

〈研究論文(學術)〉

에틸렌글리콜중에서 가교폴리(4-비닐피리딘)과 산성염료와의 결합

이석기 · 김우식

경북대학교 공과대학 고분자공학과
(1997년 4월 8일 접수)

Binding of Acid Dyes by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) in Ethylene Glycol

Suk Kee Lee and Woo Sik Kim

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea
(Received April 8, 1997)*

Abstract—Two poly(4-vinylpyridines) having different degree of crosslinking were prepared by radical copolymerization of 4-vinylpyridine with N,N'-tetramethylenebis-acrylamide as a crosslinker. The abilities of these crosslinked polymers to bind acid dyes(methyl orange, ethyl orange, and propyl orange) were investigated at various temperatures in ethylene glycol as the binding medium. From the equilibrium amounts, the first binding constants and thermodynamic parameters for the bindings were evaluated. The first binding constants and thermodynamic parameters were not varied with these dyes. This result indicates that there is no hydrophobic interaction between the crosslinked polymers and the dyes in ethylene glycol. However, the first binding constants showed bell-shaped curves against the binding temperatures. This result could be explained in terms of the crosslinked hole size with temperature variation.

1. 서 론

고분자와 저분자와의 상호작용에 관한 연구중에서 저분자모델로서 산성염료인 메틸오렌지동족체를 사용하는 연구는 주로 Takagishi 그룹과 본 연구자 그룹에 의해 진행되고 있다. 특히 최근에 이들 그룹은 각각 별도로 결합량이 온도상승에 따라 증가하다가 어느 온도 이상에서는 다시 감소하는 즉 온도에 대해 결합량이 bell-shaped 곡선을 나타내는 현상을 발

견하였다. Takagishi 등은 몇가지 종류의 고분자와 메틸오렌지동족체와의 결합량이 이 현상을 나타내는 결과를 얻고 이 현상의 주된 원인은 고분자와 저분자와의 소수성상호작용(hydrophobic interaction)이라고 보고하였다^{1~5)}. 한편 본 연구자들은 4-비닐피리딘과 N,N'-비스아크릴아미드 유도체로 부터 제조한 여러종류의 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합량이 온도 뿐만 아니라 가교도에 대해 bell-shaped 곡선을 나타내는 결과를 얻고,

이 현상을 가교고분자의 구조적인자 즉 가교 hole 크기로 설명하였다^{6~12)}. 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 있어서도 소수성상호작용이 존재하기 때문에 이 결합계의 bell-shaped 현상의 주된 요인이 소수성상호작용인지 혹은 가교 hole 크기인지는 아직까지 명확하지 못하다.

고분자와 저분자와의 결합에 있어 결합 medium인 물 대신에 비수용액인 에틸렌글리콜을 사용하면 소수성상호작용은 나타나지 않는 것으로 가교폴리(비닐피롤리돈)-부틸오렌지 결합계¹³⁾ 및 폴리이온 착물-메틸오렌지동족체 결합계¹⁴⁾에서 보고된 바 있다. 한편 본 연구자들은 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지 결합계¹⁵⁾에서 에틸렌글리콜을 medium으로 사용하여 그 결합량이 온도에 대해 bell-shaped 현상이 나타나는 결과를 얻었으며, 이 결과를 온도에 따른 가교고분자의 팽윤도 차이에 따른 가교 hole 크기의 변화로 설명하였다. 그러나 이전 연구¹⁵⁾에서는 가교고분자의 가교도 영향 및 소수성이 보다 큰 메틸오렌지동족체 (에틸오렌지, 프로필오렌지)의 효과에 대해서는 고려하지 않았다. 만약 결합 medium으로 에틸렌글리콜을 사용하였을 때 그 결합량이 가교고분자의 가교도 및 메틸오렌지동족체의 소수성 변화에 따라 차이가 나지 않는다면 수용액 중에서 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체 결합계가 나타내는 bell-shaped 현상은 본 연구자들이 제안한 가교 hole 크기의 개념으로 해석하는데 기여할 것이다.

