

〈研究論文(學術)〉

가교폴리(4-비닐피리딘)과 산성염료와의 결합에 대한 특이한 온도의존성 - 무기 전해질의 효과 -

이 석 기

경북대학교 공과대학 고분자공학과
(1997년 3월 19일 접수)

Peculiar Temperature Dependence on the Binding of Acid Dye by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) - The Effect of Inorganic Electrolytes -

Suk Kee Lee

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea
(Received March 19, 1997)*

Abstract—The extent of binding of acid dye (methyl orange) by crosslinked poly-(4-vinylpyridine) (CHP4VP) has been investigated in aqueous solution containing of inorganic electrolytes such as NaCl and NaSCN. It was found that the first binding constants (K_1) in the presence of the salts were smaller than those in the absence of the salts and the values of K_1 showed a bell-shaped curve against temperature. These results are discussed in terms of both the competition binding between the dye and salt anions for the crosslinked polymer and the change of hole size of CHP4VP with the addition of the salts.

1. 서 론

고분자와 저분자의 상호작용에 대한 연구의 일환으로 본 연구자들은 가교폴리(4-비닐피리딘)과 산성염료 즉 메틸오렌지동족체와의 결합계에 대해 연구를 행한 결과, 그 결합량이 온도 및 가교도에 대해서 특이한 현상(bell-shaped 현상)이 나타남을 발견하였다^{1~5)}. 이전 연구의 결합계에서는 최대결합량이 30~40°C의 온도 범위에서 나타났으며, 본

연구자들은 이 현상을 결합계에 포함된 소수성상호작용의 영향보다는 주로 온도에 따른 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교 hole 크기의 영향으로 토의한 바 있다. 한편, Takagishi 등^{6~8)}은 몇 종류의 고분자와 메틸오렌지동족체와의 결합계에서 이 현상을 발견하고, 이 현상의 주된 요인을 소수성상호작용이라고 설명하였다. 그러나 이전 연구의 가교폴리(4-비닐피리딘)메틸오렌지 결합계^{1~5)}에서는 고분자/저분자의 소수성상호작용을 배제하지 못하였으므로, 아직

본 결합계에서 나타난 bell-shaped 현상의 주된 요인이 가교고분자의 가교 hole의 온도의존성인지 혹은 소수성상호작용인지 분명하지 않다.

NaCl 및 NaSCN 등과 같은 무기전해질은 일반적인 고분자/저분자 결합계의 결합 medium인 물의 구조를 변화시키기 때문에 결합계의 소수성 상호작용에 상당한 영향을 미친다고 알려져 있다⁹⁻¹¹.

NaCl과 같은 작은 음이온을 포함하는 염을 결합계에 첨가하면 물의 구조를 질서정연하게 만들어주는 물구조-형성자(water structure-maker)로 작용하여 소수성상호작용을 증대시키고¹², 큰 음이온을 함유한 NaSCN을 첨가하면 NaCl과는 반대로 물의 구조를 파괴하는 물구조-파괴자(water structure-breaker)로 작용하여 결합계의 소수성상호작용을 약화시키는 효과가 있다고 보고 되어 있다¹³. 그러나 지금까지의 보고에서는 무기전해질의 종류에 따라 결합계에 포함된 소수성상호작용의 기여도만 설명하였을 뿐 고분자의 구조변화에 대해서는 별로 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 무기전해질의 첨가에 따른 가교폴리(4-비닐피리딘)/메틸오렌지 결합계의 bell-shaped 현상의 유부 및 그 결합의 추진력을 검토하고자 하였다.

본 연구에서는 4-비닐피리딘 및 N,N'-헥사메틸렌비스아크릴아미드로 제조된 공중합체 즉 가교폴리(4-비닐피리딘)과 산성염료인 메틸오렌지와 결합 실험을 첨가제로써 무기전해질(NaCl, NaSCN) 존재하에서 행하여 그 결합량을 무기전해질 부재하일 때와 상호 비교검토하였다. 특히 이 결합계가 완충용액 중에서 나타내는 bell-shaped 현상을 온도에 따른 가교 hole 크기와 소수성 상호작용의 영향으로 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 염료

본 실험에 사용된 무기전해질 즉 염화나트륨(NaCl) 및 티오시안산나트륨(NaSCN)은 일급시약을 오산화인 존재하에서 진공건조시켜 사용하였다. 그리고 산성염료로 사용한 메틸오렌지는 일급시약을 물-메탄올 (V/V, 1 : 1) 혼용매로 2회 재결정하여

