

생의용 고분자의 합성과 물성에 관한 연구 II.

—Poly(2-Hydroxyethyl methacrylate-co- γ -methacryloxypropyl triethyl silane)

및 Poly(2-Hydroxyethyl methacrylate-co- γ -methacryloxypropylmethyl
bistrimethyl siloxysilane)의 합성과 물성—

성용길* · 정태화* · 이상영*
정일남** · 배선호*** · 서배석***

=Abstract=

Synthesis and Physical Properties of Biomedical Polymers II.

—Poly(2-Hydroxyethyl methacrylate-co- γ -methacryloxypropyl triethyl silane)

and Poly(2-Hydroxyethyl methacrylate-co- γ -methacryloxypropylmethyl
bistrimethyl siloxysilane)—

Yong Kiel Sung*, Tae Hwa Jeong*, Sang Young Lee*,
Il Nam Jung**, Sun Ho Bae*** and Bae Suk Suh***

Hydrophilic poly(2-hydroxyethyl methacrylate) has been accepted as a biocompatible material for medical applications. Some of its relatively poor physical property are still remained as problems to be improved. In order to improve its physical property, new copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) with silane monomers have been developed and synthesized. The silane monomers are γ -methacryloxypropyl triethyl silane(MPTS) and γ -methacryloxypropyl methyl bistrimethyl siloxysilane(MPMBSS). The compositions of unreacted monomers in the copolymers were separated and determined by the intensity of each peak by gas chromatographic analysis.

The monomer reactivity ratios determined by the Kelen-Tüdös method are as follows:

$$r_1=0.80 \text{ and } r_2=0.71 \text{ for poly(HEMA-co-MPTS),}$$

$$r_1=1.22 \text{ and } r_2=0.21 \text{ for poly(HEMA-co-MPMBSS).}$$

The tendency of alternating copolymerization and the relative reactivity of MPTS and MPMBSS with HEMA were investigated. The Q and e values are also calculated by the Alfrey-Price equation.

<접수 : 1986년 8월 27일>

* Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100, Korea

** Division of Applied Chemistry, KAIST, P.O. Box 131, Seoul, Korea

*** Catholic Medical College, Seoul 134, Korea

The synthesized monomers and copolymers were identified by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The thermal properties of the copolymers were also measured by thermogravimetry and differential scanning calorimetry.

요 약

Silane 계 두 단량체, γ -methacryloxypropyl triethyl silane(MPTS)과 γ -methacryloxypropylmethyl bistrimethyl siloxysilane(MPMBSS)을 hydrosilylation 메커니즘을 응용하여 합성하였고, MPMBSS 및 MPTS와 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)와의 유리기 공중합을 dimethylformamide 및 개시제, α, α' -azobisisobutyronitrile을 사용하여 각각 60°C와 96°C에서 bulk 상으로 행하였다. 합성된 두 단량체 및 공중합체는 IR 및 NMR 분광법에 의해 확인하였으며, 열시차 분석기와 열중량 분석기에 의해 각 공중합체들의 열적 성질을 고찰하였다.

공중합시 반응하지 않고 남은 미 반응 단량체들의 조성을 기체크로마토그래피 분석법에 의해 결정하였으며 Kelen-Tüdös 방법에 의해 계산된 각 단량체의 반응성 비는 다음과 같다.

poly(HEMA-co-MPTS)에 대하여 $r_1=0.80$ 및 $r_2=0.71$ 이고

poly(HEMA-co-MPMBSS)에 대하여 $r_1=1.22$ 및 $r_2=0.21$ 이다.

Alfrey-Price 식에 의해 얻어진 Q 와 e 값은 poly(HEMA-co-MPMBSS)에 대하여 각각 0.49 및 -0.96이었다. 교대 공중합의 경향성과 HEMA에 대한 MPTS 및 MPMBSS의 상대적인 반응성을 조사 검토하였다.

서 론

최근에 생체 재료로서 관심의 대상이 되고 있는 수화젤은 결사슬에 적어도 하나 이상의 hydroxyl기를 가진 methacrylic ester의 단중합체 또는 그 공중합체들이다. 그중 가장 대표적인 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA)는 1960년에 Wichterle와 Lim¹⁾에 의해서 합성된 물질로 소수성의 α -methyl기와 주사슬로부터 떨어진 위치에 존재하는 친수성의 hydroxyl기 때문에 PHEMA는 양호한 생체 적합성을 가지며 의용 고분자의 흥미로운 소재로 부각되었다. 실제로 surgical suture materials²⁾, burndressing³⁾, hemodialysis⁴⁾, artificial membranes⁵⁾ 및 soft contact lens⁶⁾등에 응용되고 있다.

그러나 물 또는 용매에 팽윤 되었을 때 기계적 탄성의 감소, 친수성에 의한 표면에 단백질의 흡착, 낮은 산소 투과성 등의 결점을 보완하기 위해 다른 단량체와 공중합을 시켜야 할 필요성이 매두되었다.

특히 polysiloxane 또는 silicone을 포함하고 있는 공중합체들은 탄성, 낮은 표면 에너지⁸⁾, 생체 적합성⁹⁾, 높은 산소 투과성¹⁰⁾등의 성질을 가지고 있음이 보고되어 있다. 그리고 두 단량체의 공중합체를 합성

하는 경우에는 단량체들의 공중합 경향성이 서로 다르므로 단량체의 feed ratio로부터 공중합체의 조성을 구할 수 있는 여러 방법들이 제안되어 있다.

Lewis와 Mayo¹¹⁾, Alfrey와 Goldfinger¹²⁾, Wall등¹³⁾에 의해서 제안된 두 단량체 M_1 , M_2 의 공중합에 대한 미분식은

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{(r_1[M_1] + [M_2])}{([M_1] + r_2[M_2])} \quad \dots(1)$$

r_1 및 r_2 는 단량체 M_1 및 M_2 의 반응성 비로서 $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$ 이다. k_{11} 및 k_{12} 는 라디칼 M_1 의 전파사슬 말단기가 단량체 M_1 및 M_2 에 첨가되는 속도 상수이며, k_{21} 및 k_{22} 는 라디칼 M_2 의 전파사슬 말단기가 단량체 M_1 및 M_2 에 첨가되는 속도 상수이다. 무계 변환이 적은 경우 $d[M_1]/d[M_2]$ 는 공중합체 성분의 조성비와 같으므로 식(1)은 식(2)로 변형될 수 있다.

