

생의용 고분자의 합성과 물성에 관한 연구 : 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* · 배선희** · 서배석**

동국대학교 화학과, *한국과학기술원 응용화학 연구부

**가톨릭의과대학 물리·화학교실

(1986년 4월 24일 접수)

Synthesis and Physical Properties of Biomedical Polymers: Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-*co*- γ -methacryloxypropyl triethyl silane) and Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-*co*- γ -methacryloxypropylmethyl bistrimethyl siloxysilane)

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

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*

(Received April 24, 1986)

Abstract: 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. $r_1 = 0.80$ and $r_2 = 0.71$ for poly (HEMA-*co*-MPTS), $r_1 = 1.22$ and $r_2 = 0.21$ 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. 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.

서 론

최근에 생체재료로서 관심의 대상이 되고 있는 수화젤은 겔사슬에 적어도 하나 이상의 hydroxyl기를 가진 methacrylic ester의 단중합체 또는 그 공중합체들이다. 그 중 가장 대표적인 poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA)는 1960년에 Wichterle와 Lim¹에 의해서 합성된 물질로 소수성의 α -methyl기와 주사슬로부터 떨어진 위치에 존재하는 친수성의 hydroxyl기 때문에 PHEMA는 양호한 생체 적합성을 가지며 의용 고분자 중 흥미로운 소재로 부각되었다. 실제로 surgical suture materials², burn dressing³, 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 있게 되었다.

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

본 연구에서는 단량체 γ -methacryloxypropyl triethyl silane 및 γ -methacryloxypropyl bis-trimethyl siloxysilane의 합성 그리고 그 각각의 단량체들과 2-hydroxyethyl methacrylate를 공중합 시켰으며 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

시 약

2-hydroxyethyl methacrylate(Tokyo Kasei Co.)는 10% NaOH 수용액으로 씻고 증류수로 씻

은 다음 무수 황산나트륨으로 탈수하여 inhibitor로 함유된 hydroquinonemonomethylether를 제거한 후 사용전에 감압증류(84~85°C/5mmHg)¹¹하였다.

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

H₂PtCl₆·6H₂O(Alfa Inorganics)는 1% isopropyl alcohol용액으로 만들어 갈색병에 보관후 사용하였다.

N, N'-dimethylformamide(Junsei Co.)는 상법¹²으로 정제하였으며, α, α' -azobisisobutyronitrile(Chameleon Co.)은 chloroform으로 재결정하여 사용하였다.

기 기

항온조는 베크만 온도계가 달린 Fisher water bath model 80을, 적외선 스펙트럼은 Nicolet MX-S FT-IR spectrophotometer를 사용하여 KBr pellet 또는 NaCl cell상에서 얻어졌다.

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

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

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

단량체의 합성

γ -Methacryloxy Propyl Triethyl Silane(MP TS)의 합성

무수 CaCl₂가 들어있는 U-tube, 온도계, dropping funnel이 장치된 질소 분위기의 100ml 4-neck플라스크에 allyl methacrylate 9.6g (0.076

mole), hydroquinone 0.5g, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 0.1g (1.931×10^{-4} mole)을 가하여 약 10분간 교반후 triethyl silane 9.9g (0.085mole)을 dropping funnel로 30분간 적하한 다음 상온에서 2 시간 반응 후 다시 50°C에서 3 시간 반응시켰다. 생성물로 예상되는 피이크를 일차적으로 G.C.에 의해 확인 후 감압 분별 증류하여 무색의 MPTS (bp_{3-5} , 105~110°C) 11.8g (수득율: 63.0%)을 얻었다.

γ -Methacryloxypropylmethyl Bistrimethyl Siloxysilane (MPMBSS)의 합성

Methyl Bistrimethyl Siloxysilane (MBSS)의 합성 Dropping funnel 및 온도계를 갖춘 100ml 4-neck 플라스크에 methyldichloro silane 8.5g (0.074mole), trimethyl chloro silane 24.1g (0.222mole)을 넣어 교반하면서 H_2O 3.7g (0.205 mole)을 dropping funnel로 적하하여 상온에서 3 시간 동안 반응시킨 후 G.C.에 의해 예상되는 생성물의 피이크를 확인한 다음 분별 증류하여 무색의 MBSS (bp_{7-10} , 141°C) 4.75g을 얻었으며 수득율은 28.9%이었다.

