

수용액 중에서 Poly(acrylic acid)와 Poly(ethylene oxide)의 착체형성에 대한 분자량과 온도의 영향

강 성 원·안 회 준·장 춘 학·송 기 원*·이 장 우†

부산대학교 고분자공학과, *부산대학교 섬유공학과

(1996년 9월 19일 접수)

Effect of Molecular Weight and Temperature on Interpolymer Complexation between Poly(acrylic acid) and Poly(ethylene oxide) in Water

Seong-Won Kang, Hee-Jun An, Chun-Hag Jang, Ki-Won Song*, and Jang-Oo Lee†

Department of Polym. Sci. & Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

*Department of Textile Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

(Received September 19, 1996)

요 약: 수소결합을 통한 고분자 착체형성에 있어서 성분 고분자의 분자량과 용매의 온도 영향을 조사하기 위하여, poly(acrylic acid) (PAA)와 poly(ethylene oxide) (PEO) 착체계에 대하여 분자량 및 온도를 달리하여 모세관 점도계 및 전위차계를 사용하여 연구하였다. 묽은 용액의 점도 측정을 통한 고분자의 수력학적 크기의 변화로부터 최대착체형성점의 반복단위 몰비 값과 같은 착체형성거동은 성분 고분자의 분자수나 사슬의 길이에도 크게 영향을 받음이 알려졌다. 더욱이 용매의 온도도 착체형성점도 및 화학양론비에 영향을 미쳤다. 이들 결과는 “협동적” 상호작용 및 소수성 작용의 결과로 설명할 수 있다.

ABSTRACT: In order to investigate the effects of molecular weight and temperature on the interpolymer complexation through hydrogen bonding, a study was made on the complex system of poly(acrylic acid) (PAA) and poly(ethylene oxide) (PEO) for various molecular weights under different solvent (water) temperatures using the Ubbelohde viscometer and pH-meter. The complexation behaviour, including the repeating unit mole ratio at the most optimum complexation, seems to be largely affected by the number and/or chain-length of the component polymers. In addition, the temperature of the medium was found to influence not only the complexing ability but also the stoichiometric ratio. These results could be explained in terms of “cooperative” and hydrophobic interactions included.

Keywords: complexation, hydrogen bonding, “cooperative” and hydrophobic interactions.

서 론

전자결여성의 수소원자 (electron-deficient H atom)를 가진 poly(acrylic acid) (PAA)나 poly(methacrylic acid) (PMAA)와 같은 카르복실산은 poly(ethylene oxide) (PEO)나 poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)와 같은 염기성 고분자와 함께 수용액 중에서

분자간 수소결합 (intermolecular H-bonding)을 통해 성분고분자의 반복단위간의 거의 일정비율 (stoichiometric ratio)로 고분자착체를 형성함이 알려져 있다.¹⁻³

특히 본 연구의 대상이 되는 PAA/PEO계의 경우에는 PAA의 측쇄에 있는 미해리 카르복실기 (-COOH)의 -H와 PEO 주쇄에 있는 에테르의 -O-

와의 수소결합을 통하여 고분자착체가 형성되는데 이 과정은 두 성분 고분자의 분자량이 어떤 (임계) 값 이상이 되는 경우에는 더욱 유리해지는 소위 “협동적 기구” (cooperative mechanism)에 의함이 보고되어 있다.^{1,4} 더욱이 용매가 물인 경우에는 성분 고분자의 주쇄에 있는 메틸렌기 ($-CH_2-$)에 의한 소수성 상호작용 (hydrophobic interaction)은 수소결합 착체의 안정화에 큰 기여를 함이 밝혀져 있다.^{5,6}

일반적으로 두 고분자간의 착체형성과정은 온도, 농도, 조성, 고분자의 구조 및 분자량, 용매의 종류, 첨가염, pH 등 여러 인자의 영향을 받는데,⁷⁻⁹ 이전의 연구에서는¹⁰ 물에 알코올, 요소, 무기염의 첨가가 PAA/PEO계의 착체형성 과정에 미치는 영향을 전위차계 및 점도계 등을 사용하여 조사하였다.

