

가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지와의 결합에 대한 특이한 온도의존성 8. 가교제 성질의 영향

이 석 기 · 김 우 식†

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1997년 5월 6일 접수)

Peculiar Temperature Dependence on the Binding of Methyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) 8. Effect of Crosslinker Properties

Suk Kee Lee and Woo Sik Kim†

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received May 6, 1997)

요 약: 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지와의 결합에 미치는 가교제의 영향을 검토하기 위해 *N,N'*-1,4-페닐렌비스아크릴아미드로 가교된 가교폴리(4-비닐피리딘)을 사용하여 메틸오렌지와 결합실험을 행하였다. 이들의 평형결합량으로부터 일차결합상수 (K_1)를 구한 결과, 결합온도 및 가교도에 대한 K_1 의 도시는 bell 모양의 곡선을 나타내었다. 본 연구의 결합계의 bell 모양 곡선에서 최대결합량을 나타내는 온도 및 가교도는 이전 연구의 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지 동족체계와 비교하였을 때 가교제에 따라 달라졌으며, 가교제가 rigid할수록 최대결합량을 나타낸 가교도는 낮아졌다. 이들 결과를 가교제의 rigidity에 따른 가교 hole 크기로 설명하였다.

ABSTRACT: In order to investigate the effect of crosslinker on the binding of methyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridine), crosslinked poly(4-vinylpyridine) containing *N,N'*-1,4-phenylenebisacrylamide as crosslinker was used for the binding of methyl orange. The first binding constants (K_1) were evaluated from equilibrium binding amounts. The plots of K_1 against the binding temperature and the degree of crosslinking showed bell-shaped curves. When the temperature and the degree of crosslinking of maximum binding in the bell-shaped curves of this binding system were compared with those of previous binding systems of crosslinked poly(4-vinylpyridines)-methyl orange, they were varied with crosslinked poly(4-vinylpyridines) containing different crosslinkers. And the degree of crosslinking for the maximum binding was lowered with increasing the rigidity of crosslinker. These results could be explained in terms of the crosslinked hole size with the rigidity of crosslinker.

Keywords: phenylenebisacrylamide, crosslinked poly(4-vinylpyridine), methyl orange, binding, bell-shaped curve, crosslinked hole size.

서 론

고분자와 저분자로서 메틸오렌지 동족체와의 결합은 대부분 발열과정을 나타내지만 드물게 낮은 온도에서는 흡열과정을 나타내다가 어느 온도 이상에서는 다시 발열과정을 나타내는 소위 bell-shaped 현상이

몇가지 결합계에서¹⁻⁶ 보고되어 있다. 이들 보고에서는 이 현상을 결합계에 작용하는 고분자와 메틸오렌지 동족체와의 소수성 상호작용 (hydrophobic interaction)으로 설명하였다.¹⁻⁶ Bell-shaped 현상을 소수성 상호작용으로 설명한 것은 메틸오렌지나 에틸오렌지와의 결합계에서는 이 현상이 나타나지 않았고 소

수성이 큰 프로필오렌지, 부틸오렌지 또는 펜틸오렌지와와 결합계에서만 이 현상을 나타내었기 때문일 것이다. 한편 본 저자들은 4-비닐피리딘과 가교제로서 N,N' -비스아크릴아미드 유도체를 공중합하여 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지 동족체와의 결합에 있어서 그 결합량이 결합온도 뿐만 아니라 가교고분자의 가교도에 따라서도 bell-shaped 현상이 나타남을 발견하였고, 이들 결과를 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화로 설명하였다.⁷⁻¹² 본 연구자들이 결합계에서 나타난 bell-shaped 현상을 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화로 설명한 것은 그 결합량이 온도와 가교도에 따라 크게 의존하였기 때문이다. 따라서 본 연구자들은 결합량의 bell-shaped 현상의 요인을 보다 분명하게 규명하기 위하여 가교고분자의 가교제 (crosslinker) 성질에 따른 영향을 고찰하고 있다.

