

친수성 생의용 고분자의 합성 및 물성에 관한 연구 —Poly (N-Substituted Acrylamide)와 그 공중합체—

성용길 · 고대유 · 조종수* · 김계용**

= Abstract =

Synthesis and Physical Properties of Hydrophilic Biomedical Polymers —Poly (N-substituted Acrylamide) and its Copolymer—

Yong Kiel Sung, Dae Yoo Ko, Chong Soo Cho*
and Kye Yong Kim**

N-n-Propylacrylamide has been synthesized from acrylamide and n-propyl bromide. N-n-Propylacrylamide was copolymerized with acrylamide at 60°C in tetrahydrofuran using α, α' -azobisisbutyronitrile as initiator. The synthesized monomer and copolymers have been identified by NMR and FT-IR spectrophotometer. The swelling properties of the crosslinked homopolymers were investigated at different temperatures. Three types of hydration layer around the back-bone structure of gels were determined. The thermal properties of copolymers were also measured by differential scanning calorimeter and thermogravimetry. As the amounts of N-n-propylacrylamide are increased, the enthalpic changes associated with endothermic transition and glass transition of the copolymers are decreased. As the amount of N-n-propylacrylamide is increased, the thermal stability is increased. The activation energies of thermal decomposition and dehydration for the poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide) have been evaluated by Freeman and Carroll's method. As the amounts of N-n-propylacrylamide are increased, the activation energies of thermal decomposition and dehydration are increased.

요 약

N-n-Propylacrylamide는 n-propyl bromide와 acrylamide로 부터 합성하였고, 합성된 N-n-propylacrylamide를 THF용매속에서 개시제로 AIBN을 사용하여 60°C에서 acrylamide와 공중합시켰다. 그리고 합성된 단량체와 공중합체는 NMR과 IR에 의하여 확인하였다.

<접수: 1988년 5월 20일>

동국대학교 이과대학 화학과

*전남대학교 공과대학 고분자공학과

**한양대학교 공과대학 공업화학과

Dept. of Chemistry, Dongguk University

*Dept. of Polymer Eng., Chun Nam National University

**Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University

물에 대한 팽윤된 양은 여러 온도에서 측정하여 가교된 중합체 수화겔속에 들어있는 물이 3가지 형태의 수화층에 존재함을 알았다.

시차주사 열량계와 열무게 분석기를 이용하여 가교공중합체들의 열적 성질을 측정한 결과 N-n-propylacrylamide의 양이 증가함에 따라 유리전이온도 및 엔탈피 변화는 감소하나 열 안정성은 증가하는 경향을 나타내었다.

공중합체들에 대한 열 분해시의 활성화에너지 및 팽윤된 수화겔내의 물이 탈수될 때의 활성화에너지를 Freeman-Carroll법으로 계산한 결과 N-n-propylacrylamide의 양이 증가함에 따라 열분해 및 탈수시의 활성화에너지는 증가하였다.

1. 서 론

생체에 적용할 수 있는 고분자 물질들은 혈액 적합성, 구조적 기능성, 내구성 및 멸균에 대한 적합성등이 요구된다. 또한 생체내 효소의 가수분해에 대한 저항, 물, 염, 산화등에 의한 화학적 분해에 대한 저항 및 응력의 결과로 인한 물리적 분해에 대한 저항들이 요구된다¹⁻³⁾.

상대적으로 많은 물을 함유하고, 연성, 점탄성 및 물리적 성질이 좋은 수화겔이 생체적합성 고분자로 보고되어져 있다^{4,5)}. 이러한 수화겔들은 물 또는 용매에 팽윤되었을때 기계적 탄성이 떨어지는 점, 친수성에 의한 표면의 단백질 흡착, 낮은 산소 투과성들의 문제점이 있어 다른 단량체와 공중합시킴으로서 이 문제를 보완하려는 많은 연구가 진행되어 왔다⁶⁻⁹⁾.

수화겔에 3차적 구조 또는 망상구조를 형성하는 가교중합체가 제안되어져 왔으며, 수화겔의 이상적인 matrix를 고안하기 위해 고분자 matrix의 친수성 및 소수성 작용에 의한 팽윤성 연구가 보고되어졌다¹⁰⁾.

수화겔 중 가교제가 들어간 poly (acrylamide)는 대표적인 수화겔로 투명하고, 친수성이 좋으며, 안정하고, 가교화를 쉽게 형성하며 매우 강한 수소결합을 형성하는 특징으로 인해 섬유, 제지도료 및 건축제등 여러 분야에 걸쳐 이용되고 있다.

특히 의용 고분자로서 artificial heart component, blood & tissue compatible interfaces, aortic implant tube 및 assist bladder등에 응용되어지고 있다. 그러나 poly (acrylamide)는 기계적 성질이 약하고 산성 내지 염기성 용액내에서 온도의 상승에 따라 가수분해가 일어나므로 신체내의 pH와 온도에서 안정한 polyamide gel이 요구되어 이를 보완하려 하고 있다.

Kopecek 등^{11,12)}은 poly (N-substituted acrylamide)

의 tissue compatibility에 대한 연구에서 poly (N-substituted acrylamide)가 poly (acrylamide)에 비해 hydrolytic stability를 갖는다고 보고하였다.

본 연구에서는 acrylamide의 가수분해 현상을 억제하기 위해서 N-substituted acrylamide인 N-n-propylacrylamide를 합성하였고, 기계적 성질은 공중합 가교제 N,N'-methylenebisacrylamide를 사용하여 3차원 matrix 구조 또는 망상구조를 형성하여 보완하였다.

온도변화에 따른 팽윤성을 측정하여 친수성기와 소수성기의 존재에 따른 역할을 고찰하였고, 구조적인 면과 열적 성질은 시차주사 열량계와 열무게 측정법에 의해 조사 검토하였다.

또한 Freeman-Carroll법을 이용하여 공중합체들의 열분해에 따른 활성화에너지와 팽윤된 수화겔내의 물이 탈수될 때의 활성화 에너지를 구하였다.

2. 실험

2-1 시약 및 기기

1) 시 약

Acrylamide (Junsei Chemical Co.)는 ethyl acetate로 재결정하여 사용하였으며¹³⁾, n-propyl bromide (Junsei Chemical Co.)는 증류 (71.0°C/760 mmHg)한 후 기체 크로마토그래피로 순도가 99%이상임을 확인하여 사용하였다. 또한 NaH (Adrich Chemical Co.)는 petroleum ether로 여러번 씻어준 다음 사용하였고¹⁴⁾ α, α'-azobisisobutyronitrile (Tokyo Kassei Co.)은 methanol-chloroform으로 재결정하여 사용하였다.

N,N'-Methylenebisacrylamide (Adrich Chemical Co.)은 특급시약을 그대로 사용하였으며, N,N'-dimethylformamide, tetrahydrofuran 및 벤젠등은 일반적인 방법으로 정제하여 기체 크로마토그래피로 순도가

각각 99%임을 확인한 후 사용하였다.

2) 기 기

적외선 스펙트럼은 Nicolet MX-S FT-IR 분광기를 사용하여 KBr pellet 또는 NaCl cell상에서 얻었다.

핵자기 공명 흡수 스펙트럼은 Varian T-60A를 사용하였고, 용매로 deuteriated chloroform (CDCl_3)과 deuteriated water (D_2O)를 사용하여 얻었다.

공중합체를 합성하기 위하여 항온조는 Fisher water-bath Model 80을 사용하였고 합성된 공중합체를 건조하기 위하여 TOYO KI-5 Incubator를 사용하였다.

열 분석으로 differential scanning calorimeter (Perkin-Elmer DSC-4)와 thermogravimetric analyzer (Perkin-Elmer TGS-2)를 각각 사용하였다.

