

합성고분자와 메틸오렌지와의 소수성 상호작용에 관한 최근 연구

Recent Studies on Hydrophobic Interactions of Synthetic Polymers with Methyl Orange

김 우 식 · 임 용 진*

서 언

최근에 물의 구조 연구와 더불어 고분자와 저분자와의 상호작용에 소수성이 상당히 기여하는 것으로 알려지고 있어 고분자와 저분자와의 소수성 상호작용에 관한 연구는 생화학분야뿐만 아니라 섬유의 염색기구의 규명에 매우 중요하다 할 수 있다.

Klotz 등¹은 생리현상에 관련된 모델적 연구로서 구상단백질인 serum albumin과 저분자 음이온과의 상호작용을 검토한 결과, 저분자 음이온에 결합된 비극성 부분의 영향이 이온적인 영향과 함께 나타난다고 보고하였다. 또 그들은 serum albumin 구조에 가까운 수용성 합성 고분자에 관심을 가지게 되어 비극성의 branch를 많이 가지는 폴리에틸렌이민에 소수성기를 도입하여 더욱 compact구조를 갖게 한 폴리에틸렌이민과 메틸오렌지와의 상호작용을 검토한 결과, serum albumin보다 더 많이 메틸오렌지를 결합하는 결과를 얻었다². 또한 Klotz 등은 가교한 폴리로신이 가교하지 않은 폴리로신 보다 메틸오렌지에 대한 결합능이 크다고 하였다³. Takagishi 등⁴은 폴리비닐피롤리돈과 메틸오렌지와의 상호작용을 열역학적 파라메타로 검토한 결과, 열역학적 파라메타가 온도의 영향을 받는다는 것을 보고하였다. 또한 Takagishi 등⁵은 비극성 pendent기를 도입한 polycation과 메틸

오렌지동족체와의 상호작용을 열역학적 파라메타로 검토한 결과, 열역학적파라메타가 메틸오렌지동족체의 알킬기의 영향을 받는 것을 보고하였다. Kobayashi 등⁶은 설탕유도체를 pendent기로 가지는 폴리스티렌유도체의 메틸오렌지 결합량을 조사한 결과, 그 결합량이 크다고 하였고 그 큰 결합량은 설탕유도체와 스티렌유도체 단위의 고분자내에서의 회합때문일 것이라고 보고하였다. Takagishi 등이 1980년대에 들어와서는 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈, 폴리로신과 같은 합성고분자와 메틸오렌지동족체와의 소수성 상호작용에 관해 더욱 많은 연구를 진행해 오고 있다⁷⁻²⁰. 한편 저자들도 고분자와 메틸오렌지동족체와의 상호작용에 관한 연구를 행하고 있다^{15, 17, 21, 22}.

본 총설에서는 이들 연구에 관계되는 소수성 상호작용과 열역학적파라메타의 관계, 열역학적파라메타를 구하는 방법 및 결합을 증가시키기 위한 관점에서 합성고분자와 메틸오렌지동족체와의 최근 연구결과를 살펴보기로 한다.

소수성결합과 열역학적파라메타와의 관계

먼저 소수성결합을 Fig. 1로 설명한다²³. Fig. 1의 a에서 보는 것처럼 유기층과 분리되어 있는 물층에 비극성용질을 떨어뜨리면 유기층에 비극성용질의 농도가 훨씬 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 b에서 보는 것처럼 수용액에서 두

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *경북대학교 공과대학 공업화학과 (Woo-Sik Kim and Yong Jin Lim*, Dept of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea)

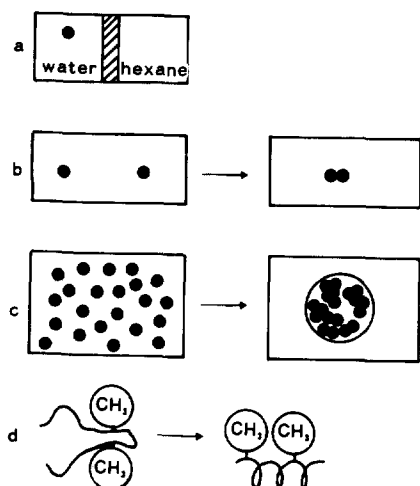


Fig. 1. Schematic examples of processes involving hydrophobic interactions: (a) a non-polar solute distributed between two phases: water and hexane; (b) a process of dimerization; (c) aggregation of a large number of solute particles to form a droplet in water; (d) a conformational change of a polymer. Two methyl groups (encircled) are brought in contact in the conformation on the right hand side.

