

4 차화된 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지와의 상호작용.

II. 고분자 소수성기의 영향

김 우 식 · 서 관 호

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1986년 4월 8일 접수)

Interaction of Quaternized Poly(4-vinylpyridine) with Methyl Orange. II. Hydrophobic Effect of the Polymer

Woo-Sik Kim and Kwan-Ho Seo

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

(Received April 8, 1986)

Abstract: The interactions of poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides) with methyl orange were studied to compare the hydrophobic effect of alkyl group of the polymers with that of alkyl group of the homologs of methyl orange. The extents of binding between the polymers and methyl orange were measured by an equilibrium dialysis method at various temperatures. The first binding constants (K_1) and the thermodynamic parameters for the binding systems were calculated. It was found that the free energy change (ΔG) and the enthalpy change (ΔH) were all negative and the entropy change (ΔS) was largely positive. The longer the alkyl chain of the polymers, the more positive were K_1 and ΔH and the larger was ΔS . This result can be explained by the hydrophobic effect of alkyl group of the polymers. The values of K_1 and ΔS for the polymers-methyl orange systems were much higher than those for the poly(4-vinyl-N-methylpyridinium iodide)-the homologs of methyl orange systems. This result can be attributed to the cooperative aggregation of alkyl group of the polymers.

서 론

고분자와 저분자화합물과의 상호작용에 있어서 소수결합에 관한 연구가^{1~12} 최근 활발히 진행되고 있고 특히 이들중 고분자와 아조계염료 사이의 소수결합에 관한 연구는^{10~12} 섬유염색기를 규명하는데 도움을 줄 수 있다.

Takagishi 등¹⁰은 폴리비닐피리딘과 메틸오렌지동족체의 상호작용에 관한 연구에서 메틸오렌지동족체의 알킬기가 클수록 염착량이 커진다고 보고하였으며 이는 메틸오렌지동족체의 알킬기가 클수록 소수성이 증가되기 때문으로 설명

하였다. Klotz 등¹¹은 가교된 폴리리신이 가교되지 않은 폴리리신보다 메틸오렌지에 대한 염착능이 훨씬 크다고 보고하였으며 이는 가교가 됨에 따라 염착이 일어나기 쉬운 빈 공간을 제공하기 때문으로 설명하였다. Takagishi 등¹²은 가교된 폴리에틸렌이민과 메틸오렌지와의 상호작용에서 사용한 가교제의 알킬기가 클수록 염착량이 증가하는 것으로 보고하였고 이는 사용한 가교제의 알킬기가 클수록 소수성이 증가되기 때문이라고 설명하였다.

이들 연구는 고분자-저분자계의 상호작용에 미치는 저분자의 소수성기의 영향을 검토하거나,

compact한 고분자의 구조에 따른 소수성의 영향을 검토한 것이라 할 수 있다. 그러나 지금까지 저분자의 소수성기의 영향과 고분자의 소수성기의 영향을 정량적으로 비교, 검토한 연구는 찾아볼 수 없었다.

고분자는 긴 사슬로 인해 일정한 공간안에 기능을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 긴 사슬의 segment 운동과 큰 분자간력으로 인하여 다양한 구조를 형성하기 때문에 고분자-저분자계의 상호작용에 미치는 저분자의 소수성기의 영향과 고분자의 소수성기의 영향을 비교검토하는 것은 결합을 증가시키는 관점에서 볼 때 중요하다고 할 수 있다.

前報¹³에서 저자들은 이미 N-메틸화된 폴리(4-비닐피리딘)와 메틸오렌지동족체와의 상호작용에 미치는 염료의 소수성기의 영향을 조사하고 그 결과를 발표하였다.

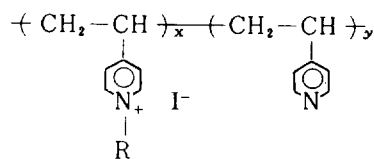
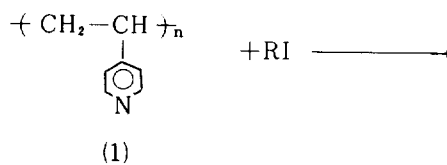
본 연구에서는 N-메틸화된 폴리(4-비닐피리딘) [C₁P4VP], N-에틸화된 폴리(4-비닐피리딘) [C₂P4VP], N-프로판화된 폴리(4-비닐피리딘) [C₃P4VP], N-부틸화된 폴리(4-비닐피리딘) [C₄P4VP]와 메틸오렌지와의 상호작용을 조사하여 이들 염착제에 미치는 고분자 소수성기의 영향과 이미 보고¹³한 저분자의 소수성기의 영향을 비교 검토하고자 한다.