2-2 N-n-Propylacrylamide의 합성

냉각기, 안정깔대기 및 N_2 개스 주입관을 갖춘 1000 ml 3구플라스크에 NaH 6g과 N,N'-dimethylformamide 75 ml를 넣어 교반하면서 N,N'-dimethylformamide 75 ml에 acrylamide 14 g (0.2 M)을 녹인 용액을 약 1시간 동안 적하했다. 실온에서 3시간 정도 교반하면서 반응시킨 후 31 g (0.25 M)와 n-propylbromide와 0.05 g의 phenothiazine을 가했다. N-n-propylacrylamide의 생성을 TLC에 의해 확인한 다음 침전을 여과하고, 감압 증류하여 N,N'-dimethylformamide와 남은 n-propylbromide를 제거했다.

벤젠 100 ml와 증류수 50 ml를 용기에 가한 후 잘 흔들면, 용액은 두층으로 분리된다. 물층을 50 ml의 벤젠으로 2회 씻고 벤젠층을 분리해 냈다. 벤젠내의 수분을 MgSO_4 로 제거한 후 81~83°C, 1.3 mmHg에서 증류하여 생성물을 얻었다.

2-3 공중합체의 합성

1) Poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)

N-n-propylacrylamide와 acrylamide의 공중합체는 계산량의 N-n-propylacrylamide와 acrylamide 및 AIBN을 THF 용매 (Table 1 참조)에 녹여 질소 분위기의 중합용 관에 넣고 봉합한 후 진공 장치에 걸어 기포를 제거하였다. 다시 질소를 가하여 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 24~48시간 동안 반응시킨 후 미반응 단량체를 제거하기 위하여 CHCl_3 용매로 녹인 후 증류수로 침전시켰다.

이 때 얻어진 poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)는 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 조건으로 진공오븐 속에서 5일간 건조하였다.

2) 가교된 poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)

Acrylamide와 N-n-propylacrylamide 일정량에 대한 가교제의 양은 wt %로 계산하고 가교제 N,N'-methylenebisacrylamide의 wt %를 각각 2.5 및 5.0 wt %로 취하여 poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)의 합성법과 동일한 방법으로 합성하였다.

반응이 끝난후 얻어진 시료들을 3차 증류수에 7일간 팽윤시켜 미 반응물을 제거시킨 후 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 조건으로 진공오븐속에서 5일간 건조하여 시료로 사용하였다.

2-4 물에 대한 팽윤량 측정

가교제의 양을 각각 2.5 및 5.0 wt % 넣어 합성한 poly (N-n-propylacrylamide)와 가교제의 양을 5.0 wt % 넣어 합성한 poly (acrylamide)를 각각 0.05~0.1 g씩 정확히 취하여 증류수에 넣은 후 온도변화에 따른 팽윤량을 측정하였다.

평형 상태에 도달할 때까지 5일간 방치한 후, 평형에 도달한 시료 겉표면의 용매를 제거한 후 무게를 측정하여 팽윤량을 결정하였다.

2-5 열적 성질의 측정

1) 시차주사 열량계법

공중합체 및 가교공중합체들을 각각 5.0 mg씩 취하여 알루미늄 용기에 넣고 봉한 후 질소 기류하에서 30°C 에서 500°C 까지 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 온도를 상승시키면서 온도에 대한 열량변화를 측정하였다.

2) 열무게 측정법

공중합체, 가교공중합체 및 팽윤된 가교공중합체들을 5~7 mg씩 취하여 백금용기에 넣고 45 cc/min 속도의 N_2 기류하에서 30°C 에서 500°C 까지 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 온도를 상승시키면서 온도변화에 따른 무게 감소량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 N-n-Propylacrylamide의 확인

Acrylamide 유도체 합성방법은 재래의 방법^{17~21)}이 있으나 이 합성방법은 acrylamide 유도체 합성이 많은 중

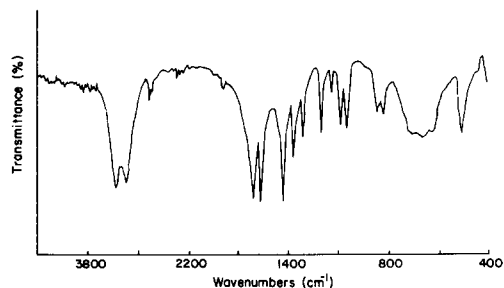


Fig. 1 FT-IR spectrum of acrylamide (KBr)

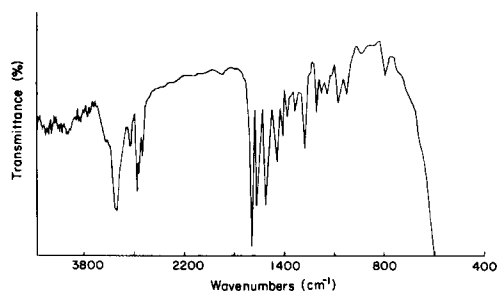


Fig. 2 FT-IR spectrum of N-n-propylacrylamide (neat)

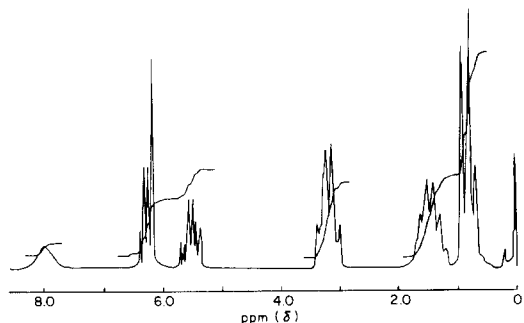
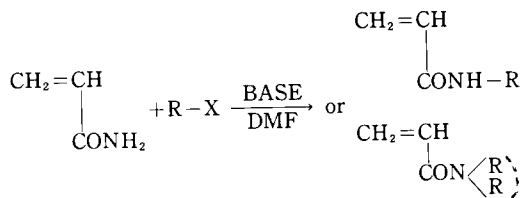
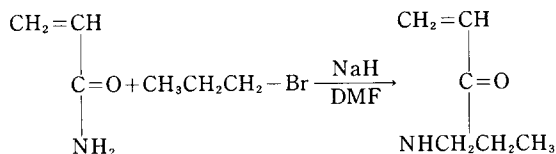


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of N-n-propylacrylamide (TMS + CDCl₃)

류의 물질이 필요하며 다양한 종류의 acrylamide 유도체를 합성할 수 없다는 단점이 지적되어 왔다. 그러므로 본 연구에서는 최근에 보고되어진 다음 반응식과 같은 새로운 합성방법¹⁶⁾으로 acrylamide 유도체를 합성하였다.



N-n-Propylacrylamide는 acrylamide와 n-propyl bromide를 염기조건하에서 다음과 같이 합성하여 확인한다.



출발물질 및 생성물의 IR 및 NMR은 Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 1에서 1차 amide에 의한 $\nu_{\text{N-H}}$ 3,540~3,520 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 2,950 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1,680 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1,640 cm^{-1} 및 $\nu_{\text{C-N}}$ 1,420 cm^{-1} 등의 피이크를 보였고, Fig. 2에서 2차 amide에 의한 $\nu_{\text{N-H}}$ 3,335 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 2,950 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1,680 cm^{-1} 및 $\nu_{\text{C=C}}$ 1,640 cm^{-1} 등의 피이크가 나타났으며, Fig. 3에서 δ 0.8 (-C-CH₃), δ 1.5 (-C-CH₂-), δ 3.1 (-N-CH₂-), δ 5.5와 δ 6.2 (-CH=CH₂) 및 δ 8.0 (-NH-) 등의 피이크가 나타난 것으로 N-n-propylacrylamide가 합성되었음을 확인하였다.