따라서 본 연구에서는 bell-shaped 현상을 나타내는 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체 결합계에서 가교고분자의 가교도와 소수성이 서로 다른 산성염료를 변화시키면서 결합실험을 에틸렌글리콜 중에서 행하고, 결합량 및 열역학적 파라메타를 구하였다. 이들 결과로부터 결합계에 미치는 고분자와 저분자의 소수성의 크기에 따른 영향 및 수용액 중에서 나타나는 bell-shaped 현상의 주된 요인의 관점에서 토의하였다.

2. 실험

2.1 시 약

4-비닐피리딘은 일급시약을 증류하여 사용하였다. 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 일급시약을

메탄올로 2회 재결정하여 사용하였고, 메틸오렌지(MO)와 에틸오렌지(EO)는 일급시약을 물-에탄올(v/v, 1:1)혼합용매로 재결정하여 사용하였다. 프로필오렌지(PO)는 Hickinbottom의 방법¹⁶⁾으로 합성한 후 에탄올로 재결정하여 사용하였다. 본 실험에 결합 medium으로 사용한 에틸렌글리콜(Duksan Pharmaceutical Co.)은 간압증류하여 사용하였다. 그 외 모든 시약은 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 가교폴리(4-비닐피리딘) (CTP4VP)의 제조

본 연구에 사용한 가교폴리(4-비닐피리딘)의 제조법은 이전 연구의 보고^{9,11)}에서 밝힌 바와 같이 가교제로 N,N'-테트라메틸렌비스아크릴아미드와 4-비닐피리딘을 라디칼공중합시켜 제조된 가교고분자 즉 CTP4VP-I(가교도, 3.1%) 및 CTP4VP-II(6.8%)를 사용하였다. 여기서 가교도는 가교고분자를 원소분석하여 측정된 탄소와 질소의 비로 부터 구하였다^{9,11)}.

2.3 가교폴리(4-비닐피리딘)과 산성염료와의 결합실험

에틸렌글리콜중에서의 가교폴리(4-비닐피리딘)(CTP4VP)과 메틸오렌지동족체(MO, EO, PO)와의 결합실험은 10°C, 20°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C 및 50°C에서 행하였으며 실험조건은 완충용액^{6~12)}과 동일하게 하였다. 평형결합시간은 50°C에서 240시간이 소요되었고, 온도가 낮을 수록 많은 시간을 요구하여 10°C에서는 500시간이 지나야 평형에 도달하였다. 평형결합시킨 후 원심분리하여 잔류의 염료농도를 Shimazu사의 UV/VIS 2100 분광광도계로 측정하여 그 결합량을 조사하였다. 평형결합된 염료의 양은 초기염료의 농도와 평형결합된 뒤에 남아있는 염료의 농도차이로 부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 평형결합량

에틸렌글리콜중에서 CTP4VP-II와 메틸오렌지와 의 결합실험에서 평형결합된 염료의 몰농도(r)의

역수를 결합되지 않고 남아있는 잔류의 염료 몰농도 (C)의 역수에 대해 Klotz 플롯¹⁷⁾한 것이 Fig. 1 이다. 그림에서 보는 바와 같이 플롯트는 직선을 나타냄으로서 에틸렌글리콜중의 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지계 결합계도 수용액과 마찬가지로 Langmuir형에 해당되는 것을 알 수 있다. 이들 직선의 기울기의 역수가 일차결합상수 K_1 이다. 일차결합상수의 값이 크면 결합된 양이 많은 것을 의미한다. Fig. 1의 직선의 기울기로 부터 구한 K_1 값을 Table 1에 나타내었다. 또한 이 보고에서는 나타내지는 않았지만 나머지 다섯개의 결합계 (CTP4VP-I-메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지 및 CTP4VP-II-에틸오렌지, 프로필오렌지)에 대한 klotz 플롯도 직선관계를 가졌으며, 이 도시들로부터 구한 K_1 값들도 Table 1에 나타내었다.

