

가교 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 대한 온도의존성. 5. 가교제의 영향

김 우 식 · 이 석 기 · 서 관 호

경북대학교 고분자공학과
(1989년 12월 7일 접수)

Temperature Dependence on the Binding of the Homologs of Methyl Orange by Crosslinked Poly (4-vinylpyridine) . 5 . Effect of Crosslinking Agent

Woo-Sik Kim, Suck-Kee Lee, and Kwan-Ho Seo

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received December 7, 1989)

요약 : 4-비닐피리딘과 *N,N'*-테트라메틸렌비스아크릴아미드를 라디칼중합시켜 여러가지 가교도를 가지는 가교 폴리(4-비닐피리딘)를 제조하였다. pH 7의 완충용액을 사용하여 몇가지 온도에서 에틸오렌지와 프로필오렌지에 대한 이들 가교고분자의 결합능을 측정하였다. 이들 평형결합량으로부터 결합에 대한 일차결합상수 및 열역학파라메타를 구하였다. 이들 결합계는 *N,N'*-메틸렌비스아크릴아미드를 사용하여 제조한 가교 폴리(4-비닐피리딘)의 결합계(이전 연구의 결합계)보다 최대 결합온도가 낮았다. 가교도 증가에 따라 엔트로피 변화는 증가하였지만 자유에너지 변화는 감소하지 않았다. 이들 결과는 결합에 미치는 가교 hole의 크기로 설명할 수 있다.

Abstract : Various crosslinked poly(4-vinylpyridines) were prepared according to the method of radical copolymerization of 4-vinylpyridine with *N,N'*-tetramethylenabisacrylamide. The abilities of these crosslinked polymers to bind ethyl orange and propyl orange were investigated at various temperatures in a buffer solution of pH 7. The first binding constants and the thermodynamic parameters were evaluated from the equilibrium binding amounts. The temperatures of maximum binding of these systems were lower than those of previous systems containing crosslinked poly(4-vinylpyridines) prepared by using *N,N'*-methylenabisacrylamide as a crosslinker. The entropy change was increased with the increase in degree of crosslinking. However, the free energy change was not decreased. These results can be accounted for in terms of the crosslinked hole size.

서 론

고분자와 메틸오렌지동족체와의 결합에 있어서 결합량이 온도의 상승에 따라 상승(흡열과정)하다가 어느 온도 이상에서는 다시 감소(발열과정)하는 현상 즉 bell-shaped 현상을 나타내는 계는 드물지만 몇 가지 결합계가 보고^{1~4}되어 있고 이들 보고에서는 이 현상을 고분자와 메틸오렌지동족체와의 소수성 상호작용으로 설명하였다. 한편 저자들은 4-비닐피리딘과 *N,N'*-메틸렌비스아크릴아미드를 공중합하여 제조한 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 있어서 결합량이 온도에 대해 bell-shaped 현상을 나타내는 결과를 얻고 이 결과를 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화로 처음으로 설명하였다.⁵

Bell-shaped 현상을 소수성상호작용으로 설명한 것은 가교 되지 않은 고분자와 메틸오렌지동족체와의 결합에 있어서 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지와 같은 메틸오렌지동족체의 경우는 이 현상을 나타내지 않았으나 부틸오렌지와 같이 소수성이 큰 염료의 경우에는 이 현상을 나타내었기 때문일 것이다. 한편 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합계의 bell-shaped 현상을 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화로 설명한 것은 결합량이 가교도와 온도에 따라 크게 의존하였기 때문이다. 그러나 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에도 소수성의 기여가 존재하므로 bell-shaped 현상에는 온도에 따른 가교 hole 크기변화의 기여와 소수성의 기여가 함께 관여하는 것으로 생각된다.

메틸렌기보다 큰 알킬렌기를 함유하는 가교제 알킬렌비스아크릴아미드와 4-비닐피리딘을 공중합하여 합성한 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합계의 결합량을 가교제 메틸렌비스아크릴아미드를 사용하여 제조한 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합계의 결합량 즉 저자들의 이전 연구결과⁵와 비교한다면 가교 폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체 결합계의 bell-shaped 현상이 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화에

