



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2014년 8월

석사학위논문

실험계획법을 이용한 자외선 경화형
콘택트렌즈의 배합 및 물성 평가

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

羅 熙 營

실험계획법을 이용한 자외선 경화형 콘택트렌즈의 배합 및 물성평가

Experimental design approach to evaluate chemical
composition effects of UV curable contact lenses

2014 년 8 월 25 일

조 선 대 학 교 대 학 원

신 재 생 에 너 지 융 합 학 과

羅 熙 營

실험계획법을 이용한 자외선 경화형 콘택트렌즈 배합 및 물성평가

지도교수 洪 鎭 厚

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함.

2013 년 4 월

조 선 대 학 교 대 학 원

신 재 생 에 너 지 융 합 학 과

羅 熙 營

羅 熙 營의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 崔 載 坤 印

위 원 조선대학교 교수 李 昌 勳 印

위 원 조선대학교 교수 洪 鎭 厚 印

2014 년 5 월

조 선 대 학 교 대 학 원

목 차

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iii
ABSTRACT	v
제 1 장 서 론	1
1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 이론적배경	5
1.2.1 콘택트렌즈	5
1.2.2 소프트콘택트렌즈	5
1.2.2.1 열경화 콘택트렌즈	6
1.2.2.2 광경화 콘택트렌즈	6
1.3 실험계획법	6
제 2 장 실 험	8
2.1 실험재료	8
2.2 Silicone Diacrylate의 합성 및 구조 분석	8
2.3 Self-Photoinitiating Silicone acrylate의 합성 및 구조 분석	9
2.4 Hyperbranched acrylate의 합성 및 구조분석	10
2.5 배합 및 경화조건	13
2.6 Photo-DSC(Differential Scanning Calorimetry)	13
2.7 접촉각측정(Contact Angle)	13
2.8 함수율(Water Content)	14
2.9 UTM(Universal Testing Machine)	14
제 3 장 결과 및 고찰	16
3.1 광경화 특성 연구	16
3.2 완전 요인배치법(2^3 Full Factorial Design)을 이용한 배합조건	20
3.2.1 SPISA와 HBA의 함량에 따른 경화특성 연구	22

3.2.2 SPISA와 HBA의 함량에 따른 발열량	30
3.2.3 SPISA와 HBA의 함량에 따른 함수율	34
3.2.4 SPISA와 HBA의 함량에 따른 접촉각	38
3.2.5 SPISA와 HBA의 함량에 따른 인장강도	42
제 4 장 결론	46
참고문헌	47

LIST OF TABLES

Table 1. Formulation	15
Table 2. Curing properties of samples	19
Table 3. Factors and levels for the experiment	21
Table 4. Experimental design matrix and responses	21
Table 5. Exothermic result for the photopolymerization of run order(1-10)	26
Table 6. ANOVA results for Induction time	27
Table 7. Estimated effects, coefficient for Induction time	27
Table 8. ANOVA results for Heat flow	31
Table 9. Estimated effects, coefficients for Heat flow	31
Table 10. ANOVA results for Water content	35
Table 11. Estimated effects, coefficients for Water content	35
Table 12. ANOVA results for Contact angle	41
Table 13. Estimated effects, coefficients for Contact angle	41
Table 14. ANOVA results for Tensile strength	45
Table 15. Estimated effects, coefficients for Tensile strength	45

LIST OF FIGURES

Figure 1. Scheme of Michael reaction mechanism	4
Figure 2. The thermal curing process of hydrogel contact lenses	7
Figure 3. The UV curing process of hydrogel contact lenses	7
Figure 4. Synthesis of Silicone diacrylate	11
Figure 5. Synthesis of Self-photoinitiating silicone acrylate	11
Figure 6. Synthesis of Hyperbranched acrylate	12
Figure 7. The exothermic curves for the photopolymerization of sample	18
Figure 8. Percentage conversion profiles for the photopolymerization of sample	19
Figure 9. The photo-DSC exothermic curves for photopolymerization of run order (1-10)	25
Figure 10. Conversion profiles for the photopolymerization of run order (1-10)	26
Figure 11. Pareto chart of Induction time	28
Figure 12. Main effect plot of Induction time	28
Figure 13. Interaction of Induction time	29
Figure 14. Pareto chart of Heat flow	32
Figure 15. Main effect plot of Heat flow	32
Figure 16. Interaction of Heat flow	33
Figure 17. Pareto chart of Water content	36
Figure 18. Main effect plot of Water content	36
Figure 19. Interaction of Water content	37
Figure 20. Pareto chart of Contact angle	40
Figure 21. Main effect plot of Contact angle	40
Figure 22. Interaction of Contact angle	41
Figure 23. Pareto chart of Tensile strength	44
Figure 24. Main effect plot of Tensile strength	44
Figure 25. Interaction of Tensile strength	45
Figure 26. Calculated optimization result from experimental design	45

ABSTRACT

Experimental design approach to evaluate chemical composition effects of UV curable contact lenses

Na Hee Young

Advisor: Prof. Hong Jin Who, Ph.D.

Dept. of energy convergence

Graduate School of Chosun University

In this study, we report chemical composition effects of UV curable contact lenses containing self-photoinitiating silicone acrylate(SPISA) and hyperbranched acrylate(HBA).

The effects of two variable: the concentration of self-photoinitiating silicone acrylate(SPISA) and hyperbranched acrylate(HBA) on the photopolymerization, water contents, water contact angle and tensile strength of UV curable contact lenses have been investigated using a full factorial experimental design.

Photoinitiating behaviors of SPISA and HBA have been investigated by photo-differential scanning calorimeter(Photo-DSC). The results showed that the formulations containing SPISA and HBA can be improved curing properties although that were slowly cured.

The results show that SPISA and HBA are the effective factors affecting conversion and water contents of UV cured contact lenses.

As a result of statistical analysis, the UV cured contact lenses containing SPISA 8 wt% and HBA 3.5 wt% shows the best conversion, water contents, contact angle and tensile strength.

실험계획법을 이용한 자외선 경화형 콘택트렌즈의 배합 및 물성평가

1. 서 론

1.1 연구 배경 및 목적

첨단산업의 발달과 정보화 사회로 진입하면서 생활환경의 악화로 인한 시력저하가 급증하고 있다. 시력 교정을 목적으로 하는 의료용 보조기구로는 안경과 콘택트렌즈가 사용되고 있다. 이 중 콘택트렌즈는 시력교정뿐만 아니라 미용의 목적으로 많이 사용되고 있다[1].

콘택트렌즈에 대한 최초 이론은 1508년 레오나르도 다빈치가 물이 가득 찬 둥근 유리 그릇을 이용한 실험 과정에서 착안하여 개발되었으며, 1888년경 스위스 A. E. Fick이 유리로 만든 렌즈를 개발하여 처음으로 콘택트렌즈라는 용어를 사용하게 되었으며, 1947년 Kevin Tuohy가 Poly methyl methacrylate(PMMA)를 이용해 하드콘택트렌즈(hard contact lens)를 개발하였다. 하지만 PMMA 렌즈는 광학적으로 투명성을 제공한다는 장점을 지니지만, 산소투과성과 함수율이 좋지 않은 단점이 있다[3,4]. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 1950년대 후반에는 체코의 Otto Wichterle와 D Lim가 현재의 소프트 콘택트렌즈의 기본 모노머인 2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 개발하였다[2].

소프트 콘택트렌즈는 두께가 얇아 함수율이 좋으나 산소투과율을 효율적으로 높이지 못한다는 단점을 가지고 있다[3]. 이를 보완하기 위하여 1970년대 Gaylord에 의해 실리콘 분자를 하이드로겔 분자구조에 첨가시켜 산소투과율을 증가시키려는 시도가 있었으며, 이로부터 20여년에 걸쳐 기술적인 문제를 보완하여 1990년대 후반에 실리콘을 하이드로겔 렌즈에 합성함으로써, 하이드로겔 렌즈의 유연성과 실리콘의 높은 산소투과성을 동시에 갖는 실리콘 하이드로겔 렌즈가 개발되어 상업적으로 각광받는 소재로 발전하고 있다[3,4].

콘택트렌즈는 2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA), Methyl methacrylate(MMA), n-vinyl-2-pyrrolidone(NVP)등이 사용되고 있으며, 가교제로는 Ethylene glycol

dimethacrylate(EGDMA), 개시제인 Azobis-methylpropionitrile(AIBN) 넣어 중합 한 후 오븐을 통해 열중합 하는 방식으로 이루어진다[3]. 하지만 열경화 시스템에서는 비균일한 수축이 일어나며 이러한 변형이 콘택트렌즈의 직경이나 곡선과 중앙 두께에 영향을 끼친다는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위하여 Ultraviolet(UV)을 도입하였다. UV 경화시스템은 단시간 경화와 높은 생산율로 인한 낮은 단가와 고품질의 콘택트렌즈를 생산 할 수 있다는 장점을 가지고 있다[5]. 광경화 시스템에서 광개시제는 자외선 경화에 있어 필수적인 물질로서 자외선 에너지를 흡수하여 자유라디칼이나 양이온을 생성함으로써 광중합을 유발시키며 중합속도나 전체적인 경화도에 영향을 끼친다. 이는 저분자량 다관능성 화합물로서 배합시 휘발되거나 피부를 통해 쉽게 흡수될 수 있으며 미반응시 잔존하는 개시제로 인하여 인체에 해로운 영향을 미칠 수 있다는 단점이 있다[9]. 이를 보완하기 위하여 Zeng 그룹에서는 Michael addition 반응을 이용하여 광개시제의 첨가 없이도 광경화 반응이 가능한 자유라디칼 시스템인 자가광개시형 아크릴레이트를 합성하였다. Michael addition은 Michael donor 와 Michael acceptor을 통하여 반응이 일어나며 기본적인 메커니즘을 Figure 1에 나타내었다. Michael addition 반응을 이용한 자가광개시형 수지는 재료의 선택이 용이하며 광개시제 첨가 없이도 광경화가 가능하다는 장점을 가지고 있다[6-9]. 또한 일반적으로 광경화 수지에 플루오린이나 실리콘 같은 특정 원소가 들어가 있는 화합물을 사용하면 경화된 코팅의 물성이 향상된다. 이중 실리콘 화합물은 실리콘이 가지고 있는 특성인 유연성, 내열성, 내후성, 내습성 마찰에 대한 내구성이 우수하다는 장점을 가지고 있다[10,11]. 이를 이용해 2011년 이 등[12]은 Michael addition 반응을 이용하여 자가 광개시제형 Self-Photoinitiating Silicone Acrylate을 합성하여 광경화 조건 및 다양한 인자들에 따른 광경화 특성에 대해 연구하였으며 이 결과 광개시제 없이도 경화반응이 진행 되는 것을 확인하였다.

실리콘의 특성상 Si-O기는 열에 약하고, 소수성을 가지고 있어 표면의 흡수율이 나쁘다는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 양친성을 갖는 하이퍼브랜치드 아크릴레이트(Hyperbranched acrylate)를 합성하였다.

하이퍼브랜치드 고분자는 1952년 Flory에 의해 통계적인 계산을 통하여 AB_x 형태의 단량체를 중합할 경우 겔 형성하지 않고 높은 분자량의 고분자를 형성하는 것이 가능하다는 것을 밝혔으며[13], 1982년에 Kricheldorf에 의해 AB 및 AB₂ 형태의 단량체를 공중합하여 하이퍼브랜치드 구조의 폴리에스터를 합성하였다[14]. 이후 AB₂ 형태의 단량체로부터 하이퍼브랜치드 Polyphenylene의 합성이 발표된 후로[15] 많은 관심이 집

중되면서 많은 종류의 하이퍼브랜치 고분자들이 AB_x형태의 단량체로부터 단계 중합 및 사슬 중합을 통하여 합성되었다. 이와 같은 하이퍼브랜치 고분자는 덴드리머보다 상대적으로 높은 관능기를 가지고 있어 산업적 및 제도가 용이하여 많은 관심을 가지고 있다.

자외선 경화형 수지는 여러 성분으로 구성되어 있으므로 새로운 제품 개발하기 위해서는 다양한 인자들을 고려하여 조성을 확보하여야 하며 각 인자들이 나타내는 특성치에 대한 상관관계를 파악하는 것이 중요하다. 특히 콘택트렌즈는 구성성분의 다양함 이외에도 함량비 및 공정조건에 따라 최종 물성이 크게 차이가 나게 되므로 수없이 많은 종류의 실험을 수행하여야 한다.

이러한 문제를 해결하고 효율적이면서도 최소의 실험으로 최종 물성에 영향을 주는 인자들을 분석하기 위해 제시되는 방법인 실험계획법이다. 실험계획법은 인자가 너무 많으면 통계적으로 요구되는 실험치가 방대해지므로, 관심을 가지는 결과치에 크게 영향을 줄 것으로 예상되는 변수를 가능한 작게 선택하는 것이 필요하다[16].

본 연구에서는 콘택트렌즈를 제조하는 공정 및 기본수지의 함량비는 일정하게 두고, 자외선 경화형 수지의 구성 성분인 자가광개시 실리콘 아크릴레이트의 함량과 하이퍼브랜치드 아크릴레이트의 함량 변화에 따른 배합물의 경화 특성 및 코팅 도막의 물성 변화를 full factorial design에 의해 분석하였다. 즉, 본 연구는 실험계획법을 이용하여 선정된 각 인자들의 변화에 따라 얻어지는 최종 결과치를 통계적으로 분석 파악하고 선정된 인자들이 어떠한 조건을 가질 때보다 나은 물성을 보여주는지 알아보고자 하는데 목적이 있다. 또한, 선정된 인자들의 full factorial design 방법으로 확인된 최적값을 사용하여 제조된 배합물의 경화특성 및 코팅 필름의 물성 평가하였다.