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

식(1)과 (2) 및 그 변형된 식으로부터 단량체의 반응성 비를 결정하는 방법으로는 근사법¹⁴⁾, Curve fitting 법¹⁵⁾, intersection 법¹⁶⁾, 선형법^{17~19)}, 비선형 최소자승법¹⁴⁾등이 있다. 식(2)에서 $X = [M_1]/[M_2]$, $Y = [m_1]/[m_2]$ 으로 치환시킨 다음 $F = X_2/Y$, $G = X(Y-1)/Y$ 로 변환시키면 다음과 같은 선형화된 Finemann-Ross¹⁸⁾식을 얻을 수 있다.

$$G = r_1 F - r_2 \quad \dots(3)$$

$$\text{또는 } G/F = -r_2/F + r_1 \quad \dots(4)$$

식(3) 또는 식(4)의 기울기와 절편을 구하면 r_1 및 r_2 를 결정할 수 있다. 이 방법의 단점은 Tidwell와 Mortimer¹²⁾가 지적한 것처럼 극단적인 실현조건에서 얻어진 자료는 최소자승법에 의해 구한 직선의 기울기에 큰 영향을 미쳐 간혹 식(3)과 식(4)로부터 계산된 값들은 서로 상당한 차이가 있고, 단량체의 몰분율, $X/(1+X)$ 을 일정하게 변화시킨 공중합 실험에서 얻어진 자료를 이용하여 계산된 값들은 일정한 간격으로 증가표를 따라 나타나기 때문에 자료의 비편재화가 일어나는 단점이 있다. Kelen과 Tüdös²⁰⁾는 이러한 단점을 개선하기 위해 다음과 같은 식(5)를 제안하였다.

$$\frac{G}{\alpha + F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \frac{F}{\alpha + F} - \frac{r_2}{\alpha} \quad \dots(5)$$

여기서 $\eta = \frac{G}{\alpha + F}$, $\xi = \frac{F}{\alpha + F}$ 로 치환하면

$$\text{식(5)는 } \eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad \dots(6)$$

$$\text{또는 } \eta = r_1\xi - r_2/\alpha(1-\xi) \quad \dots(7)$$

식(6)과 식(7)을 이용하여 $\xi=0$ 와 $\xi=1$ 까지 외삽하면 r_1 및 $-r_2/\alpha$ 값을 절편으로부터 구할 수 있다. 또 α 는 자료의 최적분포를 제공하는 변수이며, $\alpha = \sqrt{F_{min} \cdot F_{max}}$ 이다. 이 방법의 장점은 자료의 재색인에서도 불변하는 값 r_1 및 r_2 를 얻을 수 있고, 높은 변환에서도 이용이 가능하다고 보고되어 있다²⁰⁻²²⁾. 그밖에 적분식으로는 Mayo와 Lewis¹¹⁾, Walling과 Briggs²³⁾, Skeist²⁴⁾ 식이 있으며 공중합에 있어 라디칼에 대한 단량체의 상대적 반응성의 비교²⁵⁾, 반응성 비의 온도 및 용매 의존성^{26,27)}, 반응성에 대한 치환기의 영향²⁸⁾, 단량체의 구조와 반응성과의 관계²⁹⁾등도 보고되어 있다.

특히 Price³⁰⁾는 공중합체의 생성에 영향을 미치는 중요한 요인으로 다음 4가지를 들고 있다.

- 1) 단량체들 내에 있는 이중결합의 극성,
- 2) 라디칼 말단기들의 상대적 에너지 또는 상대적 반응성,
- 3) 입체 장애
- 4) 구조적 인자 등이다.

그리고 Alfrey와 Price³¹⁾는 위의 요인들을 고려하여 다음과 같은 반응 속도식을 제안하였다.

$$k_{12} = P_1 Q_2 \cdot \exp[-e_1 \cdot e_2] \quad \dots(8)$$

$$k_{11} = P_1 Q_1 \cdot \exp[-e_1^2] \quad \dots(9)$$

여기서 P_1 은 라디칼 1의 반응성에 관련된 특정 상수이고, Q_2 는 단량체 M_2 의 평균 반응성이며, e_1 은 라디칼 1의 말단기의 극성에 비례하는 상수이다.

식(8)과 식(9)를 이용하여 반응성 비들의 관계를 나

타내면 다음과 같다.

$$r_1 = Q_1/Q_2 \cdot \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \cdot \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

$$r_1/r_2 = (k_{11}/k_{12})/(k_{21}/k_{22}) = e^{-(e_1 - e_2)^2}$$

여기서 Q , e 값은 각 단량체의 고유한 매개변수이며, 기준 물질인 Styrene의 Q , e 값(1.0, -0.8)에 대하여 얻어진 상대적인 값이다. Q , e 값이 알려진 단량체 쌍에 대해서는 계산에 의해 r_1 , r_2 를 구할 수 있으나 Walling³²⁾은 단량체와 라디칼이 고정된 전하간의 정전기적인 상호작용에 의한 변경효과가 일어나므로 유일한 단량체의 Q , e 값을 정의할 수 없어서 실험값과 계산값 간에는 차이가 난다고 지적하였다.

본 연구에서는 단량체 γ -methacryloxypropyl triethyl silane 및 γ -methacryloxypropyl bistrimethyl siloxysilane의 합성 그리고 그 각각의 단량체들과 2-hydroxyethyl methacrylate를 공중합시켰으며 적외선 및 핵자기 공명 흡수 스펙트럼으로 확인 분석하였다. 공중합에서 단량체들의 반응성 비와 상대적 반응성 및 교대 공중합의 경향성을 조사 검토하였다. 또한 Q , e 값을 계산하였으며 합성된 공중합체들의 열적 성질에 대해서도 조사 검토하였다.

실 험

시약 및 기기

1) 시 약

2-Hydroxyethyl methacrylate(Tokyo kasei Co.)는 10% NaOH 수용액으로 씻고 증류수로 씻은 다음 무수 황산나트륨으로 탈수하여 inhibitor로 함유된 hydroquinonemonomethylether을 제거한 후 사용전에 감압증류(84~85°C/5 mmHg)³³⁾하였다.

Allyl methacrylate(E. Merck Co.), triethyl silane, methyl dichloro silane(Petrach Systems Inc.), trimethyl chloro silane 및 hydroquinone(Aldrich Co.)들은 구입한 그대로 사용하였다.

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Alfa Inorganics)는 1% isopropyl alcohol 용액으로 만들어 갈색병에 보관후 사용하였다.

N,N' -Dimethylformamide(Junsei Co.)는 상용법³⁴⁾으로 정제하였으며, α,α' -azobisisobutyronitrile(Chameleon Co.)은 chloroform으로 재결정하여 사용하였다.

2) 기 기

항온조는 베크만 온도계가 달린 Fisher water bath model 80을 적외선 스펙트럼은 Nicolet MX-S FT-

IR spectrophotometer를 사용하여 KBr pellet 또는 NaCl cell 상에서 얻어졌다.

핵자기 공명 흡수 스펙트럼은 Varian T-60 A spectrometer와 내부표준 물질로 tetramethylsilane (TMS) 또는 deuteriated chloroform(CDCl₃)를 사용하여 얻었다.

