

가교된 폴리(2-히드록시에틸 메타크릴레이트)수화겔의 팽윤성 및 열적 성질

성용길* · 남기호* · 김계용**

= Abstract =

Swelling and Thermal Properties of Crosslinked Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) Hydrogels

Yong-Kiel Sung * · Ki-Ho Nam ** · Kea-Yong Kim **

Crosslinked poly(2-hydroxyethylmethacrylate) has been prepared by polymerizing 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) with crosslinkers such as ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA), tetraethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA), tetraethylene glycol diacrylate(TEGDA), divinyl benzene(DVB), and N, N-methylenebisacrylamide(MAB) in the presence of initiator α , α -azobisisobutyronitrile at 60°C. The synthesized copolymers were identified by FT-IR spectrophotometer.

The swelling properties of the crosslinked copolymers in various solvents such as water, methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol were investigated at different temperatures. The thermal properties of the crosslinked copolymers were also measured by differential scanning calorimetry(DSC) and thermogravimetry(TG).

1. 서 론

최근 의료용 고분자 물질의 합성 및 응용에 관하여 많은 관심과 연구가 되고 있다. 특히 생체 적합성이 좋은 것으로 알려져 있는 수화겔은 많은 물을 포함하므로 연성 및 점탄성 등과 같은 물리적 성질이 좋아 생체 적합성 고분자로 보고되어 있다.¹⁻²⁾ 생체 적합성이 뛰어난 수화겔로서는 결사슬에 적어도 하나의 hydroxyl기를 가지는 methacrylic ester의 단일중합체나 공중합체들로 그에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.³⁻⁸⁾

Methacrylic ester의 대표적인 물질로 1960년에 Wichterle와 Lim⁹⁾에 의해서 합성된 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)는 소수성을 갖는 α -methyl기와 주사슬로부터 떨어진 위치에 존재하는 친수성의 hydroxyl기를 가진다. 이 물질은 의료용 고분자로서 실제 soft contact lens⁴⁾, artificial membrane⁵⁾, hemodialysis⁶⁾, burn dressing⁷⁾ 및 의과용 봉합사 재료⁸⁾ 등에 응용되고 있다.

그러나 물 또는 용매에 팽윤 되었을 때 기계적 탄성이 떨어지는 점, 친수성에 의한 표면의 단백질 흡착, 낮은 산소 투과성 등의 문제점을 가지고 있어 이를 보완하는 연구가 제기되어 있다.⁹⁻¹⁰⁾ 이러한 문제점의 보완으로서 다른 단량체

(접수 : 1987년 5월 25일)

* 동국대학교 화학과
Dept. of Chemistry, Dongguk University

** 한양대학교 공업화학과
Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University

와 공중합체에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으며 수화겔에 3차원적 구조 또는 망상구조를 형성 하였을때 생체조직에 좋은 내성을 가지게 하는 가교공중합체제가 제안되어 졌다.¹¹⁻¹²⁾ 또한 수화겔의 이상적인 matrix 를 고안하기 위하여 고분자 matix 의 친수성 및 소수성 작용에 의한 팽윤성에 대한 연구¹⁵⁾가 있다.

고분자의 기계적 성질을 보완할 수 있는 방법으로 고분자 matix 의 3차원적 구조 또는 망상구조를 형성 하였을때 이에 따르는 친수성 및 소수성의 역할을 보기 위하여 본 연구에서는 2- hydroxyethyl methacrylate 와 각종 가교제 methacrylic ester 및 acrylic ester 계 가교제, 벤젠고리가 포함된 가교제, acrylamide 계 가교제들과 공중합 시켜서 중합체 matrix 의 기능기적 차이를 두고 이에 따르는 용매에 대한 팽윤성을 극성, 친수성, 소수성 및 온도 등을 달리 해서 측정하고 고찰하였다.

또한 합성된 가교공중합체에 대한 구조적인 면과 열적 성질을 고찰하기 위하여 시차주사 열량계법(DSC) 과 열무게 측정법(TG)에 의하여 조사 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 기기

1) 시 약

2-Hydroxyethyl methacrylate(Tokyo Kasei Co.)는 inhibitor 로 함유된 hydroquinonemonomethylether 를 제거하기 위하여 10% NaOH 수용액으로 씻고 증류수로 씻은 다음 무수 황산나트륨으로 탈수하였고 질소기류 하에서 감압증류(84 ~ 85 °C / 5 mmHg)¹⁶⁾ 하여 기체 크로마토그래피로 순도가 99%임을 확인하여 사용하였다.

Ethylene glycol dimethacrylate(Tokyo Kasei Co.), tetraethylene glycol dimethacrylate(Sartomer Co.), tetraethylene glycol diacrylate(Sartomer Co.), divinyl benzene(Tokyo Kasei Co.) 및 N, N - methylenebis acrylamide(Wako Co.) 등은 특급시약을 사용하였다.

α , α - azobisisobutyronitrile(Chameleon Co.) 은 methanol-chloroform 으로 재결정하여 사용하였다.

물은 Millipore Q 를 이용하여 3차 증류하여 사용하였고 methanol(Junsei Co.), ethanol(Merck), n-propanol(Junsei Co.) 및 n-butanol(Wako Co.) 등은 기체 크로마토그래피로 순도(99% 이상)를 확인한 후 사용하였다.

2) 기 기

가교공중합체를 합성하기 위하여 항온조(Fisher Water-

bath Model 80)를 일정 온도에서의 팽윤성을 측정하기 위하여 Incubator(Japan KI-5)를 사용하였고 적외선 분광기(Nicolet MX-S FT-IR)를 사용하여 KBr pellet 상으로 하여 얻어졌다.

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

2-2. 가교공중합체의 합성

1) 2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA)와 메타크릴계 및 아크릴계 가교제와의 공중합체

Poly(HEMA-EGDMA), poly(HEMA-TEGDMA) 및 poly(HEMA-TEGDA)를 다음과 같이 합성하였다.

일정량의 HEMA 에 대한 가교제의 양은 몰%로 계산하고 가교제 EGDMA, TEGDMA alc TEGDA 의 몰%를 각각 4, 10 및 15몰%로 취하여 개시제 AIBN 7.84×10^{-3} 몰%로 bulk 중합시켰다.

계산된 양의 HEMA, 각각의 몰%에 따른 가교제, AIBN 을 septum 마개를 갖춘 질소 분위기의 중합용관에 넣고 철저히 봉합한 다음 각각을 갖춘 질소 분위기의 중합용관에 넣고 철저히 봉합한 다음 각각을 진공장치에 걸어 탈기포화 시킨 후 N_2 를 가하여 $60 \pm 1^\circ C$ 에서 약 48시간 동안 반응 시켰다.

반응이 끝난 후 얻어진 시료들을 3차 증류수에 7일간 담가두어서 미반응물을 제거 시킨 후 $40 \pm 1^\circ C$ 의 조건으로 진공오븐속에서 7일간 건조하였다.

2) 2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA)와 divinyl benzene(DVB)의 공중합체

Poly(HEMA-DVB)를 일정량의 HEMA 에 가교제 DVB 4, 10 및 15몰%를 넣어 7.84×10^{-3} 몰% AIBN 을 사용하여 1)의 합성과 동일한 방법으로 합성하였다.

3) 2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA)와 N, N' - methylene - bisacrylamide(MBA)의 공중합체

Poly(HEMA-MBA)를 일정량의 HEMA 에 가교제 MBA 4, 10 및 15몰%를 넣어 7.84×10^{-3} 몰% AIBN 을 사용하여 1)의 합성과 동일한 방법으로 합성하였다. 이때 반응물에 대하여 15%의 물을 첨가하여 주었다.

2-3. 용매에 대한 팽윤성 측정

각각의 가교제를 넣어 합성한 시료를 금강석 절단기(BUEHLER LTD 11-180, U.S.A.)를 사용하여 원판(0.1

mm × 10 mm) 모양으로 일정하게 절단하였다.

이러한 시료들을 물, methanol, ethanol, n-propanol 및 n-butanol 등의 용매에 대한 팽윤성을 측정하였다.

일정한 모양의 마른 시료들의 무게를 측정한다 다음 측정병에 넣고 용매로 시료가 완전히 담그어지게 한 후 평형상태에 도달할때까지 7일동안 25±1℃에서 방치하였다.

평형상태에 도달한 시료를 여과지를 사용하여 겔 표면의 용매를 제거한 후 무게를 측정하여 팽윤성을 결정하였다.

또한 50±1℃의 온도에서의 각 용매에 대한 팽윤성을 무게 측정에 의하여 위와 동일한 방법으로 결정하였다.

2-4. 열적 성질의 측정

1) 열무게 측정법

가교공중합체들을 각각 6~8 mg 씩 취하여 백금 용기에 넣고 45 cc/min 유속의 질소기류 하에서 30℃에서 500℃까지 20℃/min 로 온도를 상승시키면서 온도변화에 따른 무게 감소량을 측정하였다.

