

2-Hydroxyalkyl Methacrylates와 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid와의 라디칼 공중합에 관한 연구

성용길 · 이상영 · 오제직*

동국대학교 이과대학 화학과

*공주사범대학 화학과

(1983년 11월 3일 접수, 1983년 11월 18일 심사완료)

요약 : 2-Hydroxyalkyl methacrylate 고분자는 의학용 생체 재료로써 고려되어 왔다. 이 고분자는 물에 팽윤되어 hydrogel이 되며 이러한 hydrogel은 burn dressing, soft contact lens, artificial membrane 등에 널리 사용되고 있다. 개시제 α, α' -azo-bis-isobutyronitrile(AIBN)을 사용하여 60°C 수용액 상에서 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) 및 2-hydroxypropyl methacrylate(HPMA)를 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid(AMPS)와 라디칼 중합법에 의해서 공중합을 시켰다. 그 공중합체의 조성은 아세틸화 방법에 의해서 구했다. 그리고 Kelen-Tüdös 방법에 의해서 반응성 비 r_1 및 r_2 를 구하고 Alfrey-Price 방법에 의해서 AMPS의 Q_2 , e_2 값을 구했다. 그 결과의 값은 아래와 같다.

HEMA-AMPS에 대해서 $r_1=0.86$, $r_2=0.90$, $Q_2=0.97$, $e_2=0.71$

HPMA-AMPS에 대해서 $r_1=0.89$, $r_2=1.03$, $Q_2=0.94$, $e_2=0.50$

또한 그 공중합체들의 물에 대한 팽윤성을 25°C, 35°C 및 45°C에서 각각 측정하였고, 적외선 분광기와 열시차 분석기를 이용하여 그 공중합체의 특성을 조사 연구하였다.

1. 서 론

최근에 수화겔은 생체재료로써 각광을 받아오고 있다. 1960년에 Lim 및 Wichterle¹에 의해서 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)의 고분자가 합성된 이후 methacrylate ester 그 자체의 단중합체를 합성하거나, 결사슬에 1개 이상의 수산기를 포함한 methacrylate와의 공중합체를 합성하여, 그들 친수성 고분자의 bulk 및 표면성질에 초점을 두고 현재까지 많은 연구가 진행되어 왔다²⁻⁵.

특히 2-hydroxyalkyl methacrylate 유도체들 중 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) 및 2-hydroxypropyl methacrylate(HPMA)의 고분자는 광학적인 성질이 뛰어나고 물에 팽윤되어 soft

hydrogel을 형성하므로 인체에 대한 적합성과 안정성이 있다고 보고 되었다¹⁻⁵. 또한 Lee-White test⁴, Vena cava ring test, Renal-Embolus ring test⁷ 및 soft tissue compatibility test⁸ 등에 의해서 생체재료로써의 적합성이 있으므로 burn dressing⁹, soft contact lens¹⁰, artificial membrane¹¹ 등에 사용되고 있다.

본 연구에서는 아직 보고된 바 없는 친수성 작용기를 가진 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid(AMPS)와 HEMA 및 HPMA와의 라디칼 공중합을 연구하고 그 공중합에서 단량체들의 반응성 비를 조사 검토하고 이 반응성 비의 값들로부터 AMPS에 대한 Q , e 값을 계산하여 수용액 상에서 AMPS의 라디칼 안정성과 치환체의 극성효과를 고찰하였다. 또한 공중합체의 열적

성질 및 물에 대한 팽윤성 등의 특성을 조사 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시약

2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA) : Tokyo Kasei 제품 실험용 순도 95%를 10% NaOH 수용액으로 씻고 증류수로 씻은 다음 무수 황산 나트륨으로 탈수하여 하이드로 퀴논을 제거한 뒤 감압증류(85°C/5mmHg)¹²하여 정제하였다.

2-Hydroxypropyl methacrylate(HPMA) : Tokyo Kasei 제품 실험용 순도 95%를 HEMA와 동일한 방법으로 하이드로 퀴논을 제거한 뒤 감압증류(82-84°C/3mmHg)¹²하여 정제하였다.