기체 크로마토그래피 분석은 10% OV 101/chromosorb W-HP(80~100 mesh)의 2m×1/8 in stainless steel column을 갖춘 Varian gas chromatography model 3700에서 행하였다.

열분석으로 differential scanning calorimeter (DSC)와 thermogravimetric analysis(TGA)는 Perkin Elmer DSC-4 및 TGS-2를 각각 사용하였다.

단량체의 합성

1) *γ*-Methacryloxypropyl triethyl silane(MPTS)의 합성

무수 CaCl₂가 들어있는 U-tube, 온도계, dropping funnel이 장치된 질소 분위기의 100 ml 4-neck 플라스크에 allyl methacrylate 9.6g(0.076 mole), hydroquinone 0.5g, H₂PtCl₆·6H₂O 0.1g(1.931×10⁻⁴ mole)을 가하여 약 10분간 교반후 triethyl silane 9.9g(0.085 mole)을 dropping funnel로 30분간 적하한 다음 상온에서 2시간 반응후 다시 50°C에서 3시간 반응시켰다. 생성물로 예상되는 피이크를 일차적으로 G.C.에 의해 확인후 감압분별 증류하여 무색의 MPTS(bp^{3~5}) 105~110°C) 11.8g(수득율: 63.0%)을 얻었다.

2) *γ*-Methacryloxypropylmethyl bistrimethyl siloxysilane(MPMBSS)의 합성

(1) Methyl bistrimethyl siloxysilane(MBSS)의 합성

Dropping funnel 및 온도계를 갖춘 100 ml 4-neck 플라스크에 methyldichloro silane 8.5g(0.074mole), trimethyl chloro silane 24.1g(0.222mole)을 넣어 교반하면서 H₂O 3.7g(0.205 mole)을 dropping funnel로 적하하여 상온에서 3시간동안 반응시킨 후 G.C.에 의해 예상되는 생성물의 피이크를 확인한 다음 분별 증류하여 무색의 MBSS(bp⁷⁶⁰ 141°C) 4.75g을 얻었으며 수득율은 28.9%이었다.

(2) MPMBSS의 합성

무수 CaCl₂가 들어있는 U-tube, 온도계, dropping funnel 및 N₂주입관을 갖춘 100 ml의 4-neck 플라스크에 allyl methacrylate 6.3g(0.050 mole), hydro-

quinone 0.3g, H₂PtCl₆·6H₂O 0.1g(1.931×10⁻⁴ mole)를 가하여 0~5°C에서 10분간 교반후 MBSS 12.3g(0.055 mole)을 약 30분간 적하한 후 얼음 욕조 상에서 3시간 반응시켰다. G.C.에 의해 생성물로 예상되는 피이크를 확인한 후 분별 감압 증류하여 무색의 MPMBSS(bp^{3~5} 110~115°C) 9.6g(수득율: 52.5%)을 얻었다.

공중합체의 합성

1) 2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA;M₁)와 MPTS(M₂)의 공중합체 poly(HEMA-co-MPTS)의 합성

계산된 량의 M₁, M₂, AIBN, DMF(표 1. 참조)를 septum 마개를 갖춘 질소 분위기의 중합용 관에 넣고 철저히 혼합한 다음 진공 장치에 걸어 out-gasing 시킨 후 다시 N₂를 가하여 90±1°C에서 약 15%의 무게 변환(반응시간: 25~35분)이 일어나도록 조절하였다. 미반응 단량체를 G.C.로 분석한 다음 반응 혼합물을 H₂O에 가하여 얻어진 poly(HEMA-co-MPTS)는 60°C에서 24시간 진공 건조하였다.

2) HEMA(M₁)와 MPMBSS(M₃)의 공중합체 poly(HEMA-co-MPMBSS)의 합성

계산된 량의 M₁, M₃, AIBN 및 DMF(표 2. 참조)를 사용하여 poly(HEMA-co-MPTS)의 합성과 동일한 방법으로 실험하였으며 단, 60±1°C에서 약 30%정도의 무게 변환(반응시간: 25~50분)이 일어나도록 변경하였다.

열적 성질의 측정

1) Differential Scanning Calorimetry

poly(HEMA-co-MPTS), poly(HEMA-co-MPMBSS)를 각각 1~2 mg 씩 취하여 DSC 용 알루미늄 용기에 넣어 통한 후 20°C에서 240°C까지 10°C/min으로 온도를 올리면서 측정하였다.

2) Thermogravimetry

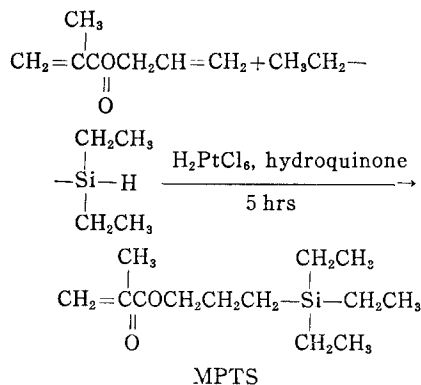
poly(HEMA-co-MPTS) 및 poly(HEMA-co-MPMBSS)를 각각 3~5 mg 씩 취하여 일정한 유량의 질소가류하에서 30°C에서 540°C까지 20°C/min으로 온도를 올리면서 온도변화에 따른 무게 감소량을 측정하였다.

결과 및 고찰

단량체의 합성 및 확인

1) γ -Methacryloxypropyl triethyl silane(MPTS)의 합성

MPTS를 합성하기 위하여 다음과 같은 과정을 따라 반응을 진행시켰다.



전이금속 촉매인 chloroplatinic acid를 사용한 hydrosilylation의 메카니즘 및 반응에 보고되어 있으며^{35, 36)}, 그 결과들에 의해서 MPTS는 시스형의 첨가 생성물인 것으로 고찰된다. 그 생성물의 IR 및 NMR을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내고 다음과 같이 해석하였다.

IR(neat): 2100 cm^{-1} ~2300 cm^{-1} ($\nu_{\text{si-H}}$, strong)가 나타나지 않으며

1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1620 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1420 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=C}}$), 1250 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-C}}$), 1150 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-C}}$), 900 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=C}}$) 등의 피이크가 나타나고

$^1\text{H-NMR}$: allyl methacrylate의 allyl 특성 피이크와 triethyl silane의 si-H(δ 4.66, s, 1H) 피이크가 나타나지 않으며 δ 0.50(m, 8H, si- CH_2), δ 0.78(t, 9H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), δ 1.47(m, 2H, $-\text{CH}_2-$), δ 1.76(s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv$), δ 3.96(t, 2H, $\text{COO}-\text{CH}_2$) 그리고 δ 5.38과 5.98(s, 2H, $\text{CH}_2=$)의 피이크로 MPTS가 합성되었음을 확인하였다.

