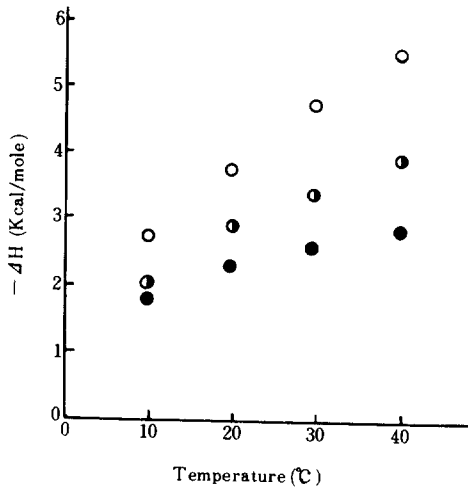


Fig. 6. Temperature dependence of enthalpy change for binding : (○) methyl orange ; (◐) ethyl orange ; (●) propyl orange.

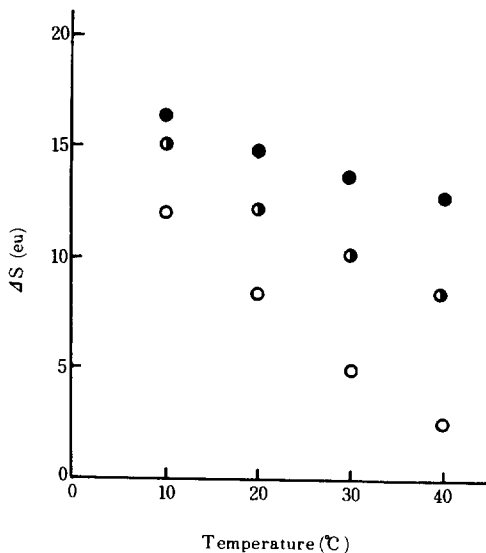


Fig. 7. Temperature dependence of entropy change for binding : (○) methyl orange ; (◐) ethyl orange ; (●) propyl orange.

을 파괴하는 과정의 ΔS 가 커지게 된 것으로 생각할 수 있다. 그리고 ΔG 가 작아지는 것은 ΔS 와 ΔH 중에서 ΔS 에 더 많은 영향을 받기 때문⁷ 일 것이다. 즉, ΔH 로 보아서 이 염착이 일어나기가 불리하지만 ΔS 가 그 이상으로 커지기 때문에 이 염착이 일어난다고 할 수 있다. 한편 온도가 증가할수록 ΔH , ΔS , ΔG 는 모두 작아졌다. 위의 결과는 다음과 같이 설명할 수 있다. 온도가 증가할수록 염료의 탄화수소 주위의 물 및 고분자의 비극성 부분을 둘러싸고 있는 물의 분자간력이 약화되어 수소결합이 쉽게 파괴될 수 있으므로 ΔH 는 작아진다고 생각된다⁴. 또한 온도가 높을수록 염착이 일어나기전의 물의 엔트로피가 크기 때문에 ΔS 는 작아지게 된 것으로 생각할 수 있다⁴. 그리고 소수결합은 물의 수소결합이 파괴되어 생길 수 있는 결합이라 할 수 있고 이 과정은 흡열과정 이므로 온도가 높을수록 소수결합의 안전성은 커져서⁷ ΔG 는 작아지게 된 것으로 사료된다. 이상의 결과로 부터 이 염착제에는 소수결합이 관여하고 있음을 알 수 있다. Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 의 결과로 부터 구한 일차결합상수 및 Fig. 5, (2) 식, (3) 식, (4) 식으로 부터 구한 열역학적파라메타의 값들을 Table I 에 종합하였

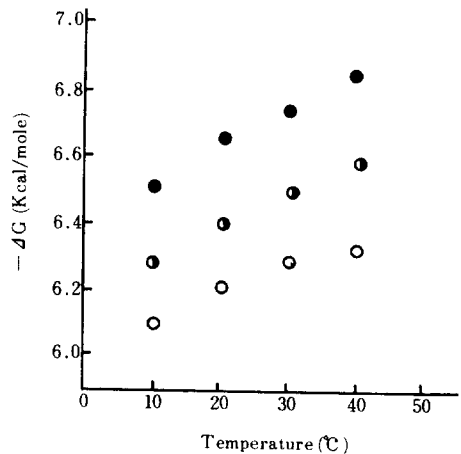


Fig. 8. Temperature dependence of free energy change for binding : (○) methyl orange ; (◐) ethyl orange ; (●) propyl orange.