3-2 Poly (acrylamide-co-N-n-propyl-acrylamide)의 확인

N-n-Propylacrylamide와 acrylamide를 개시제 AIBN(0.03 wt %)을 사용하여 60°C, THF 용매내에서 다음의 반응식과 같이 공중합 시켰으며²²⁻²⁵⁾ 공중합시의 각 단량체의 몰분율과 반응시간 및 수율을 Table 1에 나타내었고, 이 때 합성된 공중합체는 IR과 NMR 스펙트럼을 분석하여 확인하였다.

합성된 각 중합체 및 공중합체들의 IR 및 NMR 스펙트럼을 Fig. 4, 5, 6, 7, 8 및 9에 나타내었다. Fig. 4에서 1차 amide에 의한 $\nu_{\text{N-H}}$ 3,540~3,520 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 2,950 cm^{-1} 및 $\nu_{\text{C=O}}$ 1,680 cm^{-1} 등의 피이크가 나타나며 단량체에서 나타났던 $\nu_{\text{C=C}}$ 1,640 cm^{-1} 의 피이크가 사라지고, Fig. 5에서 단량체의 δ 5.5 및 δ 6.2(-CH=CH₂)의 피이크가 사라짐으로서 poly (acrylamide)가 합성되었음을

을 확인하였다.

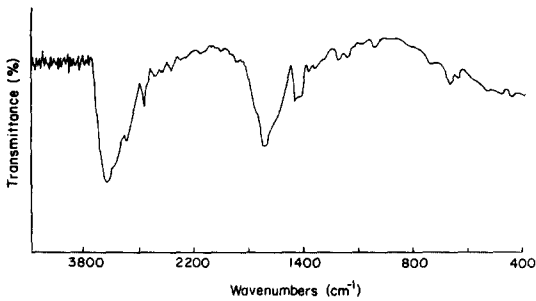
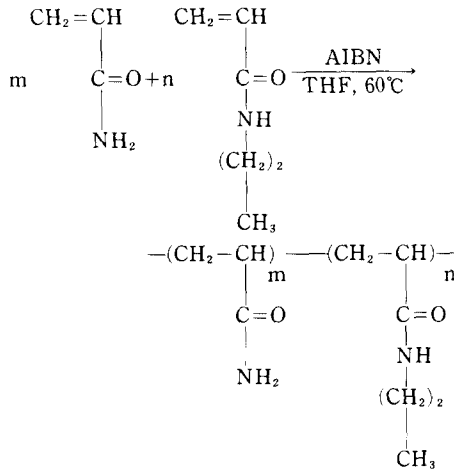


Fig. 4 FT-IR spectrum of polyacrylamide (KBr)

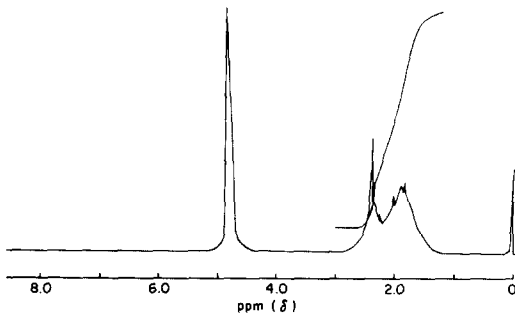


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of polyacrylamide (TMS + D₂O)

Fig. 6에서 2차 amide에 의한 $\nu_{\text{N-H}}$ $3,335 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H}}$ $2,950 \text{ cm}^{-1}$ 및 $\nu_{\text{C=O}}$ $1,680 \text{ cm}^{-1}$ 등의 피크가 나타나며 단량체의 $\nu_{\text{C=C}}$ $1,640 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나던 피크가 사라지고, Fig. 7에서 단량체의 $\delta 5.5$ 및 $\delta 6.2$ ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)에서 나타나던 피크가 사라짐으로서 poly (N-n-propylacrylamide)가 합성되었음을 확인하였다.

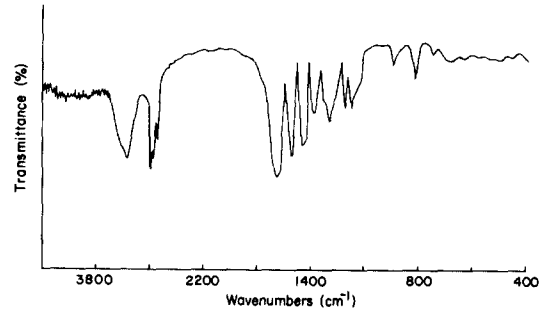


Fig. 6 FT-IR spectrum of poly (N-n-propylacrylamide) (KBr)

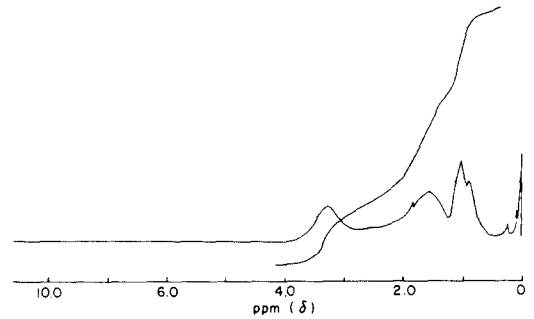


Fig. 7 ¹H-NMR spectrum of poly (N-n-propylacrylamide) (TMS + CDCl₃)

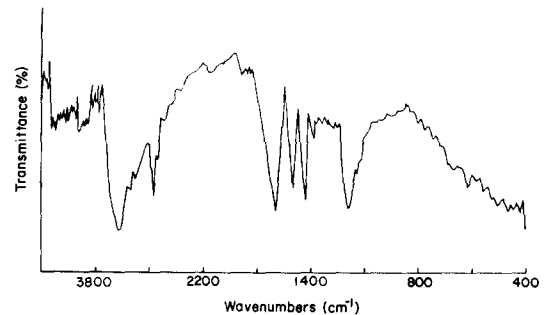


Fig. 8 FT-IR spectrum of poly (AAm-co-N-n-PA) (KBr)

Fig. 8에서 ν_{C-H} 2,950 cm^{-1} 및 $\nu_{C=O}$ 1,680 cm^{-1} 등의 피이크가 나타나며 단량체들의 $\nu_{C=C}$ 1,640 cm^{-1} 피이크가 사라지고, Fig. 9에서 δ 5.5 및 δ 6.2(-CH=CH₂) 피이크가 사라지고 poly (acrylamide)에선 나타나지만 poly (N-n-propylacrylamide)에선 나타나지 않던 δ 2.1(-CH-)의 피이크가 나타남으로서 poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)가 합성되었음을 확인하였다.

2-3 가교중합체의 온도에 대한 팽윤성

고분자의 용매에 대한 팽윤성은 고분자 matrix에 용매간의 상호작용에 의한 결과로서 고분자가 용매를 흡입하여 고분자의 부피가 증가하는 것으로 나타난다^{26,27}).

고분자의 팽윤성에 차이를 주는 요인들로는 팽윤시키는 용매의 특성, 고분자 matrix내의 친수성기 및 소수성기의 종류 및 분포상태, 고분자의 분자량 크기 및 결정성에 따른 미세구조등이 있다.

망상구조를 갖는 고분자의 팽윤성 정도는 가교밀도 물%의 비율에 반비례하고 온도 및 액체의 pH에 의한 의존도가 높다.

