

## 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합에 대한 온도의 존성. 6. 가교제의 영향

이석기 · 박남규\* · 김우식

경북대학교 고분자공학과  
\*(주)코오롱 기술연구소  
(1990년 11월 29일 접수)

### Temperature Dependence on the Binding of the Homologs of Methyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridine). 6. Effect of Crosslinking Agent Suck-kee Lee, Nam-Kyu Park\*, and Woo-Sik Kim

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

\*R & D Center, Kolon Industries, Inc., Kumi, Kyungpook, 730-039, Korea

(Received November 29, 1990)

#### 요 약

4-비닐피리딘과 2,6-피리딘비스아크릴아미드를 라디칼공중합하여 여러가지 가교도를 가지는 가교폴리(4-비닐피리딘)을 제조하였다. pH 7의 완충용액을 사용하여 몇가지 온도에서 메틸오렌지와 부틸오렌지에 대한 이들 가교고분자의 결합능을 측정하였다. 이들의 평형결합량으로부터 일차결합상수를 구하였다. 결합온도에 대한 일차 결합상수의 도시는 bell 모양의 곡선을 나타내었다. 또 가교도에 대한 일차결합상수의 도시는 bell 모양의 곡선을 나타내었다. 본 연구의 결합계의 bell 모양 곡선에서 최대결합량을 나타내는 온도 및 가교도를 가교제로서 메틸렌비스아크릴아미드, 테트라 메틸렌비스아크릴아미드, 디비닐벤젠을 사용하여 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)을 포함하는 기존의 결합계에서의 그 온도 및 가교도와 비교하였을 때, 이들 가교제를 사용하여 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)에 따라 달라졌다. 이들 결과를 사용한 가교제의 성질에 의해 토의하였다.

**Abstract :** Various crosslinked poly(4-vinylpyridines) having different degrees of crosslinking were prepared by radical copolymerizations of 4-vinylpyridine with N, N'-2,6-pyridinebisacrylamide as a crosslinker. The abilities of these crosslinked polymers to bind methyl orange and butyl orange were investigated at various temperatures in a buffer solution of pH 7. The first binding constants were evaluated from the equilibrium binding amounts. The first binding constants against the temperatures showed bell-shaped curves. Also, the first binding constants against the degree of crosslinking showed bell-shaped curves. When the temperature and the degree of crosslinking of maximum binding in the curves of these binding systems were compared with those of previous systems containing crosslinked poly(4-vinylpyridines) prepared by using N, N'-methylenebisacrylamide, N, N'-tetramethy-

lenebisacryamide and divinylbenzene as crosslinkers, respectively, they were varied with the crosslinked poly(4-vinyl pyridines) containing different crosslinkers. These results were discussed in terms of the properties of the crosslinkers.

## 1. 서 론

일반적으로 고분자와 메틸오렌지동족체와의 결합은 발열과정을 나타낸다. 그러나 드물게는 낮은 온도에서 흡열과정을 나타내다가 어떤 온도이상에서는 발열과정을 나타내는 계, 즉 bell-shaped 현상을 나타내는 계가 보고되어 있다. Takagishi 등은 bovin serum albumin-부틸오렌지계[1], hydroxyethylmethacrylate-N-vinylpyrrolidone 공중합체-부틸오렌지계[2], 가교폴리(비닐피롤리돈)-펜틸오렌지계[3], 나이론 6, 12-프로필오렌지계[4] 및 폴리(디메틸아미노에틸메타크릴레이트)-부틸오렌지계[5]에서 bell-shaped 현상을 발견하고 이 현상을 고분자와 메틸오렌지동족체와의 소수성상호작용의 기여로 설명하였다. 본 저자들은 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체, 즉 4-비닐피리딘-메틸렌비스아크릴아미드공중합체-메틸오렌지계[6], 4-비닐피리딘-디비닐벤젠공중합체-메틸오렌지계[7] 및 4-비닐피리딘-테트라메틸렌비스아크릴아미드공중합체-메틸오렌지계[8]에서 각각 bell-shaped 현상을 발견하고 이 현상을 온도에 따른 가교 hole 크기의 변화[6~8], 가교제의 rigidity[7], 가교제의 크기[8]등으로 설명하였다.