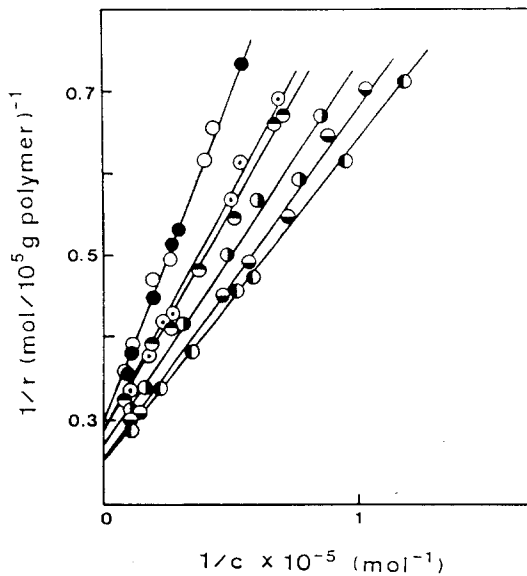


Fig. 1 Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of methyl orange by CTP4VP-I in ethylene glycol : (○) 10°C ; (⊙) 20°C ; (●) 30°C ; (◐) 35°C ; (◑) 40°C ; (◒) 45°C and (◓) 50°C.

Table 1에서 보는 바와 같이 여섯 결합계의 K_1 값의 범위는 $7.0 \times 10^4 - 2.9 \times 10^5$ 였다. 결합 medium 으로서 에틸렌글리콜대신에 완충용액을 사용하였을

때의 K_1 값의 범위는 $2.08 \times 10^6 - 2.96 \times 10^7$ 였다^{9,11)}. 에틸렌글리콜중에서의 K_1 값은 완충용액에서의 K_1 값보다 1/100정도 작은 값을 나타내었다. 결합 medium이 수용액과 비수용액일 때의 일차결합상수 K_1 값의 큰 차이는 전보들^{9,10,15)}에서 보고한 바와 같이 두 결합 media에서의 가교고분자의 팽윤성의 차이에 기인한다고 할수 있다. 즉 가교고분자의 팽윤도는 에틸렌글리콜 보다 수용액중에서 훨씬 컸으며¹⁵⁾ 낮은 온도 보다 높은 온도에서 팽윤도가 크게 나타났으므로^{9,10)} 이 현상은 염료와 결합할 수 있는 가교고분자의 가교 hole 크기와 밀접한 관계가 있을 것이다. 또한 에틸렌글리콜에서 K_1 값이 작은 것은 수용액 중에서만 일어나는 소수성상호작용 정전기적 결합의 부재를 무시할 수는 없을 것이다. 이 결과는 결합 medium을 바꿈으로써 저분자에 대한 가교고분자의 결합능을 변화시킬 수 있다는 관점에서 흥미롭다고 하겠다.

3.2 일차결합상수의 온도의존성

에틸렌글리콜중에서 나타난 결합능의 온도의존성을 살펴보기 위해 Table 1의 CTP4VP-I-메틸오렌지 동족체 (MO, EO, PO)계의 일차결합상수를 온도에 따라 플롯트한 것이 Fig. 2 이다. 이 그림에서 보는 것처럼 에틸렌글리콜에서 나타난 K_1 값은 완충용액에서와 다르게 염료의 알킬기가 증가하더라도 즉 염료의 소수성이 MO에서 PO로 갈수록 증가하여도 거의 비슷한 값을 나타내었다. 이 결과는 Takagishi 등의 연구 결과^{13,14)}와 일치한다. 결국 이 현상은 에틸렌글리콜중에서는 가교폴리(4-비닐 피리딘)과 염료와의 결합에서 소수성상호작용이 대부분 사라진다는 것을 의미한다. 그럼에도 불구하고 이 그림에서 보는 바와 같이 K_1 값은 분명하게 bell-shaped 곡선을 나타내었다. 완충용액이 아닌 다른 결합 medium에서 이 현상을 나타내는 결과는 본 연구자들이 처음 발견하였다. 따라서 에틸렌글리콜중에서는 소수성상호작용이 나타나지 않기 때문에 본 결합계에서의 이 결과는 medium이 수용액일 때 포함되어 있는 소수성상호작용의 영향만으로는 설명할 수 없다. 그러므로 이 결과는 소수성상호작용을 배제한 다른 결합인자 혹은 가교고분자의 구조인자로서 설명되

Table 1. First binding constants and thermodynamic parameters for the binding of methyl orange and its homologs by CP4VPs in ethylene glycol