2) γ -Methacryloxypropylmethyl bistrimethyl siloxysilane(MPMBSS)의 합성

MPMBSS의 합성 반응식은 다음과 같으며, 중간 화

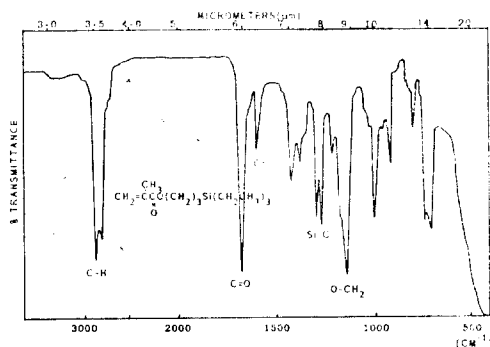


Fig. 1. IR spectrum of γ -methacryloxypropyl triethyl silane(neat)

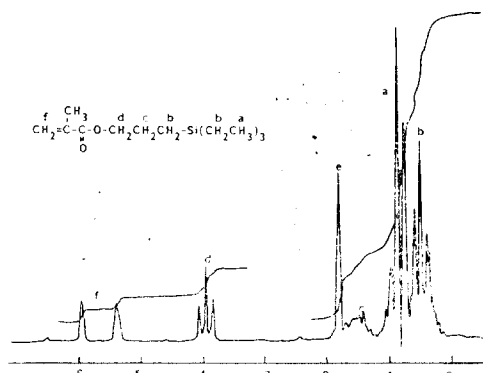


Fig. 2. NMR spectrum of γ -methacryloxypropyl triethyl silane(CDCl_2)

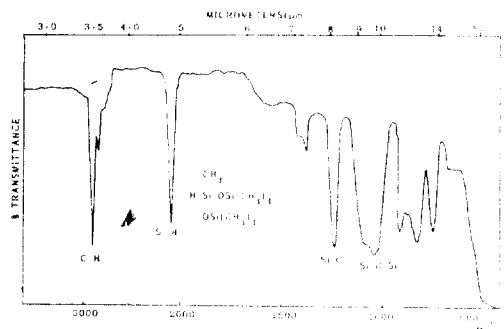
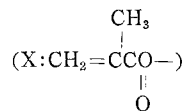
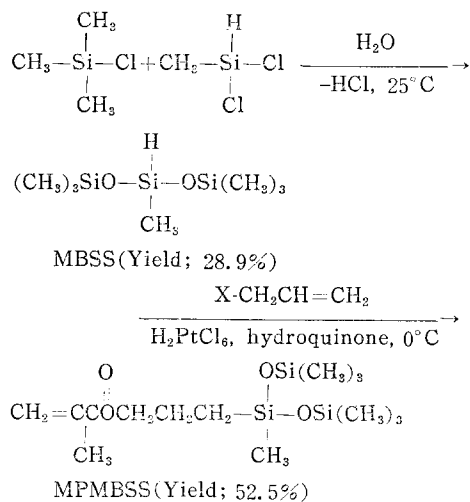


Fig. 3. IR spectrum of methyl bistrimethyl siloxysilane

합물인 methyl bistrimethyl siloxysilane(MBSS)은 상온에서 가수 분해 및 염화수소 이탈 반응에 의해 합성하였다. 그리고 그 생성물의 IR 및 NMR 스펙트럼을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내고 다음과 같이 해석하

였다.



IR(neat): 2130 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-H}}$, strong), 1050 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$, strong) 등이 나타나며

$^1\text{H-NMR}$: δ 4.66(s, 1H, -Si-H), δ 0.10(s, 21H, -Si-CH₃) 피크로서 MBSS 의 합성을 확인하였다.

또한 MPMBSS 는 중간 화합물인 MBSS 와 allyl methacrylate 를 pt 촉매하에서 hydrosilylation 시켜 합성하였으며 보고된 메카니즘 및 반응 예^{25, 26})에 의해서 MPMBSS 는 시스형의 첨가 생성물인 것으로 고찰된다. 그 생성물의 IR 및 NMR 스펙트럼을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내고 다음과 같이 해석하였다.

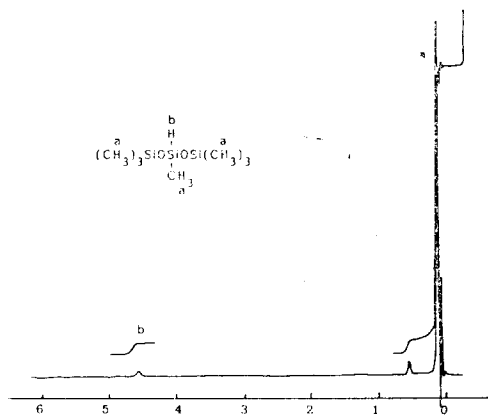


Fig. 4. NMR spectrum of methyl bistrimethyl siloxysilane(TMS)

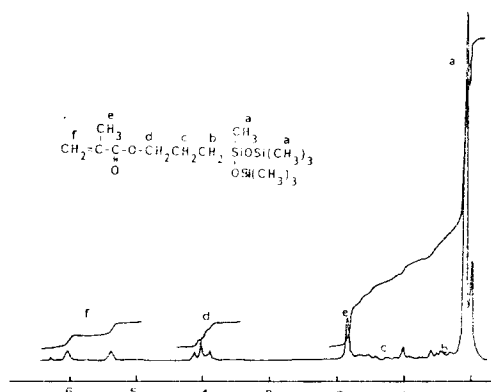


Fig. 6. NMR spectrum of γ -methacryloxypropylmethyl bistrimethyl siloxysilane(TMS)

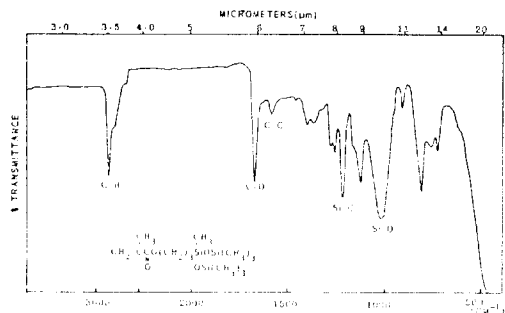


Fig. 5. IR spectrum of γ -methacryloxypropylmethyl bistrimethyl siloxysilane(neat)

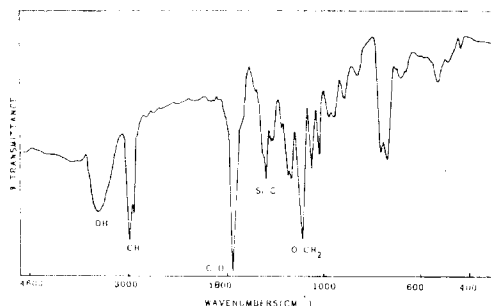


Fig. 7. IR spectrum of poly(HEMA-co-MPTS) (KBr)