개의 비극성용질은 그들이 물과 가장 작게 접촉하기 위해 dimerization된다. 이와 같이 수용액 내에서 이 두개의 비극성 용질 사이의 친화력을 소수결합으로 정의한다. c는 많은 용질입자들이 소수성 작용에 의해 집합되는 것을 보여주고 있다. 이 유기용질이 droplet를 형성하여 결국 대부분의 용질입자들이 물에 노출되지 않게 된다. d에서는 고분자가 분자내 소수결합으로 인해 자신의 conformation을 변화시켜서 즉 coil conformation으로 되어 결국 물에 대한 노출을 최소로 하는 것을 볼 수 있다.

소수성 상호작용과 열역학적파라메타와의 관계를 Fig. 2로 설명한다^{24,25}. Fig. 2에서 보는 것처럼 물속에 탄화수소가 존재하면 탄화수소 주위에 물분자들이 질서정연하게 둘러싸서 iceberg를 형성하게 되고 두개의 탄화수소가 소수성작용에 의해 접근함으로써 두 탄화수소의 경

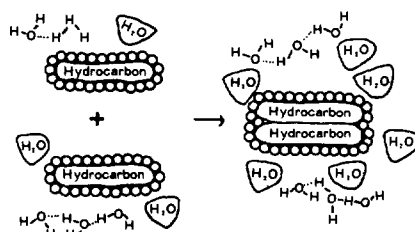


Fig. 2. The structure of water near by hydrocarbon.

계면에 있던 iceberg의 파괴로 인해 free water 수가 증가되어 엔트로피가 증가하게 된다. 그러므로 소수결합의 형성은 탄화수소 주위의 질서 정연한 물의 구조가 파괴되어야 하기 때문에 흡열적으로 진행된다. 따라서 소수결합은 에너지적으로는 불리하지만 엔트로피적으로 유리하기 때문에 형성되는 결합이라 할 수 있다.

열역학적파라메타를 구하는 방법

수용성 고분자에 대한 저분자의 평형결합량은 일정온도에서 평형투석법^{26,27}으로 구할 수 있고, 물에 불용성인 고분자에 대한 저분자의 평형결합량은 물에 직접 고분자와 저분자를 함께 넣어 일정 온도에서 평형결합시켜 구할 수 있다¹⁰. 이와 같은 저분자의 평형결합량(γ , mole/ 10^5 gr of polymer)과 잔류에서의 저분자의 량(C mole)으로 부터 Klotz 식²⁶ (식 1)을 플롯트 하여 직선이 얻어지면 그 직선의 기울기로 부터 열역학적파라메타를 구하는데 필요한 일차결합상수($K_1 = nK$)를 구한다.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{nK} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{n} \quad (1)$$

여기서 n 은 결합자리 수이고 K 는 고유결합상수이다. $\frac{1}{n}$ 의 값은 매우 작아서 그 역수인 n 의 값을 구하더라도 오차가 크기 때문에 일차결합상수로 결합특성을 검토하는 것이 일반적이다²⁸. 열역학적파라메타를 구하기 위해서는 몇가지 온도에서 일차결합상수를 구하고 절대온도(T)와 일차결합상수의 관계 즉 일차결합상수의 대수

값을 $\frac{1}{T}$ 에 대하여 도식하고 그 곡선의 일정온도에서의 접선의 기울기를 (2)식에 대입하여 엔탈피 변화(ΔH)를 구한다. 그 다음에 자유에너지 변화(ΔF) 및 엔트로피변화(ΔS)를 (3)식과 (4)식으로 구한다.

$$\Delta H = -R \left\{ d \ln nK / d (1/T) \right\} \quad (2)$$

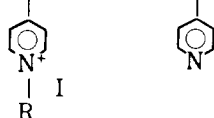
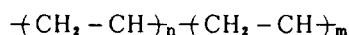
$$\Delta F = -RT \ln nK \quad (3)$$

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

여기서 R은 기체상수이다.

연구결과와 고찰

4차 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합^{21,22} 라디칼중합으로 제조된 점도평균분자량 380,000의 폴리(4-비닐피리딘)을 요오드화 알킬로 반응시켜 얻은 4차 폴리(4-비닐피리딘)²⁹의 구조는 다음과 같다.