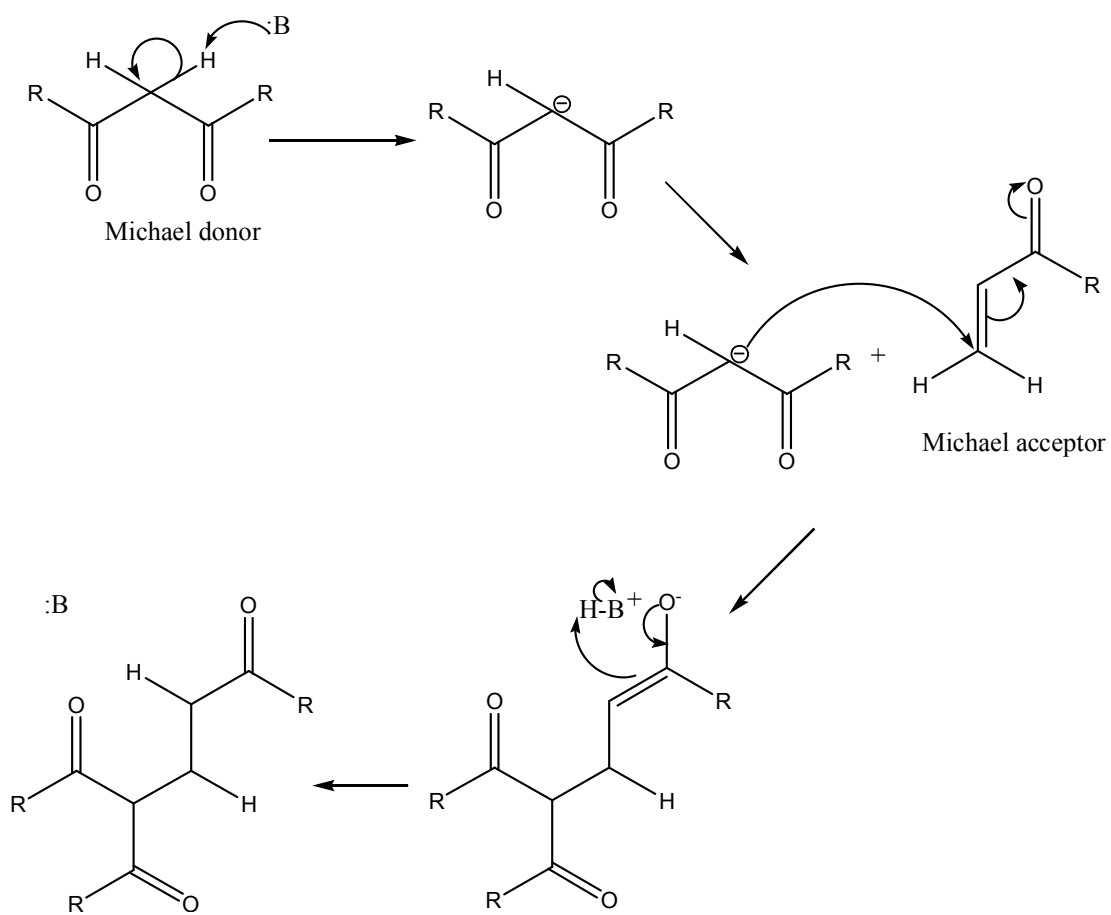


Figure 1. Scheme of Michael reaction mechanism

1.2 이론적 배경

1.2.1 콘택트렌즈

콘택트렌즈는 최초 레오나르도 다빈치가 물에 가득 찬 둥근 유리그릇을 이용한 실험 과정에서 만든 렌즈는 1508년에 개발되었다[2]. 콘택트렌즈의 종류는 크게 Polymethyl methacrylate(PMMA)을 이용한 하드콘택트렌즈(hard contact lens)와 2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA)을 이용한 소프트콘택트렌즈(soft contact lens)로 나뉜다.

콘택트렌즈의 재료로 요구되는 특성은 굴절율(refraction), 함유율(water content), 생체적합성(biocompatibility), 광학적 투명성(optical transparent), 습윤성(wettability), 팽윤비(swelling rate), 산소투과성(oxygen permeability) 등의 조건들을 충족시켜야 한다 [17,18].

하드 콘택트렌즈는 산소부족으로 오는 눈에 오는 문제점인 이물감이나 각종부종의 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 소프트콘택트렌즈가 개발되었다.

소프트 콘택트렌즈는 친수성 원료를 사용하여 물의 흡수 능력이 높다. 또한 착용감이 부드럽고, 이물감이 적어 이물감에 민감한 사람에게 주로 사용된다. 하지만 재질의 강도가 낮고, 단백질 흡착이 잘 일어난다는 단점이 있다.

1.2.2 소프트콘택트렌즈

소프트 콘택트렌즈의 주 재료인 HEMA는 하이드로겔(hydrogel)렌즈 재질로서 지금까지 많이 사용되고 있다. HEMA는 광학적으로 매우 우수하며 독성이 없는 고분자이며, 부드럽고 유연하지만 건조 시 깨지기 쉽다는 단점이 있다. 이를 보완하기 위하여 isobutyl methacrylate(IBMA), ethoxyethyl methacrylate(EOEMA)를 첨가하거나 함유율을 높이기 위해 n-vinyl pyrrolidone(NVP)등을 중합시켜 사용한다[19].

소프트콘택트렌즈에 사용되는 NVP는 락탐고리(-NCOCH₂ CH₂ CH₂)를 포함하고 있어 많은 양의 물을 흡수 할 수 있다.

1.2.2.1 열경화 콘택트렌즈

소프트콘택트렌즈 제조과정은 원재료 정제 및 배합을 거친 후 몰드에 배합물을 넣은 후 110℃에서 4시간동안 열경화를 진행한다. 열 경화과정은 figure 2에 나타내었다.

내면 가공과 외면 가공을 거쳐 내면과 외면의 표면을 연마 한 후 렌즈를 검사하고 렌즈 세척하여 식염수에 3~9시간 동안 렌즈를 수화한 다음 최종 렌즈 검사 한 후 렌즈를 완성한다.

1.2.2.2 광경화 콘택트렌즈

광경화형 콘택트렌즈 제조 방법은 원심회전주조법으로 틀에 혼합한 재료를 주입 후 회전시켜 렌즈 모양이 되게 한 후 광중합하는 방식이다. 이러한 방식으로 제조된 콘택트렌즈는 대량생산이 가능하고 단가가 저렴한 장점을 가지고 있다. 하지만 다양한 디자인 제작은 어렵다는 단점도 가지고 있다.

경화 과정은 Figure 3에 나타내었다. 먼저 몰드에 배합물을 도포한 후 UV경화하는 방식으로 기존 열경화 방식을 이용하였을 때보다 시간이 절약되어 생산성 및 에너지 절약, 비용절감이라는 장점을 가지고 있다. 또한 열경화 시스템에서는 비균일한 수축이 일어나며 이러한 변형이 콘택트렌즈의 직경이나 곡선과 중앙 두께에 영향을 끼치는 단점 있다. 이를 보완하기 위하여 아래와 같은 방식으로 광경화 시스템을 도입하여 콘택트렌즈를 제조한다.

1.3 실험계획법

실험계획법은 R. A. Fisher에 의해 농업 및 생물 분야에서부터 발달되어 현재는 산업 현장에서 품질관리나 공정관리에 사용되고 있으며, 연구기관에서는 이를 적용하여 새로운 기술개발에 활용되고 있다.

보고자하는 특성치가 어떠한 인자와 관련되어 있는가를 파악하기는 어렵기 때문에 효율적인 실험과 능률적인 해석하기 위해서는 실험을 실시하기 전에 결과 값들에 대하여 신뢰성이 있는 해석 할 수 있도록 실험계획법이 필요하다.

실험계획법은 최소의 실험 횟수로 최대의 정보를 얻기 위해 어떠한 방법과 절차에 따라 실험을 실행 할 것이며, 더 나아가 얻어진 데이터는 어떤 통계적 방법으로 분석하는 방식이며 즉, 원하는 정보를 얻기 위하여 실험을 어떻게 하면 좋은가를 통계적인 방법으로 설계하는 방법을 실험계획법이라 한다[1].

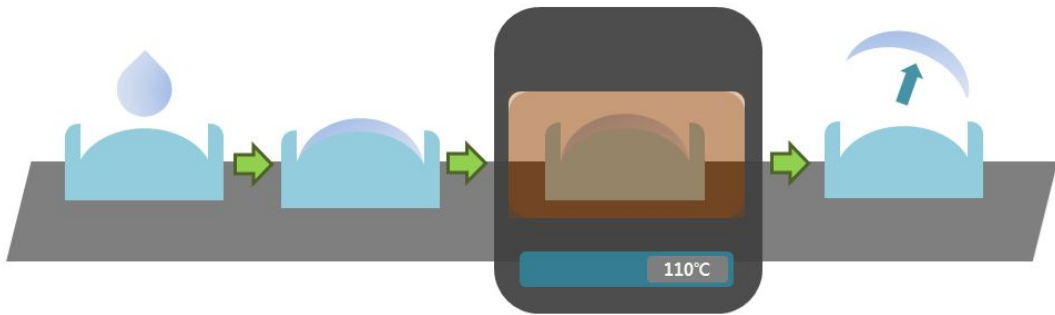


Figure 2. The thermal curing process of hydrogel contact lenses

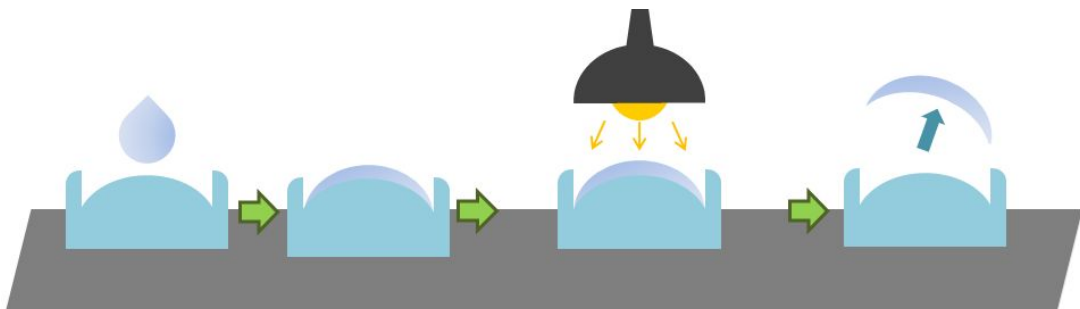


Figure 3. The UV curing process of hydrogel contact lenses

2. 실험

2.1 실험재료

Silicone diacrylate를 합성하기 위한 시약은 Aldrich사의 2-hydroxyethylacrylate(HEA), Tokyo Chemical Industry 사의 1,5-Dichloro-1,1,3,3,5,5-hexamethylsiloxane을 정제 없이 사용하였다. Hyperbranched acrylate을 합성하기 위한 시약은 Aldrich사의 Hyperbranched bis-MPA polyester-16-hydroxyl, Tokyo Chemical Industry 사의 Acryloyl chloride을 정제 없이 사용하였다. 촉매로는 4-(dimethylamino)pyridine, Triethylamine는 Tokyo Chemical Industry 의 1급 시약을 정제 없이 사용하였다.

Self-Photoinitiating silicone acrylate를 합성하기 위한 시약은 Micheal donor로서 β -dicarbonyl 공여자 화합물은 Tokyo Chemical Industry사의 Ethylacetoacetate(EAA)를 정제 없이 사용하였으며, 촉매는 Aldrich 사의 1,8-Diazabicycloundecene(DBU)을 사용하였다. 자유라디칼 광반응성 모노머는 2-Hydroxyethylene Methacrylate(HEMA), Polyvinylpyridone(PVP), Poly Ethylene glycol dimethacrylate(PEGDMA)를 사용하였다. Norrish I type(α -cleavage)의 라디칼형 광개시제는 Ciba Speciality Chemical 사의 2-Hydroxy-2-methyl-phenyl-propan-1-one(DAROCUR 1173)을 사용하였다.

2.2 Silicone Diacrylate의 합성 및 구조분석

100ml의 3구 둥근 플라스크에 적가 편넬을 설치하고 마그네틱바를 넣은뒤 0.72mmol 4-(dimethylamino)pyridine 0.088g, 18.02mmol 2-hydroxyethylacrylate 2.09g, 36.05mmol Triethylamine 3.684g, THF 60ml을 넣은 후 약 15분간 교반시켜준다.

1,5-Dichloro-1,1,3,3,5,5-hexamethylsiloxane을 THF 30ml에 녹인후 적가편넬에 넣고 1시간동안 적하시킨다. 반응 온도는 적하 시키는 1시간 동안 0°C을 유지시켜주며 적가가 끝난 후에는 실온에서 24시간동안 반응시켰으며 반응이 시작되면 triethylamine hydrochloride가 생성되며 최종적으로 투명한 연노랑 색을 띠는 액상의 생성물을 얻을 수 있으며 이는 ¹H-NMR을 측정하여 분자구조를 확인하였고 수득률은 약 80%정도 였

다.

합성된 Silicone diacrylate의 구조 확인은 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR Spectrometer, JEOL사 JNM-LA300)로 분석하였으며, 주파수는 3300MHz, 용매는 Aldrich사의 Chloroform-d(CDCl_3)를 사용하였다.

$^1\text{H-NMR}$ Spectrum δ : 6.43 and 5.80($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2^-$), 4.07 and 4.34($-\text{OCH}_2\text{CH}_2^-$), 2.25 and 2.16($-\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$), 1.04($-\text{SiCH}_2\text{Si}-$), 0.08($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2^-$)

Figure 4에 Silicone diacrylate 합성 메커니즘을 나타내었다.