2) 시차주사 열량계법

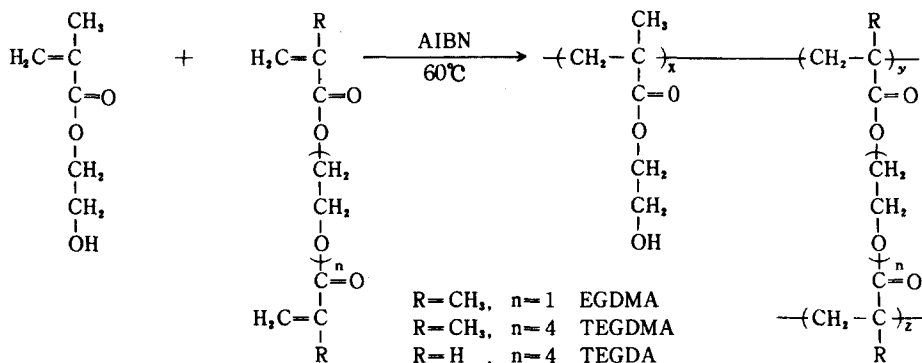
가교공중합체들을 각각 6.0±0.5 mg 씩 취한후 알루미늄 용기에 넣고 봉한 후 질소기류 하에서 30℃에서 500℃까지 20℃/min 로 온도를 상승시키면서 온도에 대한 열량의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 가교공중합체의 확인

Scheme 1, 2 및 3에 나타난 바와같이 2-hydroxyethyl methacrylate 와 가교제 EGDMA, TEGDMA, TEGDA, DVB 및 MBA 등을 가교공중합시켜 그 공중합체에 대한

Scheme 1.



IR 스펙트럼을 얻었다(그림1).

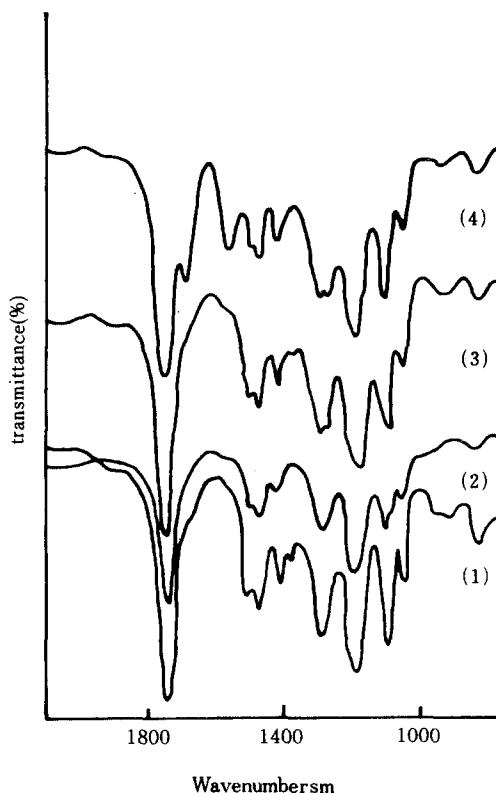
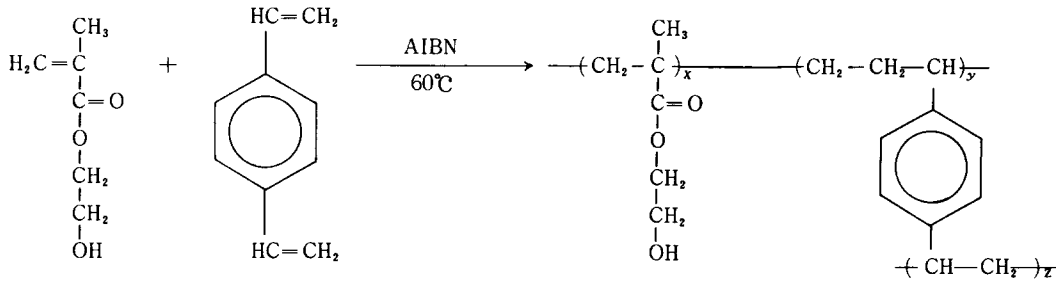


Fig. 1. IR spectra of crosslinked polymers(KBr)
 1. poly(HEMA) 2. poly(HEMA-EGDMA)
 3. poly(HEMA-TEGDMA) 4. poly(HEMA-MBA)

Scheme 2.



Scheme 3.

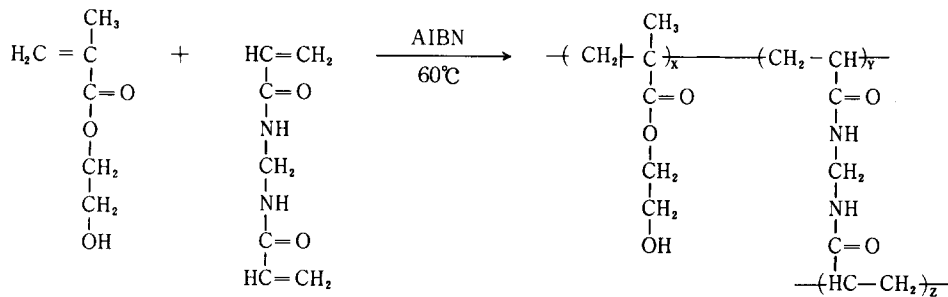


그림 1에서 단량체에 나타나는 $1650\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ 의 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 피이크가 나타나는 것으로 보아 가교공중합체가 합성됨을 확인하였다. 그림 1의 (4)에서 MBA의 1710 cm^{-1} 의 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 피이크가 나타나는 것으로 HEMA와 MBA의 가교공중합체가 합성됨을 확인하였다.

3-2 가교공중합체의 용매에 대한 팽윤성

고분자의 용매에 대한 팽윤성은 고분자 matrix와 용매간의 상호작용에 의한 결과로서 고분자가 용매를 흡입하여 고분자의 부피가 증가하는 것으로 나타난다.¹⁷⁻¹⁸⁾

고분자의 팽윤성에 차이를 주는 요인들은 팽윤 시키는 용매의 특성과 고분자 matrix 내의 친수성기와 소수성기에 따라 영향을 받으며 구조적인 것에 따라 차이가 나타난다.

망상고분자에 있어서 팽윤성의 정도는 가교밀도 몰%의 비율에 반비례 하고 온도에 의한 의존도가 높다.¹⁹⁾

팽윤성의 정도를 다음 식을 사용, 수화된 무게량을 측정하여 구하였다.²⁰⁾

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

Table 1. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-EGDMA), poly(HEMA-TEGDMA), and poly(HEMA-TEGDA) in various solvents at 25°C

mole % of XL in HEMA	wt% swelling* in various solvents				
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH
0 (pl)	41.5	55.8	59.2	40.4	2.36
EGDMA					
4 (E1)	36.0	37.8	33.8	10.8	1.83
10 (E2)	26.0	23.8	23.9	6.81	1.54
15 (E3)	17.4	21.9	18.3	2.82	1.62
TEGDMA					
4 (T1)	37.1	37.0	35.4	12.8	2.52
10 (T2)	27.4	28.6	28.0	10.2	2.22
15 (T3)	24.3	25.0	25.4	10.6	2.13
TEGDA					
4 (A1)	38.5	40.4	38.5	26.0	2.34
10 (A2)	31.0	29.4	27.1	19.2	2.23
15 (A3)	26.5	16.0	24.4	7.12	2.12

* * XL ; Crosslinker

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

온도 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 가교된 poly(HEMA-EGDMA), poly(HEMA-TEGDMA), poly(HEMA-TEGDA), poly(HEMA-DVB) 및 poly(HEMA-MBA)에 대하여 물, methanol, ethanol, n-propanol 및 n-butanol 등의 용매 속에서 팽윤성 측정 결과를 표 1, 2 및 3에 나타내었다.

이 결과로부터 가교공중합체들의 각각의 용매에 대한 팽윤성은 가교제의 몰%가 증가함에 따라 감소함을 나타내는 사실을 알 수 있다. 이 사실은 가교공중합체의 matrix 구조 차이에 기인한 것으로 가교제의 양이 많은 상태에서는 구조가 단단하며 흡수될 자리가 적어진 때문으로 고찰된다.²⁾

표 1의 결과를 이용하여 poly(HEMA-EGDMA), poly(HEMA-TEGDMA) 및 poly(HEMA-TEGDA) 등의 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 몰%에 따라 각 용매에 대한 팽윤성 정도를 그림2, 그림3 및 그림4에 각각 도시하였다.

