

## 비이온성 고분자의 Iodine 착물형성에 대한 계면활성제의 영향

안범수<sup>†</sup>

대진대학교 과학기술대학 생명화학부

(2018년 11월 29일 접수: 2018년 12월 12일 수정: 2018년 12월 17일 채택)

### Influence of Surfactant on the Iodine Complex Formation of Some Non-ionic Polymers

Beom-Shu Ahn<sup>†</sup>

*Division of Life Science & Chemistry, Dae-jin University, Pocheon 11159, Korea*

*(Received November 29, 2018; Revised December 12, 2018; Accepted December 17, 2018)*

**요약** : 수용성 비이온고분자인 Polyvinylalcohol (PVA), Polyvinylpyrrolidone (PVP), Hydroxypropyl cellulose (HPC)와 iodine과의 착물 형성에 대한 계면활성제의 영향을 알아보기 위해 Sodiumdodecylsulfate을 포함하는 수용액에서 이들 사이의 반응을 수행하였다. PVP와 HPC에서 tri-iodide band의 적색 이동에 의하여 착물이 만들어졌다는 것을 알게되었고, PVA-iodine 착물에서는 500 nm 부근에서 고유의 특색있는 띠를 나타내었다. SDS 계면활성제의 존재는 PVA-iodine 착물의 파괴를 가져왔고, 고유의 푸른색도 사라지게 만들었다. 그러나 SDS 단량체는 PVP, HPC와 iodine의 착물 형성을 도와주는 경향을 나타내었다. 고분자 용액에서 겔이 만들어지는 것을 방해하는 n-propanol은 고분자-iodine 착물이 형성되는 것을 도와주었다. SDS가 있을 때와 없을 경우의 영향을 알아보기 위해 순수한 HPC와 HPC-iodine 착물을 만들고 이들의 성질을 조사하였다.

*주제어* : 고분자 착물, 계면활성제, 요드 화합물, 겔화, uv 스펙트럼

**Abstract** : The formation of a complex between PVP or HPC and iodine was indicated by a red shift in the tri-iodide band while PVA-iodine complex showed its characterized band around 500 nm in pure aqueous media. Addition of surfactant SDS resulted in a disappearance of the characteristic blue color of the PVA-iodine complex indicating that the complex is not formed in aqueous surfactant media. However in case of PVP or HPC, presence of the monomers of SDS favored the complex formation but in higher concentration, the micelles of SDS decreased the complex. Complexation was found to increase with increasing content of n-propanol in the system since n-propanol inhibits the formation of gels or microgels in the polymer solution. But in case of PVA-iodine complex, addition of n-propanol led to conversion of bigger polyiodides into smaller

---

<sup>†</sup>Corresponding author

(E-mail: bsahn@daejin.ac.kr)

ones, which is indicative of increased intermolecular hydrogen bond interaction between propanol and PVA effecting a decrease in the PVA aggregate space.

*Keywords : polymer complex, surfactant, iodine compound, gelation, uv spectrum*

## 1. 서론

몇가지 수용성 고분자들과 iodine은 착물을 형성한다고 알려져 있는데 착물내의 iodine 원자가 살균성질을 갖기 때문에 많은 관심을 받고 있다 [1-5]. 착물에 부착된 iodine 원자의 살균성질은 고분자 내에서 iodine 원자를 갖고 있는 group의 형태나 성질에 의존한다고 알려져 있다 [6,7]. 착물화가 이뤄지는 과정을 보면 먼저 iodine이 고분자 표면에 흡착되면서 시작되고, 이는 고분자의 구조 변화를 가져오게 되고 iodine 분자가 고분자 집합체의 빈 공간으로 들어가서 polyiodine이나 polyiodides로 바뀌게 된다 [8-10]. PAN 회절 연구에 따르면, iodine이 결정상 polyacrylonitrile 사슬로 침투해 들어가 polyiodine이 polynitrile(PAN) 내부를 팽창시킨다고 알려졌다 [11]. 착물속에서 iodine은 고분자 사슬을 팽창시키고 고분자 격자의 구조를 바뀌게 만든다. 그 동안의 착물연구 결과에 따르면 고분자-iodine 착물에서 iodine 종이 존재하는 형태는 PVA, nylon 6, PVP, ethyl cellulose 등에서 고분자의 특성에 따라 다르다는 사실을 알게 되었다 [12-16]. 순수한 물 용매에서 iodine의 용해도는 매우 낮기 때문에 iodine의 용해도를 증가시키기 위해 potassium iodide (KI)를 일정량 넣고 고분자-iodine 연구를 수행하였다. 수용액 상태의 PVA-iodine 착물에서 분자 간 수소결합의 증가는 착물 형성을 유리하게 하는 경향을 띄었으나, 겔의 존재는 착물을 방해하는 것으로 나타났다. 또한 iodine의 용해도를 크게 증가시키는 비수용성 용매는 iodine과 고분자의 착물을 방해하는 것으로 나타났다.

