



Fabrication and Characterization of Modified Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA) Hydrogels by Thermal/Photo Polymerization

Minsu Lee, Junghyun Lee, Jihye Jang, Changwoon Nah^{*,†} and Yang-il Huh[†]

School of Polymer Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic of Korea

^{}Department of Polymer-Nano Science and Technology, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea*

(Received December 3, 2019, Revised December 6, 2019, Accepted December 11, 2019)

Abstract: Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) hydrogels modified with various co-monomers, such as N-vinyl pyrrolidone (NVP), glycidyl methacrylate (GMA), and glycerol monomethacrylate (GMMA), were prepared to investigate the effect of adding a co-monomer on the water contents, surface wettability, and tensile modulus. These polymers were synthesized by thermal- and photo-polymerization in the presence of azobisisobutyronitrile (AIBN) and diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphineoxide (TPO) as the initiators. The characteristics of the hydrogels were analyzed via FTIR and UV/Vis spectroscopies, contact angle measurements, and tensile modulus measurements with UTM. Regarding the properties of water in the hydrogels, the ratio between free to bound water was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). The effects of adding the co-monomers on the water content, surface wettability, and tensile modulus for soft contact lenses were also investigated. In the case of p(HEMA-co-NVP) hydrogels, the increase in the equilibrium water content (EWC) was primarily due to the increase in the bound water content. For p(HEMA-co-GMMA) hydrogels, an increase in free water content was the main reason for the increased EWC. In contrast, in the case of p(HEMA-co-GMA) hydrogels, a decrease in bound water content was observed to be the main factor that reduced the EWC. Photo-polymerized PHEMA hydrogels showed enhanced surface wettability and tensile modulus as compared to those produced via thermal polymerization.

Keywords: PHEMA, photo-polymerization, hydrogel, surface wettability

Introduction

하이드로겔(hydrogel)은 수용액상에서 다량의 물을 흡수하여 팽윤할 수 있는 3차원 네트워크 구조를 갖는 친수성 고분자 물질이다. 하이드로겔은 물을 함유한 상태에서는 생체의 조직과 비슷한 거동을 보이므로 생체 적합성이 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서 이들은 인공장기와 같은 생체재료나 약물전달용 패치, 상처 치료용 밴드, 소프트 콘택트렌즈 등의 분야에 응용되고 있다.¹⁻³

Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA)는 1960년 Wichterle과 Lim에 의해 소개된 하이드로겔로서, 물 흡수량이 살아있는 인체조직과 유사하고 화학적으로 안정하며 산 및 알칼리 가수분해에 저항성을 갖고 있어 생체 적합성이 우수한 것으로 알려져 있다.⁴ 따라서 소프트 콘택트렌즈, 상처치료용 인공피부, 인공관절, 보철재료, 약물전달체 등 많은 분야에 응용되고 있다. 특히 PHEMA는 콘택트렌즈가 가져야 할 재료의 안정성, 우수한 굴절률, 높은 산수투과도 등으로 인해 소프트 콘택트렌즈의 재료로서 많이 이용되고 있다.^{5,6}

최근 시력교정, 미용, 치료 등의 다양한 목적으로 안경 및 콘택트렌즈의 착용률은 매년 증가하고 있다. 그 중 콘택트렌즈는 편의성, 효율성, 다양성 등으로 인해 사용이 점점 늘어나는 추세이다. 콘택트렌즈로써 사용되려면 재료의 기계적 강도(tensile strength), 생체적합성(biocompatibility), 무독성(non-toxicity), 광학적 투명도(oxygen permeability)등의 조건들을 충족시켜야 한다.^{7,8}

현재 소프트 콘택트렌즈용 PHEMA 하이드로겔은 주로 가교제(crosslinker)와 free radical 중합용 개시제 등을 단량체에 첨가한 후 일정 온도에서 일정시간 동안 반응시키는 열중합법을 이용하여 제조되고 있다. 하지만 열중합법은 높은 온도와 긴 반응시간이 필요하기 때문에 에너지 소모가 많고 대량 생산에 불리하다는 단점이 있다. 또한 상대적으로 높은 온도에서 반응이 이루어지기 때문에 중합 과정에서 변형과 균열이 일어나기 쉽다. 고온에 민감한 하이드로겔의 특성상, 열중합시 발생하는 문제점의 개선이 필요한 실정이다.^{9,10}

반면, 자외선(UV)에 의한 중합은 일반적인 열중합에 비하여 낮은 온도, 즉 실온에서 중합이 가능하기 때문에 에너지가 절약되며 중합반응의 제어가 용이하고 반응시간이 짧기 때문

[†]Corresponding author E-mail: yihuh@jnu.ac.kr

에 생산성이 우수하다. 또한 UV 강도에 따른 중합속도 및 분자량의 조절이 가능하고 빛 조사부분을 조절하여 원하는 부분만 선택적으로 중합이 가능하여 다양한 물성 및 응용이 가능하다는 장점이 있다. 하지만 상대적으로 설비와 원재료비가 고가이고 산소에 의해 표면 불완전 경화가 나타나는 문제점이 있어, 이를 개선하기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있지만 만족할 만한 수준에는 이르지 못하고 있는 실정이다.^{11,12}

