

Poly(2-hydroxyethylmethacrylate)와 아미노산과의 상호작용에 관한 DSC와 TGA 열분석에 관한 연구(I)

金宜洛 · 鄭鳳鎮 · 鄭聖旭 · 閔庚燮 · 李明載[†] · 南源模 · 朴惠正

계명대학교 자연과학대학 화학과

[†]가톨릭대학교 의과대학 자연과학교실 화학과

(1996. 1. 18 접수)

DSC and TGA Thermal Analysis for the Interaction between Poly(2-hydroxyethylmethacrylate) and Amino Acids

Ui-Rak Kim, Bong-Jin Jeong, Sung-Uk Jeong, Kyung-Sub Min,

Myung-Jae Lee[†], Won-Mo Nam, and Hae-Jung Park

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

[†]Department of Natural Science, Chemistry Section, Medical College Catholic University, Korea

(Received January 18, 1996)

요 약. Poly(2-hydroxyethylmethacrylate, HEMA)는 contact lens 재료물질로 사용되고, 물을 약 45퍼센트 포함하여 수화겔(hydrogel)을 만들 수 있는 고분자이다. Poly(HEMA)와 아미노산(alanine, arginine, methionine, proline, glycine, serine, lysine)과의 상호작용력을 DSC와 TGA 열분석법으로 측정된 결과 lysine, arginine, alanine의 결합성이 큼을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The interaction between poly(HEMA) which is material of contact lens containing about 45% water and amino acids (alanine, arginine, methionine, proline, glycine, serine, lysine) have been studied by using the thermal analysis methods through DSC and TGA. The experimental results of DSC and TGA were shown that lysine, arginine and alanine have the most stable interaction between poly(HEMA) and amino acids.

서 론

Poly(2-hydroxyethylmethacrylate), P(HEMA)는 1960년에 Wichterle와 Lim¹²이 처음으로 생체적합성 합성물질임을 발표한 이래, 의료용 고분자 물질로서의 이용가능성에 대하여 광범위한 연구가 진행되고 있다.³⁻¹⁰

P(HEMA)는 소수성인 α -메틸기와 주사슬에서 떨어진 위치에 친수성의 히드록시기를 가지므로, 소수성과 친수성을 동시에 가지는 양쪽성(amphoteric) 수화겔(hydrogel)이다. 그리고 구조의 차이에 의하여 isotactic,¹¹⁻¹³ syndiotactic¹⁴ 그리고 heterotactic P(HEMA)¹⁵로 나눌 수 있고, 이들의 tacticity는 합성법에 따라 달라진다.

AMIB를 개시제로 이용하는 자유라디칼 중합방법으로 합성된 P(HEMA) 분자 내에는 syndiotactic 구조가 65퍼센트, heterotactic 구조가 35퍼센트 그리고 1퍼센트 미만의 isotactic 구조를 포함하고 있다.¹⁵

또 물에 의하여 팽윤되며, 구조 내에 많은 물을 함유할 수 있으므로 John^{16,17}은 이들 물을 3가지 종류로 나눌 수 있다고 제안하였다. 즉 P(HEMA) 내의 친수성기에 강하게 붙어 있는 bound water와 P(HEMA)의 분절 사이의 소수성기에 붙어 있는 interfacial water와 수용액 속에 존재하는 bulk water와 유사한 free water로 구분하였다. 또 -15°C 에서 24°C 까지의 온도범위에서 40퍼센트 물을 함유하는 P

(HEMA)내에는 bound water가 20퍼센트, interfacial water가 11.7퍼센트 그리고 bulk water가 8.3퍼센트 비로 존재한다고 발표하였다.¹⁸ 그러므로 40퍼센트 중 30퍼센트의 물이 P(HEMA)와의 상호작용으로 함유되어 있다.

이와 같은 특성을 가진 P(HEMA)는 contact lens 재료물질로 사용되어지지만 눈물 속에 있는 단백질의 부착으로 세균의 감염과 굴절율이 감소되므로 수시로 세척을 하여 주지 않으면 안된다. 이를 개선하기 위하여는 P(HEMA) 겔과 단백질과의 상호작용을 규명하고자 한다.

본 연구에 사용된 DSC(differential scanning calorimeter)와 TGA(thermogravimetric analyzer)는 상태간의 전이, 반응과 분해에 따른 에너지 변화와 열용량 등을 온도의 함수로 정성 및 정량적으로 측정할 수 있으며, 이에 따라 용융점, 용융열, 순도, 산화안정성, 결정화, 결정화정도, 고분자 적합성, 경화속도, 경화정도, glass 전이, 열안정성, 화학안정성, 화학조성, 분해속도와 촉매활성 등 다양한 정보를 제공하여 주며 또한 TGA는 무게 손실과 수분함량, 열안정성, 화학안정성, 화학조성, 분해속도, 촉매활성 등의 정보를 주므로 두 방법을 이용하여 P(HEMA)와 단백질의 구성성분인 아미노산과의 상호작용력을 구명하고자 한다.

