

## 2-히드록시에틸 메타크릴레이트와 기능성 사이레인 단량체와의 공중합에 관한 연구

성용길\* · 이창규\* · 정일남\*\*

= Abstract =

### Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Functional Silane Monomers

Yong - Kiel Sung \* · Chang-Gyu Lee \* · IL - Nam Jung \*\*

2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA) was copolymerized with allyltrimethylsilane(ATMS) and allyltrimethoxysilane(ATMOS) at 70°C in N, N' dimethylformamide(DMF) using  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azobisisobutyronitrile(AIBN). The compositions of unreacted monomers were determined by gas chromatographic analysis.

The monomer reactivity ratios were determined by Fineman-Ross, Kelen-Tüdös and intersection methods. The average values are as follows:

$r_1(\text{HEMA}) = 6.62 \pm 0.07$ ,  $r_2(\text{ATMS}) = 0.07 \pm 0.01$  for HEMA-ATMS system.

$r_1(\text{HEMA}) = 4.09 \pm 0.14$ ,  $r_2(\text{ATMOS}) = 0.06 \pm 0.01$  for HEMA-ATMOS system.

The lower  $r_1(\text{HEMA})$  in the HEMA-ATMOS system as compared to HEMA-ATMS system may be contributed to higher relative reactivity of ATMOS toward the poly(HEMA) radical.

The compositions of synthesized copolymers were determined from silicon contents estimated gravimetrically. The thermal stabilities of the copolymers were investigated by thermogravimetry(TG). The enthalpic changes associated with the endothermic transition were evaluated by differential scanning calorimetry(DSC). The swelling properties of the copolymers in water were also investigated.

### 1. 서 론

최근 의료용 고분자 재료로서 관심의 대상이 되고있는 poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA)는 1960년

(접수: 1987년 5월 25일)

\* 동국대학교 화학과  
Dept. of Chemistry, Dongguk University

\*\* 한국과학기술원 응용화학연구부  
Division of Applied Chemistry,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology

에 Wichiterle와 Lim<sup>1)</sup>에 의해서 합성된 물질로 소수성의  $\alpha$ -methyl기와 주사슬로부터 떨어진 위치에 존재하는 친수성의 hydroxyl기 때문에 양호한 생체 적합성을 가지는 흥미로운 소재로 부각되었다. 실제로 surgical suture materials<sup>2)</sup>, hemodialysis<sup>3)</sup>, burn dressing<sup>4)</sup>, artificial membranes<sup>5)</sup>, drug release matrix<sup>6,7)</sup> 및 soft contact lens<sup>8)</sup> 등에 응용이 되고 있다. 그러나 물 또는 용매에 팽윤되었을

때 기계적 탄성의 감소, 친수성에 의한 표면에 단백질의 흡착, 낮은 산소 투과성 등의 단점을 보완하기 위하여 다른 단량체와 공중합을 시켜야할 필요성이 있게 되었다.

한편 polysiloxane 또는 silicon 을 포함하고 있는 공중합체들은 점탄성, 낮은 표면 에너지<sup>9)</sup>, 생체 적합성<sup>10)</sup> 및 높은 산소 투과성<sup>11)</sup> 등의 성질을 가지고 있고, 특히 -SiMe<sub>3</sub> 기능을 포함하고 있는 아세틸렌계 고분자의 기체 투과성은 매우 우수한 것으로 보고<sup>12)</sup>되어 있으며, 기능성 silane 단량체와 styrene, acrylonitrile 및 alkyl methacrylate 등의 유기 단량체와의 공중합에 대한 반응성과 열적 성질에 대한 연구가 많이 보고 되어왔다.<sup>13-19)</sup>

본 연구에서는 2-hydroxyethyl methacrylate 와 기능성 silane 단량체인 allyltrimethylsilane 및 allyltrimethoxysilane 을 공중합반응하여 이때의 반응성 비와 상대 반응성에 대하여 연구하였으며 합성된 공중합체들의 열적 성질과 물에 대한 팽윤성에 대하여 조사 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 기기

#### 1) 시약

2-Hydroxyethyl methacrylate(95%, Tokyo Kasei Co.)는 사용전에 감압 증류(84~85°C/5 mmHg)<sup>20)</sup>하여 기체 크로마토그래피법에 의해서 99% 순도임을 확인한 후에 사용하였다.

Allyltrimethylsilane(Petrach System Inc.)과 allyltrimethoxysilane(Petrach System Inc.)은 구입한 그대로 기체 크로마토그래피법에 의해서 99% 순도임을 확인한 후에 사용하였다.

N, N - dimethylformamide (E. Merck Co.)는 특급시약을 그대로 사용하였으며 α, α - azobisisobutyronitrile(Tokyo Kasei Co.)은 methanol 과 chloroform 으로 재결정하여 정제<sup>21)</sup>한 후에 사용하였다.

#### 2) 기기

미반응 단량체의 조성 분석은 10% OV 101/chromosorb W - HP(80 ~ 100 mesh)의 2 m × 1/8 in. stainless steel column 을 갖춘 기체 크로마토그래피 (Varian model 3700)에 의해서 행하였으며 합성된 공중합체의 조성 분석은 sanstat 전기로 (Sanyo Type SYK - 450 - T)에 의해서 행하였다. 열분석은 열무게 측정기 (Perkin - Elmer TGS - 2)와 시차주사 열량계 (Perkin - Elmer DSC - 4)를 사용하여 행하였다.

### 2-2. 공중합체의 합성

#### 1) Poly(HEMA - co - ATMS)의 합성

2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA : M<sub>1</sub>) 와 allyltrimethylsilane (ATMS : M<sub>2</sub>) 의 공중합체는 계산된 양의 M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, AIBN 및 DMF( 표 1 참조)를 septum 마개를 갖춘 질소 분위기의 중합용 관에 넣고 봉합한 다음 열음-아세톤 조에서 진공 장치에 걸어 기포를 제거시킨 후 다시 질소를 가하여 70±1°C의 항온조에서 5% 이내의 무게 변환(반응 시간 ; 30~90분)이 일어나도록 하여 미반응 단량체의 조성을 기체 크로마토그래피로 분석한 다음 다시 질소를 가하여 12시간동안 계속 반응하였다. 반응후 반응 혼합물을 증류수에 가하여 얻어진 poly (HEMA - co - ATMS)는 50°C/20 mmHG 에서 24시간동안 진공 건조하였다.