2.3 Self-Photoinitiating Silicone acrylate의 합성 및 구조분석

100ml의 3구 둥근플라스크에 적가 편넬과 온도계를 설치한 뒤 6.77mmol, silicone Diacrylate 2.96g, 1.35mmol 1,8-Diazabicycloundecene(DBU) 0.206g 을 넣고 15분간 교반 한 뒤 3.38mmol Ethylacetoacetate 0.44g을 적가 편넬에 넣고 15분간 적하한다. 반응온도는 50°C 를 3시간 동안 유지 시켜주었다. 반응이 완결되면 투명한 황갈색 액상의 생성물을 얻을 수 있었으며, 이는 $^1\text{H-NMR}$ 을 측정하여 분자구조를 확인하였고 수득률은 약 92 퍼센트 정도였다.

합성된 Self-Photoinitiating Silicone acrylate의 구조 확인은 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR Spectrometer, JEOL사 JNM-LA300)로 분석하였으며, 주파수는 3300MHz, 용매는 Aldrich사의 Chloroform-d(CDCl_3)를 사용하였다.

$^1\text{H-NMR}$ Spectrum δ : 6.43 and 5.80 ($-\text{CH}_2=\text{CHCO}_2^-$), 4.07 and 4.34 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2^-$), 4.12 ($-\text{O}-\text{CH}_2^-$), 2.23 and 2.15 ($-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2^-$), 1.30 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3^-$), 0.14 ($-\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3^-$), 0.08 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2^-$)

Figure 5에 Michael addition 반응을 통해서 Self-Photoinitiating Silicone acrylate를 합성한 메커니즘을 도시하였다. Michael acceptor와 Michael donor로서 합성된 Silicone diacrylate 와 Ethylacetoacetate를 사용하였으며 강염기 촉매를 첨가한 조건에서 Self-Photoinitiating Silicone acrylate를 합성하였다.

2.4 Hyperbranched acrylate의 합성 및 구조분석

100ml의 3구 둥근 플라스크에 적가 편넬을 설치하고 마그네틱 바를 넣은 뒤 0.0005mol 4-(dimethylamine)pyridine 0.007g, 0.0171mol Triethylamine 1.734g, 0.0114mol Acryloyl Chloride 1.035g 와 THF 30ml 넣은후 약 15분간 교반시켜준다.

Hyperbrached bis-MPA polyester-16-hydroxyl과 THF 20ml를 적가 편넬에 넣고 1시간동안 적하시킨다. 적하 끝난 후 24시간동안 반응시켰으며 반응이 시작되면 Triethylamine hydrochloride가 생성되며 최종적으로 투명한 갈색을 띠는 액상의 생성물을 얻을 수 있었으며 이는 $^1\text{H-NMR}$ 을 측정하여 분자구조를 확인하였고 수득률은 약 60%정도였다.

합성된 Hyperbranched acrylate의 구조 확인 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR Spectrometer, JEOL사 JNM-LA300)로 분석하였으며, 주파수는 330MHz, 용매는 Aldrich사의 Chloroform-d(CDCl_3)를 사용하였다.

[$^1\text{H-NMR}$ Spectrum δ : 6.35, 6.11 and 5.90 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.23 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), 3.60 (CH_2 of core moiety), 1.30($-\text{CH}_2\text{CH}_3$ -)]

Figure 6에 Hyperbranched acrylate 합성 메커니즘을 나타내었다.

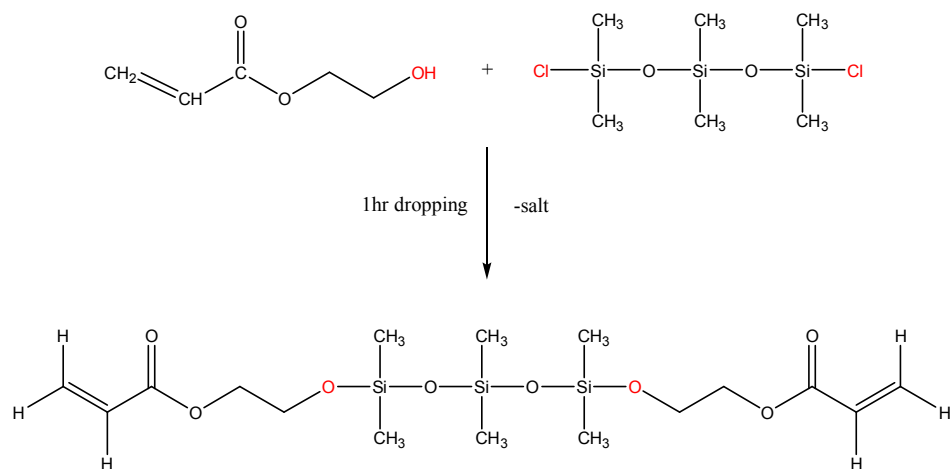


Figure 4. Synthesis of Silicone diacrylate

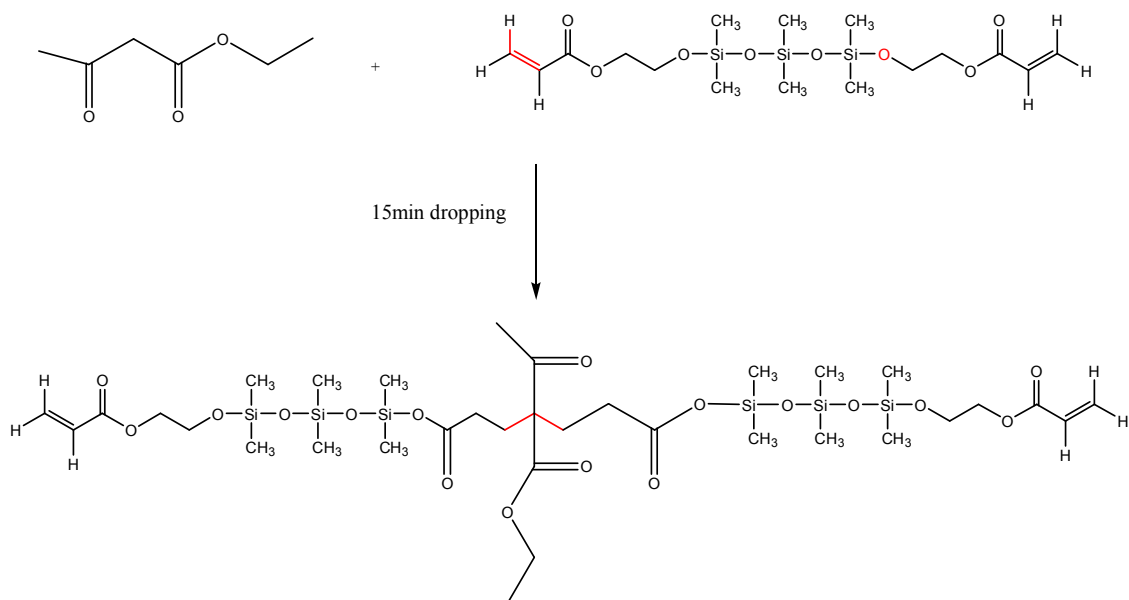


Figure 5. Synthesis of Self-photoinitiating silicone acrylate

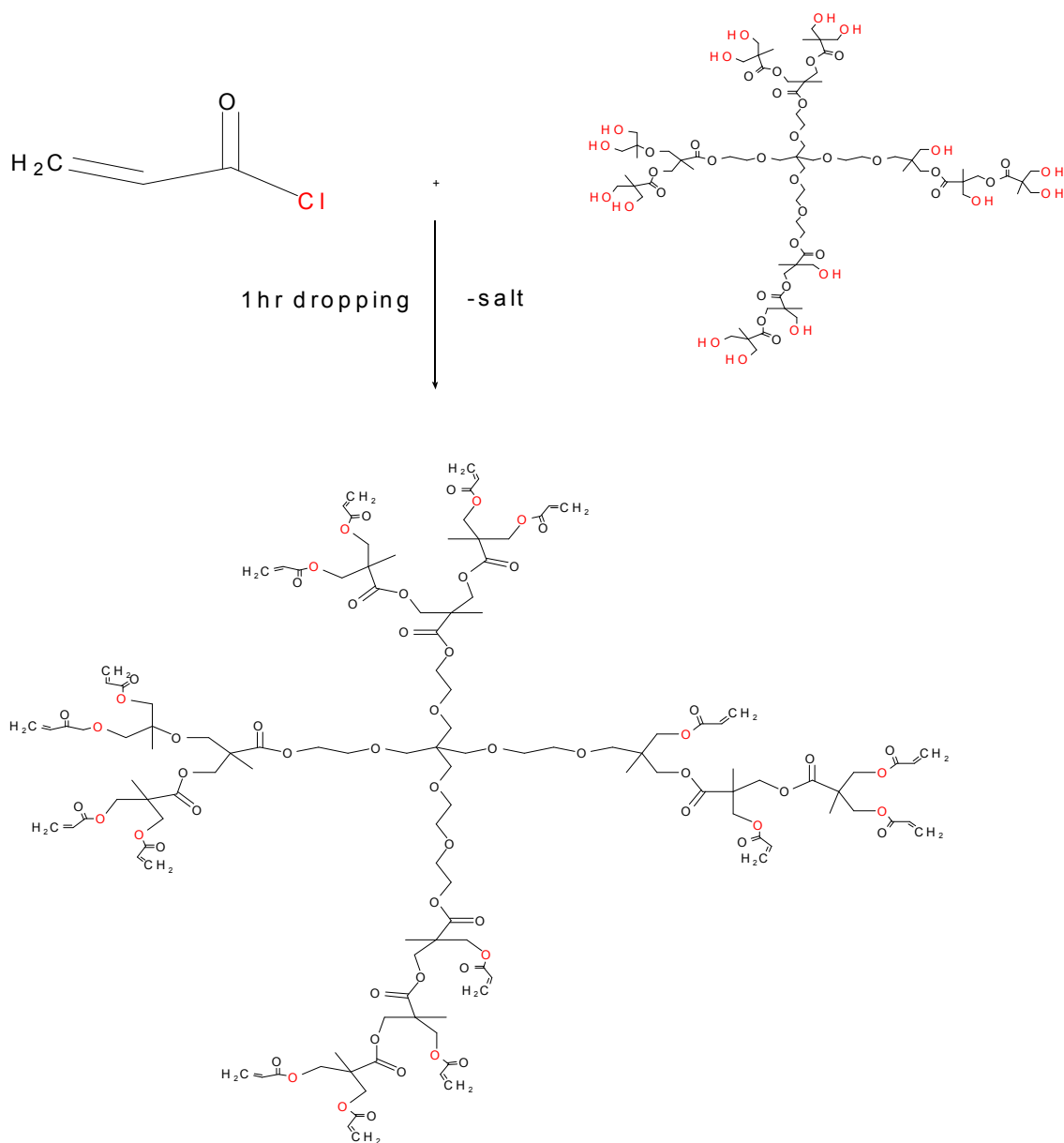


Figure 6. Synthesis of Hyperbranched acrylate

2.5 배합 및 경화 조건

본 실험에 사용된 자외선 경화형 콘택트렌즈의 배합비는 Table 1의 HEMA 54%, PVP 36%, PEGDMA 10%을 기본 base로 하였다. 실험계획법을 이용하여 Table 4은 기본 Base용액에 SPISA와 HBA의 함량을 다르게 첨가하였다. 배합물의 경화조건은 유리판 위에 폴리프로필렌(Polypropylene) 필름을 놓고 배합물을 도포하고 폴리프로필렌 필름을 덮고 어플리케이션을 이용하여 120 μ m 두께로 코팅하였다. 코팅된 도막은 UV (spot curing) 램프를 이용하여 10분동안 경화하였다.

2.6 Photo-DSC(Differential Scanning Calorimeter)

Photo-DSC(Differential Scanning Calorimeter)는 TA Instrument 사의 Photo-DSC SYSTEM(TA5000)기기를 이용하여 실험하였다. 광원은 spot curing을 사용하였으며 발광 파장은 220~320nm 조사시 광량은 93mW/cm²이었다. 시료는 약 0.6~1.2mg 정도로 알루미늄 팬에 뚜껑 없이 장착하여 자외선 광에 노출되도록 하였다. 실험결과 TA Instrument Software로 분석하였다.

2.7 접촉각 측정(Contact Angle)

SPISA와 HBA의 함량에 따른 표면 에너지의 변화를 위해서 접촉각 측정은 표면과 물방울 사이에 형성되는 접촉각으로 결정되는데, 20 $^{\circ}$ C의 실온에서 Contact angle meter(SEO model SEO-300)를 사용하여 측정하였다. 용액은 탈이온 증류수 6 μ l를 Sessile drop 형태로 코팅의 표면에 하적하여 표면과 물방울 계면이 확대되어 나타난 모니터를 통해 접촉각을 측정하였다.

2.8 함수율(Water Content)

아래와 같은 식으로 SPISA와 HBA의 함량별 함수율을 측정하였다.

$$\text{함수율} = \frac{W_s - W_d}{W_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

일정한 크기로 필름을 자른후 무게 측정 한다. 그 후 100℃ 진공 오븐에서 질량변화가 없을 때까지(약 19시간) 건조 한 후 무게(W_d)를 측정한다.

건조된 필름(dry) 측정을 위해 100℃의 진공오븐에서 18시간 건조한 후 실온에서 30분 유지하여 무게를 측정하는 방법이며, 5분 동안 증류수에 담가두었다가 꺼내 겉면의 물기를 없애고 무게(W_s)를 측정하였고, 위의 식대로 함수율을 실험하였다.

2.9 UTM(Universal Testing Machine)

UTM(Universal Testing Machine)는 TA Instrument 사의 AGS-X 기기를 이용하여 실험하였다. 광경화 된 시편의 인장강도 측정은 사의 기기를 이용하여 실험하였다. 샘플의 크기는 가로 1cm, 세로 5cm 길이로 잘라 시편을 제작하였다. 필름의 두께는 150~180μm, 당기는 속도는 1mm/s로 측정하였다.