사용하였다. 그의 모든 시약은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 가교폴리(4-비닐피리딘)(CHP4VP)의 제조

본 연구에서 이용한 가교폴리(4-비닐피리딘)은 이전 연구^{3,5})에서 제조한 N,N'-헥사메틸렌비스아크릴아미드와 4-비닐피리딘과의 공중합체 CHP4VP-I (가교도, 8.3%) 및 CHP4VP-II (17.6%)를 사용하였다. 여기서 가교도는 공중합체를 원소분석하여 측정된 탄소(C)와 질소(N)의 무게 %로 부터 구하였다.

2.3 결합실험

결합과정의 정전기적 인력을 최소로 하고 염료의 몰흡광계수의 값을 일정하게 하기 위하여 0.1M NaHCO₃-KH₂PO₄로 만든 pH 7.0, 이온강도 0.15의 완충용액을 사용하였다. 이 완충용액에 일정량의 메틸오렌지를 용해시킨 다음 1.0M의 무기전해질(NaCl, NaSCN)을 첨가하였다. 제조된 염료용액 10 ml와 150 μ m(100mesh)보다 작은 분말의 가교폴리(4-비닐피리딘) 0.01g을 넣고 밀봉한 후 10, 20, 30, 35, 40 45 및 50 $^{\circ}$ C의 순환항온조에서 흔들여 결합 실험을 행하였다. 평형결합은 약 100시간이 소요되었다.

평형결합량은 이전 연구¹⁻³)에서와 동일하게 결합 실험전의 원육 농도에서 평형에 도달한 후 잔육의 염료농도를 빼줌으로서 구하였고, 염료의 농도는 Shimazu사의 UV/VIS 2100 Spectro-photometer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 평형결합량

무기전해질 존재하에서 가교폴리(4-비닐피리딘)(CHP4VP)/메틸오렌지(MO)결합계의 결합량을 구하기 위해 평형결합상태에서 고분자 105g에 결합한 염료의 몰수(r)의 역수와 결합되지 않고 남아있는 잔육의 염료농도(C)의 역수를 도시한 것이 Fig. 1과

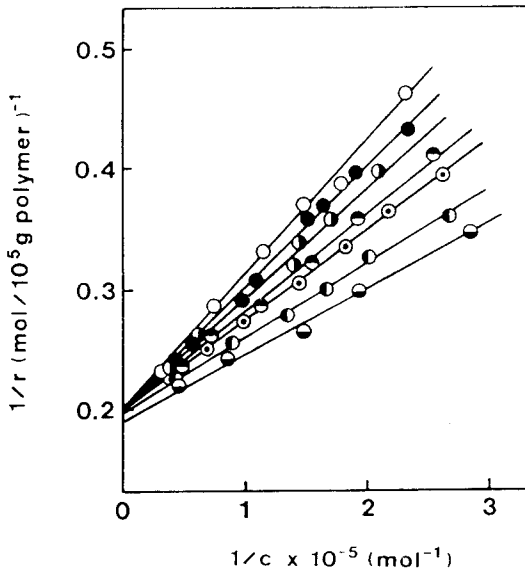


Fig. 1 Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of methyl orange by CHP4 VP-I in 0.1M $\text{NaHCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ buffer, pH 7, and 1.0M NaCl solution. (○):10°C, (◐):20°C, (◑):30°C, (◒):35°C, (◓):40°C, (◔):45°C and (◕):50°C.

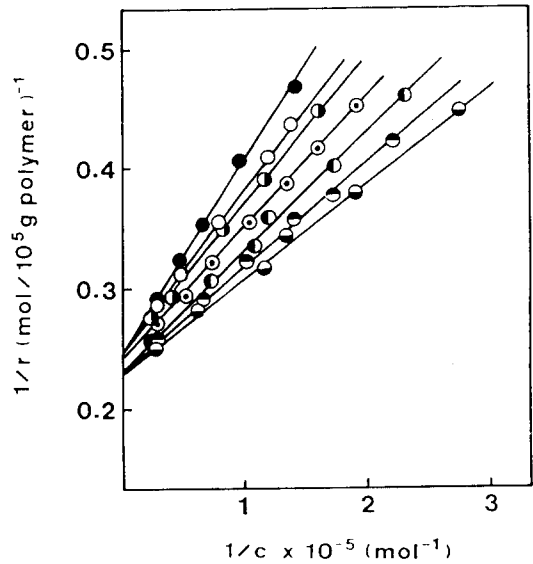


Fig. 2 Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of methyl orange by CHP4 VP-I in 0.1M $\text{NaHCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ buffer, pH 7, and 1.0M NaSCN solution. (○):10°C, (◐):20°C, (◑):30°C, (◒):35°C, (◓):40°C, (◔):45°C and (◕):50°C.