실험

시 약 요오드화에틸, 요오드화프로필 및 요오드화부틸은 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 메틸오렌지(MO) 및 셀룰로오스 반투막은 前報¹³와 동일한 것을 사용하였다.

기 기 원소분석은 Perkin-Elmer Model 240 Elemental Analyzer로 행하였고, pH는 Fisher Model 620 pH meter와 조합전극을 써서 측정하였다. 염료농도는 Varian Cary 219 Spectrophotometer로 측정하였고, 핵자기공명스펙트럼은 Varian T-60A NMR Spectrometer로 측정하였으며, 한외여과기는 Bio-Engineering Company 社의 MC-2A를 사용하였다.

4차 폴리(4-비닐피리딘) 유도체의 합성¹⁴ 4차 폴리(4-비닐피리딘) 유도체(2)들은 다음의 반응식과 같이 합성하였다.



(2)

R=methyl ; C₁P4VP
ethyl ; C₂P4VP
propyl ; C₃P4VP
butyl ; C₄P4VP

즉, 前報¹³에서 제조한 폴리(4-비닐피리딘) (1)과 요오드화알킬(RI)을 Table 1과 같은 조건으로 반응시킨 후, 이들 혼합물을 초산에틸에 침전시키고, 여과한 뒤 건조하여 폴리(4-비닐피리딘) 유도체(2) C₂P4VP, C₃P4VP 및 C₄P4VP를 제조하였다. C₁P4VP는 前報¹³의 것을 그대로 사용하였다. 염착실험중 고분자가 반투막 안에서 반투막 밖으로 유출되는 것을 막기 위하여 합성한 4차 폴리(4-비닐피리딘) 유도체들을 물에 용해시킨 후, 한외여과막으로 분자량이 10,000 이하의 것을 제거한 뒤, 동결건조 하였다. 4차 폴리(4-비닐피리딘) 유도체들의 4차화율은 탄소 및 질소의 원소분석 결과로부터 구하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

염착실험 염착실험은 前報¹³와 같이 분자량 1000정도 크기의 화합물을 통과시킬 수 있는 셀룰로오스 반투막을 사용하여 0.1M의 NaHCO₃-KH₂PO₄로 만든 pH 7의 완충용액 중에서 평형투석법으로 10, 20, 30, 40℃에서 행하였다. 고분자와 염료용액의 무게비는 1:1000으로 하였고 염료용

Table 1. Reaction Conditions and Degree of Quaternization

Code of Polymer	Solvent	Temp. (°C)	Rx Time (hr)	P4VP : RI*	C (%)	N (%)	Degree of Quaternization**
C ₁ P4VP ¹³	CH ₃ NO ₂	rt	24	1 : 2	37.64	5.50	98
C ₂ P4VP	DMF	rt	72	1 : 1.4	40.92	5.44	89
C ₃ P4VP	DMF	50	120	1 : 3.0	40.31	4.99	82
C ₄ P4VP	DMF	60	240	1 : 4.0	44.33	4.82	96

* Mole ratio ** Calculated from weight ratios of C/N

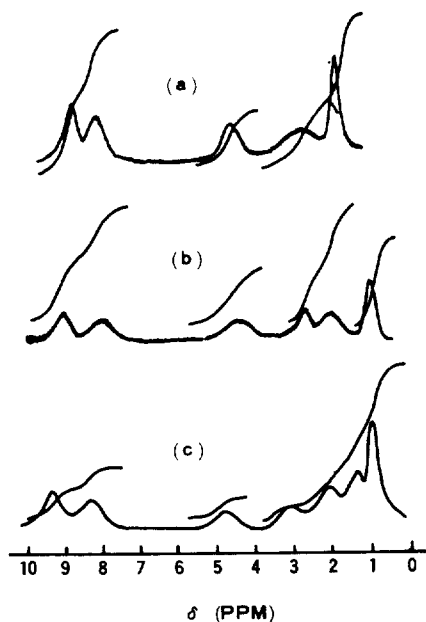


Fig. 1. a) NMR spectrum of C₁P4VP in trifluoroacetic acid; b) NMR spectrum of C₃P4VP in DMF-d₇; c) NMR spectrum of C₄P4VP in DMF-d₇.

