

## 백금 나노입자를 포함한 고분자재료의 합성 및 콘택트렌즈로의 응용

예기훈 · 성아영\*

대불대학교 안경광학과

(접수 2010. 1. 19; 수정 2010. 1. 23; 게재확정 2010. 1. 25)

### Synthesis of Polymer Materials Containing Platinum Nanoparticles and Their Application for Contact Lenses

Ki-Hun Ye and A-Young Sung\*

Department of Ophthalmic Optics, Daebul University, Jeonnam 526-702, Korea

(Received January 19, 2010; Revised January 23, 2010; Accepted January 25, 2010)

**요약.** HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), NVP (N-vinyl pyrrolidone), MMA (methyl methacrylate)가 담긴 몰드에 백금나노입자를 첨가한 후 농도조건을 다양화 하여 70 °C에서 약 40분, 80 °C에서 약 40분, 100 °C에서 약 40분 동안의 열처리 공정을 각기 거쳐 공중합 하였다. 제조된 콘택트렌즈의 물리적 특성을 측정된 결과, 산소투과율은  $9 \sim 15 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s mL O}_2/\text{mL} \times \text{mmHg}$ , 흡수율은 34.22 ~ 35.52%, 굴절률은 1.432 ~ 1.435, 가시광선 투과율은 88.3 ~ 91.2% 그리고 인장강도 값은 0.141 ~ 0.152 Kgf을 나타내었다. 제조된 콘택트렌즈는 여러 가지 색을 띠어 인공착색제를 사용하지 않고서도 콘택트렌즈에 착색효과를 나타내었으며, 콘택트렌즈로 사용 가능한 물리적 특성에 부합되어 안 의료용 기능성 소재로의 응용이 충분히 가능할 것으로 판단된다.

**주제어:** 콘택트렌즈, 백금 나노입자, 착색제

**ABSTRACT.** Platinum nanoparticles were added to a mixture of HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), NVP (N-vinyl pyrrolidone) and MMA (methyl methacrylate) in a mould at various concentrations. The resulting mixture was copolymerized by heating at 70 °C for 40 min, 80 °C for 40 min, and 100 °C for 40 min, respectively. The physical properties of contact lens were then measured. The oxygen transmissibility of  $9 \sim 15 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s mL O}_2/\text{mL} \times \text{mmHg}$ , water content of 34.22 ~ 35.52%, refractive index of 1.432 ~ 1.435, visible transmittance of 88.3 ~ 91.2% and tensile strength of 0.141 ~ 0.152 kgf were obtained. The addition of platinum nanoparticles to the polymer allowed the contact lens to have various colors without artificial coloring agents. The polymer materials satisfied the physical properties required to produce contact lenses, making the material suitable to be applied as a functional material for ophthalmological purposes.

**Keywords:** Contact lens, Platinum nanoparticle, Coloring material

## 서론

나노의 작고 미세한 크기의 입자는 동일 무게의 물질을 넣은 부피로 사용 가능하게 하여 그 효과를 증가 시킬 수 있는 장점을 가지고 있으며, 나노 물질을 활용한 나노기술은 물질을 분석하고 이를 첨가하여 새로운 성질과 특성을 얻는 기술이다. 이러한 나노기술의 파급효과는 사회 전반에 걸쳐 영향을 미치고 있고, 앞으로도 더욱 커질 것으로 예상되며, 현대 산업에서 매우 다양한 분야에서 응용 및 적용되고 있다.<sup>1,2</sup> 또한 최근 건강에 대한 관심 증가로 나노 기술은 전 방위 산업 뿐 아니라 의류와 생활용품 등과 같은 실생활에도 적극 활용되고 있다.<sup>3,4</sup>

그 중 백금은 Ru(ruthenium), Rh(rhodium) 그리고 Pd(palladium) 등과 함께 백금족에 속하는 원소로 특히 촉매로 높은

효율을 갖는 특성을 가지고 있어 공업적으로 많이 사용되고 있다.<sup>5,6</sup> 또한 백금은 강한 전기전도성과 열전도성을 가지고 있으며,<sup>7,9</sup> 특히 부식에 대한 저항이 강하여 귀금속으로도 많이 사용되고 있다. 이와 같은 많은 특성 중 나노 백금은 나노 은, 나노 금 등과 같이 항균성을 가지고 있는 것으로 알려져 나노 백금의 사용도 확대 되어 가고 있다.<sup>10-12</sup> 또한 금속 나노 입자들은 입자크기에 따라 띠틈격(bandgap)의 차이로 특유의 색을 가지고 있어, 이를 활용한 연구도 진행이 가능한 부분 중 하나로 볼 수 있다.

