

가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 대한 온도의존성 : 7. 요소의 효과

이 석 기 · 장 원 석 · 김 우 식

경북대학교 고분자공학과

(1992년 5월 20일 접수)

Temperature Dependence on the Binding of Methyl Orange and Its Homologs by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) : 7. The Effect of Urea

Suk-Kee Lee, Won-Suk Chang, and Woo-Sik Kim

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received May 20, 1992)

요 약 : 가교제 N,N'-헥사메틸렌비스아크릴아미드와 4-비닐피리딘을 라디칼공중합시켜 가교도가 다른 세종류의 가교폴리(4-비닐피리딘)을 합성하였다. 이들 가교고분자와 염료(메틸오렌지, 에틸오렌지 및 프로필오렌지)와의 결합실험을 몇가지 온도에서 요소존재하의 pH 7의 완충용액중에서 행하고 염료의 평형결합량을 측정하였으며, 이 평형결합량으로 부터 일차결합상수와 열역학파라메타를 구하였다. 요소농도증가에 따라 일차결합상수와 엔트로피변화는 감소하였다. 이 결과는 요소가 소수성상호작용을 파괴시킨다는 것을 뜻한다. 그럼에도 불구하고 일차결합상수는 온도와 가교도에 대해 종모양의 곡선을 나타내었다. 이 결과는 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교 hole 크기에 의해서 설명될 수 있었다.

Abstract : Crosslinked poly(4-vinylpyridines) having different degrees of crosslinking were prepared by radical copolymerization of 4-vinylpyridine with N,N'-hexamethylenebisacrylamide as a crosslinker. The binding abilities of these crosslinked polymers to bind dyes(methyl orange, ethyl orange, and propyl orange) were investigated at various temperatures in a buffer solution containing urea. From the equilibrium amounts, the first binding constants and thermodynamic parameters for the bindings were evaluated. The values of first binding constant and entropy change decreased with increasing concentration of urea. This result indicates that urea reduces the hydrophobic interaction between the crosslinked polymers and the dyes. However, the first binding constants showed bell-shaped curves against both the binding temperature and the degree of crosslinking. This result could be explained in terms of the crosslinked hole size.

서 론

고분자와 저분자와의 상호작용에 미치는 여러가지 요인을 검토하는 것은 효소의 촉매작용 및 약의 약리작용을 해명하는 데 기여할 수 있을 뿐만 아니라 섬유의 염색성을 증대시키는 데도 기여할 수 있다.¹

고분자와 저분자와의 상호작용(결합)에 관한 연구 중에서 저분자모델로서 메틸오렌지동족체를 사용하는 연구는 주로 일본의 Takagishi 그룹과 본 연구자 그룹에 의해서 진행되고 있다. 특히 최근에는 Takagishi^{2~4}와 본 연구자^{5,6}는 각각 별도로 결합량이 온도상승에 따라 증가(흡열과정)하다가 다시 감소(발열과정)하는 즉 온도에 대한 결합량이 bell-shaped 곡선을 나타내는 현상을 발견하였다.

Takagishi 그룹은 bovine serum albumin-부틸오렌지,² 디에틸아미노에틸메타크릴레이트-비닐피롤리돈공중합체-부틸오렌지³ 및 나일론 612-부틸오렌지의 결합계에서 이 현상을 발견하고, 이 현상의 주된 원인은 고분자와 저분자와의 소수성상호작용이라고 하였다. 본 연구자들은 4-비닐피리딘과 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드로 부터 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지⁵ 및 4-비닐피리딘과 N,N'-테트라메틸렌비스아크릴아미드로 부터 제조된 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체⁶의 결합계에서 이 현상을 발견하고, 이 현상의 주된 원인은 온도에 따른 가교고분자의 가교 hole 크기의 변화라고 하였다.

Bell-shaped 현상을 소수성상호작용으로 설명한 것은 가교되지 않은 고분자와 메틸오렌지동족체와의 결합에 있어서 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지와 같은 메틸오렌지동족체의 경우는 이 현상을 나타내지 않았으나 부틸오렌지와 같은 소수성이 큰 염료의 경우에는 이 현상을 나타내었기 때문일 것이다. 한편, 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합계의 bell-shaped 현상을 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화로 설명한 것은 결합량이 가교도와 온도에 크게 의존하였기 때문이다. 그러나 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에도

소수성상호작용의 기여가 존재하므로^{7,8} bell-shaped 현상은 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화의 기여와 소수성상호작용의 기여가 함께 관여할 것으로 생각된다.