고분자들은 음이온 계면활성제의 임계미셀농도 (cmc)를 정상값 보다 훨씬 낮추는 것으로 알려져 있다 [17-20]. 반면 진한 비이온성 고분자 용액에 이온성 계면활성제를 가하면 점성도를 크게 증가시키고, 겔의 형성을 유도하기도 한다. 일반적으로 점성도는 특정한 계면활성제 농도에서 최대값을 나타내고 그 이상에서는 감소하는 경향을

나타내는데, 이와 같은 점성도의 증가는 고분자 사슬의 팽창, 고분자와 계면활성제 사이의 상호작용 증가 때문으로 풀이된다. 음이온 계면활성제의 존재로 인해 고분자의 형태(conformation)나 고분자 집합체의 구조가 변형될 수 있다는 사실을 감안하면, 계면활성제가 고분자-iodine 착물의 형성에 영향을 미칠 수 있다는 사실을 예상할 수 있다.

본 논문에서는 음이온계면활성제인 sodiumdodecylsulfate (SDS)가 존재할 때 수용성 비이온고분자와 iodine 사이의 착물형성이 어떻게 변화하는지를 알아보려고 한다. 고분자는 polyvinylalcohol(PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP), hydroxypropyl cellulose(HPC) 등을 사용하였다. 또한 고분자 용액에서 겔의 형성을 방해하는 물질인 n-propanol의 착물형성에 대한 영향도 알아보았다.

## 2. 실험

고분자 시료인 polyvinylalcohol (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP), hydroxypropyl cellulose (HPC)는 Aldrich로부터, 고순도 SDS, Iodine ( $I_2$ ), Potassium iodide (KI)는 Fluka에서 각각 구입하여 사용하였다 (순도 99.5% 이상). n-Propanol은 분별증류 후 이용하였다. 고분자 저장용액 (2% w)은 제조한 후 25°C에서 48시간 보관, 사용하였다. 0.2 mM iodine 용액과 0.8 mM KI 혼합용액은 2 mM iodine 용액과 8 mM KI용액을 묽혀서 제조하였다. 고분자-iodine 반응 혼합물을 만들기 위해 10ml 부피플라스크에 0.5ml 고분자 용액, 5ml의 iodine-KI용액을 넣고 증류수로 채워 결과적으로 0.1 mM iodine 혼합용액을 준비하였다. 50°C에서 증류수에 HPC 고분자를 녹인 후 24시간 교반한 다음 실온으로 냉각하여 하루 밤 놓아서 기포들을 제거하여 5%(w) 고분자 용액을 준비하였다. 수용액 상태에서 HPC-iodine 용액은 미리 준비한 적절한 양

의 고분자와 iodine-KI 용액을 혼합한 후 계면활성제 용액을 넣어 원하는 반응용액을 제조하였다.

고분자-iodine 반응의 혼합물, 계면활성제가 들어있는 용액들의 UV-Vis 스펙트럼은 상온에서 Shimadzu UV 2400-Vis Scanning spectrophotometer를 이용하여 300 부터 600 nm 까지 측정하였다. Polymer-iodine 착물의 흡수 띠를 확인하기 위해 0.1 mM iodine 용액과 0.4 mM KI 혼합용액의 흡수스펙트럼을 reference로 사용하였다. HPC 겔의 IR 스펙트럼은 Shimadzu FT-IR 8400 S를 이용하여 600-4000  $\text{cm}^{-1}$ 에서 얻었고, DSC는 Perkin-Elmer DSC-2로 30°C에서 160°C 사이에서 질소하에서 10°C/min 속도로 측정하여 얻었다.