가교제 N,N'-methylenebisacrylamide의 양을 무게비로 2.5 및 5.0 wt % 넣어 합성한 poly (N-n-propylacrylamide)와 가교제를 5.0 wt % 넣어 합성한 poly (acrylamide)에 대하여 물을 용매로 하여 온도변화에 따른 팽윤성 측정 결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 10에서 가교제의 양이 5.0 wt % 들어간 poly (acrylamide)와 poly (N-n-propylacrylamide)의 팽윤성을 측정한 결과 10°C에서 팽윤된 물의 양은 중합체 1g당 각각 8.6ml와 6.5ml였으며 40°C의 경우 7.1ml 및

구조 차이에 기인한 것으로 가교제의 양이 증가함에 따라 구조가 더욱 단단해져 용매가 흡수될 자리가 적어진 때문으로 고찰된다.

온도가 증가함에 따라 팽윤된 양이 2.5 wt %의 가교제가 들어간 중합체의 경우 31.5°C까지, 5.0 wt %의 경우 33°C까지 급속히 감소하다가 그 이후부터 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 2.5 wt %와 5.0 wt % 들어간 중합체의 팽윤된 물의 양이 10°C에서 11.5ml와

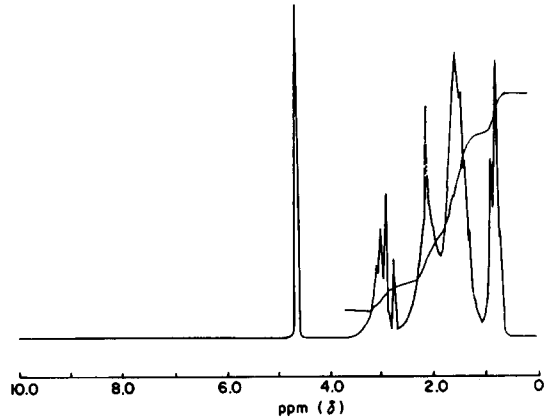


Fig. 9 ¹H-NMR spectrum of poly (AAM-co-N-n-PA) (TMS + CDCl₃)

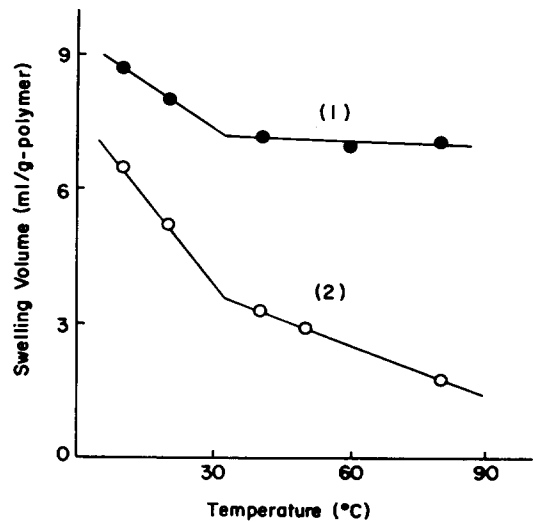


Fig. 10 Swelling property of crosslinked poly (AAM) and crosslined poly (N-n-PA) gel in water Crosslinker ; MBA (5.0 wt %) (1) poly (AAM), (2) poly (N-n-PA)

Table 1 Solution polymerization of acrylamide (AAM) and N-n-propylacrylamide (N-n-PA) using α , α' -azobisisobutyronitrile as initiator

Mole fraction of AAM and N-n-PA in feed		Polymerization time (hrs.)	Polymer yield (%)
AAM	N-n-PA		
1.00	0.00	24	89
0.75	0.25	24	87
0.50	0.50	24	86
0.25	0.75	48	85
0.00	1.00	48	85

3.3 ml로 poly (acrylamide)와 poly (N-n-propyl-acrylamide) 보다 팽윤성이 더 좋은 것으로 나타났는데 이는 poly (N-n-propylacrylamide)에도 poly (acrylamide)와 마찬가지로 친수성의 2차 amide기를 가지나 소수성기인 propyl기가 존재함으로 인해 팽윤된 물의 양이 poly (acrylamide) 보다 떨어지는 것으로 고찰되어진다. 또한 각각의 팽윤된 물의 양은 33°C까지 급속히 감소하다가 그 이후부터는 완만히 감소하는 경향이 나타났었다.

Fig. 11에서 가교제의 양을 각각 2.5 wt %와 5.0 wt % 넣어 합성한 poly (N-n-propylacrylamide)의 온도 변화에 따른 팽윤성을 측정한 결과 2.5 wt %의 가교제가 들어간 중합체가 5.0 wt %의 가교제가 들어간 중합체보다 10°C의 경우 중합체 1g당 팽윤된 물의 양은 각각 11.5 ml와 6.5 ml였으며 40°C의 경우 3.8 ml 및 3.3 ml로 나타났다. 이 결과로부터 가교중합체들의 용매에 대한 팽윤량은 가교제의 wt가 증가함에 따라 감소함을 나타내는 사실을 알 수 있다. 이 사실은 가교중합체의 matrix 6.5 ml, 20°C의 경우 8.2 ml와 5.2 ml로 팽윤된 양이 크게 차이가 났으며 31.5°C 및 33°C를 지나 40°C의 경우

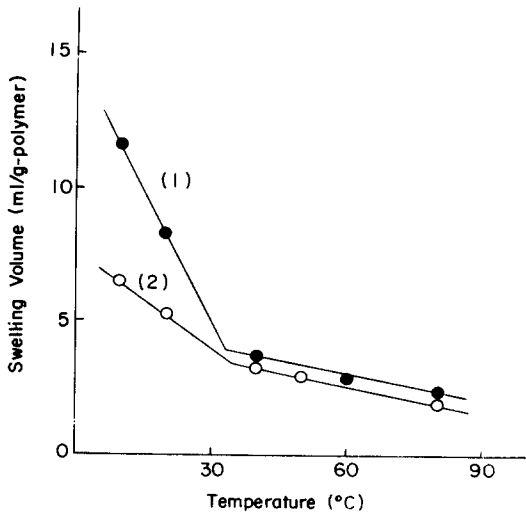


Fig. 11 Swelling property of crosslinked poly (N-n-PA) gel in water
Crosslinker ; Methylenebisacrylamide (MBA)
(1) 2.5 wt%, (2) 5.0 wt%

3.7 ml와 3.3 ml, 80°C에선 2.2 ml와 1.9 ml로 비슷한 값을 나타내었다.

Fig. 10과 Fig. 11의 결과로부터 수화겔내의 물은 온도가 증가함에 따라 팽윤된 물이 크게 변화하는 부분과 양이 변화가 적은 부분으로 나눌 수 있는데 이러한 결과는 중합체의 안정한 입체 배열에 있어서 물의 센 응집력에 의해 소수성기인 propyl기가 수중에서 배제되면서 수중에서 소수성기가 서로 연결되는 소수결합과 중합체내의 친수성기인 2차 amide기와 물 분자사이에서 수소결합이 강하게 형성되고 이보다 약하나 중합체와 결합한 물 주변에서 물 분자와 물 분자 사이의 수소 결합이 형성되는 것으로 고찰된다⁹⁾.