2-Acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) : 일동화학 제품 순도 95%를 desiccator에서 염화칼슘으로 탈수하여 사용하였다.

α, α' -Azo-bis-isobutyronitrile(AIBN) : Tokyo Kasei 특급시약을 사염화 탄소에 녹인 후 냉 메틸 알콜에 넣어 침전 재결정 시켜 여과한 뒤 진공건조기에서 건조하였다.

2-2. 기기

항온조 : International Sci. Model 293을 베르만 온도계로 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 항온시켜 사용했다.

적외선 분광기 : Perkin-Elmer Spectrophotometer 283 B를 사용했다.

열시차 분석기 : Du Pont 990 Differential Thermal Analyzer를 사용했다.

2-3. 공중합체의 합성

HEMA 및 HPMA에 0.01wt%의 AIBN을 넣어 포화시킨 용액을 준비하고 HEMA와 AMPS 및 HEMA와 AMPS 공중합의 반응물 준비는 각계에 대해서 물비 1:1, 2:1, 3:1, 4:1로 하여 반응용기에 넣은 다음 용매로 사용한 물은 단량체와 무게비 1:1로 넣어 AMPS를 녹여 준비했다. 반응물에 질소기체를 통과시켜 산소기체를 제거한 뒤 진공장치에 걸어 탈기하고 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 조절된 항온조에서 일정시간 용액 침전중합 반응을 시킨 후 중합체를 여과분리하여 고분자는 진공건조기에서 건조시키고 여액은 공중합체의 조성분석을 위해 보관하였다.

2-4. 아세틸화 방법에 의한 공중합체의 조성 분석

일정량의 미반응 물질에 피리딘과 아세트산 무수물을 부피비 3:1인 용액을 집어넣고, 증기중탕에서 45분간 반응시킨 후 냉각시키고 0.1% 메틸레드와 0.1% 티몰블루를 부피비 3:1의 혼합 지시약을 넣은 후 0.1N alcoholic sodium hydroxide로 적정하여 미반응 물질중 HEMA의 OH wt%를 구해서 공중합체의 조성을 결정하였다¹³.

2-5. 공중합체의 특성조사

합성된 고분자의 공중합을 확인하기 위해서 적외선 분광광도계(Perkin-Elmer spectrophotometer 283 B)로 적외선 스펙트럼을 찍었다.

그리고 공중합체의 유리전이온도(Tg) 및 용융온도(Tm)의 열적성질은 열시차 분석기(Du pont 990 DTA)를 사용해서 측정했다.

물에 대한 팽윤성을 25°C , 35°C 및 45°C 에서 항온조(International Sci. Model 293)를 사용하여 무게를 잰 공중합체를 24시간 방치한 뒤 꺼낸 다음 건조기에 30분 방치하며 고분자 표면의 습기를 제거한 후 수화된 gel의 무게를 재서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단량체의 반응성 비

Table 1은 HEMA의 물분율을 M_1 으로 이에 대응되는 무게퍼센트 변환을 나타낸 결과이고, Table 2는 HPMA의 물분율을 M_1 으로 무게퍼센트 변환을 나타낸 결과이다.

Table 1 및 Table 2에 나타난 결과를 토대로 반응성 비를 Kelen-Tüdös 방법¹⁴으로 구했다. 이 방법은 Fineman-Ross 방법¹⁵의 단점인 data의 비편재성에서 오는 오차를 줄이는 방법으로써 높은 변환에서도 이용이 가능하다고 보고되었다.¹⁶⁻¹⁸

Kelen-Tüdös에 의해서 개량된 방법¹⁴은 다음과 같이 표시된다.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (1)$$

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

$$F = \frac{X^2}{Y}, G = \frac{X(Y-1)}{Y}$$

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} F_{\max}}, X = M_1/M_2, Y =$$

m_1/m_2 , M_1, M_2 는 monomer 몰농도이고, m_1, m_2 는 공중합체중의 단량체 몰농도이다.