R CH₃ ; C₁P4VP

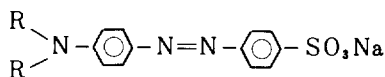
C₂H₅ ; C₂P4VP

C₃H₇ ; C₃P4VP

C₄H₉ ; C₄P4VP

탄소와 질소의 원소분석 결과로부터 구한 4차 폴리(4-비닐피리딘)의 4차율($\frac{n}{n+m}$)은 Table 1에 나타낸 바와 같다²¹.

메틸오렌지동족체의 구조는 다음과 같다.



R CH₃ ; Methyl Orange (MO)

C₂H₅ ; Ethyl Orange (EO)

C₃H₇ ; Propyl Orange (PO)

Table 2는 C₁P4VP와 메틸오렌지동족체와의 결합에 대한 일차결합상수와 열역학적파라미터를 나타낸 것이다²¹.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 메틸오

Table 1. Degree of Quarternization of Poly(4-vinylpyridine)

Code of polymer	C (%)	N (%)	Degree of Quarternization*
			$\frac{n}{m+n}$ (%)
C ₁ P4VP	37.64	5.50	98
C ₂ P4VP	40.92	5.44	89
C ₃ P4VP	40.31	4.99	82
C ₄ P4VP	44.33	4.82	96

* Calculated from weight ratios of C/N.

Table 2. Thermodynamic Parameter for the Binding of the Homologs of Methyl Orange by C₁P4VP

DYE	$nK \times 10^{-4}$				ΔF^*	ΔH^*	ΔS^*
	10°C	20°C	30°C	40°C	Kcal/mol	Kcal/mol	eu
MO	5.30	4.43	3.50	2.55	-6.28	-4.75	5.05
EO	7.36	6.27	5.00	4.16	-6.49	-3.41	10.16
PO	10.96	9.52	7.62	6.32	-6.74	-2.53	13.89

* Calculated at 30°C

렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지로 감에 따라 일차결합상수는 증가하고 ΔF 는 감소하며, ΔH 및 ΔS 는 증가하고 있다. 이 결과는 소수성에 기인되는 것으로 설명되었다²¹. 그것은 메틸오렌지동족체의 알킬기가 커짐에 따라 일차결합상수가 커지고 ΔS 가 커지기 때문이라 하였다²¹. C₁P4VP와 메틸오렌지동족체와의 결합에 대한 ΔS 를 다른 고분자와 메틸오렌지동족체와^{2,3,4}의 결합에 대한 ΔS 와 비교하면, C₁P4VP 경우의 ΔS 는 다른 고분자 경우의 ΔS 못지 않게 상당히 크기 때문에 C₁P4VP와 메틸오렌지동족체와의 결합은 소수성의 영향을 상당히 받는 것으로 설명되었다²¹.

Table 3은 4차 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지와의 결합에 대한 일차결합상수와 열역학적파라미터를 나타낸 것이다.

Table 3의 결과는 아직 발표되지 않은 데이터이다²². Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 C₁P4VP에서 C₄P4VP로 감에 따라 일차결합상수는 증가하고 ΔF 는 감소하며 ΔH 및 ΔS 는

Table 3. Thermodynamic Parameters for the Binding of Methyl Orange by Quarternized Poly (4-vinylpyridines)

Code of polymer	$nK \times 10^{-4}$				ΔF^* (Kcal/mol)	ΔH^* (Kcal/mol)	ΔS^* (eu)
	10°C	20°C	30°C	40°C			
C ₁ P4VP	5.30	4.43	3.50	2.55	-6.28	-4.75	5.05
C ₂ P4VP	8.17	7.61	6.00	5.53	-6.60	-2.04	15.05
C ₃ P4VP	14.13	13.00	11.66	11.00	-7.00	-0.97	19.90
C ₄ P4VP	20.11	19.88	19.26	19.00	-7.31	-0.23	23.36

* Calculated at 30°C

증가하고 있다. 이 결과는 Table 2의 결과 설명과 마찬가지로 4차 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지와의 결합에 소수성 상호작용이 관여함을 뜻한다. 또한 C₁P4VP에서 C₄P4VP로 감에 따라 온도의 상승에 따른 일차 결합상수값은 변화가 작아지는 것을 보여 주고 있다. 이 결과는 소수성 상호작용이 큰 결합제에 나타나는 현상이라 할 수 있다. 이는 소수성 상호작용이 흡열과정이기 때문이다^{4,7}. Table 3의 4차 폴리(4-비닐피리딘)의 알킬기의 크기에 따른 일차결합상수 및 엔트로피 변화값을 Table 2의 메틸오렌지동족체의 알킬기의 크기에 따른 이들 값과 비교하면 고분자의 알킬기의 크기에 따른 일차결합상수 및 엔트로피변화가 큰 것을 알 수 있다. 즉 소수성 상호작용에 고분자효과가 나타난 것을 알 수 있다. 이 결과를 정량적으로 비교하기 위해 Table 2와 Table 3의 일차결합상수를 4차 폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체의 알킬기의 탄소수에 대해 도시한 것이 Fig. 3이다²².