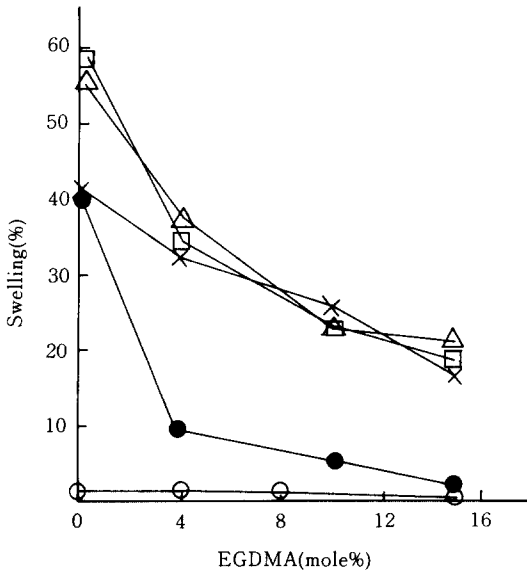


Fig. 2. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-EGDMA) in various solvents at 25°C

× ; water Δ ; methanol □ ; ethanol
● ; n-propanol ○ ; n-butanol

각각의 용매에 따른 팽윤성의 정도를 비교하여 볼 때 물과 극성이 있는 methanol 및 ethanol 등의 유기 용매에서는 높은 팽윤성을 나타내고 그렇지 못한 소수성이 증가한 n-propanol과 n-butanol인 유기 용매에서는 낮은 팽윤성을 나타내고 있다.

이 결과는 가교공중합체와 용매와의 상호작용에 있어서 n-propanol, n-butanol 속에 있는 소수성기의 영향에 의한

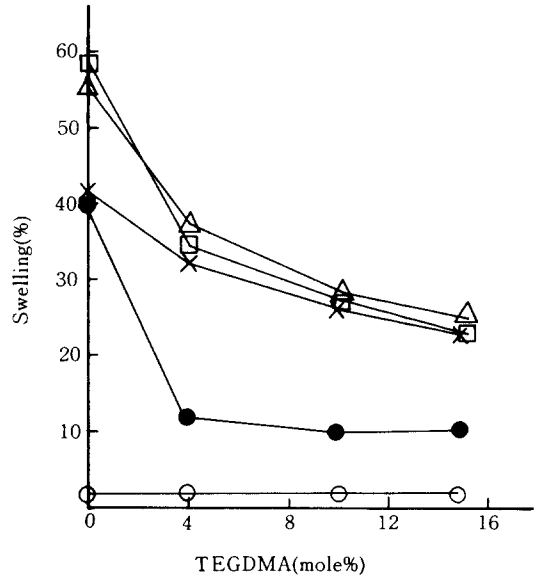


Fig. 3. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-TEGDMA) in various solvents at 25°C

× ; water Δ ; methanol □ ; ethanol
● ; n-propanol ○ ; n-butanol

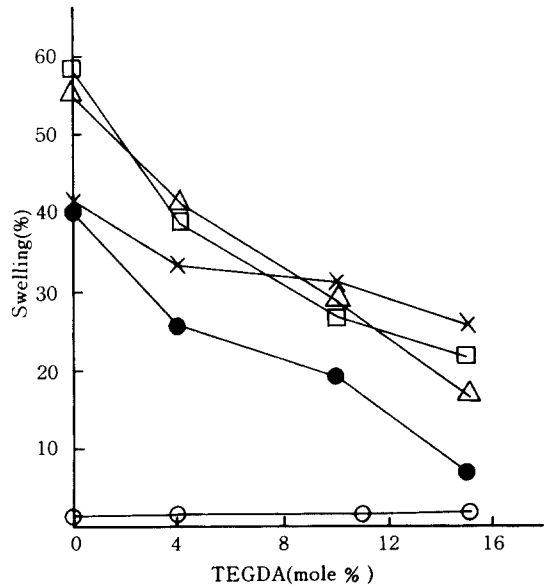


Fig. 4. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-TEGDA) in various solvents at 25°C

× ; water Δ ; methanol □ ; ethanol
● ; n-propanol ○ ; n-butanol

것으로 고찰된다.

가교제에 따른 가교공중합체의 팽윤성 정도를 비교하여 볼때 같은 몰%에서의 팽윤성의 순서는 TEGDA > TEGDMA > EGDMA 이다. 이는 구조적 차이에 의한 영향²²⁾과 결사슬의 기능기에 의한 영향²³⁾으로 볼 수 있는데 가교제의 사슬의 길이와 결사슬의 치환된 소수성기 및 친수성기에 의한 것으로 해석 할 수 있다.

EGDMA 보다 TEGDMA 및 TEGDA 등의 가교제 사슬의 길이가 길고, TEGEMA 에 있어서는 결사슬에 소수성의 methyl 기가 TEGDA 에 있어서는 친수성의 proton 이 달려 있는 차이가 팽윤성의 정도에도 영향을 미친 것으로 생각된다.

Table 2. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-DVB) in various solvents at 25°C

mole % of DVB in HEMA	wt% swelling*in various solvents					
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH	
4 (D1)	28.7	26.7	22.2	5.11	2.43	
10 (D2)	17.7	21.2	24.6	3.44	1.53	
15 (D3)	14.8	20.6	18.8	3.93	1.35	

Table 3. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-MBA) in various solvents at 25°C

mole % of MBA in HEMA	wt% swelling*in various solvents					
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH	
4 (M1)	36.4	43.0	39.9	3.53	1.42	
10 (M2)	34.7	32.7	31.4	2.74	1.65	
15 (M3)	32.0	27.9	21.3	2.35	1.61	

표 2 및 3의 결과를 이용하여 poly(HEMA-DVB) 및 poly(HEMA-MBA)의 25±1°C에서 몰%에 따른 각 용매에 대한 팽윤성 정도를 그림5 및 그림6에 각각 도시하였다.

가교제의 몰%가 증가할수록 팽윤성 정도가 감소하고 그림5의 poly(HEMA-DVB)인 경우에 물과 극성이 있는

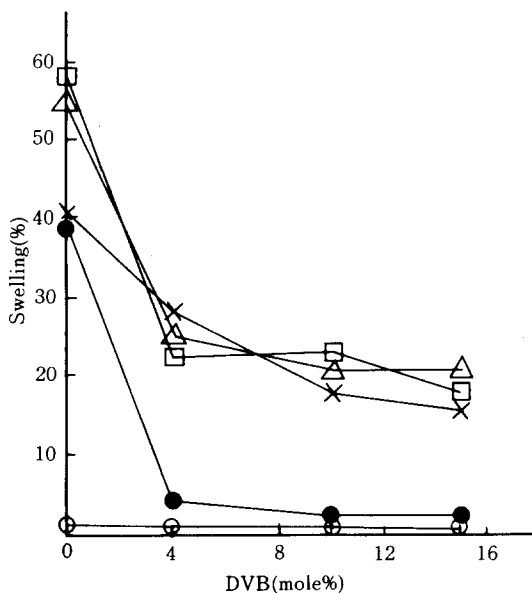


Fig. 5. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-DVB) in various solvents at 25°C

× ; water Δ ; methanol □ ; ethanol
● ; n-propanol ○ ; n-butanol

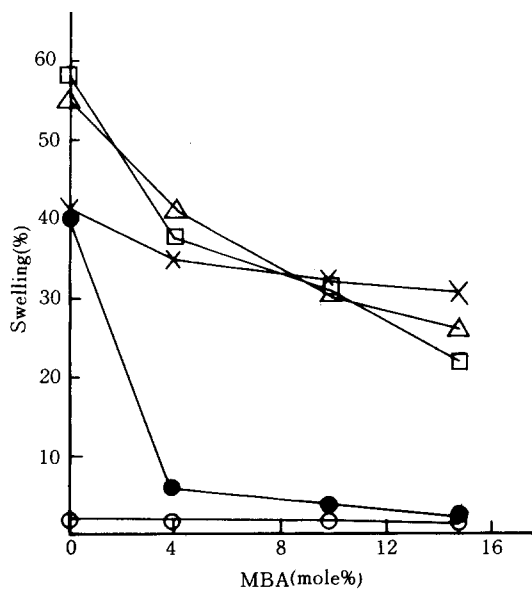


Fig. 6. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-MBA) in various solvents at 25°C

× ; water Δ ; methanol □ ; ethanol
● ; n-propanol ○ ; n-butanol

유기 용매에 있어서는 메타크릴, 아크릴계 가교제를 사용하였을때 보다 낮은 팽윤성을 나타내고 있다.

이러한 이유는 가교제 DVB 를 사용하여 얻어진 poly(HEMA-DVB)matrix 내의 소수성인 벤젠고리를 포함한 것에 기인한다.

소수성 용매 n-propanol, n-butanol 인 경우에 있어서 낮은 팽윤성을 나타내는데 소수성 용매에 있어서 서로의 상호작용이 작고 가교공중합체에 용매의 침투가 용이하지 않기 때문으로 고찰된다.

그림6의 poly(HEMA-MBA)에 대하여 가교제의 친수성기의 도입은 가교제 DVB 보다 물과 극성이 있는 유기 용매에 있어서 높은 팽윤성을 가지고 있는데 이 결과는 가교제 MBA의 친수성기인 amide의 영향을 의미한다.

온도를 50±1℃로 증가시킨 상태의 가교공중합체들이 작용매하에서 팽윤성의 결과를 가교제의 몰%에 따라 Table 4.5 및 6에 나타내었다.

25℃에서와 마찬가지로 가교제의 몰%가 증가함에 따라 팽윤성은 감소함을 나타내었고 가교제의 구조적, 기능기적 영향에 따라서 팽윤성에 차이를 보여 주고 있다.