액의 농도는 여러가지로 변화시켰다.

결과 및 고찰

C₁P4VP의 NMR 스펙트럼은 前報¹³에서 보고 하였으므로 생략하였다. Fig.1a는 C₂P4VP의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 폴리(4-비닐 피리딘)의 NMR 스펙트럼에 의하면 δ7.7과 δ8.5의 피이크는 피리딘환의 수소에 해당하고, δ1.2에서 δ2.7까지의 폭 넓은 피이크는 주쇄의 메틸렌기 및 메틴기의 수소에 해당한다고 할 수

있다. 5-니트로-2-n-프로필아미노피리딘¹⁵의 아미노기를 질소에 붙은 프로필기 중의 α-메틸렌, β-메틸렌 및 γ-메틸기의 수소는 α, β, γ로 갈수록 높은 자장에서 나타난 것으로 미루어 볼 때 C₂P4VP의 경우도 피리딘환의 질소에 치환된 에틸기 중의 메틸렌기의 수소는 δ4.3에서, 메틸기의 수소는 δ1.4에서 나타난 것으로 생각된다. Fig.1b는 C₃P4VP의 NMR 스펙트럼이다. δ8.0과 δ9.0의 피이크는 피리딘환의 수소에 해당한다고 볼 수 있고, δ1.2에서 δ2.7까지의 폭 넓은 피이크는 주쇄의 메틸렌기 및 메틴기의 수소에 해당한다고 할 수 있다. 또, C₂P4VP의 NMR 스펙트럼을 설명한 것 처럼, C₃P4VP도 피리딘환의 질소에 치환된 프로필기 중의 α위치의 메틸렌기의 수소는 δ4.5에서, β위치의 메틸렌기의 수소는 δ2.8에서, γ위치의 메틸기의 수소는 δ0.9에서 나타난 것으로 생각할 수 있다. Fig.1c는 C₄P4VP의 NMR 스펙트럼이다. δ8.3과 δ9.5의 피이크는 피리딘환의 수소라 할 수 있고, δ2 근처의 피이크는 주쇄의 메틸렌기 및 메틴기의 수소라 할 수 있다. 역시 C₂P4VP의 NMR 스펙트럼을 설명한 바와 마찬가지로 C₄P4VP의 피리딘환의 질소에 치환된 부틸기중의 α β γ위치의 메틸렌기의 수소는 각각 δ4.7, δ3.2, δ1.5에서, δ위치의 메틸기의 수소는 δ1.0에서 나타난 것으로 생각할 수 있다.

C₁P4VP, C₂P4VP, C₃P4VP 및 C₄P4VP와 메틸오렌지와의 염착실험을 10, 20, 30, 40°C에서 행하고 1/C과 1/r을 플롯트한 것이 Fig.2, Fig.3, Fig.4, Fig.5이다. 여기서 C는 잔류의 농도이고

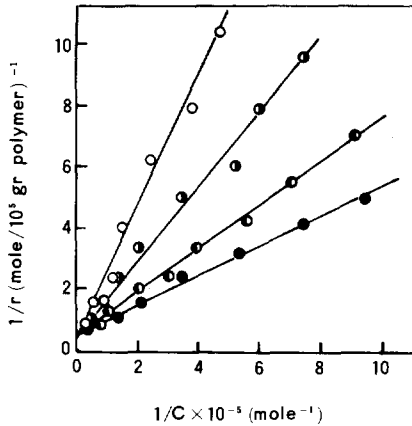


Fig. 2. Relation between $1/r$ and $1/C$ for the binding of methyl orange by poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides) at 10°C : ($\circ$) $\text{C}_1\text{P4VP}$; ($\bullet$) $\text{C}_2\text{P4VP}$; ($\circ$) $\text{C}_3\text{P4VP}$; ($\bullet$) $\text{C}_4\text{P4VP}$. $0.1\text{M NaHCO}_3 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ buffer solution, pH 7.