가교고분자는 동일한 가교도에서 가교제의 flexibility가 커질수록 가교점 사이의 가교사슬의 mobility가 증가함으로써 사슬얽힘 (chain entanglement) 현상이 생겨 결국 가교 hole 크기가 작아질 것이며, 반면에 가교제의 rigidity가 커지면 가교사슬이 고정되어 가교 hole 크기는 상대적으로 전자에 비해 커진다고 가정할 수 있다. 이러한 가정을 토대로 본 연구에서는 이전 연구에서⁷⁻¹² 사용된 flexible한 가교제 N,N' -알킬렌비스아크릴아미드류보다 큰 rigidity를 가진 벤젠환을 함유하는 N,N' -1,4-페닐렌비스아크릴아미드를 이용하여 가교폴리(4-비닐피리딘)을 제조하였다. 이 가교제를 포함하는 가교폴리(4-비닐피리딘)은 이전 연구의 가교폴리(4-비닐피리딘)보다 rigidity가 크기 때문에 결합 medium내에서 가교고분자의 mobility가 감소하여 가교 hole 크기가 크게 될 것이라고 생각할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지와의 결합에서 나타나는 bell-shaped 현상과 가교고분자에 포함된 가교제의 성질과의 연관성을 검토하기 위해 rigid한 벤젠 moiety을 가진 N,N' -1,4-phenylenebisacrylamide로부터 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지와의 결합실험을 행하여 일차결합상수 (K_1)를 구하고, 일차결합상수가 최대가 되는 가교도를 가교 hole 크기와 가교제의 성질에 따라 토의하였다.

실 험

시약. 4-비닐피리딘 (Aldrich제)은 일급시약을 일반 정제법에¹³ 따라 정제하였고, 염화아크릴로일 (Aldrich제)은 일급시약을 감압증류하여 사용하였으며, 1,4-페닐렌디아민 (Aldrich제)은 승화법으로 정제하여 사용하였다. 아조비스이소부틸로니트릴 (AIBN)은 메탄올로 2회 재결정하여 사용하였고, 메틸오렌지 (MO, Tokyo Kasei제)는 일급시약을 물과 에탄올의 혼합용매로 2회 재결정하여 사용하였다.

N,N' -1,4-페닐렌비스아크릴아미드의 합성. N,N' -1,4-페닐렌비스아크릴아미드는 아세톤 용매 중에서 염화아크릴로일과 1,4-페닐렌디아민을 트리에틸아민 존재하에서 반응시켜 합성하였다. 상세한 합성조건은 별도의 논문에서 기술하겠다.

가교폴리(4-비닐피리딘)의 제조. 가교폴리(4-비닐피리딘) 중에서 P-I의 경우는 4-비닐피리딘 7.77 g (7.4×10^{-2} 몰), N,N' -1,4-phenylenebisacrylamide 0.79 g (3.7×10^{-2} 몰), 개시제로 AIBN은 두단량체를 합친 물에 대해 1/500몰 및 메탄올-디메틸포름아미드 (1/5, V/V)의 혼합용매 100 mL를 ampoule에 넣고 30분 동안 질소치환한 다음 봉하고 48시간 동안 80 °C로 가열하였다. 생성된 중합혼합물을 메탄올로 여러번 세척하여 미반응물을 제거하고 충분히 감압건조한 후 100 mesh보다 작은 분말로 분쇄하여 결합실험에 사용하였다. 가교도가 다른 세종류의 가교고분자 P-II, P-III 및 P-IV는 Table 1에 나타낸 바와 같이 4-비닐피리딘과 가교제의 몰비를 달리하면서 두단량체의 합친 몰수를 P-I의 경우와 동일하게 하여 제조하였다. 중합전환율은 79-92%였다. 제조된 시료를 원소분석하여 측정된 탄소 (C)와 질소 (N)의 함량 (wt%)비로부터 가교도 (α)를 구하였으며^{8,11} 이 결과를 Table 1에 나타내었다. 폴리(4-비닐피리딘)은 이전 연구에서¹¹ 합성한 점도평균 분자량이 170000인 것을 사용하였다.