Fig. 3에서 보는 것처럼 저분자의 소수성기의 커짐에 따른 일차결합상수의 증가보다는 고분자의 소수성기의 커짐에 따른 일차결합상수의 증가가 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 이 고분자효과는 저분자의 알킬기에 비교해서 고분자의 알킬기는 그 local concentration이 훨씬 크기 때문이라 할 수 있을 것이다.

위의 결과로부터 소수성 상호작용에 의한 고분자와 저분자와의 결합을 증가시키기 위해서

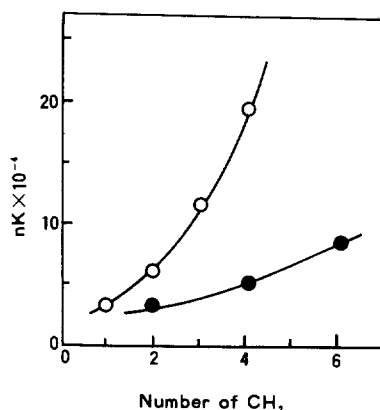
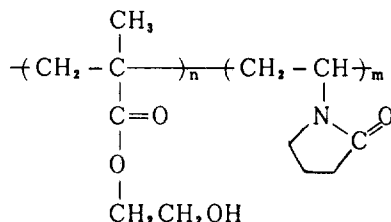


Fig. 3. Relation between number of methylene groups and first binding constant for the binding of the homologs of the methyl orange by various quarternized poly(4-vinylpyridines) at 30°C : (O) quarternized poly(4-vinylpyridine) ; (●) the homologs of the methyl orange.

는 저분자 보다 고분자에 알킬기를 도입하는 것이 훨씬 효과적이라 할 수 있다.

2-히드록시에틸메타크릴레이트-비닐피롤리돈 공중합체와 부틸오렌지와의 결합²⁰ 라디칼중합으로 제조된³⁰ 2-히드록시에틸메타크릴레이트(HEMA)-비닐피롤리돈(VPy) 공중합체의 구조는 다음과 같다.



조성을 달리하는 몇가지 공중합체의 조성은 Table 4와 같다²⁰.

Table 5는 HEMA-VPy 공중합체와 부틸오렌지와의 결합에 대한 일차결합상수와 열역학적파라메타를 나타낸 것이다²⁰.

Table 5에서 알 수 있는 바와 같이 HEMA의 조성이 큰 공중합체 일수록 일차결합상수 및 ΔS 가 증가하고 있다. Takagishi등²⁰은 P-I에 P-IV로 감에 따라 일차결합상수가 커지는 것은

Table 4. Composition of Copolymer of 2-Hydroxyethyl Methacrylate and N-Vinyl-2-Pyrrolidone

Copolymer	α^a	
	before copolymerization ^b	after copolymerization ^c
P - I	5.3	8.5
P - II	11.1	18.1
P - III	17.6	32.5
P - IV	25.0	47.3

^a $\alpha = [2\text{-hydroxyethyl methacrylate}]/[\text{N-vinyl-2-pyrrolidone}] \times 100$

^b Ratio of the feed composition

^c Ratio of the composition of the separated polymer product

Table 5. First Binding Constants and Thermodynamic Parameters for the Binding of Butyl Orange by HEMA-VPy Copolymers

HEMA-VPy copolymer	$nK^{a,b}$	ΔF^b (cal/mol)	ΔH^b (cal/mol)	ΔS^b (eu)
P - I	7.91×10^4	-6,680	-1,860	16.2
P - II	9.86×10^4	-6,810	-1,710	17.1
P - III	1.31×10^5	-6,980	-1,620	18.0
P - IV	1.60×10^5	-7,100	-1,520	18.7

^a Calculated from r values computed for 10^5 gr of copolymer.