크게 영향을 받는지 소수성의 기여에 크게 영향을 받는지를 검토할 수 있을 것이다. 이 가정에 대한 설명은 다음과 같다. 메틸렌기 보다 큰 알킬렌기를 함유하는 알킬렌비스아크릴아미드 가교제를 사용하여 제조한 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합량이 bell-shaped 현상을 나타내고 bell-shaped 현상의 주된 원인이 소수성의 기여라고 한다면 bell-shaped 곡선의 최대결합량을 나타내는 온도가 저자들의 이전연구⁵의 그 온도보다 높게 나타날 것이다. 가교제의 알킬렌기가 크므로 소수성이 크고 소수성결합은 흡열과정이기 때문이다.⁶ 그러나 bell-shaped 현상의 주된 원인이 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화라고 한다면 같은 가교도에서는 그 곡선의 최대결합량을 나타내는 온도가 이전연구⁵의 그 온도보다 낮게 나타날 것이다. 가교제의 알킬렌기가 커지므로 가교 hole 크기가 크기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 메틸렌기 보다 큰 부틸렌(테트라메틸렌)기를 함유하는 가교제 테트라메틸렌비스아크릴아미드를 사용하여 제조한 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합실험을 하여 얻은 결과를 이전 연구결과⁵와 비교하여 bell-shaped 현상에 미치는 온도에 따른 가교 hole 크기의 영향과 소수성의 영향을 검토하였다.

실 험

시 약

4-비닐피리딘은 일급시약을 일반정제법⁷에 따라 정제하였다. 아조비스이소부틸로니트릴은 일급시약을 메탄올로 2회 재결정하여 사용하였고 에틸오렌지(EO)는 일급시약을 물과 에탄올의 체적비 1:1의 혼합용매로 재결정하였으며 프로필오렌지(PO)는 Hickinbottom의 방법⁸에 의해 합성한 것을 에탄올로 2회 재결정하여 사용하였다. 그외 모든 시약은 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

가교제 *N,N'*-테트라메틸렌비스아크릴아미드의 합성

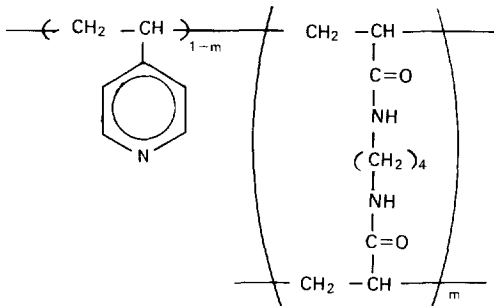
N,N'-테트라메틸렌비스아크릴아미드는 아세톤 용매중에서 염화아크릴로일과 1, 4-디아미노부탄을

트리에틸아민 존재하에 반응시켜 얻었다. 상세한 합성조건은 별도의 논문에서 기술하겠다.

가교 폴리(4-비닐피리딘)의 합성

4-비닐피리딘 5.6×10^{-2} 몰, 테트라메틸렌비스아크릴아미드 2.8×10^{-3} 몰, 개시제로 아조비스이소부틸로니트릴 5.8×10^{-3} 몰 및 용매로 메탄올 50ml을 중합관에 넣고 30분 동안 질소 치환한 다음 중합관을 봉하고 20시간동안 60°C로 가열하였다. 얻어진 혼합물을 메탄올로 세척하여 미반응물을 제거하고 충분히 감압건조한 후 100 mesh보다 작은 분말로 분쇄하여 결합실험에 사용하였다. 가교도가 다른 나머지 3종류의 가교 폴리(4-비닐피리딘)은 4-비닐피리딘과 테트라메틸렌비스아크릴아미드의 몰비를 달리하면서 두 단량체의 합친 몰수를 위와 동일하게 하고 또 다른 조건도 위와 마찬가지로 하여 제조하였다. 중합전환율은 76~84%였다.

제조한 가교고분자의 구조를 간단히 표시하면 다음과 같다.



이들 고분자를 원소분석하여 측정한 탄소(C)와 질소(N)의 무게 %로부터 가교도(α)를 (1)식과 (2)식을 사용하여 구하였다.

$$\frac{14 \times 2m + 14 \times 1 \times (1-m)}{12 \times 10m + 12 \times 7(1-m)} = \frac{N\%}{C\%} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{m}{1-m} \times 100 \quad (2)$$

구한 4종류의 가교 폴리(4-비닐피리딘)의 α 값은 3.1(P-I), 6.8(P-II), 12.1(P-III) 및 19.3 몰%(P-IV)였다.