제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)의 적외선 스펙트럼은 다음과 같다.

IR (KBr) : 3300 (N-H), 3050 (arom. C-H), 2920 (aliph. C-H), 1670 (C=O), 1600, 1415, 800 (pyridine), 1585, 1510, 830 cm^{-1} (benzene).

결합실험. 메틸오렌지와의 결합과정에서 나타나는

Table 1. Extent of Crosslinkage in the Copolymers of 4-Vinylpyridine and *N,N'*-1,4-phenylenebisacrylamide

polymer code	α^a		conversion ^d (%)
	before crosslinking ^b	after crosslinking ^c	
P-I	5.0	3.2	79
P-II	15.0	10.0	82
P-III	20.0	15.5	88
P-IV	25.0	19.9	92

^a $\alpha = [N,N'-1,4\text{-phenylenebisacrylamide}] / [4\text{-vinylpyridine}] \times 100$.

^b Ratio of the feed composition.

^c Determined from C/N of the copolymer.

^d From gravimetric measurement.

정전기적 인력을 최소화 하고 물흡광계수의 값을 일정하게 하기 위해 0.1 M의 $\text{NaHCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 로 만든 pH 7의 완충용액을 결합 medium으로 사용하였다. 여러 온도에서의 결합실험은 전보들에서와⁷⁻¹² 같은 방법으로 행하였으며, 평형결합량은 Shimadzu UV 2100 spectrophotometer를 사용하여 초기 염료 용액의 농도에서 평형결합이 된 후의 염료 농도 차이로 구하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 P-I에 메틸오렌지의 평형결합량을 구하기 위해 평형결합상태에서 결합되지 않은 염료의 몰농도 (C)의 역수와 고분자 10^5 g에 대해 평형결합된 염료의 몰수 (r)의 역수를 도시한 것으로 그림에서 보는 것처럼 좋은 직선관계가 있음을 알 수 있다. 이러한 직선관계가 있는 결합을 Langmuir 흡착형 결합이라 하고 이 도시를 Klotz plot라¹⁴ 한다. 이 도시의 기울기의 역수를 일차결합상수 (K_1)라 하며 이 값이 크면 결합된 양이 많음을 의미한다. Fig. 1로부터 구한 P-I-메틸오렌지계의 K_1 값을 Table 2에 나타내었다. 또 도시는 하지 않았지만 P-II, P-III, 및 P-IV와 메틸오렌지와의 결합계에 대해서도 Klotz plot로부터 구한 K_1 값을 Table 2에 나타내었다.

일차결합상수의 온도변화에 따른 영향을 토의하기 위해 Table 2의 K_1 의 대수값을 결합온도로 도시한 것이 Fig. 2이다. 이들 그림에서 보는 바와 같이 4 종류의 가교고분자 모두 온도에 따른 결합량의 변화

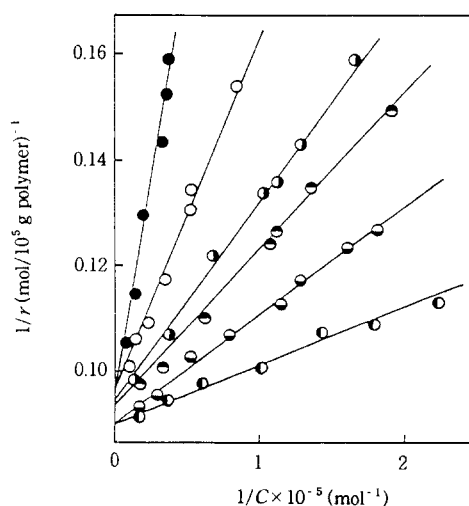


Figure 1. Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of methyl orange by P-I in 0.1 M $\text{NaHCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ buffer, pH 7 : (○) 20 °C, (◐) 30 °C, (◑) 35 °C, (◒) 40 °C, (◔) 45 °C, and (●) 50 °C.