표 4.5 및 6에 있는 자료를 이용하여 poly(HEMA-

Table 4. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-EGDMA), Poly(HEMA-TEGDMA), and poly(HEMA-TEGDA)in various solvents at 50℃

mole % of XL in HEMA	wt% swelling*in various solvents				
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH
0 (P1)	40.3	59.1	62.4	53.5	34.9
EGDMA					
4 (E1)	34.6	37.8	32.8	32.8	30.8
10 (E2)	24.0	22.2	23.7	24.1	15.2
15 (E3)	16.5	21.9	12.5	15.6	5.56
TEGDMA					
4 (T1)	37.1	37.0	34.3	26.1	19.0
10 (T2)	24.4	28.0	28.0	25.4	15.1
15 (T3)	21.6	25.0	25.0	22.4	8.10
TEGDA					
4 (A1)	38.5	39.2	38.5	35.8	30.2
10 (A2)	27.3	29.1	27.1	30.4	25.0
15 (A3)	25.6	16.0	24.4	24.6	21.0

Table 5. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-DVB) in various solvents at 50℃

mole % of DVB in HEMA	wt% swelling*in various solvents				
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH
4 (D1)	28.0	26.7	22.2	35.5	25.9
10 (D2)	16.4	21.2	24.1	28.2	15.2
15 (D3)	11.9	19.8	18.0	15.0	11.6

Table 6. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-MBA) in various solvents at 50℃

mole % of MBA in HEMA	wt% swelling*in various solvents				
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH
4 (M1)	33.5	47.7	44.7	36.8	17.1
10 (M2)	32.3	-	35.8	-	10.3
15 (M3)	29.7	-	-	25.3	9.23

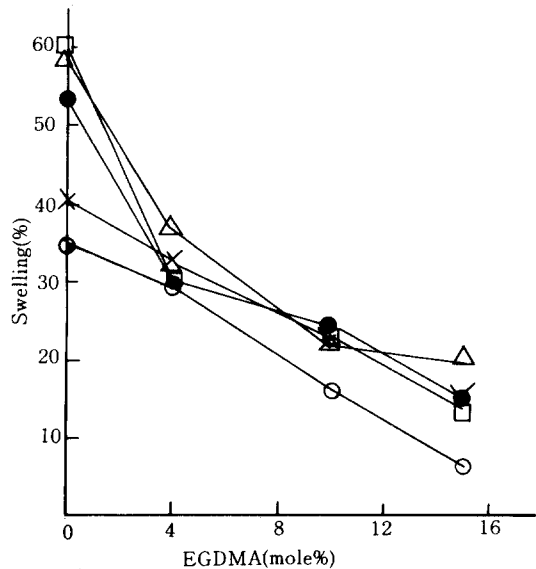


Fig. 7. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-EGDMA) in various solvents at 50℃

× ; water △ ; methanol □ ; ethanol
● ; n-propanol ○ ; n-butanol

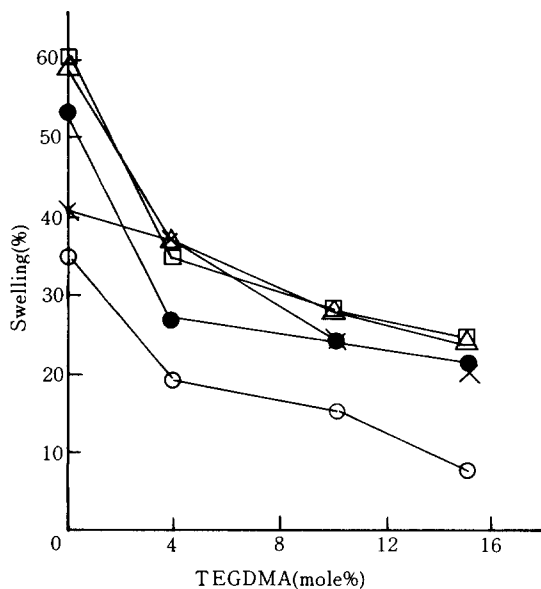


Fig. 8. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-TEGDMA) in various solvents at 50 °C

× ; water Δ ; methanol □ ; ethanol
● ; n-propanol ○ ; n-butanol

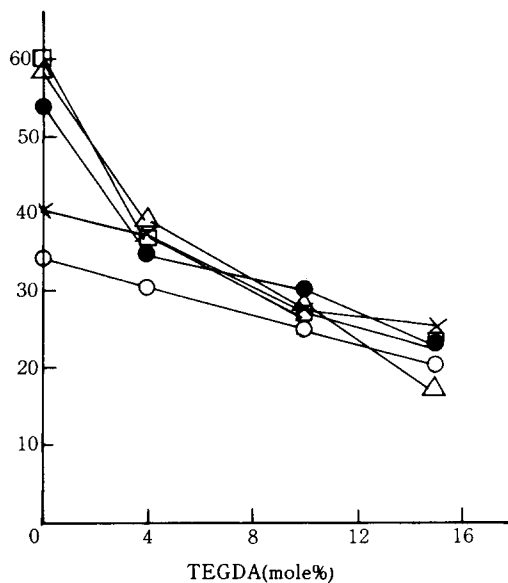


Fig. 9. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-TEGDA) in various solvents at 50 °C

× ; water Δ ; methanol □ ; ethanol
● ; n-propanol ○ ; n-butanol

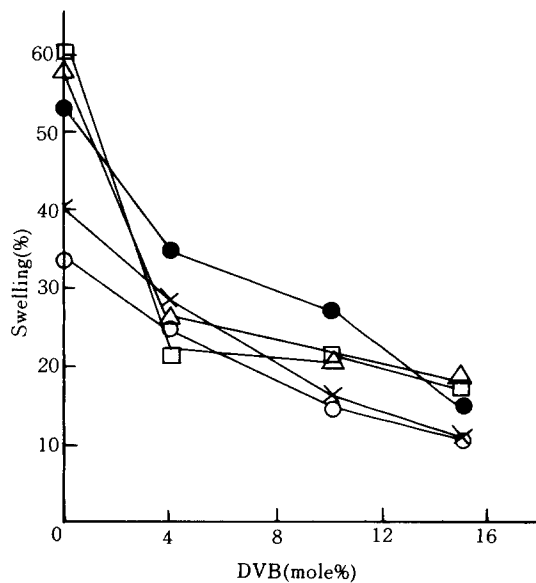


Fig. 10. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-DVB) in various solvents at 50 °C

× ; water Δ ; methanol □ ; ethanol
● ; n-propanol ○ ; n-butanol

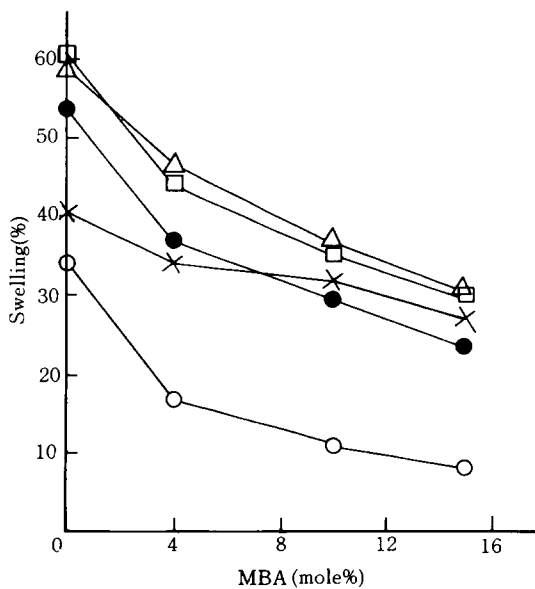


Fig. 11. Swelling degree of crosslinked poly(HEMA-MBA) in various solvents at 50 °C

× ; water Δ ; methanol □ ; ethanol
● ; n-propanol ○ ; n-butanol

EGDMA), poly(HEMA-TEGDMA), poly(HEMA-TEGDMA), poly(HEMA-DVB) 및 poly(HEMA-MBA) 등의 50 ± 1 °C에서 몰%에 따라 각용매에 대한 팽윤성 정도를 그림7, 그림8, 그림9, 그림10 및 11에 각각 도시하였다. 위의 결과로부터 각 가교공중합체들의 50 ± 1 °C에서의 팽윤성은 물과 극성이 있는 유기 용매에 있어서는 25°C에서 보다 감소함을 나타내었고 소수성인 n-propanol, n-butanol인 경우에 있어서는 증가함을 나타내고있다.

이 결과는 팽윤성의 온도에 대한 영향²⁴⁾과 일치하고 있는데 온도가 상승됨에 따라 소수성인 용매에서의 팽윤성의 증가는 용매의 점도가 떨어지고 용매와 가교공중합체의 상호작용에 있어서 가교공중합체 matrix 내의 용매의 침투가 용이하였기 때문으로 고찰된다.