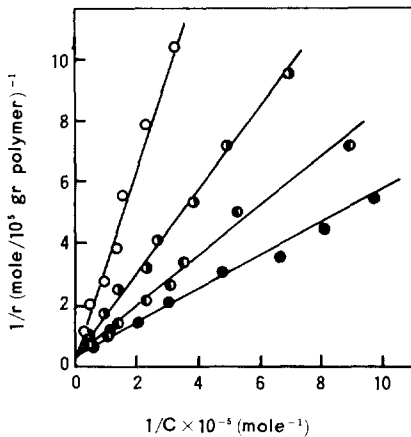


Fig. 3. Relation between $1/r$ and $1/C$ for the binding of methyl orange by poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides) at 20°C : ($\circ$) $\text{C}_1\text{P4VP}$; ($\bullet$) $\text{C}_2\text{P4VP}$; ($\circ$) $\text{C}_3\text{P4VP}$; ($\bullet$) $\text{C}_4\text{P4VP}$. $0.1\text{M NaHCO}_3 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ buffer solution, pH 7.

r 은 염착된 농도이다. 이들 그림에서 직선은 실험점을 사용하여 최소자승법으로 구하였다. 이들 4 가지 그림에서 온도가 낮을수록 기울기의 역수인 일차결합상수($K_1 = nK$)의 값은 컸다. 이것은

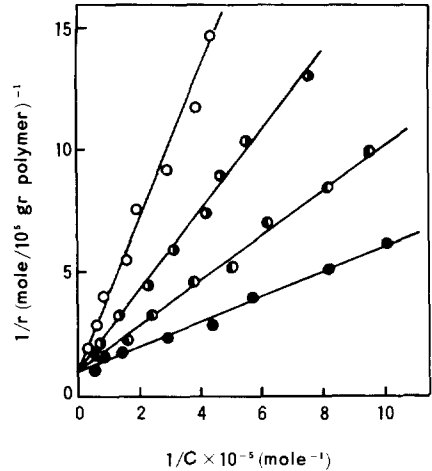


Fig. 4. Relation between $1/r$ and $1/C$ for the binding of methyl orange by poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides) at 30°C : ($\circ$) $\text{C}_1\text{P4VP}$; ($\bullet$) $\text{C}_2\text{P4VP}$; ($\circ$) $\text{C}_3\text{P4VP}$; ($\bullet$) $\text{C}_4\text{P4VP}$. $0.1\text{M NaHCO}_3 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ buffer solution, pH 7.

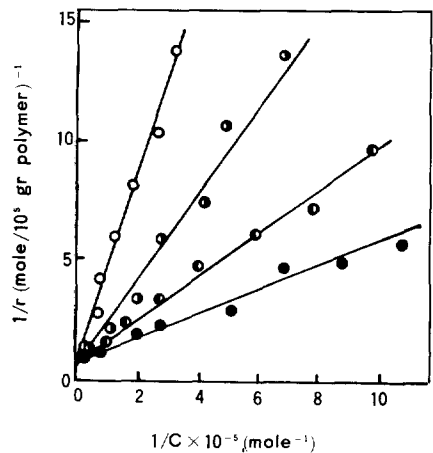


Fig. 5. Relation between $1/r$ and $1/C$ for the binding of methyl orange by poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides) at 40°C : ($\circ$) $\text{C}_1\text{P4VP}$; ($\bullet$) $\text{C}_2\text{P4VP}$; ($\circ$) $\text{C}_3\text{P4VP}$; ($\bullet$) $\text{C}_4\text{P4VP}$. $0.1\text{M NaHCO}_3 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ buffer solution, pH 7.

일반적으로 흡착과정이 발열반응으로 진행되기 때문¹⁶이라 할 수 있다. 또한 각 그림에서 보는 것처럼 폴리(4-비닐피리딘)의 질소에 치환된

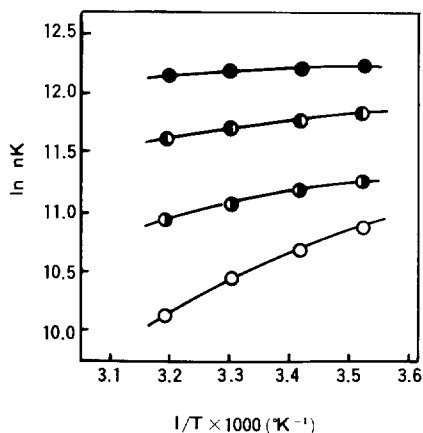


Fig. 6. Relation between $\ln nK$ and reciprocal absolute temperatures for the binding: (○) MO + C₁P4VP; (◐) MO + C₂P4VP; (◑) MO + C₃P4VP; (●) MO + C₄P4VP.