콘택트렌즈는 안경이 갖는 단점이 보완된 안 의료 기구로 그 착용률이 점차 증가해 왔고, 앞으로도 증가 할 것으로 예상된다. 그러나 안경이 갖는 단점을 부분적으로 보완하였지만 눈에 직접 착용해야 함에 있어 콘택트렌즈만이 갖는 문제점을 야기 시켰다. 실제로 눈은 생리적으로 적절한 온도와 습

도를 가지고 있어 많은 균들로부터 쉽게 노출되어 있다. 이로 인해 안과질환은 급성적으로 빠르게 그리고 자주 발생한다. 이러한 균에 의한 안과 질병으로 세균결막염(bacterial conjunctivitis)이 있다. 세균성 결막염은 급성 점액농성 결막염(acute mucopurulent conjunctivitis), 만성 세균성 결막염(chronic bacterial conjunctivitis), 가성막과 막결막염(pseudomembranous and membranous conjunctivitis) 등이 있으며, 이는 우리가 일상에서 쉽게 접하는 포도구균과 연쇄구균 등과 같은 병원균 등으로 인해 발생하게 된다.<sup>13-15</sup> 따라서 본 실험에서는 나노 백금의 항균성과 고유의 색을 이용하여 의료용 콘택트렌즈에 응용하였다. 또한 콘택트렌즈의 최근 경향은 미용을 목적으로 하는 칼라가 첨가된 미용 칼라 콘택트렌즈 사용이 급증하고 있다. 현재 사용되는 미용 칼라 콘택트렌즈는 안료를 사용하여 콘택트렌즈에 착색시키는 방식이 사용되고 있다. 그러나 나노 백금 재료를 사용하여 금속 고유의 색을 자연스럽게 얻어 내어 콘택트렌즈에 응용하여 다양한 색의 착색이 유도될 수 있을 것으로 판단된다.

본 실험에서는 나노 백금을 안의 의료기구인 콘택트렌즈에 주로 사용되는 HEMA, NVP, MMA, EGDMA 등과 함께 공중합하여 색을 가지며, 항균 기능성도가 질 수 있는 의료용 고분자를 제조하였으며, 또한 제조된 고분자의 함유율(water content), 굴절률(refractive index), 광투과율(optical transmittance), 인장강도(tensile strength) 등의 물리적 특성을 실험하여, 콘택트렌즈 응용으로의 적합성을 확인하였다.

## 실험

### 시약 및 재료

본 실험에 사용된 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 개시제 AIBN(azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을, MMA(methyl methacrylate)는 Crown Guaranteed Reagents사 제품을, NVP(N-vinyl pyrrolidone)와 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)는 Acros사 제품을 구입하여 사용하였다. 또한 실험에 사용된 나노 백금입자들은 2~5 nm 크기의 colloid 형태로 사용하였다.

### 실험 방법

고분자 중합을 위해 사용된 모너머는 콘택트렌즈의 주 재료인 HEMA (9.62 g), NVP (2.50 g), MMA (1.00 g) 그리고 교차결합제로 EGDMA (0.3 g)를 사용하였다. 개시제로는 AIBN (0.001 g)을 사용하였으며, 각각의 시료를 배합하여 약 30분 동안 교반하여 reference를 준비하였다. 또한 이와 같은 조합에 platinum colloid를 각각 1%에서 10%까지 농도를 다양화시킨 후 첨가하여 교반하였다. 실험에 사용된 platinum colloid는 약 100 ppm의 농도를 사용하였다. 교반 후 나타난 시료의 색 변화를 농도별로 Fig. 1의 (a), (b), (c)에 각각 나타내었다. Platinum colloid의 양에 따라 교반된 재료는 색의 차이를 보였다. 이러

한 색은 제조된 고분자에도 다소 영향을 주었으며, 함량에 따라 다양한 회색빛을 나타내었다.

교반 후 준비된 재료를 열 중합 방식으로 고분자를 제조하였다. 제조 과정은 교반된 모너머를 콘택트렌즈 몰드에 주입 후 70 °C에서 약 40분, 80 °C에서 약 40분 그리고 마지막으로 100 °C에서 약 40분의 열처리를 공정을 거쳐 렌즈를 제조하였다.