또한 α 는 data의 적합분포를 주는 변수이다.

η 은 ξ 의 함수로써 graph로 plot하여 직선이 얻어지며 $\xi=0$ 과 $\xi=1$ 에서 외삽으로 $-r_2/\alpha$ 와 r_1 이 각각 절편으로 얻어졌다.

HEMA와 AMPS의 공중합 및 HPMA와 AMPS의 공중합 계에 대해서 Kelen-Tüdös 방법으로 반응성 비를 구한 결과를 Table 3과 Table 4에 나타냈다.

이 자료를 기초로 하여 Fig. 1과 Fig. 2에 도시하여 r_1 및 r_2 를 구하였다.

위의 결과로부터 copoly(HEMA-AMPS)에 대

Table 1. The Composition of HEMA-AMPS Copolymer Systems

HEMA (M_1)	Reaction time (min)	Conversion (%)	OH wt% in unreacted sample	m_1
0.50	90	92.3	3.62	0.51
0.67	80	93.8	3.57	0.66
0.75	65	95.0	3.52	0.74
0.80	50	96.5	3.42	0.79

Table 2. The Composition of HPMA-AMPS Copolymer Systems

HEMA (M_1)	Reaction time (min)	Conversion (%)	OH wt% in unreacted sample	m_1
0.50	140	45.5	6.23	0.48
0.67	120	35.5	7.08	0.65
0.75	110	32.8	7.65	0.74
0.80	100	30.2	8.78	0.78

Table 3. Determination of Monomer Reactivity Ratios for HEMA-AMPS Copolymer Systems

X	Y	$F = \frac{X^2}{Y}$	$G = \frac{X(Y-1)}{Y}$	α	$\xi = \frac{F}{\alpha+F}$	$\eta = \frac{G}{\alpha+F}$
1	1.04	0.96	0.04	2.05	0.32	0.01
2	1.94	2.04	0.97		0.50	0.23
3	2.85	3.16	1.90		0.60	0.37
4	3.65	4.38	2.90		0.68	0.65

Table 4. Determination of Monomer Reactivity Ratios for HPMA-AMPS Copolymer Systems

X	Y	$F = \frac{X^2}{Y}$	$G = \frac{X(Y-1)}{Y}$	α	$\xi = \frac{F}{\alpha+F}$	$\eta = \frac{G}{\alpha+F}$
1	0.92	1.08	-0.09	2.20	0.33	-0.03
2	1.86	2.15	0.92		0.49	0.21
3	2.85	3.16	1.95		0.59	0.36
4	3.55	4.50	2.87		0.67	0.43

Table 5. Reactivity Ratios and Q, e Values of HEMA-AMPS and HPMA-AMPS Systems

M_1-M_2	r_1	r_2	Q_1, e_1	Q_2, e_2
HEMA-AMPS	0.86	0.90	0.80, 0.2	0.97, 0.71
HPMA-AMPS	0.89	1.03	0.79, 0.2	0.94, 0.50

해서 $r_1=0.86$ 이고 $r_2=0.90$ 이다. 반응성 비의 정의에 따라 $r_1(\text{HEMA}) < 1$ 이고 $r_2(\text{AMPS}) < 1$ 의 결과는 두 단량체가 공중합을 잘 일으킨다는 의미이며 그 절대값의 비교에 의해서 AMPS가 반응성이 약간 큰 것으로 고찰된다.

Copoly(HPMA-AMPS)에서는 $r_1=0.89$ 이고 $r_2=1.03$ 이다. 여기서 $r_1(\text{HPMA}) < 1$, $r_2(\text{AMPS}) > 1$ 의 결과는 AMPS가 HPMA보다 반응성이 커서 성장단계에서 AMPS는 AMPS끼리 반응이 잘 일어나는 것으로 해석된다. 위에서 계산된 r_1 및 r_2 값과 문헌¹⁸에서 찾은 HEMA 및 HPMA의 Q_1, e_1 값을 이용하여 AMPS의 Q_2, e_2 값을 Alfrey-Price 방법²⁰으로 계산한 결과를 Table 5에 나타내었다.