본 연구에서는 PAA와 PEO간의 수소결합을 통한 고분자 착체형성 과정에 있어서 각 성분 고분자의 분자량효과 (즉 협동현상)와 온도의 영향을 더욱 체계적으로 조사하기 위하여 PAA의 분자량은 5000에서 450000까지, PEO의 분자량은 100000부터 900000까지 바꾸고, 온도는 20 °C부터 50 °C까지 바꾸어 모세관 점도계와 전위차계를 이용하여 조사하였다.

실 험

시 료. 실험에 사용된 PAA와 PEO는 Aldrich사의 특급시약으로서 각각 분자량이 다른 4종류씩을 사용하였으며, 그 분자량에 대한 명세는 Table 1에 나타내었는데, 회사로부터 제공받은 분자량 (M.W.) 뿐만 아니라 고유점도 ($[\eta]$)의 측정과 Mark-Houwink식을 이용하여 구한 점도평균분자량 (M_v)도 참고로 함께 표시하였다.

용매인 물은 3차 증류수 (triply distilled water)를 사용하였다.

측 정. 착체형성에 따른 고분자의 수력학적 크기 (hydrodynamic dimension)의 상대적인 변화를 측정하기 위한 환원점도 (η_{sp}/C_{PAA} ; 여기서 η_{sp} 는 비점도, C_{PAA} 는 PAA의 농도)를 전보에서와 같이 Ubbelohde 모세관 점도계를 사용하여 25 ± 0.05 °C에서 농도가 0.0667 g/dL인 PAA수용액에 요구하는 반복단위 몰비 (repeating unit mole ratio)가 되도록 첨가된 PEO를 가진 묽은 고분자 착체용액의

Table 1. Molecular Weight Characteristics of PEO and PAA Samples Used in This Study

sample	M.W. ^a	M_v ^b
PAA	5000	3760
	90000	87000
	240000	227000
	450000	420000
PEO	100000	86000
	300000	290000
	600000	590000
	900000	770000

^a Data as supplied by Aldrich Co.

^b PAA: $[\eta] = 42.2 \times 10^{-3} M_v^{0.62}$ (25 °C, 2M NaOH aqueous solution).

PEO: $[\eta] = 157 \times 10^{-3} M_v^{0.62}$ (25 °C, water).

유동시간을 측정하여 구하였다.

한편 pH측정은 Metrohm 사의 632 pH-meter를 사용하여 자체 제작된 항온조 속에서 각 온도마다 10분간의 간격을 두어 질소충진하여 측정하였으며, 측정오차는 ± 0.05 °C이었다.

결과 및 고찰

분자량 변화에 따른 착체형성 거동. PAA와 PEO는 묽은 농도의 고분자 수용액 중에서 수소결합을 통하여 통상 1:1의 반복단위 몰비로 착체를 형성함이 알려져 있으나, 전보에서¹⁰ 밝힌 바와 같이 두 성분간의 최대착체형성점은 반드시 화학양론적으로 고정되어 있는 것이 아니라 물에 알코올, 요소, 무기염 등이 첨가되어 용매의 특성이 달라져도 변할 수 있다.^{7,8} 나아가 본 연구에서는 관심의 대상이 되고 있는 분자량이 큰 두 성분 고분자간의 착체형성에는 반복단위의 수가 작은 것이 많이 있는 경우보다 큰 것이 작게 있는 편이 더욱 착체형성에 유리하다는 소위 “zipper model”로 설명되어지는 「협동적 상호작용」이 기여함을 밝히고자 한다. 아울러 착체형성과정 중 특히 최대착체형성점에 대한 성분고분자의 사슬길이 (분자량) 또는 분자의 개수의 영향을 조사할 목적으로 25 °C 물 속에서 여러 종류 분자량의 PAA와 PEO간의 조성 (반복단위 몰비)을 달리하여 얻어진 묽은 착체 혼합물 수용액의 환원점도 (η_{sp}/C_{PAA} ; $C_{PAA} = 0.0667$ g/dL)를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 전보에서 밝힌 바와