Table 1. Formulation

		A	B	C
Base	HEMA ¹⁾	54	54	54
	PVP ²⁾	36	36	36
	PEGDMA ³⁾	10	10	10
Additive	1173 ⁴⁾	3		
	SPISA		10	10
	HBA			3

1) 2-hydroxyethyl methacrylate(Junsei)

2) Poly (vinyl pyrrolidone)(Aldrich)

3) Polyethylene glycol dimethacrylate(Aldrich)

4) 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one(Ciba Speciality Chemical)

3. 결과 및 고찰

3.1 광경화 특성 연구

실험계획법을 진행하기 전 SPISA와 HBA의 광경화 특성을 알아보기 위하여 Table 1의 배합으로 Photo-DSC를 이용하여 측정하였다. Photo-DSC는 시료를 자외선에 노출시켰을 때 기준시료와 측정시료간의 열흐름(Heat flow)의 차이를 측정함으로써 시료의 흡/발열의 차이를 측정하는 장치이다. 본 실험에서는 광개시제와 SPISA, HBA의 경화 특성 및 전환율을 비교하기 위해 아래와 같은 실험을 하였다.

Table 1에 나타낸 각각의 배합들은 A의 경우 광개시제인 DC 1173, B는 자가 광개시제인 SPISA, C는 SPISA와 HBA를 넣어 비교하였다.

Figure 7, Figure 8은 A, B, C를 시간에 따른 발열곡선과 전환율 곡선을 나타낸 것이다. Table 2에는 발열곡선과 전환율 곡선에서 얻을 수 있는 광경화 거동의 파라미터들을 정리하였다. Induction time은 전환율이 1%가 되는데 걸리는 시간으로써 초기 반응 속도에 대한 정보를 얻을 수 있으며 Peak maximum은 발열량이 최대값을 가지는 시간으로써 전반적인 반응속도에 대한 정보를 나타낸다. 전환율은 경화 전 과정에서 경화효율을 나타낸다.

Figure 7과 Table 2에 나타낸바와 같이 IT와 PM을 비교해보면 상대적으로 광개시제가 첨가된 A번이 초기 반응속도가 SPISA와 SPISA, HBA 보다 빠름을 알 수 있었다. 이는 SPISA의 분자구조가 bulky한 특성을 가지고 있기 때문이라 판단된다. Michael addition 반응에 의해 합성된 SPISA의 구조는 일반적으로 Michael donor인 diketo-ester형 물질과 Michael acceptor인 광 반응성 acrylate계 물질이 1:2의 몰비로 반응하여 분자량이 2배 이상 증가하게 된다. 따라서 입체장애와 분자량을 가진 SPISA는 광중합에 인해 radical diffusion이 힘들어지고 상대적으로 사슬의 얽힘은 빠르게 일어난다. 따라서 free radical과 광중합형 반응 분쇄간의 중합확률이 감소하게 되어 경화반응이 취약하게 진행되는 것이다[21-23]. 또한 SPISA와 HBA의 값을 비교해보면 SPISA와 초기 경화효율은 비슷하지만 SPISA 단독으로 넣었을 경우보다 SPISA와 HBA를 같이 넣을 경우 경화효율이 증가됨을 알 수 있었다.

Figure 8에서는 A, B, C의 반응시간에 따른 전환율을 나타낸 그래프이다. 그 결과

SPISA와 HBA를 함유한 C번에서 80%로 높은 전환율을 나타내었으며, 두 번째는 DC 1173가 첨가된 A번, 세 번째는 SPISA만 첨가된 B번 순으로 전환율을 나타내었다. 이는 C번의 경우 Hyperbranched acrylate가 광경화 효율을 높이는 역할을 하여 C번이 높은 전환율을 나타내었다고 판단된다.

Figure 7. The exothermic curves for the photopolymerization of sample

Figure 8. Percentage conversion profiles for the photopolymerization of sample

Table 2. Curing properties of sample

	Induction time(s)	Peak maximum(min)	conversion(%)
A	1.46	0.10	64
B	7.41	0.75	63
C	7.27	0.61	80

3.2 완전 요인 배치법(2³Full Factorial Design)을 이용한 배합 조건

본 연구에서는 MINITAB statistical software를 사용하여 full factorial design을 시행하였다. full factorial design은 인자에 따르는 반응영역 모두를 확인 할 수는 없지만 상대적으로 적은 실험 횟수로 유용한 정보를 얻을 수 있는 실험이라 할 수 있다. 2³ 요인배치법에 따르는 실험 결과는 아래와 같은 구조식으로 나타내어 질 수 있으며 이 실험계획은 각각의 요인에 의한 효과뿐만 아니라 교호작용에 의한 효과를 검출할 수 있다.

$$Y_{ijk} = \mu + A_i + B_j + C_k + (AB)_{ij} + (BC)_{jk} + \dots + (AC)_{ik} + (ABC)_{ijk} + \epsilon_{ijk} \quad (2)$$

Y_{ijk} : 최종 결과치

$A_i + B_j + C_k$: 각각의 인자에 기인되는 효과

: 2 인자 교호작용효과

: 3 인자 교호작용효과

: 오차

본 실험에 사용된 2개의 인자는 A: SPISA, B: HBA .

2³ 요인배치법에 center point의 추가에 의한 실험은 각 수준 사이의 또 하나의 실험을 추가함으로써 수준 내에서의 세 번째 효과에 대한 정보를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 수준의 변화 없이 수행되는 적절한 수의 center point의 추가는 실험적인 오차에 대한 정보를 얻을 수도 있다[16].

Table 3에는 선정된 2개의 인자들과 각각의 인자들에 대한 수준을 나타내었다. 실험의 재현성 및 영향을 관찰하기 위해 2개의 block으로 분리되어졌고, 실험의 적합결여 검정 및 인자들 수준 내에서 측정치의 변동을 살펴보기 위하여 2개의 center point가 추가되어진 실험을 구성하였다.

Table 4에는 선정된 인자들의 수준들에 대한 full factorial design와 각각의 실험에서 얻어진 Induction time, Heat flow와 함수율, contact angle, 인장강도 값을 나타내었다.

Table 3. Factors and levels for the experiment

요인	Low level(-1)	High level(+1)
SPISA 함량	4	12
HPBA 함량	1	6

Table 4. Experimental design matrix and responses

Stdorder	Runorder	centerPt	SPISA	HBA	IT	H	W	CA	T
6	1	1	12	1	2.61	131.07	50	35	2.5
9	2	0	8	3.5	5.26	164.02	59	37	1.7
8	3	1	12	6	11.67	111.56	48	44	1.8
7	4	0	4	6	7.33	136	52	30	1.2
10	5	1	8	3.5	6.07	159.20	59	37	1.3
4	6	1	12	6	14.84	99.75	48	44	2.0
3	7	1	4	6	6.79	132.42	54	34	1.1
5	8	1	4	1	5.47	100.40	54	45	1.0
2	9	1	12	1	3.30	145.20	50	34	2.3
1	10	1	4	1	5.06	118.30	54	50	1.0

IT: Induction time

H: Heat flow

W: Water content

CA: Contact Angle

T: Tensile strength

3.2.1 SPISA와 HBA의 함량에 따른 경화특성 연구

Table 4의 run 순서대로 SPISA와 HBA의 함량에 따른 Photopolymerization 거동을 관찰하기 위해 Photo-DSC를 이용하였다. Figure 9, Figure 10는 Table 4의 배합물의 시간에 따른 발열곡선 및 전환율을 나타낸 그래프이며, Table 5에는 발열곡선과 전환율 곡선에서 얻을 수 있는 광경화거동의 파라미터를 정리하였다. Induction time은 전환율이 1%가 되는데 걸리는 시간으로써 초기 반응속도에 대한 정보를 얻을 수 있으며 Peak maximum은 발열량이 최대값을 가지는 시간으로써 전반적인 반응속도에 대한 정보를 나타낸다. 전환율은 경화 전 과정에서 경화효율을 나타낸다.

Figure 10에서는 SPISA와 HBA의 함량이 SPISA 8, HBA 3.5의 함량을 갖을 때 전환율이 높은 것으로 나타났다.

일반적으로 분산분석으로부터 얻어진 결과를 통계적으로 가설 검증할 때 요인들의 효과에 대한 유의성 판단을 P-value값이 유의 수준보다 작은 값을 가지면 그 요인이 통계적으로 유의하다고 할 수 있다.

실험들로부터 얻어진 측정치에 대한 분산분석 결과를 Table 6과 Tabel 7에 나타내었다. Table 6의 수치는 각각의 요인이 측정치에 어떻게 영향을 주는가를 의미한다. 분산분석이란 측정치 전체의 분산을 몇 개의 요인 효과에 대응하는 분산과 그 나머지의 오차 분산으로 나누어 검정이나 추정을 하는 통계적인 분석 방법으로, 각각의 요인들에 기인하는 변동은 각 편차들의 제곱합(Seq SS)으로 계산된다. 즉, 편차의 제곱 합이 큰 요인은 측정치에 중대한 영향을 주고 있다고 할 수 있다. 측정치에 대한 전체 변동을 나타내는 총 편차의 제곱 합은 각각 실험 조건에 대한 편차의 제곱의 합과 각각의 실험 조건으로는 설명할 수 없는 오차에 대한 편차의 제곱 합으로 분리된다. 만일 오차들로부터 변동이 요인들에 의한 변동 보다 크다면 계획된 실험에서는 확인 할 수 없는 변동 요인이 있다는 것을 의미한다[20]. 이러한 이론을 바탕으로 해석할 때 Table 6에 나타낸 분산분석표(ANOVA: Analysis of variance)를 살펴보면, 주효과(Main effect 각 요인들에 의한 변동)에 의한 편차제곱 합이 다른 어떠한 요인에 의해 나타나는 편차제곱 합이 다른 어떠한 요인에 의해 나타나는 편차제곱의 합보다 우세함을 보여준다. Table 6의 결과는 실험적인 오류나 측정오류 그리고 그 밖에 숨어있는 요인들에서 발생하는 오차(Residual Error)들에 기인하는 변동이 주효과(main effect)에 비해 현저히 작으므로 이 실험에 나타난 측정값에 대한 대부분의 변동은 주효과로부터 기인한다

는 것을 알 수 있었다. Table 6에서 제곱평균을 오차분산 평균으로 나눈 F 값을 보면 인자들이 주는 주 효과와 오차평균으로 나눈 F값을 보면 인자들이 주는 주효과와 오차평균으로 비가 거의 34배에 이르고 있음을 알 수 있었다. 측정치에 대한 변동의 원인은 선정된 인자들에 의해 지배적으로 작용하고 있다는 것을 확인 할 수 있었다. 계획된 수준 (level)내에서 측정치의 거동을 살펴보고 동일 조건의 반복실험에 의한 실험의 적합성을 확인하기 위해 추가된 center point로 얻어지는 결과는 이 실험의 적합성과 측정치가 선형 모델로도 충분히 설명되어짐을 확인 할 수 있었다.

일반적으로 분산분석으로부터 얻어진 결과를 통계적으로부터 얻어진 결과를 통계적인 가설 검증을 할 때, 요인들의 효과에 대한 유의성 판단을 p-value를 통해 할 수 있으며 p-value($\alpha=0.05$)보다 작은 값을 가지면 그 요인에 대한 효과는 통계적으로 유의하다고 할 수 있다[24]. 이러한 이론을 바탕으로 Table 7의 결과를 보면, 주효과(main effect)와 2인자 교호작용을 제외한 곡면성에 대한 통계적인 해석은 Induction time에 유의한 인자가 아님을 보여주었다.

Table 7에는 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과에 대한 결과를 나타내었다. Table 7에 effect는 인자의 각 수준 (high level, low level)에서 얻어진 측정치 평균의 차이를 보여주며 특히, effect에 대한 음(-)의 값은 인자의 수준이 높아질수록 측정치가 낮은 값을 보여주고 있음을 의미한다. ANOVA results는 각 인자들의 1 수준 변화에 대한 측정값의 평균을 나타내며, SE ANOVA results는 실험 결과로부터 추정되는 ANOVA results의 변동치를 나타내었다. 그리고 T(Value for T-statistic)와 P(p-value)는 각각의 인자들에 대한 통계적인 유의성을 판단하기 위해 사용되었다. Induction time에는 HBA와 2차 교호작용인 SPISA+HBA에서 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 선정된 2개의 인자 중 Induction time에 영향을 주는 인자는 HBA가 Induction time에 유의함을 보여주고 있다.

Figure 11의 pareto chart 결과는 각각의 인자 및 인자들의 상호작용에 의한 교호작용 효과가 Induction time에 어떠한 영향을 주는지 명확히 나타내고 있다. Induction time에 영향을 주는 것은 HBA와 2차 교호작용에서 유의수준 0.05미만의 숫자를 나타내고 있습니다. 교호작용에서는 SPISA 낮은 수준과 SPISA 높은 수준에서 교차점을 보여 교호작용에 대한 유의성이 있다고 판단 할 수 있다.

Figure 12의 주효과도 x축은 SPISA와 HBA의 함량을 나타내고 있으며 y축은 Induction time에 대한 값을 나타내었다. 결과 2개 인자 모두 주효과도에서 유의함을 나타내며 SPISA와 HBA의 함량이 높아질수록 Induction time이 높아지는 것을 확인

할 수 있었다.

Figure 13은 x축은 HBA의 함량을 나타내고 있으며, y축은 Induction time, 검정색 실선은 SPISA의 low level을 나타내고, 점선은 SPISA의 high level을 나타내고 있다. 그 결과 HBA와 SPISA에 대한 교호작용은 유의한 것을 보이고 있다.