제조된 콘택트렌즈는 건조된 무게를 측정하고 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 약 24시간 동안 흡수 시킨 후, 수화된 무게와 표면검사 및 광투과율과 인장강도 등의 측정을 통해 제조된 렌즈가 기존 콘택트렌즈의 물리적 특성에 부합되는 정도를 알아보았다. 제조된 콘택트렌즈의 물리적 특성은 각각 3번씩 측정하여 오차를 줄였으며, 이에 대한 평균값을 나타내었다.

### 측정 기기 및 분석

#### 함수율

함수율은 공중합된 고분자의 건조 되었을 때 무게와 0.9%의 염화나트륨(NaCl) 생리 식염수에 약 24시간 동안 흡수 시킨 후 수화된 무게를 각각 측정하여 중량측정법을 통하여 함수율을 산출하였다.

$$W_{H_2O} (\text{water content, \%}) = \frac{{}^aW.H.L - {}^bW.D.L}{W.H.L}$$

<sup>a</sup>W.H.L is the weight of hydrated lens

<sup>b</sup>W.D.L is the weight of dried lens

#### 굴절률

굴절률은 ABBE Refractometer(ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하여 측정하였다. 측정방법은 중합을 통해 수화된 sample을 프리즘부에 위치시킨 후, 측정 핸들을 돌려 경계선에 위치될 때 눈금을 읽어 굴절률을 측정하였다.

#### 인장강도

인장강도는 AIKOH Engineering사의 Model-RX series를

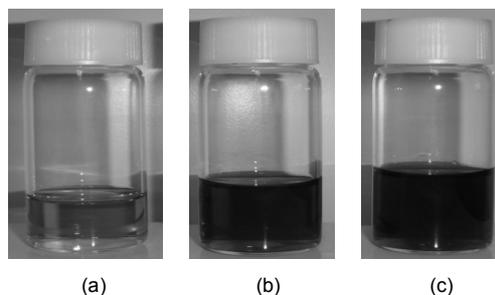


Fig. 1. Contact lens material mixtures (PN1, PN3 and PN7). (a) PN1: platinum colloid (1.00%). (b) PN3: platinum colloid (3.00%). (c) PN7: platinum colloid (7.00%).

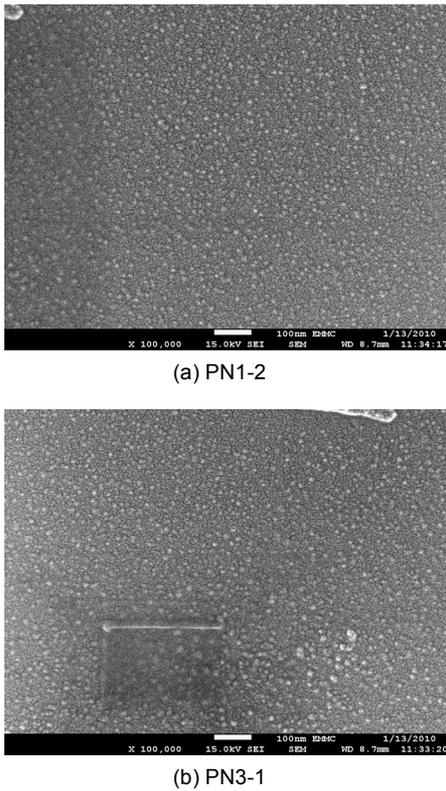


Fig. 2. SEM image of sample.

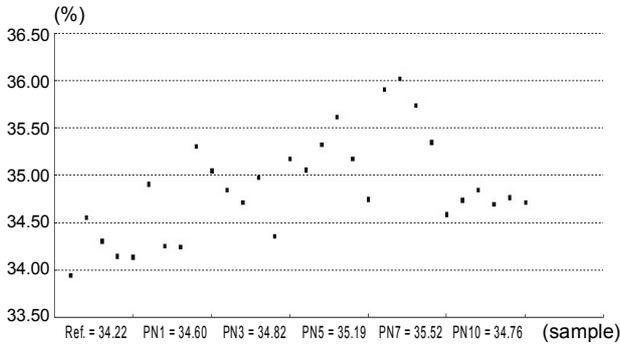


Fig. 3. Distribution chart of water content.