MPMBSS의 합성 무수 $CaCl_2$ 가 들어있는 U-tube, 온도계, dropping funnel 및 N_2 주입관을 갖춘 100ml의 4-neck 플라스크에 allyl methacrylate 6.3g (0.050mole), hydroquinone 0.3g, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 0.1g (1.931×10^{-4} mole)를 가하여 0~5°C에서 10분간 교반 후 MBSS 12.3g (0.055mole)을 약 30분간 적하한 후 얼음 욕조상에서 3 시간 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

2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA : M_1)와 MPTS (M_2)의 공중합체 Poly (HEMA-co-MPTS)의 합성

제산된 량의 M_1 , M_2 , AIBN, DMF (Table 1 참조)를 septum 마개를 갖춘 질소 분위기의 중합용 관에 넣고 철저히 혼합한 다음 진공 장치에 걸어 degasing시킨 후 다시 N_2 를 가하여 $60 \pm 1^\circ C$

에서 약 15%의 무게 변환 (반응시간: 25~35 분)이 일어나도록 조절하였다. 미반응 단량체를 G.C.로 분석한 다음 반응 혼합물을 H_2O 에 가하여 얻어진 poly (HEMA-co-MPTS)는 60°C에서 24 시간 진공 건조하였다.

HEMA (M_1)와 MPMBSS (M_2)의 공중합체 Poly (HEMA-co-MPMBSS)의 합성

제산된 량의 M_1 , M_2 , AIBN 및 DMF (Table 2 참조)를 사용하여 poly (HEMA-co-MPTS)의 합성과 동일한 방법으로 실험하였으며 $60 \pm 1^\circ C$ 에서 약 30% 정도의 무게 변환 (반응시간: 25~50분)이 일어나도록 변경하였다.

열적 성질의 측정

Differential Scanning Calorimetry

Poly (HEMA-co-MPTS), poly (HEMA-co-MPMBSS)를 각각 12mg씩 취하여 DSC용 알루미늄 용기에 넣어 봉한 후 20°C에서 240°C까지 10°C/min으로 온도를 올리면서 측정하였다.

Thermogravimetry

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

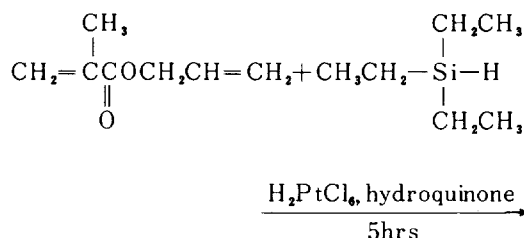
결과 및 고찰

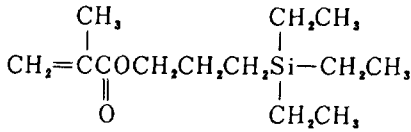
단량체의 합성 및 확인

γ -Methacryloxy Propyl Triethyl Silane (MP-TS)의 합성

MPTS를 합성하기 위하여 다음과 같은 과정을 따라 반응을 진행시켰다.

전이금속 촉매인 chloroplatinic acid를 사용한





MPTS

hydrosilylation의 메카니즘 및 반응예가 보고되어 있으며^{13,14} 그 결과들에 의해서 MPTS는 시스형의 첨가 생성물인 것으로 고찰된다. 그 생성물의 IR 및 NMR을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내고 다음과 같이 해석하였다.

IR (neat) : 2,100 cm^{-1} ~2,300 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-H}}$, strong)

가 나타나지 않으며

1,720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1,620 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$),

1,420 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=O}}$), 1,250 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-C}}$),

1,150 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-C}}$), 900 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-O}}$) 등

의 피이크가 나타나고

^1H -NMR : allyl methacrylate의 allyl특성 피

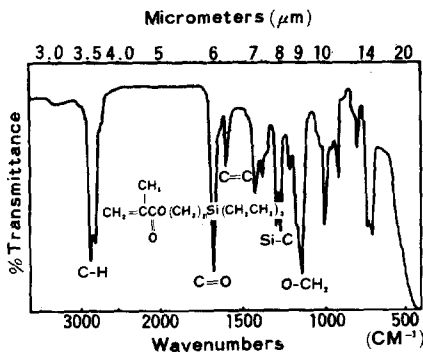


Fig. 1. IR spectrum of γ -methacryloxypropyl triethyl silane (neat).