요소(Urea)는 저분자와 결합하는 고분자의 능력을 현저하게 감소시키는 것으로 알려져 있고,^{9~11} 그 원인으로는 요소가 물의 구조를 파괴하여 결국 고분자와 저분자와의 소수성결합을 약화시키는 것으로 해석되고 있다.¹² 따라서 이와같은 요소존재하에 결합실험을 행한다면 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계가 나타내는 bell-shaped 현상의 주된 요인이 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화 때문인지 소수성상호작용의 기여 때문인지를 밝힐 수 있을 것이다. 이 가정에 대한 설명은 다음과 같다. 요소존재하에서 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합실험의 결과가 만약 bell-shaped 현상을 나타내지 않거나 혹은 최대결합량을 나타내는 온도가 낮아진다면 요소를 사용하지 않았을 때 이 결합계가 나타내는 bell-shaped 현상의 주된 요인은 결합에 미치는 소수성상호작용의 영향이라 할 수 있다. 왜냐하면 소수성상호작용이 약화되면 흡열과정이 약화되기 때문이다.¹² 반면에 요소존재하에서도 이 결합계의 결합실험의 결과가 만약 bell-shaped 현상을 나타낼 뿐만 아니라 최대결합량을 나타내는 온도가 낮아지지 않는다면 이 현상의 주된 원인은 온도에 따른 가교고분자의 가교 hole 크기의 변화라 할 수 있다.⁵

따라서 본 연구에서는 N,N'-헥사메틸렌비스아크릴아미드와 4-비닐피리딘을 공중합하여 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합실험을 요소존재하에서 행하여 결합량과 결합에 대한 열역학파라미터를 구하였고, 이 결과에 의해 이 결합계가 나타내는 bell-shaped 현상의 주된 요인이 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화 때문인지 소수성상호작용 때문인지를 토의하였다.

실 험

시약 및 기기

4-비닐피리딘은 일급시약을 증류하여 사용하였다. 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 일급시약을 메탄올로 2회 재결정하여 사용하였고, 메틸오렌지(MO)와 에틸오렌지(EO)는 일급시약을 물-에탄올(V/V, 1 : 1)혼합용매로 재결정하여 사용하였다. 프로필오렌지(PO)는 Hickinbottom의 방법¹³으로 합성한후 에탄올로 재결정하여 사용하였다. 그의 모든 시약은 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 메틸오렌지와 그 동족체의 농도는 Varian Cary 219 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

가교폴리(4-비닐피리딘)의 합성

가교제인 N,N'-헥사메틸렌비스아크릴아미드는 아세톤 용매중에서 염화아크릴로일과 1,6-디아미노헥산을 트리에틸아민 존재하에 반응시켜 합성하였다. 합성한 N,N'-헥사메틸렌비스아크릴아미드와 몇 종류의 N,N'-비스아크릴아미드 유도체의 상세한 합성조건 및 그 특성은 별도의 논문에서 기술하겠다.

합성한 N,N'-헥사메틸렌비스아크릴아미드와 4-비닐피리딘 각각의 몰수를 변화시키면서 중합관에 넣고, 개시제로 AIBN, 용매로 메탄올을 사용하여 공중합하였다.¹⁴ 각 단량체 무게에 대해 중합체 무게의 비로 구한 중합전환율은 78~87%였다. 한편 제조한 가교도가 서로 다른 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교도는 원소분석하여 측정한 탄소(C)와 질소(N)의 무게 %를 이용하여 구하였다. 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교도는 P-I이 3.3%, P-II는 13.9% 및 P-III가 17.6%였다.¹⁴

가교폴리(4-비닐피리딘)과 산성염료와의 결합실험

요소존재하에 pH 7의 완충용액중에서 가교폴리(4-비닐피리딘)에 대한 산성염료(메틸오렌지, 에틸오렌지 및 프로필오렌지)의 평형결합량을 다음과 같이 측정하였다.^{5,6} 0.1M NaHCO₃-KH₂PO₄, pH 7의 완충용액에 요소와 염료를 소정의 농도로 용해시킨 다음 이 용액 10ml에 100mesh 보다 작은 분말의 가

교폴리(4-비닐피리딘) 0.01g을 cap tube에 넣고 밀봉한 후 일정온도의 순환항온조에서 흔들면서 가교고분자와 염료와의 결합이 평형에 도달할때까지 충분히 결합시켰다. 평형결합시킨 후 결합되지 않은 염료의 농도를 분광광도계로 측정하여 결합된 염료의 양을 구하였다.

