

〈研究論文(學術)〉

고분자와 저분자의 상호작용의 해석(I)
—균일수용액계에서의 Poly(vinyl pyrrolidone)과
Methylene Blue의 상호작용—

박수민, 김문식, 유정문

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1993년 8월 5일 접수)

Interaction Analysis of Small Molecules with Polymers(I)
—Interaction between Poly(vinyl pyrrolidone) and Methylene
Blue in Homogeneous Systems—

Soo Min Park, Moon Sik Kim, Jung Mun Yu

Department of Textile Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea
(Received August 5, 1993)

Abstract—The binding isotherms of Methylene Blue with Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) were determined in a McIlvaine buffer of pH 8.0 at 30°C by a dynamic dialysis methods. The isotherms showed a partition binding which was increase linearly with the increase of free dye concentration in solution. The Scatchard plots for Poly(vinyl pyrrolidone)-Methylene Blue gave a constant value. The results were interpreted by the McGhee and von Hippel theory considering non-cooperative binding. The intrinsic binding constant k , for Poly(vinyl pyrrolidone)-Methylene Blue was 6.02 ℓ /base mol.

1. 緒 論

均一水溶液系에서 高分子과 低分子의 相互作用에 관한 연구는 많은 연구자들에 의하여 보고 되고 있고¹⁾ 이들의 결과는 상호작용계의 物理化學的 相互作用機構 및 水溶液系에서 高分子과 低分子의 결합의 미세 환경구조 등 많은 정보를 제공하고 있다. 이러한 사항은 生化學, 染色加工學, 物理化學, 醫學 등 高分子과 관련된 모든 분야와 밀접하게 관련을 갖고 있다.

특히 纖維의 染色加工現象은 섬유고분자와 染料, 加工劑, 調劑 등의 低分子와의 相互作用에 기인하는 현상이고 그의 모델계로서 균일용액계에서의 高分子과 低分子의 결합양식, 결합평형의 해석, 결

합에 수반하는 고분자의 구조변화를 추구하는 등 염색가공의 素過程에 관계하고 있다.

최근 몇가지 고분자-염료계에서 協同性相互作用을 나타내는 흥미로운 결과가 보고되고 있다.²⁾ 예를 들면 poly(vinyl pyridine) 및 sodium polystyrene sulfonate과 4-amino azobenzene의 유도체의 결합등온선은 협동성상호작용이 介在함을 보고하였다.

특히 비이온성의 고분자, poly(vinyl pyrrolidone)은 물에 난용인 분산염료를 가용화하는 효과를 가지고 있기 때문에 염색가공조제로서 이용할 수 있다. 또 독성, 알레르기성이 적기때문에 의약품공업, 화장품, 식품공업의 분야에서도 이용되고 있으며 이에 대한 상호작용에 관한 많은 연구

가 보고되고 있다.³⁾

본 연구에서는 cation dye, methylene blue와 poly(vinyl pyrrolidone)과의 相互作用을 명확히 규명할 목적으로 高分子均一水溶液系에서 透析速度法에 의하여 조사하였다.

2. 實 驗

2.1 試 料

Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)는 점도평균分子量 360000인 東京化學工業(株)製品을 使用하였다. Methylene Blue는 CICA Kanto化學工業(株)의 특급시약을 使用하였다. 염료의 특성치는 표 1에 나타내었다. 완충액은 pH 8.0, 이온강도 I=0.02의 McIlvaine 완충액을 使用하였다. 또 용액 조제에는 이온교환수를 1회 증류하여 使用하였다. 透析膜은 Union Carbide사의 Cellulose tube(36/32)를 熱洗淨하여 使用하였다.

Table 1. Characteristics of Methylene Blue

MW	320
ϵ	$6.99 \times 10^7 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}^{-1}$
λ_{max}	664nm

*1 in aqueous solution

2.2 透析速度實驗

Glass cell(A)와 glass판을 가진 glass판(B)의 사이에 투석막을 사이에 넣고 stainless steel제의 spacer를 끼우므로써 막에 의한 2 cell의 구성된 투석장치를 使用하였다(Fig. 1).

소정온도($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$)의 항온조내에서 자기교반장치(M. S) 사이에 투석 cell을 고정하고 용액 200 ml의 cell(A)에 완충액을, spacer와 glass판의 cell (B)의 20ml에 염료용액과 고분자용액을 넣어 투석을 실시하고 t시간마다 투과하는 저분자 염료의 양, M_t 를 분광법에 의해 정량하였다.

