

Poly(vinyl alcohol)과 Congo Red와의 相互作用

曹鍾守 · 林漢珍 · 金在汶

全南大學校 工科大学 化工科

(1979년 12월 10일 접수)

Interaction between Poly(vinyl alcohol) and Congo Red.

Chong-Su Cho, Han-Jin Lim and Jai-Moon Kim

*Dept. of Chemical Engineering, College of Chemical Engineering
Chonnam University, Kwangju, Korea*

(Received November 10, 1979)

要約: Poly(vinyl alcohol) (PVA)과 congo red(CR) 사이의 水素結合學動에 對해서 주로 分光學的으로 實驗했다. PVA와 CR 사이에 水素結合을 함으로써 visible spectra에서 CR의 最大吸收波長의 red-shift를 가져왔고 PVA의 濃度가 증가하면 증가할수록 더욱 커짐이 觀察되었다. PVA의 重合度가 500 이상에서는 高分子效果를 나타내어 CR의 最大吸收波長이 red-shift되었다. PVA의 비누화되지 않은 $-OCOCH_3$ ester group의 存在로 因해서 PVA의 $-OCOCH_3$ group과 CR의 $-NH_2$ group과의 水素結合力以外에 ester group과 $-NH_2$ group과의 electronic attraction 때문에 더욱 큰 red-shift를 가져옴을 알 수 있었다. PVA와 CR가 複合물을 形成함으로 因하여 PVA의 溶液中的의 形狀이 糸狀에서 棒狀으로 變한다고 생각되었다. 또한 IR에서 CR_2^+ 의 NH bending 吸收帶인 1600 cm^{-1} 부근이, 複合體形成으로 因하여 2개의 peak로 分裂됨이 觀察되었다.

Abstract: Interaction between poly(vinyl alcohol) and congo red(CR) was investigated by means of spectroscopy. Red-shift of the maximum absorption band of the CR was observed by forming hydrogen bonding between PVA and CR.

The more the concentration of PVA, the more extent of red-shift of CR was recognized. No influence in the red-shift of CR with addition of methanol indicates that a polymer effect took place in the complex formation between PVA and CR.

Taking into consideration the extent of red-shift of CR, the ester group ($-OCOCH_3$) is more effective than $-OH$ group of the PVA owing to the electronic attraction with CR besides hydrogen bonding.

The high value of reduced viscosity of PVA/CR can be accounted for the changing of the conformation of the PVA in the solution.

The NH bending absorption band of CR at $1,600\text{ cm}^{-1}$ was splitted into two due to the formation of hydrogen bonding.

1. 序 論

Cellulose의 染色에 있어서 染料인 congo red (CR)의 -NH₂ group이 cellulose의 -OH group과 水素結合을 한다고 報告된 바 있고¹ cellulose의 간단한 model化合物로써 생각될 수 있는 poly(vinyl alcohol)(PVA)과 CR의 水溶液中에서 複合물을 形成한다고 하는 것도 이미 報告된 바 있다²⁻⁵.

본 實驗에서는 PVA와 CR의 相互作用에 對해서 主로 分光分析的인 方法을 通하여 살펴 봄으로써 PVA-poly(glutamic acid)(PGA)⁶의 polymer-polymer complex의 形成如否를 파악하기 위한 하나의 수단으로서의 適合性を 檢討하였다.

2. 實 驗

2-1. 試 料

PVA:市販하는 第一級試藥(日本和光純藥製品)을 그대로 真空乾燥하여 使用하였으며 使用한 試料의 特性은 Table I에 表示하였다.

Table I. Characterization of Poly(Vinyl alcohol)s

Sample No.	Degree of polymerization of poly(vinyl alcohol)	OH content of PVA (%)
1	2,000	99.5-98.5
2	2,000	80
3	1,700	99.5-98.5
4	1,500	88
5	500	99.5-98.5

CR:市販하는 特級試藥(日本關東社製品)을 soxhlet 抽出器에서 methanol로 抽出하여 精製하여 使用하였다.

尿素:市販하는 特級試藥(日本關東社製品)을 精製하지 않고 그대로 使用했다.

2-2. 實驗方法

可視光吸收 spectrum의 測定:所定の PVA 水溶液에 6.6×10^{-5} mole/l의 CR 水溶液을 여러 가지 濃度の PVA 水溶液과 同一한 量을 混合한 후 30分間 室溫에서 放置 後 室溫(20~25°C)에

서 Shimadzu MPS-5000 spectrophotometer를 使用하여 測定했다. 混合物의 CR의 濃度は 언제나 일정하게 3.3×10^{-5} mole/l로 하였다.