결과 및 고찰

산성염료에 대한 고분자의 결합능은 다음의 Klotz식¹⁵으로 구할 수 있다.

$$1/r = 1/nk \cdot 1/C + 1/n \quad (1)$$

(1)식에서 r은 고분자 10⁵g에 평형결합된 염료의 몰수이고 C는 결합되지 않고 남아있는 염료의 몰농도이며, k는 고유결합상수이고 n은 염료에 대한 고분자의 결합자리수이다. nk는 일차결합상수(K₁)라 하며, 이 K₁값은 Klotz플로트의 기울기의 역수에 해당한다. K₁값이 크면 결합능이 큰것을 의미한다.

요소농도 1.0몰에서의 P-I-MO계의 r의 역수를 C의 역수에 대해 Klotz플로트한 것이 Fig. 1이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 1/r과 1/C의 관계는 모두 좋은 직선관계를 나타내었다. Fig. 1의 기울기로부터 요소농도 1.0몰에서의 일차결합상수를 구하였고, 이 결과를 Table 1에 나타내었다. 또 요소를 사용하지 않았을 때와 요소농도 1.0몰에서의 P-II-MO계 및 P-III-MO계의 Klotz플로트는 여기서 나타내지는 않았지만 Klotz플로트하여 구한 일차결합상수를 Table 1에 나타내었다. 또한 3종류의 요소농도(0, 1.0 및 3.0 몰)에서의 P-I-EO계, P-II-EO계 및 P-III-EO계의 일차결합상수를 Table 2에, P-I-PO계, P-II-PO계 및 P-III-PO계의 일차결합상수를 Table 3에 나타내었다.

온도 및 요소 농도에 따른 일차결합상수의 변화를 토의하기 위해 Table 1의 P-I-MO계의 일차결합상수의 자연대수를 온도에 대해 플로트한 것이 Fig. 2이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 요소 농도가 0몰에서 3.0몰로 갈수록 일차결합상수는 크게 작아졌

다. 이 결과는 요소 농도가 증가할수록 소수성 상호작용이 약화되기 때문일 것이다.¹² 그럼에도 불구하고 요소농도 0몰에서와 마찬가지로 요소농도 1.0몰과 3.0몰에서도 일차결합상수는 온도에 대해 bell-shaped 곡선을 나타내었다. 이결과는 흥미로운 결과다. 소수성상호작용이 완전하게 배제된것은 아니지

만 소수성상호작용이 약화되었는데도 bell-shaped 현상이 강하게 나타났기 때문이다. 이러한 이유로 해서 이 결과는 소수성상호작용보다는 다음과 같이 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화로 설명하는 것이 가능하다.⁵ 이 그림에서 보는 바와 같이 일차결합상수가 20°C에서 보다 35°C에서 큰것은 온도 상승에 따라

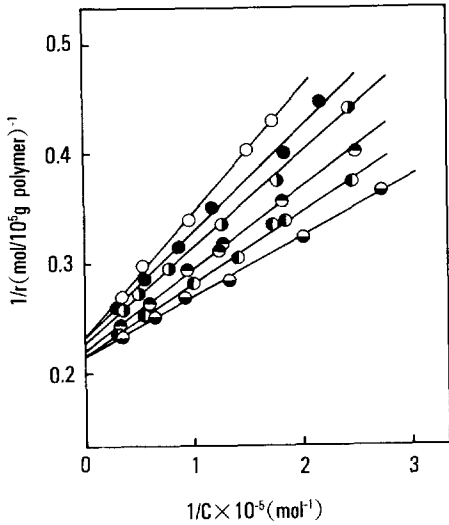


Fig. 1. Relationship between $1/r$ and $1/C$ for the binding of methyl orange by P-I in the buffer solution of pH 7 in the presence of 1.0M urea : (○) 10°C ; (●) 20 ; (◐) 30°C ; (○) 35°C ; (◑) 40°C ; (●) 50 °C.