#### 2) Poly(HEMA - co - ATMOS)의 합성

2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA : M<sub>1</sub>) 와 allyltrimethoxy-silane(ATMOS : M<sub>2</sub>) 의 공중합체는 계산된 양의 M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, AIBN 및 DMF(Table 2 참조)를 사용하여 poly(HEMA - co - ATMOS) 와 동일한 방법으로 합성하였다.

### 2-3. 미반응 단량체의 조성 분석<sup>22,23)</sup>

계산된 양의 M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>를 일정량의 DMF 용매에서 5% 이내의 무게 변환이 일어나도록 반응 시간을 30~90분으로 한 후 기체 크로마토그래피로 분석하였으며 DMF 용매를 내부 표준 물질<sup>24,25)</sup>로 하여 미반응 단량체의 조성을 분석하였다.

### 2-4. 합성된 공중합체의 조성 분석<sup>26)</sup>

Poly(HEMA - co - ATMS) 및 poly (HEMA - co - ATMOS)의 물비에 따른 시료를 각각 0.05~0.1 g 씩을 도가니에 정확히 취한후 conc. - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 와 conc. - HNO<sub>3</sub> 를 가하여 분해시킨후 sanstat 전기로에서 500°C로 6시간 동안 가열하여 실리카만 남을때까지 완전히 태운후 무게를 측정하였다.

### 2-5. 열적 성질의 측정

#### 1) 열무게 측정법

Poly (HEMA - co - ATMS) 및 poly (HEMA - co -

ATMOS)의 몰비에 따른 시료를 각각 5~7mg씩을 취하여 백금 pan에 넣고 일정한 유량의 질소 기류하에서 30℃에서 500℃까지 20℃/min으로 온도를 올리면서 온도 변화에 따른 무게 감량을 측정하였다.

### 2) 시차주사 열량계법

Poly (HEMA - co - ATMS) 및 poly (HEMA - co - ATMOS)의 몰비에 따른 시료를 각각 5mg씩을 취하여 DSC 용 알루미늄 용기에 넣어 봉한 후 30℃에서 500℃까지 20℃/min으로 온도를 올리면서 흡열 전이에 의한 엔탈피와 엔트로피 변화를 측정하였다.

### 2-6. 용매에 대한 팽윤성의 측정

완전히 건조된 poly (HEMA - co - ATMS) 및 poly (HEMA - co - ATMOS)의 몰비에 따른 시료를 각각 0.05~0.1g씩을 정확히 취하여 증류수에 넣은 후 25±1℃의 항온조에서 1주일동안 팽윤시킨후 무게를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. HEMA와 ATMS 및 ATMOS의 공중합 반응

Table 1과 2에 이 반응 조건과 기체 크로마토그래피법에 의한 조성 분석 결과를 각각 나타내었다. HEMA와 ATMS 및 ATMOS와의 라디칼 공중합 반응에서 5% 이내의 낮은 무게 변화가 일어났다. 이때 단량체 조성에 HEMA의 몰분율( $M_1$ )이 증가함에 따라 공중합 속도는 빨

라지는 경향이 나타났고, 공중합체 조성에 HEMA의 몰분율( $m_1$ )은 더 큰 값으로 증가하였다. 이러한 경향은 다음 반응식에서 보는 바와 같이 성장하고 있는 고분자 라디칼이 ATMS 및 ATMOS보다 HEMA와 반응하는 것을 선호하고 있는 것으로 나타났다( $k_{11} > k_{12}$ ).

Table 1. Copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)with allyltrimethylsilane(ATMS) at 70℃ in DMF

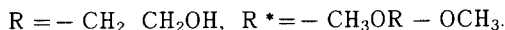
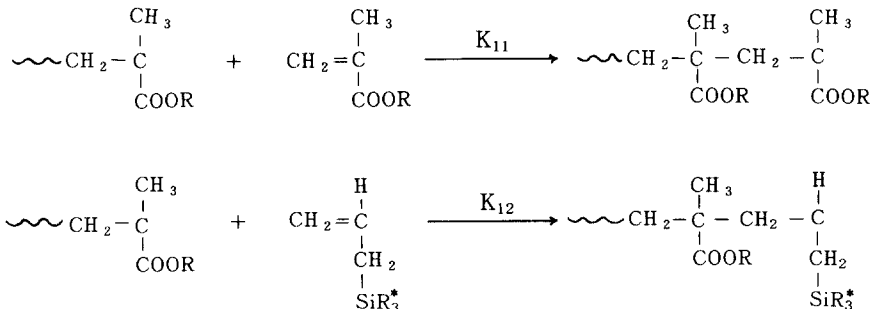
Expt. No.	Mole fraction of HEMA( $M_1$ ) in monomer feed	Reaction time (min.)	Conversion (wt%)*	G.C. analysis of unreacted monomer		Mole fraction of HEMA( $m_1$ ) in copolymer
				$M_1$ (mmole)	$M_2$ (mmole)	
1	0.221	90	4.32	1.159	4.603	0.713
2	0.306	80	3.85	1.559	3.829	0.768
3	0.472	40	3.63	2.369	2.795	0.859
4	0.531	30	3.39	2.878	2.658	0.887
5	0.764	30	4.76	2.991	2.969	0.958

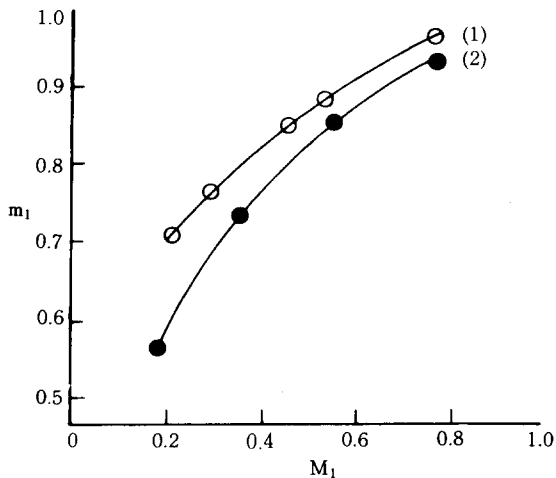
\* Initiator: AIBN(0.3% by weight on the basis of total monomers)