^b Measurements in 0.1M Tris-acetate, pH 7.0 at 25°C

HEMA의 소수성에 기인한다고 하였다. 그것은 HEMA의 조성이 큰 공중합체일수록 ΔS 가 커지기 때문이라 하였다. 그러나 다른 가능성도 배제할 수 없다. 즉, HEMA의 히드록시기와 VPy의 카르보닐기 사이에 수소결합의 가능성이 크기 때문에 이들 사이에 수소결합을 형성한다면 이 공중합체는 보다 compact한 구조로 되고 따라서 소수성도 증가되어 부틸오렌지를 보다 많이 결합하는 것이 아닌가도 생각할 수 있다. Fig. 4는 HEMA-VPy 공중합체와 부틸오렌지와의 결합에 대한 일차 결합상수의 대수를 절대온도의 역수로 도시한 것이다²⁰.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 P-III-부틸오렌지계 및 P-IV-부틸오렌지계의 경우는 약

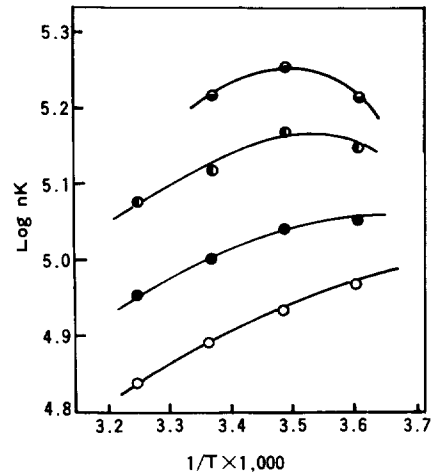
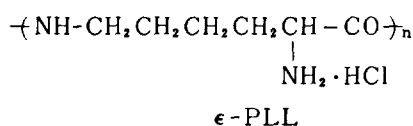
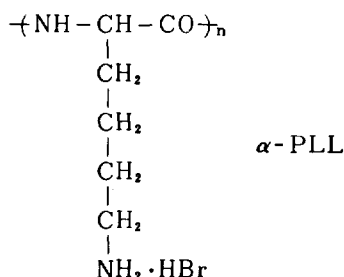


Fig. 4. Relation between $\log nK$ and reciprocal of absolute temperature for the binding of butyl orange by HEMA-VPy copolymers: (○) P - I; (●) P - II; (◐) P - III; (◑) P - IV.

15°C 부근에서 그 기울기의 부호가 바뀌고 있다. Takagishi 등²⁰은 이 결과를 에너지적인 상호작용에 기인하는 -의 엔탈피변화(ΔH_e)와 소수성 상호작용에 기인하는 +의 엔탈피변화(ΔH_h)와의 합(ΔH)에 의해서 설명하였다. 즉 15°C 이상에서는 절대치로서 ΔH_e 가 ΔH_h 보다 크기 때문에 ΔH 가 -로 되고 15°C 이하에서는 절대치로서 ΔH_e 가 ΔH_h 보다 작기 때문에 ΔH 가 +로 된다고 하였다. 따라서 15°C 이상에서는 전체 결합이 발열적으로 진행되고 15°C 이하에서는 전체 결합이 흡열적으로 진행되는 것을 의미한다고 하였다. 또 이 현상은 소수성이 큰 고분자와 저분자와의 결합계에 나타나는 특징이라 하였다^{9,31~33}.

위의 결과로 부터, HEMA-VPy 공중합체-부틸오렌지와의 결합계는 결합량을 최대로 할 수 있는 온도가 존재하는 흥미로운 계라 할 수 있다. 또한 소수성 상호작용에 의한 고분자와 저분자와의 결합을 증가시키기 위해서는 소수성이 큰 단량체를 포함하는 수용성 공중합체가 그 수용성 단독중합체 보다 효과적이라 할 수 있다.

α -폴리-L-리신 및 ϵ -폴리-L-리신과 에틸오렌지와의 결합¹⁶ 시판의 α -폴리-L-리신 (α -PLL)과 미생물학적으로 제조된 ϵ -폴리-L-리신 (ϵ -PLL)^{34,35}의 구조는 다음과 같다.



α -PLL과 에틸오렌지와의 결합 및 ϵ -PLL과 에틸오렌지와의 결합에 대한 평형 상태에서 고분자에 결합된 에틸오렌지의 양을 결합되지 않은 잔류의 에틸오렌지의 양으로 도식한 것이 Fig. 5 이다¹⁶.