수화겔내의 물은 수화겔내의 세그먼트와 강하게 결합

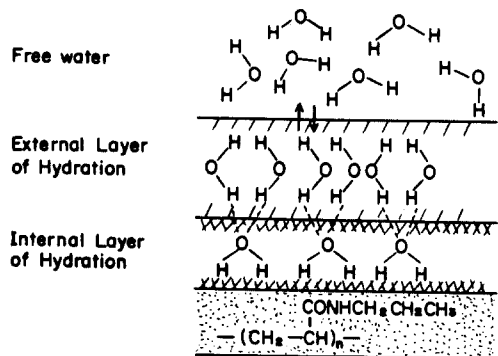
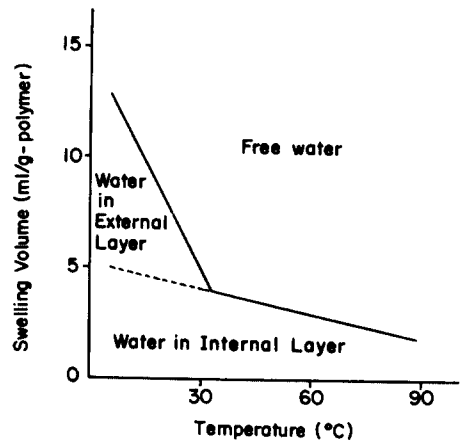


Fig. 12 Three types of hydration layers around the hydrogel

된 bound water, 그 보다 결합력이 약한 interfacial water 및 자유로운 물인 bulk-like water 등과 같은 세 가지 상태로 존재한다는 것이 Sung 등^{29,30)}에 의해 연구되었다.

이상과 같은 사항을 종합해 볼 때 poly (acrylamide) 와 poly (N-n-propylacrylamide)의 팽윤성 실험에서는 Fig. 12에서와 같이 수화겔 내층에 존재하여 중합체와 강하게 결합된 물, 내층에 존재하는 물과 수소결합을 이루어 외층에 존재하는 물 및 자유로운 물로 존재하여 온도가 올라감에 따라 외층에 존재하는 물은 활성화되나 내층의 물은 거의 활성화되지 않는 것으로 고찰된다.

즉 2.5 wt%의 가교제가 들어간 poly (N-n-propylacrylamide)의 경우 온도가 31.5°C까지 증가함에 따라 친수성기인 2차 amide기와 소수성기인 propyl기에 강하게 결합된 물과 수소결합을 형성한 물이 수소결합이 끊어짐에 따라 외층에서 자유롭게 활성화되어지나 내층의 물은 수소결합과 친수성기에 의해 활성화되지 못하는 것으로 고찰된다.

또한 가교제의 양을 변화시켜 팽윤된 물의 양을 측정 한 결과 가교제의 양이 증가함에 따라 외층에 존재하는 물의 양이 현저하게 감소하는 반면 내층에 존재하는 물에는 거의 변화가 없는데 이러한 결과로부터 중합체내에 팽윤되는 물의 양은 외층에 존재하는 물의 양에 따라 크게 좌우된다는 것을 알 수 있었다.

3-4 공중합체의 열적 성질

1) 시차주사 열량계법

시차주사 열량계법 (DSC)은 온도를 변화시켜 가면서

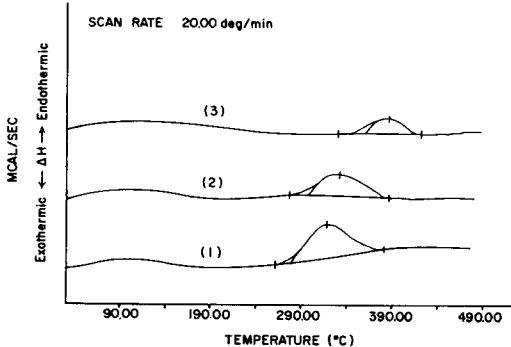


Fig. 13 DSC thermograms of poly (AAM-co-N-n-PA) in nitrogen atmosphere
 (1) poly (AAM)
 (2) poly (AAM-co-N-n-PA)
 (3) poly (N-n-PA)

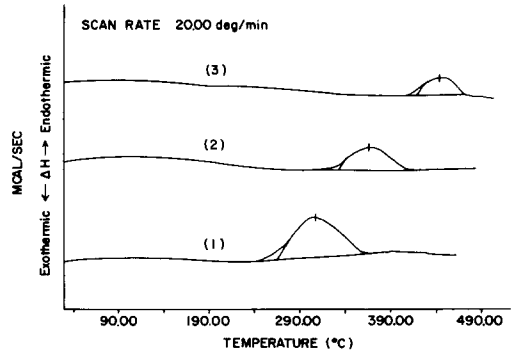


Fig. 14 DSC thermograms of crosslinked poly (AAM-co-N-n-PA) in nitrogen atmosphere
 Crosslinker ; MBA (5.0 wt% on the basis of total monomers)
 (1) poly (AAM)
 (2) poly (AAM-co-N-n-PA)
 (3) poly (N-n-PA)

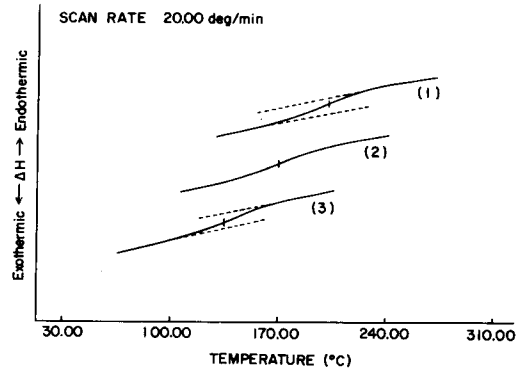


Fig. 15 DSC thermograms of the poly (AAM-co-N-n-PA) showing the glass transition temperature.
 (1) poly (AAM)
 (2) poly (AAM-co-N-n-PA)
 (3) poly (N-n-PA)

시료로 흐르는 열의 양(dQ/dT)을 측정하는 방법으로 DSC 곡선에서 피이크의 수, 위치 및 모양으로부터 시료를 정성적으로 확인할 수 있고 피이크의 넓이는 시료가 변성할 때의 엔탈피의 변화에 관계되므로 시료중에 반응을 일으키는 물질이나 시료의 열에 대한 변수들을 정량적으로 계산할 수 있다.

또한 고분자의 유리전이는 무정형 부분의 분자쇄 운동이 일어나 유리상태에서 고무상태로 전이하는 현상을 말한다. 이 때에는 온도에 따른 비체적의 변화율이 바뀌게

되기 때문에 열용량의 기선변화가 생긴다. 이러한 유리 전이는 고분자의 구조분석에 이용되며 평균분자량이나 가교화 같은 구조적 요인에 의해 변화가 일어난다^{31,32}.

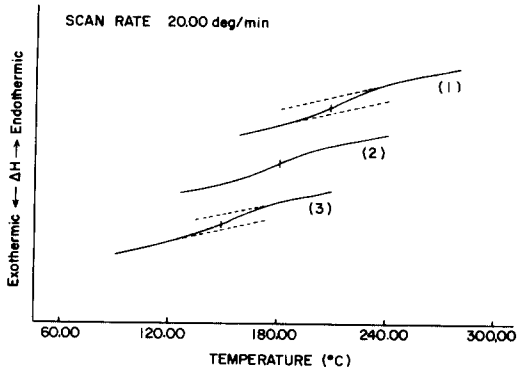


Fig. 16 DSC thermograms of the crosslinked poly (AAM-co-N-n-PA) showing the glass transition temperature
 (1) poly (AAM)
 (2) poly (AAM-co-n-PA)
 (3) poly (N-n-PA)

공중합체 및 가교공중합체들의 DSC thermogram은 Fig. 13 및 Fig. 14에 각각 나타내었다. 또한 이 DSC thermogram들로부터 유리전이온도를 얻었다(Fig. 15, Fig. 16).

이 DSC thermogram들로부터 흡열전이를 가지고 각각의 공중합체 및 가교공중합체의 물분율에 따른 유리전이온도, 용융분해 엔탈피 및 엔트로피 값을 Table 2 및 Table 3에 나타내었다.