粘度測定:可視光吸收 spectrum을 測定하였던 溶液의 濃度에서는 溶液粘度의 變化를 認知할 수 없었으므로 CR의 濃度を 10^{-3} mole/l로 높이고 PVA의 濃度を 變化시켜 여러가지 PVA/CR 混合液을 準備하고 Cannon-Fenske型 粘度計를 使用하여 30°C에서 溶液粘度를 測定했다.

赤外線分光 spectrum의 測定:粘度測定에 使用한 試料를 濃縮하여 acryl板위에서 film으로 만들어 Perkin-Elmer 701型 IR spectrophotometer를 使用하여 測定했다. 단 CR의 IR은 KBr pellet 方法에 의하여 測定하였다.

3. 實驗結果와 考察

3~1. PVA 濃度變化에 따른 CR의 可視光吸收 spectra

Fig. 1은 CR의 濃度を 一定하게 維持시키면서 PVA 濃度變化에 따른 PVA/CR 水溶液의 visible spectra의 結果이다. Fig. 1에서 나타내는 바와같이 CR만의 경우에는 最大吸收波長이

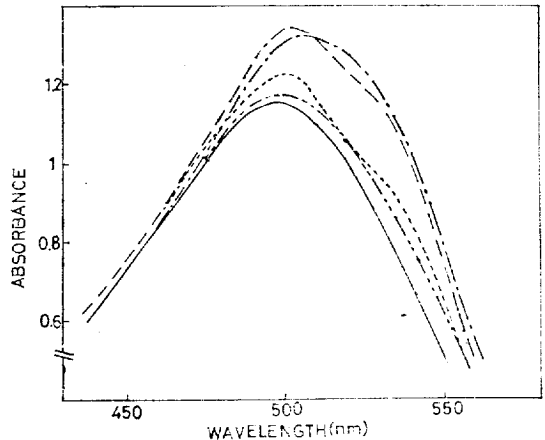


Figure 1. Absorption spectra of congo red in aqueous PVA solutions of various concentrations. CR only (—), PVA concentrations: 3.3×10^{-5} unit mole/l(---), 3.3×10^{-3} (- · - · -), 3.3×10^{-2} (- · - · -) and 3.3×10^{-1} (·····) respectively. [CR] = 3.3×10^{-5} mole/l.

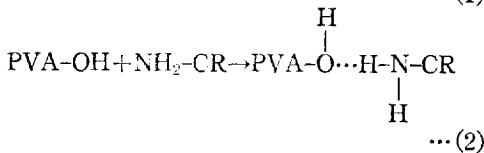
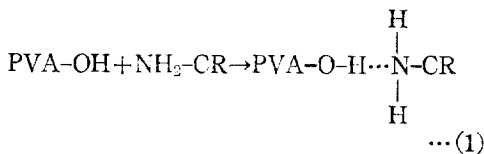
497nm 이었으나 PVA 의 濃度가 增加함에 따라 점점 red-shift 를 가져왔다. PVA 의 濃度가 3.3×10^{-1} unit mole/l 의 경우에는 最大吸收波長이 508nm 로서 11nm 의 red-shift 를 가져왔다. PVA 의 濃度變化에 따른 最大吸收波長을 Table II 에 나타내었다.

Table II. The Maximum Asorption Band of The CR in Aqueous PVA Solutions of Various Concentrations of the PVA

sample	[VA] (unit mole/l)	λ max. (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
CR	0	497	
PVA/CR	3.3×10^{-5}	500	3
PVA/CR	3.3×10^{-3}	501	4
PVA/CR	3.3×10^{-2}	503	6
PVA/CR	3.3×10^{-1}	508	11

[CR] = 3.3×10^{-5} mole/l

이렇게 red-shift 를 가져온 것은 PVA 의 -OH group 과 CR 의 -NH₂ group 간의 水素結合의 形成에 起因된 것이라고 생각되어지며, PVA 중의 水酸基는 式(1), (2)에 나타낸 바와같이 proton-donor 와 proton-acceptor 로의 두가지의 역할을 하는 것으로 생각되어진다.