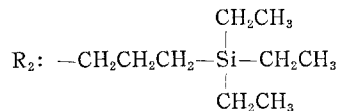
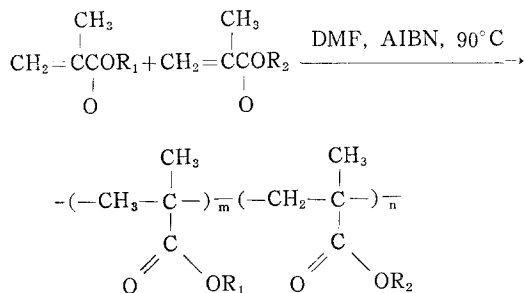
IR(neat): 2100 cm^{-1} 부근에서 Si-H stretching 이 나타나지 않고 1750 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1630 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1030 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$)의 흡수 피크가 나타나며,

$^1\text{H-NMR}$: δ 4.66 부근에서 Si-H 피크가 나타나지 않으며, δ 0.14 (s, 21 H, $-\text{Si}-\text{CH}_3$), δ 0.50 (t, 2 H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), δ 1.07 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), δ 1.83 (s, 3 H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$), δ 4.02 (t, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$) 그리고 δ 5.39와 6.04 (s, 2 H, $\text{CH}_2=\text{C}$)로서 MPMBSS 가 합성되었음을 확인하였다.

공중합체의 합성 및 확인

MPTS 및 MPMBSS 는 HEMA 와 개시제로 AIBN 을 사용하여 DMF 용매내에서 각각 90°C 와 60°C 에서 도식 1 및 2의 반응식과 같이 공중합시켰으며 각 공중합체들의 IR 및 NMR 스펙트럼을 분석하면 :

Scheme 1. The synthesis of poly(HEMA-co-MPTS)



Scheme 2. The synthesis of poly(HEMA-co-MPMBSS)

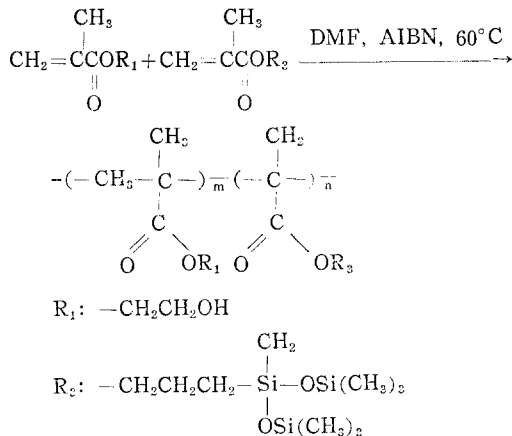


Fig. 7과 Fig. 8에서는 1600 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$)이 피크가 없어지고 3450 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$), 1725 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)가 나타나고 있다. 특히 Fig. 8에서 729 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-C}}$) 피크의 세기는 MPTS 의 몰분율 증가에 비례함을 알 수 있었고,

Fig. 9에서 δ 5.38과 6.15 (s, 2 H, CH_2-)는 나타나지 않으나 δ 4.11에 $-\text{C}-\text{OH}$ 피크가 넓게 나타나는 것으로 보아 공중합체, poly(HEMA-co-MPTS)임을

Table 1. The composition of poly(HEMA-co-MPTS)

Mole fraction of HEMA (M_1) in feed	Conversion (wt %)	G C analysis of unreacted monomers (wt%)		Mole fraction of HEMA (m_1) in copolymer
		HEMA	MPTS	
0.84	17	72.89	27.11	0.83
0.80	10	68.16	31.84	0.78
0.68	8	56.76	43.24	0.66
0.51	12	25.64	74.36	0.52
0.34	15	21.05	79.95	0.37
0.25	10	15.13	84.87	0.29
0.17	14	9.49	90.51	0.21

a : $[M_1] + [M_2] = 8.1 \times 10^{-3}$ mole

b : DMF 10 ml in the presence of $[AIBN] = 9.1 \times 10^{-6}$ mole

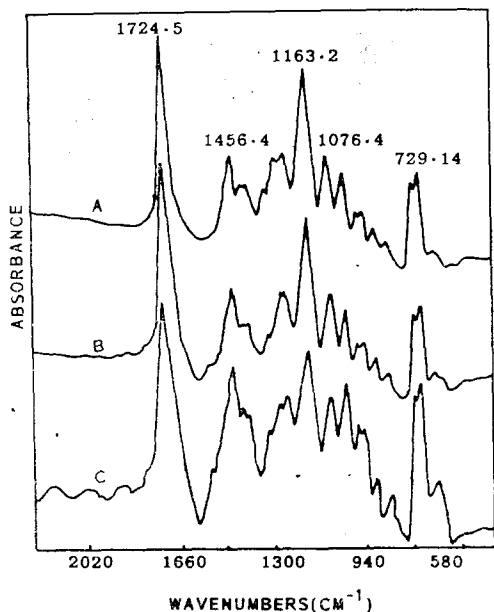


Fig. 8. IR spectrum of poly(HEMA-co-MPTS) (KBr) Mole fraction of HEMA: MPTS; A=0.66: 0.34, B=0.52: 0.48, C=0.29: 0.71

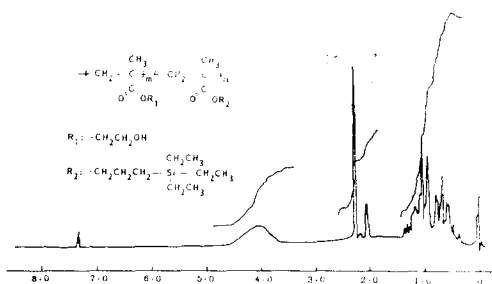


Fig. 9. NMR spectrum of poly(HEMA-co-MPTS) (CDCl₃+TMS)

확인하였다.

Fig. 10에서는 1630 cm⁻¹(ν_{C=C})이 없어지고 3310 cm⁻¹(ν_{O-H}), 1080 cm⁻¹(ν_{Si-O-Si})가 나타나므로 공중합체 poly(HEMA-co-MPMBSS)임을 확인할 수 있었다.

단량체의 반응성 비

반응성 비에서 고려되는 η와 ξ는 monomer feed의

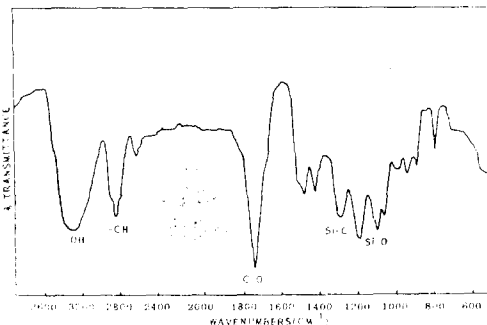


Fig. 10. IR spectrum of poly(HEMA-co-MPMBSS) (KBr)

조성(M)과 공중합체 조성(m)의 함수이므로 표 1과 표 2는 무게 변환 퍼센트와 G.C.분석에 따른 각각의 조성 변화를 나타낸 결과이다.

m₁이 M₁보다 더 큰 값을 가지는 이유는 성장하는 polymer 라디칼이 HEMA와 반응하는 것을 더 선호하는 경향에 기인한다. 특히 단량체, MPMBSS에 있어서는 k₁₁>k₁₂이었다.