Table 2 및 Table 3의 결과로부터 N-n-propyl-acrylamide의 양이 증가함에 따라 유리전이온도가 감소하고 가교제가 들어있는 공중합체가 가교제가 들어있지 않은 공중합체보다 유리전이온도가 높은 것으로 나타났는데 그 이유는 acrylamide에는 존재하지 않으나 N-n-propylacrylamide에는 존재하는 bulk한 propyl기가 가열됨에 따라 분자쇄 운동이 활발해 짐으로 인해 poly (N-n-propylacrylamide)가 poly (acrylamide) 보다는 낮은 온도에서 유리전이온도가 나타나는 것으로 고찰된다.

또한 엔탈피 및 엔트로피 변화는 N-n-propyl-

Table 2 Enthalpy and entropy changes associated with the endothermic transition of poly (AAM-co-N-n-PA)

Mole fraction of AAm and N-n-PA in feed		Glass transition temperature (°C)	Temperature of endothermic transition (°C)	ΔH (cal/g)	ΔS (cal/g°K)
AAm	N-n-PA				
1.00	0.00	201.4	318.1	69.79	1.18×10^{-1}
0.75	0.25	182.5	323.4	40.24	6.75×10^{-2}
0.50	0.50	171.7	334.5	23.34	3.84×10^{-2}
0.25	0.75	155.5	357.2	18.25	2.90×10^{-2}
0.00	1.00	136.9	382.9	14.99	2.29×10^{-2}

Table 3 Enthalpy and entropy changes associated with the endothermic transition of crosslinked poly (AAM-co-N-n-PA)

Mole fraction of AAm and N-n-PA in feed		Glass transition temperature (°C)	Temperature of endothermic transition (°C)	ΔH (cal/g)	ΔS (cal/g°K)
AAm	N-n-PA				
1.00	0.00	214.8	329.0	75.44	1.25×10^{-1}
0.75	0.25	192.5	341.0	50.59	8.24×10^{-2}
0.50	0.50	179.5	365.3	27.74	4.35×10^{-2}
0.25	0.75	158.2	404.5	22.28	3.29×10^{-2}
0.00	1.00	140.6	445.8	19.52	2.72×10^{-2}

acrylamide의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 vinyl polymer에서 관능기의 전자밀도 증가와 bulk 함으로 인한 입체 효과 때문에 결합강도가 감소함에 기인하는 것으로 고찰된다.

2) 열무게 측정법

열무게 측정분석은 온도변화에 따른 시료의 무게변화를 측정하여 분석하는 방법으로 TGA에 의한 온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열 변화상태, 시료의 열 안정성, 물질의 구성비 및 가열중에 생긴 공중합체의 열적 성질도 알 수 있다^{31,32}.

공중합체, 가교공중합체 및 팽윤된 가교공중합체에 대한 열분해 곡선을 Fig. 17, Fig. 19 및 Fig. 21에 나타내었다. 열분해 곡선으로부터 얻은 DTG 곡선을 Fig. 18, Fig. 20 및 Fig. 22에 나타내었다.

Fig. 17과 Fig. 19의 결과로부터 poly (N-n-propylacrylamide)가 poly (acrylamide) 보다 더 열 안정성이 좋은 것으로 나타났으며 Fig. 18과 Fig. 20의 DTG 곡선으로부터 poly (N-n-propylacrylamide)와 가교된 poly (N-n-propylacrylamide)의 최대분해 온도는 각각 432.9°C와 438.5°C임을 알 수 있었다.

Fig. 21의 팽윤된 가교공중합체의 열분해 곡선의 경우 온도가 증가함에 따라 1차적으로 공중합체내에 팽윤된 물의 탈수가 일어나고 2차적으로 공중합체의 열분해가 일어나고 있다.

또한 N-n-propylacrylamide의 양이 증가함에 따라 팽윤된 양은 감소하지만 탈수 및 열분해 온도는 증가하는 경향을 나타내었는데 그 이유는 bulk한 propyl기에 의해 팽윤도는 감소하지만 poly (acrylamide) 보다 물이 더 강하게 흡착됨에 기인하는 것으로 고찰된다.

Fig. 22의 팽윤된 가교중합체의 DTG 곡선으로부터 150~220°C 근처에서 최대 탈수온도가 나타나며 400~450°C 근처에서는 중합체의 최대분해가 일어나는 온도임을 알 수 있었다.

한편 열무게 측정법으로 얻어진 곡선의 모양에 따라 중합체의 열분해시의 활성화에너지를 구하는 방법에는 Kissinger 법³³, Freeman-Carroll 법³⁴ 및 Ozawa 법³⁵ 등이 제안되었으나 이 논문에서는 반응차수와 활성화에너지를 동시에 결정할 수 있는 Freeman-Carroll 법³⁴을 이용하였다.

Fig. 17, Fig. 19 및 Fig. 21의 결과로부터 $\Delta \ln w / \Delta (1/T)$ 를 $\Delta \ln(dw/dt) / \Delta (1/T)$ 에 대하여 도시한 것을

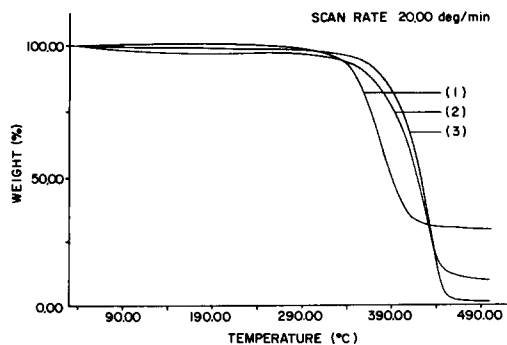


Fig. 17 TG curves of poly (AAM-co-N-n-PA) in nitrogen atmosphere
(1) poly (AAM)
(2) poly (AAM-co-N-n-PA)
(3) poly (N-n-PA)

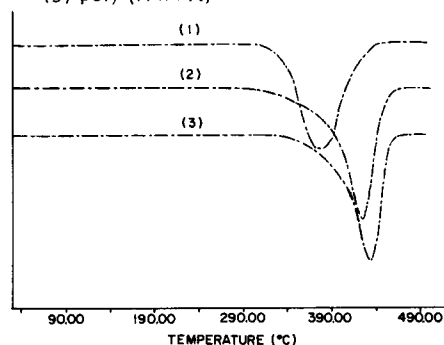


Fig. 18 DTG curves of poly (AAM-co-N-n-PA)
(1) poly (AAM)
(2) poly (AAM-co-N-n-PA)
(3) poly (N-n-PA)

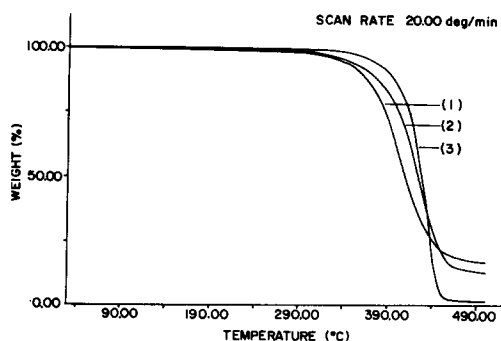


Fig. 19 TG curves of crosslinked poly (AAM-co-N-n-PA) in nitrogen atmosphere
Crosslinker ; MBA (5.0 wt% on the basis of total monomers)
(1) poly (AAM)
(2) poly (AAM-co-N-n-PA)
(3) poly (N-n-PA)

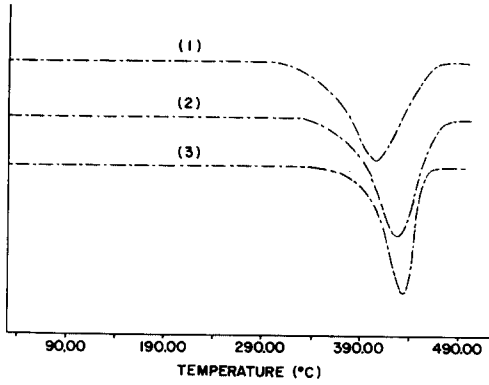


Fig. 20 DTG curves of crosslinked poly (AAM-co-n-PA)
 (1) poly (AAM)
 (2) poly (AAM-co-N-PA)
 (3) poly (N-n-PA)