Lambert 等⁷에 의하면 發色團이 hydrogen bond 의 形成時 proton donor 로 作用을 하면 spectrum 에서 red-shift 를 나타낸다고 報告했는데 -OH group 과 -NH₂ group 이 양쪽 모두 助色團으로서 red-shift 를 나타낸 이유에 對해서는 아직 알 수 없었다. 一般的으로 spectral shift 의 差異로써 水素結合의 強弱을 나타내는데 PVA 의 濃度가 增加함으로써 PVA 의 side chain 인 -OH group 과 CR 의 -NH₂ group 과의 충돌회수가 증가하여 PVA 와 CR 간에 더 많은 水素結合이 形

成되는 것으로 생각되어진다. 그러나 水溶性 polymer 에 依해서 染料가 單量體, 二量體, 또는 集合體를 形成하여 spectra 에서 shift 를 가져오고 있는 것이라는 實驗的인 報告가 있는바^{8~11} 이에 對한 경향을 檢討하기위해서 水溶液中에서 染料의 集合促進劑로 알려진 urea 를 系에 添加하여 그 영향을 調査하였는 바 그 結果를 Fig. 2에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 urea 의 濃度를 8 mole/l 까지 變化시켜도 CR 의 visible spectra 에서는 2nm 만이 red-shift 하고 있음을 알 수 있는데 이는 PVA/CR 에서의 red-shift 는 染料의 集合에 의한것이라기 보다는 PVA-CR 간의 水素結合에 因한 영향으로 생각되어진다.

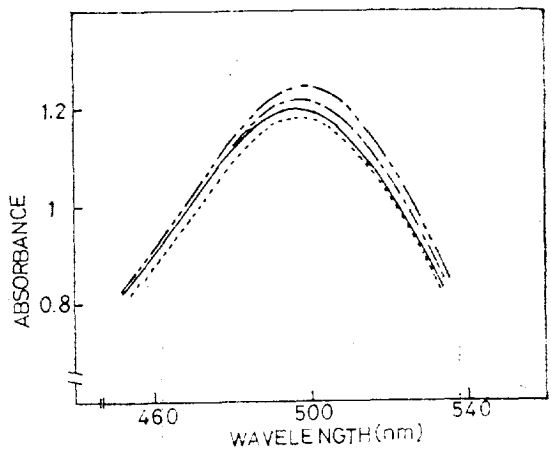


Figure 2. Absorption spectra of congo red in the presence of urea. CR only (.....), urea concentrations: 1.6mole/l(—), 4 mole/l(---) and 8 mole/l(-·-·-) respectively. [CR] = 3.3×10^{-5} mole/l.

3-2. PVA/CR 複合體에 미치는 urea 의 影響

一般的으로 urea 는 分子內水素結合과 分子間水素結合을 切斷시키는 役割을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. PVA/CR 의 visible spectra 에 對한 urea 의 영향을 조사한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3에서 보는바와같이 urea 濃度를 8mole/l 까지 添加해도 吸收 spectra 의 最大吸收波長에는 變化가 없었으나, PVA 의 濃度가 클때에는 red-shift 가 觀測되었다. 須澤⁵들은 PVA/CR 複合物

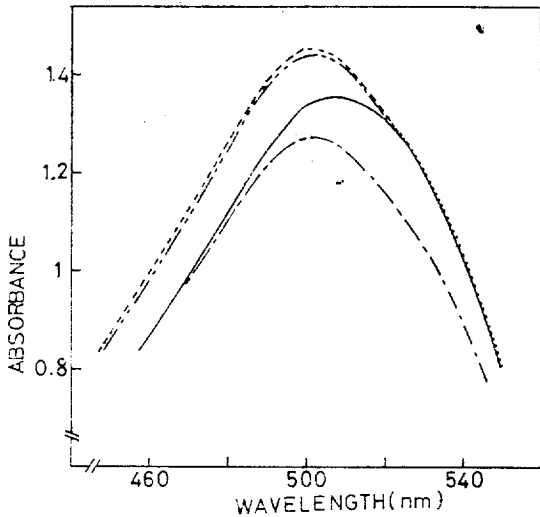


Figure 3. Absorption spectra of aqueous PVA-CR solutions in the presence of various urea concentrations. [CR] = 3.3×10^{-5} mole/l, urea concentration: 2 mole/l (---), 4 mole/l (----), 8 mole/l (···) when [VA] = 3.3×10^{-2} unit mole/l, 2 mole/l (—) when [VA] = 3.3×10^{-1} unit mole/l