Table 2. Copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)with alltrimethoxysilane(ATMOS) at 70℃ in DMF

Expt. No.	Mole fraction of HEMA( $M_1$ ) in monomer feed	Reaction time (min.)	Conversion (wt%)*	G.C. analysis of unreacted monomer		Mole fraction of HEMA( $m_1$ ) in copolymer
				$M_1$ (mmole)	$M_2$ (mmole)	
1	0.197	80	2.91	0.690	3.054	0.577
2	0.347	80	4.83	1.185	2.462	0.737
3	0.550	40	2.35	1.973	1.667	0.860
4	0.769	40	4.43	2.492	0.780	0.930

\* Initiator: AIBN(0.3% by weight on the basis of total monomers)





**Fig. 1.** Instantaneous copolymer composition ( $m_1$ ) versus monomer feed composition ( $M_1$ )  
 (1) Poly(HEMA-co-ATMS); (2) Poly(HEMA-co-ATMOS)

그림1은 순간 공중합체 구성에 HEMA의 몰분율( $m_1$ )을 단량체 구성에 HEMA의 몰분율( $M_1$ )의 함수로 나타낸 그림이다. HEMA-ATMS 공중합과 HEMA-ATMOS 공중합에서 단량체 구성에 HEMA의 몰분율( $M_1$ )이 거의 유사한 경우를 비교하면 HEMA-ATMS 공중합의 순간 공중합체 구성이 HEMA-ATMOS 공중합보다 큰 값을 보였다. 이 결과로부터 공중합의 상대 반응성에 있어서 ATMOS가 ATMS보다 더 좋은 것임을 알 수 있다.

### 3-2. 단량체의 반응성 비

공중합체 구성에 대한 Mayo와 Lewis<sup>27)</sup>에 의해 제안된 식은 다음 식(1)과 같다.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_1 M_1^2 + M_1 M_2}{r_2 M_2^2 + M_1 M_2} \quad (1)$$

여기서

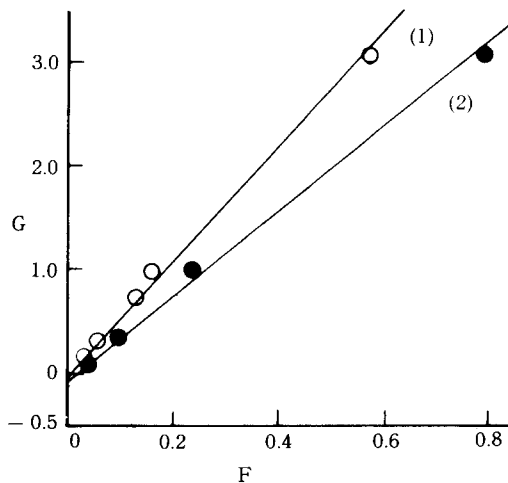
$m_1$  = 공중합체 구성에 단량체1의 몰분율

$M_1$  = 단량체 구성에 단량체1의 몰분율

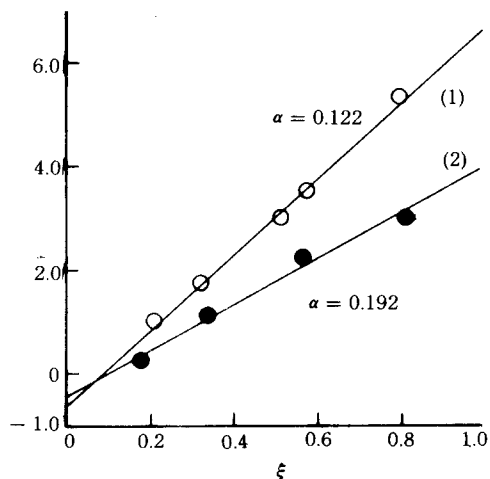
$r_1$  = 단량체1의 반응성 비

$r_2$  = 단량체2의 반응성 비

Fineman과 Ross<sup>28)</sup>는 식(1)을  $r_1$ 과  $r_2$ 에 의해서 선형화 된 직선식으로 다음과 같이 변형하였다.



**Fig. 2.** Fineman-Ross plots for the copolymerizations of HEMA( $M_1$ )-ATMS( $M_2$ ) and HEMA( $M_1$ )-ATMOS( $M_2$ )  
 (1) Copolymerization of HEMA( $M_1$ )-ATMS( $M_2$ ):  $r_1 = 6.64$ ,  $r_2 = 0.07$   
 (2) Copolymerization of HEMA( $M_1$ )-ATMOS( $M_2$ ):  $r_1 = 4.03$ ,  $r_2 = 0.06$



**Fig. 3.** Kelen-Tüdös plots for the copolymerizations of HEMA( $M_1$ )-ATMS( $M_2$ ) and HEMA( $M_1$ )-ATMOS( $M_2$ )  
 (1) Copolymerization of HEMA( $M_1$ )-ATMS( $M_2$ ):  $r_1 = 6.67$ ,  $r_2 = 0.07$   
 (2) Copolymerization of HEMA( $M_1$ )-ATMOS( $M_2$ ):  $r_1 = 4.01$ ,  $r_2 = 0.07$

$$G = Fr_1 - r_2$$

(2)

여기서

$$G = \frac{M_1(m_1 - m_2)}{M_2m_1}, F = \frac{m_2M_1^2}{m_1M_2^2}$$

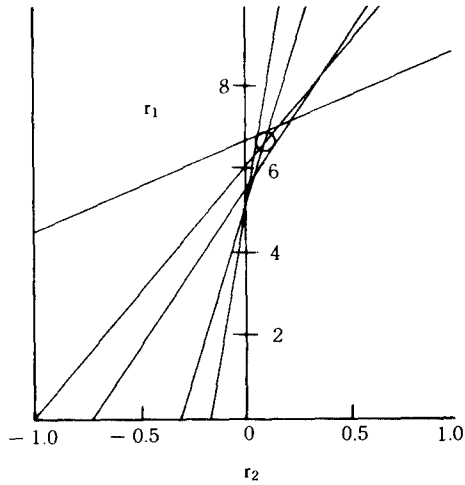


Fig. 4. Intersection method for the copolymerization of HEMA(M<sub>1</sub>)-ATMS(M<sub>2</sub>): r<sub>1</sub> = 6.54, r<sub>2</sub> = 0.07

