

가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 대한 온도의존성(3)[†] 가교도의 영향

김 우 식 · 황 용 연* · 서 관 호
경북대학교 고분자공학과 · *(주)럭키 중앙연구소
(1989년 7월 11일 접수)

Temperature Dependence on the Binding of Methyl Orange and Its Homologs by Crosslinked Poly(4-vinylpyridines)(3) Effect of Crosslinking Density

Woo-Sik Kim, Young-Yeon Hwang,* and Kwan-Ho Seo
Dept. of Polym. Sci., Kyungpook National Univ. Taegu 702-701, Korea
**Lucky Central Research Institute, P. O Box 10, Daedeogdanji,*
Science Town, Daejeon 300-600, Korea
(Received July 11, 1989)

요 약 : 4-비닐피리딘과 *N, N*-메틸렌비스아크릴아미드를 라디칼 공중합 시켜 가교도가 다른 몇가지 가교폴리(4-비닐피리딘)을 제조하였다. 메틸 오렌지, 에틸 오렌지 및 프로필 오렌지에 대한 이들 가교고분자의 결합능을 30,40,50 및 60°C에서 pH7의 완충용액 중에서 조사하였다. 구한 평형결합량으로부터 일차결합상수를 구하였다. 결합온도에 대한 일차결합상수의 플로트는 bell 모양의 곡선을 나타내었다. 최대결합능을 나타내는 온도는 사용한 가교고분자의 가교도와 염료의 종류에 따라 달랐다. 이들 결과는 가교고분자의 적절한 가교 hole크기와 염료의 소수성으로 설명될 수 있다. 그러나 가교고분자에 의해 결합되는 메틸 오렌지, 에틸 오렌지 및 프로필 오렌지 각각의량은 고분자의 소수성보다는 고분자의 가교 hole 크기에 의해 지배되었다.

Abstract : The crosslinked poly(4-vinylpyridines) having different degrees of crosslinking were prepared by radical copolymerization of 4-vinylpyridine with *N, N*-methylenebisacrylamide. The binding abilities of these crosslinked polymers of methyl orange, ethyl orange and propyl orange were investigated at 30,40,50 and 60°C in a buffer solution of pH7. The first binding constants were evaluated from the equilibrium binding amounts. The plots of first binding constant against the temperature showed bell-shaped curves. The temperatures of maximum binding were somewhat different depending on the degree of crosslinking and the dyes used. These results could be explained by the suitable crosslinked hole sizes of the

† “가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 대한 온도의존성”, 한국고분자학회지, 12, 134(1988)를 1보로, “Effect of Temperature on the Binding of Methyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine)”, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 26, 347(1988)를 2보로 한다.

crosslinked polymers as well as the hydrophobicity of the dyes. However, the binding constants were predominated by the hole size of the crosslinked polymer rather than the hydrophobicity of the polymer.

서 론

고분자와 메틸오렌지동족체와의 결합에 있어서 결합량이 온도상승에 따라 증가하다가 어떤 온도 이상에서는 다시 감소하는 bell-shaped 현상 즉 낮은 온도에서는 결합이 흡열과정을 나타내고 어떤 온도 이상에서는 결합이 발열과정을 나타내는 현상은 드물지만 몇가지 계가 보고 되어있다. 지금까지 보고된 계로는 bovine serum albumin-butyl orange 계,¹ hydroxyethyl methacrylate-N-vinyl-2-pyrrolidone copolymer-butyl orange 계,² vinylpyrrolidone-N-alkyl-4-vinylpyridine copolymer-p-toluene sulfonate,³ 또는 aliphatic acid 계,⁴ nylon 6,12-propyl orange 계,⁵ crosslinked poly(vinyl pyrrolidone)-pentyl orange 계 등⁶이다. 이들 보고에서는 흡열과정으로 일어나는 결합을 소수성상호작용의 기여로 설명하였다.^{1,2,5,6} 한편 본 저자들은 4-비닐피리딘과 N,N-메틸렌비스아크릴아미드를 공중합하여 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 있어서 bell shaped 현상을 발견하고 이 현상을 가교폴리(4-비닐피리딘)에 대해서는 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화로 설명하였고,⁷ 염료에 대해서는 소수성의 기여로 설명하였다.⁸