수용액 중에서 Poly(acrylic acid)와 Poly(ethylene oxide)의 착체형성에 대한 분자량과 온도의 영향

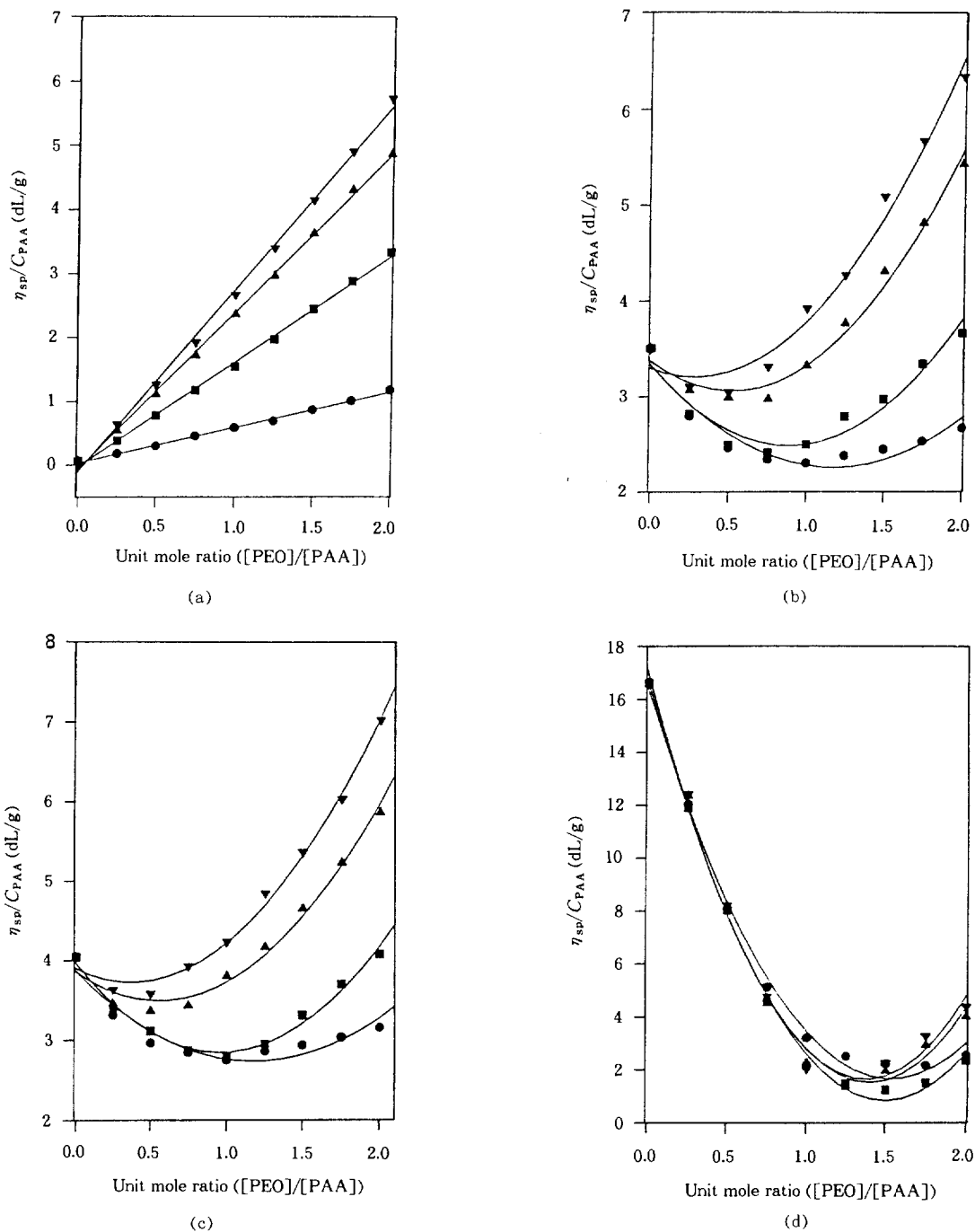


Figure 1. Effect of molecular weight of the component polymers on the relationship between reduced viscosity (η_{sp}/C_{PAA}) for dilute PAA-PEO mixture solutions ($C_{PAA} = 0.0667$ g/dL) in water at 25 °C and repeating unit mole ratio, $[PEO]/[PAA]$. M.W. of PAA: (a) 5000, (b) 90000, (c) 240000, (d) 450000. M.W. of PEO: (●) 100000, (■) 300000, (▲) 600000, (▼) 900000.