Figure 9. The Photo-DSC exothermic for the photopolymerization of run order (1-10)

Figure 10. Conversion profiles for the photopolymerization of run order (1-10)

Table 5. Exothermic result for the photopolymerization of run order(1-10)

Run order	I.T(sec)	P.M(min)	$\Delta H(J/g)$	conversion(%)
1	2.61	0.31	131.07	65
2	5.26	0.41	164.02	82
3	11.67	1.21	111.56	55
4	7.33	0.71	136	68
5	6.07	0.45	159.20	79
6	14.84	1.44	99.75	49
7	6.79	0.65	132.42	66
8	5.47	0.52	100.40	50
9	3.30	0.35	145.20	72
10	5.06	0.51	118.30	59

Table 6. ANOVA results for Induction time

Source	DF	seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
주효과	2	80.691	80.6911	40.345	34.66	0.001
2차 교호작용	1	36.168	36.1675	36.168	31.07	0.003
곡면성	1	3.452	3.4516	3.452	2.97	0.146
잔차 오차	5	5.820	5.8204	1.164		
순수오차	5	5.820	5.8204	1.164		
총계	9	126.131				

Table 7. Estimated effects, ANOVA results for Induction time

Term	Effect	coef	SE coef	T	P
상수		7.134	0.3815	18.70	0.000
SPISA	1.942	0.971	0.3815	2.55	0.052
HBA	6.047	3.024	0.3815	7.93	0.001
SPISA+HBA	4.252	2.126	0.3815	5.57	0.003
Ct Pt		-1.469	0.8530	-1.72	0.146

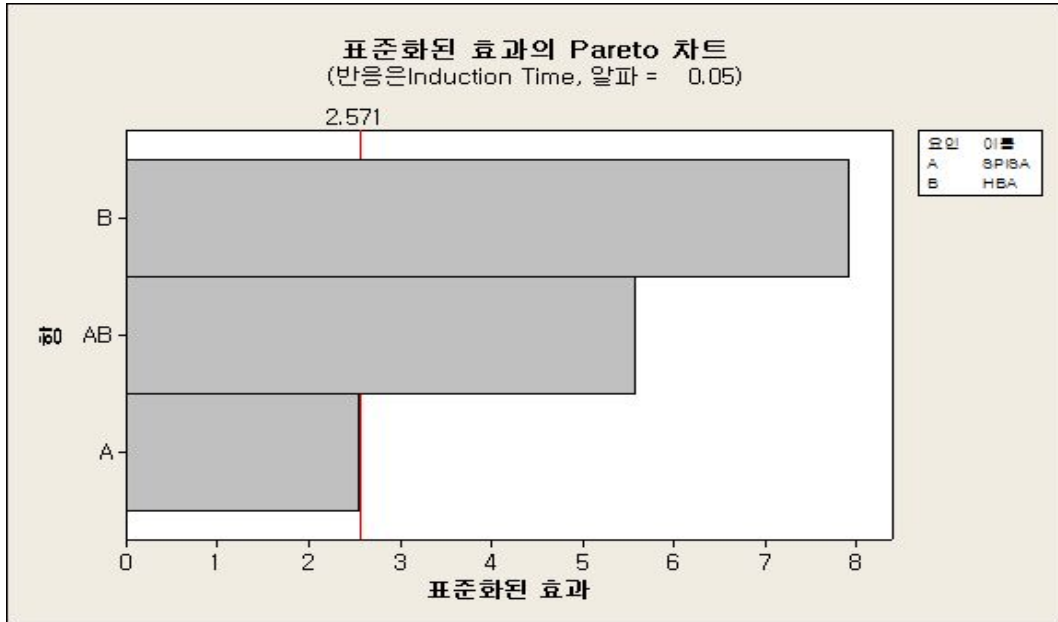


Figure 11. Pareto chart of Induction time

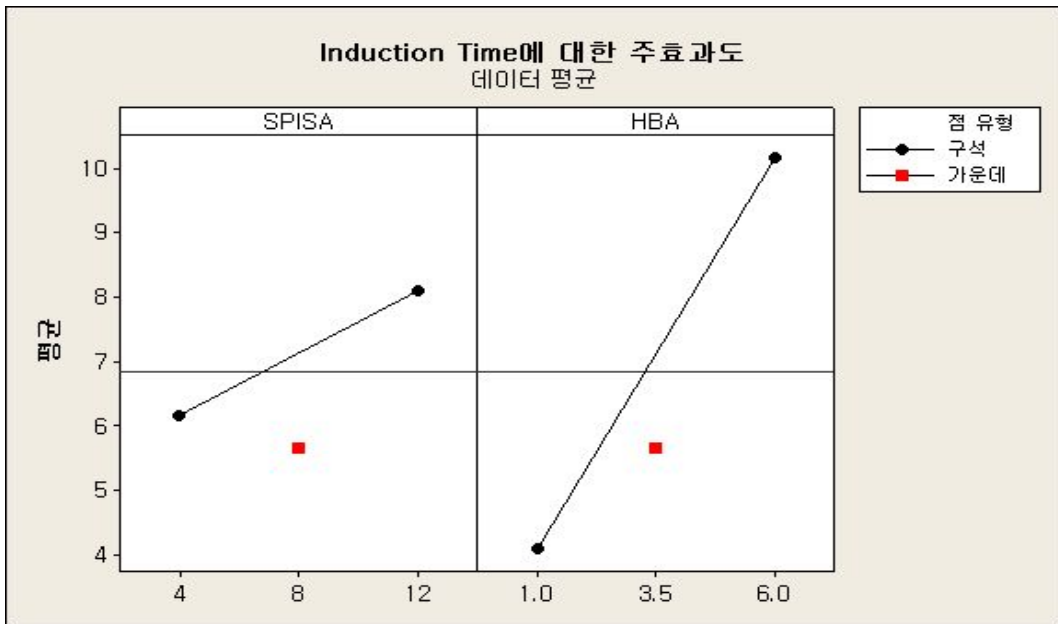


Figure 12. Main effect plot of Induction time

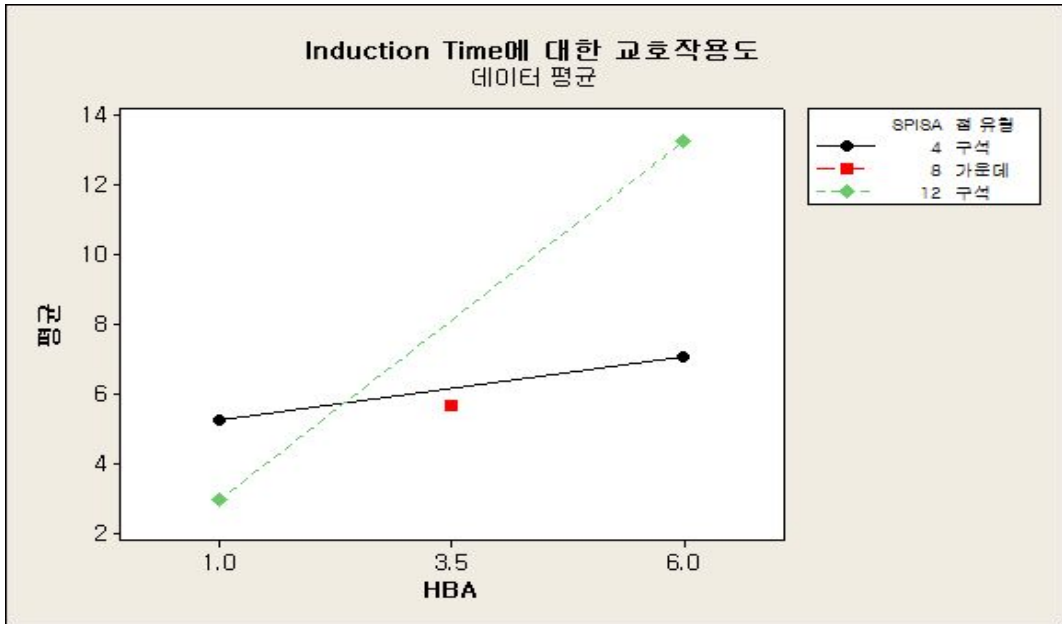


Figure 13. Interaction of Induction time

3.2.2 SPISA와 HBA의 함량에 따른 발열량

위의 이론을 바탕으로 Table 8의 결과를 보면, 곡면성과 2인자 교호작용을 제외한 주 효과에 대한 통계적인 해석은 Heat flow에 유의한 인자가 아님을 보여준다.

Table 9에는 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과에 대한 결과를 나타내었다. Heat flow에는 2차 교호작용인 SPISA+HBA에서 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 선정된 2개의 인자 중 Heat flow에 영향을 주는 인자는 SPISA와 HBA에서 유의하지 않음을 보여주고 있다. 이는 인자들의 수준을 잘 못 지정한 것으로 판단된다.

Figure 14의 pareto chart 결과 각각의 인자 및 인자들의 상호작용에 의해 교호작용 효과가 Heat flow에 어떠한 영향을 주는지 명확히 나타내고 있다. Heat flow에 영향을 주는 것은 2차 교호작용에서 유의수준 $\alpha=0.05$ 미만의 숫자를 나타내고 있다.

Figure 15의 주효과도 결과 SPISA의 함량이 높아질수록 Heat flow값이 차이가 없는 것으로 보아 SPISA에 대한 주효과는 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며, HBA는 함량이 높아질수록 Heat flow값이 떨어지는 것으로 나타났다. 하지만 SPISA와 HBA는 두 인자 모두 center point에 대하여 곡면성을 나타내고 있다. 곡면성은 인자수준에 대한 범위를 잘 못 지정하였기 때문에 곡면성이 나타나는 것으로 판단된다. 인자수준에 대한 범위를 좁혀서 측정한다면 각각의 인자가 유의수준 $\alpha=0.05$ 미만으로 유의 할 것으로 생각된다.

Figure 16은 x축은 HBA의 함량을 나타내고 있으며, y축은 Heat flow, 검정색 실선은 SPISA의 low level을 나타내고, 점선은 SPISA의 high level을 나타내고 있다. 그 결과 HBA와 SPISA에 대한 교호작용은 유의 한 것을 보이고 있다.

Table 8. ANOVA results for Heat flow

Source	DF	seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
주효과	2	29.06	29.06	14.53	0.21	0.818
2차 교호작용	1	1643.94	1643.94	1643.94	23.63	0.005
곡면성	1	2530.96	2530.96	2530.96	36.39	0.002
잔차 오차	5	347.80	347.80	69.56		
순수오차	5	347.80	347.80	69.56		
총계	9	4551.76				

Table 9. Estimated effects, coefficients for Heat flow

Term	Effect	coef	SE coef	T	P
상수		121.84	2.949	41.32	0.000
SPISA	0.12	0.06	2.949	0.02	0.985
HBA	-3.81	-191	2.949	-0.65	0.547
SPISA+HBA	-28.67	-14.33	2.949	-4.86	0.005
Ct Pt		39.77	6.594	6.03	0.002