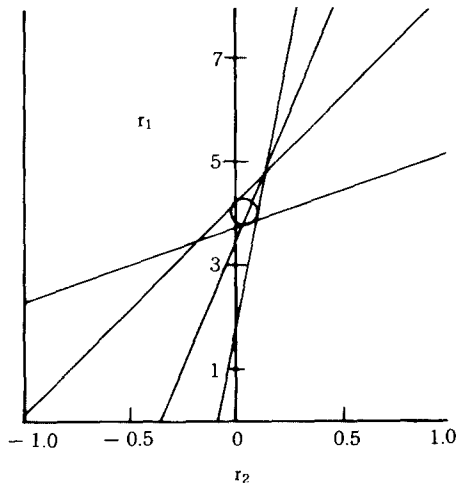


Fig. 5. Intersection method for the copolymerization of HEMA(M<sub>1</sub>)-ATMOS(M<sub>2</sub>): r<sub>1</sub> = 4.25, r<sub>2</sub> = 0.06

G와 F에 대한 직선식의 기울기와 절편으로부터 r<sub>1</sub> 및 r<sub>2</sub> 값을 결정할 수 있다. 본 연구에서는 Fineman - Ross 식을 적합하게 적용하기 위해서 최소 자승법에 의한 회기 직선으로부터 단량체 반응성 비를 계산하였다(그림 2). 그리고 Mayo와 Lewis<sup>27)</sup>에 의해 제안된 교차점에 의한 방법으로 r<sub>1</sub> 및 r<sub>2</sub> 값을 계산하였다(그림 4, 그림 5). 또한 Kelen과 Tüdös<sup>29)</sup>에 의해 제안된 방법으로 단량체 반응성 비 r<sub>1</sub> 및 r<sub>2</sub> 값을 계산하였다(그림 3).

$$\eta = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (3)$$

여기서

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F}, \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}}$$

α ; 자료의 최적 분포를 제공하는 변수

η와 ξ에 대한 직선에서 ξ = 1과 η = 0 일때의 절편으로부터 각각 r<sub>1</sub> 및 r<sub>2</sub> 값을 결정할 수 있다. Kelen - Tüdös 방법의 잇점은 교차점에 의한 방법이나 Fineman - Ross 방법에서 자료의 비편재화에서 오는 단점을 개선하였으며 더 높은 무게 변환의 자료에도 적용할 수 있는 것으로 보고 되어 있다.<sup>30)</sup>

표 3은 각 방법에 의해 계산된 단량체 반응성 비를 나타낸 표로 r<sub>1</sub> 및 r<sub>2</sub> 값이 거의 일치하는 경향을 나타내었다. 이 경향은 5% 이내의 낮은 무게 변환에서 실험을 진행했기 때문인 것으로 고찰된다. 그리고 r<sub>2</sub> 값은 모두 0에 가까운 값으로 본 실험조건에서는 ATMS 및 ATMOS의 단일 중합에 의한 블록이 거의 형성되지 않음을 나타내었다. 이것은 전자가 부족한 특성을 가지고 있는 silane 단량체의 낮은 반응성으로 설명할 수 있다. 이중 결합의 전자 밀도를 silicon의 비어있는 d-궤도에 비편재화 시킴으로써 전자가 부족한 특성을 가지고 있는 silane 단량체가 전자가 부족한 silane 라디칼과 반응하는 것이 어렵기 때문으로 해석된다. 이 결과는 Babu와 Atodaria<sup>17)</sup> 및 Rao와 Babu<sup>18)</sup> 등에 의해서 보고된 바와 일치한다.

표 4는 poly(HEMA)라디칼에 대한 기능성 silane 단량체의 상대 반응성(1/r<sub>1</sub>)을 나타낸 표로 HEMA - ATMOS 공중합의 상대 반응성이 HEMA - ATMS 공중합 보다 약 1.5배 큰값이 나타났다. 이것은 silane 단량체의 입체 효과와 극성 효과에 기인한 것으로 고찰된다. 한편 Mayo와 Lewis<sup>27, 31)</sup>의 보고에 의하면 상대 반응성은 단량

체 조성, 무게 변환도, 용매, 중합 속도 및 사용된 자유 라디칼 개시제등에는 무관하다.

Table 3. Monomer reactivity ratios for the copolymerizations of HEMA(M<sub>1</sub>)-ATMS(M<sub>2</sub>) and HEMA(M<sub>1</sub>)-ATMOS(M<sub>2</sub>)

Methods	HEMA(M <sub>1</sub> )-ATMS(M <sub>2</sub> )		HEMA(M <sub>1</sub> )-ATMOS(M <sub>2</sub> )	
	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
Fineman-Ross	6.64	0.07	4.03	0.06
Kelen-Tüdös	6.67	0.07	4.01	0.07
Intersection	6.54	0.07	4.25	0.06
Average values	6.62±0.07	0.07	4.09±0.14	0.06±0.01

Table 4. Relative reactivities of functional silane monomers to poly(HEMA) radical

Systems	HEMA-ATMS	HEMA-ATMOS
$\frac{1}{r_1}$	0.15	0.24

### 3-3. 공중합체의 열적 성질

#### 1) 열무게 측정법에 의한 결과

열무게 측정법은 온도에 따른 시료의 중량 변화를 열칭정에 의하여 측정하는 방법<sup>12)</sup>으로 일정한 유량의 질소 기류 하에서 20℃/min의 가열 속도로 공중합체의 열안정성을 측정하였다. Poly(HEMA) 단일 중합체와 poly(HEMA-co-ATMS) 및 poly(HEMA-co-ATMOS) 공중합체의 열분해 곡선은 그림 6 과 그림 7에 나타내었다. Table 5는 각 공중합체들의 열분해 분석표로 최초 분해 온도(IDT)와 각 무게 감소 백분율(25~75%)일때의 온도 및 최대 분해 온도(Dmax)를 나타내었다.