같이 PAA와 PEO가 수용액 중에서 수소결합을 통하여 착체를 형성할 경우에는, 일부 분자에 존재하는 전하를 서로 감소시켜 비극성의 소수성 물질이 되어 주변의 물에 의해 움츠러들어 보다 낮은 수력학적 크기를 갖게 되어 최대착체형성점에서의 용액의 점도 또한 최소가 될 것이다. 그런데 $M_{PAA}=5000$ 인 Fig. 1 (a)의 경우에는 사용된 모든 PEO의 분자량에 대하여 혼합물의 조성 (반복단위 몰비)에 따른 환원점도의 극소점이 보이지 않고, 오히려 PAA (초기농도 = 0.0667 g/dL)에 PEO가 첨가될수록 점도가 증가하는데 이는 PAA의 수력학적 크기가 넣어 준 PEO의 크기에 비해 훨씬 작아 점도에 대한 PAA의 영향이 거의 없기 때문으로 생각된다. 한편으로는, 두 성분 고분자간의 착체형성반응이 협동기구에 의해 순조롭게 진행되기 위하여서는 성분 고분자의 분자량이 어떤 값 이상이 되어야 하는데 본 경우에 있어서는 PAA의 분자량이 5000인 경우에는 이 임계치 이하이므로 실제 착체형성이 불가능하지 않았나 판단된다.^{4,11}

한편, Fig. 1(b) 및 (c)에서 보는 바와 같이 PAA의 분자량은 9만 이상으로 계속 증가시키면 사용된 PEO의 분자량에 따라 곡선의 모양 차이는 있으나 모든 경우에 대하여 반복단위 몰비 ($[PEO]/[PAA]$)에 따른 환원점도의 극소점이 관측되는데 이는 전술한 바와 같이 이 조성에서 가장 안정된 "compact"한 고분자착체가 형성됨을 알 수 있다. 그리고, Fig. 1의 (b)~(d)에서 볼 수 있듯이 최대착체형성점에서의 반복단위 몰비의 값이 통상의 1:1이 아니라, 반응에 참가하는 성분 고분자의 분자량에 따라 그 비가 변하는 것을 알 수 있는데, 이는 PEO/PAA의 착체형성과정은 반복단위간의 화학적으로 고정된 양론비를 갖는 것이 아니라 착체반응에 관여하는 분자의 수와 사슬의 길이에도 영향을 받는다는 중요한 사실을 의미한다. 특히, 그림 (b), (c)에서는 PEO의 분자량이 증가할수록 최대착체형성점이 낮은 반복단위 몰비로 이동하는 것을 뚜렷이 볼 수 있는데 이것은 같은 반복단위 몰비 값에서 착체를 형성하는 PEO의 분자량이 커진다는 것은 용액내 PEO의 수력학적 크기는 커지고 분자개수는 줄어든다는 것을 의미하는 것으로 분자량이 커질수록 최대착체형성점까지 소모되는 PEO분자의 개수가 줄어드는 것을 보여