결합실험

결합과정의 정전기적 인력을 최소로 하기 위해 0.1 M의 NaHCO_3 - KH_2PO_4 로 만든 pH 7의 완충용액을 사용하여 여러농도의 에틸오렌지 및 프로필오렌지 용액을 만들었다. 여러온도에서의 결합실험은 전보⁵에서와 같은 방법으로 하였으며 평형결합량은 초기 염료의 농도에서 평형결합이 된 후 남은 염료의 농도를 빼 줌으로써 구하였다.

함수율 측정

건조된 일정무게 (W_0)의 가교고분자를 20°C 및 40°C의 물에 50시간 동안 침적시키고 난뒤 실온에서 glass filter(G-4)와 aspirator를 사용하여 동일한 시간동안 함께 감압건조하여 무게 (W)를 측정하고 그 무게로부터 다음 (3)식에서 함수율을 구하였다.

$$\text{함수율}(\%) = (W - W_0) / W_0 \times 100 \quad (3)$$

결과 및 고찰

일정온도에서 그리고 평형상태에서 결합되는 물질의 평형결합된 몰수(r)의 역수를 결합되지 않고 남아 있는 결합물질의 몰농도(C)의 역수에 대해 플롯트하

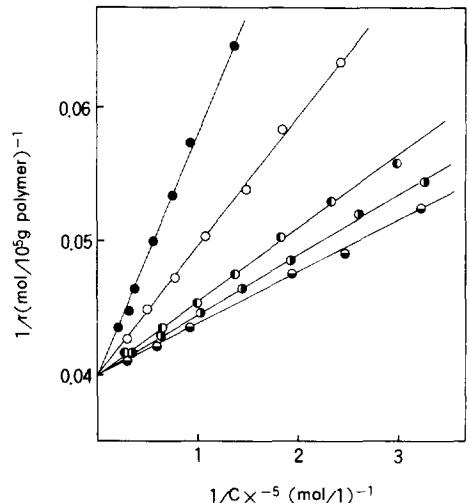


Fig. 1. Relation between $1/r$ and $1/C$ for the binding of ethyl orange by P-III in 0.1 M NaHCO_3 - KH_2PO_4 at pH 7 : (○) 20°C, (◐) 30°C, (●) 35°C, (◑) 40°C, (●) 50°C.

였을 때 직선관계가 있는 결합을 langmuir결합(흡착)이라 하고 이 플롯트를 Klotz 플롯트⁹라 한다. 이 플롯트의 기울기의 역수를 일차결합 상수(K_1)이라 하고 이 값이 크면 결합된 양이 많은 것을 의미한다.

Fig. 1과 Fig. 2는 P-III-에틸오렌지계 및 P-III-프로필오렌지계의 일차결합 상수를 구하기 위해 이들계에 대해 $1/r$ 을 $1/C$ 로 각각 플롯트한 것이다. 이들 그림의 종축에 가교고분자 10^5 g에 대한 평형결합된 몰수로 나타낸 것은 편의상 r 의 숫자를 크게 하기 위한 것이다. Fig. 1과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 이들 플롯트는 모두 좋은 직선을 나타내었다. 이들 직선의 기울기의 역수로 부터 P-III-에틸오렌지계 및 P-III-프로필오렌지계의 일차 결합상수를 구하여 Table 1에 나타내었다. 여기서 도시하지는 않았지만 P-I, P-II 및 P-IV와 에틸오렌지 및 프로필오렌지와의 결합에 대해서도 Klotz 플롯트로 부터 구한 일차결합 상수 값을 Table 1에 나타내었다.

다음으로 결합에 미치는 가교도의 영향을 조사하기 위해 Table 1의 K_1 값들을 가교도 변화에 따라 플롯트한 것이 Fig. 3이다. 그림에서 보는 것처럼 가교도가 약 12.1%일 때 두 염료 모두에서 최대결합량을 나타내었다. 가교도가 너무 크면 가교고분자의 가교

hole의 크기가 너무 작아서 염료가 잘 끼어들 수 없으며 가교도가 너무 작으면 가교 hole의 크기가 너무 커서 결합한 염료가 빠져나갈 수 있게 되어 결합량이 작아지는 것으로 생각할 수 있다. 이와 같이 가교고분자의 hole의 크기가 염료의 크기와 잘 일치할 때