### 3. 결과 및 고찰

$\text{I}_2$ 와 KI 혼합 수용액의 UV-Vis 스펙트럼을 보면 350 nm에서 특징적인 tri-iodide ( $\text{I}_3^-$ ) 띠를 보여주는데, iodine-고분자 착물이 만들어지면서 이 tri-iodide 띠의 이동이 나타났음을 알 수 있다. 그리고 PVA-iodine 착물에서는 450 nm와 650 nm 사이에서 새로운 띠를 볼 수 있는데 이것은 착물에 존재하는 polyiodine이나 polyiodide로 인해 나타나는 것임을 알 수 있었다.  $\text{I}_2$ -KI 수용액에서 PVA, PVP, HPC의 흡수스펙트럼과 SDS 수용액에서의 스펙트럼들을 Fig. 1, 2, 3에서 각각 보여주고 있다. 그림으로부터 PVP와 HPC의 iodine 착물이 만들어 졌다는 것은  $\text{I}_3^-$  띠의 적색 이동으로 부터 확인할 수 있다. 그러나 PVA-iodine 착물은 착물에서  $\text{I}_5^-$ 로 인하여 550 nm 부근에서 새로운 피크가 생겨나는 것을 볼 수 있었다.

흡수스펙트럼 Fig. 1 - 3에 있는 작은 그림을 보면 PVA, PVP, HPC의 iodine 착물은 각각 495 nm, 375 nm, 365 nm에서 최대 흡수 피크 ( $\lambda_{\text{max}}$ )를 나타낸다. PVA 착물은  $\text{I}_3^-$ 와  $\text{I}_5^-$  polyiodides의 존재로 특징지워 짐을 알 수 있으나, PVP, HPC 착물은 단지  $\text{I}_3^-$  만 나타나고 있다. 이 실험 결과는 기존에 알려졌던 사실과 대체로 잘 일치하였다. 용액속에서 고분자들은 집합체를 이루고 iodine 분자들은 이 집합체의 표면에 흡착되었다가 안으로 들어가고, 거기서 고분자의 수산화기나 다른 작용기들과 상호작용을 하여 polyiodides 형태로 변하게 된다. 착물에 존재하

는 polyiodides의 형태는 고분자 집합체의 상태, 고분자 집합체에 있는 빈공간의 크기, 공간으로 들어 갈 수 있는 iodine분자 수 등에 따라 달라질 것이다. PVA 착물에 더 큰 polyiodide ( $\text{I}_5^-$ )가 있다는 사실은 PVA 분자가 집합체 내에 PVP나 HPC (단지  $\text{I}_3^-$  만 존재) 보다 큰 공간을 만들었기 때문일 것이다.

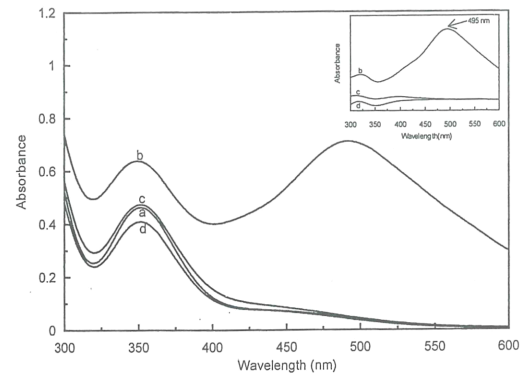


Fig. 1. UV-Visible absorption spectra of polymer mixtures in aqueous and aqueous surfactant solutions with PVA solution as reference ; (a)  $\text{I}_2$ -KI solution in water (b) PVA-iodine mixture in water (c) in 4 mM SDS (d) in 12 mM SDS.