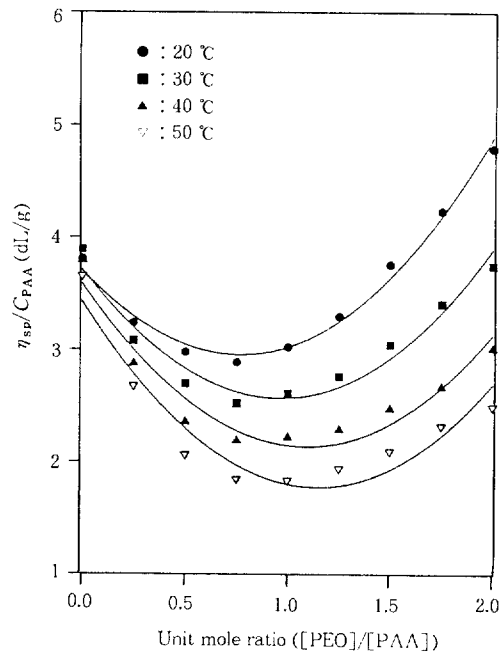


Figure 2. Effect of temperature on the relationship between reduced viscosity (η_{sp}/C_{PAA}) of dilute PAA-PEO mixture solutions ($C_{PAA}=0.0667$ g/dL) in water and repeating unit mole ratio, $[PEO]/[PAA]$. $M_{PAA}=240000$ and $M_{PEO}=300000$.

주는 결과이다. 이것은 또한 분자쇄의 길이가 길수록 협동현상의 영향으로 한 분자가 착체형성을 하기에 유리하기 때문으로 생각된다. 한편 그림 (d)에서는 그림 (b), (c)와는 달리 최대착체형성점이 1 이상의 높은 반복단위 몰비에서 나타나는 것은, PAA의 분자량이 (b), (c)에 비해 "polybase"인 PEO보다 훨씬 큰 수력학적 크기를 가져 이로 인해 최대착체형성점까지 소모되는 PEO의 양이 많기 때문이다. 그러나, 급격한 환원점도의 감소를 보임으로 인하여 구분이 잘 되지 않았으나 PEO의 분자량 증가에 따른 낮은 반복단위 몰비로의 이동도 관찰되었다.

온도변화에 따른 착체형성 거동. 수용액 중에서 PAA와 PEO간의 수소결합을 통한 착체형성에 있어서 "medium"의 온도 영향을 조사하기 위하여 최대착체형성점에서의 반복단위 몰비가 전형적인 $[PEO]/[PAA]=1$ 에 가까운 분자량 30만인 PEO와 분자량이 24만인 PAA (Fig. 1의 (c)참조)를 택하여 계의 온도를 20 °C부터 50 °C까지 10 °C 간격으로 바꾸어

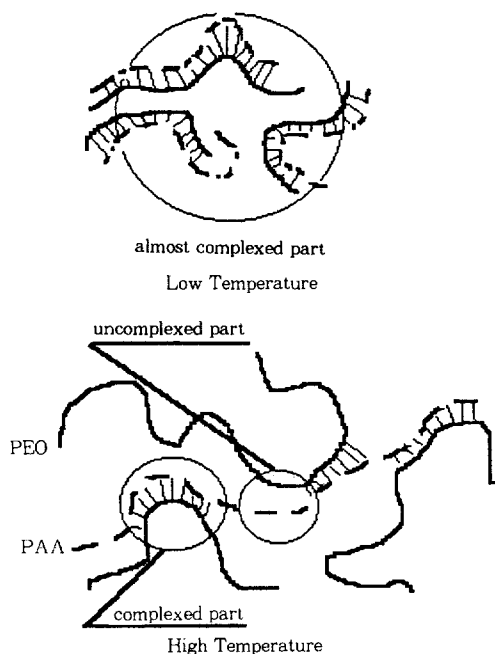


Figure 3. Schematic diagram showing the effect of temperature on interpolymer complexation.

여러 반복단위 몰비에서의 묶은 착체용액 ($C_{PAA} = 0.0667 \text{ g/dL}$)의 환원점도 (η_{sp}/C_{PAA})를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가할수록 혼합 용액의 환원점도가 최소가 되는 최대착체형성점에서의 반복단위 몰비 ($[PEO]/[PAA]$)의 값이 약간 높은 쪽으로 이동하는 경향을 보였다. 이는 Fig. 3에 나타난 바와 같이, 높은 온도의 경우에는 PAA측쇄에 있는 카르복실기의 해리가 촉진되어 PEO와 수소 결합할 수 있는 전체 활성점 (미해리 $-\text{COOH}$ 기)의 수는 감소하여 PAA의 주쇄를 따라 많은 부분으로 나누어지게 될 것이다.^{6,12,13} 그 결과, 앞에 언급한 고분자착체에 작용하는 협동성의 기여로 PAA 한 분자에 더욱 많은 수의 PEO 분자가 착체형성에 필요하게 되어 결국 최대착체형성점에서의 반복단위 몰비 값이 증가하게 된 것으로 유추할 수 있다. 그리고 높은 온도에서 최대착체형성점의 점도가 낮은 것은 PAA측쇄의 카르복실기의 온도증가에 따른 해리도 증가에 의한 $-\text{COO}^-$ 간의 반발력으로 인한 수력학적 크기의 증가효과보다 온도에 의한 착체용액의 점도감