Fig. 2이다. Fig. 1은 CHP4VP-I/MO-NaCl 결합계이고, Fig. 2는 CHP4VP-I/MO-NaSCN의 결합계를 나타낸 것이다. 이 도식($1/r$ vs. $1/C$, Klotz plot¹⁴⁾)의 기울기의 역수로 부터 결합계의 평형결합량 즉 일차결합상수(K_1)를 구할 수 있으며, 각 결합계의 35°C에서 구한 K_1 값을 Table 1에 나타내었다. 본 연구의 결합계들은 Langmuir isotherm에 해당되었으므로 Fig. 1과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 각 온도에 대해 좋은 직선관계를 나타내었다. 이 그림의 기울기는 온도가 증가함에 따라 감소하다가 (K_1 값은 증가) 40°C부터는 다시 증가하였다. 이 결과는 본 결합계가 무기전해질 존재하에서도 부재하에서와 마찬가지로 결합온도에 따라 특이한 온도의존성을 나타낸다는 사실을 의미한다.

3.2 무기전해질의 효과

가교폴리(4-비닐피리딘)/MO 결합계에서 나타난 결합량의 온도의존성 및 무기전해질의 효과를 살펴

보기 위해 무기전해질 존재 및 부재하의 $\ln K_1$ 값을 결합온도로 도시한 것이 Fig. 3(CHP4VP-I/MO계)와 Fig. 4(CHP4VP-II/MO계)이다. 여기서 무기전해질 부재하의 일차결합상수는 이전 연구⁵⁾의 결과이다. 이 그림들에서 보는 것처럼 본 결합계에 NaCl 및 NaSCN을 첨가하여도 무기전해질을 첨가하지 않았을 경우와 마찬가지로 그 결합량은 온도에 따라 증가하다가 어느 온도 이상에서는 다시 감소하는 소위 bell-shaped curve를 나타내었고, 무기전해질 존재하의 K_1 값은 무기전해질 부재하에서보다 작게 나타났다. 이 결과들은 무기전해질의 종류에 따른 결합 medium인 물의 구조 변화 및 온도에 따라 변하는 가교고분자의 가교 hole 크기로서 다음과 같이 설명할 수 있다.

첫째, 작은 음이온이 함유된 NaCl를 첨가하였을 경우, 서론에서 언급한 바와 같이 염소 음이온이 물구조 형성자로 작용하여 물의 구조가 질서정연하게 됨으로서 결합계에 포함된 소수성상호작용이 증

가하게 될 것이다. 그러므로 NaCl이 첨가된 본 결합계의 결합능은 소수성 상호작용의 강화로 인해 증가될 것이라고 예측할 수 있다. 그러나 Fig. 3 및 Fig. 4에서 보는 바와 같이 본 결합계에 NaCl을 첨가하였을 때의 K_1 값은 부재하 즉 완충용액에서보다 오히려 작아졌다. 이 결과는 고분자에 대한 MO의 음이온(SO_3^-)과 NaCl의 음이온(Cl^-)의 경쟁적 결합 때문이라고 생각된다. 그리고 40°C 에서 최대 결합량을 가지는 bell-shaped 현상이 나타났다. 이 현상에 대한 상세한 설명은 후술하겠다.