알킬기가 증대할 수록 nK 의 값은 컸다. 이들 고분자는 알킬기 크기의 차이 밖에 없기 때문에 이 결과는 고분자의 측쇄에 도입된 알킬기의 소수성에 기인하는 것으로 생각된다. Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5의 직선의 기울기에서 구한 nK 를 $1/T$ 에 대해 대수 플롯트한 것이 Fig. 6이다. Fig. 6에서 보는 것처럼 고분자의 측쇄에 도입된 알킬기가 증대됨에 따라 기울기가 작아졌고 C₄P4VP는 기울기 값이 거의 0에 가까웠다. 이것으로 미루어 볼 때 어떤제가 소수성이 아주 강하다면 염착과정이 흡열적으로 진행될 수 있다고 생각된다. 실제 폴리(L-리신)과 부틸오렌지와의 염착계는 흡열적으로 진행된다는 보고도 있다¹⁷. 그러나 본 실험계의 경우는 흡열적으로 진행되는 것은 관찰되지 않았다. Fig. 6으로 부터 각 온도에서 접선의 기울기를 구하고 이 기울기값을 사용하여 前報¹³의 방법으로 ΔH , ΔS 및 ΔG 를 구하였다. 이들 열역학적파라미터값과 온도와의 관계를 플롯트한 것이 각각 Fig. 7, Fig. 8 및 Fig. 9이다. 이들 그림에서 보는 것처럼 고분자의 알킬기가 커짐에 따라 ΔH 및 ΔS 는 커졌고 ΔG 는 작아졌다. 이것은 고분자의 알킬기가 클수록 고분자 주변을 둘러싸고 있는 물의 구조가 훨씬 더 규칙적

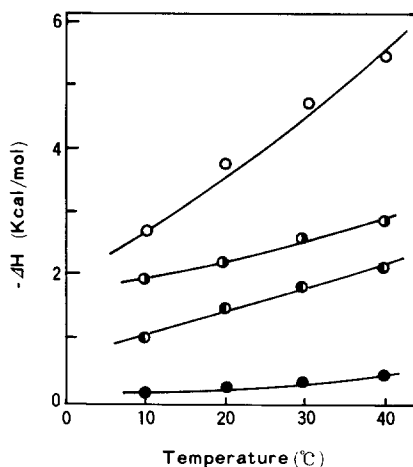


Fig. 7. Temperature dependence of enthalpy change for the binding of methyl orange by poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides): (○) C₁P4VP; (◐) C₂P4VP; (◑) C₃P4VP; (●) C₄P4VP.

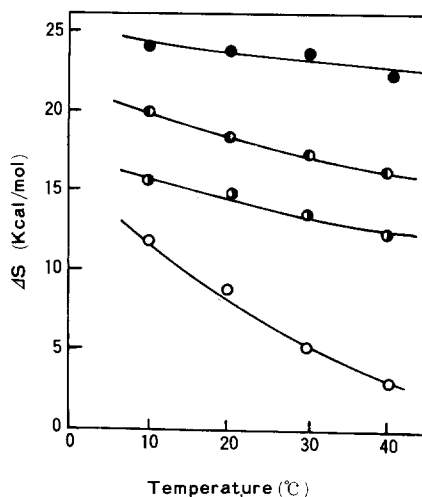


Fig. 8. Temperature dependence of entropy change for the binding of methyl orange by poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides): (○) C₁P4VP; (◐) C₂P4VP; (◑) C₃P4VP; (●) C₄P4VP.

