

2-Hydroxyethyl methacrylate와 N-(2-hydroxyethyl)methacryl amide의 공중합

鄭 漢 謨 · 尹 龜 植

化 學 科

(1981. 12. 30 접수)

〈要 約〉

2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 N-(2-hydroxyethyl)methacryl amide (HEMAA)를 60.1°C 에서 共重合시켜 單鼠體의 反應性比를 구하여 다음과 같은 값을 얻었다.

$$r_1=1.17 \qquad r_2=0.39$$

또한 Alfrey-Price 식을 利用하여 HEMAA 의 Q 및 e 값을 계산하여 각각 0.814, 1.071의 값을 얻었다. 重合體속의 單鼠體의 평균서열길이를 통계적으로 계산한 결과 두 단량체의 농도가 같은 때는 HEMA 의 평균길이는 2.1이고 HEMAA 는 1.5이었다.

Copolymerization of 2-Hydroxyethyl methacrylate and N-(2-hydroxyethyl) methacryl amide

Jeong, Hanmo · Yoon, Koosik

Dept. of Chemistry

(Received December 30, 1981)

〈Abstract〉

The monomer reactivity ratios determined at 60.1°C for the free radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and N-(2-hydroxyethyl)methacryl amide(HEMAA) are:

$$r_1=1.17 \qquad r_2=0.39$$

The values of Alfrey-Price's Q and e of HEMAA were found to be 0.814 and 1.071, respectively. By the statistical analysis for the monomer sequence in polymer, the mean sequence length of HEMA is 2.1 when the mole fraction of each monomer is 0.5, but for the HEMAA is 1.5.

I. 序 論

Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA)는 醫用高分子材料로서 人工腎臟用透析膜, 人工角膜 등에 使用가능성이 크기 때문에 많은 研究가 되어 왔다.¹⁾²⁾³⁾ Ratner와 Miller³⁾는 PHEMA의 膜에서 高分子와 尿素사이의 강한 친화력에 의해서 尿素의 투과성이 높다는 것을 보고하였고 Lee⁴⁾와 그의 공동연구자들은 PHEMA 막의 가교도가 1.6%보다 크

면 尿素가 다른 아미드분자보다 透過性이 높다는 것을 발표하였다. Koo 및 Jhon⁵⁾은 HEMA와 N-vinyl-2-pyrrolidone과의 共重合體膜에 對한 아미드分子的 透過性에 對하여 보고하였다.

본 연구에서는 HEMA와 HEMAA의 에스테르기를 아미드기로 바꾼 N-(2-hydroxyethyl)methacryl amide (HEMAA)를 共重合시켜 反應性比와 Q 및 e 값을 구하고 重合體內的 單鼠體 서열의 分布를 구하였다.

II. 實 驗

1. 試藥 및 機器

HEMA는 東京化成의 一級試藥을, 메타아크릴산은 工業用을 使用하였다. 또한 thionyl chloride는 林純藥工業社의 一級試藥을, 에탄올아민은 片山化學의 一級試藥을 使用하였다.

赤外線分光分析機는 Perkin-Elmer Model 710B를 使用하였다.

2. Methacryloyl Chloride의 合成

메타아크릴산 137.9g(1.60mol)에 thionyl chloride 192.3g(1.62mol)을 加하여 常溫에서 10시간 정도 反應시켰다. 이 反應物을 減압증류하여 methacryloyl chloride를 얻었다.

bp 98.5°C, 수율: 95.9g(57%)

3. HEMAA의 合成

에탄올아민 51.05g(0.84mol)을 둥근플라스크에

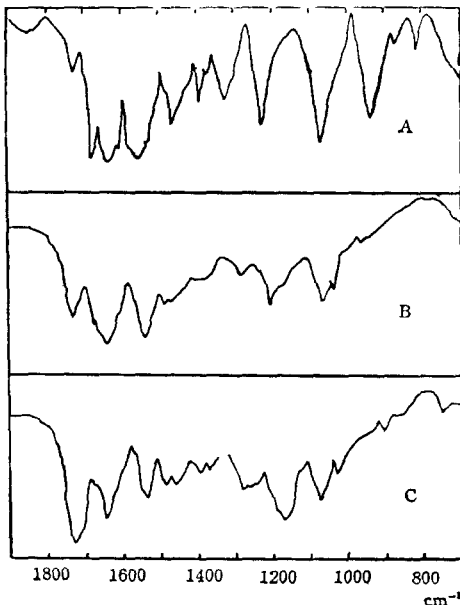


Fig.1 IR spectra of A, N-(2-hydroxyethyl) methacryl amide, B, poly(N-(2-hydroxyethyl)methacryl amide) and C, copolymer of 2-hydroxyethyl methacrylate and N-(2-hydroxyethyl)methacryl amide.