가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계가 나타내는 bell-shaped 현상에서 최대결합량을 나타내는 온도와 가교도, 그리고 bell의 모양은 가교제에 따라 크게 달라지고 있다[6~8]. 그러므로 가교제를 달리하여 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)을 사용하여 메틸오렌지동족체에 대한 결합실험을 행하고 그 결과를 얻는다면 그 결과는 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지동족체계가 나타내는 bell-shaped 현상을 설명하는 데 도움을 줄 수 있다. 즉 이 현상에 영향을 주는 요인을 검토할 수 있다.

가교제로서 N, N'-2, 6-pyridinebisacrylamide는 4-비닐피리딘과 같은 pyridine 환을 함유하기 때문에 염기성의 질소원자를 가질 뿐더러 큰 rigidity를 가진다. 그러므로 이 가교제를 사용하여 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결합

계의 bell-shaped 현상과 결합량의 결과는 흥미롭다고 생각된다. 또 N, N'-2, 6-pyridinebisacrylamide는 이미 사용한 가교제인 메틸렌비스아크릴아미드 및 테트라메틸렌비스아크릴아미드와 마찬가지로 bisacrylamide 유도체이므로 전자의 가교제의 pyridine moiety와 후자 두 종류의 가교제의 alkylene moiety 차이에 따른 bell-shaped 현상과 결합량을 비교할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 가교제로서 N, N'-2, 6-pyridinebisacrylamide를 사용하여 가교도를 달리하는 가교폴리(4-비닐피리딘)을 합성하고 메틸오렌지동족체와의 결합시험을 행하여 결합량을 구한 뒤 이 결과를 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸동족체계가 나타내는 bell-shaped 현상의 요인을 탐색하는 관점에서 논의하고자 한다.

## 2. 실험

### 2. 1. 시 약

4-비닐피리딘은 일급시약을 증류하여 사용하였고, 염화아크릴로일도 일급시약을 증류하여 사용하였다. 2, 6-디아미노피리딘은 승화시켜 정제하였다. 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 메틸알코올로 2회 재결정하여 사용하였다. 메틸오렌지(MO)는 일급시약을 물-에틸알코올 혼합용매(1/1, V/V)로 재결정하였으며, 부틸오렌지(BO)는 Hickinbottom의 방법[9]으로 합성한 것을 에틸알코올로 2회 재결정하여 사용하였다. 그 외 시약은 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 2. 2. N, N'-2, 6-피리딘비스아크릴아미드의 합성

N, N'-2, 6-피리딘비스아크릴아미드는 염화아크릴로일과 2, 6-디아미노피리딘을 트리에틸아민 존재하에 반응시켜 얻었다. 상세한 합성조건은 별도의 논문에 기술하겠다.

### 2. 3. 폴리(4-비닐피리딘)의 합성

4-비닐피리딘 24.5g (0.24 몰), AIBN 0.07g(4.27×10<sup>-4</sup> 몰) 및 메틸알코올 80℃ 를 앰플에 넣고 질소를 기류시킨 뒤 앰플을 봉하고 60℃ 에서 24 시간 가열하여 4-비닐피리딘을 중합하였다. 중합된 혼합물을 다량의 에틸에테르-에틸아세테이트혼합물(1/1, V/V) 에 떨어뜨려 폴리(4-비닐피리딘) 을 침전시켰다. 침전물을 분리하여 감압건조하여 폴리(4-비닐피리딘) 22.7g 을 얻었고, 그 수율은 93% 였다.

제조한 폴리(4-비닐피리딘)의 고유점도 ( $[\eta]$ ) 는 25℃ 에서 용매로 에틸알코올을 사용하여 Ubbelohde 점도계로 측정하였다. 측정한  $[\eta]$  는 0.897 였다. 이 값을 사용하여 점도식 ( $[\eta] = 2.50 \times 10^{-4} M^{0.68}$ ) [10] 으로 구한 점도평균분자량은 170,000 였다.

