

가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지 동족체와의 결합에 대한 온도의 의존성

김 우 식 · 황 용 연 · 오 대 희

경북대학교 고분자공학과
(1987년 9월 20일 접수)

Temperature Dependence on the Binding of Methyl Orange and Its Homologs by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine)

Woo-Sik Kim, Yong-Yeon Hwang, and Dae-Hee Oh

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

(Received September 20, 1987)

요 약 : 4-비닐피리딘과 N, N' -메틸렌비스아크릴아미드를 라디칼중합하여 후자의 단량체 5.8몰 %를 함유하는 가교폴리(4-비닐피리딘)를 제조하였다. pH 7의 완충용액중에서 이 가교 고분자와 메틸오렌지 동족체(메틸오렌지, 에틸오렌지 및 프로필오렌지)와의 결합에 대한 일차결합상수(K_1) 및 열역학파라메타를 구하였다. 온도에 따른 일차결합상수를 도시하였을 때 이들 3종류의 염료에 대해 흡열곡선을 나타내었다. 프로필오렌지에 대한 최대 K_1 의 온도는 메틸오렌지와 에틸오렌지에 대한 최대 K_1 의 온도보다 높았다. 이들계의 결합에 대한 엔트로피변화의 값은 컸다. 이들 결과는 결합에 있어서 큰 소수성의 기여로 설명될 수 있다. 뿐만 아니라 이들 결합계는 큰 K_1 값을 나타내었다.

Abstract : Poly(4-vinylpyridine) with the extent of crosslinkage of 5.8 mole percent was prepared by radical copolymerization of 4-vinylpyridine with N, N' -methylenebisacrylamide. Its ability to bind methyl orange, ethyl orange and propyl orange at 30, 40, 50 and 60°C respectively, was examined in a buffer solution of pH 7. The first binding constants(K_1) and the thermodynamic parameters were evaluated. Endothermic curves appeared for all three dyes when the first binding constants were plotted as a function of temperature. The temperature of maximum of K_1 for methyl orange and ethyl orange was different from that for propyl orange. The values of entropy change for these binding systems were high. These results can be accounted for in terms of the large hydrophobic contribution to the binding. In addition, these binding systems showed high values of K_1 .

서 론

저분자로서 메틸오렌지동족체와 고분자와의 결

합은 대부분의 경우 발열적이나 극히 드물게는 흡열적이다. 지금까지 보고된 흡열과정을 수반하는 결합계는 bovin serum albumin-butyl orange

계,¹ hydroxyethylmethacrylate-*N*-vinyl-2-pyrrolidone copolymer-butyl orange, vinylpyrrolidone-*N*-alkyl-4-vinylpyridine 공중합체-*p*-toluene sulfonate³ 또는 지방산⁴ 계이다. 이들 결합계의 결합이 흡열과정으로 일어나는 것은 소수성 상호작용이 크기 때문이라고 보고되었다.^{1,2,4}

위의 수용성고분자를 포함하는 결합계와는 달리 가교고분자와 저분자와의 결합에 있어서 흡열과정을 수반하는 결합계로서는 가교폴리(비닐피롤리돈)-pentyl orange 계⁵가 다만 보고되어 있을 뿐이다. 이 계는 열역학 파라메타가 검토되어 있지 않으며, 그것은 Klotz 폴로트⁶에 의해 직선이 되지 않은 pentyl orange의 농도 영역이 있었기 때문인 것 같다.

N-alkylated poly(4-vinylpyridine)-메틸오렌지동족체계는 결합에 있어서 소수성 상호작용을 상당히 나타내는 결합계였고,^{7,8} vinyl pyrrolidone-*N*-alkyl-4-vinylpyridine 공중합체-저분자계^{3,4}는 결합에 있어서 흡열과정을 나타냈으므로 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계는 양의 엔탈피 변화를 나타낼 가능성이 있는 계로 생각해 왔다.

따라서 본 연구에서는 *N,N'*-메틸렌비스아크릴아미드로 가교된 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체계와의 결합에 있어서 결합능 및 열역학 파라메타를 구하고 결합능에 미치는 온도의 영향 및 열역학파라메타의 특징을 고찰하였다.

실 험

시 약

4-비닐피리딘(Tokyo Kasei Co.)은 일급시약을 진공증류(65°C / 15mmHg)하여 정제하였고 *N,N'*-메틸렌비스아크릴아미드는 Electrophoresis급으로 Nakarai Chemical Co.로부터 공급되었다. 아조비스이소부틸로니트릴은 일급시약을 메탄올로 2회 재결정하여 정제하였다. 메틸오렌지 및 에틸오렌지는 일급시약을 물과 에탄올과의 혼합용매(v/v, 1/1)로 재결정하여 정제하였다. 프로필

오렌지는 Hickinbottom등⁹과 Klotz등¹⁰의 방법으로 합성하고 정제하였다. 중탄산나트륨 및 인산이수 소칼륨은 일급시약을 정제하지 않고 사용하였다.