3-3. 가교공중합체의 열적 성질

1) 열무게 측정법에 의한 결과

열무게 측정법(TG)은 온도에 따른 시료의 무게 변화를 열천칭에 의하여 측정하는 방법이다.²⁵⁾

가교공중합체들의 상대적인 열안정성은 초기 분해온도(IDT), 열적 분해의 무게 감소량 및 최대 분해온도에 의하여 평가되었다.²⁶⁾

Poly(HEMA-EGDMA), poly(HEMA-TEGDMA), poly(HEMA-TEGDMA), poly(HEMA-DVB) 및 poly(HEMA-MBA) 등의 TG Curves를 그림12, 그림13, 그림14, 그림15 및 그림16에 나타내었다.

이 결과로부터 가교제의 종류 및 가교제의 몰%에 따른 초기 분해온도(IDT), 무게 감소량이 15, 50, 85, 90% 일때의 각각 온도 및 최대 분해온도(Tmax)를 표 7에 나타내었다.

고분자의 열안정성은 가령 주사슬의 구조, 치환체의 특성, 구조적 결합과 같은 구조적 특성에 의존한다.

표 7의 결과로 부터 가교공중합체들의 열안정성은 첫째로 가교제의 특성에 따라 둘째로 가교제의 몰%에 따라 영향을 받는것을 알수가 있다. 가교제의 몰%가 증가함에 따라 초기 분해온도가 증가함을 나타내는데 이러한 이유는 가교화된 3차원적 구조 또는 망상구조를 이루는 것에 의하여 분자 segment 운동의 더 높은 분해온도를 필요로 하는 것에 기인된 것으로 고찰 되어진다.

그러나 표 7에 있어서 poly(HEMA-TEGDMA)의 경우 가교제의 몰%가 증가함에 따라 초기 분해온도는 증가하지만 무게감소량에 따른 분해온도는 가교되지 않은 poly(HEMA)보다 낮은 분해온도를 나타내고 있다.

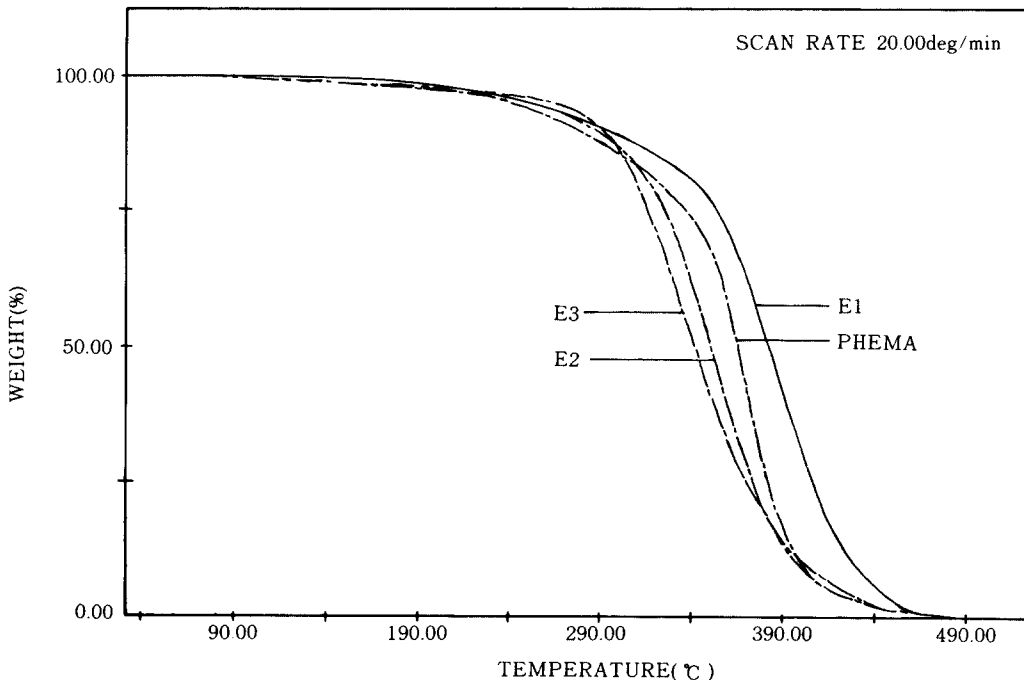


Fig. 12. TG curves of poly(HEMA-EGDMA) in nitrogen atmosphere.
E1; 4 mole% E2; 10 mole% E3; 15mole

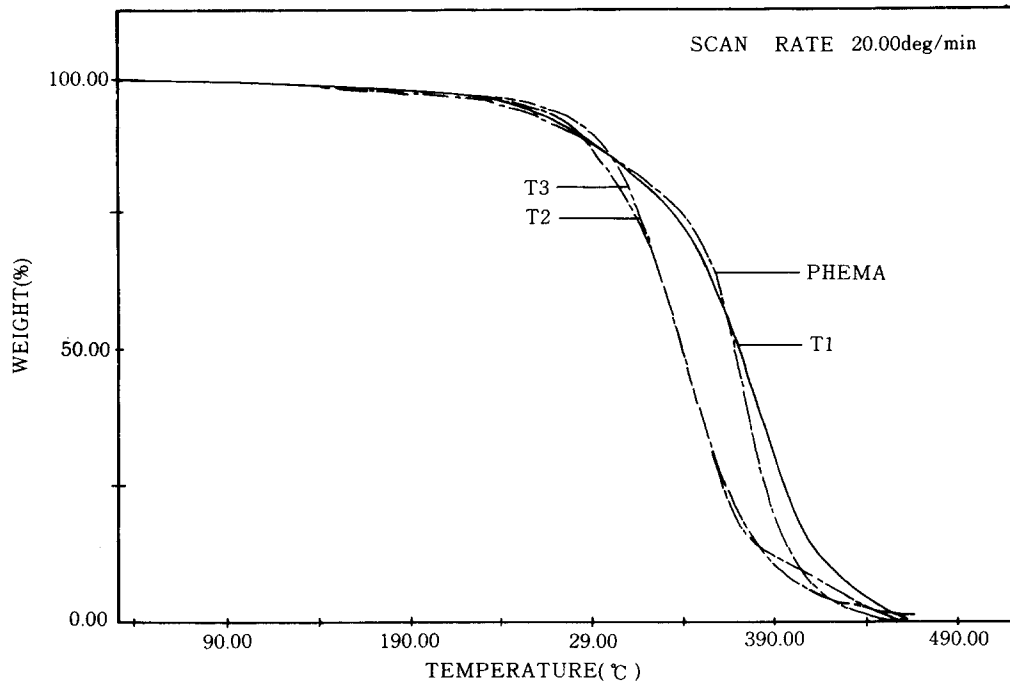


Fig. 13. TG Curves of poly(HEMA-TEGDMA) in nitrogen atmosphere.
T1; 4 mole% T2; 10 mole% T3; 15 mole% TEGDMA

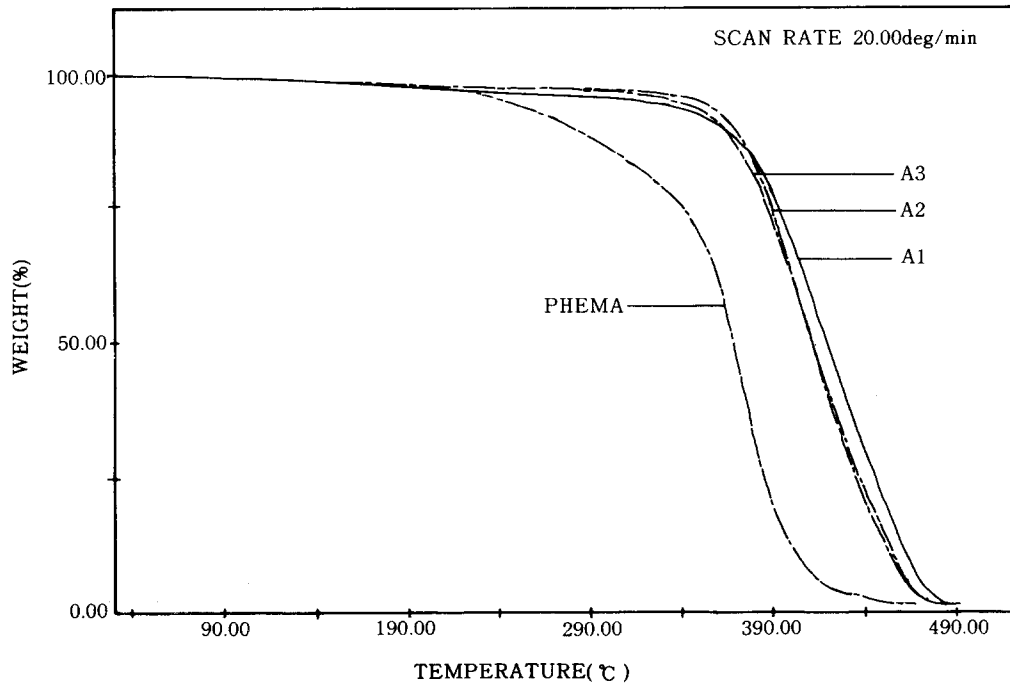


Fig. 14. TG curves of poly(HEMA-TEGDA) in nitrogen atmosphere.
A1; 4 mole% A2; 10 mole% A3; 15 mole% TEGDA