Table 5에 나타난 각 계들에서 Q, e 값을 비교하면 AMPS가 HEMA 및 HPMA 보다 Q, e 값이 더 크게 나왔는데 이것은 AMPS가 수용액 상에서 용매화가 잘되어 라디칼 공명안정화와 치환체의 극성효과가 크기 때문에 HEMA나 HPMA 보다 반응성이 큰 것으로 생각된다.

3-2. 공중합체의 적외선 스펙트럼 분석

HEMA와 AMPS 및 HPMA와 AMPS 각각의 라디칼 공중합을 적외선 스펙트럼을 찍어 확인했다. AMPS, copoly(HEMA-AMPS), copoly(HPMA-AMPS)의 적외선 스펙트럼을 찍어 Fig.

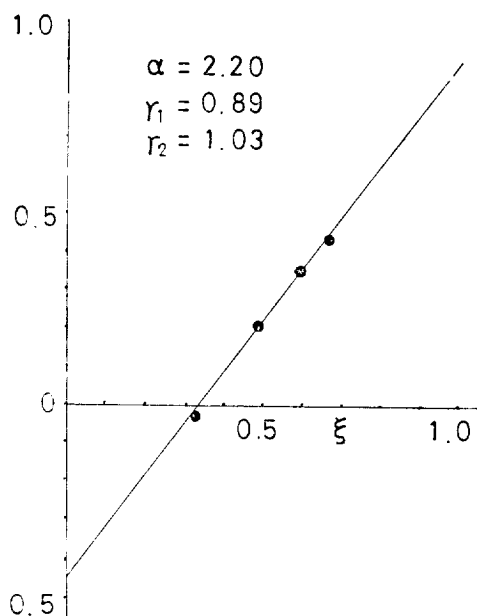


Fig. 1. Reactivity ratios of HEMA-AMPS system.

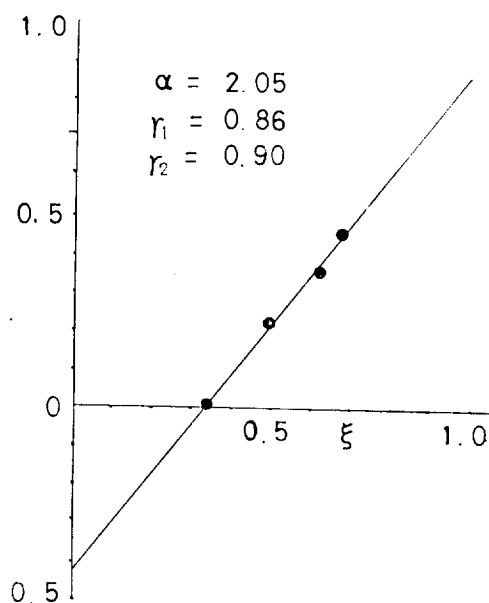


Fig. 2. Reactivity ratios of HPMA-AMPS system.

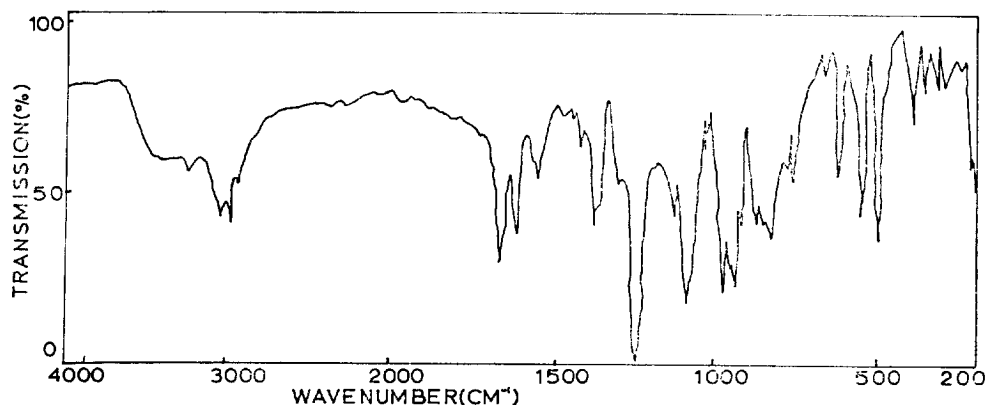


Fig. 3. Infrared spectrum of 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid.