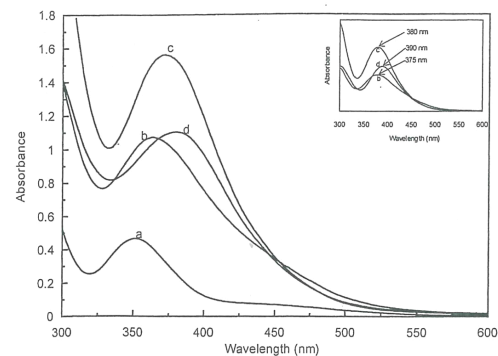


Fig. 2. UV-Visible absorption spectra of polymer mixtures in aqueous and aqueous surfactant solutions with PVP solution as reference ; (a)  $\text{I}_2$ -KI solution in water (b) PVP-iodine mixture in water (c) in 4 mM SDS (d) in 12 mM SDS.

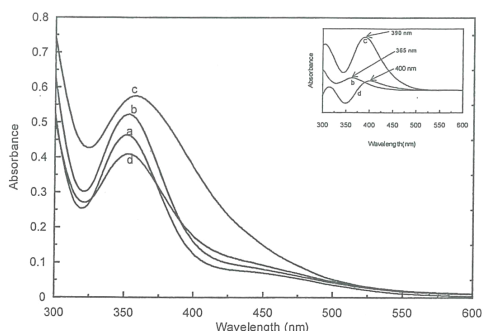
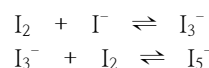


Fig. 3. UV-Visible absorption spectra of polymer mixtures in aqueous and aqueous surfactant solutions with HPC solution as reference ; (a)  $I_2$ -KI solution in water (b) HPC-iodine mixture in water (c) in 4 mM SDS (d) in 12 mM SDS.

Fig. 1을 보면 PVA-iodine 착물의 특징적인 흡수가 495 nm에서 나타남을 볼 수 있고, 소량의 음이온 계면활성제로 인해 착물의 청색이 완전히 없어진 것도 알 수 있다. 이렇게 PVA-iodine 착물에서 음이온 계면활성제가 존재할 때, 청색이 사라지는 현상은 매우 흥미로운 결과이다. SDS 분자는 PVA 표면에서 미셀을 형성하는데 이때 critical micelle concentration (cmc) 농도가 보통의 cmc 농도보다 훨씬 낮은 값을 나타냈다. 다른 한편으로 SDS는 분자간 수소결합을 크게하여 PVA의 점성도를 증가시키고 겔 상태를 유도하기도 하였다. 이와 같이 음이온 계면활성제 SDS가 존재할 때 청색이 사라지고 PVA-iodine 착물이 파괴되는 현상은 PVA와 SDS가 선택적으로 상호작용하여 생기는 현상이라고 추론할 수 있다. PVP나 HPC 착물의 경우, 낮은 SDS 농도 (4 mM)에서 흡수의 증가와 함께 SDS로 인하여 tri-iodide 띠가 붉은색 쪽으로 더 이동하였으나, 높은 농도 (12 mM)에서는 흡수가 감소하는 현상을 나타내었다. 이 결과는 SDS 단량체의 존재가 PVP와 HPC 착물의 증가를 가져왔으나, SDS 미셀은 착물의 형성을 방해한다는 사실을 암시한다고 볼 수 있다.

n-Propanol은 고분자 집합체를 방해하고 수소결합을 통하여 고분자와 결합하는데 이로 인해 고분자 용액의 겔화를 억제한다. 여기서는 고분자와 iodine의 착물에 대한 n-propanol의 영향을

알아보고자 실험을 수행하였다. n-Propanol이 존재할 때 PVA-iodine 착물의 흡수스펙트럼이 Fig. 4에 나와 있고, PVP와 HPC 착물의 스펙트럼은 Fig. 5에 각각 나와 있다. 그림을 보면 propanol을 넣었을 때 모든 착물에서  $I_3^-$ 의 흡수가 증대되었으나, PVA 착물에서는  $I_3^-$ 의 증가와  $I_5^-$  띠의 감소를 함께 동반하였다. 이 결과는 착물에서 polyiodides의 형성과 관련된 아래의 메카니즘과 잘 부합하였다.