이 연구에서는 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지와의 결합에 있어서 나타나는 온도의존성 즉 bell shaped 현상의 주된 요인이 가교 hole 크기 때문인지 소수성 상호작용때문인지를 검토하기 위해 가교도가 다른 몇가지 가교폴리(4-비닐피리딘)과 소수성이 다른 몇가지 메틸오렌지동족체의 결합에 대한 평형결합량과 열역학파라메타를 구하고 이들 결과를 토의하였다.

실 험

시약은 전보⁸에서 사용한 시약과 동일하였다. 가교도를 달리하는 3종류의 가교폴리(4-비닐피리딘)의 제조도 전보⁸에서 사용한 가교도 5.8%를 가지는 가교폴리(4-비닐피리딘)의 제조와 마찬가지로 방법으로 제조하였다. 다만 4-비닐피리딘과 N,N-메틸렌비스아크릴아미드와의 몰비만 달리하였다. 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교도는 이들 고분자의 원소분석결과로부터 구하였고 이 결과를 Table 1에 나타내었다. 결합실험은 전보⁸에서와 마찬가지로 하였다.

결과 및 고찰

가교폴리(4-비닐피리딘)에 대한 메틸오렌지동족체의 결합량을 구하기 위해 가교고분자 10⁵gr에 대해 평형상태에서의 결합된 메틸오렌지동족체의 몰수의 역수를 결합되지 않은 메틸오렌지동족체의 몰농도의 역수에 대해 Klotz plot⁹하여 그 직선의 기울기를 구하였다. 이 기울기의 역수는 일차결합상수(K₁)에 해당한다. 본 연구의 경우에 가교폴리(4-비닐피리딘)에 대한 메틸오렌지동족체의 결합량을 의미한다. 구한 일차결합상수를 Table 1에 나타내었다. 결합에 대한 온도의 영향을 검토하고 엔탈피변화를 구하기 위해 Table 1의 P-I-메틸오렌지동족체계, P-II-메틸오렌지동족체계 및 P-III-메틸오렌지동족체계의 일차결합상수를 평형결합실험의 절대온도의 역수에 대해 플롯한 것이 Fig. 1, Fig. 2, 및 Fig. 3이다. 이들 그림의 횡축에서의 값 3.3(30°C), 3.2(40°C), 3.1(50°C) 및 3.0(60°C) 중 30°C, 40°C 및 50°C의 점을 사용하여 최소자승법으로 기울기를 구하고 이 기울기와 Table 1의 일차결합상수를 사용하여 40°C에서의 열역학파라메타

Table 1. First Binding Constants(K_1) and Thermodynamic Parameters for the Binding of Methyl Orange and Its Homologs by Crosslinked Poly(4-vinylpyridines)

Code of Polymer	$\alpha^{a,b}$	Dye	$K_1 \times 10^{-6}$ ^{c,d,e}				ΔG^\dagger (Kcal/mol)	ΔH^\dagger (Kcal/mol)	ΔS^\dagger (eu)
			30°C	40°C	50°C	60°C			
P-I	9.8	methyl orange	4.64	4.98	4.37	1.19	-9.56	-0.56	28.75
		ethyl orange	4.78	9.92	10.74	2.70	-9.98	7.63	56.26
		propyl orange	5.28	12.74	27.23	9.25	-10.14	15.46	81.79
P-II	14.6	methyl orange	1.78	4.69	3.95	1.11	-9.52	7.54	54.50
		ethyl orange	2.24	6.08	7.80	2.99	-9.68	11.78	68.56
		propyl orange	2.50	10.34	20.79	8.29	-10.81	19.99	95.85
P-III	17.8	methyl orange	1.24	2.37	2.99	1.03	-9.10	8.29	55.56
		ethyl orange	1.50	3.84	6.02	2.62	-9.40	13.11	71.92
		propyl orange	1.59	7.28	15.71	6.65	-9.79	21.60	100.29

^a The molar percent of N, N-methylenebisacrylamide to 4-vinylpyridine in the copolymers.