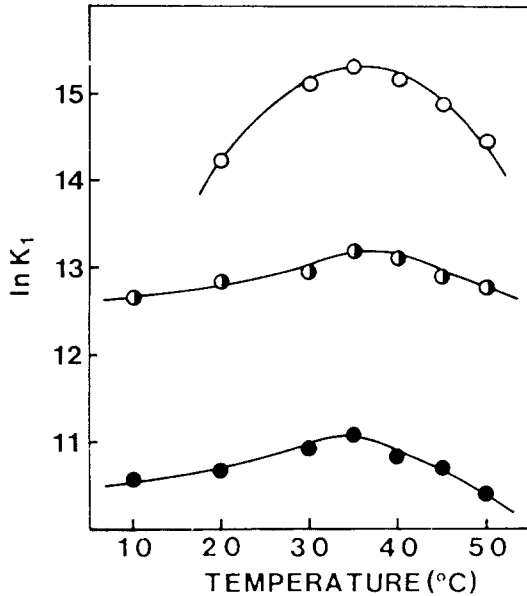


Fig. 3 Relationship between $\ln K_1$ and temperature for the binding of methyl orange by CHP4VP-I.

- (○): 0.1M $\text{NaHCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ buffer, pH 7, taken from Ref. 5,
 (◐): buffer and 1.0M NaCl,
 (●): buffer and 1.0M NaSCN

둘째, 큰 음이온을 함유한 NaSCN를 본 결합계에 첨가하였을 경우, SCN^- 이온이 물의 구조를 파괴하는 파괴자로 작용하기 때문에 고분자/저분자 결합계의 온도를 높이는 결과를 유도함으로써 소수성 상호작용을 약화시킬 것이다. Takagishi 등¹³⁾은 HEMA-polyvinylpyrrolidone 공중합체/부틸오렌지

계에 NaSCN을 첨가하였을 때 특징적인 bell-shaped 현상이 사라졌으며, 이것은 NaSCN이 물구조를 파괴하여 결합계의 소수성상호작용을 약화시키기 때문이라고 설명하였다. 한편 Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 NaSCN을 본 결합계에 첨가하였을 때, 그 결합량은 완충용액이나 NaCl 존재하에서보다 감소하였으며, 이것은 물구조의 파괴로 인한 결과라고 생각된다. 그러나 bell-shaped 현상은 사라지지 않고 나타났으므로, 이 현상은 NaSCN으로 인한 결합계에 포함된 소수성상호작용의 약화만으로는 설명될 수 없을 것이다

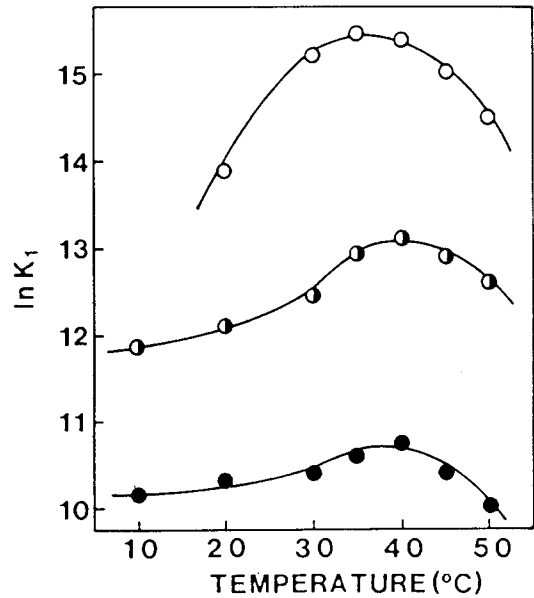


Fig. 4 Relationship between $\ln K_1$ and temperature for the binding of methyl orange by CHP4VP-II.

- (○): 0.1M $\text{NaHCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ buffer, pH 7, taken from Ref. 5,
 (◐): buffer and 1.0M NaCl,
 (●): buffer and 1.0M NaSCN

따라서 본 연구의 결합계에서 나타나는 결합량의 특이한 온도 의존 현상은 NaCl 및 NaSCN과 같은 무기 전해질을 첨가함으로써 그 결합량은 떨어졌지만 완충용액과 마찬가지로 여전히 나타났으므로 다음과 같이 온도에 따른 가교폴리(4-비닐피리)의 hole 크

기의 결합인자로 설명하고자 한다.