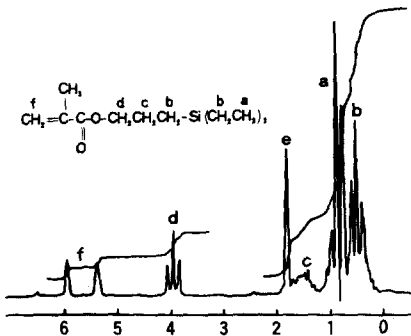


Fig. 2. NMR spectrum of γ -methacryloxypropyl triethyl silane (CDCl_3).

이크와 triethyl silane의 Si-H(δ 4.66, s, 1H) 피이크가 나타나지 않으며, δ 0.50(m, 8H, Si-CH₃), δ 0.78(t, 9H, -CH₂-CH₃), δ 1.47(m, 2H, -CH₂-), δ 1.76(s, 3H, CH₃-C $\equiv$), δ 3.96(t, 2H, COO-CH₂-) 그리고 δ 5.38과 5.98(s, 2H, CH₂=)의 피이크로 MPTS가 합성되었음을 확인하였다.

γ -Methacryloxypropylmethyl Bistrimethyl Siloxysilane (MPMBSS)의 합성

MPMBSS의 합성반응식은 다음과 같으며, 중간 화합물인 methyl bistrimethyl siloxysilane(MBSS)은 상온에서 가수분해 및 염화수소 이탈반응에 의해 합성하였다. 그리고 그 생성물의 IR 및 NMR 스펙트럼을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내고 다음과 같이 해석하였다.

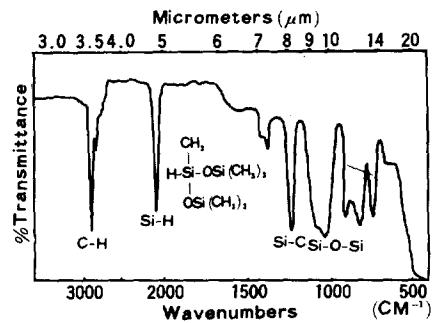


Fig. 3. IR spectrum of methyl bistrimethyl siloxysilane (neat).

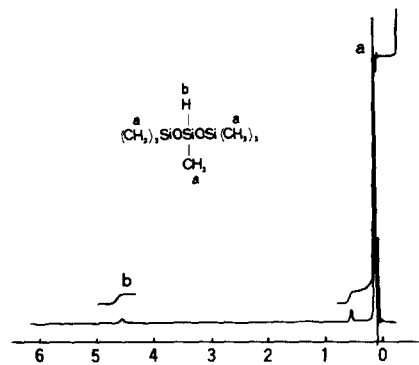


Fig. 4. NMR spectrum of methyl bistrimethyl siloxysilane (TMS).

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

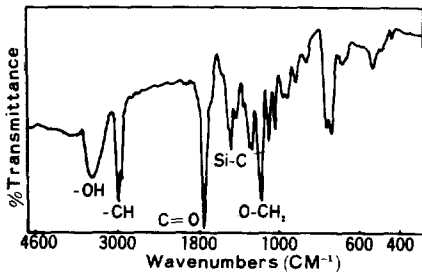
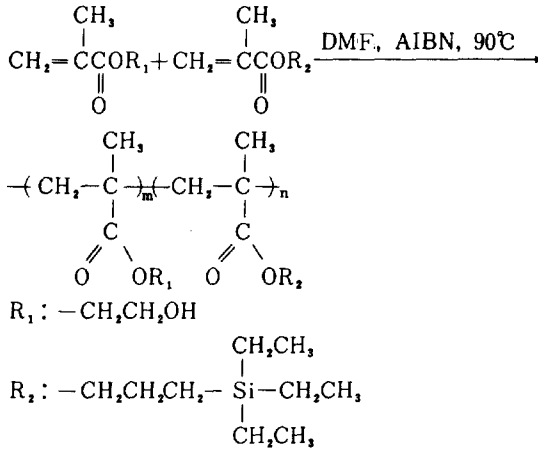


Fig. 7. IR spectrum of poly(HEMA-co-MPTS) (KBr).