시약 및 기기

본 실험에서 사용한 아미노산(glycine, alanine, serine, arginine proline, lysine, methionine)은 Sigma Chemical Co. 제품을 사용하였고, 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA)는 Polyscience Inc.에서 구입하여 불순물을 제거하기 위하여 증류장치 내에 넣어, 72~75℃에서, 5 torr로 감압증류한 후, 증류수로 1:1로 묽혀 alumina column을 통하여 분류하였다. 이것을 헥산(hexane)으로 3회 유출하여 버리고, 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후 사용하였다. 기타 시약은 Sigma와 Aldrich 제품의 일급 및 특급시약을 사용하였다. 사용한 기기로서 DSC와 TGA는 RHEOMETRIC SCIENTIFIC LTD. 제품, DSC는 PLUS의 TG 1000을 이용하였다.

실 험

정제된 HEMA 단위체(monomer) 0.55 mL와 증류수 0.45 mL 그리고 ethylene glycol 0.1 mL의 비율로 혼합하고, 개시제인 AMIB(azobis methylisobutyrate)를 10⁻² mM/mL의 농도로 넣은 다음, 용액에 녹아 있는 기체를 진공펌프로 30분간 뽑아낸 혼합용액을 모세관에 넣어 torch로 양쪽을 가열하여 봉합하였다. 이를 60℃로 고정된 건조기(dry oven) 속에 넣어, 24시간 중합시켜 제조된 P(HEMA) 겔을 표준물질로 사용하였다. 그리고 증류수 대신 pH를 4, 7, 10으로 액성을 변화시킨 수용액을 위와 같은 비율로 혼합한 후, 세 종류의 혼합용액에 glycine, alanine, serine, arginine proline, lysine, methionine 등 각각의 아미노산을 1퍼센트씩의 농도가 되도록 녹인 후, 다시 pH를 4, 7, 10으로 맞춘 다음, 기체를 뽑아 내고, 모세관 속에 넣어 봉합한 후, 60℃에서 24시간 중합시켜 제조된 P(HEMA)를 DSC와 TGA 측정용 물질로 사용하였다.

DSC 측정은 Indium(mp=156.6℃)¹⁹과 Tin(mp=232℃)²⁰으로 보정하고, 대기하에서 20℃에서 500℃까지 매분 20℃ 비율로 가열하여 측정하였다. TGA 측정도 대기하에서 25℃로부터 500℃까지 매분 20℃ 비율로 가열하여 측정하였다.

결과 및 고찰

단백질의 구성물질인 아미노산은 카르복시기(carboxyl group)와 아미노기가 α-탄소원자에 결합(-OOC-CHR-NH₃⁺)되어 있고, 곁사슬(소위 R-기)의 종류에 따라, 중성용액에서 alanine, proline, methionine과 같이 비극성기를 가지는 소수성 아미노산, glycine과 serine같이 극성이지만 전하를 띄지 않은 아미노산 그리고 lysine과 arginine같이 양전하를 가진 극성 아미노산 등으로 구분된다. Aspartic 산과 glutamic 산 같이 중성용액에서 음전하를 가지는 아미노산도 있지만 물에 대한 용해도가 적기 때문에 본 연구에서는 사용하지 않았다.

또한 아미노산은 중성용액에서 양쪽성(zwitterionic, -OOC-CHR-NH₃⁺)이며, 산성용액에서는 양이온(cation, HOOC-CHR-NH₃⁺)이고, 염기성용액에서

Table 1. The percentages of the cationic, anionic and zwitterionic species existing in the solutions at pH 4

Net charge	Percentage of species as				
	Cation		Zwitterion	Anion	
	+2	+1	0	-1	-2
Ala		2.14	97.85	1.95×10^{-4}	
Met		1.56	98.43	4.93×10^{-4}	
Pro		9.63×10^{-4}	49.42	50.57	
Gly		2.14	97.85	2.45×10^{-4}	
Ser		1.59	98.40	6.96×10^{-4}	
Arg		2.67×10^{-4}	34.41	65.58	
Lys	1.12×10^{-3}	99.99	1.69×10^{-3}		

Table 2. The percentages of the cationic, anionic and zwitterionic species existing in the solutions at pH 7

Net charge	Percentage of species as				
	Cation		Zwitterion	Anion	
	+2	+1	0	-1	-2
Ala		4.35×10^{-4}	99.6	0.30	
Met		7.88×10^{-4}	99.24	0.752	
Pro		3.99×10^{-2}	99.95	5.00×10^{-4}	
Gly		5.47×10^{-4}	99.62	0.378	
Ser		1.13×10^{-4}	98.93	1.060	
Arg		1.56	98.43	9.18×10^{-4}	
Lys	1.66×10^{-5}	1.669	98.33		

는 음이온(anion, $^-OOC-CHR-NH_2$)으로 변하므로, 전자기동으로 쌍극자능률(dipolemoment)이 달라진다. 이 때 존재하는 이온종과 상대적인 양을 Hender-son-Hasselbalch 식($pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$)을 사용하여 pH 4, 7, 10에서 계산하였으며, 그 결과는 Table 1~3과 같다. 그러므로 P(HEMA)와의 상호작용력에는 차이가 생기게 되고, 안정성이 각 아미노산에 따라 모두 다를 것이다.