공중합체의 최초 분해 온도(IDT)는 공중합체 조성에 HEMA의 몰분율이 증가함에 따라 높아졌고 poly(HEMA) 단일 중합체가 가장 높았다. 각 무게 감소 백분율(25~75%)일때의 온도는 poly(HEMA-co-ATMS)에 HEMA의 몰분율이 0.799와 0.855일때 25%의 온도를 제외하고 동일한 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 HEMA의 말단에 있는 hydroxyl기가 열분해시 가교 구조를 형성하기 때문에 공중합체에 HEMA의 몰분율이 증가함에 따라 상

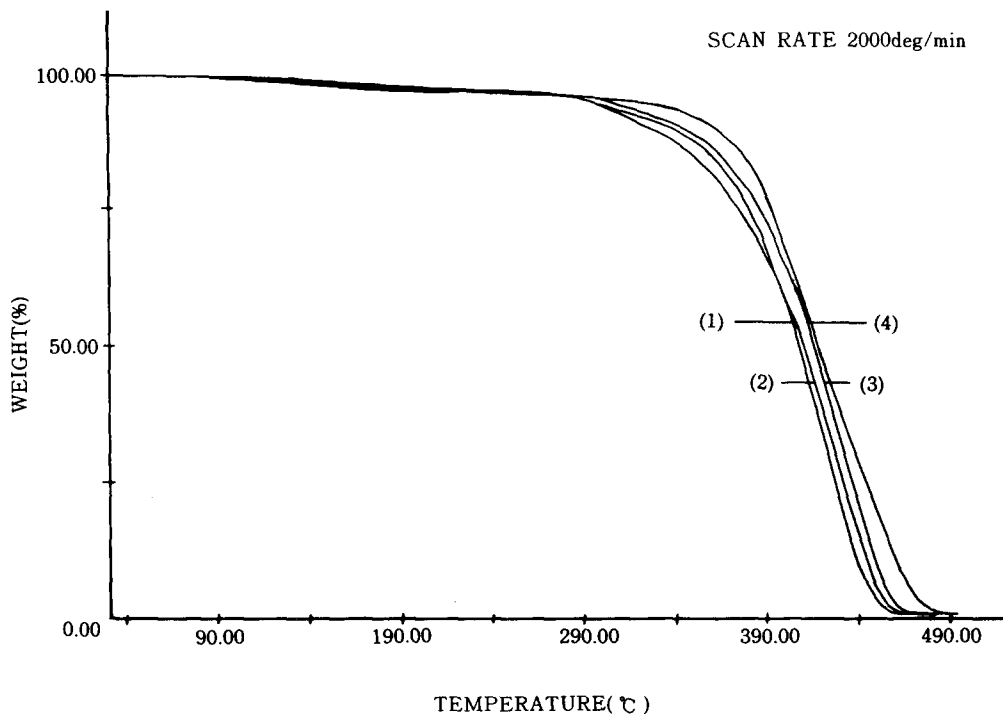


Fig. 6. TG curves of poly(HEMA-co-ATMS) in nitrogen atmosphere  
(1) m<sub>1</sub> = 0.799; (2) m<sub>1</sub> = 0.855; (3) m<sub>1</sub> = 0.913; (4) m<sub>1</sub> = 1.000

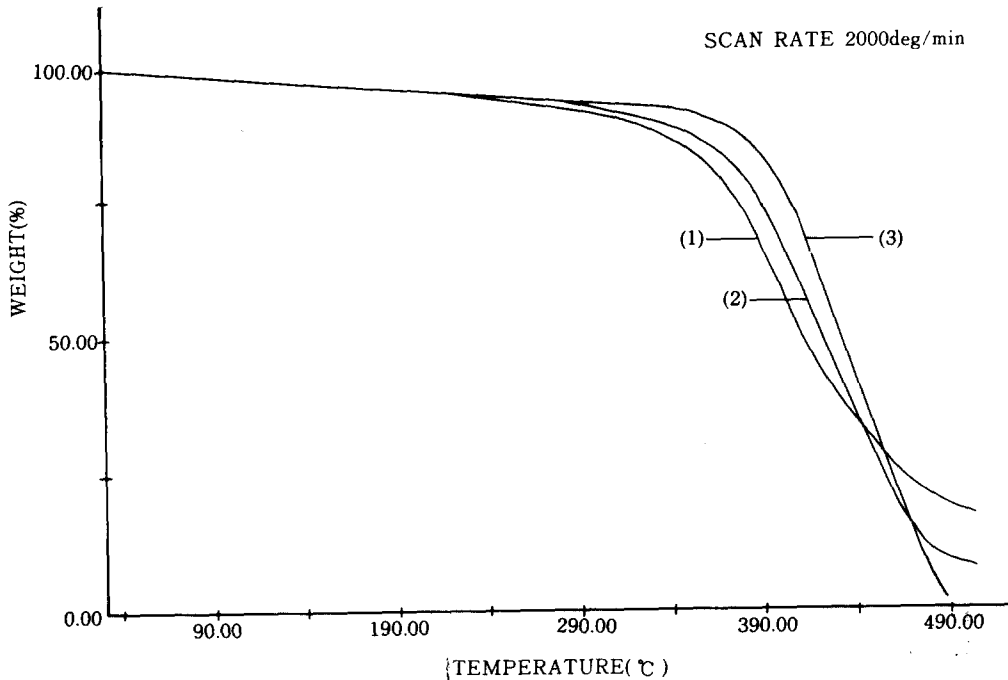


Fig. 7. TG curves of poly(HEMA-co-ATMOS) in nitrogen atmosphere  
(1)  $m_1 = 0.566$ ; (2)  $m_1 = 0.797$ ; (3)  $m_1 = 1.000$

대열안정성이 증가한 것으로 Choudhary 와 Varma<sup>33)</sup>에 의해 보고된 바와 동일한 경향이다.