3, Fig. 4 및 Fig. 5에 나타냈다.

문헌^{21,22}을 참고로 하여 Fig.3에 나타난 AMPS의 스펙트럼의 피크를 확인하면 3,200cm⁻¹에서 -NH 신축진동 2,900cm⁻¹에서 -CH 신축진동 peak, 1,680cm⁻¹에서 C=O peak가 olefin과 공명효과에 의해서 30cm⁻¹ 이동하여 나타났고, 1,650cm⁻¹에서 C=C peak, 1,375cm⁻¹ 및 1,100cm⁻¹에서 -SO₃H peak가 나타났다.

Fig. 4에 나타난 copoly(HEMA-AMPS)의 스

펙트럼 해석은 3,400cm⁻¹에서 -OH peak, 2,900cm⁻¹에서 -CH 신축진동, 1,720cm⁻¹에서 C=O peak, 1,275cm⁻¹ 및 1,175cm⁻¹에서 -SO₃H peak가 나타났으며 1,650cm⁻¹에서 C=C peak가 사라진 것으로 공중합이 완성된 것을 확인했다. 또한 Fig. 5에 나타난 copoly(HPMA-AMPS)의 스펙트럼 해석은 3,400cm⁻¹에서 OH peak, 2,900cm⁻¹에서 -CH 신축진동, 1,720cm⁻¹에서 C=O peak, 1,350cm⁻¹ 및 1,175cm⁻¹에서 -SO₃H peak

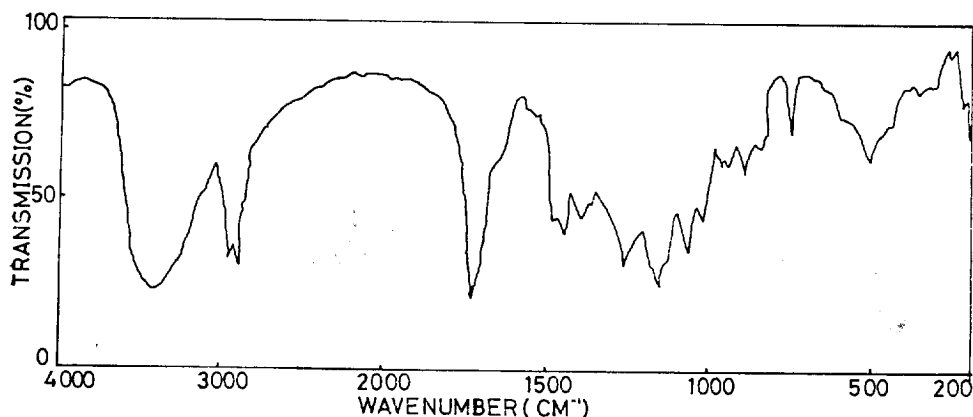


Fig. 4. Infrared spectrum of copoly(HEMA-AMPS).