이들간의 관계를 설명하기 위하여 DSC와 TGA를 이용하여 glass 전이온도(T_g), 녹는점(T_m), 질량변화(loss of mass) 등을 측정한 결과는 Table 4, 5와 같으며, 중성용액에서 측정한 각 아미노산에 대한 DSC와 TGA의 thermogram은 Fig. 1과 2와 같다.

Table 3. The percentages of the cationic, anionic and zwitterionic species existing in the solutions at pH 10

Net charge	Percentage of species as				
	Cation		Zwitterion	Anion	
	+2	+1	0	-1	-2
Ala		2.15×10^{-4}	49.42	50.50	
Met		9.00×10^{-4}	28.47	71.52	
Pro		20.07	79.92	6.34×10^{-4}	
Gly		9.26×10^{-4}	92.64	7.35	
Ser		7.11×10^{-4}	21.98	78.02	
Arg		9.09	90.90	1.34×10^{-4}	
Lys		27.31	72.24	0.45	

Table 4. DSC measurement data of P(HEMA) containing 1% amino acids

측정물질	pH	$T_1(^{\circ}C)$	$T_2(^{\circ}C)$	$T_g(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$
P(HEMA)	4	247.41	285.20	266.92	369.94
	7	249.48	289.16	268.63	362.16
	10	248.62	288.09	267.95	357.97
P(HEMA+ Ala)	4	257.58	272.32	265.07	373.11
	7	259.71	273.16	266.38	371.68
	10	253.93	277.88	266.06	373.13
P(HEMA+ Met)	4	265.56			377.89
	7	266.49	290.18	278.00	365.62
	10	273.41			377.01
P(HEMA+ Pro)	4				367.71
	7				364.84
	10				359.96
P(HEMA+ Gly)	4	261.70	273.62	267.78	370.02
	7	260.58	273.90	267.13	363.71
	10	249.04	265.69	257.45	375.78
P(HEMA+ Ser)	4	263.12	276.14	269.52	371.55
	7	266.50	279.67	273.03	365.20
	10	261.91	285.75	273.91	376.30
P(HEMA+ Lys)	4	262.44	290.05	276.05	379.19
	7	260.17	283.38	271.65	369.35
	10	262.19	281.30	271.74	366.98
P(HEMA+ Arg)	4	281.77	303.03	292.33	368.49
	7	285.68	310.84	298.13	368.32
	10	283.54	303.32	293.26	368.34

T_1 : onset temperature of glass transition, T_2 : final temperature of glass transition, T_g : glass transition temperature, T_m : melting point.

Fig. 1에 의하면 P(HEMA)는 pH 4에서 T_m 값이 $369.94^{\circ}C$ 으로써 pH 7과 pH 10에서의 $362.16^{\circ}C$ 와

Table 5. TGA measurement data of P(HEMA) containing 1% amino acids

측정물질	pH	Ts(%)	T _{half} (%)	Te(%)
P(HEMA)	4	302.76(39)	365.77(63.81)	433.00(0.11)
	7	296.68(34)	363.46(66.23)	431.14(1.45)
	10	325.64(32)	365.32(69.79)	402.16(1.35)
P(HEMA + Ala)	4	319.31(38)	381.63(69.10)	449.59(15.28)
	7	324.32(38)	381.55(64.52)	442.21(0.28)
	10	330.09(37.5)	378.81(63.31)	430.71(1.65)
P(HEMA + Met)	4	322.18(37)	376.92(64.87)	431.59(1.10)
	7	342.80(36)	391.12(65.05)	438.83(1.76)
	10	346.74(42)	384.67(61.40)	425.93(0.19)
P(HEMA + Pro)	4	356.74(43)	396.68(60.05)	437.92(1.16)
	7	338.22(42)	379.74(65.43)	421.54(2.85)
	10	358.76(43)	398.37(65.58)	436.80(1.62)
P(HEMA + Gly)	4	373.15(39)	410.45(63.91)	447.93(0.98)
	7	324.89(32)	373.47(57.95)	421.95(13.89)
	10	334.74(33)	376.23(66.37)	418.36(1.62)
P(HEMA + Ser)	4	324.13(38)	381.99(64.31)	444.74(2.58)
	7	338.07(38)	383.19(65.68)	437.07(0.60)
	10	313.89(34)	382.05(66.20)	459.09(1.66)
P(HEMA + Lys)	4	339.63(34)	387.18(64.61)	435.43(1.57)
	7	349.77(37)	394.33(64.22)	439.83(2.44)
	10	331.37(33)	386.82(67.26)	441.09(1.88)
P(HEMA + Arg)	4	348.19(43)	389.99(59.38)	433.78(1.59)
	7	353.81(42)	399.16(65.05)	444.68(1.47)
	10	364.30(43)	391.09(62.46)	436.89(1.81)

Ts: onset temperature of degradation, Te: final temperature of degradation, T_{half}: middle temperature between Ts and Te, Ts(%): evaporated water percentage from initial state of P(HEMA + amino acid) to Ts, Te(%): residual amounts at final temperature, T_{half}(%): degradative amounts percentage from initial state of P(HEMA + amino acid) to T_{half}.