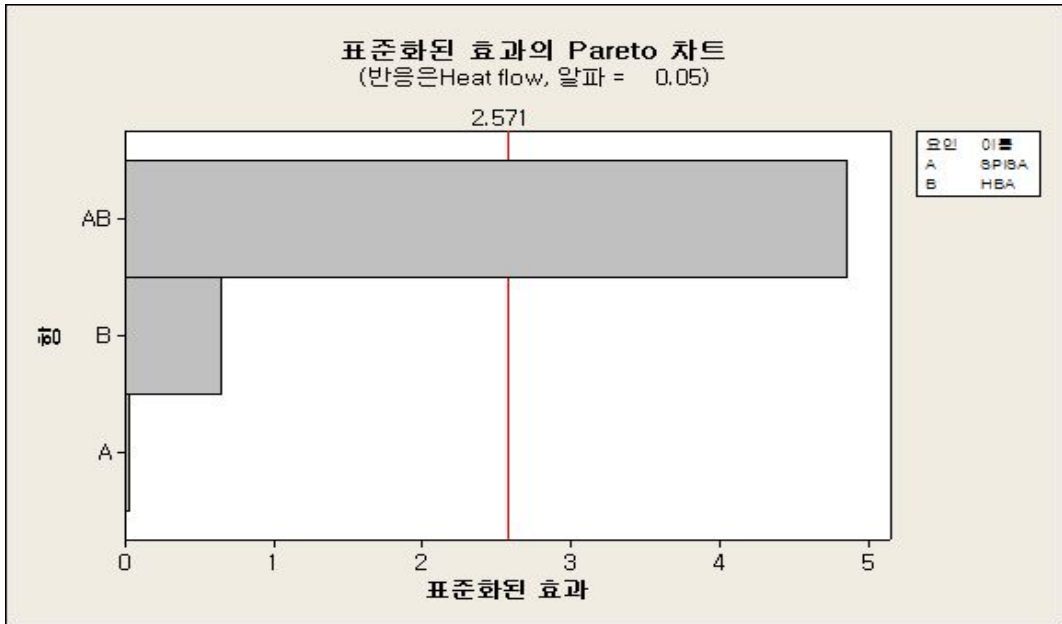


Figure 14. Pareto chart of Heat flow

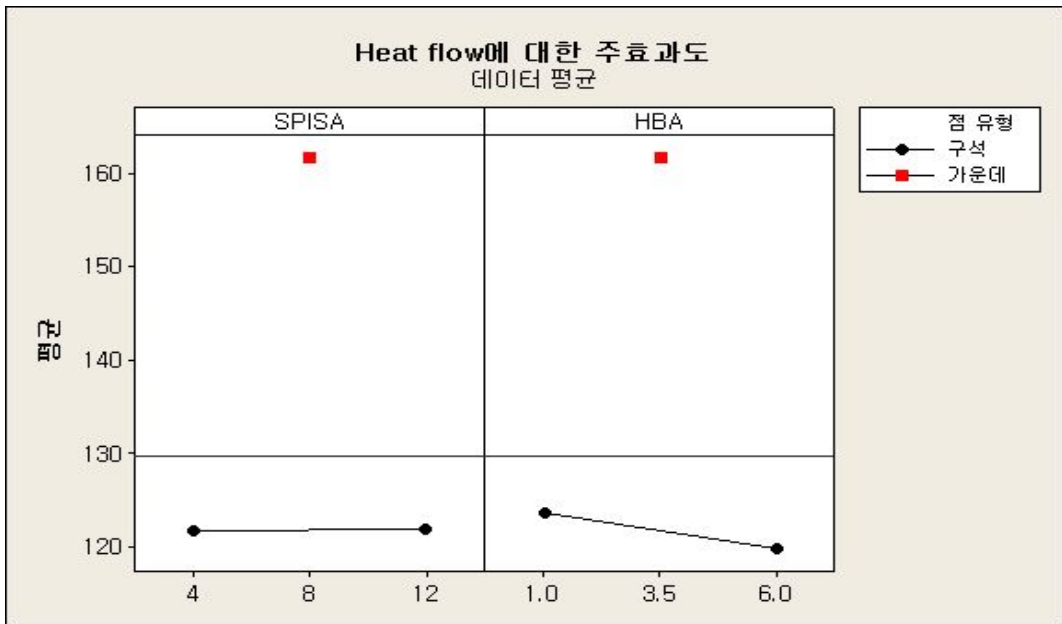


Figure 15. Main effect plot of heat flow

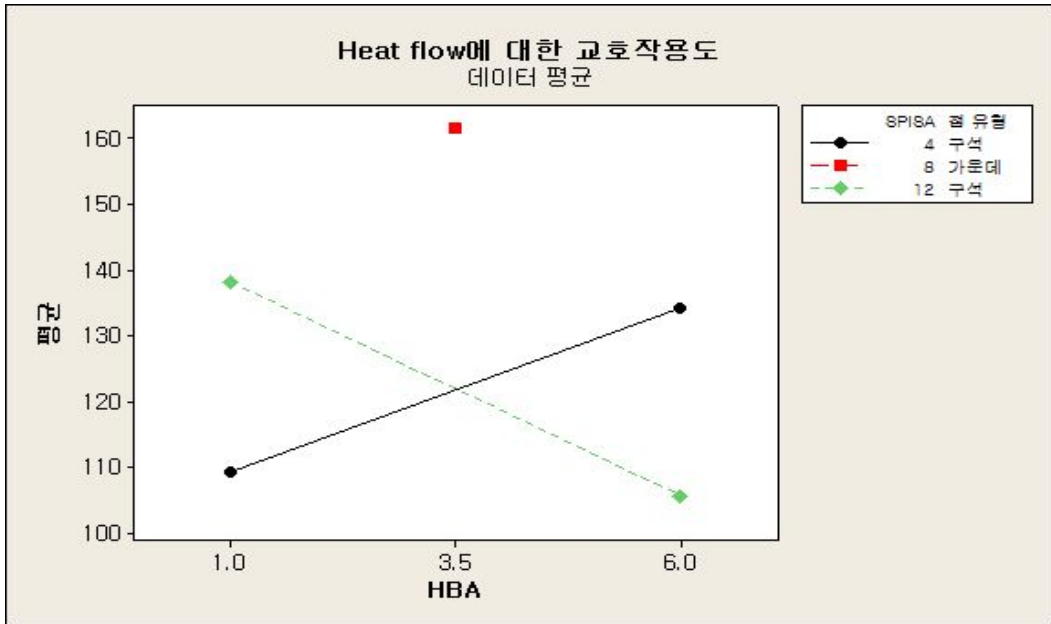


Figure 16. Interaction of heat flow

3.2.3 SPISA와 HBA의 함량에 따른 함수율

SPISA 와 HBA의 함량이 다른 필름을 제작하여 함수율을 측정하였다. 함수율은 18 시간동안 건조된 필름을 25℃실온에서 30분간 두고 증류수에 5분간 담가두었다가 측정하였다.

Table 10의 분산분석 결과 주효과와 곡면성을 제외한 2차 교호작용에 대한 통계적인 해석은 함수율에 유의한 인자가 아님을 보여준다.

Table 11 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과에 대한 결과를 나타내었다. 함수율에는 주효과와 곡면성에서 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 선정된 2개의 인자 중 함수율에 영향을 주는 인자는 SPISA와 HBA에서 유의함을 보여주고 있다.

Figure 17는 SPISA와 HBA의 함량별 함수율을 pareto chart로 나타내었다. pareto chart 결과 각각의 인자 및 인자들의 상호작용에 의해 SPISA와 HBA가 함수율에 어떠한 영향을 주는지 명확히 나타내고 있다. 함수율에 영향을 주는 것은 SPISA와 HBA에서 유의수준 $\alpha=0.05$ 미만의 숫자를 나타내고 있다.

Figure 18의 주효과도 결과 SPISA와 HBA의 함량이 증가할수록 함수율이 감소하는 것으로 보이며, center point에 대한 곡면성을 띄고 있다. 이는 곡면성은 인자수준에 대한 범위를 잘 못 지정하였기 때문에 곡면성이 나타나는 것으로 판단된다. 인자수준에 대한 범위를 좁혀서 측정한다면 각각의 인자가 유의수준 $\alpha=0.05$ 미만으로 유의 할 것으로 생각된다.

Figure 19은 x축은 HBA의 함량을 나타내고 있으며, y축은 Heat flow, 검정색 실선은 SPISA의 low level을 나타내고, 점선은 SPISA의 high level을 나타내고 있다. 그 결과 HBA와 SPISA에 대한 교호작용은 유의 하지 않는 것으로 보인다.

Table 10. ANOVA results for Water content

Source	DF	seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
주효과	2	45.000	45.000	22.5000	56.25	0.000
2차 교호작용	1	0.5000	0.5000	0.5000	1.25	0.314
곡면성	1	96.1000	96.1000	96.1000	240.25	0.000
잔차 오차	5	2.000	2.000	0.4000		
순수오차	5	2.000	2.000	0.4000		
총계	9	143.600				

Table 11. Estimated effects, coefficients for Water content

Term	Effect	coef	SE coef	T	P
상수		51.250	0.2236	229.20	0.000
SPISA	-4.500	-2.250	0.2236	-10.06	0.000
HBA	-1.500	-0.750	0.2236	-3.35	0.020
SPISA+HBA	-0.500	-0.250	0.2236	-1.12	0.314
Ct Pt		7.750	0.5000	15.50	0.000

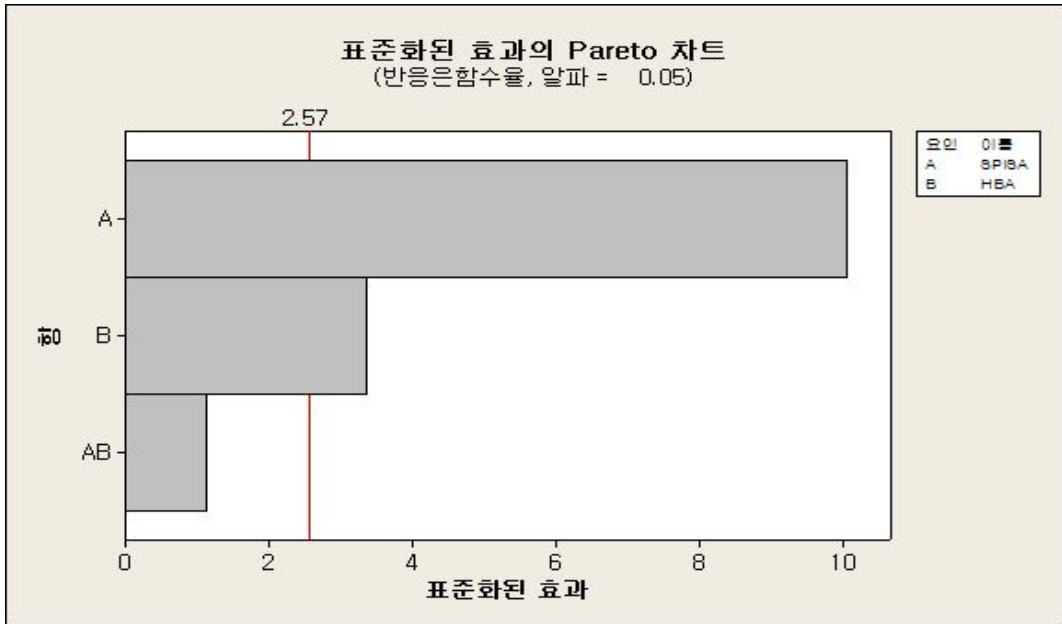


Figure 17. Pareto chart of Water content

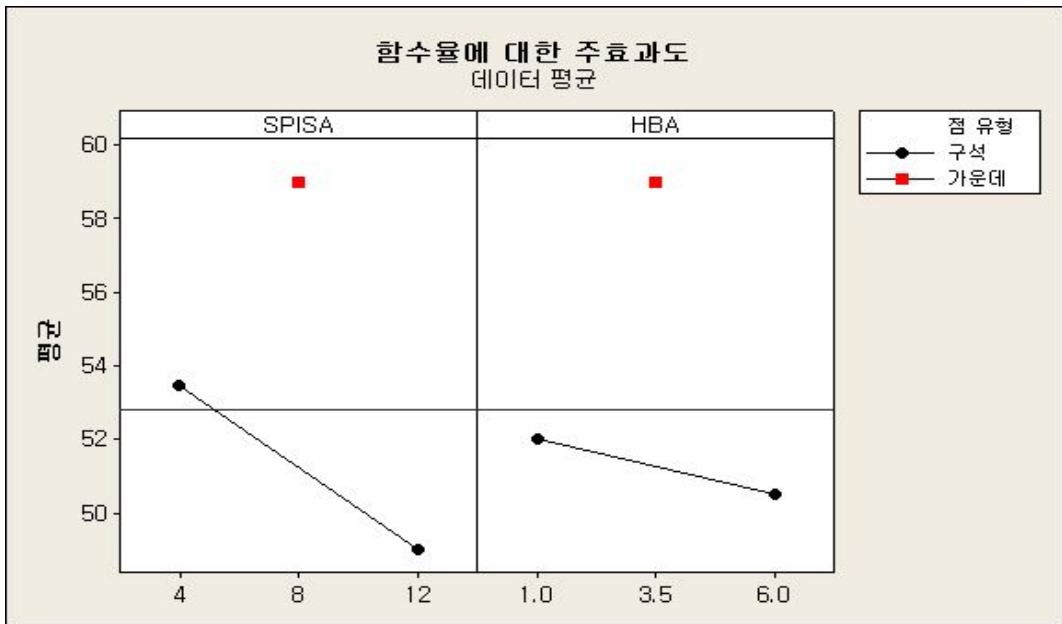


Figure 18. Main effect plot of Water content

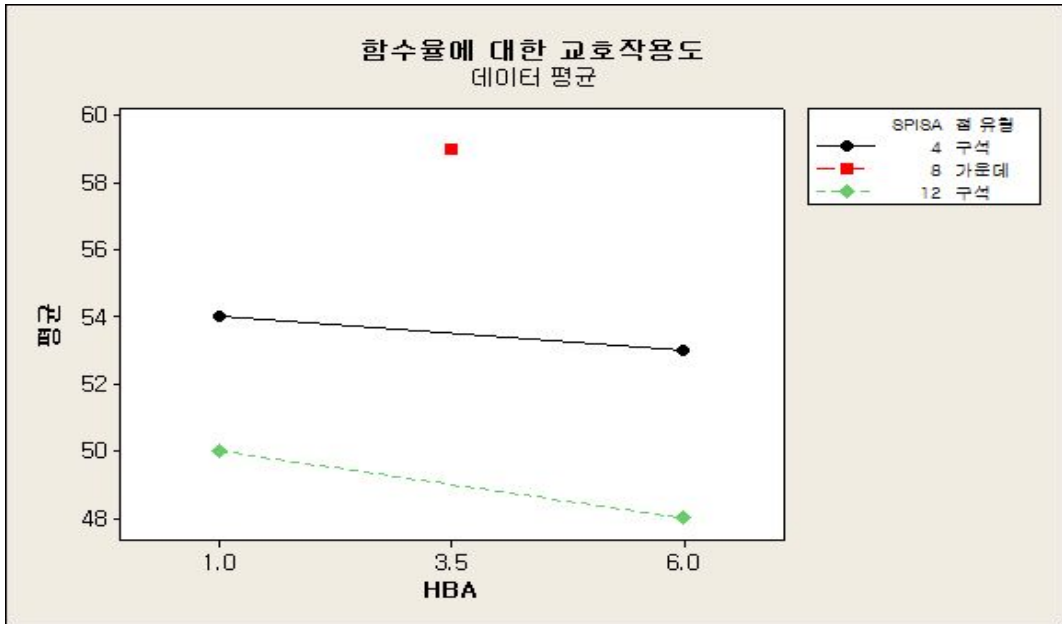


Figure 19. Interaction of Water content

3.2.4 SPISA와 HBA의 함량에 따른 접촉각

SPISA 와 HBA의 함량이 다른 필름을 제작하여 접촉각을 측정하였다. 접촉각의 측정 필름은 슬라이드 글라스에 배합물을 도포한후 PP필름을 덮고 UV경화하여 제작한 후 필름을 떼어내고 접촉각을 측정하였다. 결과 증류수에 대한 접촉각은 SPISA의 함량이 증가할수록 증류수에 대한 접촉각이 커지는 것으로 나타났다. 이는 실리콘 그룹의 특성인 소수성 때문인 것으로 판단된다. 또한 HBA의 함량은 낮아질수록 접촉각은 작아지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 하이퍼브랜치드 자체가 양친성을 가지고 있어 함수율에는 영향을 끼치지 않는 않지만 표면에 대한 접촉각에서는 양친성이기 때문에 영향을 미친 것으로 판단된다.