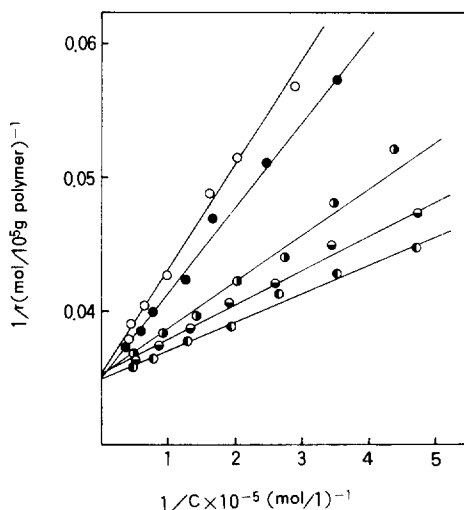


Fig. 2. Relation between $1/r$ and $1/C$ for the binding of propyl orange by P-III in 0.1 M NaHCO_3 - KH_2PO_4 at pH 7 : (○) 20°C, (◐) 30°C, (◑) 35°C, (◒) 40°C, (●) 50°C.

Table 1. First Binding Constants and Thermodynamic Parameters for the Binding of Ethyl Orange and Propyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridines)

Dye	Polymer	Degree of Crosslinking(%)	$K_1 \times 10^{-6}$ b) c)					ΔG^d (Kcal/mol)	ΔH^d (Kcal/mol)	ΔS^d (e.u)
			20°C	30°C	35°C	40°C	50°C			
Ethyl Orange	P-I	3.1	5.39	14.87	14.26	10.75	4.32	-9.94	1.90	39.08
	P-II	6.8	7.64	16.68	15.56	12.67	4.58	-10.01	2.50	41.29
	P-III	12.1	10.13	22.07	25.39	20.00	5.39	-10.18	10.40	67.92
	P-IV	19.3	4.37	17.52	21.05	18.55	6.08	-10.04	12.40	74.06
Propyl Orange	P-I	3.1	6.20	16.17	19.75	20.59	10.21	-10.01	12.60	74.62
	P-II	6.8	9.16	19.78	26.17	29.57	11.98	-10.11	14.00	79.57
	P-III	12.1	12.35	28.92	37.51	41.64	14.42	-10.34	15.70	85.94
	P-IV	19.3	15.74	21.85	29.50	31.58	16.39	-10.17	16.80	89.01

a) Degree of crosslinking = $([\text{tetramethylenedisacrylamide}]/[\text{4-vinylpyridine}]) \times 100$

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

c) Measurements in 0.1M NaHCO_3 - KH_2PO_4 buffer solution of pH 7.

d) Calculated at 30°C

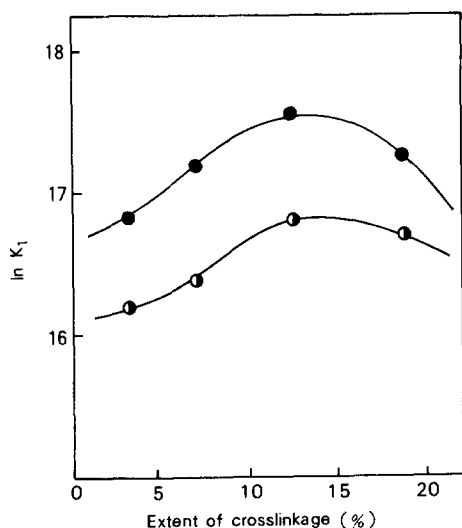


Fig. 3. Relation between $\ln K_1$ and extent of crosslinkage for the binding of ethyl orange and propyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridine) at 40°C : (○) ethyl orange, (●) propyl orange.

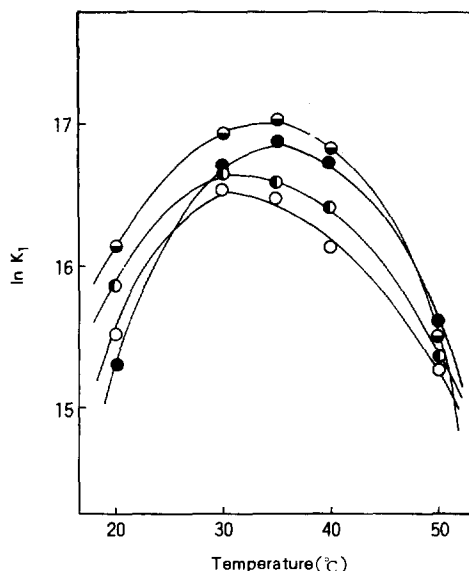


Fig. 4. Relation between $\ln K_1$ and temperature for the binding of ethyl orange by various polymers: (○) P-I, (◐) P-II, (◑) P-III, (●) P-IV.