Polymer	Dye	$K_1 \times 10^{-5}$ a)							ΔG^b (cal/mol)	ΔH^b (cal/mol)	ΔS^b (eu)
		10°C	20°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C			
	MO	1.03	1.43	1.85	2.04	1.92	1.15	0.79	-7300 (-9680) ^{c)}	160 (-2000) ^{c)}	24.62 (25.40) ^{c)}
CTP4VP-I	EO	0.81	1.22	1.80	2.06	1.72	1.09	0.60	-7290 (-9940) ^{c)}	390 (1900) ^{c)}	25.35 (39.10) ^{c)}
	PO	0.88	1.36	1.82	1.93	2.07	1.18	0.64	-7290 (-9990) ^{c)}	580 (1260) ^{c)}	25.97 (74.60) ^{c)}
	MO	1.13	1.55	1.96	2.39	2.24	1.65	1.15	-734 (-9740) ^{c)}	280 (-1000) ^{c)}	25.14 (28.80) ^{c)}
CTP4VP-II	EO	0.91	1.53	2.16	2.42	2.34	1.46	0.80	-7400 (-10010) ^{c)}	590 (2500) ^{c)}	26.36 (41.30) ^{c)}
	PO	1.05	1.49	2.19	2.26	2.91	1.54	0.82	-7410 (-10110) ^{c)}	670 (14000) ^{c)}	26.67 (79.60) ^{c)}

a) Calculated from r values computed for 10⁵g of polymer.

b) Measurements at 30°C.

c) Taken from Ref. 9 and 11. Measurements in 0.1M NaHCO₃-KH₂PO₄ buffer, pH 7.

어야 할 것이다. 여기서 본 연구자는 이미 제안하고 여러가지 간접적인 근거를 얻은 온도에 따른 가교 hole 크기의 개념⁶⁻¹²⁾으로서 다음과 같이 설명할 수 있다. 저온(20°C)에서 K_1 값이 작은 것은 가교고분자의 팽윤성이 고온에서 보다 훨씬 작음으로 인해 염료분자가 결합할 수 있는 적절한 크기의 가교 hole의 수가 적기 때문일 것이다. 또 결합온도가 35°C로 상승함에 따라 K_1 값이 커지는 경향은 온도 상승에 따라 가교고분자의 팽윤에 의해 가교 hole 크기가 커짐으로서 염료가 결합하기에 용이한 적절한 크기의 가교 hole의 수가 증가하기 때문일 것이다. 그리고 최대결합량을 나타낸 온도(35~40°C)에서는 염료분자와 결합하기에 가장 알맞은 가교 hole 크기를 가지게 될 것이다. 그러나 40°C 이상의 고온에서 K_1 값이 작아지는 경향은 온도가 상승함에 따라 가교고분자의 팽윤이 더욱 증대되어 결국 가교 hole 크기는 염료분자와 결합하기에 너무 커짐으로 인해 부적절한 크기의 가교 hole의 수가 증가하기 때문일 것이다.

한편 최대결합량을 나타낸 온도가 메틸오렌지 및 에틸오렌지계는 35°C로 수용액의 그 온도(30°C)보다 높게 나타났으며, 프로필오렌지계는 40°C로 수용액과

같은 온도에서 나타났다. 이 결과로부터 CTP4VP는 수용액에서 보다 에틸렌글리콜중에서 팽윤도가 낮아지기 때문에 가교 hole 크기도 작을 것이며¹⁵⁾, 따라서 염료분자 크기가 비교적 작은 메틸오렌지 및 에틸오렌지계의 최대결합량을 나타낸 온도는 높아진다고 생각할 수 있다. 그리고 Fig. 2에서 보는 것처럼 염료의 소수성(hydrophobicity) 크기에 따른 결합량의 차이가 수용액중에서는 분명히 나타나지만 에틸렌글리콜중에서는 거의 나타나지 않았기 때문에 프로필오렌지계에서는 전술한 가교 hole 크기의 개념으로 수용액에서와 동일한 40°C에서 최대결합량을 나타낸다고 설명할 수 있다.