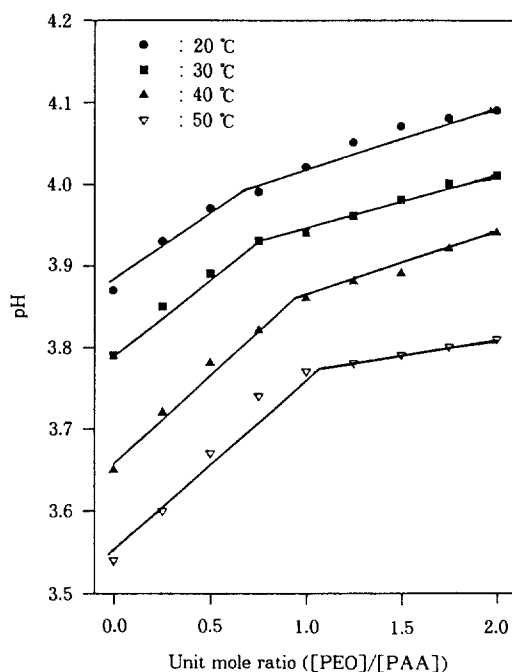


Figure 4. Variation of pH with the unit mole ratio ($[PEO]/[PAA]$) for the PAA-PEO mixture solutions ($C_{PAA} = 0.0667 \text{ g/dL}$) in water at various temperatures.

소효과가 더 큰 것과 뒤에서 언급하는 바와 같은 온도증가에 따른 PEO의 소수성 결합효과의 증가로부터 보다 “compact”한 착체형성의 결과로 생각되어 질 수 있다.¹²

한편, 수용액 중에서 PEO와 PAA의 착체형성에 따른 medium의 초기 pH에 대한 온도의 영향을 조사하기 위하여 각 온도별로 분자량 24만을 가진 PAA의 묶은 수용액 ($C_{PAA} = 0.0667 \text{ g/dL}$)에 분자량 30만의 PEO의 첨가에 따른 용액의 pH변화를 반복단위 몰비의 함수로 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 모든 온도에 대하여 산성계 고분자인 PAA 수용액에 염기성계 고분자인 PEO를 첨가함에 따라 pH값이 증가함을 보이다 어떤 점에서 기울기가 변하게 되는데 이 점이 최대 착체형성점에 해당한다. 이는 전술한 바와 같이 수용액 중에서의 PAA와 PEO의 착체형성은 주로 PAA의 측쇄에 있는 미해리 카르복실기의 $-\text{H}$ 와 PEO주쇄에 있는 $-\text{O}-$ 의 수소결합에 의한 것인데, 원래 PAA는 약전해질 이므로 물에 일부 해리하여 약한 산성을 띄게 되나

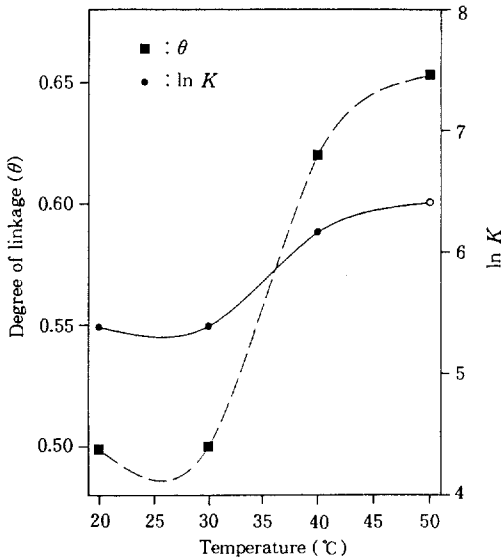


Figure 5. Temperature dependence of the degree of linkage (θ) and complex stability constant (K) for 1:1 PAA/PEO complex solutions ($C_{\text{PAA}}=0.0667$ g/dL) in water. $M_{\text{PAA}}=240000$ and $M_{\text{PEO}}=300000$.