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 ϵ -PLL에 대한 에틸오렌지의 결합량은 α -PLL에 대한

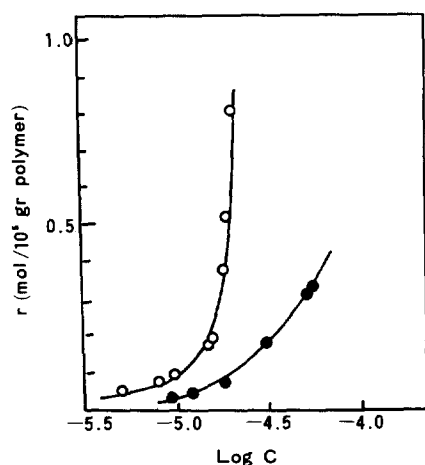


Fig. 5. Extent of the binding of ethyl orange by α -poly-L-lysine and ϵ -poly-L-lysine in 0.1M of acetate buffer, pH5.6 at 25°C: (●) α -PLL (MW4000); (○) ϵ -PLL (MW 4000).

에틸오렌지의 결합량 보다 월등히 크다. Takagishi등¹⁶은 이 결과를 ϵ -PLL이 α -PLL보다 유연성이 크고 에틸오렌지에 대한 conformation의 접합성도 크기 때문일 것으로 설명하였다. 또한 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 ϵ -PLL에 대한 에틸오렌지의 결합량이 에틸오렌지의 어떤 농도 이상에서 급격히 증가하고 있다. Takagishi등¹⁶은 이 결과를 ϵ -PLL에 결합된 에틸오렌지에 에틸오렌지가 stacking하기 때문일 것으로 설명하였다.

위의 결과로 부터 측쇄 보다는 주쇄에 부틸렌기를 가지는 폴리-L-리신이 에틸오렌지에 대해 큰 결합능을 가지는 것을 알 수 있다. 그러나 이 결과가 폴리-L-리신의 어떤 conformation에 관계되는지는 앞으로 더욱 검토되어야 할 것이다.

가교 폴리에틸렌이민과 메틸오렌지와의 결합¹³ PEI-I, PEI-II 및 PEI-III은 시판의 폴리에틸렌이민(PEI)를 디클로로에탄³⁶, 글리옥살^{37,38} 및 구르탈알데히드^{37,38}로 각각 가교시킨 고분자를 나타낸 것이다. PEI, PEI-I 및 PEI-II와 메틸오렌지와의 결합에 대한 일차결합상수를 가교폴리에틸렌이민 중의 에틸렌이민 단위에 대한 가교제의 비율(α)에 따라 도식한 것이 Fig. 6이다¹³. 또한 PEI 및 PEI-III와 메틸오렌지와의 결합에 대한 일차결합상수를 가교도 α 에 따라 도식한 것이 Fig. 7이다¹³.

Fig. 6과 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 PEI-I의 nK값과 PEI-II의 nK값은 큰 차이가 없는 반면에 PEI-III의 nK값은 PEI-I 및 PEI-II의 nK값 보다 훨씬 크다. PEI-I과 PEI-II의 nK값이 큰 차이가 없는 것은 가교결합이 다같이 에틸렌단위로 되어 있기 때문일 것이고 PEI-III의 nK값이 큰 것은 가교결합이 소수성이 큰 펜틸기로 되어 있기 때문일 것으로 해석되었다¹³. 또한 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 PEI-I과 PEI-II의 nK값은 가교도 $\alpha=0$ 에서 대략 20까지는 거의 변화가 없고 그 이상에서는 크게 증가하고 있다. 그러나 Fig. 7에

Table 6. Binding Constants and Thermodynamic Parameters for the Binding of Methyl Orange by Copolymer of N-Vinyl-2-Pyrrolidone and Divinylbenzene

Polymer	α^a	$nK \times 10^4$ ^{b, c}				ΔF^d (cal/ mol)	ΔH^d (cal/ mol)	ΔS^d (eu)
		5 °C	15 °C	25 °C	35 °C			
PVP-I ^e	13.4	5.5	5.25	4.18	2.88	-7,660	-5,710	6.6
PVP-II ^e	18.7	8.34	7.26	5.58	3.75	-7,860	-5,700	7.2
PVP-III ^e	39.2	21.4	15.2	11.8	9.28	-8,280	-4,470	12.8
PVP-MO-I ^f	10.3	5.65	5.24	4.08	2.95	-7,650	-5,410	7.5
PVP-MO-II ^f	14.5	6.92	6.44	5.20	3.73	-7,790	-5,190	8.7
PVP-MO-III ^f	36.1	20.3	16.8	13.1	10.9	-8,340	-3,530	16.1