Table 1. The First Binding Constants and the Thermodynamic Parameters for the Binding of Methyl Orange and It's Homologs by C₁P4VP

DYE	nk x 10 ⁻⁴				ΔG^* Kcal / mole	ΔH^* Kcal / mole	ΔS^* e u
	10°C	20°C	30°C	40°C			
M O	5.30	4.43	3.50	2.55	-6.28	-4.75	5.05
E O	7.36	6.27	5.00	4.16	-6.49	-3.41	10.16
P O	10.96	9.52	7.62	6.32	-6.74	-2.53	13.89

* Measurements at 30°C.

다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 일정온도에서 알킬기가 커질수록 nk, ΔH 및 ΔS 는 커졌고 ΔG 는 작아졌다. 알킬기가 커질수록 ΔG 가 작아지고 이에 따라 염료의 염착량이 커지는 것을 고려할 때 ΔH 로 보아서는 염료의 알킬기가 커질수록 염착이 어렵지만 ΔS 가 그 이상으로 커지기 때문에 염료의 알킬기가 커질수록 염착량이 커진다고 할 수 있다⁶. 즉, 소수성에 의한 염착은 ΔH 보다 ΔS 에 더 큰 영향을 받는다고 할 수 있다. polylysine 과 메틸오렌지와의 염착¹을 25°C 에서 행하였을때 ΔS 는 1.4 eu 이었고, polyethyleneimine 과 메틸오렌지와의 염착²을 25°C 에서 행하였을때 ΔS 는 3.2eu 이었다. 비교적 소수성이 큰 수용성 고분자인 폴리비닐피롤리돈과 메틸오렌지 동족체와의 염착⁷에서 ΔS 의 값은 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지에 대해 각각 5.7, 11.5, 14.9eu 를 나타내었다. 이 값들과 Table1의 C₁P4VP와 메틸오렌지 동족체와의 염착실험에서 구한 ΔS 값들과 비교할때 C₁P4VP와 메틸오렌지 동족체와의 염착계는 소수성의 영향을 상당히 받는다고 할 수 있다.

결론적으로 염착실험에 의해 구해진 일차 결합상수와 열역학적파라메타는 C₁P4VP와 메틸오렌지 동족체와의 염착계에 소수결합이 상당히 관여하고 있는 것을 시사한다고 할 수 있다.

본 연구는 1985년도 한국과학재단 연구비로 수행되었으며 이에 심심한 사의를 표하는 바이다.

참 고 문 헌

1. I.M. Klotz and J.U. Harris, *Biochemistry*, **10**, 923 (1971).

2. I.M. Klotz, G.P. Royer, and A.R. Sloniewsky, *Biochemistry*, **8**, 4752 (1969).
 3. M. Niino, Y. Ueno, T. Araki, and Y. Sekine, *Polymer Comm.*, **24**, 124 (1983).
 4. R. Sinta and J. Smid, *Macromolecules*, **13**, 339 (1980).
 5. K. Kobayashi and H. Sumimoto, *Macromolecules*, **13**, 234 (1980).
 6. I.M. Klotz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2299 (1946).
 7. T. Takagishi and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889 (1973).
 8. T. Takagishi, T. Sugimoto, A. Hayashi, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2311 (1983).
 9. T. Takagishi, Y. Nakata, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 807 (1974).
 10. 大津隆行, 木下雅悦, 高分子合成實驗法, p.77, 化學同人, 1976.
 11. W.J. Hickinbottom and E.W. Lambert, *J. Chem. Soc.*, 1383 (1939).
 12. N. Menschukin and Z. Physik. Chem., **6**, 41 (1890).
 13. F. Leavitt, V. Stannett, and M. Szwarc, *J. Polym. Sci.* **31**, 193 (1958).
 14. J.B. Berkowitz, M. Yamin, and R.M. Fuoss, *J. Polym. Sci.*, **28**, 69 (1958).
 15. I.M. Klotz, F. Walker, and R. Pivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).
 16. I.M. Klotz, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, **14**, 97 (1950).
 17. T. Takagishi, K. Imajo, and N. Kuroki, *SEN-I GAKKAISHI*, **32**, 518 (1976).
 18. C. Tanford, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4240 (1962).