^b Determined from C/N of the copolymers.

^c Measurements in 0.1M NaHCO₃-KH₂PO₄ buffer, pH 7.

^d Calculated from the number of moles of dye bound per 10⁵g of the copolymers.

^e Values of K_1 for methyl orange were reported⁷.

^f Calculated at 40°C.

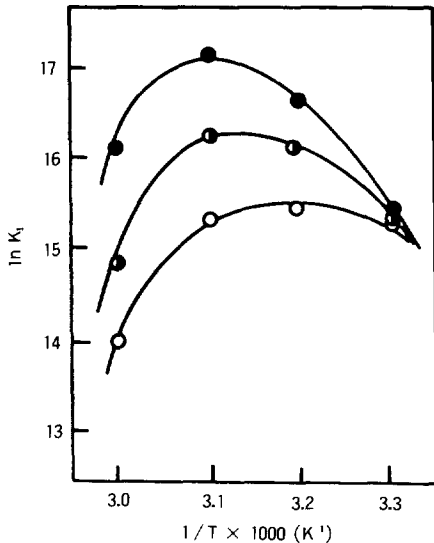


Fig. 1. Relation between $\ln K_1$ and reciprocal of absolute temperature for the binding of methyl orange and its homologs by P-I: (○) methyl orange; (◐) ethyl orange; (●) propyl orange.

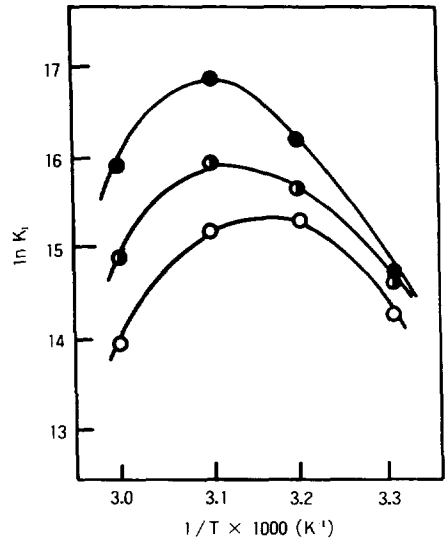


Fig. 2. Relation between $\ln K_1$ and reciprocal of absolute temperature for the binding of methyl orange and its homologs by P-II: (○) methyl orange; (◐) ethyl orange; (●) propyl orange.

즉 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피변화(ΔS)를 구하였다.¹⁰ 구한 열역학파라메타도 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1, Fig. 2, 및 Fig. 3에서 보는 바와 같이 3종류 염료 각각의 결합량의 값은 가교도가 9.8%인 P-I이 가장 크고 그 다음은 가교도가 보다 큰

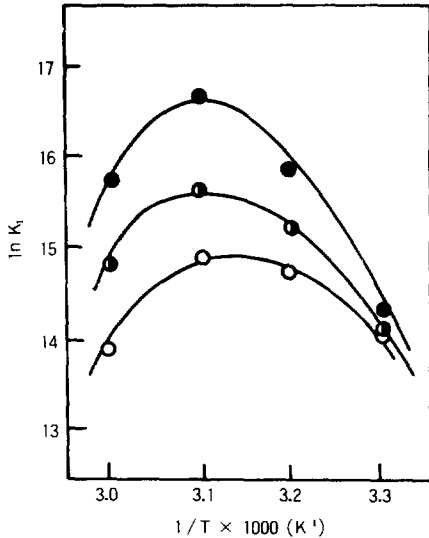


Fig. 3. Relation between $\ln K_1$ and reciprocal of absolute temperature for the binding of methyl orange and its homologs by P-III: (○) methyl orange; (◐) ethyl orange; (●) propyl orange.