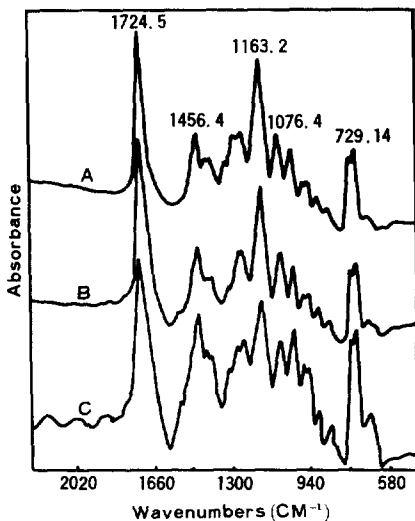


Fig. 8. IR spectrum of poly(HEMA-co-MPTS) (KBr) mole fraction of HEMA:MPTS:
 A=0.66:0.34, B=0.52:0.48, C=0.29:0.71

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

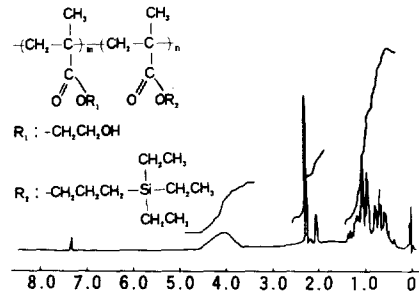
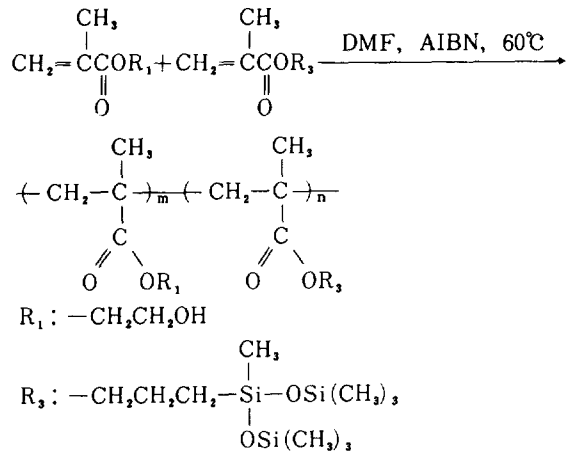


Fig. 9. NMR spectrum of poly(HEMA-co-MPTS) (CDCl₃+TMS).

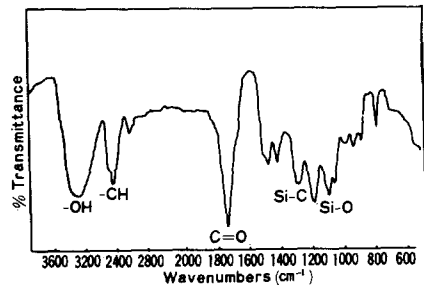


Fig. 10. IR spectrum of poly(HEMA-co-MPMBSS) (KBr).

Fig. 7과 Fig. 8에서는 $1,600\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)의 피이크가 없어지고 $3,450\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{O-H}}$), $1,725\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)가 나타나고 있다. 특히 Fig. 8에서 729cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-C}}$) 피이크의 세기는 MPTS의 몰분율 증가에 비례함을 알 수 있었다.

Fig. 9에서 $\delta 5.38$ 과 $6.15(s, 2H, CH_2=)$ 는 나타나지 않으나 $\delta 4.11$ 에 $-C-OH$ 피이크가 넓게 나타나는 것으로 보아 공중합체 poly(HEMA-co-MPTS)임을 확인하였다.

Fig. 10에서는 $1,630cm^{-1}(\nu_{C=O})$ 이 없어지고 $3,310cm^{-1}(\nu_{O-H})$, $1,080cm^{-1}(\nu_{Si-O-Si})$ 가 나타나므로 공중합체 poly(HEMA-co-MPMBSS)임을 확인할 수 있었다.

단량체의 반응성 비

반응성 비에서 고려되는 Kelen-Tüdös 파라미터^{15,16} η 와 ξ 는 monomer feed의 조성(M)과 공중합체 조성(m)의 함수이므로 Table 1과 Table 2는 무게 변환 퍼센트와 G.C.분석에 따른 각각의 조성변화를 나타낸 결과이다.

m_1 이 M_1 보다 더 큰 값을 가지는 이유는 성장하는 polymer 라디칼이 HEMA와 반응하는 것을 더 선호하는 경향에 기인한다. 특히 단량체 MPMBSS에 있어서는 $k_{11} > k_{12}$ 이었다.