넣고 무수에테르 100ml를 가한 다음 얼음으로 冷却시키면서 methacryloyl chloride 47.1g(0.45mol)을 한방울씩 가해 주었다.

反應生成物속에 存在하는 아민化合物을 沈澱시키기 위하여 건즈 염화수소가스를 통해 주었다. 生成된 沈澱物을 여과하여 제거시키고 다시 溶液을 減압시켜서 에테르를 제거시켰다. 이렇게 하여 얻은 生成物에 농합 금지제로서 히드로키논을 소량넣고 減압하에서 증류하여 HEMAA를 얻었다.

bp 144.5°C/7mmHg 수율 49.3g(methacryloyl chloride를 기준하여 84%).

이 化合物의 赤外線스펙트럼을 Fig.1-A에 나타내었다. 1680cm⁻¹부근에서 N-H의 변각진동⁸⁾의 띠가 나타났으며 950cm⁻¹부근에서 C=C 이중결합의 C-H 변각진동⁹⁾의 띠가 나타났다. 또한 820cm⁻¹부근에서도 -CH=CH-COOR의 C-H의 변각진동¹⁰⁾의 띠가 나타났다.

4. 共重合

HEMA와 HEMAA의 여러비율의 混合溶液속에 과산화벤조일을 약 0.04g을 넣고 여기에 에탄올을 15ml씩 넣고 減압시킨 다음 질소를 충전시킨후 60.1°C에서 重合시켰다. 2-5%정도 重合되었을 때 重合을 정지시키고 반응용기속의 전용액을 과량의 아세톤속에 부어서 沈澱된 重合體를 여과한 다음 아세톤으로 여러번 씻고 오산화인의 存在하에서 건조시켰다.

여기서 얻은 poly(N-(2-hydroxyethyl)methacryl amide) (PHEMAA)의 赤外線스펙트럼을 Fig.1의 B와 C에 각각 나타내었다. C=C 이중결합의 변각진동⁹⁾인 950cm⁻¹와 820cm⁻¹부근의 띠가 사라진 것을 알 수 있었다. 또한 共重合體의 赤外線스펙트럼에서 에스테르의 -O-결합의 신축진동¹¹⁾이 1170cm⁻¹에 나타났으나 PHEMAA에서는 나타나지 않았다.

5. 共重合體의 성분분석

공중합체속의 HEMMA의 함량을 Kjeldahl의 氮素分析法¹⁰⁾을 利用하였다.

III. 結果 및 考察

1. HEMA와 HEMAA의 共重合

HEMA(M₁)와 HEMAA(M₂)의 單量體조성과

Table 1. Copolymerization of HEMA (M_1) and HEMAA (M_2)

Exp. No.	1	2	3	4	5
$M_1(g)$	11.415	7,989	6,111	5,586	4,652
$M_2(g)$	1.847	3.322	4.695	7.998	9.314
f_1	0.860	0.705	0.564	0.410	0.331
F_1	0.885	0.786	0.653	0.530	0.477

重合體속의 成分을 Table.1에 나타내었다.

단량체속의 HEMA의 物分을 f_1 과 이때 생긴 重合體속의 HEMA의 物分을 F_1 과의 關係를 Fig.2에 나타내었다.

단량체의 비를 1:1로 했을때 생기는 重合體속에는 HEMA가 62%가 함유되어 있는 것을 알수 있으며 HEMA가 50% 함유되어 있는 重合體를 얻기 위해서는 反應物中에 HEMA의 物分이 일정하게 0.35가 되어야 한다.

單量體의 反應性比는 Mayo와 Lewis에 의한 교차방법¹¹⁾ (Fig.3)과 Finemann-Ross식의 圖示에 의한 方法¹²⁾ (Fig.4)에 의해서 $r_1=1.17$, $r_2=0.39$ 의 값을 얻었다.