가교폴리(4-비닐피리딘)의 합성

4-비닐피리딘과 *N,N'*-메틸렌비스아크릴아미드를 공중합하여 가교폴리(4-비닐피리딘)을 제조하였다. 4-비닐피리딘 7.00g(6.67×10^{-2} 몰), *N,N'*-메틸렌비스아크릴아미드 1.03g(6.67×10^{-3} 몰) 및 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 6×10^{-3} g(3.66×10^{-5} 몰)을 메탄올 30mL에 녹여서 중합관에 넣고 30분 동안 질소치환한 후 중합관을 용봉하고 60°C에서 6시간 동안 가열하였다. 중합된 침전물을 메탄올로 세척하고 감압건조 하였다. 수율은 76%였다. 제조한 공중합체중의 4-비닐피리딘의 몰수에 대한 메틸렌비스아크릴아미드의 몰수 즉, 가교도는 5.8 몰%였다.

결합실험

결합과정에 있어서 이온결합을 가능한 한 줄이기 위해 0.1M의 NaHCO₃-KH₂PO₄로 만든 pH 7의 완충용액을 사용하여 여러가지 농도의 메틸오렌지 동족체의 용액을 만들었다. 이 용액 10 mL와 100 mesh 입자보다 작은 분말 가교폴리(4-비닐피리딘) 0.01g을 각각의 시험관에 넣고 이들 시험관을 각각 30, 40, 50 및 60°C에서 100, 60, 40 및 30시간 shaking하면서 가교 고분자와 메틸오렌지동족체를 평형결합시켰다. 평형결합시킨후 즉시 가교 고분자를 제거하였고 고분자를 제거한 용액의 메틸오렌지동족체의 농도를 스펙트로포토메타로 측정하였다. 평형결합된 메틸오렌지동족체의 농도는 초기농도에서 평형결합되지 않은 농도의 차이로 구하였다.

결과 및 고찰

가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계의 결합능을 구하기 위해 가교폴리(4-비닐피리딘)의 10⁵g에 대한 메틸오렌지, 에틸오렌지 및 프로필오렌지의 평형결합된 각각의 몰수(r)의 역수를 평

형상에서 결합되지 않은 메틸오렌지동족체의 각각의 몰농도(c)의 역수로 플로트(Klotz plot)⁶한 것이 Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3이다. Klotz 플롯의 직선의 기울기의 역수는 일차결합상수(K₁)에 해당하고 이것은 결합능을 의미한다. 즉 이 연구에서는 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체 사이의 결합능을 뜻한다. Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3의 기울기의 역수로부터 4가지 온도에서 이들 결합계의 일차결합상수를 구하였다. 구한 일차결합상수를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 가교 폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지계와 가교폴리(4-비닐피리딘)-프로필오렌지

계의 일차결합상수는 각각 4×10⁶과 1.4×10⁷이다.

지금까지 보고된 가교고분자-메틸오렌지 동족체중에서 일차결합상수가 큰 계인 glutaraldehyde로 가교된 폴리에틸렌이민-메틸오렌지계와 비닐피롤리돈-디비닐벤젠공중합체-프로필오렌지계의 일차결합상수는 각각 1×10⁶ 과¹¹ 2×10⁶이다.¹² 4-비닐피리딘을 포함하는 고분자의 결합계로서는 N-알킬화폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계의 일차결합상수는 2×10⁴ -2×10⁵이다.^{7,8} 가교되지 않은 고분자-메틸오렌지동족체계중에서 일차결합상수가 가장 큰 계인 bovin serum albuminbutyl orange계의 일차결합상수는 3×10⁶이고 bovin serum

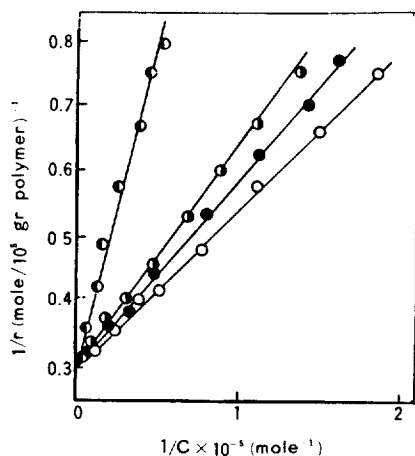


Fig. 1. Relationship between 1/r and 1/c for the binding of methyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridine) in 0.1M NaHCO₃-KH₂PO₄ at pH 7.0; (●) 30°C; (○) 40°C; (◐) 50°C; (◑) 60°C.