결합량이 제일 큰 것을 고려하면 본 연구에서 사용한 가교고분자의 경우는 가교도 12.1%에서 염료의 크기와 잘 일치된다고 할 수 있다. 가교도 변화에 따른 결합량의 변화가 나타내는 bell-shaped 현상은 가교고분자와 저분자 사이의 결합에 가교 hole의 크기가 중요한 역할을 하고 있음을 시사한다.

Fig. 4는 4종류의 가교고분자와 에틸오렌지와 결합에 있어서 온도변화에 따른 일차결합상수 값을 플롯트 한 것이다. 이 그림에서 보는 것처럼 4종류의 가교고분자 모두에 있어서 어느 온도까지는 온도증가에 따라 그 결합량이 증가하다가 계속 온도를 증가시키면 그 결합량이 다시 감소하는 bell-shaped curve를 나타내고 있다. 이 결과도 전보⁵에서와 마찬가지로 온도변화에 따른 가교 hole의 크기로 설명할 수 있다. 즉 저온에서는 가교 hole의 크기가 작아서 염료분자가 가교고분자에 끼어들기가 어렵지만 온도를 올려주면 swelling에 의해 가교 hole이 커지게 되어 결합량이 증가되었다가 온도가 너무 높아지면 가교 hole의 크기가 너무 커져서 결합은 오히려 떨어지는 것으로 생각할 수 있다. 또한 Fig. 4에서

보는 것처럼 본 결합계에서는 최대결합을 나타내는 온도범위가 30~35°C 범위이다. 한편 본 연구의 가교제 보다 메틸렌기를 세개 적게 가지는 가교제인 *N,N*-메틸렌비스아크릴아미드를 사용한 계의 경우는 최대결합을 나타내는 온도범위가 40~50°C였다.⁵ 서론에서 이미 언급한 바와 같이 bell-shaped 현상이 가교 hole 크기의 기여보다 소수성의 기여에 더 큰 영향을 받는다면 본 연구에서의 최대결합온도가 이전 연구에서 보다 높은 쪽에서 나타나야 할 것이다. 그 이유는 소수성 결합은 온도가 높을수록 잘 일어나기 때문이다.⁶ 그러나 실험결과는 본 연구계에서의 최대결합온도가 이전연구⁵에서보다 낮은 쪽에서 나타났으며 이것은 이들 연구계에서 가교 hole의 크기의 기여가 소수성의 기여보다 중요한 인자라는 것을 의미할 것이다. 그리고 P-IV 고분자의 경우 20°C에서는 4종류의 가교고분자중 결합량이 가장 작았지만 50°C에서는 가장 컸다. P-IV 고분자는 가교도가 가장 크므로 비교적 작은 가교 hole을 가지고 있기 때문에 저온에서는 에틸오렌지와 결합하기 어렵지만 온도가 증가할수록 가교 hole이 swelling에 의

해 커지기 때문에 고온에서는 결합량이 커진 것이라 할 수 있다.

Fig. 5는 4종류의 가교고분자와 프로필오렌지와의 결합에 있어서 온도변화에 따른 일차결합 상수를 플롯트한 것이다. Fig. 5의 경향도 Fig. 4와 같다. 다만 Fig. 4와 Fig. 5를 비교할 때 전반적으로 Fig. 4보다는 Fig. 5에서 결합량이 크게 나타나고 있으며 이 두 계는 사용한 염료의 알킬기의 크기에만 차이가 있기 때문에 이 결과는 염료의 소수성의 증가에 기인한 것이라 할 수 있다.¹⁰

Table 2는 본 실험에서 사용한 가교고분자 P-II와 P-IV의 흡수율을 조사한 결과이다. 온도가 높을 수록 흡수율이 크게 나타나는 것은 온도 증가에 따라