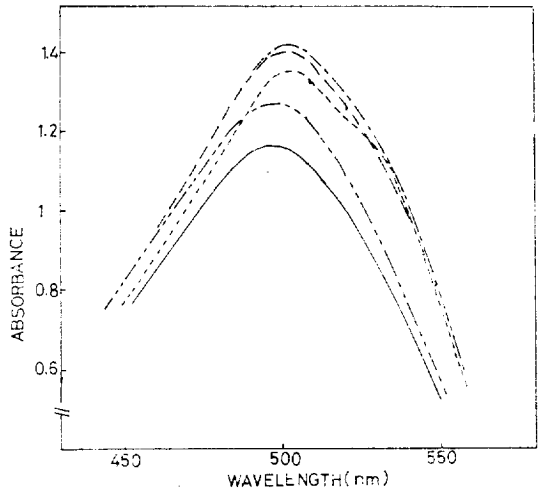


Figure 4. Absorption spectra of Congo Red in aqueous PVA solutions of various degree of polymerization. CR only (—), MeOH added (---), PVA added with D.P. 500(---), PVA added with D.P. 1,700(-·-·-) and PVA added with 2,000 (·····). [CR] = 3.3×10^{-5} mole/l

에 對한 urea 의 影響을 粘度測定으로서 검토하여 低濃度의 PVA 溶液에서는 urea 가 PVA 의 分子內水素結合을 切斷시키기 때문에 粘度의 變化가 있다고 報告했는데, 본 實驗에서의 吸收 spectra 에 依한 方法으로써는 urea 의 影響을 관측할 수 없었다.

3-3. PVA/CR 複合體에 對한 PVA 分子量 依存性

PVA 와 CR 의 相互作用에 있어서 PVA 의 分子量依存性을 visible spectra 로써 나타낸 것이 Fig. 4 이다. 여기에서 보는 바와 같이 PVA 의 간단한 model 化合物로서 methanol 을 선택하여 검토하였던 바 methanol 의 添加에 依해서는 CR 의 最大吸收波長의 shift 가 관찰되지 않았으며 重合度가 500에서 2,000까지의 PVA 가 存在하는 系에서는 CR 의 最大吸收波長의 red-shift 가 인정되었다. 重合度가 500~2,000의 PVA 에서는 거의 같은 程度의 red-shift 를 가져왔으며 이

것은 高分子만이 갖는 polymer-effect 로서 생각 되어진다. 그러나 PVA 의 어느 分子量에서부터 高分子 效果를 나타내는가는 앞으로 檢討의 여지가 있으리라 믿는다.

3-4. PVA/CR 複合體에 對한 PVA 의 비누화도 依存性

PVA/CR 複合體에 對한 PVA 의 비누화도 의 容性을 visible spectra 로써 나타낸 것이 Fig. 5 이다. 그림에서 보는 바와 같이 비누화도가 낮 으면 낮을수록 CR 의 最大吸收波長의 red-shift 의 容향이 增加했다. 이것은 PVA 의 아직 비누 化되지 않은 $-OCOCH_3$ 의 ester group 이 CR 의 $-NH_2$ group 과 水素結合力 外에 兩者 group 間에 electronic attraction 이 가능하므로 $-OH$ group 과 $-NH_2$ group 과의 水素結合力보다 더 強함을 意味한다고 생각되어진다.

3-5. PVA/CR 複合體의 粘度測定

PVA/CR 複合物에 對한 粘度測定을 行한 結

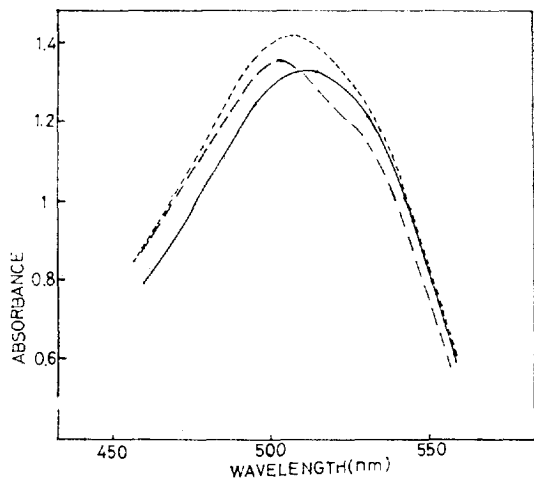


Figure 5. Absorption spectra of congo red in aqueous PVA solutions of various saponification values.
 Saponification values: 100(---), 88(···), and 80(—) respectively.
 $[CR] = 3.3 \times 10^{-5}$ mole/l
 $[VA] = 3.3 \times 10^{-2}$ unit mole/l

를 Table III 에 表示하였다. 吸收 spectra 에 사

Table III. Relative Viscosities of Aqueous Solutions of PVA/CR Mixtures.