DSC (++) SMPL ID : HEMA 7 DATE RUN : Nov/30/1994
 RUN ID : EXP GAS 1 :
 SIZE : 7.000MG GAS 2 :
 OPERATOR : IM CHUNG BIN COMMENT : K M UNIV

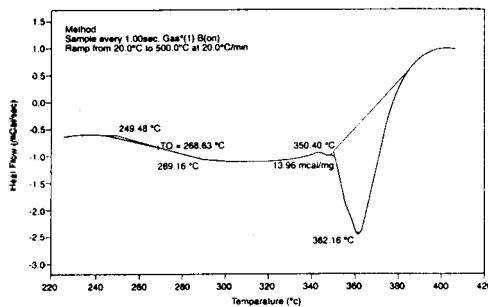


Fig. 1. DSC thermogram of P(HEMA) at pH 7.

DSC (++) SMPL ID : ALA 7 DATE RUN : Nov/30/1994
 RUN ID : EXP GAS 1 :
 SIZE : 5.000MG GAS 2 :
 OPERATOR : IM CHUNG BIN COMMENT : K. M. UNIV.

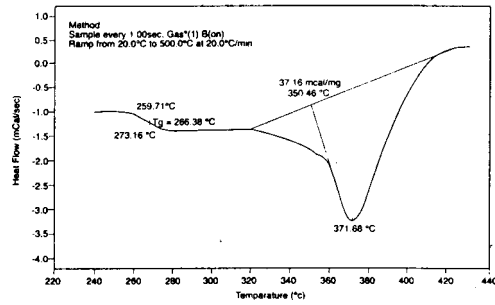


Fig. 2. DSC thermogram of alanine in P(HEMA) at pH 7.

DSC (++) SMPL ID : MET 7 DATE RUN : Nov/30/1994
 RUN ID : EXP GAS 1 :
 SIZE : 9.000MG GAS 2 :
 OPERATOR : IM CHUNG BIN COMMENT : K. M. UNIV.

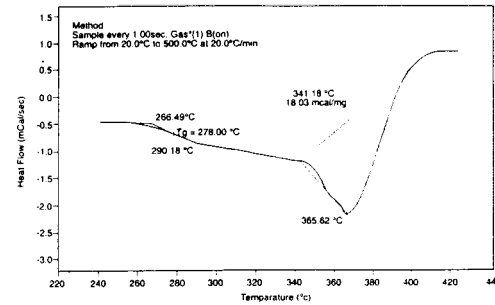


Fig. 3. DSC thermogram of methionine in P(HEMA) at pH 7.

DSC (++) SMPL ID : PRO 7 DATE RUN : Dec/02/1994
 RUN ID : EXP GAS 1 :
 SIZE : 5.000MG GAS 2 :
 OPERATOR : IM CHUNG BIN COMMENT : K. M. UNIV.

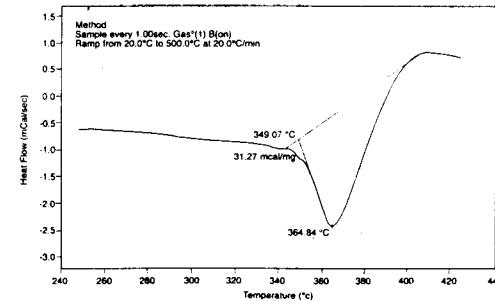


Fig. 4. DSC thermogram of proline in P(HEMA) at pH 7.

359.97 °C보다 높기 때문에 pH 4에서 가장 안정한 상태로 존재한다.

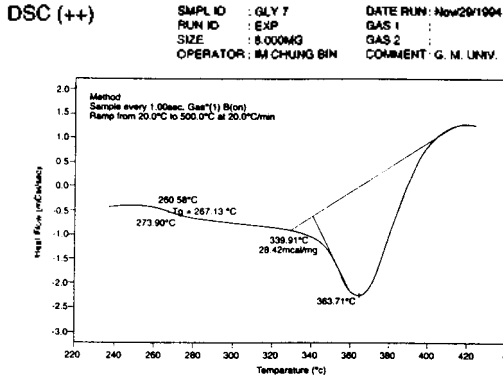


Fig. 5. DSC thermogram of glycine in P(HEMA) at pH 7.

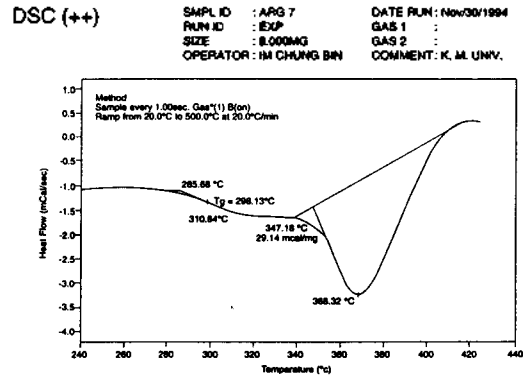


Fig. 8. DSC thermogram of arginine in P(HEMA) at pH 7.