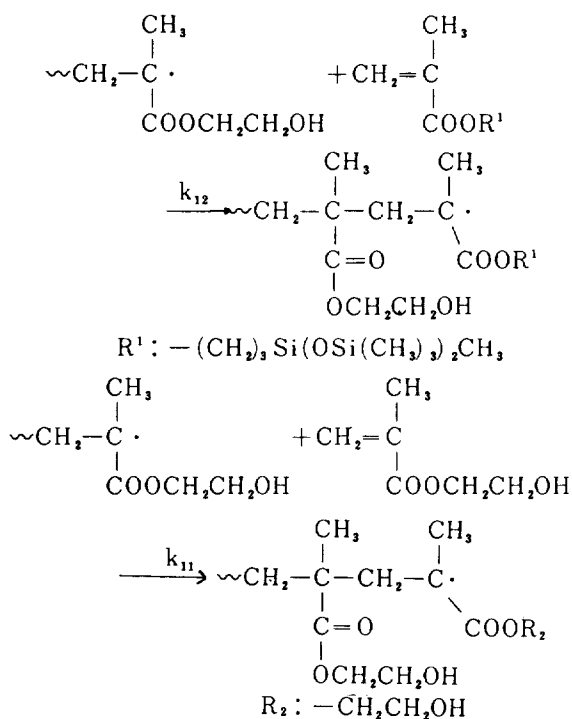


Table 1과 Table 2에 나타난 결과를 이용하여 poly(HEMA-co-MPTS) 및 poly(HEMA-co-MPMBSS)에 대하여 구한 Kelen-Tüdös

Table 1. The Composition of Poly(HEMA-co-MPTS)

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	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) $[M_1] + [M_2] = 8.1 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$

b) DMF 10ml in the presence of $[AIBN] = 9.1 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$

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) $[M_1] + [M_2] = 8.1 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$

b) DMF 10ml in the presence of $[AIBN] = 9.1 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$

co-MPMBSS)에 대하여 구한 Kelen-Tüdös 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 $r_1=0.80$, $r_2=0.71$ 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 더 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 , $r_2(\text{MPMBSS}) < 1$ 의 결과는 분자구조에 있어 HEMA 보다 MPMBSS가 훨씬 bulky 하므

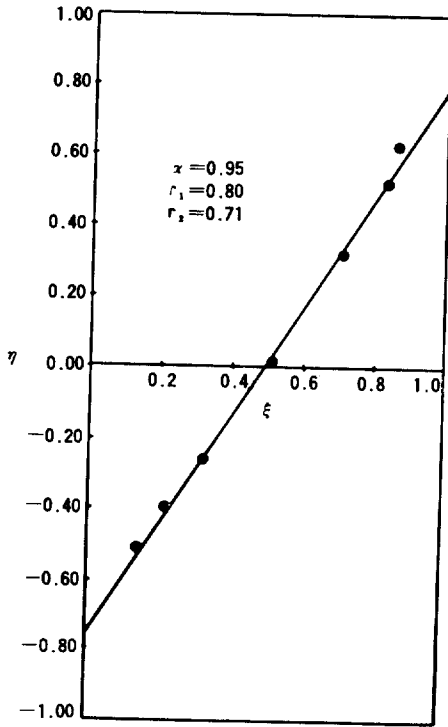


Fig. 11. Evaluation of r_1 and r_2 by Kelen and Tüdös method for poly(HEMA-co-MPTS).

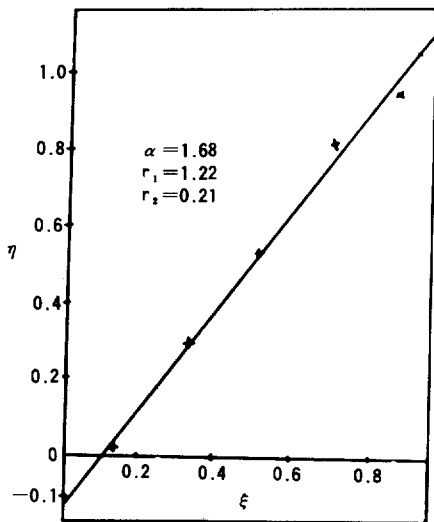


Fig. 12. Evaluation of r_1 and r_2 by Kelen and Tüdös method for poly(HEMA-co-MPMBSS).

로 전과단계에서 두 성장 라디칼에 대한 HEMA의 반응성이 MPMBSS 보다 크기 때문이다.

Systems 1 및 2의 r_2 를 비교하면 $r_2(\text{MPTS}) > r_2(\text{MPMBSS})$ 이다. 이 결과는 첨가된 작용기의 size 차이에 기인한 것으로 Varma와 Patnaik¹⁷의 실험결과와 일치한다.