2. 4. 가교폴리(4-비닐피리딘)의 합성

가교폴리(4-비닐피리딘), P-I의 경우는 4-비닐피리딘 7.77g(7.4×10<sup>-2</sup> 몰), N, N'-pyridinebisacrylamide 0.80g (3.7×10<sup>-3</sup> 몰), 개시제로 AIBN 은 두 단량체를 합친 물에 대해 1/500 몰 및 용매로 메틸알코올 70ml 를 중합관에 넣고 30 분 동안 질소치환한 다음 중합관을 봉하고 24 시간 동안 65℃ 에서 가열하였다. 생성된 중합혼합물을 메틸알코올로 여러번 세척하여 미반응물을 제거하고 충분히 감압건조한 후 100 mesh 보다 작은 분말로 분쇄하여 결합실험에 사용하였다. 가교도가 다른 나머지 3 종류의 가교폴리(4-비닐피리딘) P-II, P-III 및 P-IV 는 Table 1 에 나타낸 바와 같이 4-비닐피리딘과 N, N'-2, 6-pyridine-

Table 1. Extent of Crosslinkage in Copolymer of 4-Vinylpyridine and N,N'-2, 6-Pyridinebisacrylamide

Code of polymer	$\alpha^a)$		Conversion (%)
	Before crosslinking <sup>b)</sup>	After crosslinking <sup>c)</sup>	
P-I	85.0	5.7	81.3
P-II	10.0	9.4	90.6
P-III	15.0	13.9	91.9
P-IV	20.0	18.9	95.5

- a)  $\alpha = [\text{Bisacrylamide}]/[4\text{-Vinylpyridine}] \times 100$ .
- b) Ratio of the feed composition.
- c) Ratio of composition of the separated copolymer product.

bisacrylamide 와의 몰비를 달리하면서 두 단량체의 합친 몰수를 P-I 의 경우와 동일하게 하고 또 다른 조건도 위와 마찬가지로 하여 제조하였다. 중합 전환율은 81.3-95.5% 였다.

2. 5. 결합실험

결합과정의 정전기적인 인력을 최소로 하고 염료의 몰흡광계수의 값을 일정하게 하기 위해 0.1 M 의 NaHCO<sub>3</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 로 만든 PH 7 의 완충용액을 사용하였다. 여러 온도에서의 결합실험은 전보[6] 에서와 같은 방법으로 행하였으며 평형결합량은 Varian Carry 219 Spectrophotometer 를 사용하여 초기 염료용액의 농도와 평형결합이 된 후의 염료 농도 차이로서 구하였다.

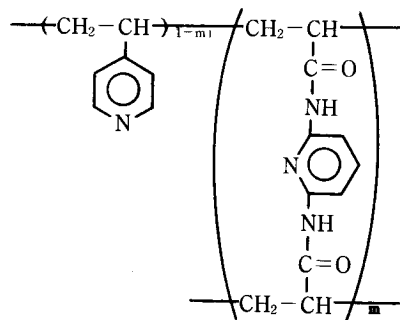
2. 6. 함수율 측정

건조된 일정무게 (W<sub>0</sub>) 의 시료를 20℃ 및 40℃ 의 물에 50 시간 동안 각각 침적시키고 난 뒤 실온에서 glass filter(G-4) 를 사용하여 여과한 후 동일한 시간 동안 감압건조하여 시료의 무게(W) 를 측정하고 그 무게로 부터 (1) 식에 의해 함수율을 구하였다.

$$\text{함수율}(\%) = (W - W_0) / W_0 \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

제조한 가교폴리(4-비닐피리딘) 의 구조를 간단히 표시하면 다음과 같다.



이 가교고분자를 원소분석하여 측정된 탄소(C) 와 질소(N) 의 무게 % 를 사용하여 (2) 식과 (3) 식으로 부터 가교도( $\alpha$ ) 를 구할 수 있다.

$$\frac{14 \times 3m + 14 \times (1-m)}{12 \times 11m + 12 \times 7(1-m)} = \frac{N\%}{C\%} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{m}{1-m} \times 100 \quad (3)$$

(2) 식과 (3) 식으로 구한 이들 가교고분자의 가교도를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 P-I에 결합된 가교제의 함량 즉  $\alpha$ 는 공중합공급조성보다 공중합체(가교고분자)의 조성이 약간 크게 나타났고 P-II, P-III 및 P-IV의 가교제의 함량은 반대로 약간 크게 나타났다. 이 결과는 4-비닐피리딘과 N, N'-2, 6-피리딘비스아크릴 아미드와의 중합성 차이에 따른 중합전환율에 관계가 있을 것으로 생각된다.