P-II 이고 가교도가 P-II 보다 더 큰 P-III 는 결합량이 가장 작았다. 이것은 메틸오렌지동족체가 끼어들어갈 수 있는 적절한 크기의 가교 hole 의 수가 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교도에 따라 다르기 때문이라고 생각된다. 이와 같은 생각에서 볼때 가교도가 다른 세종류의 가교고분자 중에서 P-I 은 메틸오렌지동족체가 끼어들 수 있는 적절한 크기의 가교 hole 수를 가장 많이 가진다고 할 수 있다. 또 세그림에서 보는바와 같이 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계는 30°C에서 40°C 또는 50°C까지는 결합량이 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소하는 즉 bell-shaped 현상을 나타내었다. 지금까지 보고된 이 현상은 프로필오렌지 보다 큰 분자의 메틸오렌지동족체-고분자계에서 관측되었고 메틸오렌지-고분자계 중에서는 이 결합계에서 처음으로 발견되었다. 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계의 bell-shaped 현상은 다음과 같이 소수성상호작용으로도 설명될 수 있고 가교고분자의 가교 hole 크기로도 설명될 수 있다. 수소결합, 반데아발스결합등을 포함하는 정전기적인 결합

은 발열이고 소수성결합은 흡열이므로 이 계가 낮은 온도에서 흡열과정을 나타내는 것은 그 온도 범위에서 엔탈피변화에 소수성결합의 기여가 정전기적결합의 기여보다 크기 때문일 것이다. 그 이상의 온도에서 발열과정을 나타내는 것은 그 온도범위에서는 엔탈피변화에 정전기적결합의 기여가 소수성결합의 기여보다 크기 때문일 것이다.⁸ 한편 낮은 온도범위에서 온도상승에 따라 가교폴리(4-비닐피리딘)이 팽윤되어 가교 hole이 커지고 커진 hole 중에 메틸오렌지동족체가 결합하기에 적절한 크기의 가교 hole이 많아지기 때문에 그 온도범위에서는 결합이 흡열과정을 나타내고 최대결합량을 나타내는 온도 이상에서는 온도 상승에 따라 가교 hole이 너무 커져서 메틸오렌지동족체가 결합하기 적절한 크기의 가교 hole의 수가 적어지기 때문에 그 온도 범위에서는 결합이 발열과정을 나타낼 것이다.⁷ 또한 세 그림에서 보는 바와 같이 가교폴리(4-비닐피리딘)은 가교도와 결합온도에 관계없이 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지로 갈수록 큰 결합량을 나타내었다. 이 결과는 가교도와 결합 온도에 관계가 없으므로 메틸오렌지동족체의 크기에도 관계가 없다고 할 수 있다. 따라서 이 경향은 메틸오렌지에서 프로필오렌지로 갈수록 소수성이 커지기 때문일 것이다. 또한 세 그림에서 보는바와 같이 결합량이 최대가 되는 온도가 P-I 에 대해 메틸오렌지는 40°C이고 에틸오렌지와 프로필오렌지는 50°C이며, P-II 에 대해서는 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지 모두가 50°C였다. 동일한 가교제로 제조된 가교도 5.8%를 가지는 가교폴리(4-비닐피리딘)에 대해서는 결합량이 최대가 되는 온도가 메틸오렌지와 에틸오렌지는 40°C였고 프로필오렌지는 50°C였다.⁸ 결합량이 최대가 되는 온도가 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교도에 따라 또 메틸오렌지동족체의 크기에 따라 달라지는 이 현상은 처음으로 관측되었다. 이 현상도 다음과 같이 소수성의 기여와 온도에 따른 가교 hole 크기로 각각 설명될 수 있다. Table 1의 ΔS 값에서 알 수 있는 바와 같이 P-III 는 P-I 과 P-II 보다 ΔS