이 메카니즘에 따르면 착물에서 만들어진 polyiodides의 형태는 용액에서 고분자 집합체의 상태에 영향을 받고,  $I_5^-$ 이 증가하거나 감소하는 것은  $I_3^-$  농도의 적절한 감소나 증가를 수반하는 것이다. n-Propanol을 가하면 착물 형태의 증대를 유발한다는 사실은 고분자 용액에서 microgel의 존재를 확신하게 만든다. Microgel이나 gel은 많은 분자 간 수소결합의 network가 증가하여 만들어진다. Microgel은 수많은 교차점을 갖고 있지만 착물을 형성 할 능력은 없다. PVA 착물에서 처럼  $I_5^-$  농도의 감소는 비록 효과적으로 microgel이 만들어지는 것을 억제한다고 해도 propanol의 hydroxy 작용기와 PVA의 hydroxy 작용기는 상호작용을 하여 PVA 집합체의 형성을 낮출 뿐 아니라 집합체의 크기를 작게 만든다. 이것은 결국 큰 분자인  $I_5^-$ 를 작은 형태의  $I_3^-$ 로 유도하는 작용을 한다. SDS가 존재했을 때 SDS 계면활성제가 고분자와 우선적으로 작용하여 의미있는 propanol 효과는 관찰되지 않음을 알 수 있었다.

HPC, HPC-SDS, HPC-iodine 겔의 FT-IR 스펙트럼 (Fig. 6)을 보면 HPC 겔의 -OH기 신축운동으로 인한 넓은 띠가  $3500\text{ cm}^{-1}$  부근에서 특색있게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 다른 겔의 스펙트럼과 비교하였을 때 SDS나 iodine의 도입에 따른 큰 구조적인 변화는 없었고 다만 -OH기 신축운동 띠가 더 폭이 넓어지고, 높은 진동수 쪽으로 조금 이동하는 것을 관찰 할 수 있었다. 순수한 HPC와 비교했을 경우 혼합 겔의 띠가 넓어지고 이동했다는 사실은 겔 구조에서 분자 간 수소결합으로 인해 상호작용이 증가했다는 것을 말해준다. Fig. 7은 순수한 HPC와 HPC-iodine 겔의 DSC를 SDS가 있을 경우와 없

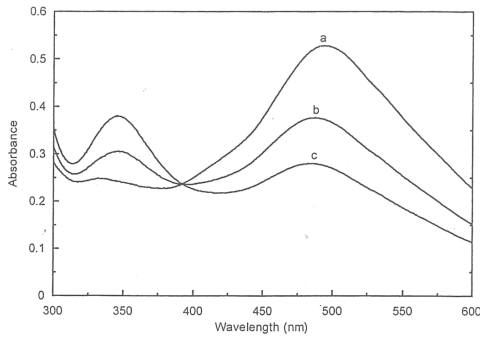


Fig. 4. Absorption spectra of PVA-iodine complex in aqueous solution containing different percentage of n-propanol ; (a) 2 % (b) 5 % (c) 8 %.

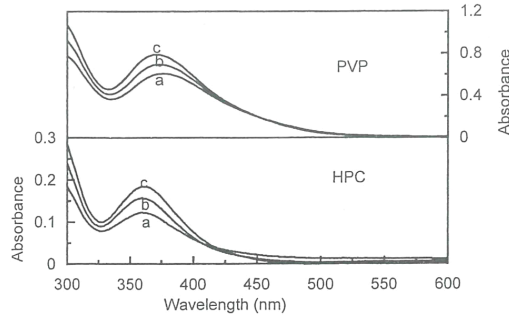


Fig. 5. Absorption spectra of PVP-iodine and HPC-iodine complexes in aqueous solution containing different percentage of n-propanol ; (a) 2 % (b) 5 % (c) 8 %.