Fig. 1과 Fig. 2는 P-I에 대한 메틸오렌지 및 부틸오렌지의 평형결합량을 구하기 위하여 평형결합상태에서 결합되지 않는 염료의 몰농도(C)의 역수에 대해 고분자 10<sup>5</sup>g에 대한 평형결합된 염료의 몰수(r)의 역수를 도시한 것이다. Fig. 1과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 1/C과 1/r의 관계는 모두 선형 직선을

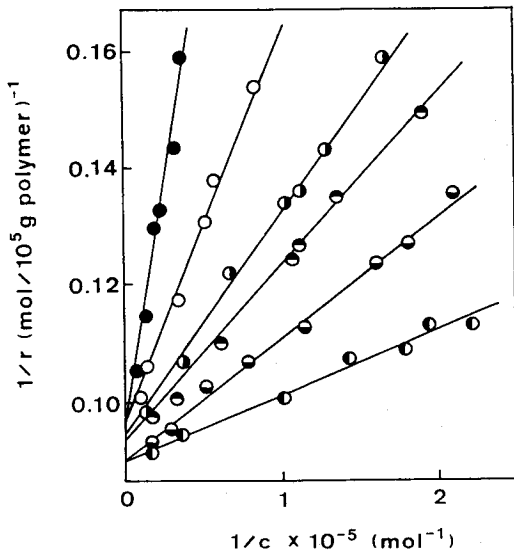


Fig. 1. Relationship between 1/r and 1/c for the binding of methyl orange by P-I in 0.1M NaHCO<sub>3</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> buffer solution of pH 7: (○) 20°C ; (●) 30°C ; (◐) 35°C ; (◑) 40°C ; (◒) 45°C ; (◓) 50°C.

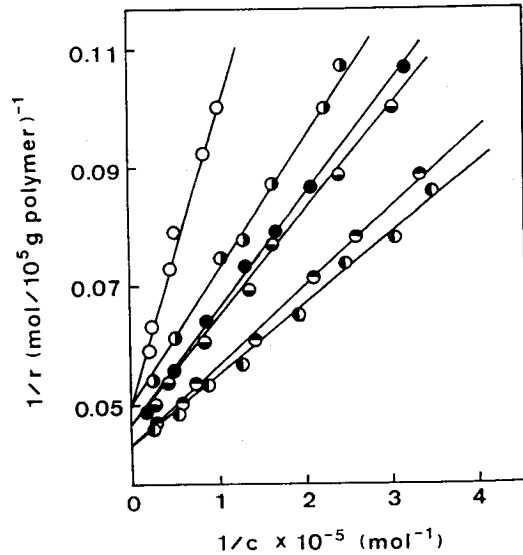


Fig. 2. Relationship between 1/r and 1/c for the binding of butyl orange by P-I in 0.1M NaHCO<sub>3</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> buffer solution of pH 7: (○) 20°C ; (●) 30°C ; (◐) 35°C ; (◑) 40°C ; (◒) 45°C ; (◓) 50°C.

나타내었다. 이처럼 직선관계가 있는 결합을 Langmuir 흡착형 결합이라 하고 이러한 도시방법을 Klotz 플롯트[11]라 한다. 이 플롯트의 기울기의 역수를 일차결합상수(K<sub>1</sub>)라 하며, 이 값이 크면 결합된 양이 많은 것을 의미한다. Fig. 1 및 Fig. 2로부터 P-I-메틸오렌지 및 P-I-부틸오렌지계의 일차결합상수를 구하여 Table 2에 나타내었다. 또 이 논문에서는 P-II, P-III 및 P-IV와 메틸오렌지 및 부틸오렌지와의 6개 결합계에 대한 Klotz 플롯트는 나타내지는 않았지만 이들 결합계의 Klotz 플롯트로부터 구한 일차결합상수의 값은 Table 2에 나타내었다.