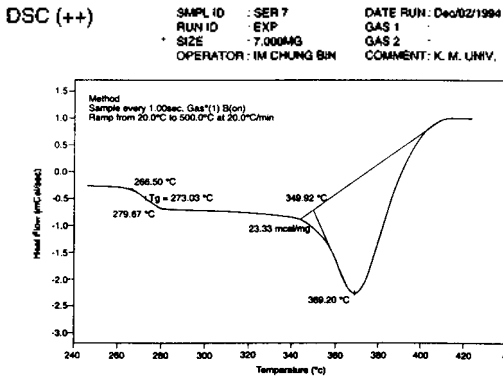


Fig. 6. DSC thermogram of serine in P(HEMA) at pH 7.

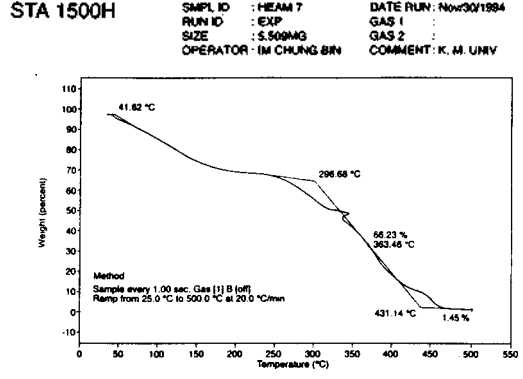


Fig. 9. TGA thermogram of P(HEMA) at pH 7.

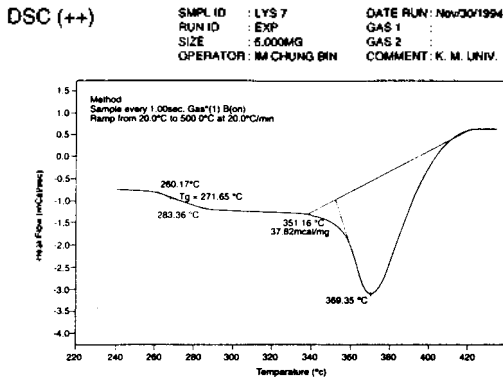


Fig. 7. DSC thermogram of lysine in P(HEMA) at pH 7.

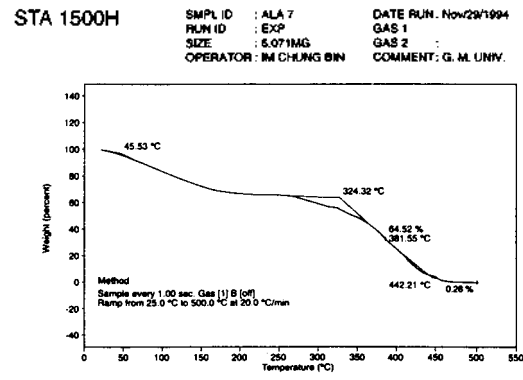


Fig. 10. TGA thermogram of alanine in P(HEMA) at pH 7.

중성용액에서 P(HEMA)는 망상구조를 형성하므로, 산성용액에서 히드록슘 이온(H_3^+O)과 염기성

용액에서의 히드록시 이온(OH^-)이 망상구조 형성에 영향을 미치기 때문이다.

T_g 값은 고분자 물질속에 있는 사슬의 경직성과

STA 1500H SMP.L ID : HEAM 7 DATE RUN : Nov29/1994
 RUN ID : EXP GAS 1 :
 SIZE : 6.024MG GAS 2 :
 OPERATOR : IM CHUNG BIN COMMENT : K. M. UNIV.

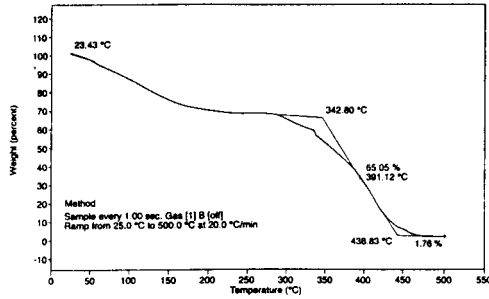


Fig. 11. TGA thermogram of methionine in P(HEMA) at pH 7.

STA 1500H SMP.L ID : SER 7 DATE RUN : Nov29/1994
 RUN ID : EXP GAS 1 :
 SIZE : 6.804MG GAS 2 :
 OPERATOR : IM COMMENT : G. M. UNIV.

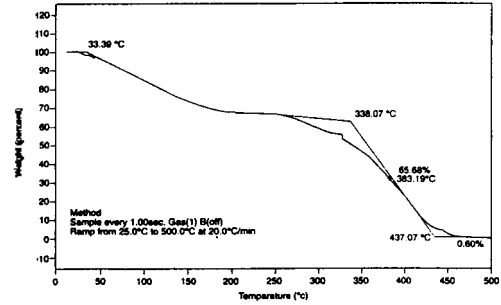


Fig. 14. TGA thermogram of serine in P(HEMA) at pH 7.