을 때를 비교하여 보여주고 있다. 그림을 보면 순수한 HPC는 하나의 흡열피크, 겔 녹는점은 365K 부근에서 나타나고 있다. Iodine을 HPC에 삽입했을 때 겔의 녹는점이 올라간 반면, SDS가 들어가면 오히려 겔의 녹는점이 감소하였다. 그러나 iodine과 SDS가 함께 겔에 존재할 경우 녹는 온도가 내려간 것을 알 수 있었다. 흥미로운 것은 HPC 겔에 iodine 또는 SDS가 삽입되었을 때 흡열피크가 둘로 나뉘어졌는데, 이것은 계에 두 개의 상(phase)이 있다는 것을 암시한다. 더 높은 온도로 이동한 것은 겔 네트워크에 iodine 분자들이 함께한다는 사실을 암시한다고 볼 수 있다. SDS가 존재할 경우 피크가 넓어지고 낮은 온도로의 이동이 나타나는 것은 iodine 분자들에 비

해 계면활성제 분자들이 고분자들과 분자 간 수소결합을 더 잘 형성하기 때문에 나타나는 현상이라고 볼 수 있다.

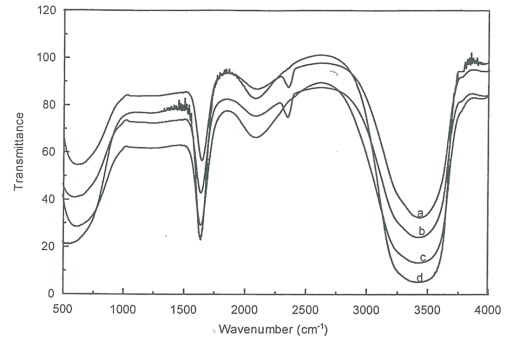


Fig. 6. Infrared spectra of gels ; (a) HPC (b) HPC in 6 mM SDS (c) HPC-iodine (d) HPC-iodine in 6 mM SDS.

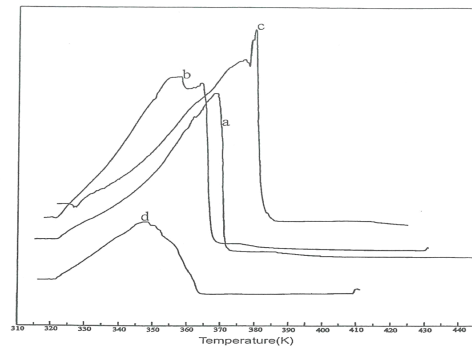


Fig. 7. DSC profile of gels ; (a) HPC (b) HPC in 6 nM SDS (c) HPC-iodine (d) HPC-iodine in 6 mM SDS.

#### 4. 결론

PVP와 HPC 고분자가 iodine과 착물을 형성하는 것은 tri-iodide의 띠가 적색쪽으로 이동하는 것으로 부터 알 수 있었으며, 반면에 PVA-iodine 착물은 500 nm 부근에서 고유의 띠를 보여주었다. 음이온계면활성제인 SDS를 가했을 때 PVA-iodine 착물의 특색있는 청색이 사라지는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 고분자 착물이 계면활성제 수용액에서 파괴되었다는 것을 의미한다. PVP나 HPC의 경우에는 음이온계면활성제

SDS 단량체의 존재가 착물 형성을 유리하게 만들었으나, 높은 농도에서는 SDS 미셀로 인해 착물이 감소하는 결과를 가져왔다. n-Propanol은 고분자 용액에서 겔이 만들어지는 것을 방해하기 때문에 용액에서 propanol을 증가시켰을 경우 착물화가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 PVA-iodine 착물에서 propanol의 첨가는 큰 polyiodides ( $I_5^-$ )를 작은 형태 ( $I_3^-$ )로 바꿔게 하였는데, 이것은 PVA와 propanol 사이의 분자간 수소결합이 커지면서 PVA 집합체 내의 공간 축소가 이루어져 나타난 결과로 생각된다. SDS가 존재할 때 순수 HPC와 iodine이 결합된 HPC 겔의 FT-IR 스펙트럼을 보면 SDS나 iodine이 삽입되었을 경우 -OH 신축운동 띠의 적색이동과 함께 폭이 넓어짐을 관찰할 수 있었으나 그 밖의 구조적 변화는 없다는 것을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 논문은 2018학년도 대진대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