해리되는 카르복실기는 수소이며 착체형성시 H^+ 이온의 “recapturing”현상을 야기시켜 medium의 pH가 증가하게 된 결과이다.^{8,13} Fig. 2의 결과와 마찬가지로 온도의 증가에 따라 최대착체형성점에서의 반복단위 몰비 값이 약간 증가함을 알 수 있다.

마지막으로 착체형성에 대한 온도의 영향을 열역학적으로 조사하기 위하여 Fig. 4에 주어진 분자량 24만의 PAA와 분자량 30만 PEO간의 1:1 묶은 착체용액 ($C_{\text{PAA}}=0.0667$ g/dL)에 대한 주어진 pH 데이터를 바탕으로 여러 온도에서 착체형성에 관련한 PAA의 카르복실기의 분율 (degree of linkage: θ) 및 착체안정화상수 (complex stability constant K), 그리고 착체형성시 표준상태의 Gibbs 자유에너지변화 (ΔG°)를 계산하여¹⁴ 각각 Fig. 5 및 6에 나타내었다. 여기서 이용된 관계식들은 약전해질인 고분자산의 해리도 (α)의 정의식으로부터 유도될 수 있는데, 참고로 그 결과만 적으면 아래와 같다.

$$\theta = \frac{(C_0 - C)}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]_0} \right)^2 \quad (1)$$

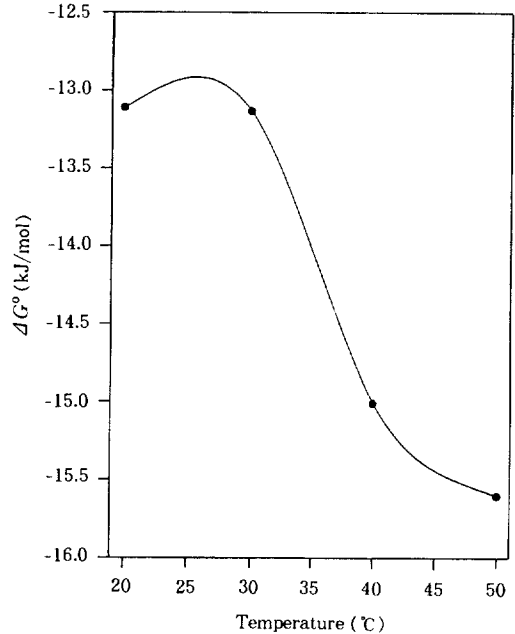


Figure 6. Dependence of standard Gibbs free energy change upon complexation (ΔG°) on temperature for 1:1 PAA/PEO complex solutions ($C_{\text{PAA}}=0.0667$ g/dL) in water. $M_{\text{PAA}}=240000$ and $M_{\text{PEO}}=300000$.

$$K = \left(\frac{[\text{complex}]}{[\text{PAA}][\text{PEO}]} \right) = \frac{C_0 \theta}{C_0^2 (1 - \theta)^2} \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

$$d \ln K / d \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (4)$$

윗 식에서 C 및 C_0 은 PEO가 존재할 때와 없을 때의 “free” -COOH의 농도이고, $[\text{H}^+]$ 와 $[\text{H}^+]_0$ 은 PEO가 존재할 때와 없을 때의 수소이온의 농도이다. 그리고 ΔH° 은 착체형성시 엔탈피의 변화이다.¹⁴ 이들 그림에서 보는 바와 같이, 온도가 증가할수록 θ 및 K 값이 더욱 커지고, $\Delta G^\circ (= -RT \ln K)$ 는 보다 큰 음의 값을 갖게 되는데 이는 수소결합을 통한 본 PAA/PEO 착체계가 온도가 증가함에 따라 더욱 자발적이고 안정된 고분자착체를 형성함을 나타낸다. 만약 이 계가 반복단위간의 수소결합만을 통하여 착