Table 12의 결과 통계적인 해석은 주효과도, 2차 교호작용, 곡면성 모두 물에 대한 접촉각에 유의한 인자임을 보여주고 있다.

Table 13에는 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과에 대한 결과를 나타내었다. 접촉각에는 SPISA와 2차 교호작용에서 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났으며, 선정된 2개 인자 중 접촉각에 영향을 주는 인자는 SPISA에서 유의함을 나타내었다.

Figure 20는 SPISA와 HBA의 함량별 접촉각을 pareto chart로 나타내었다. pareto chart 결과 각각의 인자 및 인자들의 상호작용에 의해 SPISA와 HBA가 접촉각에 어떠한 영향을 주는지 명확히 나타내고 있다. 접촉각에 영향을 주는 것은 SPISA와 HBA에서 유의수준 $\alpha=0.05$ 미만의 숫자를 나타내고 있다.

Figure 21는 주효과도의 결과 SPISA의 함량이 증가수록 접촉각이 증가하는 것으로 보아 SPISA의 함량이 증가할수록 소수성을 띠는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 HBA의 함량이 높아질수록 접촉각의 각도가 크게 차이는 나지 않지만 조금 줄어드는 것으로 보아 HBA의 함량이 증가할수록 친수성을 띠는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 SPISA와 HBA는 두 인자 모두 center point에 대하여 곡면성을 나타내고 있다. 곡면성은 인자수준에 대한 범위를 잘 못 지정하였기 때문에 곡면성이 나타나는 것으로 판단된다.

Figure 22은 x축은 HBA의 함량을 나타내고 있으며, y축은 접촉각, 검정색 실선은 SPISA의 low level을 나타내고, 점선은 SPISA의 high level을 나타내고 있다. 그 결과 HBA와 SPISA에 대한 교호작용은 유의 하지 않는 것으로 보인다.

Table 12. ANOVA results for Contact angle

Source	DF	seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
주효과	2	244.00	244.00	122.000	28.37	0.002
2차 교호작용	1	40.50	40.50	40.500	9.42	0.028
곡면성	1	52.90	52.90	52.900	12.30	0.017
잔차 오차	5	21.50	21.50	4.300		
순수오차	5	21.50	21.50	4.300		
총계	9	358.90				

Table 13. Estimated effects, coefficients for Contact angle

Term	Effect	coef	SE coef	T	P
상수		40.250	0.7331	54.90	0.000
SPISA	11.000	5.500	0.7331	7.50	0.001
HBA	-1.000	-0.500	0.7331	-0.68	0.526
SPISA+HBA	4.500	2.250	0.7331	3.07	0.028
Ct Pt		-5.750	1.6394	-3.51	0.017

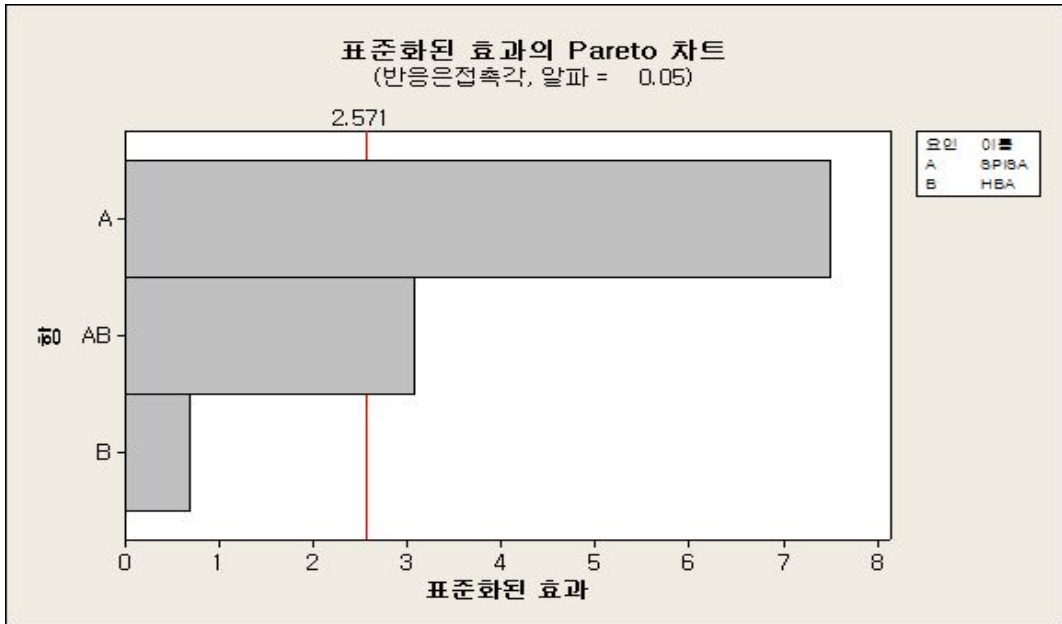


Figure 20. Pareto chart of Contact angle

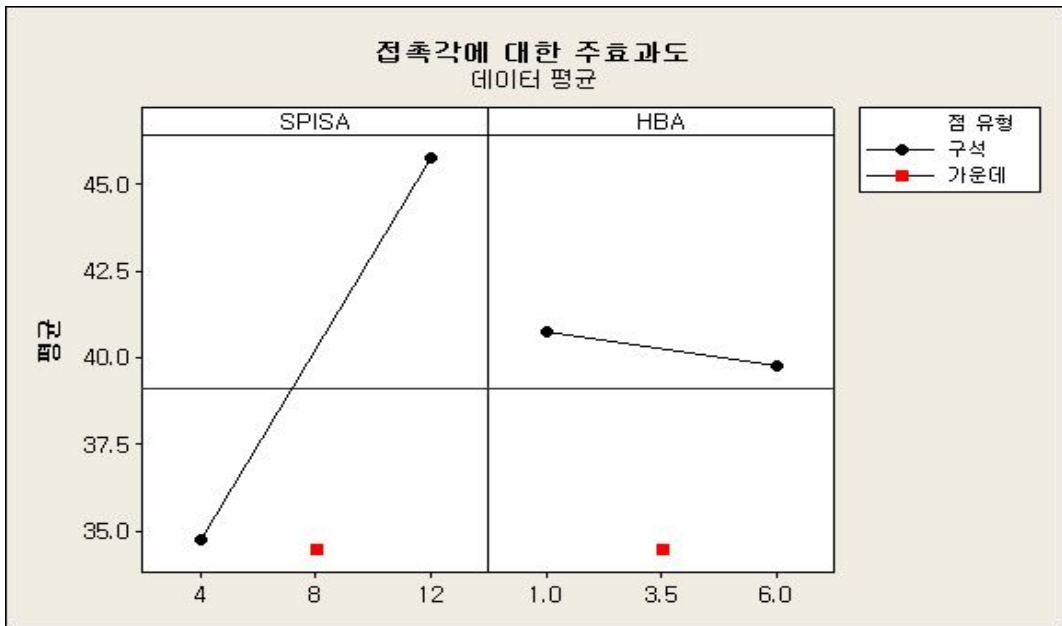


Figure 21. Main effect plot of Contact angle

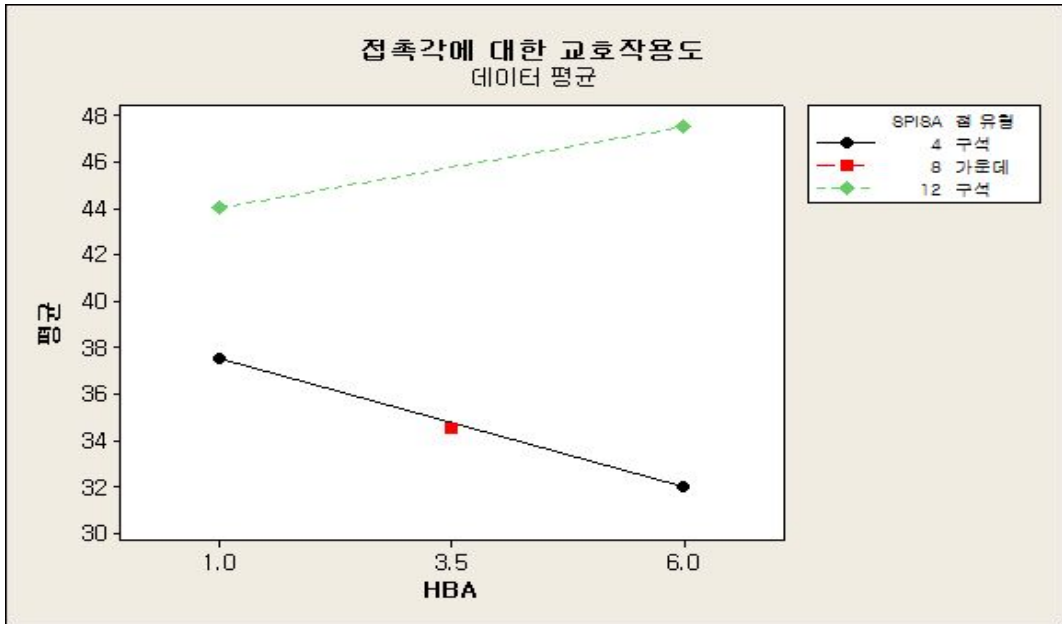


Figure 22. Interaction of Contact angle

3.2.5 SPISA 와 HBA의 함량에 따른 인장강도

인장강도를 측정하기 위한 샘플제작은 SPISA 와 HBA의 함량이 다른 필름을 제작하여 세로 5cm, 가로 1cm의 길이로 잘라 시편을 제작하였다. 필름의 두께는 150~180 μ m 시편을 당기는 속도는 1mm/s로 하여 측정하였다. 결과 SPISA와 HBA의 함량이 높아질수록 인장강도가 높게 측정되었는데 실리콘의 특성상 유연함을 가지고 있어서 실리콘 함량이 높을수록 인장강도가 높게 나타났을 것으로 생각된다.

Table 14에는 주효과와 2인자 교호작용을 제외한 곡면성에 대한 통계적인 해석은 H 인장강도에 유의한 인자가 아님을 보여주었다.

Table 15는 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과에 대한 결과를 나타내었다. 인장강도에는 SPISA와 2차교호작용인 SPISA+HBA에서 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 선정된 2개 인자중 SPISA에서 유의함을 보여주고 있다.

Figure 23에는 인장강도에 대한 pareto 차트를 나타내었다. Pareto chart 결과 각각의 인자 및 인자들의 상호작용에 의해 교호작용효과가 인장강도에 어떠한 영향을 주는지 명확히 나타내고 있다. 인장강도에 영향을 주는 것은 SPISA와 2차 교호작용에서 유의수준 $\alpha=0.05$ 미만의 숫자를 나타내고 있다.

Figure 24에는 인장강도에 대한 주효과를 나타내었다. 그 결과 2개 인자중 1개가 주효과도에서 유의함을 나타내며, SPISA의 함량이 증가할수록 인장강도가 높음을 확인할 수 있었다.

Figure 25은 인장강도에 대한 교호작용을 나타내었다. x축은 HBA의 함량을 나타내고 있으며, y축은 인장강도, 검정색 실선은 SPISA의 low level을 나타내고, 점선은 SPISA의 high level을 나타내고 있다. 그 결과 HBA와 SPISA에 대한 교호작용은 유의한 것을 보이고 있다. 그림에서는 교차점이 보이지 않지만 SPISA의 low level과 SPISA의 high level의 HBA의 함량이 증가할수록 간격이 실선들의 간격이 좁아져 교차점이 생기므로 유의하다 판단 할 수 있다.

Figure 26은 Induction time, Heat flow, 함수율, 접촉각 및 인장강도의 실험데이터를 통하여 최적화그림을 그려본 결과 SPISA 8, HBA 3.5일 때 일반적인 콘택트렌즈와 비교하였을 때 최적의 배합비라 할 수 있다.