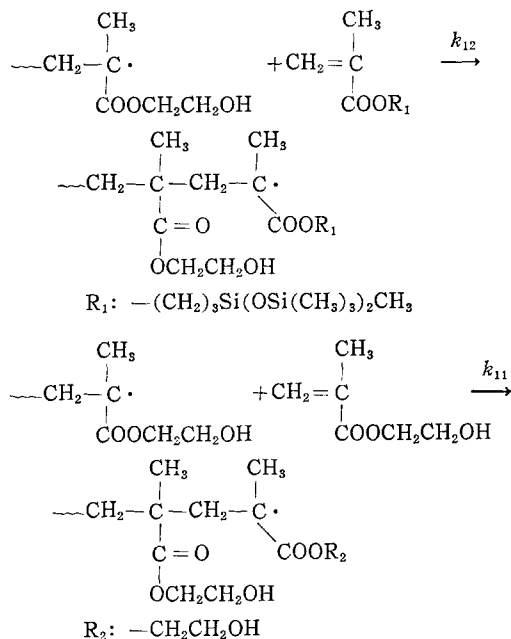


Table 1과 Table 2에 나타난 결과를 이용하여 poly(HEMA-co-MPTS) 및 poly(HEMA-co-MPMBSS)에 대하여 구한 Kelen-Tudos 파라미터를 각각 Table 3과

Table 2. The composition of poly(HEMA-co-MPMBSS)

Mole fraction of HEMA(M_1) in feed	Conversion (wt %)	GC analysis of unreacted monomers (wt %)		Mole fraction of HEMA(m_1) in copolymer
		HEMA	MPMBSS	
0.35	34	10	90	0.53
0.57	30	28	72	0.69
0.73	34	40	60	0.80
0.84	23	64	36	0.88
0.93	33	90	10	0.94

a : $[M_1] + [M_2] = 8.1 \times 10^{-3}$ mole

b : DMF 10 ml in the presence of $[AIBN] = 9.1 \times 10^{-6}$ mole

Table 3. Kelen and Tüdös parameters for poly(HEMA-co-MPTS)

X	Y	F	G	α	ξ	η
5.25	4.88	5.65	4.17		0.857	0.632
4.00	3.55	4.51	2.87		0.827	0.526
2.13	1.94	2.34	1.03		0.712	0.314
1.04	1.08	1.00	0.077	0.945	0.514	0.0396
0.515	0.587	0.452	-0.362		0.324	-0.259
0.333	0.408	0.272	-0.483		0.224	-0.397
0.205	0.266	0.158	-0.566		0.143	-0.513

Table 4. Kelen and Tüdös parameters for poly(HEMA-co-MPMBSS)

X	Y	F	G	α	ξ	η
0.53	1.13	0.25	0.66		0.13	0.03
1.34	2.23	0.81	0.74		0.33	0.30
2.62	4.00	1.72	1.97	1.68	0.51	0.54
5.33	7.33	3.88	4.60		0.70	0.83
13.29	15.67	11.27	12.44		0.87	0.96

Table 4에 나타내었다. Table 3과 Table 4의 파라미터 중 η 와 ξ 를 Fig. 11과 Fig. 12에 도시하여 r_1 및 r_2 를 계산하였다.

이상의 결과로부터 poly(HEMA-co-MPTS)의 반응성비 $r_1=0.08$, $r_2=0.71$ 의 값을 얻었다. 반응성비의 정의에 따라서 $r_1(\text{HEMA}) < 1$ 및 $r_2(\text{MPTS}) < 1$ 의 값을 가진다는 것은 두 단량체가 공중합을 잘 일으킨다는 것을 의미하며 그 절대값의 비교에서는 HEMA의 반응성이 조금 큰 것으로 고찰된다.

poly(HEMA-co-MPMBSS)에 대한 반응성비 $r_1=1.22$, $r_2=0.21$ 의 값을 얻었다. $r_1(\text{HEMA}) > 1$, r_2

(MPMBSS) < 1 의 결과는 분자구조에 있어 HEMA보다 MPMBSS가 훨씬 bulky하므로 전파단계에서 두 성장 라디칼에 대한 HEMA의 반응성이 MPMBSS보다 크기 때문이다.

Systems 1 및 2의 r_2 를 비교하면 $r_2(\text{MPTS}) > r_2(\text{MPMBSS})$ 이다. 이 결과는 첨가된 작용기의 size차이에 기인한 것으로 Varma와 Patnaik³⁷⁾의 실험결과와 일치한다.

HEMA 라디칼에 대한 각 silicone 단량체들의 상대적 반응성, $1/r_1$ 의 값은 1.25(system 1) 및 0.82(system 2)이다. 이 차이는 주로 입체 효과에 기인한 것

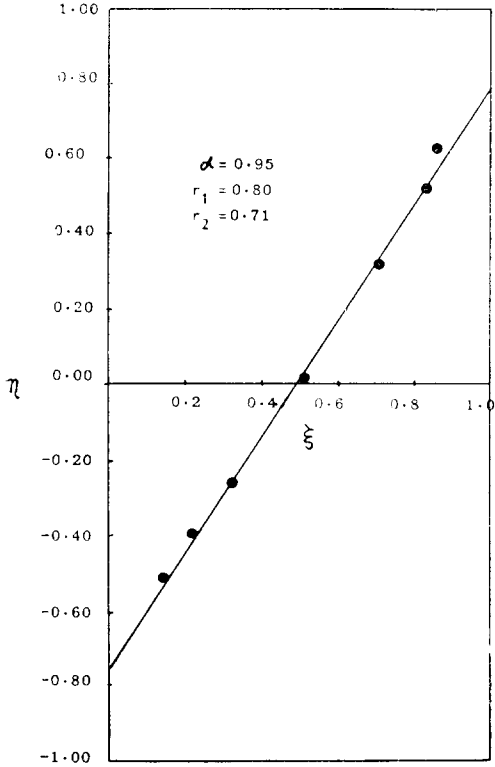


Fig. 11. Evaluation of r_1 and r_2 by Kelen and Tüdös method for poly(HEMA-co-MPTS)