일차결합상수의 온도에 따른 영향을 토의하기 위해 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지계의 ln K<sub>1</sub> 값을 온도에 대해 도시한 것이 Fig. 3이다. 이 그림에서 보는 것처럼 4 종류의 가교고분자 모두는 온도에 대해 결합량이 bell-shaped 곡선을 나타내었다. 이 현상은 전보[6~8]에서와 마찬가지로 온도변화에 따른 가교 hole 크기로 설명할 수 있다. 즉 저온에서는 가교 hole의 크기가 작아서 염료분자가 가교고분자와 결합하기 어렵게 되지만 온도가 상승하면 팽윤에 의해서 가교 hole이 커지게 되므로 결합량이 증가하는 것으로

Table 2. First Binding Constants for the Binding of Methyl Orange and Butyl Orange by Crosslinked Poly(4-vinylpyridines)

Dye	Polymer	$K_1 \times 10^{-5}$ a, b)					
		20°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Methyl orange	P-I	13.93	61.24	47.80	28.70	13.29	4.16
	P-II	7.15	50.24	39.53	19.74	8.20	3.53
	P-III	5.77	15.89	19.83	15.48	7.54	2.45
	P-IV	3.74	12.93	15.91	13.97	8.04	3.74
Butyl orange	P-I	19.17	48.70	102.15	146.51	112.10	41.09
	P-II	12.10	28.12	64.70	108.10	90.00	25.29
	P-III	11.25	26.27	48.29	59.10	60.77	17.61
	P-IV	8.93	15.44	21.91	24.22	25.72	14.25

- a) Calculated from r values computed for 10<sup>5</sup>g of polymer.
- b) Measurements in 0.1M NaHCO<sub>3</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> buffer solution, pH 7.

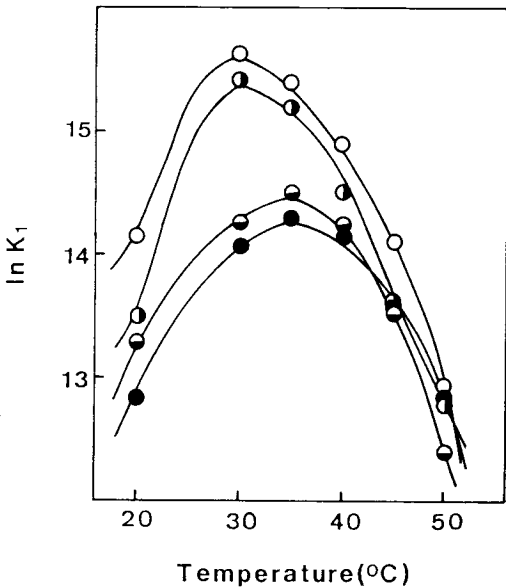


Fig. 3. Relationship between  $\ln K_1$  and temperature for the binding of methyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridines): (○) P-I; (◐) P-II; (◑) P-III; (●) P-IV.

생각되고 온도가 너무 높아지면 가교고분자는 더욱 팽윤되어 가교 hole 이 너무 커져서 결합은 오히려 떨어지는 것으로 생각된다. 또 Fig. 3 에서 보는 바와 같이 4 종류의 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지계는 최대결합량을 나타내는 온도가 30-35°C 였