Table 14. ANOVA results for Tensile strength

Source	DF	seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
주효과	2	2.36125	2.36125	1.18063	47.84	0.001
2차 교호작용	1	0.21846	0.21846	0.21846	8.85	0.031
곡면성	1	0.00778	0.00778	0.00778	0.32	0.599
잔차 오차	5	0.12339	0.12339	0.02468		
순수오차	5	0.12339	0.12339	0.02468		
총계	9	2.71089				

Table 15. Estimated effects, coefficients for Tensile strength

Term	Effect	coef	SE coef	T	P
상수		1.6561	0.05554	29.82	0.000
SPISA	1.0721	0.5360	0.05554	9.65	0.000
HBA	-0.1770	-0.0885	0.05554	-1.59	0.172
SPISA+HBA	-0.3305	-0.1653	0.05554	-2.98	0.031
Ct Pt		-0.0697	0.12419	-0.56	0.599

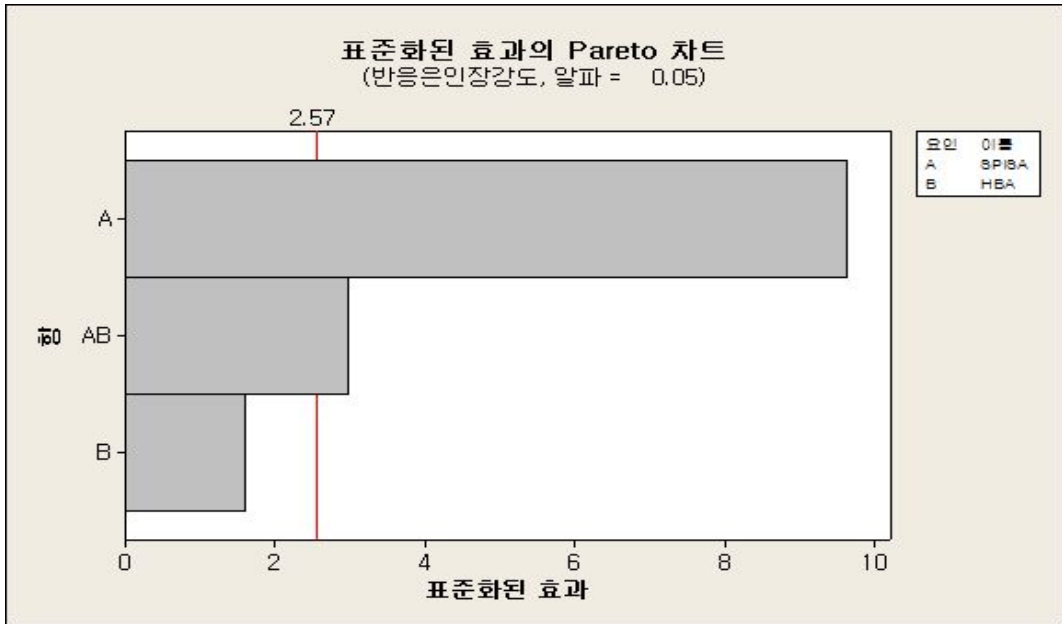


Figure 23. Pareto chart of Tensile strength

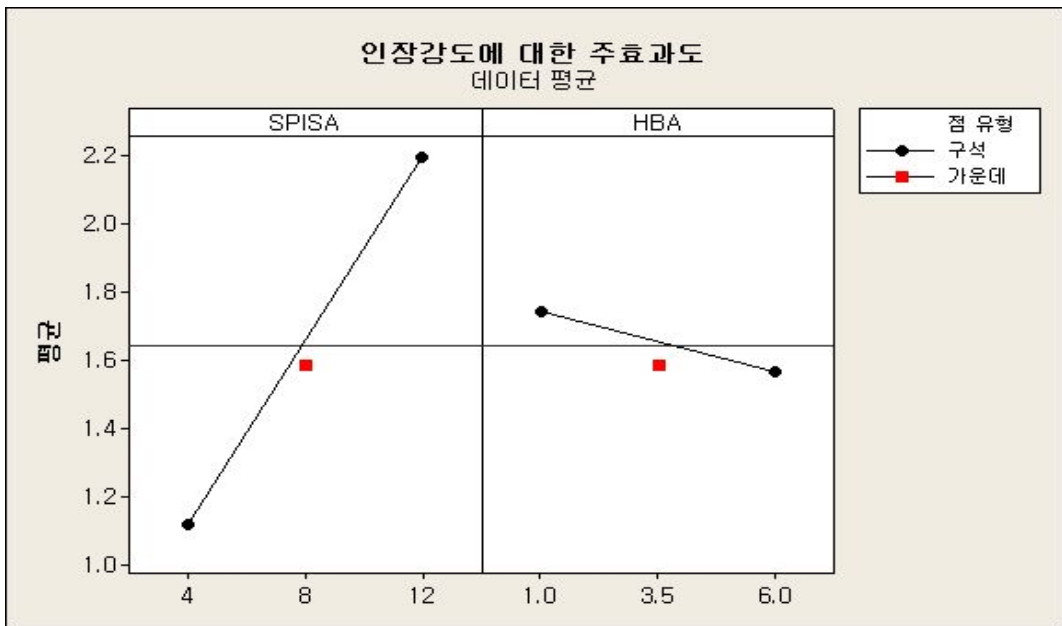


Figure 24. Main effect plot of Tensile strength

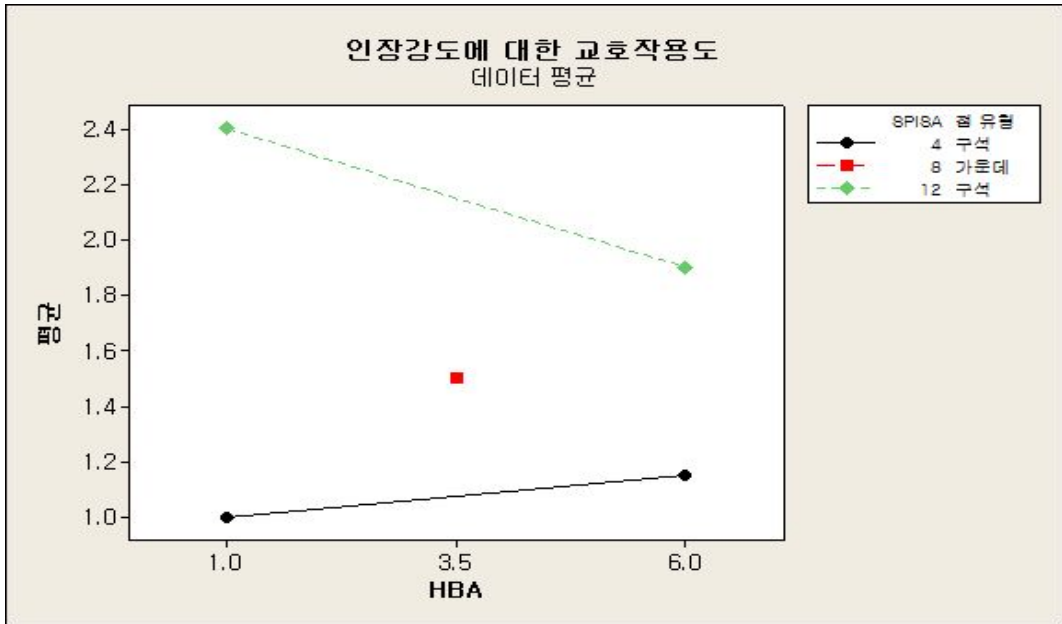


Figure 25. Interaction for Tensile strength

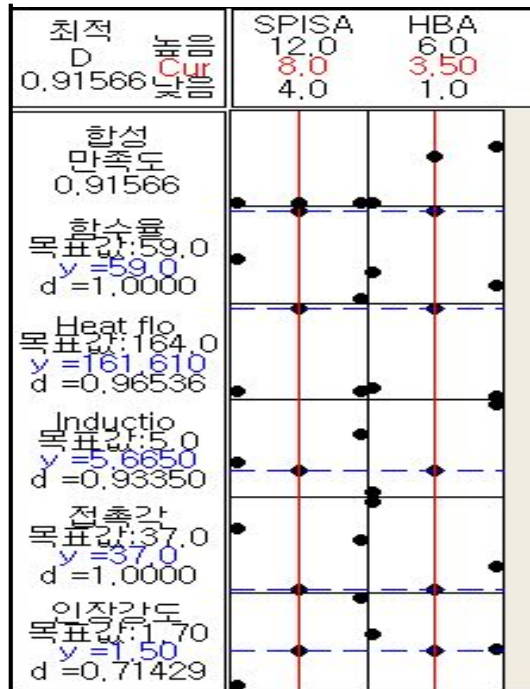


Figure 26. Calculated optimization result from experimental design

4. 결 론

본 연구는 자가광개시 실리콘 아크릴레이와 하이퍼브랜치드 아크릴레이트를 합성을 하여 자가광개시 실리콘 아크릴레이트와 하이퍼브랜치드 아크릴레이트를 함유한 콘택트렌즈에 관한 연구를 진행하였다.

콘택트렌즈에 사용되는 모노머는 HEMA, PVP과 가교제인 PEGDMA를 기본 배합으로 하고 광개시제(DC 1173)과 SPISA 그리고 SPISA+HBA를 Photo-DSC를 통해 측정 한 결과 초기 경화율은 광개시제가 빠르나 전반적인 경화효율은 SPISA와 HBA가 함유된 배합물에서 80%로 높은 전환율을 확인 할 수 있었다. 이는 하이퍼브랜치드 아크릴레이트가 광경화 효율을 높여주는 것으로 확인 할 수 있었다.

실험 결과를 바탕으로 실험계획법의 완전요인배치법(full factorial design)을 이용하여 자외선 경화형 콘택트렌즈의 각각의 배합의 Induction time, Heat flow, 함수율, 접촉각 및 인장강도에 미치는 인자 및 인자수준에 따른 영향력을 평가하였다.

그 결과 Induction time과 Heat flow값은 공통적으로 교호작용인 SPISA+HBA에서 유의함을 나타내고 있다. 함수율은 48에서 59%로 나타났으며, 일반적인 콘택트렌즈의 함수율은 55%이므로 최적배합비인 SPISA 8 wt%, HBA 3.5 wt%일 때 함수율을 만족함을 확인 할 수 있었다. 그리고 접촉각의 각도는 30에서 50°로 나타났으며, 인장강도는 1.0에서 2.5kgf로 다양하게 측정이 되었다. 콘택트렌즈의 인장강도는 함수되지 않는 필름의 경우 일반적으로 1.2kgf정도의 인장강도를 갖기 때문에 최적배합비인 SPISA 8, HBA 3.5일 때 가장 적절한 배합임을 확인 할 수 있었다. 또한, 실험계획법에 의한 결과 가장 적합한 SPISA 8 wt%와 HBA 3.5 wt%를 첨가할 때로 나타났으며, 제시한 조건에 대해 확인 실험한 결과에서도 실험계획법에서 나타낸 Induction time, Heat flow, 함수율, 접촉각 그리고 인장강도 값과 거의 일치함을 보여주어 본 실험에서 제시한 조건이 매우 높은 신뢰성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

하지만 실험계획법에 의해 유의한 인자들을 본 결과 곡면성을 띄는 요인들이 있어 추가적인 실험이 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] 마기중, 이근자, “콘택트렌즈”, 1판, 대림서림(1995).
- [2] 김태훈, 예기훈, 권영석, 성아영, 한국안광학회지, 11(2), 143-149(2006).
- [3] N. Gaylord, US Patent 380817(1974).
- [4] M. D. Young, W. J. Benjamin , Eye&contact lens: Science & Clinical, 29(1), 17-21(2003).
- [5] F. Chang, J. Vogt, J. D. Pruitt, X. Qian, A. Dawn, Smith, A. M. Domschke, T. V. Holland, US Patent 8163206 B2(2012).
- [6] M. Seridan, T. Moy, M. Gould, S. Narayan-sarrathy, T. Mrino, A. Mejiritsk, D Martin, Radtech USA, 462(2002).
- [7] T. M. Moy, L. Dammann, R. Loza, US Patent. 5,945,489(1999).
- [8] S. Narayan-Sarathy, WO Patent. A2 2007/005351(2007).
- [9] T. M. Moy, R. S. Harvey, US Patent. B2 6,673,851(2004).
- [10] W. Knolle, T. Scherzer, S. Naumov, R. Mehnert, Radiation Physics and chemistry, 67, 341-345(2003).
- [11] W. Knolle, S. Naumov, M. Madani, Clemens von Sonntag. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 236, 195-200(2005).
- [12] 이동훈 “Synthesis and Curing properties of Self-photoinitiating Silicone Acrylate” 석사학위논문, 조선대학교(2011).
- [13] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 74, 2718 (1952).
- [14] H. R. Kricheldorf, Q-Z Zang and G Schwarz, polymer, 23,1821(1982).
- [15] Y. H. kim and O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc., 112, 4592(1990).
- [16] H. K. Kim, J. G. Kim, J. A. You, J. W. Hong, J. Korean Ind. Eng. Vol.12, No. 3, 287-293(2001).
- [17] B. A. Weissma, “Critical corneal oxygen valus: summery”, J. Am. Optom. Assoc., No.57, 595-598(1986).
- [18] G. W. Mertz, “Development of contact lenses. In: Corneal physiology and disposable contact lenses”, Boston : butter worth-Heinmann, 65-99(1997).
- [19] 성아영, 김태훈, 공정일, 한국안광학회지, 11(7), 49-53(2005).

- [20] J. W. Hong, "UV curable Coating", Chosun University Pub.,(2002).
- [21] G. D. Ye, H. Zhou, J. W. Yang, Z. H. zeng, Y. L. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 85(3), 771-777(2006).
- [22] E. S Jonsson, T. Y. Lee, K. Viswanathan, C. E. Hoyle, T. M. Roper, C. A. Guymon, C. Nason, I.V. Khudyakov, Ptogress in organic Coatings, 52, 63-72 (2005).
- [23] T. Scherzer, W. Knolle, S. Naumov, C.Elsner, M. R. Buchmeiser, Journal of Polymer Science:Part A:Polymer chemistry, 46, 4905-4916 (2008).
- [24] D. C. Montgomey, "Design and Analysis of Experiments", 3rd edition, John Wily & Sons, Printed in Singapore (1991).

감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활은 저에게 많은 가르침을 주었고, 부족한 면을 일깨워준 소중한 시간이었습니다. 지금의 제가 있기까지 관심과 격려로 저에게 큰 힘이 되어 주신 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 지도는 물론 깊은 관심과 배려로, 때로는 질책으로 진정한 학문의 길을 몸소 보여주신 홍진후 교수님, 김현경 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으신 최재곤 교수님, 유지강 교수님, 김준섭 교수님, 그리고 조훈 교수님, 이창훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

대학원 과정 동안 실험실에서 고락(苦樂)을 함께 했던 아람언니, 성윤오빠, 종수오빠, 수경이, 홍곤에게 진심으로 감사합니다. 그리고 힘들고 지칠 때 큰 힘이 되어준 친구들인 수완, 소라, 나리, 해영 그리고 말로 다 표현하지 못한 소중한 인연들에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 지금의 제가 있기까지 여러 어려움 속에서도 아낌없는 사랑과 정성으로 배움을 허락해 주신 아버지, 어머니, 언니, 동생, 염려와 관심으로 지켜봐 주신 할머니, 할아버지, 이모, 이모부에게 이 논문을 바치며 그 분들이 주신 큰사랑에 깊은 존경과 감사를 드립니다.

2014年 8月

羅 熙 營