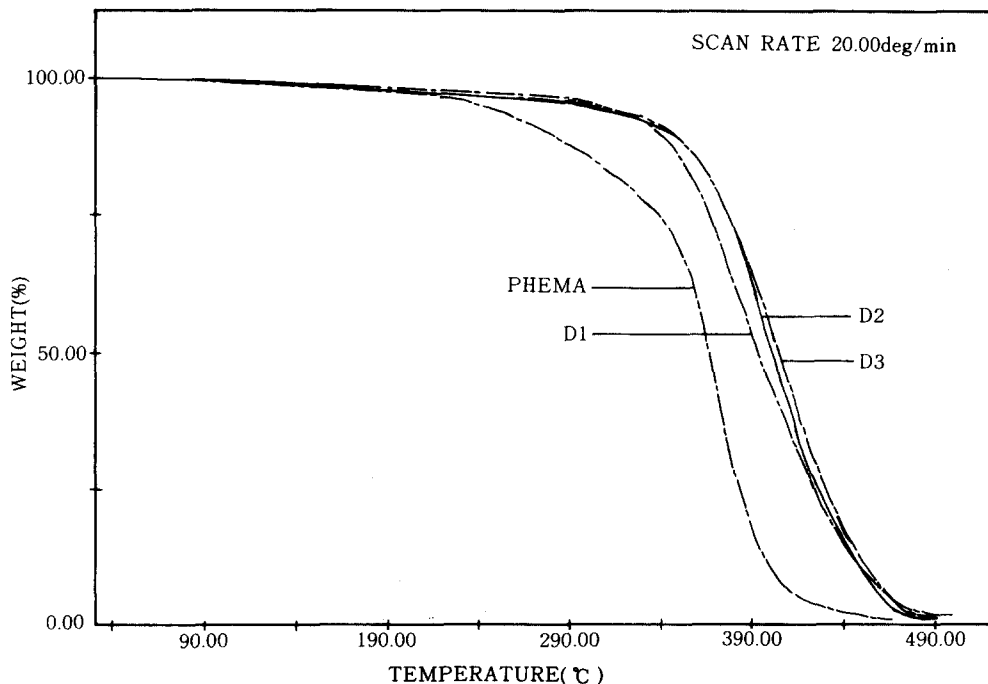


Fig. 15. TG curves of poly(HEMA-DVB) in nitrogen atmosphere.
D1 ; 4 mole% D2 ; 10mole% D3 ; 15 mole% DVB

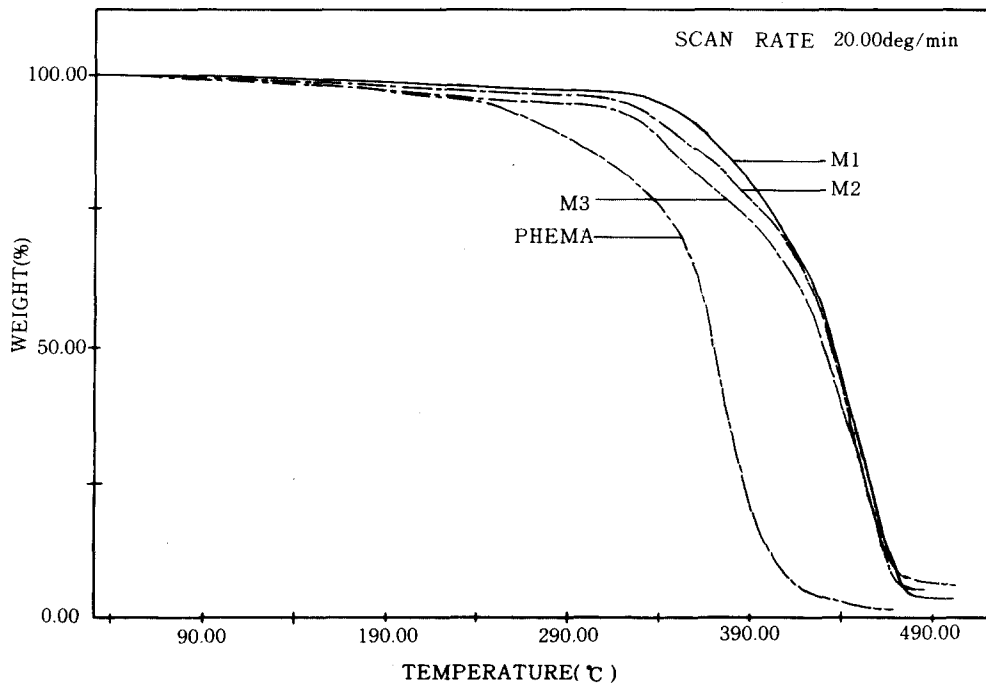


Fig. 16. TG curves of poly(HEMA-MBA) in nitrogen atmosphere.
M1 ; 4mole% M2 ; 10mole % M3 ; 15 mole% MBA

Table 7. Effect of the crosslinker on the thermal behavior of crosslinked polymers in nitrogen atmosphere

Polymers	mole% of XL in HEMA	(°C)at various%wt.loss IDT(°C) ^{a)}	Decomposition temperature				Tmax(°C) ^{b)}

			15	50	85	90	
HEMA	0	270	308	370	394	403	373
HEMA-EGDMA	4	273	328	386	421	432	389
HEMA-EGDMA	10	290	311	355	390	400	357
HEMA-EGDMA	15	300	308	345	392	405	342
HEMA-TEGDMA	4	280	308	373	410	412	383
HEMA-TEGDMA	10	294	303	340	382	393	340
HEMA-TEGDMA	15	294	295	340	380	403	345
HEMA-TEGDA	4	363	379	418	458	464	424
HEMA-TEGDA	10	368	375	410	448	456	411
HEMA-TEGDA	15	372	379	410	445	453	408
HEMA-DVB	4	343	353	394	441	454	401
HEMA-DVB	10	352	365	401	442	452	410
HEMA-DVB	15	359	366	405	445	457	412
HEMA-MBA	4	340	374	433	462	467	444
HEMA-MBA	10	335	362	431	458	463	443
HEMA-MBA	15	332	350	425	458	465	446

a) Initial decomposition temperature

b) Maximum decomposition temperature

Table 8. Enthalpy and entropy changes associated with the endothermic transition of crosslinked polymers

Polymers	mole% of XL in HEMA	Glass transition temperature(°C)	Temperature of endothermic transition(°C)	$\Delta H(\text{cal/g})$	$\Delta S(\text{cal/g}^\circ\text{K})$
HEMA-EGDMA	4	93.6	396	57.54	8.60×10^{-2}
HEMA-EGDMA	10	130	388	65.23	9.86×10^{-2}
HEMA-TEGDMA	4	80.7	387	48.09	7.28×10^{-2}
HEMA-TEGDMA	10	145	394	57.39	8.60×10^{-2}
HEMA-TEGDA	4	85.2	401	37.43	5.55×10^{-2}
HEMA-TEGDA	10	144	398	40.98	6.10×10^{-2}
HEMA-DVB	4	121	405	47.92	7.06×10^{-2}
HEMA-DVB	10	...	407	55.97	8.23×10^{-2}

이 결과는 poly(HEMA-TEGDMA)가 분해될때 가교제 TEGDMA 결사슬의 methyl 기에 의한 영향으로 고찰 되어진다.

Poly(HEMA - TEGDA), poly(HEMA-DVB) 및 poly(HEMA-MBA) 등에서는 좋은 열안정성을 나타내는데 가교제 DVB 인 경우 가교화된 구조와 열안정성 있는 벤젠고리의 영향으로 고찰 되어진다.

대체적으로 가교제의 양이 10몰% 이상 일때는 전체적인 열안정성이 낮아지고 있는 결과를 나타내고 있다.

2) 시차주사 열량계법에 의한 결과

시차주사 열량계법(DSC)은 일정 압력, 부피에서 온도 변화에 따른 heat flow의 변화량, $[(dq/dT)]_{\Delta T=0}$, 즉 시간에 대한 엔탈피 변화량 dH/dt 를 측정하는 방법으로 엔탈피 변화는 DSC 곡선 피이크의 면적에 비례하며, $area = K \cdot \Delta H$ (K: 온도에 무관한 상수)이다. DSC 곡선 피이크로부터 엔탈피를 구하기 위하여 calibration standard Indium을 써서 구하였다.²⁵⁾

Poly(HEMA), poly(HEMA-EGDMA), poly(HEMA-TEGDMA), poly(HEMA-TEGDA) 및 poly(HEMA-DVB)의 DSC thermograms을 그림17, 그림18, 그림19, 그림20

및 그림21에 나타내었다.

이 DSC thermograms으로 부터 흡열전이를 가지고 각각의 가교공중합체와 가교제의 몰%에 따라 유리 전이온도, 가교공중합체의 용융분해 엔탈피 및 엔트로피 값을 표 8에 나타내었다.