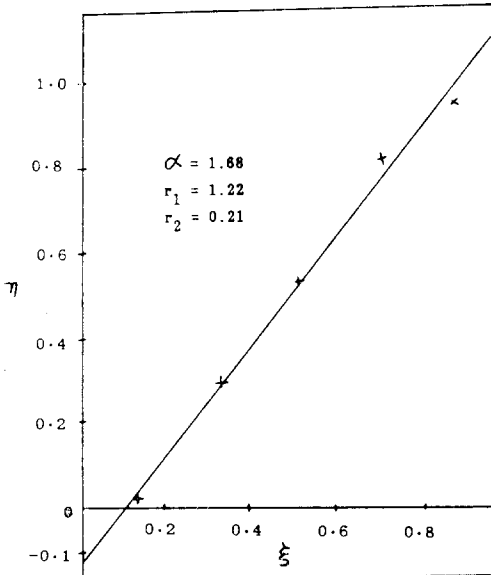


Fig. 12. Evaluation of r_1 and r_2 by Kelen and Tüdös method for poly(HEMA-co-MPM-BSS)

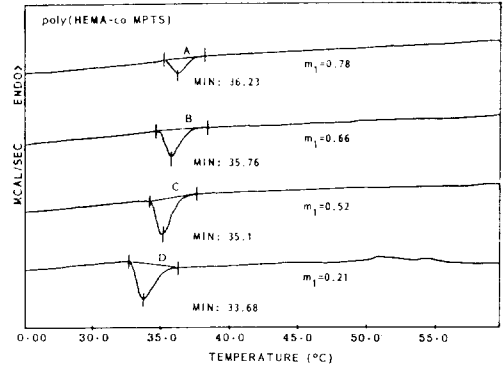


Fig. 13. DSC thermogram of poly(HEMA-co-MPTS)

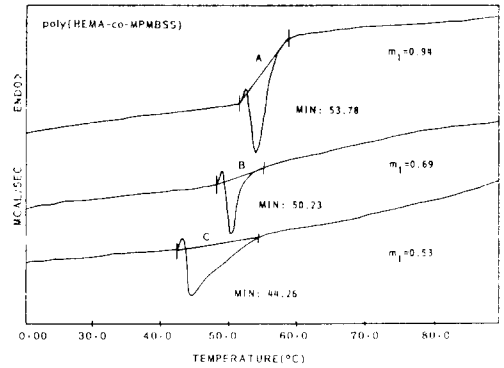


Fig. 14. DSC thermogram of poly(HEMA-co-MPMBSS)

이며, Lewis와 Mayo^{11,25)}등은 상대적 반응성이 feed 조성, 무게 변환도, 용매, 중합속도 및 사용된 자유 라디칼의 원천 등에는 무관하다고 보고하였다.

또 단량체 반응성비의 곱, $r_1 \cdot r_2$ 의 값이 각각 0.57 (system 1) 및 0.26(system 2)인 교대 공중합의 경향성이 크지 않은 것을 의미한다.

위에서 계산된 r_1 및 r_2 값과 문헌³⁰⁾에서 찾은 HEMA의 Q, e 값을 이용하여 계산한 MPMBSS의 Q, e 값은 각각 0.49, -0.96이었다. MPMBSS의 Q 값과 HEMA의 Q 값과의 차이는 극성 효과와 입체 효과에 기인한 것으로 Lewis²⁹⁾등과 Varma²⁷⁾등에 의하면 반응성은 두 효과외에 공명 안정화, 활성화 엔탈피 및 엔트로피 그리고 빈도 인자들도 고려해야 한다.

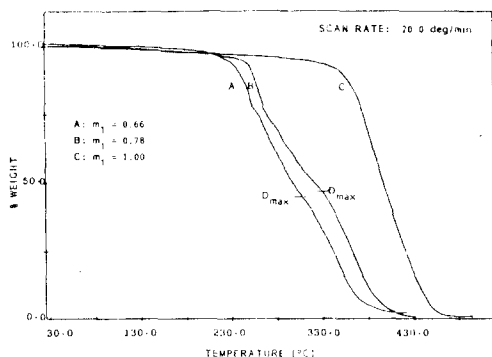


Fig. 15. TG curve of poly(HEMA-co-MPTS)

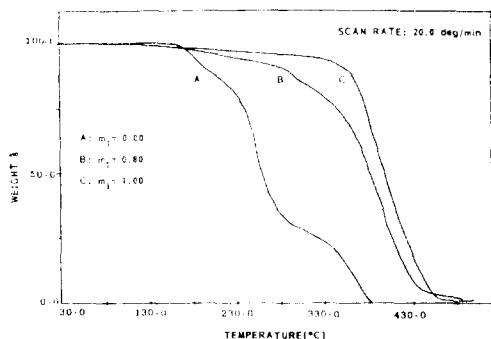


Fig. 16. TG curve of poly(HEMA-co-MPMBSS)

공중합체의 열적 성질

1) Differential scanning calorimetry(DSC)에 의한 결과

DSC는 일정한 압력 및 부피에서 온도 변화에 따른 heat flow의 변화량, $[(dq/dt)_{T=0}]$ 즉 시간에 대한 엔탈피 변화량 dH/dt 를 측정하는 방법으로 엔탈피 변화는 DSC 곡선 피이크에 의해 단정된 면적에 비례하며, $area = K \cdot \Delta H$ (K : 온도에 무관한 상수)이다²⁸⁾.

poly(HEMA-co-MPTS) 및 poly(HEMA-co-MPMBSS) 시료들의 DSC thermograms을 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다.

poly(HEMA-co-MPTS)는 32°C~38°C, poly(HEMA-co-MPMBSS)는 42°C~48°C 사이에서 발열 피이크가 나타났으며, 이는 MPTS 및 MPMBSS의 재결정화에 기인한 것으로 해석된다.

2) Thermogravimetry에 의한 결과

Thermogravimetry(TG)는 온도에 따른 시료의 중

량변화를 열천칭에 의하여 측정하는 방법이다²⁸⁾.

poly(HEMA-co-MPTS) 및 poly(HEMA-co-MPMBSS)의 TG curves를 Fig. 15와 Fig. 16에 나타내었다. 이 결과로부터 poly(HEMA-co-MPTS)의 최초 분해 온도는 236°C($m_1=0.66$), 263°C($m_1=0.78$)이며, 미분곡선의 최대 극점, D_{max} 의 온도 및 무게 감소량은 각각 311°C, 53.6%($m_1=0.66$) 및 320°C, 47.7%($m_2=0.78$)이며 HEMA의 함량이 증가함에 따라 열안정성이 커짐을 알 수 있다. 또한 poly(HEMA-co-MPMBSS)의 최초 분해온도는 345°C($m_1=0.80$)이며, poly(HEMA)와 poly(MPMBSS)의 최초 분해온도 사이에서 열안정성을 가지고 있고 340°C와 420°C 사이에서 급격한 무게 감량을 나타내고 있다.