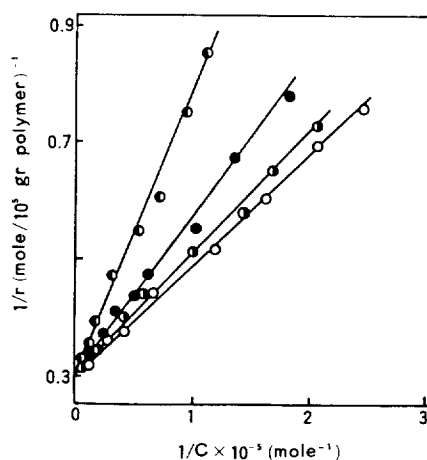


Fig. 2. Relationship between 1/r and 1/c for the binding of ethyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridine) in 0.1M NaHCO₃-KH₂PO₄ at pH 7.0; (●) 30°C; (○) 40°C; (◐) 50°C; (◑) 60°C.

Table 1. First Binding Constants and Thermodynamic Parameters for the Binding of Methyl Orange and Its Homologs by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine)^a.

Dye	K ₁ × 10 ⁶ b,c				b,C	ΔG ^d kcal/mol	ΔH ^d kcal/mol	ΔS ^d e.u
	30°C	40°C	50°C	60°C				
Methyl orange	3.47	4.07	3.04	0.95	-9.43	-1.05	26.77	
Ethyl orange	3.72	5.44	4.98	2.30	-9.61	3.04	40.42	
Propyl orange	3.99	8.54	13.66	4.98	-9.89	11.60	68.66	

^a The extent of crosslinkage is 5.8 mole percent.

^b Measurements in 0.1M NaHCO₃-KH₂PO₄ buffer, pH 7.0.

^c Calculated from the number of moles of dye bound per 10⁵g of the polymer.

^d Calculated at 40°C.

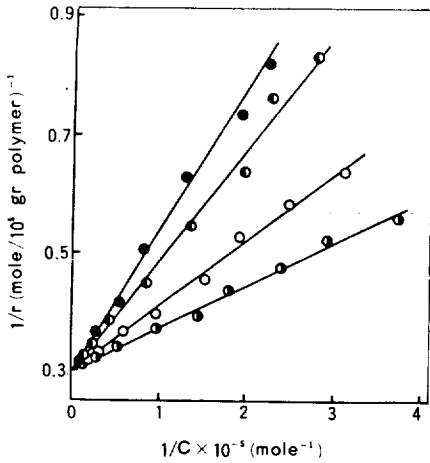


Fig. 3. Relationship between $1/r$ and $1/c$ for the binding of propyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridine) in 0.1M $\text{NaHCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ at pH 7.0 : (●) 30°C : (○) 40°C : (◐) 50°C : (◑) 60°C.

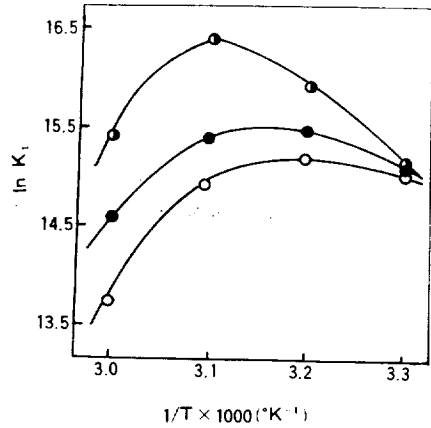


Fig. 4. Relationship between $\ln K_1$ and reciprocal of absolute temperature for the binding of methyl orange and its homologs by crosslinked poly(4-vinylpyridine) : (○) methyl orange : (●) ethyl orange : (◐) propyl orange.

albumin은 아마이드결합을 가진다.¹ 이들 결합계의 일차결합상수 보다 N, N' -메틸렌비스아크릴아미드로 가교된 폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지 동족체계의 일차결합 상수가 월등하게 큰 것은 이 고분자에 함유되어 있는 가교결합 및 가교결합의 아마이드 결합에 관련된 것이다. 또 Table 1에서 보는 같이 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계의 일차결합상수는 저분자가 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지로 감에 따라 커졌다. 이 결과는 결합에 대한 저분자의 알킬기의 기여 때문이라 할 수 있다.¹³

가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계의 결합에 있어서의 열역학 파라메타를 구하기 위해 Table 1의 일차결합상수의 대수를 절대온도의 역수로 플롯한 것이 Fig. 4이다. Fig. 4의 30, 40, 및 50°C에서의 각점 즉 3점을 사용하여 최소자승법으로 기울기를 구하고 이 기울기와 Table 1의 일차결합상수를 사용하여 40°C에서의 이들계의 결합에 있어서의 열역학파라메타 즉 자유에너지 변화(ΔG), 엔탈피 변화(ΔH) 및 엔트로피 변화 (ΔS)를 구하였다.¹³ 구한 열역학파라메타도 일차결합상수와 함께 Table 1에 나타내었다. Table