가 크고 따라서 P-Ⅲ는 P-I 과 P-II 보다 소수성이 크다. P-Ⅲ는 P-I 과 P-II 보다 소수성이 크므로 흡열과정을 50℃ 까지 나타내는 것으로 생각되고 P-I 은 P-Ⅲ보다 소수성이 작고 또 메틸오렌지도 에틸오렌지와 프로필오렌지보다 소수성이 작기 때문에 P-I 에 대해 메틸오렌지가 최대로 결합하는 온도가 40℃에서 나타난 것으로 생각된다. 한편 P-Ⅲ는 P-I 과 P-II 보가 가교도가 커서 가교 hole 크기는 작지만 40℃에서 보다 50℃에서는 가교 hole 크기가 커지고 이에따라 메틸오렌지동족체가 끼어 들어갈 수 있는 적절한 크기의 hole이 많아져서 결국 50℃에서 최대결합량을 나타내고 그 이상의 온도에서는 가교 hole크기가 보다 커져서 메틸오렌지동족체가 그 hole에 들어 가더라도 빠져나오기 때문에 60℃에서는 결합량이 줄어드는 것으로 생각된다. P-I 은 P-II 보가 가교 hole은 크지만 50℃에서 보다 40℃에서는 가교 hole이 작게되어 결국 P-I 에 대해 메틸오렌지가 최대로 결합하는 온도가 40℃에서 나타났다고 생각된다.

한편 최대 결합량을 나타내는 온도 이상에서 결합량이 감소하는 것은 물 구조의 파괴에 따른 소수성 결합의 파괴로도 설명될 수 있다.¹¹

Table 1에서 보는 바와 같이 동일 고분자에 대한 결합량은 ΔH 로는 불리하고 ΔS 로는 유리하며 이에 따라 결합량은 에틸오렌지에서 프로필오렌지로 감에 따라 증가하였다. 그러나 가교도가 다른 3종류의 고분자와 메틸오렌지동족체와의 결합에 대한 ΔS 가 P-I 에서 P-II, P-Ⅲ로 갈수록 증가하여 결국 소수성이 증가하지만 염료의 결합량은 P-I 에서 P-II, P-Ⅲ로 갈수록 감소하였다. 후자의 결과는 고분자의 소수성으로는 설명될 수 없다. 이것은 P-I 에서 P-II, P-Ⅲ로 갈수록 가교 hole이 작아져서 염료가 끼어들어갈 수 있는 적절한 크기의 hole이 적어지기 때문일 것이다. 따라서 이 결과는 이계의 결합량이 미치는 요인 중에 고분

자의 소수성보다는 가교도가 더 중요하다는 것을 뜻한다.

결론적으로 이 연구에서는 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 나타나는 bell-shaped 현상이 소수성의 기여와 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화에 관계되는 것을 알았고 이 두 요인중에서는 고분자의 소수성보다는 고분자의 가교 hole의 크기가 더 중요한 것을 알았다.

참 고 문 헌

1. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1919(1974).
2. K. Kozuka, T. Takagishi, H. Hamano, and N. Kuroki, *ibid.*, **23**, 1243(1985).
3. J. B. Nagwekar and H. B. Kostenbauder, *J. Pharma. Sci.*, **59**, 751(1970).
4. J. B. Nagwekar and N. Muangnoicharoen, *ibid.*, **62**, 1439(1973).
5. T. Takagishi, M. Shibano, and Y. J. Lim, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2585(1987).
6. T. Takagishi, S. Fujii, and N. Kuroki, *ibid.*, **20**, 221(1982).
7. W. S. Kim, K. H. Seo, Y. Y. Hwang, and J. K. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **26**, 347(1988).
8. W. S. Kim, Y. Y. Hwang, and K. H. Seo, *Polymer (Korea)*, **12**, 134(1988).
9. I. M. Klotz, F. Walker, and R. Pivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1486(1946).
10. T. Takagishi and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889(1973).
11. T. Takagishi, K. Nakagami, K. Imajo, and N. Kuroki, *ibid.*, **14**, 923(1976).