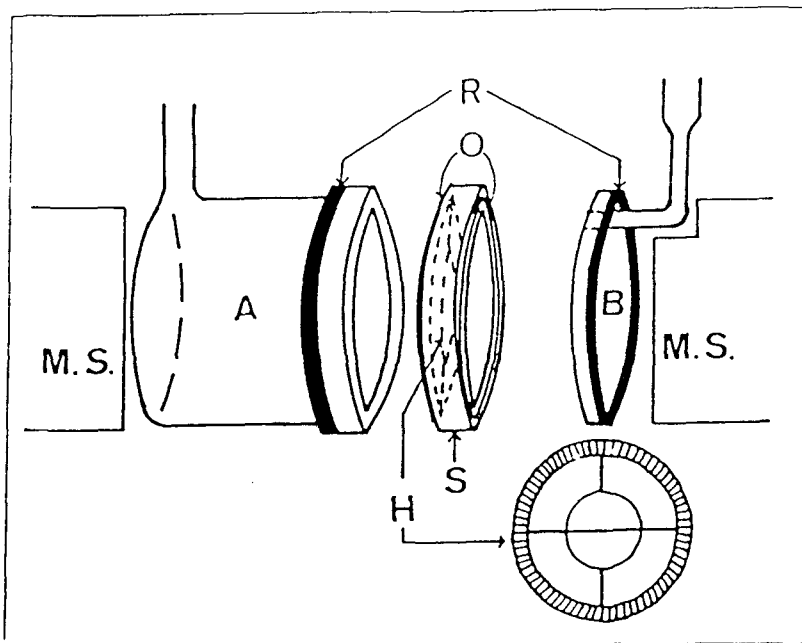


Fig. 1. Apparatus for dynamic dialysis.

A : Compartment, B : Glass disk, O : O-ring, B+S : Compartment, H : Membrane supporter (Stainless steel), S : Membrane holding spacer(Stainless steel), R : Flat rubber ring for screw assembler, M. S. : Magnetic stirrer

3. 結果 및 考察

3.1 Methylene Blue의 투석속도상수

t시간마다 투과된 Methylene Blue의 투석량 M_t , cell(B) 중에 남아있는 저분자염료의 량 D_t 의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 투석곡선은 다항식으로 표현할 수 있고 다항식의 미분으로 투석속도상수 k_t 를 구할 수 있다.

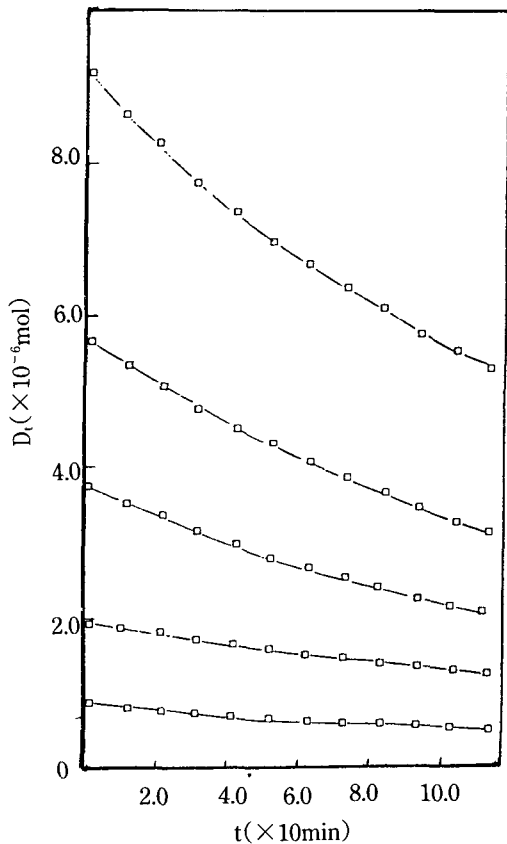


Fig. 2. Dynamic dialysis of Methylene Blue in a McIlvaine buffer solution at pH 8.0 and 30°C.
 $C_0 = 1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