으로 되고¹⁸ 따라서 이것을 파괴하는 과정의 ΔH 및 ΔS 는 커지게 되기 때문일 것이다. ΔG 가 작아지는 것은 ΔS 와 ΔH 중 ΔS 에 더 많은 영향을 받기 때문이다. 온도가 증가할 수록 ΔH , ΔS 및

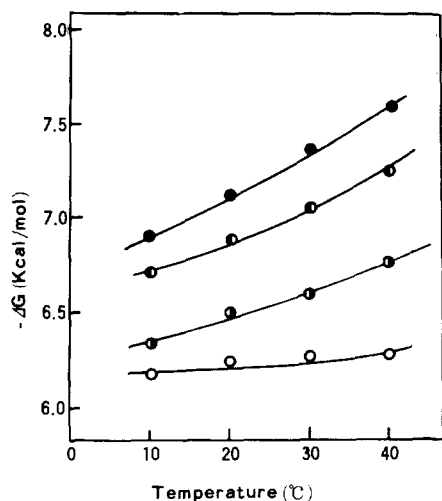


Fig. 9. Temperature dependence of free energy change for the binding of methyl orange by poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides): (○) C₁P4VP; (●) C₂P4VP; (◐) C₃P4VP; (◑) C₄P4VP.

ΔG 는 모두 작아졌다. 이것은 온도가 높을수록 염착이 일어나기 전의 물의 규칙성은 낮아지므로¹⁹ 염착과정의 ΔH , ΔS 및 ΔG 가 모두 작아진 것으로 생각할 수 있다. Fig.10은 염착에 미치는 저분자 소수성기의 영향과 고분자 소수성기의 영향을 정량적으로 비교하기 위해 메틸렌기의 수와 nK 값의 관계를 플롯한 것이다.

Fig.10의 메틸렌기의 수는 염료의 알킬기 및 고분자의 치환된 알킬기 중의 메틸렌기의 수와 메틸기의 수를 합한 것이다. 즉, 메틸기는 메틸렌기로 간주하였다. 저분자의 메틸렌기의 증가에 따

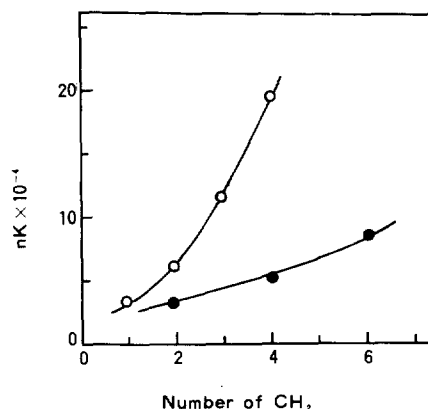


Fig. 10. Relation between number of methylene group and first binding constants for the binding of methyl orange and its homologs by poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides) at 30°C: (○) poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides); (●) methyl orange and its homologs¹³.

른 nK 값은 前報¹³의 결과이었다. Fig.10에서 보는 것 처럼 저분자의 메틸렌기의 증가에 의한 nK 값의 증가 보다 고분자의 메틸렌기의 증가에 의한 nK 값의 증가 폭이 훨씬 컸다. 즉, 메틸렌기가 2개일 때는 1.7배, 3개일 때에는 2.7배, 4개일 때에는 3.8배로 저분자의 경우 보다 고분자의 경우 nK 값이 더 컸다. 따라서 이들 고분자는 메틸오렌지와의 결합에 고분자효과를 나타낸다고 할 수 있다. 이것은 저분자에 비해 고분자의 경우가 소수성의 local concentration이 훨씬 커지기 때문일 것이다. 앞에서 구한 일차결합상수값 및 열역학적파라메타 값들을 Table 2에 종합하였다.

Table 2. Thermodynamic Parameters for the Binding of Methyl Orange by Poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium iodides)

Code of Polymer	$nK \times 10^{-4}$				ΔG^* (Kcal/mol)	ΔH^* (Kcal/mol)	ΔS^* (eu)
	10°C	20°C	30°C	40°C			
C ₁ P4VP ¹³	5.30	4.43	3.50	2.55	-6.28	-4.75	5.05
C ₂ P4VP	8.17	7.61	6.00	5.53	-6.60	-2.04	15.05
C ₃ P4VP	14.13	13.00	11.66	11.00	-7.00	-0.97	19.90
C ₄ P4VP	20.11	19.88	19.26	19.00	-7.31	-0.23	23.36

* Calculated at 30°C.