^a $\alpha = (\text{divinylbenzene})/(\text{N-vinyl-2-pyrrolidone}) \times 100$

^b Calculated from r values computed for 10^4 gr of polymer

^c Measurements in 0.1M Tris-acetate, pH 7.0

^d Measurements at 25°C

^e Crosslinked in the absence of methyl orange

^f Crosslinked in the presence of methyl orange

합상수 보다 20배 정도 크고 PVP-MO-III의 경우는 70배 정도 크다. 또한 Table 6의 PVP-I, II, III의 3종류의 고분자와 PVP-MO-I, II, III의 3종류의 고분자는 I에서 III으로 갈수록 가교도의 증가에 따라 메틸오렌지에 대한 일차결합상수는 증가하고 ΔF 는 감소하며, ΔH 와 ΔS 는 증가하고 있다. Takagishi등은 이 결과를 다음과 같이 설명하였다¹⁷. 즉 가교고분자가 가교도의 증가에 따라 메틸오렌지에 대한 결합능이 증대하는 것은 가교결합의 벤젠고리의 소수성에 기인된다고 하였다. 뿐만 아니라 가교도의 증가에 따라 메틸오렌지가 결합하기 적합한 hole이 많이 형성되는데에 기인된다고 하였고 아울러 가교도의 증가에 따라 고분자연쇄의 rigidity가 증가하여 그 hole이 그대로 유지되기 쉬운 memory 효과^{17,38}에 기인될 것이라고 하였다. Table 6의 일차결합상수를 가교도에 따라 도시한 것이 Fig. 8이다¹⁵.

Table 6과 Fig. 8에서 알 수 있는 것처럼 PVP-I와 PVP-MO-I, PVP-II와 PVP-MO-II 및 PVP-III와 PVP-MO-III중 같은 번호계 즉 가교도가 비슷한계에서는 메틸오렌지 존재하에 중합된 고분자는 메틸오렌지부재하에

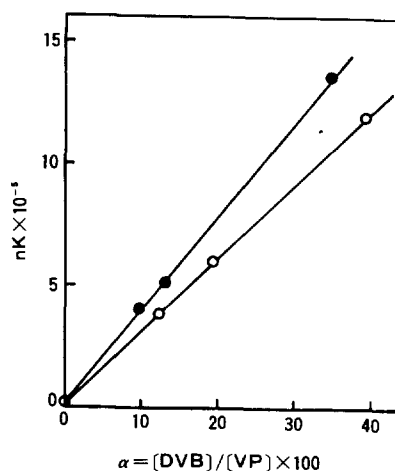


Fig. 8. Relationship between the first binding constant nK and the ratio of divinylbenzene (DVB) to vinylpyrrolidone (VP), α , at 25°C : (○) binding of methyl orange by DVB-VP copolymer which is crosslinked in the absence of methyl orange (PVP-I, -II, and -III); (●) binding of methyl orange by DVB-VP copolymer which is crosslinked in the presence of methyl orange and then stripped of the bound dye (PVP-MO-I, -II, and -III); (●) binding of methyl orange by water soluble polyvinylpyrrolidone (MW=40000).

중합된 고분자 보다 일차결합상수가 크고 엔트로피변화도 크다. Takagishi 등¹⁵은 이 결과를 template^{13,39,40}효과로 설명하였다. 즉, 메틸오렌지 존재하에 제조된 고분자는 메틸오렌지부재하에 제조된 고분자 보다 메틸오렌지 template 분자로 인해 메틸오렌지에 적합한 hole이 많이 형성되고, 이 hole이 rigid한 벤젠고리의 가교로 인해 memory 효과를 가지게 되어 그대로 보존되기 쉽기 때문일 것이라고 설명하였다.

위의 결과로 부터 메틸오렌지 존재하에 가교된 폴리비닐피롤리돈은 메틸오렌지부재하에 가교된 폴리비닐피롤리돈 보다 메틸오렌지에 대한 증가된 결합능을 나타낸다고 할 수 있고 이 결과는 template 효과 또는 memory 효과로 설명될 수 있다고 할 수 있다.

결 언

소수성 상호작용과 열역학적파라메타와의 관계, 결합에 의한 열역학적파라메타를 구하는 방법 및 소수성작용에 의한 고분자와 저분자의 결합을 증가시키기 위한 관점에서 최근의 연구결과를 소개하였다. 특히 최근 연구에서는 실험 결과에 대한 새로운 해석을 소개하였다.

고분자와 저분자와의 상호작용에 관한 연구는 기초연구로서 응용에 직접 적용하기는 어렵지만 염색기구, 약리작용, 효소의 촉매작용, 생리현상등의 기구 설명에 큰 도움을 줄 수 있다. 따라서 이들 현상을 규명하기 위해서는 앞으로 고분자와 저분자와의 상호작용에 관한 더욱 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 믿는다.