Table 2. First Binding Constants for the Binding of Methyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridines)

polymer code	$K_1 \times 10^{-6a, b}$					
	20 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C
P-I	1.38	2.68	4.88	6.05	3.05	0.36
P-II	1.09	1.43	1.74	1.98	1.44	0.60
P-III	0.77	1.07	1.25	1.38	1.04	0.53
P-IV	0.60	0.76	1.06	1.18	0.74	0.26

^a Calculated from r values computed for 10^5 g of polymer.

^b Measurements in 0.1 M $\text{NaHCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ buffer solution, pH 7.

가 어느 온도까지는 증가하다가 정점을 지나 다시 감소하는 소위 bell-shaped curve의 현상을 나타내고 있다. 이 현상은 전보들과⁷⁻¹² 마찬가지로 온도 변화에 따른 가교고분자의 가교 hole 크기의 영향으로 설명할 수 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 가교고분자와 메틸오렌지 결합계의 최대결합량을 나타낸 온도는 40 °C였다. 이 결과도 온도에 따른 가교 hole 크기로 설명할 수 있다. 즉 본 연구의 가교고분자는 40 °C에서 메틸오렌지와 결합할 수 있는 적절한 크기의 가교 hole 수-결합자리수-를 많이 가진다고 할 수 있다.^{9,10}

결합에 미치는 가교고분자의 가교도의 영향을 조사하기 위해 35 °C에서의 K_1 값을 가교도에 따라 도시한 것이 Fig. 3이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 단

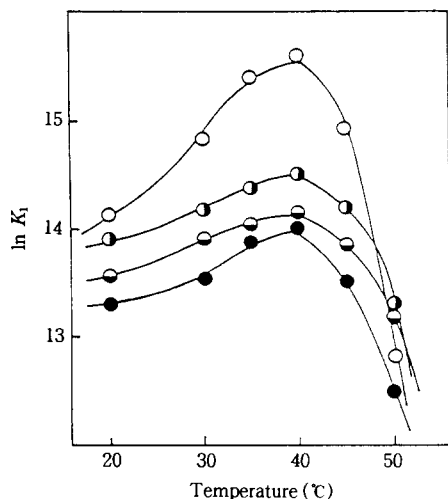


Figure 2. Relationship between $\ln K_1$ and temperature for the binding of methyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridines): (○) P-I, (●) P-II, (◐) P-III, and (◑) P-IV.

독중합체인 폴리(4-비닐피리딘)보다 가교폴리(4-비닐피리딘)의 경우가 훨씬 결합량이 많았고, 가교고분자 중에서는 가교도가 3.2%인 P-I이 P-II, P-III 및 P-IV보다 많은 결합량을 나타내었으며, 가교도에 따른 결합량은 bell-shaped 현상을 나타내었다. 이 결과는 가교고분자의 가교도 변화에 따른 가교 hole 크기의 개념으로 해석할 수 있다. 가교도가 너무 크면 가교고분자의 가교 hole 크기가 너무 작아서 염료 분자가 가교 hole에 들어가기 어렵게 될 것이고, 반면에 가교도가 너무 작으면 가교 hole 크기가 너무 커서 결합한 염료가 빠져 나갈 수 있게 되어 결국 전자나 후자의 경우 모두 결합량이 떨어지게 된다. 따라서 가교고분자의 가교 hole 크기가 염료분자의 크기와 가장 잘 일치될 경우 결합능이 가장 클 것이라고 생각하면 본 연구에서 사용한 가교고분자 중 가교도 3.2%의 P-I의 가교 hole 크기가 염료의 크기와 가장 잘 일치된다고 설명할 수 있다. 그리고 4-비닐피리딘 단독중합체가 가교고분자보다 결합량이 적은 것은 가교고분자에 비해 염료와 결합할 수 있는 결합자리수가 작다는 것을 의미한다. 결국 가교도에 따른 결합량의 bell-shaped 현상은 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지와의 결합에 있어 가교고분자의 가교 hole 크기가 결합의 주된 추진력으로 작용하여 나