ΔG 가 작을수록 염착이 잘 일어나는 것을 고려하면 고분자의 알킬기 증대에 따라 ΔH 가 증가하므로, ΔH 로 보아서는 염착이 일어나기가 어렵지만 그 이상으로 ΔS 가 훨씬 더 증가하므로 염착이 잘 일어난다고 할 수 있다. 또한 염료의 알킬기 증대에 따른 ΔS 값의 증가¹³ 보다 고분자의 알킬기 증대에 따른 ΔS 값의 증가가 훨씬 컸다. 즉, 염료의 경우 메틸오렌지에서 프로필오렌지로 갈수록 ΔS 값은 5.05에서 13.89로 변화하였으나 고분자의 경우 C₁P4VP에서 C₄P4VP로 갈수록 ΔS 값은 5.05에서 19.90이었다. 소수성의 증가는 ΔS 의 증가를 수반하므로 염료의 소수성기의 효과 보다 고분자의 소수성기의 효과가 고분자-저분자계의 소수성 상호작용에 훨씬 크게 작용한다는 것을 알 수 있다. 이것은 앞에서도 언급한 것 처럼 고분자내의 기능기들 사이의 협동효과에 기인되기 때문일 것이다. N-알킬화된 폴리(4-비닐피리딘) 유도체들의 N-알킬화도를 비슷하게 제조하기가 어렵기 때문에 C₁P4VP, C₂P4VP, C₃P4VP, C₄P4VP의 알킬화도는 서로 다르지만 알킬기의 증대에 따라 nK값의 증가 경향이 저분자에 비해 훨씬 크므로 알킬화도의 약간의 차이는 nK값의 증가하는 경향에는 영향을 주지 못한다고 할 수 있다. 그러나 알킬화도의 변화에 따라 nK값이 달라질 수 있으므로 이에 관해서는 현재 검토중에 있다.

결론적으로 C₁P4VP와 메틸오렌지동족체와의 염착에 미치는 저분자 소수성기의 영향과 C₁P4VP, C₂P4VP, C₃P4VP 및 C₄P4VP와 메틸오렌지와의 염착에 미치는 고분자 소수성기의 영향을 비교할때 고분자 소수성기의 영향이 훨씬 컸고 이것은 고분자의 기능기들 사이의 협동효과 때문일 것이다. 그러므로 소수성작용에 의한 고분자에 염료를 결합시키기 위해서는 염료의 소수성 보다도 고분자의 소수성을 증가시키는 것이 유리하다고 할 수 있다.

본 연구는 1985년도 한국과학재단 연구비로 수

행되었으며 이에 심심한 사의를 표하는 바이다.

참 고 문 헌

1. S. Barkin, H. P. Frank, and F. R. Eirich, *Ric. Sci.*, A **25**, 844 (1955).
2. M. L. Fishman and F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3135 (1971).
3. M. Nakagaki and S. Shimabayashi, *Nippon Kagaku Kaishi.*, 1972, p. 1496.
4. T. Okubo and N. Ise, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1488 (1969).
5. P. Molyneux and H. P. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3169 (1961).
6. P. Bandyopadhyay and F. Rodriguez, *Polymer*, **13**, 119 (1972).
7. J. Eliassaf, F. Erickson, and F. R. Eirich, *J. Polym. Sci.*, **57**, 193 (1960).
8. M. Nakagaki and S. Shimabayashi, *Nippon Kagaku Kaishi.*, 1972, p. 1914.
9. I. M. Klotz and K. Shikama, *Arch. Biochem. Biophys.*, **123**, 551 (1968).
10. T. Takagishi and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889 (1973).
11. I. M. Klotz and J. V. Haris, *Biochemistry*, **10**, 923 (1971).
12. T. Takagishi, T. Sugimoto, A. Hayashi, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2311 (1983).
13. W. S. Kim and K. H. Seo, *Polymer (Korea)*, **53**, 531 (1985).
14. J. H. Lupinski and K. D. Kopple, *Science.*, **146**, 1038 (1964).
15. C. J. Pouchert and J. R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR Spectra.*, **9**, 34 C(1974).
16. T. Takagishi, Y. Naoi, I. Sonada, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2323 (1980).
17. T. Takagishi, Y. Nakata, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 807 (1974).
18. C. Tanford, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4240 (1962).
19. R. Sinta and J. Smid, *Macromolecule*, **13**, 339 (1980).