체를 형성한다면 원래 비교적 저온에서 효율적인 수소결합에 의한 ΔH° 는 음의 값을 가지므로 식 (4)에 의해서 $(dK/dT) < 0$ 이 되어 온도가 증가할수록 착체평형상수 K 값이 감소하게 되는데, Fig. 5 및 6에서 알 수 있듯이 실제로는 반대의 결과이다. 이것은 이 착체형성 반응에는 수소결합 외에 다른 2차 결합력인 ΔH° 가 양인 소수성 상호작용도 특히 고온에서 더욱 활발하게 작용하여 식 (4)에 의해 $(dK/dT) < 0$ 이므로 수소결합의 영향력이 작용되는 온도 범위 내에서는 온도가 증가할수록 착체안정화정수 K 값이 더욱 커지게 된 것으로 생각된다. 따라서 본 PAA/PEO 착체계는 수용액 중에서 주결합력인 수소결합을 통하여 착체를 형성할 뿐만 아니라 보조적인 소수성상호작용도 형성된 고분자착체의 안정화에 크게 기여함을 알 수 있다.

결 론

수용액 내에서 수소결합을 통한 PAA/PEO 착체형성 거동에 대한 성분 고분자의 분자량 및 온도의 영향을 점도 및 pH 측정을 통하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 주어진 분자량의 PEO에 대하여 PAA의 분자량이 5000과 같이 매우 낮을 경우에는 “협동성”의 결여로 착체형성이 어려웠으나, 90000 이상의 비교적 높은 분자량의 경우에는 $[PEO]/[PAA] = 1:1$ 반복단위 몰비 근방에서 뚜렷한 착체형성이 관측되었다.

2. 성분 고분자의 분자량에 따라 반복단위 몰비로 나타낸 최대착체형성점이 1:1 전후로 변하는 것은 최대착체형성점은 화학양론적으로만 변하는 것이 아니라 분자의 수와 사슬의 길이에도 영향을 받음이 확인되었다.

3. PAA-PEO 착체계에서 용매의 온도상승은 PAA의 해리를 촉진시키고 아울러 PEO의 소수성 효과에 의해 더 많은 수의 PEO분자를 착체형성에 관여시켜 최대 착체형성점에서의 반복단위 몰비 ($[PEO]/[PAA]$)가 통상의 1:1 보다 높은 쪽으로 이동하였다.

참 고 문 헌

1. E. Tsuchida, Y. Osada, and H. Ohno, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 683 (1980).
2. S. K. Chatterjee, A. Malhotra, and L. S. Pachauri, *Makromol. Chem.*, **116**, 99 (1983).
3. H. Ohno, H. Mastuda, and E. Tsuchida, *Makromol. Chem.*, **182**, 2267 (1981).
4. A. D. Antipina, V. Yu. Baranovski, I. M. Papisov, and V. A. Kabanov, *Vysokomol. Syed.*, **4**, 947 (1972).
5. S. K. Chatterjee and K. R. Sethi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1045 (1983).
6. Y. Osada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3485 (1979).
7. D. Subotic, J. Ferguson, and B. C. H. Warren, *Eur. Polym. J.*, **25**, 1233 (1989).
8. I. Iliopoulos and R. Audebert, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **26**, 2093 (1988).
9. S. K. Chatterjee, N. Chatterjee, and G. Riess, *Makromol. Chem.*, **183**, 481 (1982).
10. D. B. Heo, S. W. Kang, C. H. Jang, K. W. Song, and J. O. LEE, *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 643 (1995).
11. E. A. Bekturov, L. A. Bimendina, and S. S. Saltybaeva, *Makromol. Chem.*, **180**, 1813 (1979).
12. Y. Osada and M. Sato, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 129 (1976).
13. I. Iliopoulos and R. Audebert, *Eur. Polym. J.*, **24**, 171 (1988).
14. S. K. Chatterjee, F. H. Rajabi, B. V. Farahani, and N. Chatterjee, *Polym. Commu.*, **32**, 473 (1991).