STA 1500H SMP.L ID : PRO 7 DATE RUN : Nov29/1994
 RUN ID : EXP GAS 1 :
 SIZE : 5.820MG GAS 2 :
 OPERATOR : IM CHUNG BIN COMMENT : G. M. UNIV.

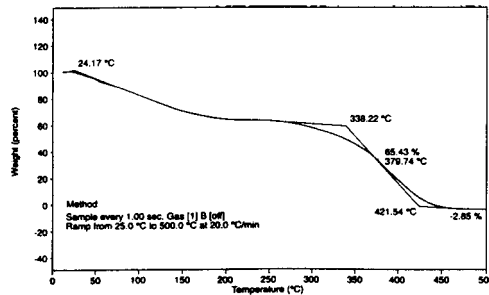


Fig. 12. TGA thermogram of proline in P(HEMA) at pH 7.

STA 1500H SMP.L ID : LYS 7 DATE RUN : Nov30/1994
 RUN ID : EXP GAS 1 :
 SIZE : 8.050MG GAS 2 :
 OPERATOR : IM CHUNG BIN COMMENT : K. M. UNIV.

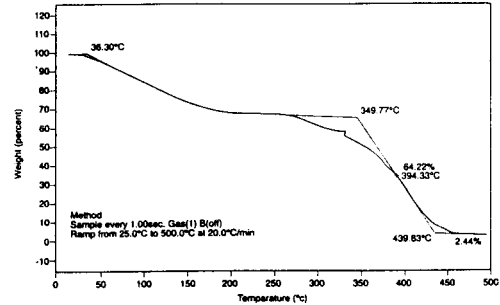


Fig. 15. TGA thermogram of lysine in P(HEMA) at pH 7.

STA 1500H SMP.L ID : GLY 7 DATE RUN : Nov29/1994
 RUN ID : EXP GAS 1 :
 SIZE : 6.315MG GAS 2 :
 OPERATOR : IMIM COMMENT : G. M. UNIV.

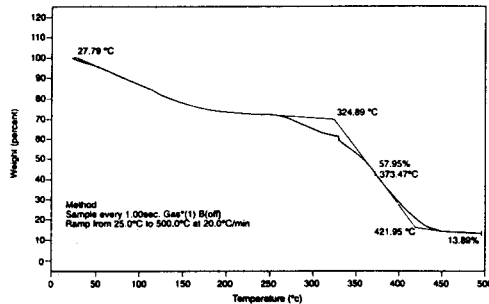


Fig. 13. TGA thermogram of glycine in P(HEMA) at pH 7.

STA 1500H SMP.L ID : ARG 7 DATE RUN : Nov28/1994
 RUN ID : EXP GAS 1 :
 SIZE : 8.356MG GAS 2 :
 OPERATOR : IM CHUNG BIN COMMENT : G. M. UNIV.

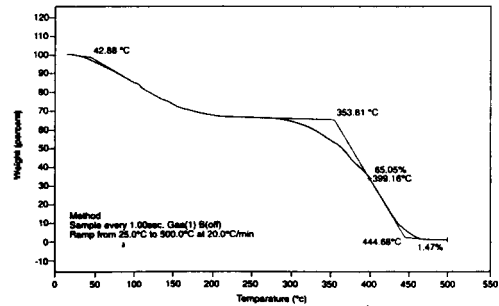


Fig. 16. TGA thermogram of arginine in P(HEMA) at pH 7.

극성에 의존하는데 pH 7에서는 268.63 °C이고, pH 4 일 때는 266.92 °C 그리고 pH 10일 때는 267.95 °C로

변하므로 pH 7에서 결사슬의 히드록시기들간에 상호작용으로 망상구조의 증가로 T_g 값이 증가된 것으

로 생각된다.

또한 P(HEMA)가 포함하는 45%의 물 중 TGA 측정 결과를 보면, 250 °C에서 전체 무게 중 30%가 감소하였으므로 P(HEMA) 내에는 250 °C 이상의 온도에서도 상당량의 물을 함유하고 있다. 그러므로 pH 변화에 따라 P(HEMA) 내에 있는 아미노산들은 이온 종류와 존재량의 차이가 생기므로 P(HEMA)의 안정성에 영향을 미칠 것이다. 그러므로 각 아미노산과 P(HEMA)와의 상호작용을 DSC와 TGA로 조사한 결과는 다음과 같다.

P(HEMA+Ala)의 T_m 값은 pH 4보다 10이 크다. Henderson-Hasselbalch 식에 의하여 계산된 이온종을 보면 pH 4에서 2.14퍼센트의 양이온이 존재하고, pH 7에서 음이온이 0.30퍼센트와 pH 10에서는 음이온이 50.5퍼센트 존재한다.

이로써 음이온은 히드록시기와 수소결합의 형성으로 안정화되므로 pH 4보다 10에서 T_m 값이 크게 됨을 알 수 있다. T_g 의 값은 pH 7과 10에서 비슷한 것으로 나타난다. 이는 pH 변화에 따라 분자내의 상호작용력의 차이가 생겨 분자구조의 변화가 일어남을 의미한다.