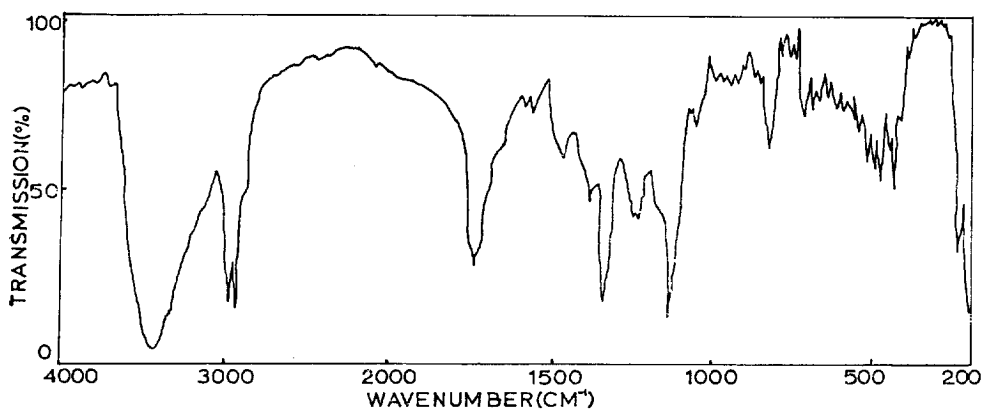


Fig. 5. Infrared spectrum of copoly(HPMA-AMPS).

가 나타났으며 $1,650\text{cm}^{-1}$ 에서 $\text{C}=\text{C}$ peak가 사라진 것으로 공중합이 완성된 것을 확인하였다.

3-3. 공중합체의 열시차 분석

공중합체에 대한 열시차 분석 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타냈다. Copoly(HEMA-AMPS) 및 copoly(HPMA-AMPS)에 대해서 측정된 T_g 및 T_m 을 살펴보면 Fig. 6에서 copoly(HEMA-AMPS)의 DTA 분석결과 HEMA의 물분율이 0.5에서 0.75로 증가할수록 T_g 는 53°C 에서 47°C 로 감소하였고 T_m 도 153°C 에서 122°C 로 감소하였음을 알 수 있다.

Fig. 7에서 copoly(HPMA-AMPS)의 DTA 분석결과 HPMA의 물분율이 0.5에서 0.80으로 증가할수록 T_g 는 52°C 에서 47°C 로 감소하였고 T_m 도 153°C 에서 123°C 로 감소하였음을 알 수

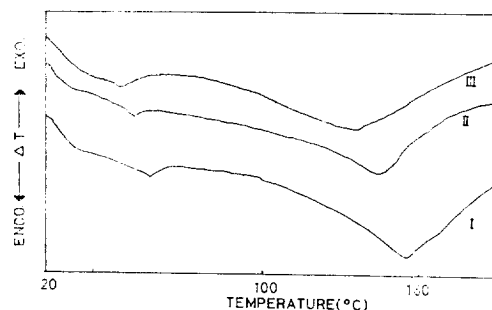


Fig. 6. Thermograms of copoly(HEMA-AMPS) systems.

I. ($f=0.50$ HEMA); II. ($f=0.67$ HEMA); III. ($f=0.75$ HEMA).

있었다. 이 사실은 HEMA 및 HPMA의 물분율이 증가할수록 열안정성이 떨어져 낮은온도에서 열분해된 것으로 생각된다.

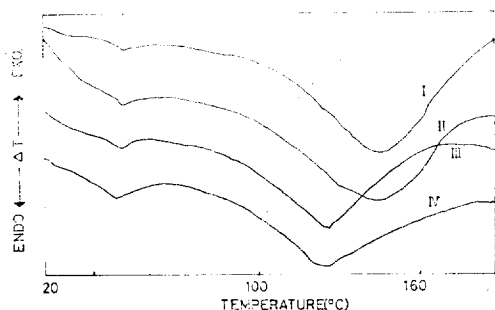


Fig. 7. Thermograms of copoly(HPMA-AMPS) systems.