가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교도에 따른 결합량의 온도의존성을 토의하기 위해 가교도가 서로 다른 CTP4VP-I(가교도, 3.1%) 및 CP4VP-II(6.8%)와 메틸오렌지계의 K_1 값을 온도에 대해 도시한 것이 Fig. 3이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 수용액중에서는 CHP4VP-II가 CHP4VP-I 보다 모든 결합온도에서 일차결합상수가 컸으나 에틸렌글리콜중에서는 거의 유사하게 나타났다. 그러나 결합량의 온도에 대한 bell-shaped 현상은 수용액과 마찬가지로 여전히 나타났다. 이들 결과로부터 에틸렌글리콜

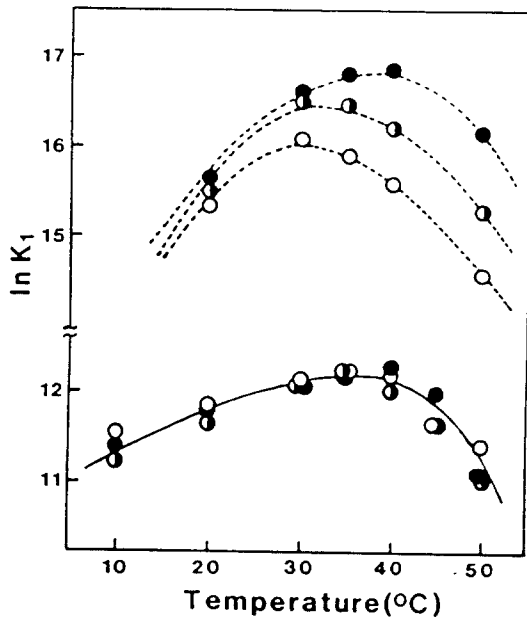


Fig. 2 Relationship between $\ln K_1$ and temperature for the binding of methyl orange and its homologs by CTP4VP-I in ethylene glycol (solid line) : (○) methyl orange ; (◐) ethyl orange ; (●) propyl orange. Dotted lines represent data in 0.1M $\text{NaHCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ buffer of pH 7, taken from Ref. 9 and 11.

중에서는 가교도에 따른 가교고분자의 소수성 크기의 영향도 배제할 수 있으므로, 결합량의 특이한 온도의존성은 가교고분자의 구조적 요인 즉 가교 hole 크기가 주된 결합 추진력으로 작용하여 나타난다고 설명할 수 있다.

3.3 열역학적 파라메타

에틸렌글리콜중에서 결합계의 열역학적 파라메타를 검토하기 위해 Table 1의 일차결합상수와 결합 온도의 도시로부터 결합의 자유에너지변화 (ΔG), 엔탈피변화 (ΔH) 및 엔트로피변화 (ΔS)를 구하였고¹⁸⁾, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 메틸오렌지, 에틸오렌지, 및 프로필오렌지에 따른 CTP4VP-I의 ΔG 는 -7.3

Kcal/mol 정도의 값, ΔH 는 400cal/mol 정도의 값을 각각 나타내었으며, CTP4VP-II의 ΔG 는 -7.4Kcal/mol, ΔH 는 500cal/mol 정도의 값을 나타내었다. 결국 열역학파라메타의 값들을 비교해 볼때 염료의 알킬기 및 가교고분자의 가교도에 따라 거의 유사하게 나타났다. 이 결과로부터 Fig. 2 및 Fig. 3에서도 서술한 바와 같이 에틸렌글리콜중에서는 염료 및 가교고분자의 소수성 변화에 따른 결합계의 소수성 상호작용은 배제된다고 설명할 수 있다.

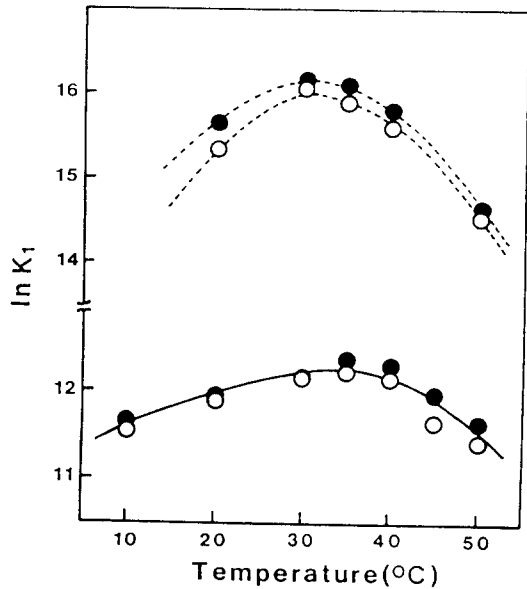


Fig. 4 Relationship between $\ln K_1$ and temperature for the binding of methyl orange by CTP4VPs in ethylene glycol (solid line) : (○) CP4VP-I ; (●) CP4VP-II. Dotted lines represent data in 0.1M $\text{NaHCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ buffer of pH 7, taken from Ref. 9 and 11.