Fig. 3, Fig. 4 및 Table 1에서 가교고분자의 종류에 따른 일차결합상수(K_1)를 살펴보면 무기전해질 (NaSCN 및 NaCl) 존재하에서 CHP4VP-I의 K_1 은 CHP4VP-II보다 다소 큰 값을 나타내었으나 무기 전해질 부재하에서는 반대로 CHP4VP-I의 K_1 이 CHP4VP-II보다 훨씬 작은 값을 나타내었다. 이 결과는 본 연구의 가교고분자가 수용액중에서 팽윤²¹⁵⁾ 하기 때문에 무기전해질의 첨가에 따라 고분자의 전하가 차폐됨으로¹⁶⁾ 가교고분자의 구조는 무기전해질 부재하에서보다 compact하게 변할 것이고 더불어 가교 hole 크기가 작아지는 데 기인한다고 생각된다. 무기전해질 부재하에서의 CHP4VP-I(가교도, 8.7%)은 CHP4VP-II(17.6%)보다 가교도가 작기 때문에 큰 가교 hole을 많이 함유할 것이며 MO분자 크기에는 알맞지 않을 것이나, 반면에 무기전해질의 첨가에 따라 CHP4VP-I의 구조는 전하 차폐효과로 인해 compact해짐으로서 CHP4VP-II보다 MO분자에 적합한 가교 hole을 제공하여 결국 그 결합량은 증가했을 것이다. 서술한 가교 hole 크기의 개념은 무기전해질 존재하에서의 K_1 값이 온도에 대해 bell-shaped 현상을 나타낸 사실로서도 뒷받침될 수 있다. 본 결합계의 일차결합상수의 특이한 온도의존성은 온도에 따른 가교고분자의 팽윤성의 차이로 인한 가교 hole 크기의 변화로 부터 야기될 것이며, 가교고분자의 hole 크기가 염료에 가장 적합할 때 최대결합량을 나타낼 것이다^{3~5,17)}.

Fig. 3과 Fig. 4의 bell-shaped curves에서 최대 결합량을 나타낸 온도를 검토해 보면 CHP4VP-I/MO계는 무기전해질을 첨가하지 않았을 때와 마찬가지로 35°C였고, CHP4VP-II/MO계는 40°C로 무기 전해질을 첨가하지 않았을 때(35°C)보다 약간 높은 온도로 상승하였다. 이 결과는 전술한 바와 같이 무기전해질의 종류에 따른 물의 구조 변화와는 관계없이 무기전해질 첨가로 인해 가교고분자의 compactness가 증가하여 나타난 현상일 것이다. 가교도가 큰 CHP4VP-II는 가교도가 작은 CHP4VP-I보다 소수성이 크고 compact한 구조를 가지기 때문에 무기전해질의 첨가는 CHP4VP-II의 가교 hole 크기를 더욱 작게 만드는 결과가 된다. 따라서 무기전해질 존재하에서 CHP4VP-II는 보다 높은 온도에서 MO

분자 크기에 알맞은 구조 즉 가교 hole 크기를 제공하게 될 것이다.

3.3 열역학적 파라메타

무기전해질 첨가에 따른 효과를 보다 상세히 고찰하기 위하여 이전 연구의 방법^{3,18)} 으로부터 35°C에서 구한 열역학적 파라메타를 Table 1에 나타내었다. 이 표에서 보는 바와 같이 두종류의 무기전해질에 따른 열역학적 파라메타는 상당한 차이가 나타남을 알 수 있다. NaCl을 첨가하였을 경우에 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피변화 (ΔS)는 첨가하지 않았을 때 보다 각각 증가하였다. 이 결과는 소수성 상호작용이 흡열과정 및 ΔS 의 증가를 수반하는 반응¹⁸⁾이기 때문에 본 결합계에 NaCl을 첨가하면 소수성 상호작용이 증가한다는 사실을 의미한다. 그러나 결합계에 소수성 상호작용이 증가했음에도 불구하고 ΔG 의 절대적 크기 및 일차 결합상수는 NaCl을 첨가하지 않았을 때 보다 감소하였다. 이 사실로 부터 본 결합계에는 소수성 상호작용의 영향이 작게 미친다는 것을 알 수 있다. 또한 NaSCN을 첨가했을 경우의 절대적 ΔG , ΔH 및 ΔS 의 값들은 부재하에서 보다 모두 감소하였다. 이 결과는 전술하였지만 NaSCN이 물의 구조를 파괴하여 소수성 상호작용을 약화시킨다는 사실을 뒷받침해 준다. 한편, 가교고분자의 가교도에 따른 무기전해질 존재하의 열역학적 파라메타를 서로 비교해 보면, CHP4VP-I의 ΔH 및 ΔS 의 값들은 CHP4VP-II보다 상대적으로 작았으나 ΔG 의 절대적 크기는 크게 나타났다. 즉, 무기전해질 존재하에서 CHP4VP-I의 소수성 (hydrophobicity)은 CHP4VP-II보다 작음에도 불구하고 결합능은 증가했다. 결국 이 결과는 무기전해질 존재하에서의 본 결합계의 결합능은 가교도에 따른 가교폴리(4-비닐피리딘)의 소수성의 크기와는 무관하다는 것을 의미할 것이다.