참 고 문 헌

1. I.M. Klotz, *J. Am Chem. Soc.*, **68**, 2299 (1946).
2. I.M. Klotz, G.P. Royer, and A.R. Sloniewsky, *Biochemistry*, **8**, 4752 (1969).
3. I.M. Klotz and J.U. Harris, *ibid.*, **10**, 923 (1971).
4. T. Takagishi and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889 (1973).
5. T. Takagishi, Y. Nakata, and N. Kuroki, *ibid.* **12**, 807 (1974).
6. K. Kobayashi and H. Sumitomo, *Macromolecules*, **13**, 234 (1980).
7. T. Takagishi, Y. Naoi, I. Sonada, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2323 (1980).
8. T. Takagishi, H. Kozuka, and N. Kuroki, *ibid.*, **19**, 3237 (1981).
9. T. Takagishi, S. Fujii, and N. Kuroki, *ibid.* **20**, 221 (1982).
10. T. Takagishi, A. Hayashi, and N. Kuroki, *ibid.*, **20**, 1533 (1982).
11. T. Takagishi, H. Kozuka, G.J. Kim, and N. Kuroki, *ibid.*, **20**, 2231 (1982).
12. T. Takagishi, H. Kozuka, and N. Kuroki, *ibid.*, **21**, 447 (1983).
13. T. Takagishi, T. Sugimoto, A. Hayashi, and N. Kuroki, *ibid.* **21**, 2311 (1983).
14. T. Takagishi, K. Yoshikawa, N. Kuroki, H. Kozuka, and M. Mitsuishi, *ibid.*, **22**, 185 (1984).
15. T. Takagishi, T. Sugimoto, H. Hamano, Y.J. Lim, N. Kuroki, and H. Kozuka, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 283 (1984).
16. T. Takagishi, T. Ueno, N. Kuroki, S. Shima, and H. Sakai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1281 (1984).
17. T. Takagishi, T. Sugimoto, H. Hamano, Y.J. Lim, N. Kuroki, and H. Kozuka, *ibid.*, **22**, 4035 (1984).
18. T. Takagishi, N. Kuroki, S. Shima, H. Sakai, H. Yamamoto, and A. Nakazawa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 329 (1985).
19. T. Takagishi, H. Hamano, T. Shimokado, and N. Kuroki, *ibid.*, **23**, 545 (1985).
20. H. Kozuka, T. Takagishi, H. Hamano, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1243 (1985).
21. W. Kauzman, *Adv. Protein Chem.*, **14**, 1 (1959).
22. W.S. Kim and K.H. Seo, to be published.
23. A. Ben-Naim, in *Topics in Molecular Pharmacology*, A.S.V. Burgen and G.C.K. Roberts, Eds., P2, Elsevier, New York, 1983.
24. W. Kauzman, *Adv. Protein Chem.*, **14**, 1 (1959).
25. P. Molyneux and H.P. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3169 (1961).
26. I.M. Klotz, F.M. Walker, and R.B. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).
27. T.R. Hughes and I.M. Klotz *Methods Biochem. Anal.*, **3**, 265 (1956).
28. I.M. Klotz, Cold Spring Harbor Symp, Quant, *Biol.*, **14**, 97 (1950).
29. J.H. Lupinski and K.D. Kopple, *Science*, **146**, 1038 (1964).
30. N. Negishi, K. Ishihara, and I. Shinohara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1907 (1982).
31. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki, *ibid.* **12**, 191 (1974).
32. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki,

- ibid.*, **13**, 437 (1975).
33. J.B. Nagwekar and H.B. Kostenbänder, *J. Pharmacol. Sci.*, **59**, 751 (1970).
34. S. Shima, Y. Fukuhara, and H. Sakai, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1917 (1982).
35. S. Shima, S. Oshima, and H. Sakai, *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **57**, 221 (1983).
36. S. Nonogaki, S. Makishima, and Y. Yoneda, *J. Phys. Chem.*, **62**, 601 (1958).
37. G.P. Royer, G.M. Green, and B.K. Sinka, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10**, 289 (1976).
38. W.E. Mayer and G.P. Royer, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6141 (1977).
39. T. Takagishi and I. M. Klotz, *Biopolymers*, **11**, 483 (1972).
40. G. Wuff, A. Sarhan, and K. Zabrocki, *Tetrahedron Lett.*, 4329 (1979).