다. 한편 전보 연구의 결과에 있어서는 가교제로서 N,N'-메틸렌비스 아크릴아미드를 사용해서 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지계는 그 온도가 40-50°C 였고[6], 가교제로서 N, N'-테트라메틸렌비스아크릴아미드를 사용해서 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지계는 그 온도가 30-35°C 였으며[12], 또 가교제로서 디비닐벤젠을 사용해서 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지계는 그 온도가 20°C 였다. 본 연구의 결과와 이전의 연구 결과를 비교해 보면 가교폴리(4-비닐피리딘)-메틸오렌지계의 최대결합량을 나타내는 온도가 사용한 가교제에 따라 상당히 달라지는 것을 알 수 있다. 디비닐벤젠을 제외한 3 가지 가교제 즉 메틸렌비스아크릴아미드, 테트라메틸렌비스아크릴아미드 및 2, 6-피리딘비스아크릴아미드를 각각 함유하는 가교폴리(4-비닐피리딘)은 상호간에 메틸렌 부분, 테트라메틸렌 부분, 2, 6-치환피리딘 부분만 다르기 때문에 이 온도의 차이는 결국 가교폴리(4-비닐피리딘)의 이들 부분의 rigidity, 대칭성, flexibility, 소수성 등에 관계될 것이다.

다음으로 결합에 있어서 저분자로서 메틸오렌지와 부틸오렌지와와의 차이점을 검토하기 위해 가교폴리(4-비닐피리딘)-부틸오렌지계의  $\ln K_1$  값을 결합의 온도에 따라 도시한 것이 Fig. 4 이다. 그림에서 보는 바와 같이 이 계의 결합량의 온도에 대한 경향 즉 bell-shaped 현상의 경향은 Fig. 3 의 메틸오렌지계의 그

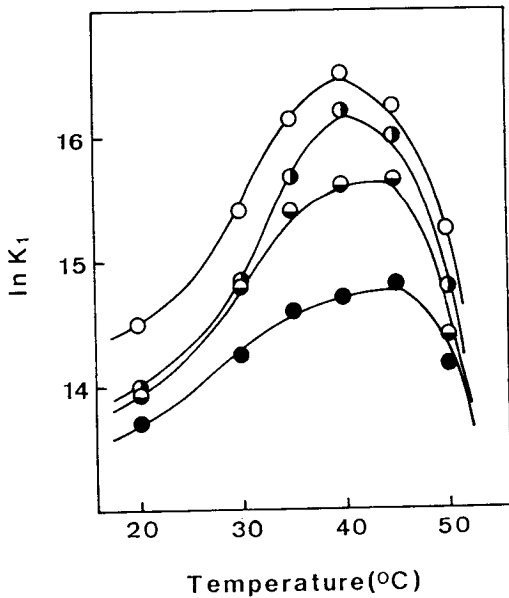


Fig. 4. Relationship between  $\ln K_1$  and temperature for the binding of butyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridines):  
 (○) P-I; (◐) P-II; (◑) P-III; (●) P-IV.

경향과 동일하다. 그러나 최대결합량을 나타내는 온도 (40~45°C)는 Fig. 3의 메틸오렌지계의 온도(30~35°C)보다 높았고 뿐만 아니라 Fig. 4의 결합량은 Fig. 3의 결합량보다 높았다. 전자의 결과는 가교 hole의 크기로도 설명할 수 있고 소수성으로 설명할 수 있다 [6~8]. 즉 부틸오렌지가 메틸오렌지보다 분자의 크기가 크기때문에 부틸오렌지는 팽윤으로 인해 가교 폴리(4-비닐피리딘)의 가교 hole 크기가 커지는 높은 온도에서 결합량이 최대가 될 것이다. 한편 소수성 결합은 흡열과정이므로 소수성이 큰 부틸오렌지가 소수성이 작은 메틸오렌지보다 높은 온도에서 결합량이 최대가 될 수 있기 때문이다. 후자의 결과는 모든 온도에서 메틸오렌지보다 부틸오렌지의 결합량이 커졌기 때문에 가교 hole 크기로는 설명할 수 없다. 그러나 이점은 저분자로서 메틸오렌지동족체의 소수성으로 설명할 수 있다. 즉, 부틸오렌지가 메틸오렌지보다 소수성이 크기 때문이다.