따라서 음이온의 크기가 서로 다른 무기전해질의 첨가에 따라 결합 medium인 물의 구조 변화로서 유도되는 소수성 상호작용의 강약 및 가교고분자의 소수성 크기와는 관계없이 본 결합계가 모두 bell-shaped 현상을 나타내었으므로, 이 현상은 메틸올렌지의 분자크기에 적합한 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교 hole이 결합의 주된 추진력으로 작용하여

Table 1. First binding constants (K_1) and thermodynamic parameters for the binding of methyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridine) in inorganic electrolyte solutions at 35°C

Polymer	Inorganic electrolyte	$10^{-5} \cdot K_1^{a)}$	ΔG	ΔH	ΔS
			cal/mol	cal/mol	cal/mol · K
CHP4VP-I	1.0M NaCl	5.2	-8050	4840	41.9
	1.0M NaSCN	0.6	-6760	-1700	16.4
	None ^{b)}	42.0	-9330	600	32.2
CHP4VP-II	1.0M NaCl	4.2	-7930	7790	51.0
	1.0M NaSCN	0.4	-6490	1100	24.6
	None ^{b)}	52.2	-9470	3780	43.2

^{a)} Calculated from r values computed for 10⁵g of polymer. Measurements in 0.1M NaHCO₃-KH₂PO₄ buffer, pH 7, containing each electrolyte.

^{b)} Taken from Ref. 5.

나타난다고 설명할 수 있다.

4. 결 론

가교폴리(4-비닐피리딘)/메틸오렌지계에 무기 전해질(NaCl 및 NaSCN)을 첨가하여 그 효과를 살펴본 결과, 무기전해질을 첨가하면 부채시보다 일차 결합상수 K_1 및 ΔG 의 절대적 크기는 감소하였다. 이 결과는 무기전해질의 첨가에 따른 고분자에 대한 무기전해질과 염료간의 경쟁적 결합 및 고분자의 전하차폐 효과로 인한 compactness의 증가로 해석하였다. 또한 무기전해질 첨가에 의해 결합능이 감소함에도 불구하고 일차결합상수는 온도에 대해 bell-shaped 현상을 나타내었으며, 이 현상은 무기 전해질에 의한 소수성상호작용의 강약화 현상보다 온도에 따른 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교 hole 크기의 변화로서 설명할 수 있다.

참고문헌

1. W. S. Kim, K. H. Seo, Y. Y. Hwang, and J. K. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **26**, 347 (1988).
2. W. S. Kim, S. K. Lee, K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **14**, 146 (1990).
3. S. K. Lee, W. S. Chang, and W. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **16**, 588 (1992).
4. S. K. Lee, K. H. Seo, and W. S. Kim, *Polymer*, **34**, 2392 (1993).
5. S. K. Lee, K. H. Seo, and W. S. Kim, *Makromol. Chem. Phys.*, **195**, 449 (1994).
6. T. Takagishi, K. Takaoi, N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1919 (1974).
7. H. Kozuka, T. Takagishi, H. Hamano, N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1243 (1985).
8. H. Kozuka, T. Hosokawa, T. Takagishi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **27**, 555 (1989).
9. D. Williams, W. Millet W, *Phys. Rev.*, **66**, 6 (1944).
10. G. Scatchard, I. H. Scheinberg, S. H. Amstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 540 (1950).
11. W. Luck, *Ber. Bunsensg. Physik. Chem.*, **69**, 626 (1965).
12. T. Takagishi, K. Imajo, K. Nakagami, N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 31 (1977).

13. H. Kozuka, T. Takagishi, N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 383 (1986).
14. I. M. Klotz, F. Walker, R. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).
15. W. S. Kim, S. K. Lee, and Y. J. Lim., *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 725 (1994).
16. J. S. Tan, R. L. Schneider, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1380 (1975).
17. S. K. Lee, N. K. Park, and W. S. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **1**, 182 (1990).
18. T. Takagishi, N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889 (1973).