### References

1. T. Mori, Y. Okada, and H. Kamiya, "Effects of surface modification of particles on interaction forces and dispersibility", *Adv. Powder Tech.*, Vol. 27, pp. 830-839 (2016).
2. H. Y. Lee, "Analytical characterization of aza alkaloids in the biosynthesis", *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, Vol. 29, No. 2, pp. 248-256 (2010).
3. H. Salminen, S. Aulbach, and C. Tedeshe, "Influence of surfactant composition on physical and oxidative stability of lipid particles", *Colloids Surf. B Biointerface*, Vol. 122, No.1, pp. 46-55 (2014).
4. S. J. Lee, J. H. Kim, and J. Y. Song, "A study on the removal of nitrate nitrogen by redox reaction of zinc in acidic atmosphere", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, Vol. 33, No. 3, pp. 441-446 (2016).
5. C. H. Kim, Y. S. Lim, and H. J. Kim, "Chemical stability and electrical performance of layered zinc tin oxide", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 55, No.13, pp. 6108-6112 (2013).
6. M. J. Rang, "Trend on development and application of polymeric surfactants", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, Vol. 30, No. 3, pp. 546-567 (2015).
7. A. J. Olenic, "Silicone emulsions and surfactants", *J. Surfact. Deterg.*, Vol. 3, No. 3, pp. 387-393 (2000).
8. J. S. Park and J. C. Lim, "Investigation on a zwitterionic surfactant having ethylene oxide", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 10, No. 2, pp. 605-608 (2006).
9. Y. Jin, S. Tian, J. Guo, and S. Gao, "Synthesis, characterization and expository application of anionic surfactant estersulfonate from waste oil", *J. Surfactants Deterg.*, Vol. 19, pp. 467-475 (2016).
10. S. Lee, B. J. Kim, J. G. Lee, and J. C. Lim, "Synthesis and characterization of interfacial properties of sorbitan lauric surfactant", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 22, No. 1, pp 37-44 (2011).
11. T. Geng, C. Chang, Y. Jiang, and Y. Wang, "Synergistic effect of binary mixtures contained newly ionic surfactant", *J. Mol. Liq.*, Vol. 232, pp. 36-44 (2017).
12. C. Lu, M. Li, and B. Yang, "High refractive index organic inorganic hybrid coatings with nanocrystals", *Colloid. and Surfa. A Physicochem. Eng.*, Vol. 328 pp. 67-72 (2008).
13. Z. Peng, Q. WU, T. Cai, and K. Chen, "Synthesis and properties of hydrolysis resistant trioxane surfactants", *Colloids and Surfaces A*, Vol. 342, pp. 127-131 (2009).
14. W. Wang, Z. Du, Q. Cao, and L. Wang, "Properties and glucosamide based tetrasiloxane surfactants", *J. Disp. Sci. Tech.*, Vol. 33, pp. 654-659 (2012).
15. C. S. Kweon, D. W. Kim, and S. T. Noh, "Synthesis and physical properties of oligopropylene oxide allyl methyl ether", *J. Ind., Eng. Chem.*, Vol. 9, No. 2, pp.

- 146-152 (2003).
16. D. W. Kim, C. H. Lim, and S. T. Noh, "Surface active properties and LCST behaviour of oligo propylene oxide surfactants in aqueous solutions", *Bull. Kor. Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 8, pp. 1182-1188 (2004).
  17. J. Acker and K. Bohmhammel, "Thermodynamics Assessment of copper catalysed synthesis of methylchlorosilanes", *J. Organomet., Chem.*, Vol. 693, pp. 2483-2493 (2008).
  18. J. H. Seo, S. J. Park, and S. H. Um, "Swelling and metal ion adsorption of conjugated polyaspartate hydrogels", *J. of Polymer and Environment*, Vol. 23, No. 3 pp. 424-430 (2015).
  19. G. S. Sailaka, P. Ramesh, and H. Varmars, "Effect of surface functionalization on the physomechanical properties of a biofunctional polymers", *J. of Appl. Poly. Soc.*, Vol. 121, No. 6, pp. 3509-3515 (2011).
  20. E. R. George, A. Fogel, and S. E. Morgan, "Functionalized hollow nanoparticles for incorporation in hydrogels", *Polymer Bulletin*, Vol. 73, No. 4, pp. 1135-1140 (2016).