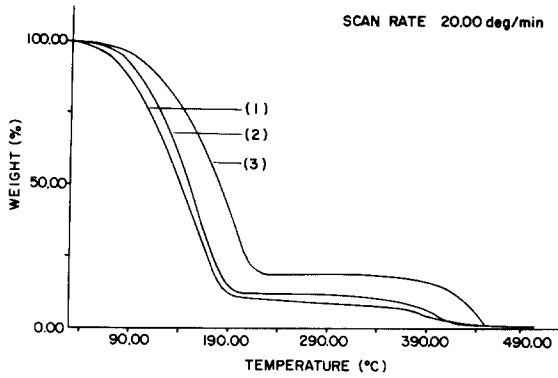


Fig. 21 TG curves of swollen hydrogels in nitrogen atmosphere
 (1) poly (AAM)
 (2) poly (AAM-co-N-n-PA)
 (3) poly (N-n-PA)

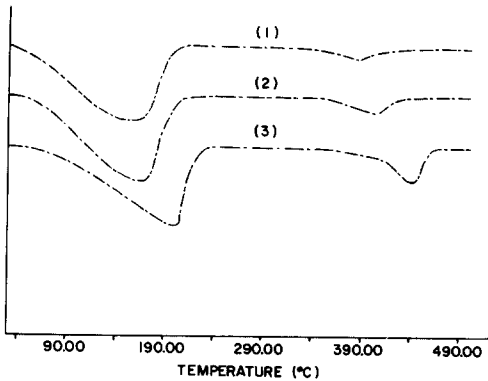


Fig. 22 DTG curve of swollen hydrogels
 (1) poly (AAM)
 (2) poly (AAM-co-N-n-PA)
 (3) poly (N-n-PA)

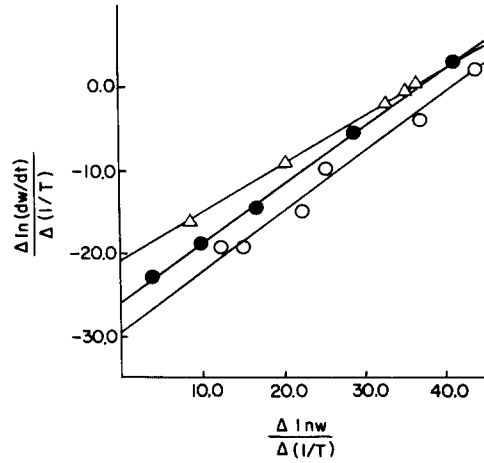


Fig. 23 The activation energies of thermal decomposition for the poly (AAM-co-N-n-PA) by Freeman and Carroll method. Δ ; poly (AAM), \bullet ; poly (AAM-co-N-n-PA), \circ ; poly (N-n-PA)

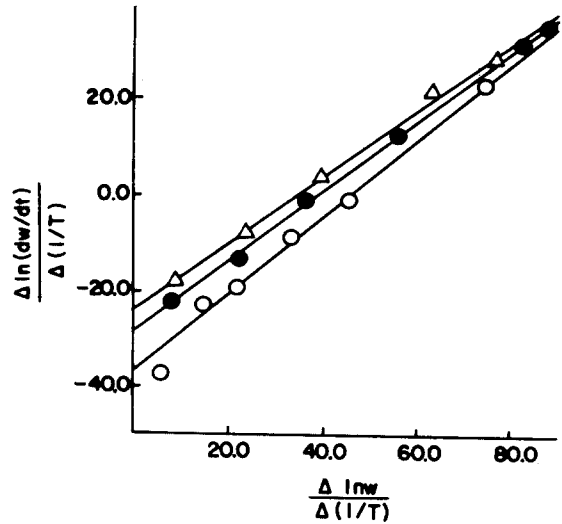


Fig. 24 The activation energies of thermal decomposition for the crosslinked poly (AAM-co-N-n-PA) by Freeman and Carroll method
 Δ ; poly (AAM), \bullet ; poly (AAM-co-N-n-PA), \circ ; poly (N-n-PA)

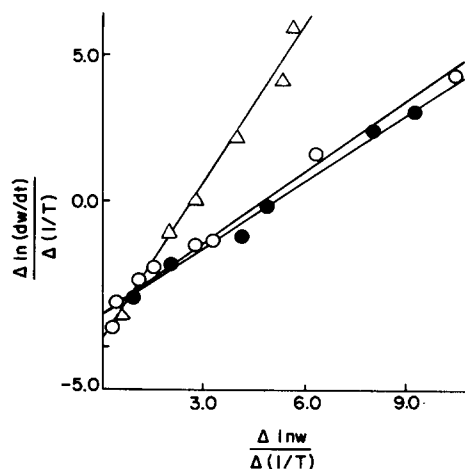


Fig. 25 The activation energies of dehydration for the swollen poly (AAM-co-N-n-PA) by Freeman and Carroll method. ○ ; poly (AAM), ● ; poly (AAM-co-N-n-PA), △ ; poly (N-n-PA)

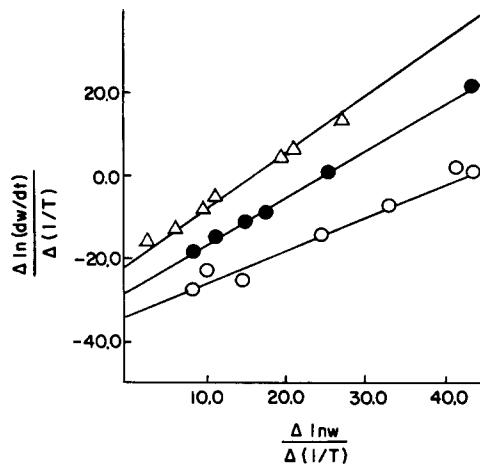


Fig. 26 The activation energies of thermal decomposition for the swollen poly (AAM-co-N-n-PA) by Freeman and Carroll method. △ ; poly (AAM), ● ; poly (AAM-co-N-n-PA), ○ ; poly (N-n-PA)

Table 4 Activation energies of thermal decomposition for the poly (AAM-co-N-n-PA) by Freeman and Carroll method

Mole fraction		Temperature range (°K)	D max (°K)	Ea (cal/deg mole)
AAM	N-n-PA			
1.00	0.00	619.6 – 668.6	649.5	41.0 ± 0.3
0.50	0.50	676.9 – 716.5	699.6	50.7 ± 0.3
0.00	1.00	682.5 – 719.2	706.0	59.2 ± 0.3

Table 5 Activation energies of thermal decomposition for the crosslinked poly (AAM-co-N-n-PA) by Freeman and Carroll method

Mole fraction		Temperature range (°K)	D max (°K)	Ea (cal/deg mole)
AAM	N-n-PA			
1.00	0.00	640.1 – 702.5	676.8	52.2 ± 0.3
0.50	0.50	672.3 – 713.3	701.4	59.4 ± 0.3
0.00	1.00	673.7 – 721.3	711.6	73.0 ± 0.3

Table 6 Activation energies of dehydration for swollen hydrogels by Freeman and Carroll method

Mole fraction		Temperature range (°K)	D max (°K)	Ea (cal/deg mole)
AAM	N-n-PA			
1.00	0.00	323.5 – 466.1	436.1	7.7 ± 0.3
0.50	0.50	339.9 – 463.3	440.1	7.8 ± 0.3
0.00	1.00	362.0 – 486.3	472.0	9.6 ± 0.3

Table 7 Activation energies of thermal decomposition for the swollen hydrogels by Freeman and Carroll method

Mole fraction		Temperature range (°K)	D max (°K)	Ea (cal/deg mole)
AAm	N-n-PA			
1.00	0.00	633.9 – 679.0	659.6	47.5 ± 0.3
0.50	0.50	654.0 – 683.8	678.4	55.5 ± 0.3
0.00	1.00	685.2 – 723.4	708.9	67.8 ± 0.3

Fig. 23, 24, 25 및 26에 나타내었으며 이들의 절편으로부터 계산한 탈수 및 열분해시의 활성화에너지를 Table 4, 5, 6 및 7에 나타내었다.