또한 poly (HEMA-co-ATMS)에 HEMA의 물분율을 0.799와 poly (HEMA-co-ATMOS)에 HEMA의

Table 5. Thermogravimetric analysis of poly(HEMA-co-ATMS) and poly(HEMA-co-ATMOS)

Polymer Systems	Mole fraction of HEMA( $m_1$ ) in copolymer	IDT (°C)	DT for weight losses (°C)			$D_{max}$ (°C)
			25%	50%	75%	
HEMA-ATMS	0.799	268	384	409	428	419
HEMA-ATMS	0.855	279	378	412	434	423
HEMA-ATMS	0.913	287	390	418	438	429
HEMA-ATMOS	0.556	260	374	408	458	400
HEMA-ATMOS	0.797	278	385	417	449	421
HEMA	1.000	299	399	424	446	422

물분율 0.797인 유사한 경우를 비교하면 poly (HEMA-co-ATMOS)가 상대 열안정성이 좋은 것을 알 수 있다.

## 2) 시차주사 열량계법에 의한 결과

시차주사 열량계법은 일정 압력, 부피에서 온도 변화에 따른 열량의 변화량  $[(\frac{dq}{dt})_{\Delta T=0}]$ , 즉 시간에 대한 엔탈피 변화량  $dH/dt$ 를 측정하는 방법<sup>32)</sup>으로 엔탈피 변화는 시차주사 열량계 곡선의 흡열 전이 피이크에 의해 닫혀진 면적에 비례하며 면적은  $K \cdot \Delta H(K; \text{온도에 무관한 상수})$ 이다. Poly(HEMA-co-ATMS)와 poly(HEMA-co-ATMOS)의 시차주사 열량계 곡선은 그림.8과 그림.9에 각각 나타내었다. 두 공중합체의 흡열 전이에 의한 엔탈피 변화는 공중합체 조성에 HEMA의 물분율이 증가함에 따라 증가하였다.

표 6은 poly (HEMA-co-ATMS)와 poly (HEMA-co-ATMOS)의 엔탈피와 엔트로피 변화를 흡열 전이 온도가 393~410 °C일때 cal/g과 cal°K로 각각 나타내었다. Poly(HEMA-co-ATMS)에 HEMA의 물분율 0.913과 poly(HEMA-co-ATMOS)에 HEMA의 물분율 0.910인 유사한 경우를 비교하면 poly(HEMA-co-ATMOS)의 엔탈피와 엔트로피 변화가 더 큰것을 알 수 있다. 이러한 경향은 열무게 측정법에 의해 확인된 poly (HEMA-co-ATMOS)의 상대 열안정성이 좋다는 사실과 잘 일치하고 있다.

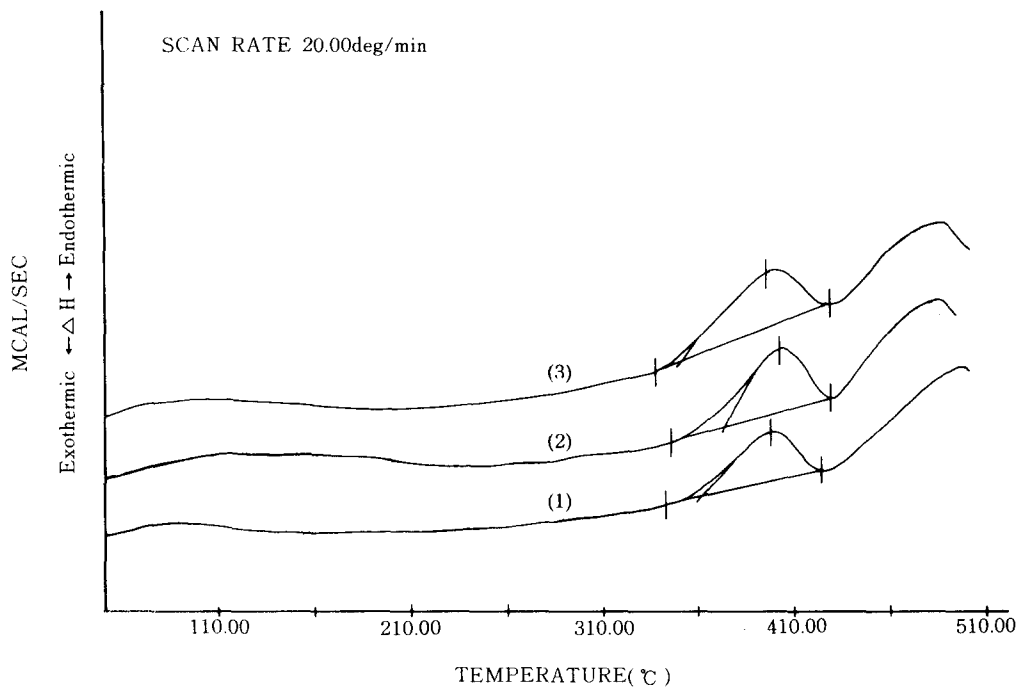


Fig. 8. DSC thermograms of poly(HEMA-co-ATMS) in nitrogen atmosphere  
(1)  $m_1 = 0.855$ ; (2)  $m_1 = 0.913$ ; (3)  $m_1 = 0.983$