또한 Table 1의 열역학적 파라메타에서 보는 바와 같이 에틸렌글리콜중에서 염료의 알킬기가 커짐에 따른 ΔS 의 값은 24.3 eu에서 26.7 eu로 그 변화정도는 아주 작았으나, 반면에 완충용액^{9,11)}중에서는 MO, EO, PO로 염료의 알킬기 크기가 커짐에 따라 ΔS 는 25.4 eu에서 79.6 eu로 증가하여 그 변화정도는

대단히 컸다. 따라서 결합 medium의 변화에 따른 결합계의 엔트로피변화로 고찰해볼 때도 마찬가지로 에틸렌글리콜중에서는 결합에 미치는 소수성상호작용의 기여가 거의 없다는 것을 알 수 있다^{13,14,15)}. 그럼에도 불구하고 Table 1에서 보는 것처럼 에틸렌글리콜중에서의 일차결합상수는 완충용액과 마찬가지로 온도에 대해 bell-shaped 현상을 나타내었으므로 이 현상은 온도 변화에 따른 가교고분자의 가교 hole 크기의 개념으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

수용액 대신에 에틸렌글리콜을 결합 medium으로 사용하여 가교폴리(4-비닐피리딘) (CTP4VP)과 메틸오렌지동족체와의 결합실험을 행한 결과, 결합계의 일차결합상수 및 열역학파라메타는 산성염료의 종류 및 가교고분자의 가교도에 따라 거의 차이가 없었다. 이 결과로 부터 에틸렌글리콜중에서는 가교폴리(4-비닐피리딘)과 염료 사이에 소수성상호작용이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 그럼에도 불구하고 본 결합계의 일차결합상수는 온도에 대해 bell-shaped curve를 나타내었고, 최대결합량을 나타낸 온도는 35~40°C였다.

결론적으로 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지 결합계에서 결합량의 온도에 대한 bellshaped 현상은 가교고분자의 가교 hole 크기가 주된 결합력으로 작용하여 나타난다고 설명할 수 있다.

참고문헌

1. T. Takagishi, K. Takami and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1919 (1974).
2. T. Takagishi, S. Fujii and N. Kuroki, *ibid.*, **20**, 221 (1982).
3. H. Kozuka, T. Takagishi H. Hamano and N. Kuroki, *ibid.*, **23**, 1243 (1985).
4. T. Takagishi, M. Shibano and Y. J. Lim, *ibid.*, **25**, 2585 (1987).
5. H. Kozuka, T. Hosokawa and T. Takagishi, *ibid.*, **27**, 555 (1989).
6. W. S. Kim, K. H. Seo, Y. Y. Hwang and J. K. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **26**, 347 (1988).
7. W. S. Kim, Y. Y. Hwang and K. H. Seo, *Polymer (Korea)*, **13**, 733 (1989).
8. W. S. Kim, H. K. Yeo and S. K. Lee, *ibid.*, **13**, 874 (1989).
9. W. S. Kim, S. K. Lee and K. H. Seo, *ibid.*, **14**, 146 (1990).
10. S. K. Lee, N. K. Park and W. S. Kim, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **1**, 182 (1990).
11. S. K. Lee, W. S. Kim, and K. H. Seo, *Polymer*, **34**, 2392 (1993).
12. W. S. Kim, S. K. Lee, and K. H. Seo, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 449 (1994).
13. T. Takagishi, Y. Naoi, I. Sonoda and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2323 (1980).
14. T. Takagishi, H. Kozuka, G. J. Kim and N. Kuroki, *ibid.*, **20**, 2231 (1982).
15. W. S. Kim, S. K. Lee, and Y. J. Lim, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 725 (1994).
16. W. J. Hickinbottom and E. W. Lambert, *J. Chem. Soc.*, 1384 (1939).
17. I. M. Klotz and J. U. Harris, *Biochemistry*, **10**, 923 (1971).
18. T. Takagishi and N. Kuroki *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889 (1973).