사용하여 측정하였다. 측정방법은 생리 식염수에 약 24시간 동안 흡수 시킨 후, 수화된 고분자를 0에서 10초 시간 동안 0.000 kgf에서 1.000 kgf의 힘을 콘택트렌즈에 가해 파괴 될 때의 값을 인장강도로 나타내었다.

**표면분석**

표면분석을 위해 JEOL사의 JSM-7500F+EDS(Oxford)을 사용하여 공중합한 sample 표면 형상을 관찰하였다.

**산소투과율**

산소투과율 측정은 Rehder single-chamber system - O2 permeometer model 201T(Rehder Development Company, Castro

Table 1. Percent composition of samples

	HEMA	NVP	MMA	EGDMA	Platinum colloid
Ref.	96.20	2.50	1.00	0.30	-
PN1	95.24	2.48	0.99	0.30	1.00
PN3	93.31	2.43	0.97	0.29	3.00
PN5	91.38	2.38	0.95	0.29	5.00
PN7	89.45	2.34	0.93	0.28	7.00
PN10	86.55	2.27	0.91	0.27	10.00

unit : %

Valley, California, USA)를 사용하였다. 측정을 위해 온도를 일정하게 유지하기 위한 발열상자(heated box) General Incubator (LIB-030M, Labtech, Korea)를 사용하여 35°C±0.5°C를 유지 시킨 후 시험 시료를 고정 장치에 의해 센서의 음극과 맞닿아 고정하여 평행을 이룰 때의 전류 값을 측정하였다. 측정된 전류 값을 계산식에 대입하여 Dk/t(산소투과율)를 결정하였다.

**결과 및 고찰**

**Polymer 표면 분석**

기존 콘택트렌즈의 재료에 platinum colloid를 첨가하여 공중합 한 후 콘택트렌즈를 제조하여 주사전자현미경 FE-SEM을 통해 분석한 결과를 Fig. 2 (a), (b)에 나타내었다. SEM image 분석을 통해 표면에 생성된 나노 입자의 존재를 확인할 수 있었다.

**물리적 특성**

**재료의 배합비**

수산기를 포함하고 있어 친수성의 성질을 가지며, 소프트 콘택트렌즈의 주 재료로 사용되는 HEMA와 락탐고리가 포함되어 생체 친화력이 뛰어나고, 높은 친수성을 갖는 NVP 그리고 하드재료로 광학적이 뛰어나고, 렌즈의 형상을 견고히 하는 MMA와 가교역할을 하는 교차결합제로 EGDMA를 사용하여 배합하였다. HEMA (96.20%), NVP (2.50%), MMA (1.00%), EGDMA (0.30%)를 기본 조합으로 하고, platinum colloid의 양을 일정량 증가시켜 배합하였다. 이에 대한 배합비를 Table 1에 요약하여 나타내었다. 또한 이를 각각 농도별로 분류하여 Ref. PN1, PN3와 PN5, PN7 그리고 PN10으로 명명하였다.

**흡수율**

건조무게와 수화무게 그리고 중량측정법에 의해 얻어진 평균 흡수율을 Table 2에 나타내었으며, 측정된 흡수율의 경향과 분포를 Fig. 3에 나타내었다. Platinum colloid를 첨가하지 않은 Reference는 중합 후 얻어진 건조무게와 흡수 후 얻어진 수화무게의 차이가 0.037 g 차이를, 이에 따른 평균 흡수율은 34.22%를 나타내었다. PN1은 0.034 g 차이와 34.33%의 평균 흡수율을, PN3은 0.037 g과 34.82%, PN5는 0.036 g과 35.19%, 그리고 PN7은 0.036 g 차이와 35.52%의 평균 흡수율을 나타

Table 2. Water content of samples

sample	<sup>a</sup> $m_{dry}$ (g)	<sup>b</sup> $m_{hydrated}$ (g)	<sup>c</sup> $w_{H_2O}$ (g)	
Ref.	Ref.-1	0.071	0.108	33.95
	Ref.-2	0.071	0.109	34.56
	Ref.-3	0.074	0.113	34.31
	Ref.-4	0.070	0.106	34.15
	Ref.-5	0.071	0.108	34.14
Avg.	0.071	0.109	34.22	
PN1	PN1-1	0.069	0.106	34.91
	PN1-2	0.071	0.108	34.26
	PN1-3	0.062	0.094	34.25
	PN1-4	0.063	0.094	33.19
	PN1-5	0.063	0.097	35.05
Avg.	0.066	0.100	34.33	
PN3	PN3-1	0.070	0.108	34.85
	PN3-2	0.072	0.110	34.72
	PN3-3	0.068	0.105	34.98
	PN3-4	0.070	0.107	34.36
	PN3-5	0.068	0.105	35.18
Avg.	0.070	0.107	34.82	
PN5	PN5-1	0.059	0.091	35.06
	PN5-2	0.071	0.110	35.33
	PN5-3	0.066	0.102	35.62
	PN5-4	0.069	0.107	35.18
	PN5-5	0.064	0.099	34.75
Avg.	0.066	0.102	35.19	
PN7	PN7-1	0.071	0.111	35.91
	PN7-2	0.061	0.096	36.02
	PN7-3	0.079	0.123	35.74
	PN7-4	0.060	0.093	35.35
	PN7-5	0.059	0.090	34.59
Avg.	0.066	0.102	35.52	
PN10	PN10-1	0.076	0.116	34.74
	PN10-2	0.059	0.090	34.85
	PN10-3	0.070	0.107	34.70
	PN10-4	0.067	0.102	34.77
	PN10-5	0.065	0.099	34.72
Avg.	0.067	0.103	34.76	

<sup>a</sup> $m_{dry}$  is the mass of the dry test specimens. <sup>b</sup> $m_{hydrated}$  is the mass of the hydrated the specimens. <sup>c</sup> $w_{H_2O}$  is the water content.

내었으며, PN10의 건조무게와 수화무게 차이는 0.036 g, 평균 흡수율은 34.76%를 나타내었다.

이 결과로 볼 때 생성된 고분자 안에 나노 백금의 비율이 높아짐에 따라 일정량 증가하는 경향을 나타내었으나, 10% 함량 시 다시 감소하는 것으로 나타났다. 이는 백금의 존재에 의해 고분자의 흡수율이 증가하다가 일정량의 함량에 도달하게 되면 HEMA와의 반응이 경쟁적으로 생성되어 흡수율의 감소에 영향을 준 것으로 판단된다.

### 굴절률

0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 약 24시간 동안 흡수시킨 후 측정된 수화된 sample의 굴절률에 대한 평균값을 Table 3,

Table 3. Refractive index of samples

	<sup>a</sup> $n_{hydrated}$	
Ref.	Ref.-1	1.432
	Ref.-2	1.434
	Ref.-3	1.433
	Ref.-4	1.433
	Ref.-5	1.433
Avg.	1.433	
PN1	PN1-1	1.434
	PN1-2	1.434
	PN1-3	1.434
	PN1-4	1.433
	PN1-5	1.434
Avg.	1.434	
PN3	PN3-1	1.435
	PN3-2	1.435
	PN3-3	1.436
	PN3-4	1.435
	PN3-5	1.435
Avg.	1.435	
PN5	PN5-1	1.434
	PN5-2	1.435
	PN5-3	1.434
	PN5-4	1.435
	PN5-5	1.435
Avg.	1.435	
PN7	PN7-1	1.436
	PN7-2	1.436
	PN7-3	1.435
	PN7-4	1.435
	PN7-5	1.436
Avg.	1.436	
PN10	PN10-1	1.433
	PN10-2	1.431
	PN10-3	1.433
	PN10-4	1.434
	PN10-5	1.431
Avg.	1.432	

<sup>a</sup> $n_{hydrated}$  is the index of refraction.

측정된 경향과 분포를 Fig. 4에 각각 나타내었다. Reference는 1.433, PN1 1.434를, PN3 1.435, PN7 1.436을 그리고 PN10은 1.432를 나타내었다. 이 결과로 볼 때 나노 백금의 첨가가 생성된 고분자의 굴절률에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

### 광투과율

중합하여 얻어진 콘택트렌즈의 평균 광투과율을 Table 4에 나타내었으며, 대표적으로 sample PN2의 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Ref.의 UV-B, UV-A 그리고 visible transmittance는 각각 88.5%, 89.2%, 91.2%의 평균 광투과율을 나타내었다. PN1의 경우 82.3%, 87.9%, 91.2%를 PN3은 82.2%, 86.8%,

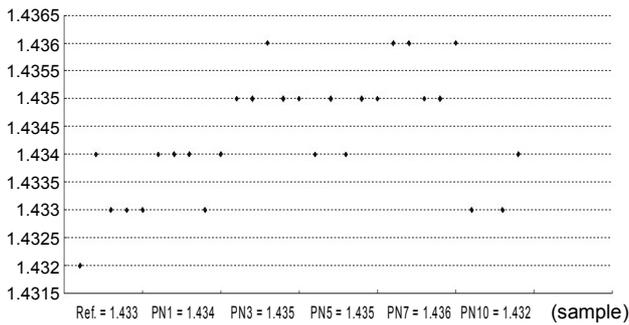


Fig. 4. Distribution chart of refractive index.

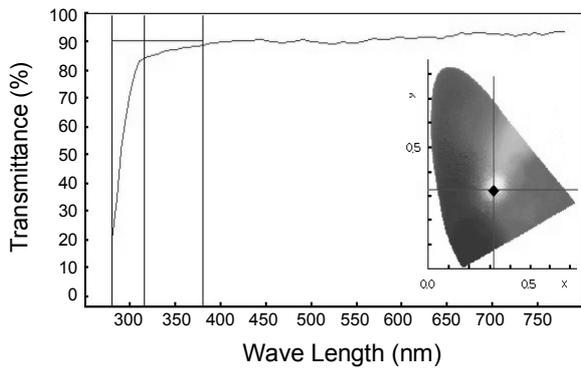


Fig. 5. Optical transmittance of PN2-3.

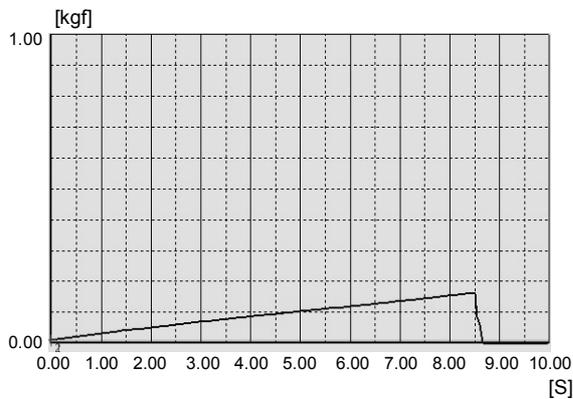


Fig. 6. Tensile strength of PN1-5.

90.7%를, PN5는 81.1%, 86.6%, 89.2%를 나타내었으며, PN7은 82.2%, 86.1%, 89.6% 그리고 PN10은 80.2%, 87.3%, 88.3%를 각각 나타내었다. 이 결과로 볼 때 생성된 고분자의 가시광선 영역에 대한 전체적인 광투과율은 비교적 높은 값을 나타내는 것으로 판단된다.

**인장강도**

중합한 고분자를 사용하여 제조된 콘택트렌즈의 평균 인장강도를 Table 5에 나타내었으며, 대표적으로 sample PN1의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 모든 sample에 대한 인장강도는 0.141 kgf ~ 0.152 kgf의 범위에서 얻어졌다.

Table 4. Optical transmittance of sample

unit : %

Sample	UV-B	UV-A	Visible transmittance
Ref.	88.5	89.2	91.2
PN1	82.3	87.9	91.0
PN3	82.2	86.8	90.7
PN5	81.1	86.6	89.2
PN7	82.2	86.1	89.6
PN10	80.2	87.3	88.3

Table 5. Tensile strength of samples

Sample	Tensile strength(kgf)	
Ref.	Avg.	0.148
PN1	Avg.	0.152
PN3	Avg.	0.147
PN5	Avg.	0.143
PN7	Avg.	0.145
PN10	Avg.	0.141

**산소투과율**

중합한 고분자를 사용하여 제조된 콘택트렌즈의 산소투과율을 측정하였으며, 대표적으로 sample PN3의 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 측정된 전류 값은 3.3 Ampere, 산소투과율은  $9.801 \times 10^{-9}$  cm/s mL O<sub>2</sub>/mL × mmHg을 나타내었다.