이러한 값은 HEMA로 끝나는 重合體의 라디칼에 HEMAA의 單量體가 부가하는 速度보다 HEMA가 부가하는 速度가 1.17배나 크며 HEMAA로 끝나는 라디칼에 부가하는 速度는 2.56배나 크다는 것

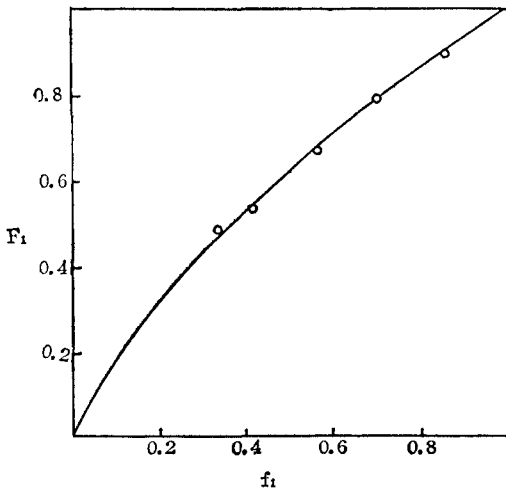


Fig.2 Incremental copolymer composition (mole fraction of HEMA, F_1) plotted against the monomer feed composition (mole fraction of HEMA, f_1).

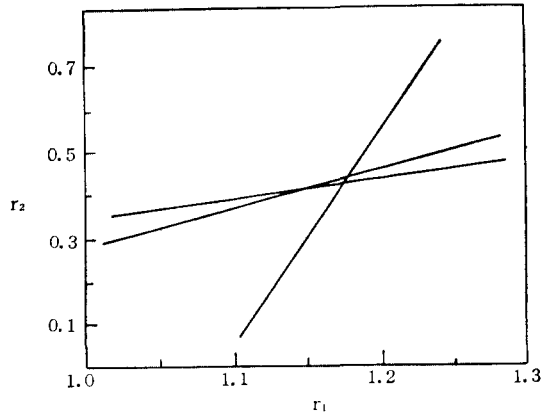


Fig.3 Intersect plot for copolymerization of HEMA and HEMAA.

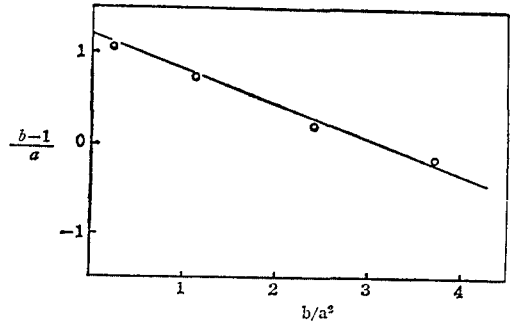


Fig.4 Fineman-Ross plot for copolymerization of HEMA and HEMAA. $a=[M_1]/[M_2]$ in monomer feed, $b=d[M_1]/d[M_2]$ in polymer.

을 보여 준다. 이것은 生成된 重合體속에 HEMAA보다 HEMA가 더 연속적으로 부가될 가능성이 크다는 것을 알 수 있다.

HEMA에 대한 Alfrey-Price¹³⁾의 Q 및 e 값을 각각 0.800과 0.200¹⁴⁾으로 취하고 HEMAA의 Q, e 값을 계산하여 $Q=0.814$, $e=1.071$ 의 값을 얻었다. Q 값이 HEMA의 값과 비슷하므로 비슷한 공명안정화 값을 갖는다는 것을 알 수 있었고 극성을 나타내는 e 값은 HEMA보다 큰 값을 갖는다.

2. HEMA와 HEMAA의 共重合體내에서의 單量體의 서열 및 분포

HEMA와 HEMAA의 共重合體 내에서의 서열의 平均길이 \bar{n} 를 Miller, Nielson¹⁵⁾식을 利用하여

제기된 값은 Fig.5에 나타나 있다. HEMA의 몰분율이 0.5일 때 重合體속에 들어있는 HEMA의 평균 길이는 2.1인데 이의 HEMAA는 1.5이다. 또한 HEMA의 평균길이와 3인 重合體를 얻기 위해서는 더 긴 길이의 HEMA의 몰분율이 0.62인데 이의 HEMAA의 경우는 0.85가 되어야 한다.