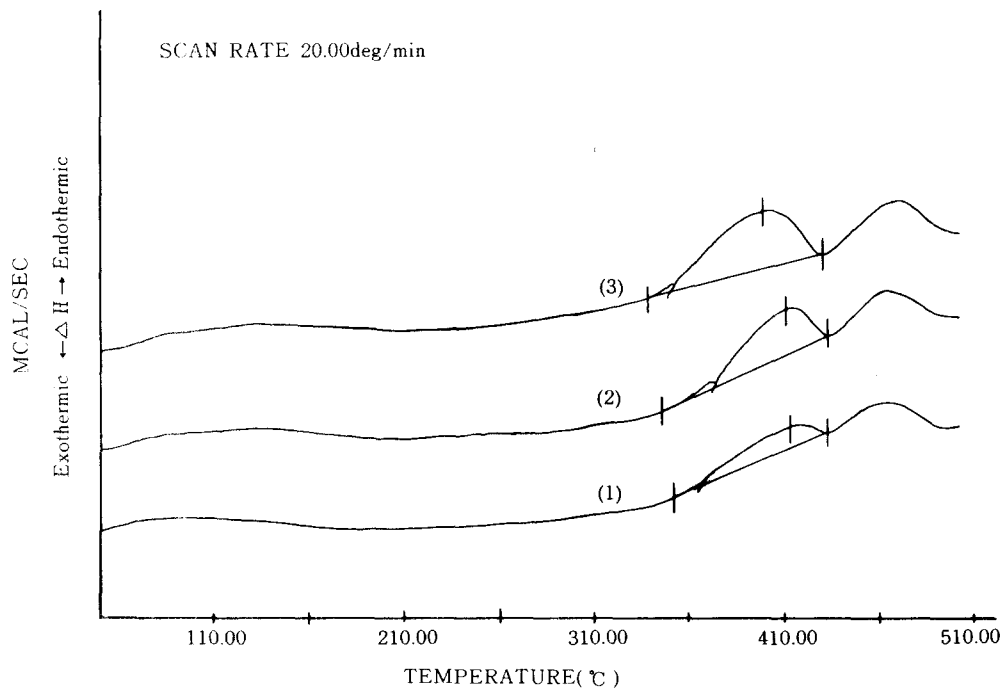


Fig. 9. DSC thermograms of poly(HEMA-co-ATMS) in nitrogen atmosphere  
(1)  $m_1 = 0.566$ ; (2)  $m_1 = 0.797$ ; (3)  $m_1 \times = 0.910$



Table 6. Enthalpy and entropy changes associated with the endothermic transition of poly(HEMA-co-ATMS) and poly(HEMA-co-ATMOS)

Polymer Systems	Mole fraction of MEMA(m <sub>1</sub> ) in copolymer	Temperature of endothermic transition(°C)	ΔH(cal/g)	ΔS(cal/g°K)
HEMA-ATMS	0.855	410	14.56	2.13×10 <sup>-2</sup>
HEMA-ATMS	0.913	409	22.27	3.26×10 <sup>-2</sup>
HEMA-ATMS	0.983	397	38.95	4.81×10 <sup>-2</sup>
HEMA-ATMOS	0.566	395	27.02	4.04×10 <sup>-2</sup>
HEMA-ATMOS	0.797	399	34.97	5.20×10 <sup>-2</sup>
MEMA-ATMOS	0.910	393	37.98	5.70×10 <sup>-2</sup>

3-4. 공중합체의 팽윤성

팽윤성은 수화겔의 특유한 성질<sup>34)</sup>로 수화겔의 화학적 구조가 물과 친화도를 갖기 때문에 생긴다. 수화겔은 물에 녹지 않고 물을 흡수하여 팽윤할때 겔 안에 흡수된 물의 화학 퍼텐셜이 겔 표면에 있는 물의 화학 퍼텐셜과 평형 상태가 될때까지 부피가 증가한다. 수화겔이 물을 흡수함에 따라 고분자 사슬은 팽창하여 팽윤에 대항하는 힘이 생기고 수화겔이 물을 흡수하는 힘은 삼투압(π)에 기인한다. 그러므로 팽윤 과정은 물을 흡수하여 고분자 사슬이 팽창되고 팽창된 고분자 사슬이 수축하려는 힘(p)에 의해 대응된다. 따라서 평형 상태일때 팽윤 압력(p)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = \pi - p$$

또한 팽윤도(wt%)의 무게 백분율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{팽윤도 (wt \%)} = \frac{\text{수화된 겔의 무게} - \text{마른 겔의 무게}}{\text{수화된 겔의 무게}} \times 100$$

Table 7. Swelling degree of poly (HEMA-co-ATMS) and poly (HEMA-co-ATMOS) and poly (HEMA-co-ATMOS) in water at 25°C

Polymers	Mole fraction of HEMA in copolymers	Swelling(wt%)
HEMA-ATMS	0.799	31.1 ± 0.5

HEMA-ATMS	0.855	34.2
HEMA-ATMS	0.913	35.2
HEMA-ATMS	0.942	37.3
HEMA-ATMOS	0.566	33.4
HEMA-ATMOS	0.797	36.9
HEMA-ATMOS	0.910	38.0
HEMA	1.000	40.5

\* Swelling(wt%) =  $\frac{\text{wt. of hydrated gel} - \text{wt. of dry gel}}{\text{wt. of hydrated gel}} \times 100$

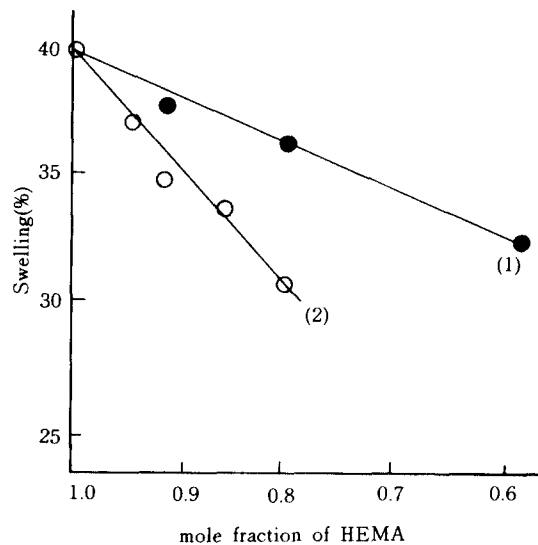


Fig. 10. Swelling degree of poly (HEMA-co-ATMS) and poly(HEMA-co-ATMOS) in water at 25°C (1) Poly(HEMA-co-ATMS); (2) Poly(HEMA-co-ATMOS)

Poly(HEMA-co-ATMS)와 poly(HEMA-co-ATMOS)의 25°C일때 물에 대한 팽윤도는 표 7과 그림 10에 나타내었다. Poly(HEMA-co-ATMS)는 공중합체 조성에 HEMA의 몰분율이 증가함에 따라 31.1~37.3%로 증가하였고 poly(HEMA-co-ATMOS)는 33.4~38.0%로 증가하였으며 poly(HEMA)는 40.5%를 나타내었다. Poly(HEMA-co-ATMS)와 poly(HEMA-co-ATMOS)에 HEMA의 몰분율이 유사한 경우를 비교하면 팽윤도는 다음과 같은 순서이다.

Poly(HEMA) > Poly(HEMA - co - ATMS) >  
Poly(HEMA - co - ATMS)

이러한 경향은 물과 친화도를 갖는 수화겔의 결사슬에 있는 작용기의 영향으로 작용기와 물과의 친화도가 공중합체내의 hydroxyl 기 > methoxy 기 > methyl 기와 같은 순서이기 때문인 것으로 고찰된다.