HEMA라디칼에 대한 각 silicone단량체들의 상대적 반응성, $1/r_1$ 의 값은 1.25(system 1) 및 0.82(system 2)이다. 이 차이는 주로 입체 효과에 기인한 것이며, Lewis와 Mayo^{18,19} 등은 상대적 반응성이 feed 조성, 무게 변환도, 용매, 중합속도 및 사용된 자유라디칼의 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 것은 교대 공중합의 경향성이 크지 않은 것을 의미한다.

위에서 계산된 r_1 및 r_2 값과 문헌^{20,21}에서 찾은 HEMA의 Q , e 값을 이용하여 계산한 MPMBSS의 Q , e 값은 각각 0.49, -0.96 이었다. MPMBSS의 Q 값과 HEMA의 Q 값과의 차이는 극성 효과와 입체 효과에 기인한 것으로 Lewis등^{21,22}과 Varma²³ 등에 의하면 반응성은 두 효과외에 공명 안정화, 활성화 엔탈피 및 엔트로피 그리고 빈도 인자들도 고려해야 된다.

공중합체의 열적 성질

Differential scanning calorimetry(DSC)에 의한 결과

DSC는 일정 압력, 부피에서 온도변화에 따른 heat flow의 변화량, $[(dq/dt)_{\Delta T=0}]$ 즉 시간에 대한 엔탈피 변화량 dH/dt 를 측정하는 방법으로 엔탈피 변화는 DSC곡선 피이크에 의해 닫혀진 면적에 비례하며 $\text{area} = K \cdot \Delta H$ (K : 온도에 무관한 상수)이다²⁴.

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

Poly(HEMA-co-MPTS)는 $32^\circ\text{C} \sim 38^\circ\text{C}$, poly(HEMA-co-MPMBSS)는 $42^\circ\text{C} \sim 48^\circ\text{C}$ 사이에서 발열 피이크가 나타났으며, 이는 MPTS 및 MPMBSS의 재결정화에 기인한것으로 해석된다.

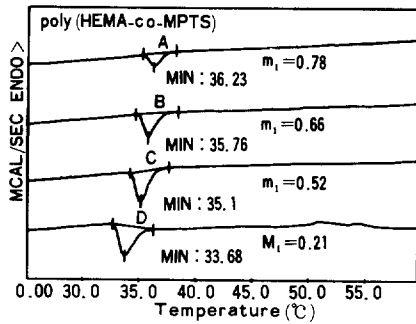


Fig. 13. DSC thermogram of poly(HEMA-co-MPTS).

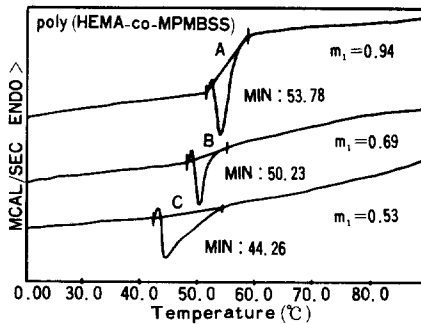


Fig. 14. DSC thermogram of poly(HEMA-co-MPMBSS).

그리고 poly(MPTS) 및 poly(MPMBSS)의 전이온도는 각각 23°C 및 28°C 이었고, poly(HEMA)의 전이온도는 96°C이었다. Fig. 13에서 poly(HEMA-co-MPTS)의 전이온도는 HEMA(m_1)의 양이 0.78, 0.66, 0.52, 0.21로 감소함에 따라 상대적으로 MPTS(m_2)의 양이 증가되어 공중합체의 전이온도가 점차 낮아진 것으로 해석된다. 또한 Fig. 14에서 poly(HEMA-co-MPMBSS)의 전이온도도 HEMA(m_1)의 양이 0.94, 0.69, 0.53으로 감소함에 따라 상대적으로 전이온도가 낮은 MPMBSS의 양이 증가되어 공중합체의 전이온도가 낮아지는 경향을 보인 것으로 고찰된다.

Thermogravimetry에 의한 결과

Thermogravimetry(TG)는 온도에 따른 시료의 중량변화를 열칭에 의하여 측정하는 방법이다²⁴.