이상의 그림들로부터 낮은 온도(160℃이하)에서 나타나는 흡열전이는 가교공중합체 matrix 내의 운동에 의한 유리 전이에 기인한 것이고 높은 온도(200℃이상)에서의 흡열전이는 용융분해의 흡열피이크를 나타내고 있다.

표 8의 결과로 가교제의 몰%가 증가함에 따라 유리 전이온도가 증가함을 나타내고 있다.

Poly(HEMA-EGDMA)와 poly(HEMA-DVB)의 4몰%에서 유리전이온도가 각각 93.6℃, 121.0℃를 나타내고 있는데 이러한 결과는 가교제의 특성이 구조에 영향을 주어 구조적 재배열에 기인한 결과와 일치하고 있다.²⁷⁾

가교제에 따른 용융분해 엔탈피의 변화는 TG의 결과와 일치한 온도내에서 일어나고 가교제의 몰% 증가에 따라 엔탈피의 증가를 나타내고 있다.

또한 ΔH_m 및 ΔS_m 에서 가교공중합체들의 엔트로피 값은 가교제의 몰%가 증가함에 따라 증가함을 나타내고 있다.

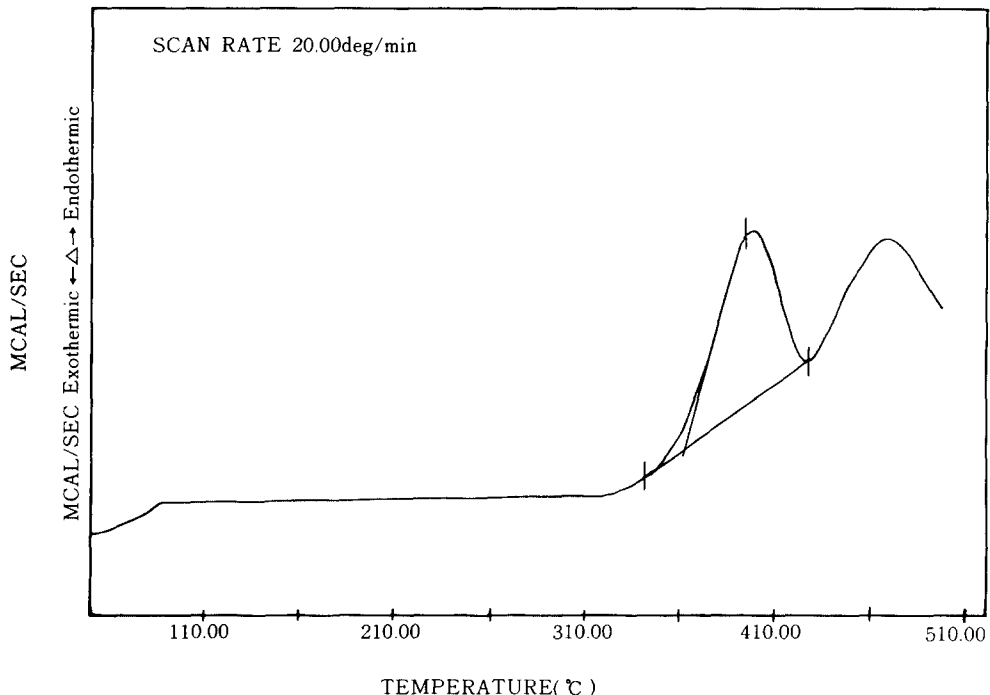


Fig. 17. DSC thermograms of poly(HEMA)in nitrogen atmosphere.

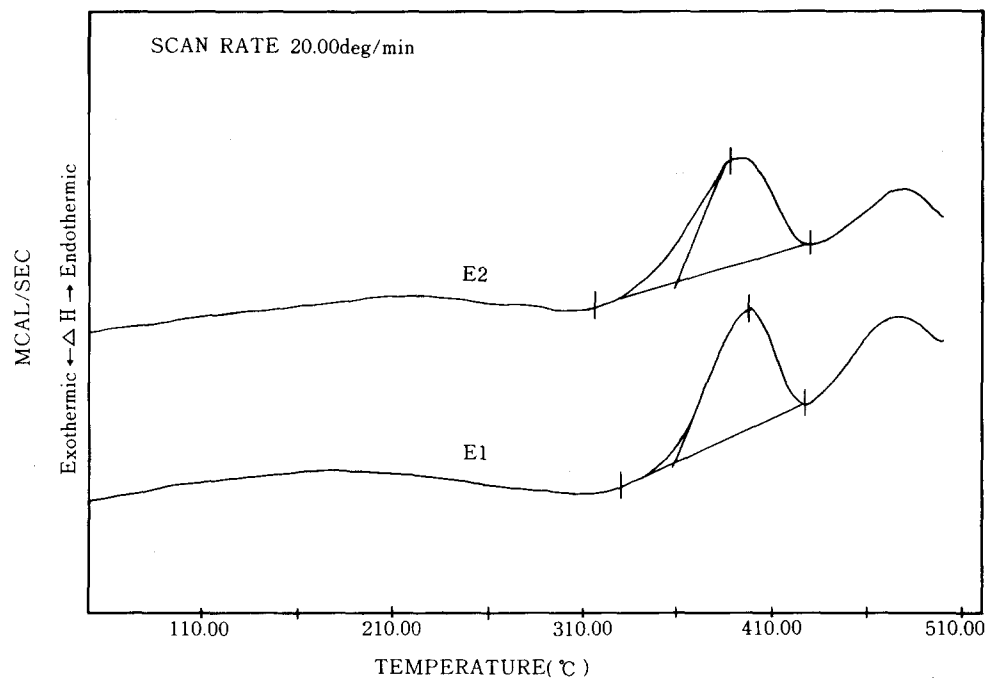


Fig. 18. DSC thermograms of poly(HEMA-EGDMA) in nitrogen atmosphere.
E1; 4 mole% E2; 10 mole% EGDMA

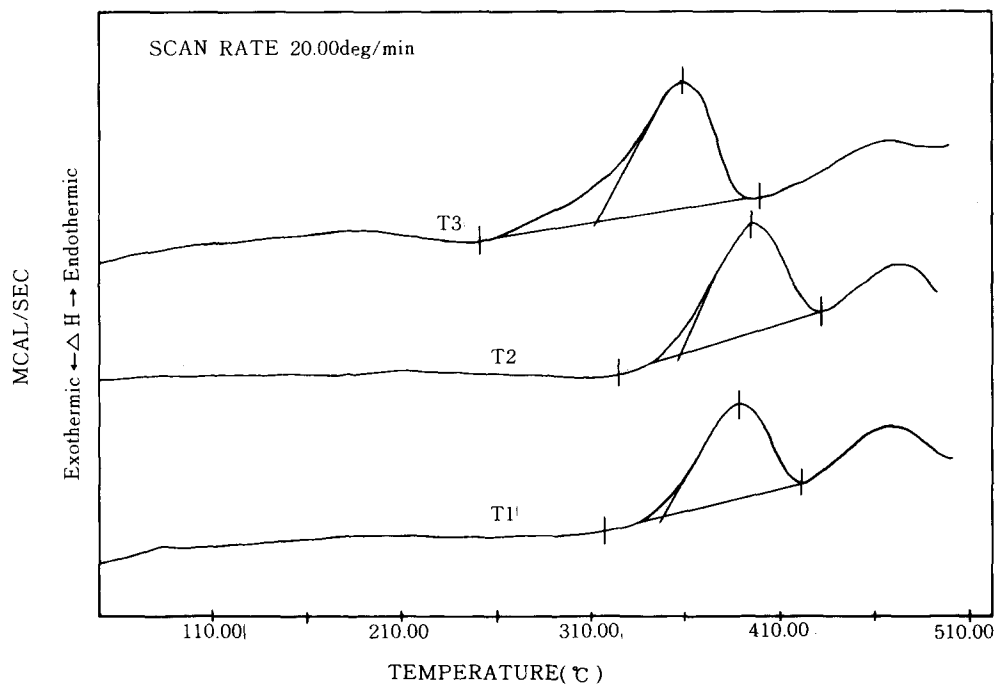


Fig. 19. DSC thermograms of poly(HEMA-TEGDMA) in nitrogen atmosphere.
T1; 4 mole% T2; 10 mole% T3; 15 mole% TEGDMA