결합에 미치는 가교도의 영향을 조사하기 위해 Table 2의 35°C에서  $K_1$  값을 가교도에 따라 도시한 것이 Fig. 5이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 가교폴리(4-

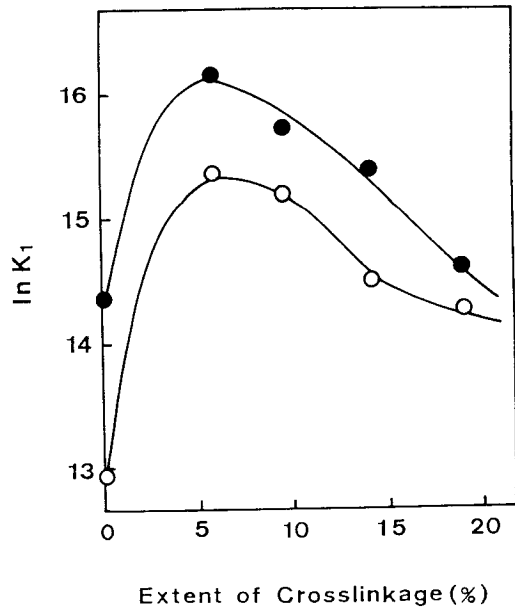


Fig. 5. Relationship between  $\ln K_1$  and extent of crosslinkage for the binding of methyl orange and butyl orange by crosslinked poly(4-vinylpyridines): (○) methyl orange; (●) butyl orange.

-비닐피리딘)은 단독중합체인 폴리(4-비닐피리딘)보다 메틸오렌지 및 부틸오렌지에 대한 결합량이 훨씬 컸다. 또 가교도가 5.7%인 P-I의 가교고분자가 다른 가교고분자 P-II, P-III 및 P-IV보다 결합량이 높았으며, P-I에서 P-IV로 갈수록 결합량이 감소하였다. 전자의 결과는 가교폴리(4-비닐피리딘)이 가교되지 않은 폴리(4-비닐피리딘)보다 가교로 인한 가교 hole이 결합자리가 되기 때문이라 생각된다. 후자의 결과는 가교도가 너무 작으면 가교 hole 크기가 너무 크게 되어 결합한 염료가 다시 빠져 나올 수 있게 되어 염료의 결합량이 적어지고 또 가교도가 너무 크면 가교 hole 크기가 작게 되어 염료가 가교 hole에 들어가기 어렵게 되어 결국 결합량이 적어지기 때문이다 [6, 7, 8]. 가교도가 5.7%인 P-I는 다른 가교고분자보다 결합량이 큰 것은 결국 P-I이 다른 가교고분자보다 적절한 가교도를 가져 메틸오렌지동족체와 결합하기에 적절한 크기의 가교 hole을 가지기 때문이다. 따라서 가교도에 따른 결합량의 bell-shaped 현상은 가교폴리(4-비닐피리딘)과 메틸오렌지동족체와의 결

합에 있어서 가교고분자의 가교 hole 의 크기가 중요한 역할을 하고 있다는 것을 시사하는 좋은 예라 할 수 있다.

본 연구에서의 가교폴리(4-비닐피리딘)은 가교도 5.7%에서 최대결합량을 나타내었으나 이전 연구에서의 가교폴리(4-비닐피리딘), 즉 가교제로서 메틸렌비스아크릴아미드를 사용해서 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)은 가교도 9.8%에서, 또 가교제로서 테트라메틸렌비스아크릴아미드를 사용해서 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)은 가교도 12.1%에서, 그리고 가교제로서 디비닐벤젠을 사용해서 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)은 가교도 4.8%에서 최대결합량을 나타내었다. 기술한 것처럼 가교폴리(4-비닐피리딘)은 제조하는 데 사용된 가교제에 따라 최대결합량을 나타내는 가교도가 상당히 차이가 있음을 알 수 있다. 가교제를 달리하여 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)은 구조적으로 가교제부분만 다르고 다른부분은 동일하다. 그럼에도 불구하고 그 가교도에 따라 결합량의 차이가 나는 것은 가교제가 결합에 중요한 역할을 하고 있다는 것을 시사한다. 결합에 미치는 가교제의 역할을 생각해 본다면 이들 가교제 사이에는 rigidity, 대칭성, flexibility, 소수성 등이 다르기 때문에 이들 요인이 결국 결합에 중요한 역할을 한다고 할 수 있다. 이들 요인과 위에서 언급한 가교 hole 크기를 관련지워 본다면 이들 요인이 가교폴리(4-비닐피리딘)의 conformation에 영향을 주고 이 영향이 결국 가교 hole 크기에 변화를 줄 수 있다고 생각한다.