I. ($f=0.50$ HPMA); II. ($f=0.67$ HEMA);
III. ($f=0.75$ HPMA); IV. ($f=0.80$ HPMA).

3.4. 공중합체의 팽윤성

Hydrogel의 팽윤성은 물과의 상호작용 변수 x 와 cross-linking degree 및 중합조건에 의존된다²³⁾. 25°C, 35°C 및 45°C에서 함수율(Wf)을 다음 식에 의하여 나타내었다.

$$Wf = \frac{\text{gel속의 물의 무게}}{\text{수화된 gel의 무게}} \quad (2)$$

Table 6 및 Table 7에 각각 copoly(HEMA-AMPS) 및 copoly(HPMA-AMPS)의 함수율을 나타냈다. Table 6에 나타난 결과는 HEMA의 물비가 증가할수록 각각의 온도에서 함수율이 감소하는 경향을 보였고, 특히 HEMA-AMPS의 물비가 3:1, 4:1인 경우 온도가 올라감에 따라 함수율이 떨어짐을 나타냈다. 이것은 온도가 올라감에 따라 중합체의 2차 원자가 결합력이 감소되어 일어나거나 또는 입체구조의 변형에서 오는 것으로 생각된다.

Table 7에 나타난 결과는 HPMA의 물비가 증가함에 따라 각각의 온도에서 함수율이 떨어지는 경향을 보였고, 특히 HPMA-AMPS의 물비가 1:1인 경우 99%의 함수율을 갖고 있으며 온도 증가에 따른 함수율 변화가 거의 없었다. 또한 HPMA-AMPS의 물비가 4:1인 경우 온도가 증가함에 따라 함수율이 감소하였다. 이것은 HEMA-AMPS의 공중합체의 경우와 일치하였다. Copoly(HEMA-AMPS)의 팽윤성 및 copoly(HPMA-AMPS)의 팽윤성을 같은 조건 하에서 비교하면, HPMA와 AMPS의 공중합체의 함수율이 더 큼을 알 수 있다. 이는 반응성 비에서

Table 6. The Water Swelling Quantities of Copoly(HEMA-AMPS) Systems

Mole Ratio (HEMA : AMPS)	Water Swelling Quantity (Wf)		
	25°C	35°C	45°C
1 : 1	0.91	0.92	0.92
2 : 1	0.80	0.79	0.78
3 : 1	0.56	0.50	0.47
4 : 1	0.48	0.47	0.38

Table 7. The Water Swelling Quantities of Copoly(HPMA-AMPS) Systems

Mole Ratio (HPMA : AMPS)	Water Swelling Quantity (Wf)		
	25°C	35°C	45°C
1 : 1	0.98	0.99	0.99
2 : 1	0.80	0.81	0.82
3 : 1	0.67	0.68	0.69
4 : 1	0.44	0.38	0.36

나타난 바와 같이 공중합체에서 AMPS의 함량이 많음에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. HEMA-AMPS의 공중합에서 단량체의 반응성 비 $r_1=0.86$, $r_2=0.90$ 이고 이때 AMPS의 Q_2 및 e_2 값은 각각 $Q_2=0.97$, $e_2=0.71$ 이다.

그리고 HPMA-AMPS의 공중합에서 단량체의 반응성 비는 $r_1=0.89$, $r_2=1.03$ 이고 이때 AMPS의 Q_2 및 e_2 값은 각각 $Q_2=0.94$, $e_2=0.50$ 이다. 이 결과에서 AMPS의 반응성 비가 크게 나타난 것은 수용액에서 용매화가 잘 되어 라디칼 공명 안정화 및 치환기의 극성효과가 큼에 기인한다.

2. Copoly(HEMA-AMPS) 및 copoly(HPMA-AMPS) 공중합체의 열시차 분석 결과는 HEMA 및 HPMA의 물비가 증가 할수록 Tg 및 Tm이 감소하고 열 안정성이 떨어져 낮은 온도에서 열 분해 한다.

3. Copoly(HEMA-AMPS) 및 copoly(HPMA-AMPS)의 물에 대한 팽윤성의 측정결과 HEMA 및 HPMA의 물비가 증가 할수록 팽윤성이 떨어졌다.

HEMA-AMPS 및 HPMA-AMPS 공중합체간의 팽윤성 비교는 HPMA-AMPS의 공중합체가 함수율이 좋았으며, 온도 증가에 따른 팽윤성도 비교적 안정하다.