P(HEMA+Met)인 경우에는 pH 4에서 양이온 1.56퍼센트, pH 7에서 음이온 0.75퍼센트, pH 10에서 음이온이 71.51퍼센트를 가지므로, 이 이온들이 P(HEMA)와의 작용으로 안정화되어, pH 4와 10에서의 T_m 값 377.89 °C와 377.01 °C는 pH 7에서의 365.62 °C보다 높다. T_g 의 값은 pH 4와 pH 10에서 나타나지 않았고, pH 7에서는 287 °C에서 나타난다. 이는 액성에 따라 P(HEMA)에 결합된 methionine 분자내 황원자의 량의 차이가 P(HEMA)의 망상구조와 극성에 영향을 미친 것으로 생각된다.

P(HEMA+Pro)인 경우에는 pH 4일 때 음이온이 50.07퍼센트, pH 7일 때는 99.95퍼센트의 양성이온으로 존재하며, pH 10에서는 양이온이 20.07퍼센트 존재한다.

이 때 T_g 값은 나타나지 않았는데, 이것은 proline이 다른 아미노산과 다르게 imino기를 가지고 있기 때문에 분자내 회전(rotation)이 어려우므로 T_g 값을 얻을 수 없었다.

지금까지는 비극성을 가지는 소수성 아미노산에 대하여 고찰하여 보았지만 glycine과 serine같이 극

성이지만 전하를 띄지 않는 아미노산에 대하여 살펴보면 P(HEMA+Gly)는 pH 4일 때 양이온이 2.14퍼센트, pH 7일 때 음이온이 0.378퍼센트, pH 10일 때는 음이온이 7.35퍼센트이다. T_m 은 370.24 °C, 363.71 °C 그리고 375.78 °C이므로 같은 경향성을 볼 수 있다.

Glycine과 같이 극성이지만 전하를 가지지 않는 serine을 포함하는 P(HEMA+Ser)은 pH 4일 때 양이온 1.59퍼센트, pH 7일 때 음이온이 1.060퍼센트 그리고 pH 10일 때 음이온이 78.02퍼센트 존재한다. 이 때 T_m 은 371.55 °C, 369.20 °C 그리고 376.30 °C로 P(HEMA)에 결합된 이온종의 양에 비례하나 T_g 값은 pH 7과 pH 10에서 비슷하고, pH 4에서는 약간 감소하였다. 이상과 같이 극성이지만 전하를 가지지 않는 glycine과 serine은 DSC 측정값의 경향성이 비슷함을 볼 수 있다.

또 중성용액에서 극성이고 양전하를 가지는 아미노산인 lysine과 arginine의 경우를 보면, pH 4 용액에서 99.99퍼센트의 양이온과 pH 7 용액에서 1.669퍼센트가 양이온으로 존재하는 P(HEMA+Lys)는 T_m 가 379.19 °C와 369.35 °C이다. pH 10에서 27.31퍼센트 양이온이 존재할 때 T_m 값은 366.98 °C로 낮아졌다. Arginine의 경우에는 pH 4에서 65.58퍼센트의 양이온과 pH 7에서 1.56퍼센트 양이온과 pH 10에서의 9.09퍼센트 양이온으로 존재하지만, P(HEMA+Arg)의 T_m 값은 pH 4일 때 379.19 °C이고 pH 7과 pH 10에서는 큰 변화가 없고, T_g 값은 pH 7에서 가장 큼을 볼 수 있다.

Table 5와 같이 TGA 측정 결과를 보면 P(HEMA)보다 아미노산이 포함되었을 때 T_s 값이 높았으며 특히 proline과 arginine의 경우에는 360 °C에 근접하였다. 이들 온도에서 P(HEMA) 합성시 넣어준 45퍼센트의 수분중 proline과 arginine은 43퍼센트가 증발하였지만 다른 아미노산은 39퍼센트 미만으로 proline과 arginine이 P(HEMA)와 결합으로 물이 배제되었음을 알 수 있다. 또한 pH 7에서는 pH 4와 pH 10일 때보다 수분증발이 적게 일어났음을 알 수 있다. T_{nar} 에서 분해된 양(degradative amounts)은 pH 7에서는 다른 pH 보다 일반적으로 적게 진행되었다. 이러한 현상은 pH 7에서 더 안정함을 나타내게 된다.

Te의 값은 402.16 °C에서 459.09 °C 사이의 온도이며, 그 때 남은 양(residual amounts)은 0.11퍼센트에서 15.28퍼센트의 양이지만 대부분 1~2퍼센트만 남고, 나머지는 모두 분해되었다. P(HEMA)에 대한 각 아미노산들의 작용력의 차이로 인하여 각 종류에 따라 Ts와 Te 사이의 온도차는 72.59 °C에서부터 134 °C 사이의 온도로 다양하게 변하였다.