Poly(HEMA-co-MPTS) 및 poly(HEMA-co-

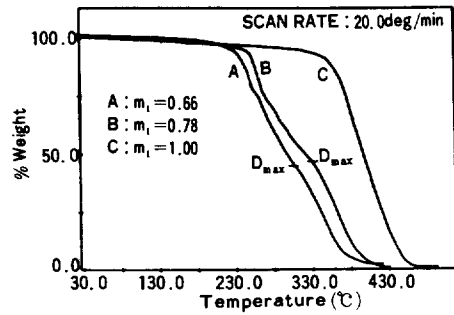


Fig. 15. TG curve of poly(HEMA-co-MPTS).

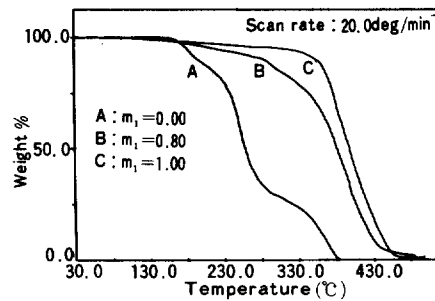


Fig. 16. TG curve of poly(HEMA-co-MPMBSS).

co-MPMBSS)의 TG curves를 Fig. 15와 Fig. 16에 나타내었다. 이 결과로부터 poly(HEMA-co-MPTS)의 최초 분해온도는 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 열 안정성이 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 열 안정성을 가지고 있고 340°C와 420°C 사이에서 급격한 무게 감량을 나타내고 있다.

결론

1. 두 단량체 γ -methacryloxypropyl triethyl silane(MPTS) 및 γ -methacryloxypropyl methyl bistrimethyl siloxysilane(MPMBSS)를 hydrosilylation 메커니즘에 의하여

합성한 후 각 단량체들과 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 공중합시켰다. 생성된 두 단량체들 및 공중합체는 적외선 및 핵자기 공명흡수 스펙트럼으로 확인 분석하였다.

2. 두 공중합에서 얻어진 반응성 비는 다음과 같다.

poly(HEMA-co-MPTS) (system 1)에 대해서는

$r_1(\text{HEMA}) = 0.80$, $r_2(\text{MPTS}) = 0.91$ 이고
poly(HEMA-co-MPMBSS) (system 2)에 대해서는

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

상대적 반응성 $1/r_1(\text{system 1}) > 1/r_1(\text{system 2})$ 의 결과는 MPMBSS의 분자구조가 MPTS의 분자구조보다 bulky하므로 반응의 전과단계에서의 입체적 장애차이에 기인한다. 또한 $r_1 \cdot r_2$ 의 값에 의하면 각 system은 교대 공중합의 경향이 크지 않았으며, MPMBSS의 Q와 e값은 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 발열피이크의 면적이 감소하고 열 안정성이 증가하는 동일한 경향이 나타났다.

감사 본 연구는 한국 학술진흥재단의 첨단과학 기술분야 1985년도 학술연구조성비의 지원으로 수행된 바 이에 심심한 사의를 표하는 바이다.

참 고 문 헌

1. O. Wichterle and D. Lim, *Nature.*, **185**, 117 (1960).
2. S. D. Bruck, *J. Biomed. Mat. Res.*, **7**, 385 (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 (1968).
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. Leduc, L. P. Blanchard, and S. L. Malhotra, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A14**, 389 (1980).
11. P. Bajaj, P. C. Jain, and D. Gangopadhyay, *J. Polym. Sci.*, **17**, 595 (1979).
12. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals.", 2nd Ed, Pergamon Press, Oxford, 1980.
13. J. L. Speier, "Advances in Organometallic Chemistry" (F.G.A. Stone, R. West, ed.), Vol. 17, p. 407-447, Academic Press, New York, N.Y., 1979.
14. 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.
15. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Chem.*, **A9**(1), 1 (1975).
16. F. Tüdös, T. Kelen, T. Foldos, Bereznich, and B. Turcsanyi, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A10**(8), 1513 (1976).
17. I. K. Varma and S. Patnaik, *Eur. Polym. J.*, **12**, 259 (1976).
18. F. R. Mayo and F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).

19. F. M. Lewis, F. R. Mayo, and W. F. F. Hulse, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1701 (1945).
20. C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **1**, 83 (1946).
21. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cumming, E. R. Briggs, and E. R. Mago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1519 (1948).
22. I. K. Varma and S. Patnaik, *Eur. Polym. J.*, **13**, 175 (1977).
23. W. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., 1974.