본 연구는 한국과학재단 연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 대하여 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. O. Wichterle and D. Lim, *Nature*, **185**, 117 (1960).
2. N. Weiss and A. Silberberg, *ACS. Symp. Ser.*, No. **31** Washington D.C., P.69 (1976).
3. A. Silberberg, *ACS. Symp. Ser.*, No. **31** Washington D.C., P.198 (1976).
4. R. I. Lee and D. D. White, *J. Am. Med. Sci.*, **145**, 495 (1913).
5. J. Kopecek, J. Jokl and D. Lim, *J. Polym. Sci.*, [C], **16**, 3877 (1968).
6. V. L. Gott. and A. Furuse, *Fed. Proc.*, **30**, 1679 (1971).
7. B. K. Kusserow, B. W. Larrow and Nichols, National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, *Annual Report* (Dec. 1, 1972).
8. J. Autian, *Critical Reviews of Toxicology*, **2**, 1 (1973).
9. R. D. Ratner and A. Hoffman, *ACS. Symp. Ser.*, No. **31** Washington D.C., P.1 (1976).
10. S. D. Bruck, *J. Biomed. Mat. Res.*, **7**, 387 (1973).
11. D. Nathan, E. J. Law, B. C. Macmillan, D. F. Murphy, S. H. Ronel, J. D. Andrade and R. A. Abrahams, *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs*, **XX II** 30 (1976).
12. P. Bajaj, P. C. Jain, and D. Gangopadhyay, *J. Polym. Sci.*, **17**, 595 (1979).
13. A.I. Vogel, "Elementary Practical Organic Chemistry", III, ELBS, 677 (1977).
14. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Chem.*, **A9(1)**, 1 (1975).
15. M. Finemann and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, (1950).
16. S. P. Ro, S. Ponratnan and S. L. Kapur, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, **14**, 513 (1976).
17. F. Tüdös, T. Kelen, T. Földos, Bereznich and B. Turcsanyi, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10(8)** 1513 (1976).
18. A. Miller and Jerzyszfko, *J. Polym. Sci.*, **15**, 1595 (1977).
19. J. Brandrup and E. H. Immergut, Edn., "Polymer Handbook" Int. Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc. New York, II-356 (1966).
20. C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley and Sons, Inc. New York, 1957, P.140-144.
21. K. Nakanishi and P. H. Solomon, "Infrared Absorption Spectroscopy," Second Edn, Holden-Day Inc. (1977).
22. Pavia, Lampman and Kriz, "Introduction to Spectroscopy," Saunders Company (1979).
23. M. F. Refojo and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2425 (1965).

Radical Copolymerization of 2-Hydroxyalkyl Methacrylates with 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid.

Yong Kiel Sung, Sang Young Lee and Je-jik O.*

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100, Korea

**Department of Chemistry, Kongju National Teacher's College, Kongju 301, Korea*

(Received November 3, 1983 ; Accepted November 18, 1983)

Abstract : 2-Hydroxyalkyl methacrylate polymer have been considered as biomaterial for medical applications. These polymers swell in water to become soft hydrogels. The hydrogels are widely used in the preparation of burn dressing, soft contact lens and artificial membranes. The radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) and 2-hydroxypropyl methacrylate(HPMA) with 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid(AMPS) has been studied in aqueous solution at 60°C. Azc-bis-isobutyronitrile(AIBN) has been used as an initiator. The compositions of the copolymers were quantitatively determined by the measurement of the unreacted hydroxyl group content by acetylation method. The reactivity ratios were calculated by Kelen & Tüdös method. The monomer reactivity ratios obtained are as follows:

$r_1=0.86$ and $r_2=0.90$ for HEMA-AMPS system,

$r_1=0.89$ and $r_2=1.03$ for HPMA-AMPS system.

The calculated Q and e factors by Alfrey-Price method are $Q_1=0.97$, $e_1=0.71$ for HEMA-AMPS system and $Q_2=0.94$, $e_2=0.50$ for HPMA-AMPS system. The swelling quantities of the copolymer systems were measured at 25°C, 35°C and 45°C, respectively. The characterization of the copolymer has been investigated by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry.