Journal of the Korean Chemical Society
2009, *Vol. 53, No. 6*
Printed in the Republic of Korea

단신

이산화티탄 및 은 나노입자를 포함한 고분자의 물성에 관한 연구

예기훈 · 김태훈 · 최현수 · 성아영*
대불대학교 안경광학과
(접수 2009. 11. 11; 수정 2009. 11. 15; 게재확정 2009. 11. 16)

Study on the Physical Properties of Polymer Containing Titanium Dioxide and Silver Nanoparticles

Ki-Hun Ye, Tae-Hun Kim, Hyun-Soo Choi, and A-Young Sung*
Department of Ophthalmic Optics, Daebul University, Jeonnam 526-702, Korea
(Received November 11, 2009; Revised November 15, 2009; Accepted November 16, 2009)

주제어: 이산화티탄, 함수율, 자외선

Keywords: Titanium dioxide, Water content, Ultraviolet ray

서론

지구의 환경오염 중 대기오염으로 인해 유해광선을 차단시키는 대기권의 오존층이 파괴되면서 유해광선이 여과 없이 통과되어 인류와 지구 생명체에 위협과 많은 문제점을 야기시키고 있다. 오존층은 약 13 ~ 50 km의 성층권에 존재하여 대부분의 자외선을 차단하는 역할을 한다. 자외선은 파장의 길이에 의해 UV-A(400 ~ 320 nm), UV-B (321 ~ 280 nm) 그리고 UV-C(281 ~ 100 nm)로 구분된다. 자외선의 노출 정도에 의해 피부암과 같은 질병이 유발되고 안과적 문제점으로는 수정체의 혼탁을 야기시켜 백내장 질환을 유발 시키는 것으로 나타났다.[1-2] 이에 대한 관심은 자연적으로 건강으로 이어지게 되었고, 이와 함께 항균성에 대한 관심도 증가하였다. 많은 항균성 물질 중 특히 은(Ag)은 구리족 원소로 광택, 연성과 전성 등 기계적 특성이 우수하여 합금 재료로 여러 분야에 다양하게 사용되고 있다. 은(Ag)은 항균성을 갖는 물질로 제품의 고유한 특성에 기능성을 첨가시켜 적용되는 제품으로 많이 출시되고 있다.[3-4] 예 등의 연구 결과를 통해 은을 포함한 콘택트렌즈의 포도상구균과 녹농균에 대한 항균성이 보고된 바 있다.[5]

또한 안 의료용 소재에 자외선 차단을 위해 사용된 이산화티탄(TiO_2)은 1923년 프랑스 Fabriques de Produits Chimques de Thann 회사에 의해 처음 생산되어 지속적인 연구 개발이 되어져 왔으며, 그 후 다양한 제품에 적용되어졌다.[6-9] 본 연구에서는 자외선 차단 효과를 갖는 이산화티탄(TiO_2)과 항균성을 갖는 은(Ag)을 콘택트렌즈의 주 재료로 사용되는 물질들과 함께 중합하여 기능성이 첨가된 콘택트렌즈를 제조하였다. 또한 배합 비율을 각각 다양화시켜 소재로의 적합성을 판단하기 위해 굴절률, 함수율, 광투과율 그리고 인장강도 등의 물리적 특성을 측정하였다.

실험

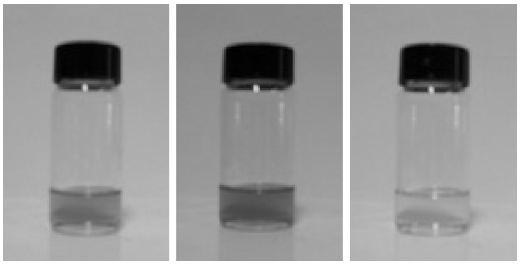
시약 및 재료

실험에 사용된 2-hydroxyethyl methacrylate, azobisisobutyronitrile 및 silver nitrate는 Sigma-Aldrich 사 제품을, N-vinyl-2-pyrrolidone는 Acros사 제품을 그리고 methyl methacrylate는 Crown Guaranteed Reagents사 제품을 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다.

고분자 중합 및 콘택트 렌즈 제조

기존의 소프트 콘택트렌즈의 재료인 HEMA(2-

hydroxyethyl methacrylate), NVP(N-vinyl-2-pyrrolidone), 그리고 MMA(methyl methacrylate)에 $AgN0_3$ (silver nitrate)를 0.50%, 1.00%, 3.00% 비율로, 또한 TiO_2를 0.50%, 1.00%, 3.00% 비율로 각각 첨가하여 공중합 하였으며, 콘택트렌즈 제조 방법은 케스트 몰드법(cast mould)을 사용하였다. 배합된 모너머를 몰드에 주입시키고, 70 °C와 80 °C에서 각각 약 40분 건조 시킨 후 100 °C에서 40분 열처리 공정을 거쳐 제조하였다. 제조된 콘택트렌즈의 건조된 굴절률을 측정 후, 0.9%의 염화나트륨(NaCl) 생리식염수에 24시간 함수시킨 다음 수화된 굴절률, 광투과율(UV-B, UV-A, visible ray) 및 인장강도 등의 물리적 특성을 측정 하였다. 중합을 위해 배합된 원재료와 제조된 콘택트렌즈의 결과를 *Fig*. 1과 2에 나타내었다. 배합의 비율에 따라 혼합액은 다양한 색의 차이를 나타내었으며, TiO_2의 양에 따라 제조된 콘택트렌즈의 착색에 영향을 주었다. 각각의 sample을 통해 제조된 콘택트렌즈의 색은 yellow에서 brown으로 다양하게 나타났다.



(a) (b) (c)

Fig. 1. Contact lens material mixtures(AgTi-1, AgTi-2 and AgTi-3). (a) AgTi-1: $AgNO_3$(0.50%) + TiO_2(0.50%). (b) AgTi-2: $AgNO_3$(0.50%) + TiO_2(0.99%). (c) AgTi-3: $AgNO_3$(0.50%) + TiO_2(2.91%).

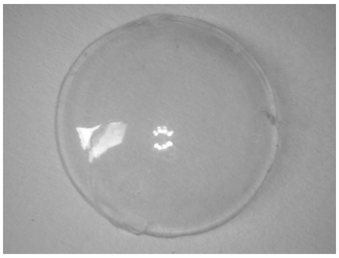


Fig. 2. Manufactured contact lens (sample(a) : brown color).

기기 및 측정 방법

굴절률 측정

시료의 굴절률 측정을 위해 ABBE Refractormeter (ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하여 측정하였다. 측정 방법은 굴절계의 프리즘 부에 콘택트렌즈 시료를 위치시킨 후, 접안경을 통해 굴절 시야에 경계선이 위치될 때 까지 손잡이를 돌리고, 일치될 때의 값을 최종 굴절률로 결정하였다.

함수율 측정

함수율은 건조된 콘택트렌즈의 굴절률과 수화 후의 콘택트렌즈의 굴절률을 각각 측정한 후 식(1)에 적용하여 함수율을 계산하였다.

$$H_2O(Water\ Content, \%) = \frac{{}^{*}n_{dry} - {}^{**}n_{wet}}{({}^{*}n_{dry} - {}^{***}n_{std})} \times 100 \quad 식(1)$$

${}^{*}n_{dry}$ = Refractive index (dry condition)
${}^{**}n_{wet}$ = Refractive index (wet condition)
${}^{***}n_{std}$ = Refractive index of standard saline solution

광투과율 측정

광투과율은 TOPCON TM-2를 사용하였으며, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역에 대해 투과율을 각각 측정하였다. 정확도를 높이기 위해 모든 sample은 3번 반복 측정하였다.

인장강도 측정

제조된 콘택트렌즈의 인장강도는 AIKOH ENGINEERING의 MODEL-RX series를 사용하여 측정하였으며, 0에서 10초 동안 0.00 ~ 1.00 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈의 파괴가 일어나는 값을 측정하였다.

결과 및 고찰

고분자 중합 및 분석

소프트 콘택트렌즈의 주 재료들과 $AgNO_3$ 및 TiO_2를 비율별로 공중합한 결과 생성된 고분자를 SEM 분석을 통하여 TiO_2 및 Ag nanoparticle의 존재를 확인하였으며, Ag nanoparticle size는 약 30 ~ 40 nm 범위로 나타났다. 생성된 고분자의 FE-SEM image 분석 결과를 *Fig*. 3에 나타내었다.

물리적 특성

재료의 배합비

소프트 콘택트렌즈의 주 재료로 사용되는 HEMA, 친수성 물질로 함수율 증가에 영향을 주는 NVP, 강한 소수성의 특성을 가지고 있지만 광학적으로 우수한 특성을 갖게하는 MMA 그리고 각각의 모너머 사이를 chain으로 연결시켜 주는 교차결합제로 EGDMA를 사용하였으며, $AgNO_3$과 TiO_2를 비율별로 배합하여 각각의 물리적 특성을 측정하였다. 각 비율에 대한 배합비를 *Table* 1에 나타내었으며, 각각을 Ag-1, AgTi-1 ~ 9로 명명하였다. Ag-1의 기본 조합에 TiO_2 양을 각각 0.50%, 1.00%, 3.00% 첨가시킨 조합을 AgTi-1, AgTi-2 그리고 AgTi-3로 나타내었으며, Ag-1의 기본 조합에 $AgNO_3$의 양을 1.00% 증가시킨 후, TiO_2 양을 각각 0.50%, 1.00%, 3.00% 비율별로 증가시킨 조합을 AgTi-4, AgTi-5 그리고 AgTi-6로 나타내었다. 또한 Ag-1의 기본 조합에 $AgNO_3$의 양을 3.00% 증가시킨 후, TiO_2 양을 각각 0.50%, 1.00% 그리고 3.00% 증가시킨 조합을 AgTi-7, AgTi-8, AgTi-9로 나타내었다.

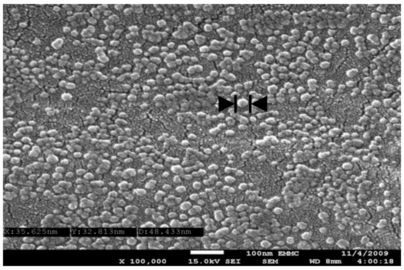


Fig. 3. FE-SEM image of sample.

굴절률

다양한 배합비를 통해 공중합한 sample들의 건조 굴절률과 24시간 후 수화시킨 후 측정된 굴절률을 *Table* 2에 나타내었다. Ag-1의 건조 후와 수화 후의 굴절률 평균값은 각각 1.503과 1.442를 나타내었고 AgTi-1은 1.500과 1.441, AgTi-2는 1.502와 1.435 또한 AgTi-3은 1.505와 1.432의 굴절률을 각각 나타내었다. AgTi-4는 1.498과 1.442, AgTi-5는 1.500와 1.439 그리고 AgTi-6은 1.504와 1.439의 굴절률을, AgTi-7은 1.497과 1.443, AgTi-8은 1.501과 1.444 그리고 AgTi-9는 1.502와 1.444의 굴절률을 각각 나타내었다. 건조 굴절률은 AgTi-6의 평균 굴절률 값이 1.504로 가장 높은 굴절률을, AgTi-7의 평균 굴절률 값이 1.497로 가장 낮은 평균값을 나타내어, sample의 굴절률 평균 차이는 0.007을 나타내었다. 수화 굴절률은 AgTi-8과 AgTi-9의 평균 굴절률 값이 1.444로 가장 높은 값을 AgTi-3의 평균 굴절률 값이 1.432로 가장 낮은 값을 나타내어, sample의 평균 차이는 0.012를 나타내었다.

Table 2. Refractive index of samples

sample		dry	wet
Ag-1	Avg.	1.503	1.442
AgTi-1	Avg.	1.500	1.441
AgTi-2	Avg.	1.502	1.435
AgTi-3	Avg.	1.505	1.432
AgTi-4	Avg.	1.498	1.442
AgTi-5	Avg.	1.500	1.439
AgTi-6	Avg.	1.504	1.439
AgTi-7	Avg.	1.497	1.443
AgTi-8	Avg.	1.501	1.444
AgTi-9	Avg.	1.502	1.444

Table 1. Percents composition of sample unit: %

material / sample	HEMA	NVP	MMA	EGDMA	$AgNO_3$	TiO_2
Ag-1	95.71	2.49	1.00	0.30	0.50	-
AgTi-1	95.22	2.48	1.00	0.30	0.50	0.50
AgTi-2	94.75	2.47	0.99	0.30	0.50	0.99
AgTi-3	92.92	2.42	0.97	0.29	0.49	2.91
AgTi-4	94.75	2.47	0.99	0.30	0.99	0.50
AgTi-5	94.29	2.46	0.98	0.30	0.98	0.99
AgTi-6	92.47	2.41	0.96	0.29	0.96	2.91
AgTi-7	92.92	2.42	0.97	0.29	2.90	0.50
AgTi-8	92.47	2.41	0.96	0.29	2.88	0.99
AgTi-9	90.68	2.36	0.94	0.28	2.83	2.91

Table 3. Water content of samples unit : %

sample		water content
Ag-1	Avg.	36.19
AgTi-1	Avg.	35.34
AgTi-2	Avg.	39.72
AgTi-3	Avg.	42.62
AgTi-4	Avg.	34.06
AgTi-5	Avg.	36.60
AgTi-6	Avg.	37.94
AgTi-7	Avg.	32.80
AgTi-8	Avg.	34.24
AgTi-9	Avg.	34.71

Table 4. Optical transmittance of samples unit : %

sample		UV-B	UV-A	Visible rays
Ag-1	Avg.	80.2	86.2	88.5
AgTi-1	Avg.	59.2	79.0	85.2
AgTi-2	Avg.	50.2	76.1	86.1
AgTi-3	Avg.	24.5	68.5	87.2

이상의 결과로 볼 때 모든 sample에서 굴절률은 TiO_2의 양이 증가 할수록 건조 상태에서의 굴절률은 높아지는 경향을 나타내었으며, 수화 후의 굴절률은 감소하는 경향을 나타내었다.

함수율

함수율은 굴절률 측정법을 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 *Table* 3과 *Fig*. 4에 각각 나타내었다. Ag-1 sample 36.19%를, AgTi-1~3의 측정값은 35.34%, 39.72% 그리고 42.62%를, AgTi-4~6의 측정값은 각각 34.06%, 36.60% 그리고 37.94%를 나타내었다. 또한 AgTi-7~9의 측정값은 각각 32.80%, 34.24% 그리고 34.71%를 나타내었다. 각 sample 중 AgTi-3에 대한 평균 함수율 값이 42.62%로 가장 높은 함수율을, AgTi-7의 평균 함수율 값은 32.80%로 가장 낮은 평균 함수율 값을 나타내었다. 두 sample의 평균 함수율 차이는 9.82%를 나타내었다. 이상의 결과로 볼 때 모든 sample에서 일정한 Ag 양에 대해 TiO_2의 양을 증가 시킬수록 함수율이 모두 증가하는 것으로 나타났다.

광투과율

중합을 통하여 얻어진 sample의 광투과율 측정 결과를 *Table* 4에 정리하여 나타내었다. Sample Ag-1의 UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율은 각각 80.2%, 86.2%, 88.5%를, AgTi-1은 59.2%, 79.0%, 85.2%를 각각 나타내었다. 또한 AgTi-2의 경우 50.2%, 76.1%, 86.1%를, AgTi-3은 24.5%, 68.5%, 87.2%를 각각 나타내었다. 따라서 측정 결과, 모든 sample에서 TiO_2의 양이 증가할수록 자외선 영역의 투과율이 현저하게 감소된 것으로 나타났다.

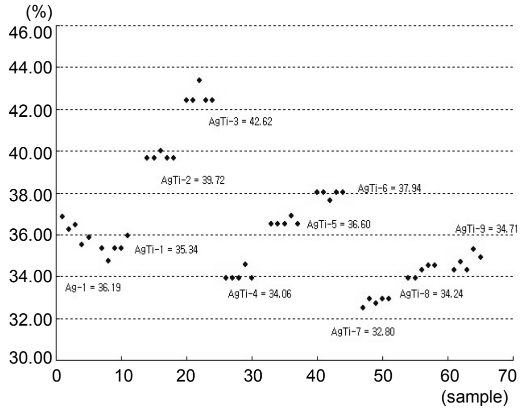


Fig. 4. Water content of contact lens sample.

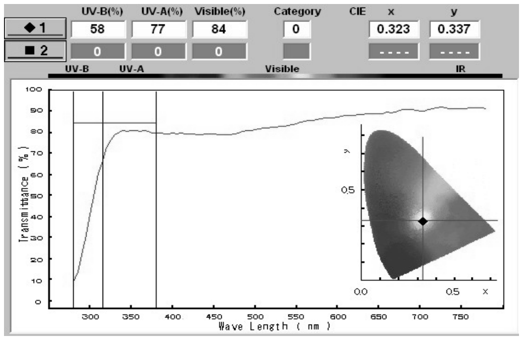


Fig. 5. Optical transmittance of AgTi-1.

자외선 영역에 대한 투과율을 비교하기 위해 AgTi-1, AgTi-2 그리고 AgTi-3의 광투과율 결과를 *Fig*. 5~7에 각각 나타내었다.

TiO_2의 자외선 차단 효과를 나타내기 위해 Ag-1과 AgTi-3의 UV-B와 UV-A 그리고 가시광선 영역에 대한 투과율을 비교한 결과를 *Fig*. 8에 나타내었다. 가시광선의 영역에서는 투과율의 차이가 크게 나타나지 않았으나, UV-B와 UV-A의 자외선 영역의 빛에 대해서 다소 큰 차이를 나타내었다. 따라서 TiO_2를 첨가하지 않은 sample에 비해

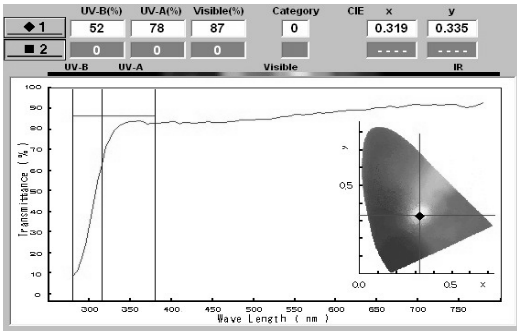


Fig. 6. Optical transmittance of AgTi-2.

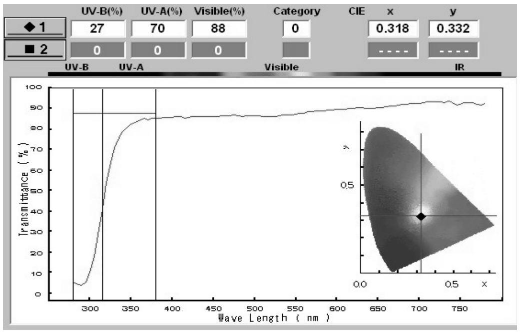


Fig. 7. Optical transmittance of AgTi-3.

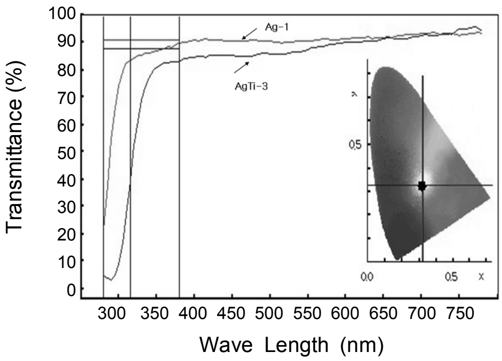


Fig. 8. Optical transmittance of samples (Ag-1 and AgTi-3).

TiO_2 양을 3.00% 첨가한 AgTi-3의 sample은 자외선을 효과적으로 차단시키는 것으로 나타났다.

인장강도

공중합체를 사용하여 제조된 콘택트렌즈의 인장강도를 측정한 결과 약 0.126 kgf ~ 0.175 kgf의 분포 값을 나타내었다.

결론

본 연구를 통해 제조된 콘택트렌즈의 건조 후 굴절률은 AgTi-6의 평균값이 1.504로 가장 높은 값을, AgTi-7의 평균 굴절률이 1.497로 가장 낮은 평균값을 나타내었으며, 건조 후 굴절률은 1.497 ~ 1.504의 분포를 나타내었다. 수화 후 굴절률은 AgTi-8과 AgTi-9의 평균 굴절률 값이 1.444로 가장 높은 값을, AgTi-3의 평균 굴절률 값이 1.432로 가장 낮은 평균값을 나타내었으며, 수화 후 굴절률은 1.432 ~ 1.444의 분포를 나타내었다. 함수율은 AgTi-3의 평균 함수율 값이 42.62%로 가장 높은 값을, AgTi-7의 평균 함수율 값은 32.80%로 가장 낮은 값을 나타내어, 32.80% ~ 42.62%의 분포를 나타내었으며, 또한 Ag의 조건을 달리한 모든 sample에서 TiO_2의 양이 증가할수록 함수율이 증가되는 경향을 보였다. 광투과율 실험결과는 TiO_2의 양이 증가 될수록 가시광선 투과율은 큰 차이를 보이지 않았으며, UV-B와 UV-A 영역의 빛을 효과적으로 차단시키는 것으로 나타났다. 인장강도의 경우, 약 0.126 kgf ~ 0.175 kgf로 콘택트렌즈의 물리적 특성에 부합되는 것으로 나타났다.

Acknowledgments. This research was financially supported by the Ministry of Eduction, Science Technology (MEST) and Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation.

REFERENCES

1. Zuclich, J. A. *Health Phys*. **1989**, *56*(5), 671.
2. Wegener, A. R. *Doc. Ophth*. **1994**, *88*, 221.
3. Lansdown, A. B. *Curr. Probl. Dermatol*. **2006**, *33*, 17.
4. Kim, T. N.; Feng, Q. L.; Kim, J. O.; Wu, J.; Wang, H.; Chen, G. C.; Cui, F. Z. *J. Mater. sci. Mater. Med*. **1998**, *9*, 129.
5. Ye, K. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc*. **2009**, *53*(5), 542.
6. Cha, M. A.; Jang, Y. H.; Kim, D. W.; Kim, D. H. *J. Kor. Chem. Soc*. **2008,** *52*(4), 387.
7. Linsebigler, A. L.; Lu, G. *Chem. Rev*. **1995**, *95*, 735.
8. Schenhar, R.; Norsten, T. B.; Rotello, V. M. *Adv. Mater*. **2005**, *17*, 657.
9. Cozzoli, P. D.; Comparelli, R.; Fanizza, E.; Curri, M. L.; Agostiano, A.; Laub, D. *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, *126*, 3868.