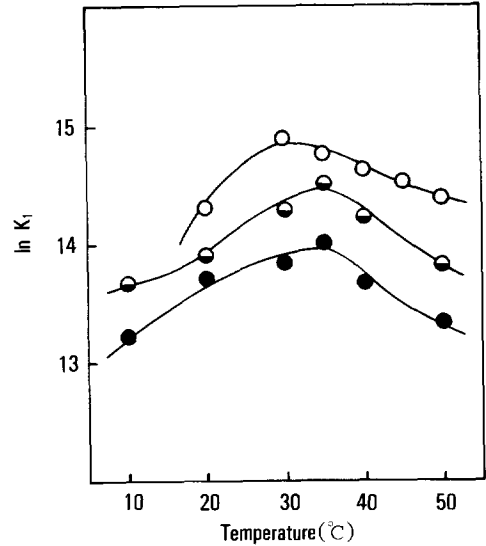


Fig. 2. Relationship between $\ln K_1$ and temperature for the binding of methyl orange by P-I in the buffer solution of pH 7 in the presence of urea : (○) 0M urea ; (◐) 1.0M urea ; (●) 3.0M urea.

Table 1. First Binding Constants for the Binding of Methyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) in the Buffer Solution of pH 7 in the Presence of Urea

Polymer	Conc. of urea (mol/l)	$K_1 \times 10^{-6a)}$					
		10°C	20°C	30°C	35°C	40°C	50°C
P-I	0		1.63	2.93	2.57	2.26	1.75
	1	0.87	1.08	1.59	2.03	1.45	0.98
	3	0.55	0.88	1.02	1.21	0.87	0.61
P-II	0		1.35	4.79	6.39	5.39	2.04
	1	1.08	1.29	2.59	3.11	2.55	1.25
	3	0.68	0.73	1.30	1.51	1.44	0.78
P-III	0		1.06	3.98	5.22	4.83	1.96
	1	0.54	1.19	1.74	2.37	1.98	1.10
	3	0.32	0.62	1.07	1.36	1.12	0.75

^{a)} Calculated from r values computed for 10^5 g of polymer.

Table 2. First Binding Constants for the Binding of Ethyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) in the Buffer Solution of pH 7 in the Presence of Urea

Polymer	Conc. of urea (mol/l)	$K_1 \times 10^{-6a)}$					
		10°C	20°C	30°C	35°C	40°C	50°C
P-I	0		1.73	3.50	3.20	2.83	1.99
	1	0.66	1.72	2.53	3.05	1.54	1.24
	3	0.30	1.07	1.93	2.43	1.20	1.01
P-II	0		1.48	5.59	8.04	9.12	2.74
	1	0.45	1.41	4.59	5.75	6.36	2.38
	3	0.34	1.00	3.26	4.28	4.81	1.67
P-III	0		1.30	4.87	6.75	7.42	2.37
	1	0.38	1.86	3.03	4.01	4.72	2.09
	3	0.18	1.03	2.43	3.08	3.85	1.59

^{a)} Calculated from r values computed for 10^3 g of polymer.

Table 3. First Binding Constants for the Binding of Propyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) in the Buffer Solution of pH 7 in the Presence of Urea

Polymer	Conc. of urea (mol/l)	$K_1 \times 10^{-6a)}$					
		10°C	20°C	30°C	35°C	40°C	50°C
P-I	0		3.43	6.92	8.71	7.56	4.07
	1	0.58	2.04	3.25	4.18	5.55	3.07
	3	0.21	1.45	2.88	3.66	4.07	2.74
P-II	0		2.90	15.87	21.86	28.12	8.98
	1	0.39	2.55	5.95	8.81	11.01	5.90
	3	0.29	1.90	3.74	6.34	6.89	3.34
P-III	0		2.47	10.85	16.35	18.81	6.83
	1	0.20	2.28	4.65	5.74	6.89	4.10
	3	0.15	1.55	3.08	4.72	5.67	3.12

^{a)} Calculated from r values computed for 10^3 g of polymer.

swelling되어 P-I의 가교 hole이 커져서 가교고분자에 MO가 결합하기 적절한 conformation변화를 일으키며 이에 따라 MO 분자 크기에 적합한 가교 hole이 많아지기 때문일 것이다. 반면에 결합온도가 35°C에서 50°C로 상승함에 따라 일차결합상수는 감소하였다. 이것은 온도가 상승함에 따라 가교 hole이 커져서 MO가 결합할 수 있는 결합자리 즉 가교 hole이 적어지기 때문일 것이다. 또 Fig. 1에서 보는 바와 같이 요소를 함유하지 않은 완충용액에서의 일차결합상수가 최대가 되는 온도는 30°C였으나 요소 1.0몰 및 3.0몰을 함유하는 완충용액에서의 그 온도는 35

°C였다. 요소존재하에서 이 온도가 내려가지 않고 오히려 상승하는 것은 서론에서 서술한 것처럼 소수성상호작용으로는 설명되지 않는다.⁵ 그리고 Table 1-3의 가교고분자 (P-I, II, III) 및 염료 (MO, EO, PO)에 따른 일차결합상수 K_1 는 온도에 대해 모두 bell-shaped 현상을 나타내었다.