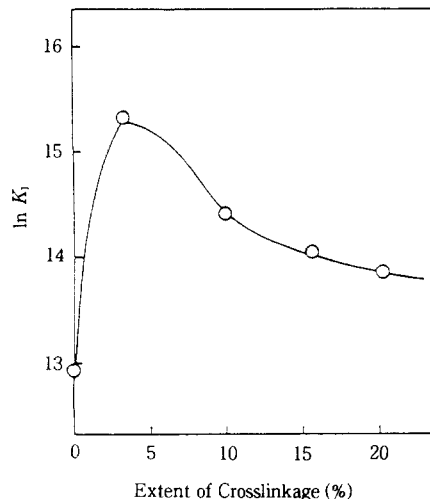


Figure 3. Relationship between $\ln K_1$ and the extent of crosslinkage for the binding of methyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridines).

타난다고 설명할 수 있다.

Table 3에는 본 연구 및 이전 연구의⁷⁻¹¹ 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지 결합계들에서 나타난 최대결합량을 나타낸 가교도, 최대결합량 및 최대결합온도를 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 최대결합량을 나타낸 온도를 결합계에 따라 서로 비교해 보면, 가교고분자의 가교제로 사용된 비스아크릴아미드 유도체의 변화에 따른 최대결합량을 나타낸 온도는 30-40 °C의 범위였다. 이 결과로 볼 때 최대결합온도는 가교고분자에 포함된 가교제의 종류 및 성질에 큰 영향을 받지 않는 것 같다. 그러나 최대결합량을 나타낸 가교고분자의 가교도 (α)는 가교제의 성질에 따라 차이를 나타내었다. Table 3에서 보는 것처럼 이전 연구의⁷⁻¹¹ 가교폴리(4-비닐피리딘), 즉 flexible한 가교체인 N,N' -알킬렌비스아크릴아미드류를 사용해서 제조한 가교고분자들(CMP4VP, CTP4VP, CHP4VP)은 최대결합량을 나타낸 가교도가 9.8-13.9% 범위로서 가교제의 메틸렌기의 수가 많을수록 즉 flexibility가 증가할수록 높아졌다. 또 염기성 질소원자가 함유된 피리딘환을 가지는 rigid한 N,N' -2,6-피리딘비스아크릴아미드를 가교제로 제조한 가교고분자(CPyP4VP)는 가교도 5.7%에서 메틸오렌지에 대해 최대결합량을 나타내었으며, 본 연구의 N,N' -1,4-페닐렌비스아크릴아미드로 가

Table 3. Extent of Crosslinkage of Maximum Binding and Maximum First Binding Constants and Maximum Binding Temperatures for the Binding of Methyl Orange by Various Crosslinked Poly(4-vinylpyridines)

crosslinked polymer	α^a (%)	$K_1 \times 10^{-6} b$	temperature (°C)
P-I	3.2	6.05	40
CMP4VP ^c	9.8	4.98	40
CTP4VP ^d	12.1	15.51	30
CHP4VP ^e	13.9	6.39	35
CPyP4VP ^f	5.7	6.12	30

^a $\alpha = [\text{crosslinker}]/[4\text{-vinylpyridine}] \times 100$.

^b Calculated from r values computed for 10⁵ g of polymer. Measurements in 0.1 M NaHCO₃-KH₂PO₄ buffer solution, pH 7.

^c CMP4VP: Copolymer of 4-vinylpyridine and *N,N'*-methyl-enebisacrylamide, taken from Reference 7.