지금 t(min) 시간마다 Cell(B) 중에 남아있는 전 염료의 량, D_t (mol)에 대하여 투석막을 통하여 투석된 투과량을 M_t (mol)라고 하면, D_t 의 t시간에 대한 변화를 다음의 다항식으로 나타낼 수 있다.

$$D_t = D_0 + at + bt^2 + ct^3 \dots\dots\dots (1)$$

여기서 D_0 는 투석개시전의 염료량을 나타낸다. 따라서 투석속도와 투석계수는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dD_t}{dt} = k_t \cdot D_t \dots\dots\dots (2)$$

여기서, $-dD_t/dt$: Cell(B)로부터 투석된 투석속도(mol/min)

k_t : 투석속도상수(min^{-1})

D_t : 투석된 자유한 저분자량(mol)

를 나타낸다.

McIlvaine 완충액 중에서 Methylene Blue의 농도 $0.928 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 에서 $3.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 의 실험농도 범위에서 Fig. 2의 투석다항식의 계수를 Table 2에 나타내었으며 (2)식으로부터 투석속도상수는 $K_t = 7.25 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$ 를 얻었다.

Table 2. The value of coefficient for polynomials in the absence of poly(vinyl pyrrolidone).

D_t^{*1}	D_0^{*2} ($\times 10^{-6}$)	a^{*2} ($\times 10^{-8}$)	b^{*2} ($\times 10^{-11}$)	c^{*2} ($\times 10^{-13}$)
4.0	3.8	-3.04	5.21	-2.89
2.0	2.11	-1.77	9.46	-2.77
1.0	0.92	-0.94	4.76	-1.34

*1 mol/l

*2 mol

Methylene Blue의 수에의 포화용해도 $4.0 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 (25^\circ\text{C})$ 까지는 회합이 일어나지 않기 때문에 k_t 값은 염료농도에 의존하지 않고 일정치를 나타내었다.

3.2 Poly(vinyl pyrrolidone)과 Methylene Blue의 등온결합

均一水溶液 중에서 Poly(vinyl pyrrolidone) ($1.047 \times 10^{-1} \text{ base mol/l}$)과 Methylene Blue의 均一系の 相互作用을 透析速度法에 의하여 검토하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

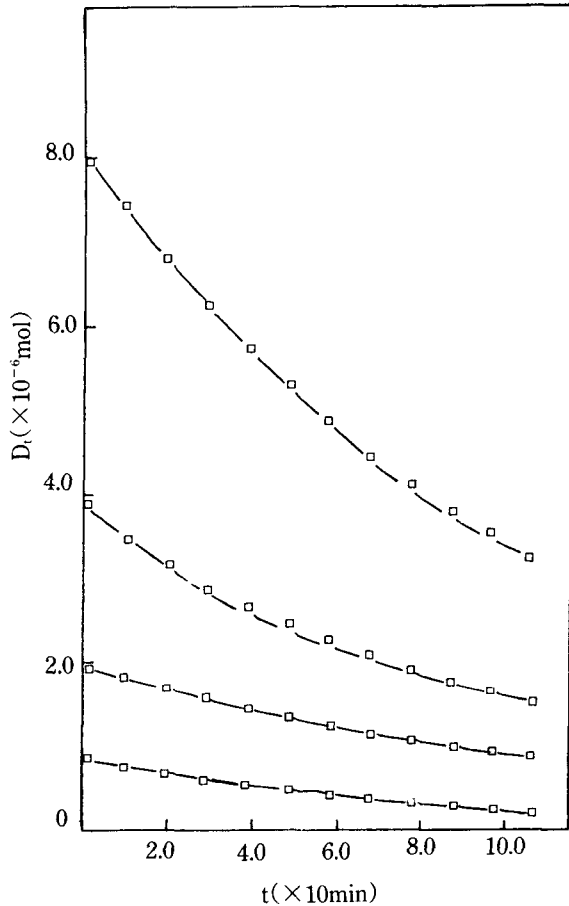


Fig. 3. Dynamic dialysis for PVP-Methylene Blue in a McIlvaine buffer solution at pH 8.0 and 30°C.

D_i 의 시간변화를 나타내는 곡선은 다항식 (1)식으로 나타낼 수 있고 다항식 최소자승법으로 구한 계수 a, b, c 는 Table 3에 나타내었다.

투석곡선의 다항식을 미분하고, 투석속도정수, k_t 를 이용하여 고분자와 결합한 저분자 염료의 양, D_b 의 양으로 결합하지 아니한 염료의 양, D_f 를 다항식에서 결정할 수 있다.

$$D_i = D_b + D_f \dots\dots\dots (3)$$

여기서, D_b : Cell(B) 중의 고분자와 결합한 저분자의 양(mol)

D_f : Cell(B) 중의 고분자와 결합하지 아니한 저분자의 양(mol)

을 나타낸다.

Table 3. The value of coefficient for polynomials in the presence of poly(vinyl pyrrolidone) (PVP Conc. 1.047×10^{-1} base mol/l)

D_i^{*1}	D_0^{*2} ($\times 10^{-6}$)	a^{*2} ($\times 10^{-8}$)	b^{*2} ($\times 10^{-11}$)	c^{*2} ($\times 10^{-13}$)
4.0	3.89	-2.37	9.08	-2.82
2.0	2.11	-1.02	2.57	-0.298
1.0	0.92	-0.58	2.58	-0.86

*1 mol/l

*2 mol

1.047×10^{-1} base mol/l의 Poly(vinyl pyrrolidone)를 염료용액에 가하여 Methylene Blue의 투석실험으로 얻어진 D_i 의 시간변화로 부터 투석속도상수, k_t 를 사용하여, D_b, D_f 및 r 을 산출하였다.

고분자에 결합한 저분자량을 산출하여 r 과 C_f 의 플롯한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 나타난 바와 같이 Poly(vinyl pyrrolidone)과 cation dye, Methylene Blue의 결합등온선은 분배형을 나타내고 있다.

3.3 Poly(vinyl pyrrolidone)과 Methylene Blue의 상호작용력

McGhee와 von Hippel⁴⁾ 반복단위 선상高分子의 n 개의 연속한 단위와 결합한 저분자의 결합정수의 결합평형에 관하여 다음식을 제안하였다.

$$\frac{r}{[C]_f} = k(1-nr) \left[\frac{1-nr}{1-(n-1)r} \right]^{n-1} \dots\dots\dots (4)$$

여기서, $[C]_f$: 결합에 관여하지 아니하는 자유한 저분자농도(mol/l),

r : 결합밀도로 결합저분자농도 $[C]_B$ (mol/l)와 전 결합좌석(殘基 mol). 농도 P_B (base mol/l)의 비로 나타낸다.

k : 고유의 결합정수,

이 식에서는 고분자가 무한히 긴 것을 가정하고 결합저분자간의 상호작용을 고려하고 있지 않다.

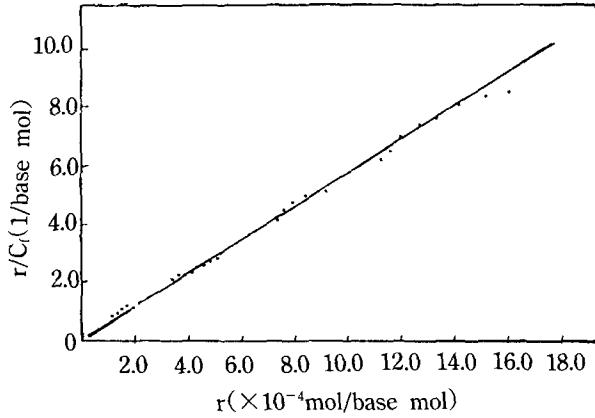


Fig. 4. Isotherm for binding of Methylene Blue by poly(vinyl pyrrolidone) in a McIlvaine buffer solution at pH 8.0 and 30°C.

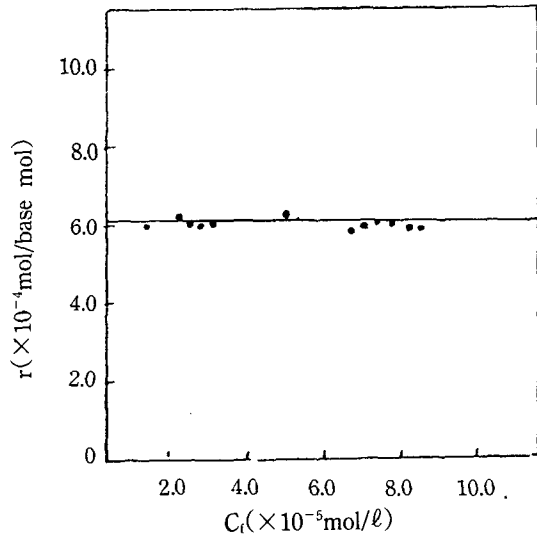


Fig. 5. Scatchard for binding of Methylene Blue by poly(vinyl pyrrolidone) in a McIlvaine buffer solution at pH 8.0 and 30°C.