1에서 보는 바와 같이 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지로 갈수록 K_1 , ΔH 및 ΔS 의 값은 커지고 ΔG 는 작아지므로 이들 결합계의 일차결합상수의 증가는 엔탈피 변화에 의해서는 불리하고 엔트로피 변화에 의해서는 유리하다는 것을 알 수 있다. 또 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 이들 결합계의 자유에너지 변화에 대한 기여는 엔탈피 변화에 의한 기여보다 엔트로피 변화에 의한 기여가 훨씬 크므로 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계는 소수성이 큰 결합계라 할 수 있다. 이것은 이들 결합계의 ΔS 가 26-69 e.u.(40°C)정도인 것으로도 알 수 있다. 이 ΔS 값은 지금까지 보고된 고분자-메틸오렌지동족체 중 소수성이 큰 계로 알려진 bovine serum albumin-butyl orange 계의 ΔS 값 20-67 e.u.(5-35°C)와¹ 비슷하기 때문이다.

Fig. 4에 의해 일차결합상수에 대한 온도의 영향을 살펴보기로 한다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지 각각과 가교폴리(4-비닐피리딘) 사이의 일차결합상수는 낮은 온도에서는 흡열과정을 나타내었고 높은 온도에서는 발열과정을 나타내었다. 수소결합, 반데아발스 결합등을 포함하는 정전기적인 결합은 발

열이고 소수성결합은 흡열이므로 이 계가 낮은 온도에서 전체적으로 흡열을 나타내는 것은 그 온도범위에서는 엔탈피변화에 소수성결합의 기여가 정전기적결합의 기여보다 크기 때문이라 할 수 있고 그 이상의 온도에서 발열을 나타내는 것은 그 온도범위에서는 엔탈피 변화에 정전기적결합의 기여가 소수성결합의 기여보다 크기 때문이라 할 수 있다.²⁵ 지금까지 보고된 메틸오렌지 동족체와 고분자와의 결합계는 부틸오렌지나 펜틸오렌지의 경우에 흡열과정을 나타내었다. 그러나 가교폴리(4-비닐피리딘)은 부틸오렌지나 펜틸오렌지 보다 소수성이 작은 메틸오렌지, 에틸오렌지 및 프로필오렌지의 경우에 흡열과정을 나타냈으므로 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지 동족체와의 결합계는 소수성이 큰 계라 할 수 있다. 또 Fig. 4에서 보는 바와 같이 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지 또는 에틸오렌지와 결합계가 나타내는 최대 결합능의 온도보다 가교폴리(4-비닐피리딘)과 프로필오렌지와 결합계가 나타내는 최대 결합능의 온도가 더 높았다. 따라서 이 결과로부터 결합능이 최대가 되는 온도는 소수성이 큰 결합계 일수록 높은 온도에서 나타난다고 할 수 있을 것이다.

결론적으로 *N, N'*-메틸렌비스아크릴아미드로 가교된 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합계의 일차결합상수는 메틸오렌지와 에틸오렌지의 경우에는 40°C까지는 온도상승에 따라 증대하였고 프로필오렌지의 경우에는 50°C까지는 온도상승에 따라 증대하였다. 뿐만아니라 이들 결합계의 엔트로피 변화는 큰 값을 나타내었다. 이들 결과는 이들 결합에 미치는 큰 소수성의 기여로 설명될 수 있다. 또 이들 결합의 일차결합상수는 큰 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1919 (1974).
2. H. Kozuka, T. Takagishi, H. Hamano, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1243 (1985).
3. J. B. Nagwekar and H. B. Kostenbänder, *J. Pharma. Sci.*, **59**, 751 (1970).
4. J. B. Nagwekar and N. Muangnoicharoen, *J. Pharma. Sci.*, **62**, 1439 (1973).
5. Takagishi, S. Fujii, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 221 (1982).
6. I. M. Klotz, F. Walker, and R. Pivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).
7. W. S. Kim and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **9**, 531 (1985).
8. W. S. Kim and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **10**, 613 (1986).
9. W. J. Hickinbottom and E. W. Lambert, *J. Chem. Soc.*, 1383 (1939).
10. I. M. Klotz, B. K. Burkhard, and J. M. Urquhart *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 202 (1952).
11. T. Takagishi, T. Sugimoto, A. Hayashi, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2311 (1983).
12. T. Takagishi, T. Sugimoto, H. Hamang, Y. J. Lim and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 4035 (1984).
13. T. Takagishi and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889 (1973).