^d CTP4VP: Copolymer of 4-vinylpyridine and *N,N'*-tetramethylenebisacrylamide, taken from Reference 9.

^e CHP4VP: Copolymer of 4-vinylpyridine and *N,N'*-hexamethylenebisacrylamide, taken from Reference 10.

^f CPyP4VP: Copolymer of 4-vinylpyridine and *N,N'*-2,6-pyridinebisacrylamide, taken from Reference 11.

교된 가교고분자는 최대결합량을 나타낸 가교도가 3.2% (P-I)로 나타났다. 메틸오렌지에 대해 최대결합량을 가진 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교도는 CHP4VP > CTP4VP > CMP4VP > CPyP4VP > P-I의 순서로 감소하였다. 결국 가교폴리(4-비닐피리딘)에 포함된 가교제의 rigidity가 증가할수록 최대결합량을 나타내는 가교도가 낮아졌다. 이 결과로부터 가교폴리(4-비닐피리딘)은 포함된 가교제의 성질이 rigid해 질수록 더 작은 가교도에서 메틸오렌지 분자와 결합하기에 알맞은 가교 hole 크기를 가진다고 설명할 수 있다. 그리고 최대결합량을 나타낸 가교도에서의 결합능은 CTP4VP > CHP4VP > CPyP4VP > P-I > CMP4VP의 순서로 감소하였으며, 가교제로서 flexible한 메틸렌기가 네 개 포함된 *N,N'*-테트라메틸렌비스아크릴아미드로 가교된 가교폴리(4-비닐피리딘) (CTP4VP)이^{8,9} 메틸오렌지와 결합하기에 가장 적합한 conformation-가교 hole 크기-을 취하기 때문에 결합량이 크게 나타난 것으로 설명된다.

결 론

4-비닐피리딘과 *N,N'*-1,4-페닐렌비스아크릴아미

드를 라디칼 공중합시켜 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘) (P-I, P-II, P-III 및 P-IV)을 사용하여 pH 7의 완충용액 중에서 메틸오렌지와의 결합실험을 행하고, 이들 결합계의 일차결합상수를 구하였다. 그 결과, 일차결합상수는 결합 온도 및 가교고분자의 가교도에 대해 bell 모양의 곡선을 나타내었다. 또한 최대결합량을 나타낸 온도는 40 °C였고, 최대결합량을 나타낸 가교도는 3.2%였다. 이 결과들을 이전 연구계의 최대결합량을 나타낸 온도 및 가교도와 비교하였을 때 가교제의 종류 및 가교제의 성질에 따라 달랐으며, 가교제가 rigid할수록 최대결합량을 나타낸 가교도는 낮아졌다.

참 고 문 헌

1. J. B. Nagwekar and N. J. Muangnoicharoen, *J. Pharmacol. Sci.*, **62**, 1439 (1973).
2. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1919 (1974).
3. T. Takagishi, S. Fujii, and N. Kuroki, *ibid.*, **20**, 221 (1982).
4. K. Kozuka, T. Takagishi, H. Hamano, and N. Kuroki, *ibid.*, **23**, 1243 (1985).
5. T. Takagishi, M. Shibano, and Y. J. Lim, *ibid.*, **25**, 2584 (1987).
6. H. Kozuka, T. Hosokawa, and T. Takagishi, *ibid.*, **27**, 555 (1989).
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, S. K. Lee, and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **14**, 146 (1990).
9. S. K. Lee, K. H. Seo, and W. S. Kim, *Polymer*, **34**, 2392 (1993).
10. W. S. Kim, S. K. Lee, and K. H. Seo, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 449 (1994).
11. S. K. Lee, N. K. Park, and W. S. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **1**, 182 (1990).
12. W. S. Kim, S. K. Lee, and Y. J. Lim, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 725 (1994).
13. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd Ed., Pergamon Press, New York, 1980.
14. I. M. Klotz, F. Walter, and R. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).