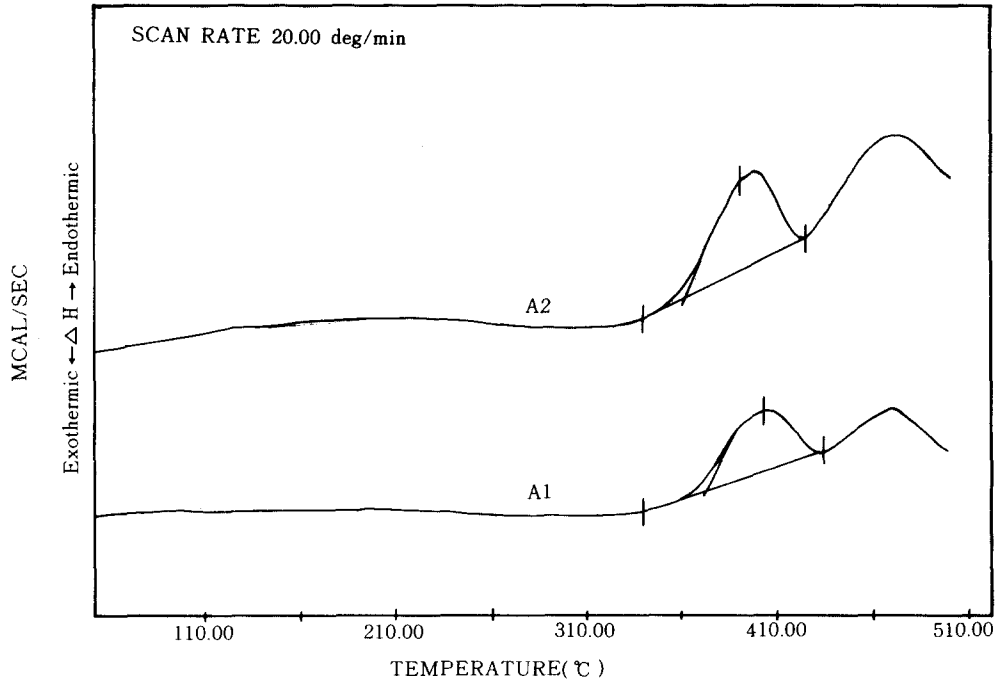


Fig. 20. DSC thermograms of poly(HEMA-TEGDA) in nitrogen atmosphere.

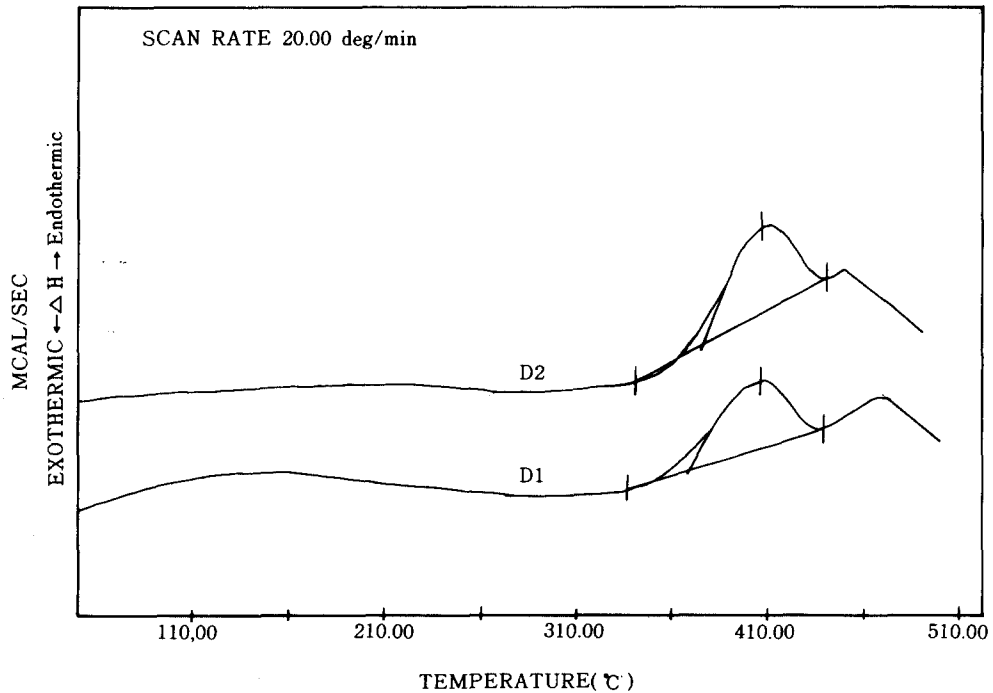


Fig. 21. DSC thermograms of poly(HEMA-DVB) in nitrogen atmosphere.

D1 ; 4 mole% D2 ; 10 mole% DVB

4. 결 론

2-Hydroxyethyl methacrylate 와 가교제 EGDMA, TEGDMA, TEGDA, DVB 및 MBA 등을 공중합 시켜 합성된 가교공중합체들을 IR 스펙트럼으로 확인 분석하였고, DSC 와 TG 및 팽윤성 실험에 의해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가교공중합체들의 용매에 대한 팽윤성은 가교제의 물%가 증가함에 따라 감소한다. 가교공중합체와 용매와의 상호작용에 있어서 가교제의 친수성, 소수성 및 가교제의 사슬 길이 등의 요인이 가교공중합체 matrix 의 변화를 준다.

2. 가교공중합체들의 온도에 의한 팽윤성은 온도가 증가함에 따라 물, methanol, ethanol 등과 같은 극성 용매에서는 감소하고 소수성이 큰 n-propanol 과 n-butanol 에서는 증가한다.

3. 가교공중합체들의 열적 성질에서 가교제의 물%가 증가함에 따라 초기 분해온도 (IDT)가 증가하고, 무게 감소량의 분해온도는 가교제의 일정 물% 이내에서 가교제의 양이 증가할수록 분해온도가 높아진다.

4. 가교제의 물%가 증가함에 따라 유리 전이온도가 증가하고 가교공중합체의 용융분해 엔탈피 및 엔트로피값이 증가한다.

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

참 고 문 헌

- 1) C.Migliaresi and L. Nicolais, *Int. J. Artif. Organs.*, 3(2), 114(1980).
- 2) S.D. Bruck, *Biomater. Med. Devices. Artif. Organs.*, 6(1), 57(1978).
- 3) O. Wichterle and D. Lim, *Nature.*, 185, 117(1960).
- 4) B.S. Lovowitz, J.N. La Guerre, W.S. Calem, F.E. Gould, J. Scherer, and H. Schoenfeld, *Trans. Soc. Artif. Int. Organs.*, XIV, 82(1968).
- 5) p. Nathan, E.J.Law, B.G. Macmillan, D. F. Murphy, S.H. Ronel, J.D. Andrade, and R. A. Abrhams, *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs.*, XXII, 30(1976).

- 6) M. Tollar, M. Stol, and K. Kliment, *J. Biomed. Mat. Res.*, 3, 305(1969).
- 7) B.D. Ratner and A.S. Hoffmann, *ACS. Symp. Ser. No. 31*, Washington D.C., 1(1976).
- 8) S.D. Bruck, *J. Biomed. Mat. Res.*, 1, 387(1973).
- 9) G. Astarita and G.C. Sarti, *Polym. Eng. Sci.*, 18(5) 388 (1978),
- 10) C. Migliaresi, L. Nicodemo, L. Nicolais, and P. Passerini, M. Stol, J. Hrouz. and P. Ceferin, *J. Biomed. Mat. Res.*, 18, 137(1984).
- 11) J.D. Andrade, "*Hydrogels for Medical and Related Applications*". ACS Symposium Series. No. 31(1976).
- 12) Y.K. Sung, Ph. D. Dissertation, The University of Utah, Salt Lake City, Utah(1978).
- 13) K. Dusek, M. Bohdanecky and V. Vosicky, *Collection Czechoslov. Chem. commun.*, 42, 1599(1977).
- 14) M.F. Refugo, *J. Polym. Sci., A-1* 5 3103(1967).
- 15) K.J. Soderholm, *J. Biomed. Mater. Res.*, 18, 27(1984).
- 16) P. Bajaz, P.C. Jain, and D. Gangopadhyay, *J. Polym. Sci.*, 17, 595(1979).
- 17) Paul J. Flory, *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell Ithaca, New York, 1953.
- 18) T. Alfrey, Jr. and W. G. Lloyd, *J. Polym. Sci.*, 62, 159 (1962).
- 19) D.J. Buckley, M.Berger, and D. Poller, *J. Polym. Sci.*, 56, 163(1962).
- 20) S. Hosaka, A. Yamada, H. Tanzawa, T. Momose, *J. Biomed. Mat. Res.*, 14, 557(1980).
- 21) S. J. Wisniewski, ph. D. Dissertation, The University of Utah, Salt Lake City, Utah(1979).
- 22) F.J. Holly and M.F. Refugo, *J. Biomed. Mater. Res.*, 9, 135(1975).
- 23) R. A. Maldon and B.E. Lee, *Polym., J.*, 4, 491(1972).
- 24) K. Dusek, M. Bohdanecky, and E. Machovska, *Eur. Polym. J.*, 10, 239(1974).
- 25) W.W. Wendlant, "*Thermal Methods of Analysis*", 2'nd Ed, John Wiley and sons INC., New York, N. Y., 1974.
- 26) M.S. Choudhary and I.K. VArma, *J. Macromo., Sci. Chem.*, A20(9), 941(1983).
- 27) P.K. Dhal, M.S. Ramakrishna, G. Srinivasan, and S. N. K. Chaudhari, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, 23, 2679(1985).