

가교폴리(4-비닐피리딘)과 산성염료와의 결합에 대한 온도의존성

이 석 기 · 김 우 식

경북대학교 고분자공학과

고분자와 저분자의 상호작용에 대한 연구는 섬유염색의 염색기구를 규명하는 염색화학 뿐만 아니라 생체내의 대사과정을 이해하고 촉매작용을 밝히는 생화학, 약학, 식품화학 및 고분자화학 등의 분야에 많은 도움을 주고 있다. 최근 이 분야의 연구에서는 어떤 특정한 저분자에 대해 고결합성 및 고선택성을 가지는 고분자가 요구되고 있다. 합성가교고분자들은 저분자에 대한 결합력이 수용성고분자보다 월등히 우수하고, 특정한 구조 및 성질을 함유한 저분자를 선택적으로 결합하기 때문에 고분자-저분자의 상호작용에 대한 연구에서는 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 저분자와의 결합에 있어 고결합성 및 고선택성을 동시에 만족 시키는 합성고분자에 대한 연구는 아직 기초적 단계에 있다.

본 연구에서는 특정한 저분자에 대해 고결합성 및 고선택성을 가지는 고분자를 합성하기 위해 소수성, 대칭성, flexibility 및 rigidity가 다른 성질을 함유한 가교제 비스아크릴아미드유도체 즉, hexamethylenebisacrylamide(HMBA), dodecamethylenebisacrylamide(DMBA), phenylenebisacrylamide(PhBA) 및 pyridinebisacrylamide(PyBA)를 합성하고, 합성한 네 종류의 가교제들과 4-vinylpyridine(4VP)을 라디칼공중합시켜 가교도가 서로 다른 여러종류의 가교폴리(4-비닐피리딘)를 제조하였다. 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)과 산성염료 즉, 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지 및 부틸오렌지와 결합실험을 결합매질(buffer solution, ethylene glycol), 첨가제(urea, inorganic electrolytes), 가교고분자의 가교도, 가교제 및 4차화도를 변화시켜 여러온도에서 행하였고, 각 결합계의 결합량을 UV-VIS Spectrophotometer로 측정하였다. 결합량으로부터 본 결합계들의 일차결합상수(K_1) 및 열역학적 파라메타를 각각 구하고 이들 결과를 토의하였다. 즉 결합량의 온도에 대한 bell-shaped 현상의 주된 요인을 토의하였다.

가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합실험에서 구한 일차결합상수는 지금까지 보고된 어떤 고분자-저분자 결합계보다 월등히 큰 값을 나타내었고, 그 결합량은 온도, 가교도 및 가교제의 변화에 따라 bell-shaped 현상을 나타내었다. 또한 bell-shaped 현상에서 최대결합량을 나타낸 온도 및 가교도는 사용한 가교고분자에 포함된 가교제의 종류에 따라 크게 상이하였다. 특히 가교폴리(4-비닐피리딘)을 제조하는 데 사용된 가교제의 메틸렌기 수에 따른 결합량의 bell-shaped 현상은 처음으로 발견되었고, rigid한 가교제보다 flexible한 가교제로 제조된 가교폴리(4-비닐피리딘)을 사용하였을 때 결합량이 증가하는 경향을 나타내었다. HMBA-4VP 공중합체와 메틸오렌지동족체 결합계는 네 종류의 가교폴리(4-비닐피리딘)중에서 가장 높은 결합능을 나타내었으며, DMBA-4VP 공중합체와 메틸오렌지동족체의 결합계에서는 가교고분자의 강한 소수성으로 인해 온도에 따른 결합량의 bell모양이 변형되었다. 그리고 PhBA-4VP 및 PyBA-4VP 공중합체-메틸오렌지동족체계들은 가교제의 rigidity로 인하여 최대결합량을 나타내는 가교도가 다른 결합계보다 낮게 나타났다. 또한 첨가제로서 urea와 무기전해질, 결합매질로서 ethylene glycol, 4차화 가교폴리(4-비닐피리딘)을 각각 결합실험에 사용한 결과, 모든 경우 결합온도에 따른 그 결합량이 bell-shaped 현상을 나타내었다. 이러한 결과들은 본 연구의 가교고분자가 염료의 크기에 알맞은 가교 hole 크기를 함유함을 시사할 뿐만 아니라 적합한 온도 및 가교도에서 최대결합량이 나타남을 암시한다.

본 결합계의 열역학적 파라메타를 검토한 결과, 가교고분자의 가교도가 증가할수록 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피변화(ΔS)는 각각 양의 방향으로 증가하여 소수성이 커진다는 사실을 알 수 있었으나 자유에너지의 변화(ΔG)는 음의 방향으로 증가하지 않았다. 특히 비수용액인 ethylene glycol중에서의 K_1 과 ΔS 는 염료가 바뀌더라도 거의 변화가 없었다. 이 결과들은 본 결합계에 소수성상호작용보다 더 많이 영향을 미치는 가교고분자의 구조적 인자의 존재를 예시하는 것이라 생각된다.