결 론

1퍼센트의 아미노산(glycine, alanine, serine, arginine, proline, lysine, methionine)을 포함하는 P(HEMA)의 DSC와 TGA 측정 결과를 이용하여 P(HEMA)와 아미노산과의 상호작용의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 45퍼센트의 물을 포함하는 P(HEMA)의 TGA 측정 결과를 보면, 250 °C에서 전체 무게 중 30%가 감소하였으므로 P(HEMA) 내에는 250 °C 이상의 온도에서도 상당량의 물을 함유하고 있으므로 pH에 따라 아미노산이 P(HEMA)의 안정성에 영향을 미친다.

2) P(HEMA) 내 alanine, glycine, serine, lysine, arginine 등의 작용력은 Handerson-Hasselbach식에 의하여 계산된 ion종의 양과 T_g , Ts와 Te값이 어느 정도 일치한다.

3) 분자내의 구성성분과 구조의 차이로 P(HEMA) 내의 proline은 모든 pH에서 T_g 값을 얻을 수 없었으나, methionine은 pH 7에서는 얻을 수 있었고, pH 4와 pH 10에서는 얻을 수 없었다. 이는 proline과 methionine이 다른 아미노산과 달리 imino기와 황 원자를 가지고 있음으로 인한, 분자내의 망상구조와 극성에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

4) 각 아미노산들을 포함하는 P(HEMA)의 액성의 영향을 보면 일반적으로 T_m 값은 산성>염기성>중성의 크기로 나타나지만 T_g 값의 크기는 중성>염기성>산성의 순으로 나타난다.

5) P(HEMA)에 대한 아미노산들의 작용력의 차이로 인하여 각각의 종류에 따라 Ts와 Te 사이의 온도차는 72.59 °C에서부터 134 °C 사이의 온도로 다양하였다.

6) 사용한 3부류의 아미노산 7가지 중 arginine,

lysine, alanine이 P(HEMA)와 강하게 결합함을 알 수 있다.

본 연구는 계명대학교 비사연구비와 재단법인산학협동재단 연구비로 이루어졌으며, DSC와 TGA 측정에 많은 도움을 준 주식회사 주양산업의 최현 사장과 미광콘택트렌즈 김쌍기 사장에게도 고마움을 전합니다.

인 용 문 헌

1. Wichterle, O.; Lim, D. *Nature* **1960**, *185*, 117.
2. Wichterle, O.; Lim, D. *U. S. Patent* 2,976,576 (March 28, 1961).
3. Ratner, B. D.; Hoffman, A. S. *Hydrogels for Medical and Related Applications*; Andrade, J. D., Ed.; ACS Symposium Series 31, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1976; p 1.
4. Murray, D. G.; Dow, J. S. *J. Biomed. Mater. Res.* **1975**, *9*, 699.
5. Tollar, M.; Stol, M.; Kliment, K. *J. Biomed. Mater. Res.* **1969**, *3*, 305.
6. Nathan, P.; Law, E. J.; MacMillan, B. G.; Murphy, D. F. *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs* **1976**, *XXII*, 30.
7. Levowitz, B. S.; LaGuerre, J. N.; Calem, W. S.; Gould, F. E.; Scherer, J.; Schoenfeld, H. *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs* **1968**, *XIV*, 30.
8. Spacek, P.; Kubin, M. *J. Biomed. Mater. Res.* **1973**, *7*, 201.
9. Fefojo, M. F. *J. Biomed. Mater. Res.* **1969**, *3*, 333.
10. Refojo, M. F. *Survey of Ophthalmology* **1972**, *16*, 233.
11. Fox, T. G.; Schnecko, H. W. *Polymer* **1962**, *3*, 575.
12. Goode, W. E.; Owens, F. H.; Fellman, R. P.; Snyder, W. H.; More, J. E. *J. Polymer Sci.* **1960**, *46*, 317.
13. Bown, C. E. H.; Ledwith, A. *Quart. Rev. (London)* **1962**, *16*, 361.
14. Fox, T. G.; Goode, W. E.; Gratch, S.; Huggett, C. M.; Kincaid, J. F.; Spell, A.; Stroupe, J. D. *J. Polymer Sci.* **1985**, *31*, 173.
15. Andrade, J. D. *Hydrogels for Medical and Related Applications*; ACS Symposium Series 31, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1976; p 147~149.
16. Jhon, M. S.; Andrade, J. D. *J. Biomed. Mater. Res.* **1973**, *7*, 509.
17. Lee, H. B.; Andrade, J. D.; Jhon, M. S. *Polym.*

- Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1974, 15, 705.
18. Lee, H. B.; Jhon, M. S.; Andrade, J. D. *J. of Colloid and Interface Science* 1975, 5(2), 225~231.
19. Weast, R. C.; Astle, M. C.; Beyer, W. H. (Eds.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67th Edn.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1986/87; p B-21.
20. Weast, R. C.; Astle, M. C.; Beyer, W. H. (Eds.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67th Edn.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1986/87; p B-39.
21. Ratner, B. D.; Miller, I. F. *J. of Polymer Science Part A-1* 1972, 10, 2425~2445.