Table 4와 Table 5에서 공중합체 및 가교공중합체내의 N-n-propylacrylamide의 물분율이 증가함에 따라 열분해시의 활성화에너지는 공중합체의 경우는 41.0 cal/deg·mole에서 59.2 cal/deg·mole로 가교공중합체의 경우는 52.2 cal/deg·mole에서 73.0 cal/deg·mole로 증가하는 경향을 나타내었으며 이는 bulk한 propyl기에 의해 열분해시 더 많은 활성화에너지가 필요한 때문으로 고찰되어진다.

또한 팽윤된 수화겔이 2차적으로 중합체의 열분해시의 활성화에너지와 건조된 겔의 열분해시의 활성화에너지는 가교된 poly (N-n-propylacrylamide)의 경우 각각 73.0 cal/deg·mole과 67.8 cal/deg·mole로 거의 일치하는 경향을 나타내었다.

팽윤된 수화겔들의 탈수시의 활성화에너지는 N-n-propylacrylamide의 양이 증가함에 따라 7.7 cal/deg·mole에서 9.6 cal/deg·mole로 증가하는데 이 이유는 N-n-propylacrylamide에 존재하는 bulk한 propyl기에 의해 팽윤도는 감소하지만 poly (acrylamide) 보다는 물이 강하게 흡착함에 기인하는 것으로 고찰된다.

4. 결 론

N-n-Propylacrylamide를 합성한 후 acrylamide와 공중합시켜 IR 및 NMR스펙트럼으로 확인하였고, 온도 변화에 따른 팽윤성, 시차주사 열량계법 및 열무게 측정법에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 가교된 poly (acrylamide)와 poly (N-n-propylacrylamide) 수화겔내의 물은 내층에 존재하는 물, 외층에 존재하는 물 및 자유수인 물로 존재한다.

2) Poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)와

가교된 poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)의 유리전이온도는 N-n-propylacrylamide의 양이 증가함에 따라 감소하였고, poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)와 가교된 poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)의 용융분해 엔탈피 및 엔트로피도 N-n-propylacrylamide의 양이 증가함에 따라 감소한다.

3) Poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)계의 경우 최고분해 온도는 poly (acrylamide)가 376.35°C 이고 poly (N-n-propylacrylamide)가 432.85°C였으며, 가교된 poly (acrylamide)의 경우 403.65°C, 가교된 poly (N-n-propylacrylamide)가 438.45°C로 poly (N-n-propylacrylamide)가 poly (acrylamide) 보다 열안정성이 좋은 것으로 나타났다.

4) Poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide) 및 가교된 poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)의 활성화에너지는 poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)의 경우 poly (acrylamide)의 활성화에너지 41.0 cal/deg·mole에서 N-n-propylacrylamide의 양이 증가함에 따라 59.2 cal/deg·mole로 증가하였고, 가교된 poly (acrylamide-co-N-n-propylacrylamide)의 경우 가교된 poly (acrylamide)의 활성화에너지 52.2 cal/deg·mole가 N-n-propylacrylamide의 양이 증가함에 따라 73.0 cal/deg·mole로 증가하였다.

감사의 말 : 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구비의 지원에 의하여 이루어진 바 이에 대하여 섬심한 감사를 드린다.

참 고 문 헌

- 1) J.D. Andrade, "Hydrogels for Medical and Related Applications", ACS Symposium Series, No. 31 (1976).

- 2) N.A. Peppas, "Hydrogels in Medicine and Pharmacy", CRC Press, 1986.
- 3) C.A. Finch, "Chemistry and Technology of Water-Soluble polymer", New York, 1983.
- 4) C. Migliaresi and L. Nicolais, *Int. J. Artif. Organs.*, **3(2)**, 114 (1980).
- 5) S.D. Bruck, *Biomater. Med. Devices. Artif. Organs.*, **6(1)**, 57 (1978).
- 6) Astarita, and G.C. Sarti, *Polym. Eng. Sci.*, **18(5)**, 388 (1978).
- 7) C. Migliaresi, L. Nicodemo, L. Nicolais, and P. Passerini, M. Stol, J. Hrouz, and P. Ceferin, *J. Biomed. Mat. Res.*, **18**, 137 (1984).
- 8) Y.K. Sung, T.H. Jung, S.Y. Lee, and I.N. Jung, *J. Polym. Soc. Korea*, **10(4)**, 362 (1986).
- 9) Y.K. Sung, M.S. Jhon, D.E. Gregonis, and J.D. Andrade, *J. Polym. Soc. Korea*, **8**, 123 (1984).
- 10) K.J. Soderholm, *J. Biomed. Mater. Res.*, **18**, 27 (1984).
- 11) J. Kopecek, L. Sprincl, *Polymers in Medicine*, **4(2)**, 109 (1974).
- 12) B. Rihova, J. Kopecek, *J. Controlled Release*, **2**, 289 (1985).
- 13) D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, and D.R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1980.
- 14) E.J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **4**, 1345 (1964).
- 15) J.R. Stephens, Stamford, Conn., *U.S. Pat.*, 3,084,191 (1963).
- 16) I. Hiroshi, N. Toshini, and N. Atsuhiko, *Fr. Denande FR.*, 2,498,182.
- 17) K. Butle, P.R. Thomas, and G.J. Tyler, *J. Polym. Sci.*, **48**, 357 (1960).
- 18) H. Plaut, and J.J. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4076 (1951).
- 19) W.H. Schuller, and D.C. Guth, *J. Org. Chem.*, **23**, 1047 (1958).
- 20) W.S. Fones, *J. Org. Chem.*, **4**, 1099 (1949).
- 21) W.M. Thomas, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Academic Press, N.Y., Vol. 1, 1968.
- 22) J.P. Riggs, and F. Rodriguez, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 3151 (1967).
- 23) D.L. Murfin, K. Hayashi, and L.E. Miller, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 1967 (1970).
- 24) Y. Iwokura, F. Toda, Y. Torii and R. Sekii, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 1985 (1967).
- 25) J.F. Raber, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Wiley-Interscience, N.Y., 1980.
- 26) P.J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Cornell Ithaca, New York, 1953.
- 27) J.T. Alfrey, and W.G. Lloyd, *J. Polym., Sci.*, **62**, 159 (1962).
- 28) D.J. Buckley, M. Berger, and D. Poller, *J. Polym. Sci.*, **56**, 163 (1962).
- 29) Y.K. Sung, M.S. Jhon, D.E. Gregonis, and J.D. Andrade, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3719 (1981).
- 30) Y.K. Sung, Ph. D. Dissertation, *The University of Utah, Salt Lake City, Utah* (1978).
- 31) W.W. Wendlant, "Thermal Methods of Analysis", 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., 1974.
- 32) E.A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, N.Y., 1984.
- 33) H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **21**, 1702 (1957).
- 34) E.S. Freeman, and B. Carroll, *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 183 (1963).
- 35) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).