온도 및 염료에 따른 일차결합상수 K_1 의 변화를 토의하기 위해 Table 1-3의 요소농도 1.0몰에서 P-II-MO, P-II-EO 및 P-II-PO계의 일차결합상수의 자연대수를 온도에 대해 도시한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 세가지 염료에 대한 일

차결합상수는 모두 bell-shaped 곡선을 나타내었다. 이 결과는 앞의 Fig. 2의 bell-shaped 곡선의 경우처럼 온도에 따른 가교 hole 크기로 설명될 수 있다. 이들 그림에서 보는 바와 같이 20°C 이상의 온도에서는 MO에서 PO로 갈수록 일차결합상수가 커졌다. 이 결과는 염료가 MO에서 PO로 갈수록 알킬기가 커지기 때문에 가교고분자와 염료사이의 소수성상호작용에 기인한다고 할 수 있다. 일차결합상수가 최고가 되는 온도는 MO의 경우는 35°C였으나, EO와 PO의 경우는 40°C였다. 이것은 소수성상호작용으로도 설명될 수 있고 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화로도 설명될 수 있다. 소수성상호작용으로 설명할 수 있는 것은 소수성상호작용이 흡열과정¹⁶이므로 MO보다 소수성이 큰 EO나 PO는 높은 온도에서 더 많이 결합될 수 있기 때문이다. 반면에 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화로 설명할 수 있는 것은 35°C보다 40°C에서는 가교hole이 보다 더 커지고, 커진 가교 hole은 MO보다는 분자가 큰 EO나 PO가 결합하기에 적절하기 때문이다. 10°C에서는 EO와 PO경

우의 일차결합상수는 거의 같으나 MO의 경우의 일차결합상수보다 훨씬 작은 것을 볼 수 있다. 이 현상은 요소첨가 실험에서 처음 발견된 결과로서 소수성상호작용으로는 설명할 수 없고 온도에 따른 가교 hole 크기의 요인으로 설명이 될 수 있다. 즉 저온의 10°C에서는 가교고분자의 가교 hole이 수축하여 보다 compact conformation을 가지기 때문에 그 크기가 작아져서 EO나 PO보다 분자가 작은 MO가 결합하기에 적합하여 결합량이 커졌을 것이다.

가교도와 요소농도에 따른 일차결합상수의 변화를 토의하기 위해 Table 1의 35°C에서의 일차결합상수의 자연대수를 가교도에 따라 플로트한 것이 Fig. 4이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 요소농도의 증가에 따라 어느 가교도에서도 일차결합상수는 감소하였다. 이 결과는 Fig. 1에서 설명한 것처럼 요소농도의 증가에 따라 소수성상호작용의 감소에 기인한다. 그럼에도 불구하고 일차결합상수는 가교도에 대해 bell-shaped 곡선을 나타내었다. 이 결과는 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교hole 크기로 설명될 수

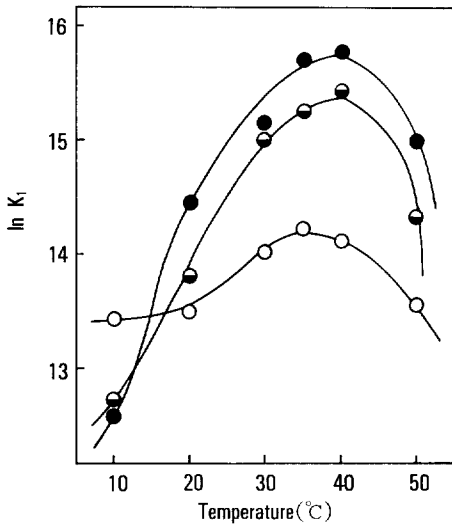


Fig. 3. Relationship between $\ln K_1$ and temperature for the binding of methyl orange and its homologs by P-II in the buffer solution of pH 7 in the presence of 1.0M urea : (○) methyl orange ; (◐) ethyl orange ; (●) propyl orange.