#### 4. 결 론

2-Hydroxyethyl methacrylate 와 기능성 silane 단량체의 공중합 반응에서 낮은 무게 변환일때 미반응 단량체의 조성 분석은 기체 크로마토그래피법으로 행하였고, 높은 무게 변환일때 공중합체의 조성은 무게 측정법에 의해서 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단량체의 조성에 기능성 silane 의 함량이 증가함에 따라서 공중합의 속도는 감소하고, 성장하고 있는 고분자 라디칼은 기능성 silane 단량체 allyltrimethylsilane(ATMS) 및 allyltrimethoxysilane(ATMOS) 보다 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) 와 반응하는 것을 선호한다( $k_{11} > k_{12}$ ).
2. 두 공중합에서 얻어진 단량체의 반응성 비는 HEMA - ATMS 공중합에서  $r_1(\text{HEMA}) = 6.62 \pm 0.07$ ,  $r_2(\text{ATMS}) = 0.07 \pm 0.01$ 이고 ; HEMA - ATMOS 공중합에서  $r_1(\text{HEMA}) = 4.09 \pm 0.14$ ,  $r_2(\text{ATMOS}) = 0.06 \pm 0.01$ 이다.
3. 기능성 silane 공중합체 조성에 HEMA 의 함량이 증가함에 따라 상대 열안정성이 증가하고, poly(HEMA - co - ATMS) 보다 poly(HEMA - co - ATMOS) 의 열안정성이 높다.
4. Poly(HEMA - co - ATMOS) 의 용융 엔탈피 및 엔트로피 변화가 poly(HEMA - co - ATMS) 의 용융 엔탈피 및 엔트로피 변화 보다 크다.
5. 25°C에서 물에 대한 팽윤도가 poly(HEMA) > poly(HEMA - co - ATMOS) > poly(HEMA - co - ATMS) 의 순서로 나타난 것은 수화겔의 결사슬에 있는 작용기의 물에 대한 친화도 hydroxyl 기 > methoxy 기 > methyl 기의 순서와 일치한다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단연구비의 지원에 의하여 이루어진바 이에 대하여 심심한 감사를 드린다.

#### 참 고 문 헌

- 1) D. Wichterle and D.Lim, *Nature.*, 185, 117(1960).
- 2) S.D. Bruck, *J. Biomed. Mat. Res.*, 7, 387(1973).
- 3) M. Tollar, M. Stol, and K. Kliment, *J. Biomed. Mat. Res.*, 3, 305(1969).
- 4) B.D. Rantner and A.S. Hoffmann, *ACS. Symp. Ser.*, No. 31, Washington D. C., 1(1976).
- 5) P. Nathan, E. J. Law, B.G. Macmillan, D. F. Murphy, S. H. Ronel, J.D. Andrade, and R. A. Abrahams, *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs.*, XXII, 30(1976).
- 6) M.B. Huglin and D. J. Sloan, *Angew. Makromol. Chem.*, 118, 197(1983).
- 7) M.B. Huglin and D.J. Sloan, *Br. Polym. J.*, 15, 165(1983).
- 8) B.S. Lovowitz, J.N. LaGuerre, W.S. Galem, F. E. Gould, J. Scherer, and H. Schoenfeld, *Trans. Soc. Artif. Int. Organs.*, XIV, 82(1968).
- 9) Y. Chujo, T. Shishino, and Y. Yamashita, *Polym. J.*, 16, 495(1984).
- 10) R.S. Ward, Jr. and E. Nyilas. "Organometallic Polymers" Academic Press, New York, N. Y., 1978.
- 11) L. Leduc, L.P. Balanchard, and S. L. Malhotra, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A14, 389(1980).
- 12) T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, *J. Amer. chem. Soc.*, 105, 7473(1983).
- 13) P. Bajaj and G. N. Babu, *Eur. Polym. J.*, 12, 601(1976).
- 14) P. Bajaj, Y.P. Khanna, and G. N. Babu, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 14, 465(1976).
- 15) P. Bajaj, D.C. Gupta, and G.N. Babu, *Eur. J.*, 13, 623(1977).
- 16) P. Bajaj and D. C. Gupta, *Eur. Polym. J.*, 15, 271(1979).
- 17) G.N. Babu, D.R. Atodaria, and A. Deshpande, *Eur. Polym. J.*, 17, 427(1981).
- 18) V.L. Rao and G.N. Babu, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A20 (5 & 6), 527(1983).
- 19) M.A. Al-Issa, T.P. Davis, M.B. Huglin, I.B. Yahya, and D.C.F. Yip, *Eur. Polym. J.*, 20, 947(1984).
- 20) P. Bajaj, P.C. Jain, and D. Gangopadhyay, *J. Polym. Sci.*, 17, 595(1979).
- 21) D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, and D.R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd Ed., Perga-

- mon Press, Oxford*, 1980.
- 22) A.L. German and D. Heikens, *Anal. Chem.*, 43, 1940(1971).
- 23) K.L. Petrac and E. Pitts, *Polym.*, 24, 729(1983).
- 24) D.A. Buckley and P. Paugostini, *Br. Polym. J.*, 13, 27(1981).
- 25) H.M. McNair and E.J. Bonelli, "*Basic Gas Chromatography*", 5th Ed., Consolidated Printers, Callifornia, 1969.
- 26) R.C. Mehrotra and P. Bajaj, *J. Organomet. Chem.*, 22, 41(1970)
- 27) F.R. Mayo and F.M.Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1594(1944).
- 28) M. Fineman and L.D. Ross, *J. Polym. Sci.*, 5, 259(1950).
- 29) T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromo, Sci. Chem.*, A9(1), 1(1975).
- 30) A. Miller and J. Szafko, *J. Polym. Sci. chem. Ed.*, 15, 1595(1977).
- 31) F.M. Lewis, F.R. Mayo, and W.F. Hulse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1701(1945).
- 32) W.W. Wendlant, "*Thermal Method of Analysis*", 2nd Ed., John wiley & Sons Inc., New York, N. Y., 1974.
- 33) M. S. Choudhary and I.K. Varma, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A20(9), 941(1983).
- 34) C.A. Finch, "*Chemistry and Technology of water-soluble polymers*", plenum press, New Youk, N.Y., 1983