본 연구에서는 중합 방법이 하이드로겔의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위해 열중합법과 광중합법을 이용하여 개질 PHEMA 하이드로겔을 제조하였으며, 소프트 콘택트렌즈에의 적용 가능성을 살펴보았다. 최적의 광중합 조건을 찾기 위해 UV 조사거리, UV 조사강도, 광개시제(Photo initiator)의 종류에 따른 gel fraction을 측정하였다. 또한 NVP, GMA, GMMA 등의 comonomer의 도입이 PHEMA 하이드로겔의 함수율, 표면 습윤성, 기계적 특성에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

Experimental

1. 재료

하이드로겔 제조에 사용된 단량체 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)는 JUNSEI사에서 구입하여 감압회전증류기로 정제(85°C, 60 rpm)한 후 사용하였다. 가교제는 divinyl benzene (DVB)을, 열중합 개시제는 azobis isobutyronitrile (AIBN)을 사용하였다. 광중합 개시제로는 주로 diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphineoxide (TPO, DAROCUR TPO)를 사용하였고, 비교군으로 bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide (TPPO, IRGACURE 819), 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (HMPP, DAROCUR 1173), TPO+HMPP(DAROCUR 4265), TPPO+HMPP (IRGACURE 2022) 등을 사용하였다. 또한 comonomer의 도입이 PHEMA 하이드로겔의 함수율, 표면 습윤성, 기계적 특성에 미치는 영향을 비교 분석하기 위하여, 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP), glycidyl methacrylate (GMA), glycerol mono methacrylate (GMMA)를 comonomer로 사용하였다.

2. 하이드로겔 제조

본 연구에서는 열중합 및 광중합, 두 가지의 중합 방법을 이용하여 하이드로겔을 제조하였다.

2.1. 열 개시제를 이용한 PHEMA 하이드로겔 제조

PHEMA 하이드로겔을 열 개시제 AIBN의 존재 하에 자유라디칼 공중합으로 제조하였다. 조성비에 따라 첨가된 HEMA,

DVB, AIBN, comonomer를 교반기를 이용하여 350 rpm으로 2시간동안 교반하여 혼합하였다. 완전히 혼합된 용액을 유리 몰드에 캐스팅 한 후 90°C에서 2시간 동안 열을 가하여 자유라디칼 중합반응과 가교반응을 동시에 진행하였다. 중합이 완료된 하이드로겔을 유리 몰드에서 분리한 후, 증류수에 24시간 이상 침지시켜 미반응 monomer와 불순물을 제거 한 후 실험에 사용하였다.

2.2. 광 개시제를 이용한 PHEMA 하이드로겔 제조

광 개시제를 이용한 PHEMA 하이드로겔은 직접 디자인한 광중합 반응기를 이용하여 실험을 진행하였다. 교반기를 이용하여 단량체, 가교제, 광개시제를 완전 혼합시킨 후(350 rpm, 2 hr) 유리 몰드에 캐스팅하고 상온에서 80W의 intensity로 3분 동안 UV램프를 조사하여 하이드로겔을 제조하였다. UV램프는 Sankyo Denki사의 UV-A Lamp F20T10BL를 사용하였다. 중합 및 가교가 완료된 하이드로겔을 유리 몰드에서 분리한 후, 증류수에 24시간 이상 침지시켜 미반응 monomer와 불순물을 제거 한 후 실험에 사용하였다.

2.3. PHEMA 소프트콘택트렌즈 제조

PHEMA 소프트콘택트렌즈는 mold casting법으로 제조하였다. PP/PBT몰드를 이용하여 하이드로겔의 제조와 같은 조건으로 열중합시킨 후, 충분히 팽윤된 렌즈를 몰드로부터 분리하여 0.9 wt.% NaCl 수용액에 보관하였다.

광 개시제를 이용한 PHEMA 소프트콘택트렌즈는 UV 조사가 가능해야하기 때문에 불투명한 PBT몰드 대신 투명한 PP/PP 몰드를 이용하여 제조하였다. Mold casting 법으로 제조한 렌즈를 0.9 wt.% NaCl 수용액에 보관하고 물성 평가에 사용하였다.