[CR]/[VA]	Relative Viscosity ^{a)}
4×10^{-2}	1.20
2×10^{-2}	1.12
5×10^{-3}	1.00

a) Viscosity was measured at 30°C.

용했던 溶液의 粘度는 CR의 濃度가 너무적어 PVA 단독용액의 경우와 차이가 없었다. CR의 濃度を 높인 경우에는 $[CR]/[VA]$ 의 比를 增加시키에 따라서 Table III 에서와 같이 相對粘度가 점차 增加했다. 이것은 PVA와 CR와의 사이에 複合물을 形成함으로 因해서 PVA의 용액중에서 실모양의 conformation이 CR과의 複合物形成으로 棒狀으로 變化해가기 때문이라고 믿어진다.

3-6 PVA/CR 複合물의 IR Spectra 測定

PVA/CR 複合物에 對한 IR spectra의 結果를

Fig. 6에 표시했다. PVA의 -OH group에 관한 吸收帶인 3300cm^{-1} 부근에서는 CR의 -NH₂ group의 吸收帶와 중첩되어 判別하기 어려웠기 때문에 CR의 N-H bending 吸收帶인 1600cm^{-1} 부근¹²의 變化를 보고 검토했다. Fig. 6에서 나타내는 바와 같이 CR 단독의 경우에는 1개의 peak의 吸收帶가 관찰되는데 比해 PVA와 CR가 複合물을 形成함에 따라서 吸收帶가 2개의

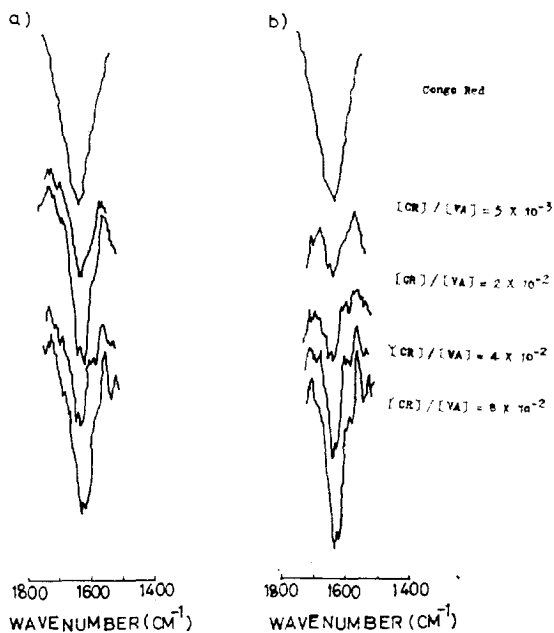


Figure 6. IR spectra of PVA/CR films of various mixing ratios.

- a) OH contents 99.5-98.5% D.P. of PVA=2,000
- b) OH contents 80% D.P. of PVA=2,000

peak로 分裂되고 있음을 알 수 있다. $[CR]/[VA]$ 比에 따라서 2개의 peak로 分裂된 高波數와 低波數에 強度의 比가 變化하고 있음을 알 수 있는데, 이에 對한 확실한 이유는 아직 알 수 없으나 아마도 水素結合力的 差異로 因한 것으로 생각되어진다. PVA의 비누화도가 80%인 경우의 IR spectrum도 Fig. 6(b)에 나타내었는데 비누화도가 100% 경우와 같은 경향의 결과가 얻어졌다.

參 考 文 獻

1. T. Vickerstaff, "The physical chemistry of dyeing" Oliver and Boyd Press, London (1954).
2. 本山, 岡村, 日本高分子化學, **11**, 23(1954).
3. 岡田, 櫻田, 日本高分子化學, **15**, 671(1958).
4. 藤野, 藤本, 日本纖維學誌, **15**, 47(1959).
5. 須澤, 江口, 日本工化, **70**, 241(1967).
6. C. S. Cho, A. Nakagami, T. Komoto and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **179**, 1345 (1978).
7. Lambert et al., "Organic Structural Analysis" Macmillan Publishing Co., Inc, New York(1976).
8. M. Schubert and A. Levine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5842(1953).
9. A. Levine and M. Schubert, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5702(1952).
10. M. K. PAL and M. Schubert, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1821(1963).
11. D. F. Bradley and M. D. Wolf, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **45**, 944(1959).
12. K. Nakanishi, "IR Absorption Spectroscopy" Nankodo, Tokyo, 38(1974).