**결론**

본 연구는 나노 백금 입자를 여러 가지 모너머와 함께 중합하여 의료용 소재인 콘택트렌즈에 적용 시켜 기능성 고분자 소재를 제조하였다. 제조 후 기존 콘택트렌즈에 해당하는 물리적 특성에 부합되는지를 함수율, 굴절률, 광투과율, 인장강도를 통해 알아보았다. 그 결과 platinum colloid는 함수율에 영향을 주는 것으로 나타났으며, Ref.와 비교하여 PN1~7은 platinum colloid의 양이 점차 증가 할수록 함수율이 1.30% 증가하는 경향을 나타냈다. 그러나 PN10에서는 34.76%로 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 평균 굴절률은 1.432~1.435의 범위를, 평균 광투과율 UV-B, UV-A, Visible transmittance에서 각각 80.2%~82.3%, 86.1%~87.9%, 88.3%~91.0%의 범위, 또한 평균 인장강도의 경우 0.141 kgf~0.152 kgf의 범위를 나타내어, reference sample과 많은 차이를 나타내지 않았다. 본 실험 결과 생성된 고분자는 착색 효과를 지니면서 동시에 항균성을 포함한 콘택트렌즈 및 기능성 의료용 고분자에 적용이 가능 할 것으로 판단된다.

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

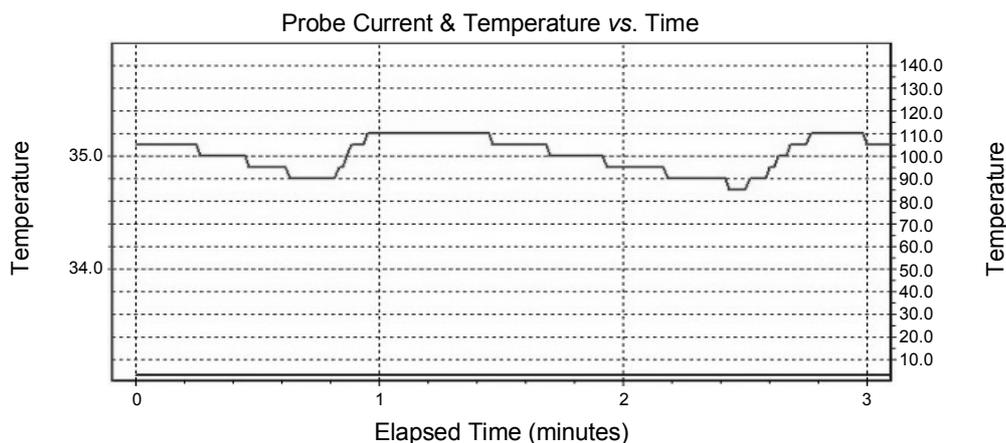


Fig. 7. Oxygen transmissibility of PN3-2.

### REFERENCES

1. Park, J. S.; Park, K. B.; Kim, S. D.; Park, H. D. *J. Korean Sensors Soc.* **2009**, *18*(5), 327.
2. Wu, H. T.; Lee, M. J.; Lin, H. M. *J. Supercritical Fluids* **2005**, *33*, 173.
3. Lee, S. W.; Lee, J. W.; Kim, S. I. *Applied Chem.* **2009**, *13*(2), 201.
4. Kim, C. N.; Xing, Z. C.; Baek, J. Y.; Bae, H. S.; Kang, I. K. *Polymer (Korea)* **2009**, *33*(5), 429.
5. Kim, J. H.; Lee, W. H. *Korean Soc. Geosystem Engineering* **1996**, *33*, 358.
6. Lee, H. Y.; Chon, H. T.; Sager, M. *Korean Soc. Geosystem Engineering* **2006**, *43*(1), 84.
7. Kim, K. W.; Kim, S. M.; Lee, E. H. *Korean Chem. Eng. Res.* **2007**, *45*(2), 124.
8. Feltham, A. M.; Spiro, M. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 177.
9. Kim, S. K.; Kim, C. K.; Jung, J.; Lee, J. C. *Korean Soc. Geosystem engineering* **2005**, *42*(1), 35.
10. Lim, S. K.; Lee, S. K.; Hwang, S. H.; Kim, H. Y. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 1265.
11. Li, J. X.; Wang, L.; Shenm, R. L.; Xum, Z. J.; Li, P.; Wan, G. J.; Huang, N. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 8155.
12. Rai, M.; Yadav, A.; Gade, A. *Biotechnol. Adv.* **2009**, *27*, 76.
13. Allen, H. F. *Ann Ophthalmol.* **1971**, *3*(3), 235.
14. Feng, Q. L.; Wu, J.; Chen, G. Q.; Cui, F. Z.; Kim, J. O. *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *54*(4), 662.
15. Cecil, W. C.; Charles, M. P.; Paul, W. K. *J. AWWA.* **1962**, *54*, 208.