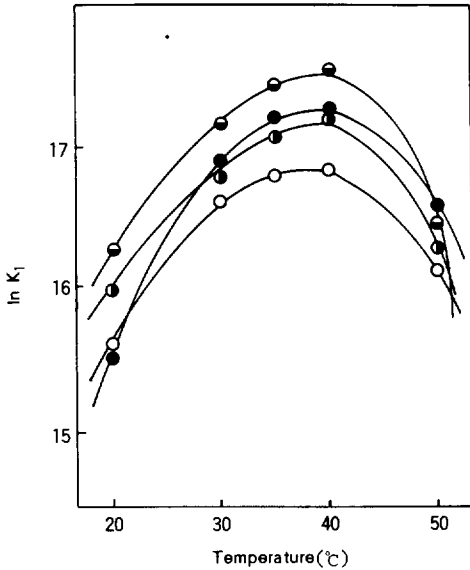


Fig. 5. Relation between $\ln K_1$ and temperature for the binding of propyl orange by various polymers : (○) P-I, (◐) P-II, (◑) P-III, (●) P-IV.

Table 2. Water Content of Various Crosslinked Poly(4-Vinylpyridines)

Polymer	Degree of Crosslinking(%)	Water Content(%)	
		at 20°C	at 40°C
P-II	6.8	138	177
P-IV	19.3	70	127

가교고분자의 가교 hole이 swelling되기 때문일 것이다. P-IV보다 P-II의 흡수율이 크게 나타나는 것은 P-II쪽의 가교 hole이 더 큰 것과 가교가 적게되어 소수성이 작기 때문일 것이다. 그러나 저온에서는 차이가 많지만 고온에서는 그 차이가 현저히 줄어드는데 이것은 P-IV의 경우도 고온에서는 swelling에 의해 비교적 가교 hole이 커질 수 있기 때문으로 생각되어 진다. 또 온도 증가에 따른 결합량과 흡수율의 경향도 잘 일치한다. 그러나 40°C에서의 결합량은 P-IV가 P-II보다 크지만 흡수율은 P-II가 P-IV보다 더 크게 나타나고 있는데 여기에 관해서는 앞으로 좀 더 많은 연구를 할 계획으로 있다.

Klotz 플롯트에서 구해진 일차결합상수값을 이용하여 Gibbs자유에너지식에 의해 여러가지 열역학과 라메타를 구하고¹¹ 이 값들도 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 것 처럼 가교도의 증가에 따라 엔트로피변화(ΔS)는 증가하였지만 자유에너지변화(ΔG)는 감소하지 않았다. 사용한 가교제의 소수성으로 인해 가교도가 증가되면 소수성이 증가되므로 ΔS 가 증가하는 것은 당연하지만 이들 결합계에 소수성의 기여가 크다면 이 소수성의 증가로 인해 ΔG 가 작아져야 하고 또 K_1 은 커져야 함¹¹에도 불구하고 ΔG 와 K_1 값은 그렇게 되지 않았다. 이 결과는 소수성의 개념으로는 설명할 수 없고 가교 hole의 크기의 기여로는 설명할 수 있다.

결론적으로 N,N' -테트라메틸렌비스아크릴아미드로 가교된 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합계는 35-40°C에서 최대결합을 나타내었다. 이 결과를 가교제로 N,N' -메틸렌비스아크릴아미드를 사용한 이전의 연구결과⁶와 비교할 때 본 실험의 결합계의 최대결합온도는 이전 연구의 결합계의 최대결합온도 보다 낮았다. 또한 본 결합계에서의 열역학과라메타를 구한 결과 가교도 증가에 따라 ΔS 는 증가하였지만 ΔG 가 감소하지 않았고 K_1 도 커지지 않았다. 따라서 위의 결과를 종합해 볼 때 본 결합계에서는 나타나는 bell-shaped 현상은 소수성의 기여보다는 가교고분자의 가교 hole의 기여에 큰 영향을 받는다고 할 수 있다.

이 연구는 한국학술진흥재단 연구비지원에 의하여 이루어졌으며 이에 심심한 사의를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem., Ed.*, **12**, 191 (1974).
2. T. Takagishi, S. Fugii, 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. W. S. Kim, K. H. Seo, Y. Y. Hwang, and J. K. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **26**, 347 (1988).
6. P. Molyneux and H. P. Frank, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3169 (1961).
7. 大津陸行, 木下雅悦: 高分子合成の實驗法, 化學同人, 日本(1976), p. 77.
8. Hickinbottom and E. W. Lambert, *J. Chem. Soc.*, 1383 (1939).
9. I. M. Klotz, F. Walker, and R. Pivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).
10. W. S. Kim and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **9**, 531 (1985).
11. T. Takagishi and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889 (1973).