Table 3은 P-II와 P-IV의 메틸오렌지에 대한 일차결합상수와 이 두 고분자의 함수율을 나타낸 것이다. 이 표에서 보는 것처럼 두 종류의 가교고분자는 20°C보다 40°C에서 함수율이 컸고, P-II는 P-IV보다 함수율이 컸다. 20°C보다 40°C에서 함수율이 큰 것은 일반적으로 낮은 온도보다 높은 온도에서 팽윤이 많이

되기 때문이고, P-IV보다 P-II가 함수율이 큰 것은 P-II가 P-IV보다 가교도가 적어 가교 hole이 크고 소수성이 작기 때문일 것이다. 또 이 표에서 보는 바와 같이 함수율의 증가 경향과 결합량의 증가 경향이 잘 일치하고 있다. 이 결과는 가교 hole의 크기로 설명될 수 있다. 즉, 20°C보다 40°C에서 함수율이 증가되어 팽윤이 증가되고 이에 따라 가교 hole이 크게 되어 결국 결합량이 커졌다고 할 수 있기 때문이다.

#### 4. 결 론

4-비닐피리딘과 N, N'-2, 6-피리딘비스아크릴아미드를 라디칼공중합시켜 제조한 가교폴리(4-비닐피리딘)을 사용하여 pH 7의 완충용액 중에서 메틸오렌지 및 부틸오렌지와 결합실험을 행하고 염료의 평형결합량, 즉 일차결합상수를 구하였다. 그 결과, 결합실험온도에 대한 일차결합상수의 도시는 bell 모양의 곡선을 나타내었고 또 가교도에 대한 일차결합상수의 도시는도 bell 모양의 곡선을 나타내었다. 아울러 bell 모양의 곡선의 최대결합량을 나타내는 온도와 가교도를 이전 연구의 가교폴리(4-비닐피리딘)의 그 온도 및 가교도와 비교하였을 때 다른 가교제들을 사용하여 만든 가교폴리(4-비닐피리딘)에 따라 그 온도와 가교도가 상당히 달랐다. 이들 결과를 가교제의 rigidity, 대칭성, flexibility, 소수성 등으로 설명하였다.

#### 감사의 말

본 연구에 사용된 부틸오렌지를 제공하여 주신 일본 오오사카부립대학 응용화학과의 Toru Takagishi 교수께 깊은 감사를 표한다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1919(1974).
2. K. Kozaka, T. Takagishi, H. Hamamo, and N. Kuroki, *ibid.*, **23**, 1243(1985).
3. T. Takagishi, S. Fujii, and N. Kuroki, *ibid.*, **20**, 221(1982).

Table 3. Water Content and First Binding Constant ( $K_1$ ) of Crosslinked Poly(4-vinylpyridine)

Code of polymer	$K_1 \times 10^{-5a)}$		Water content (%)	
	20°C	40°C	20°C	40°C
P-II	7.15	19.74	102.0	182.5
P-IV	3.74	13.97	94.0	144.5

a) Values for methyl orange system.

4. T. Takagishi, M. Shibano, and Y. J. Lim, *ibid.*, **25**, 2585(1987).
5. H. Kozuka, T. Hosokawa, and T. Takagishi, *ibid.*, **27**, 555(1989).
6. W. S. Kim, K. H. Seo, Y. Y. Hwang, and J. K. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **26**, 347(1988).
7. W. S. Kim, H. K. Yeo, and S. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **13**, 874(1989).
8. W. S. Kim, S. K. Lee, and K. M. Seo, *Polymer(Korea)*, **14**, 146(1990).
9. Hickinbottom and E. W. Lambert, *J. Chem. Soc.*, 1383(1939).
10. J. B. Berkowitz, M. Yamin, and R. M. Fuoss, *J. Polym. Sci.*, **28**, 69(1958).
11. I. M. Klotz, F. Walker, and R. Pivan, *J. Amer. Chem. Sci.*, **68**, 1485(1946).
12. Unpublished data.