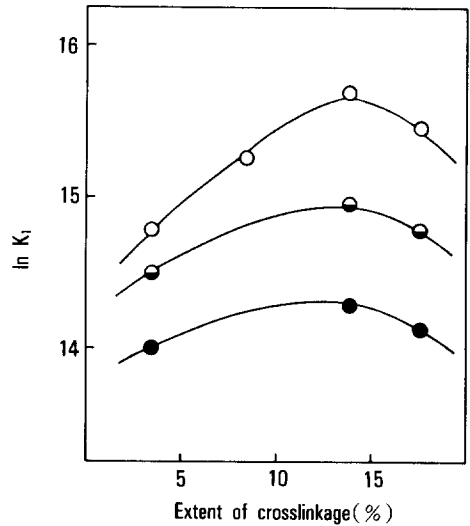


Fig. 4. Relationship between $\ln K_1$ and the extent of crosslinkage for the binding of methyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridines) in the buffer solution of pH 7 in the presence of urea : (○) 0M urea ; (◐) 1.0M urea ; (●) 3.0M urea.

있다. 왜냐하면 가교도는 가교 hole 크기의 개념을 가지고 있다. 즉 가교도가 작으면 주쇄와 가교결합 사이의 공간에 해당하는 가교 hole은 커지고 가교도가 크면 그 hole은 작기 때문이다. 여기서 일차결합상수가 가교도에 대해 나타내는 bell-shaped 현상은 일차결합상수가 온도에 대해 나타내는 bell-shaped 현상을 온도에 따른 가교hole 크기의 변화로 설명할 수 있는 근거가 된다.

Bell-shaped 현상과 결합과정의 열역학파라메타와의 관계를 토의하기 위해 다음의 식을 사용하여 열역학파라메타를 구하였다.¹⁷

$$\Delta H = -R(d \ln K_1/d(1/T)) \quad (2)$$

$$\Delta G = -R T \ln K_1 \quad (3)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (4)$$

(2)식의 엔탈피변화 (ΔH)는 일차결합상수의 자연대수의 값과 절대온도 (T)의 역수값과의 플롯에서 35°C에서의 접선의 기울기로부터 구하였다. 여기서 R 은 기체상수이다. (3)식의 자유에너지변화 (ΔG)는 35°C에서의 일차결합상수를 사용하여 구하였고, (4)식의 엔트로피변화(ΔS)는 (2)식과 (3)식으로부터 구한 ΔH 와 ΔG 를 이용하여 구하였다. 구한 열역학파라메타를 Table 4 및 Table 5에 나타내었다.

Table 4에서 보는 바와 같이 모든 메틸오렌지동족체는 요소 농도가 증가함에 따라 ΔH 및 ΔS 가 더욱 감소하는 경향을 나타내었다. 요소의 농도가 증가할수록 ΔH 는 더욱 발열과정을 나타냄으로서 결합계에 정전기적 인력이 기여하여 ΔH 적으로 볼때는 유리하게 작용하였지만 그 일차결합상수는 작아지는 경향을 나타내었다. 이것은 결국 ΔS 가 감소하여 일차결합상수 K_1 가 작아진 셈이다. ΔS 가 감소하여 K_1 이 작아진 것은 소수성상호작용이 약화 되었다는 것을 의미한다.¹⁶ 한편 같은 요소농도에서는 메틸오렌지에서 프로필오렌지로 갈수록 ΔH 및 ΔS 는 모두 증가하였다. 이 현상은 메틸오렌지동족체의 소수성에 기인한 것으로 이미 많은 보고^{2~4,6~8}에서 증명된 것처럼 염료의 알킬기가 커짐에 따라 결합계의 소수성상호작용이 증가된다는 것을 의미한다.