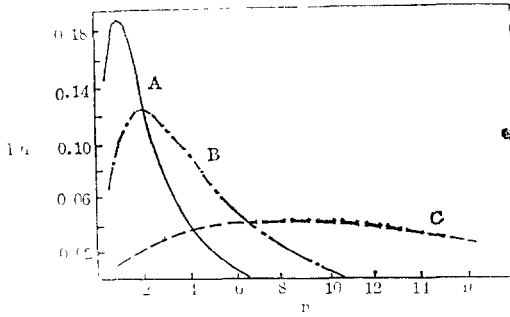


Fig.5 Fraction of copolymer existing in n -long blocks of HEMA. A. $f_1=0.331$ B. $f_1=0.564$ C. $f_1=0.860$.

Sakaguchi-Berger¹⁶의식에 의하여 HEMA가 重合體속에서 n 개의 단량체로 존재하는 重合體의 분율 F_n 과 n 에 대한 같은 單量體의 몰분율이 각각 0.86), 0.564, 0.331일때의 값을 Fig.6에 나타내었다.

HEMA의 몰분율이 0.331일때는 n 의 값이 1보다 크지 않고 重合體를 형성할 확률이 작을 수 있고 몰분율이 0.564일 경우에는 n 의 값이 2이며 0.860일 때는 n 이 7~9로 존재할 확률이 크다. 즉 其重合體

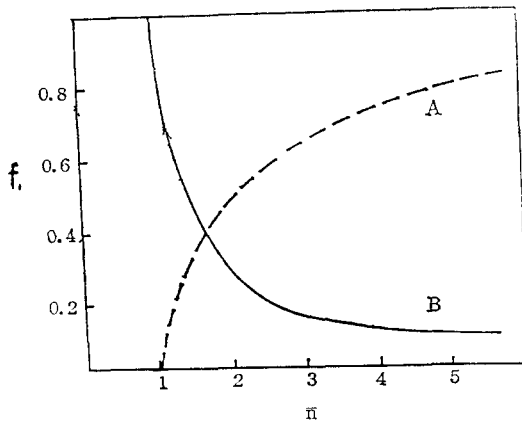


Fig.6 Dependence of mean lengths of the sequences of A, HEMA and B, HEMAA on mole fraction of HEMA in feed.

속의 HEMA의 몰분율이 클수록 HEMA의 평균 길이의 값이 커지며 넓은 분포를 나타낸다.

Ⅵ. 結 論

HEMA와 HEMAA의 反應性比를 60.1°C에서 重合시키면 얻은 結果 $r_1=1.17$, $r_2=0.39$ 의 값을 얻었고 HEMA가 HEMAA보다 좀더 높은 反應性을 갖고 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 HEMAA에 대한 Q 및 e 의 값을 각각 0.814 및 1.071의 값을 얻었다. HEMA의 몰분율이 커질수록 重合體속의 HEMA의 평균길이와 더불어 더 넓은 분포를 나타내며 몰분율이 0.33일 때는 重合體속을 형성할 확률이 크다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J.D. Andrade, Ed., "Hydrogels for Medical and Related Applications," ACS Symp. Ser. No.31, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976.
2. O.Wichterle, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, H.F.Mark and N.G.Gaylord, Eds., Wiley, New York, 1973, Vol.15, p.375.
3. Budý D.Ratner and Irving F. Miller, J. Biomed. Mater. Res., 7,353(1973).
4. K.H.Lee, J.G.Jee, M.S.Jhon and T.Ree, J.Bioengineering, 2,260(1978).
5. H.S.Koo and M.S.Jhon, Bulletin of Korean Chemical Society, 1, 138(1980).
6. L.J.Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules," John Wiley and Sons, Inc., N.Y. 1975, p.239.
7. Idem, ibid, p.57.
8. Idem, ibid, p.217.
9. Idem, ibid, p.56.
10. I.M.Kolthoff and E.B.Sandell, "Quantitative Chemical Analysis", Forth Ed., The Macmillan Company, London, 1969, p.791.
11. F.R.Mayo and F.M. Lewis, J.Amer. Chem. Soc., 66, 1544 (1944).
12. M.Fineman and S.D. Ross, J.Polym. Sci.,

- 5, 269(1950).
13. T. Alfrey, Jr. and C.C. Price, J. Polym. Sci., 2, 101 (1947).
14. J. Brandrup and E.H. Immergut, "Polymer Handbook", Second Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1975 p. II-401.
15. R.L. Miller and L.E. Nielson, J. Polym. Sci., 46, 303(1960).
16. Y. Sakaguchi, Kobunshi Kagaku, 17, 333 (1960).
17. M. Berger, J. Polym. Sci., A1, 1531(1963).