결 론

1. 두 단량체 γ -methacryloxypropyl triethyl silane(MPTS) 및 γ -methacryloxypropylmethyl bistrimethyl siloxysilane(MPMBSS)를 hydrosilylation 메카니즘에 의하여 합성한 후 각 단량체들과 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 공중합시켰다. 생성된 두 단량체들 및 공중합체는 적외선 및 핵자기 공명 흡수 스펙트럼으로 확인 분석하였다.

2. 두 공중합에서 얻어진 반응성 비는 다음과 같다. poly(HEMA-co-MPTS)(system 1)에 대해서는

$$r_1(\text{HEMA})=0.80, r_2(\text{MPTS})=0.91 \text{ 이고}$$

poly(HEMA-co-MPMBSS)(system 2)에 대해서는

$$r_1(\text{HEMA})=1.22, r_2(\text{MPMBSS})=0.21 \text{ 이었다.}$$

상대적 반응성 $1/r_1(\text{system 1}) > 1/r_1(\text{system 2})$ 의 결과는 MPMBSS의 분자구조가 MPTS의 분자구조보다 bulky하므로 반응의 전파단계에서의 입체적 장애 차이에 기인한다.

또한 $r_1 \cdot r_2$ 의 값에 의하면 각 system은 교대 공중합의 경향이 크지 않았으며, MPMBSS의 Q 와 e 값은 각각 0.49 및 -0.96이다. 이 차이는 단량체들의 용해도 및 분자구조와 용매화에 의한 치환체의 극성효과 감소에 기인한다.

3. poly(HEMA-co-MPTS) 및 poly(HEMA-co-MPMBSS)에 대한 DSC 및 TG 결과는 HEMA의 함량이 증가할수록 재결정화에 의한 발열 피이크의 면적이 감소하고 열안정성이 증가하는 동일한 경향성이 나타났다.

감사: 본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 심심한 사의를 표하나다.

참 고 문 헌

- 1) O. Wichterle and D. Lim, *Nature*, 185:117, 1960.
- 2) S.D. Bruch, *J. Biomed. Mat. Res.*, 7:387, 1973.
- 3) B.D. Ratner and A.S. Hoffmann: *ACS. Symp. Ser. No. 31 Washington D.C.*, 1, 1976.
- 4) M. Tollar, M. Stol, and K. Kliment, *J. Biomed. Mat. Res.*, 3:305, 1969.
- 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) B.S. Lovowitz, J.N. LaGuerre, W.S. Calem, F.E. Gould, J. Scherer, and H. Schoenfeld, *Trans. Soc. Artif. Int. Organs.*, XIV, 82, 1986.
- 7) W. Noll: "Chemistry and Technology of Silicones," *Academic Press, New York, N.Y.*, 1968.
- 8) Y. Chujo, T. Shishino, and Y. Yamashita: *Polym. J.*, 16:495, 1984.
- 9) R.S. Ward, Jr. and E. Nyilas: "Organometallic Polymers," *Academic Press, New York, N.Y.*, 1978.
- 10) L. Le duc, L.P. Blanchard, and S.L. Malhotra: *J. Macromol. Sci., Chem.*, A14:389, 1980.
- 11) F.R. Mayo and F.M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66:1549, 1944.
- 12) T. Alfrey, Jr. and G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, 12:205, 1944.
- 13) F.T. Wall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66:2050, 1944.
- 14) P.W. Tidwell and G.A. Mortimer: *J. Polym. Sci.*, A3:369, 1965.
- 15) W.H. Thomas and J.J. Pellen, *J. Polym. Sci.*, 13:329, 1954.
- 16) R.H. Joshi and S.L. Kapur, *J. Polym. Sci.*, 14:508, 1954.
- 17) J.F. Kuo and C.Y. Chen, *J. Appl., Polym. Sci.*, 26:1117, 1981.
- 18) M. Finemann and S.D. Ross., *J. Polym. Sci.*, 5:259, 1950.
- 19) T. Kelen and F. Tudos, *J. Macromol. Chem.*, A9(1):1 1975.
- 20) S.P. Ro, S. Ponratnan, and S.L. Kapur, *J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed.*, 14:513, 1976.
- 21) F. Tudos, T. Kelen, T. Foldos, Berezsnych, and B. Turcsanyi, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A10(8):1513, 1976.
- 22) A. Miller and Jerzyszafko, *J. Polym. Sci.*, 15:1595, 1977.
- 23) Walling and E.R. Briggs: *J. Amer. Chem. Soc.*, 67:1774, 1945.
- 24) I. Skeist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68:1781, 1946.
- 25) F.M. Lewis, F.R. Mayo, and W. FF. Hulse: *J. Amer. Chem. Soc.*, 67:1701, 1945.
- 26) F.M. Lewis, C. Walling, W. Cumming, E.R. Briggs, and E.R. Mago: *J. Amer. Chem. Soc.*, 70:1519, 1948.
- 27) I.K. Varma and S. Patnaik, *Eur. Polym. J.*, 13:175, 1977.
- 28) K.W. Doak: *J. Amer. Chem. Soc.*, 70:1525 1948; C. Walling, E.R. Briggs, K.B. Wolfstirn, and F.R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70:1537, 1948.
- 29) F.R. Mago, F.M. Lewis, and C. Walling: *J. Amer. Chem. Soc.*, 70:1529, 1948.
- 30) C.C. Price: *J. Polym. Sci.*, 1:83, 1946.
- 31) T. Alfrey, JR. and C.C. Price: *J. Polym. Sci.*, 2:101, 1947.
- 32) C. Walling: "Free Radical in Solution." *John Wiley and Sons Inc, New York, N.Y.*, 1957, p.140-144.
- 33) P. Bajaj, P.C. Jain, and D. Gangopadhyal: *J. Polym. Sci.*, 17:595, 1979.
- 34) D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, and D.R. Perrin: "Purification of Laboratory Chemicals." 2'nd Ed, *Pergamon Press, Oxford*, 1980.
- 35) J.L. Speier: "Advances in Organometallic Chemistry"(F.G.A. Stone, R. West, ed.), Vol. 17, p.407-447, *Academic Press, New York*,

- NY., 1979.
- 36) C.S. Cundy, B.M. Kingston, and M.F. Lappert: "Advances in Organometallic Chemistry" (F.G.A. Stone, R. West, ed.), Vol. 11, p. 300-302, Academic Press, New York, N.Y., 1973.
- 37) I.K. Varma and S. Patnaik, *Eur. Polym. J.*, 12:259, 1976.
- 38) W.W. Wendlant: "Thermal Methods of Analysis," 2'nd Ed, John Wiley & Sons Inc, New York, N.Y., 1974.
- 39) J. Brandrup and E.H. Immergut, eds., "Polymer Handbook" Int. Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc. New York, II-356, 1966.