(4)식을 Taylor 전개하면 다음 식 (5)가 얻어진다.

$$\frac{r}{[C]_f} = k[1 - (2n-1)r + 0(r^2) + \dots] \quad \dots (5)$$

(2n-1)r ≪ 1의 조건하에서는

$$k = \frac{r}{[C]_f} \quad \dots (6)$$

Poly(vinyl pyrrolidone)과 Methylene Blue 상호작용 결합량으로 부터 Scatchard plot하면 Fig. 5와 같이 되고 r/C_f는 r에 의존하지 않고 일정한 값을 유지하였다.

식(6)으로 부터 結合定數는 6.02 l/base mol의 값을 나타내고 있다. 수소결합이 개재된 결합력은 대단히 약하고 염료상호간의 협동성결합은 나타나지 않았다.

PVP고분자에 대한 저분자의 상호작용에서 Anion 저분자에 대하여는 Langmiur형 등온흡착을 보고하고 있다. 예를 들면 PVP/NaO₃S(CH₂)SO₃Na 상호작용계는⁵⁾ Langmiur형 결합 등온선을 나타내고 Klotz plot에 의하여 해석하여 결합정수, 16.0 l/base mol을 얻고 있다.

또 PVP/ethyl orange계에서는⁶⁾ 분배형, PVP/L-tryptophan계는⁷⁾ tryptophan 농도를 활동도로 표시하면 Langmiur형의 결합 등온선을 나타내고 있음을 보고하였고 PVP/orange II 계에 관하여는⁸⁾ Langmiur형 보다는 오히려 sigmoid형 결합이라고 보고하고 있다.

4. 結 論

McIlvaine 완충액(pH 8.0), 30°C 均一水溶液系에서 Poly(vinyl pyrrolidone)과 Methylene Blue의 상호작용에 관하여 透析速度法에 의하여 검토하였다.

Methylene Blue의 투석 다항식으로 부터 투석 속도정수, k_t=7.25×10⁻³(min⁻¹)를 얻었다.

結合等溫線은 용액의 저분자 농도의 증가와 더불어 直線的으로 증가하는 分配型을 나타내었다.

結合量의 비협동결합을 고려한 scatchard plot는 일정한 값을 가졌으며 이 결과를 McGhee와 von Hippel의 이론식으로 해석하였다.

Poly(vinyl pyrrolidone)과 Methylene Blue 상호작용계의 고유결합정수의 값은 6.02 l/basemol 이었다.

References

1. For examples :
I. M. Klotz, Physicochemical Aspects of Drug-

- Protein Interactions, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **226**, 18(1973).
- J. Steinhardt and J. A. Reynolds, "Multiple Equilibria in Proteins", Academic Press, 1969.
- C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", chap. 8, John Wiley and Sons, 1961.
2. For examples :
- Y. Ando, T. Iwamoto, Y. Atsumi, N. Sakai, J. Komiyama and T. Iijima, *Nippon Kagaku Kai-shi*, 1376(1979).
- Y. Ando, Y. otonari, T. Koshh, J. Komiyama and T. Iijima, *ibid.*, 265(1980).
3. For examples :
- S. Saito, *J. colloid Interface Sci.*, **24**, 227(1967).
- Bandyopadhyay, F. Rodrigues, *Polymer*, **13**, 119(1972).
- P. Molyrceux, G. S. Annied, *kolloid Z. Z. polym.*, **251**, 310(1973).
- T. Takagishi, N. Kuro ki, *J. polym. sci., Polym. chem. Ed.*, **11**, 1189(1973).
4. J. D. McGhee, P. H. von Hippel, *J. Mol. Biol.*, **86**, 469(1974).
5. P. Molyneux, G. S. Ahmed, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **251**, 310(1973).
6. T. Takagishi, N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889(1973).
7. M. Nakagaki. T. Handa, S. Shimabayashi, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 521(1973).