Table 5에서 보는 바와 같이 일정한 요소농도에서 가교도가 증가하는 P-I, II, III의 순서로 ΔH 및 ΔS 가 증가하였다. 이 결과는 메틸오렌지동족체의 알킬기가 크지는 것과 마찬가지로 가교폴리(4-비닐 피리딘)의 가교도가 클수록 소수성이 증가함을 의미한다.^{5~8,14} 그럼에도 불구하고 ΔG 는 가교도가 증가하는 순서대로 감소하지 않았고, 또한 K_1 도 마찬가지로 가교도가 증가하는 순서대로 증가하지 않았다. 일차결합상수와 자유에너지변화는 가교도에 대하여 bell-shaped 곡선을 나타내었다. 이 결과로부터 본

Table 4. First Binding Constants and Thermodynamic Parameters for the Binding of Methyl Orange and Its Homologs by P-II in the Buffer Solution of pH 7 in the Presence of Urea at 35°C

Dye	Conc. of urea (mol/l)	$K_1 \times 10^{-6a)}$	ΔG (cal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔS (e.u)
Methyl orange	0	6.39	-9590	2380	38.9
	1	3.11	-9150	-600	27.8
	3	1.51	-8710	-1100	24.7
Ethyl orange	0	8.04	-9730	8340	58.7
	1	5.75	-9520	3560	41.6
	3	4.28	-9350	1400	34.9
Propyl orange	0	21.86	-10340	11330	70.4
	1	8.81	-9790	5860	50.8
	3	6.34	-9580	3040	41.0

^{a)} Calculated from r values computed for 10⁵g of polymer.

Table 5. First Binding Constants and Thermodynamic Parameters for the Binding of Methyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridines) in the Buffer Solution of pH 7 in the Presence of Urea at 35°C

Conc. of urea (mol/l)	Polymer	$K_1 \times 10^{6a)}$	ΔG (cal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔS (e.u)
0	P-I	2.57	-9030	-5170	12.5
	P-II	6.39	-9590	2380	38.9
	P-III	5.22	-9470	3780	43.0
1	P-I	2.03	-8890	-5680	10.4
	P-II	3.11	-9150	-600	27.8
	P-III	2.60	-9040	1930	35.6
3	P-I	1.21	-8570	-5800	9.0
	P-II	1.51	-8710	-1100	24.7
	P-III	1.36	-8640	630	30.1

^{a)} Calculated from r values computed for 10⁵g of polymer.

결합계에서는 열역학적으로도 정전기적 인력 혹은 소수성상호작용의 기여보다는 앞서 기술한 것처럼 가교폴리(4-비닐피리딘)의 구조 즉 가교 hole크기의 기여가 더 큰 영향을 미친다고 설명할 수 있다.

결 론

결합 medium 으로서 요소를 함유하는 완충용액을 사용하였을 때 요소농도가 증가함에 따라 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지 또는 그 동족체계의 일차결합상수와 엔트로피변화는 크게 감소하였다. 이 결과는 요소가 소수성상호작용을 감소시킨다는 것을 의미한다. 그럼에도 불구하고 일차결합상수는 결합 온도 및 가교폴리(4-비닐피리딘)의 가교도에 대해 bell-shaped곡선을 나타내었다. 이 결과는 소수성상호작용보다는 가교 hole크기에 의해서 설명될 수 있다.

이 연구는 1990년도 교육부지원 학술진흥재단 지방대 육성 연구비에 의하여 수행 되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Takagishi, *Dyeing Industry*, **36**, 33 (1987).
2. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 191 (1974).
3. T. Takagishi, T. Hosokawa, M. Okada, and H. Kozuka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3423 (1986).
4. T. Takagishi, M. Shibano, and Y. J. Lim, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **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. W. S. Kim, S. K. Lee, and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **14**, 146 (1990).
7. W. S. Kim, Y. Y. Hwang, and D. H. Oh, *Polymer(Korea)*, **12**, 134 (1988).
8. W. S. Kim, Y. Y. Hwang, and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **13**, 733 (1989).
9. I. M. Klotz and K. Shikama, *Atch. Biochem. Biophys.*, **123**, 551 (1968).
10. T. Takagishi, Y. Awano, A. Katayama, K. Konishi, and N. Kuroki, *Sen-i Gakkaishi*, **25**, 325 (1969).
11. I. M. Klotz, G. P. Royer, and A. R. Sloniewsky, *Biochemistry*, **8**, 4752 (1969).

12. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 437 (1975).
13. W. J. Hickinbottom and E. W. Lambert, *J. Chem. Soc.*, 1383 (1939).
14. W. S. Kim and S. K. Lee, *Polymer*, in preparation.
15. I. M. Klotz, F. M. Walken, and R. B. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).
16. P. Molyneux and H. P. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3169 (1961).
17. T. Takagishi and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889(1973).