3. 분석 및 측정

3.1. Gel Fraction 분석

광중합시 UV 조사에 의한 경화거동을 간접적으로 평가하고, 최적의 실험조건을 설정하기 위해 gel fraction을 측정하였다. 광개시제의 종류, UV램프 강도, UV램프와 시료 사이의 거리 등의 변수에 따라 PHEMA 하이드로겔을 제조하고, 중합시간에 따른 거동을 살펴보았다. 먼저 각 반응조건에 따라 중합이 완료된 하이드로겔의 무게(W_i)를 측정하였다. 그리고 하이드로겔에 남아있는 미반응 단량체 및 가교제, 개시제 등을 제거하기 위해 상온에서 증류수에 48시간 침지시킨 후, 70°C에서 24시간 건조시킨 후 무게(W_d)를 측정하였다. 이후 아래 식을 이용하여 gel fraction을 구하였다.

$$\text{Gel fraction (\%)} = \frac{W_d}{W_i}$$

W_i : 초기 무게, W_d : 나중 무게

3.2. FT-IR/UV-Vis Spectrometer 측정

제조된 PHEMA 하이드로겔의 화학구조를 확인하기 위해 FT-IR spectrometer (Thermo Scientific Nicolet is10, UK)를 이용하여 ATR (Attenuated total reflectance) 조건하에 4000~400 cm^{-1} 범위에서 측정하였다. 또한 UV-Vis spectrometer (OPTIZEN 2120 UV, MECASYS)를 이용하여 200~700 nm 파장범위에서, comonomer의 도입이 소프트콘택트렌즈용 PHEMA 하이드로겔의 광 투과율에 미치는 영향을 조사하였다. 시료는 완전히 팽윤된 하이드로겔 표면의 수분을 제거한 후 사용하였다.

3.3. Equilibrium Water Content (EWC) 측정

완전히 팽윤된 하이드로겔을 $1 \times 1 \text{ cm}$ 의 크기로 잘라 70°C , 24h 동안 완전 건조시킨 후 무게(W_{dry})를 측정하였다. 이후 완전 건조된 하이드로겔이 완전히 수화되어 더 이상 팽윤되지 않을 때까지 상온에서 증류수에 충분한 시간 동안 침지시킨 후 무게(W_{wet})를 측정하였다. 이 때, 팽윤된 하이드로겔의 표면에 있는 과량의 물은 완전히 제거하였다. 다음 식을 이용하여 평형함수율을 구하였다.

$$EWC(\%) = \frac{W_{\text{wet}} \times W_{\text{dry}}}{W_{\text{wet}}} \times 100$$

3.4. DSC 측정

고분자 함유하고 있는 물의 상태에 대해 자세히 알아보기 위해 저온 냉각장치가 장착된 DSC (Mettler Toledo, Swiss)를 사용하여 분석하였다. 완전히 팽윤된 하이드로겔 표면의 물기를 완전히 제거한 후, 알루미늄 팬에 곧바로 넣고 밀봉시켰다. 시료 무게는 약 20 mg이며, 질소 분위기에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 $-40 \sim 30^\circ\text{C}$ 의 범위에서 측정하였다. 평형함수율(EWC)과 하이드로겔내에 존재하는 3가지 형태의 물(free water, freezing bound water, non-freezing water)과의 관계는 다음의 식으로 설명할 수 있다.^{13,14}

$$EWC(\%) = W_{\text{free water}} + (W_{\text{freezing bound water}} + W_{\text{non-freezing water}}) \\ = W_{\text{free water}} + W_{\text{bound water}}$$

0°C 부근에서 측정된 열량과 순수한 물의 용해열(340.6 J/g)을 이용하여 free water 함량을 구하였고, 평형함수율과 free water 함량 차부터 bound water 함량을 계산하였다.^{15,16}

물의 무게(mg) =

$$\text{시료무게(mg)} \times \text{평형함수율(\%)} \div 100(\%)$$

Free water content =

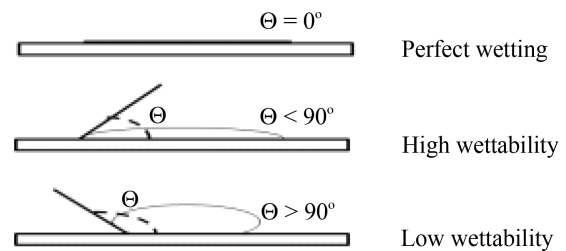
$$\frac{\text{측정된 열량(mJ)/물의 무게(mg)}}{\text{물의 용해열(340.6 J/g)}} \times 100(\%)$$

Bound water content =

$$EWC(\text{평형함수율}) - \text{Free water content}$$

3.5. Contact Angle (Surface Wettability)

하이드로겔의 표면 습윤성을 알아보기 위해 Contact angle goniometer (Surface Technology Korea)를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 하이드로겔 표면의 수분을 충분히 제거한 후 slide glass 위에 올리고 평평하게 누른 다음 약 0.01 ml의 증류수 한방울을 떨어뜨려서 접촉각을 측정하였다.



3.6. Tensile Modulus

하이드로겔의 기계적 물성은 Universal Tensile Tester (INSTRON model 5543)를 이용하여 표준시험법 JIS K 6251-3에 근거하여 평가하였다. 완전히 수화된 하이드로겔 $5 \times 100 \text{ mm}$ 시편(dumbbell형)을 상온에서 20 mm/min의 crosshead 속도와 10 kN의 load cell 조건하에 측정하여 tensile modulus 값을 비교 분석하였다.

Results and Discussion

1. Gel Fraction 분석

Figure 1(a)는 광개시제(TPO) 0.3 wt%, 조사강도 40W의 일정한 조건하에서 조사거리에 따른 gel fraction의 변화 거동을 나타낸 결과이다. 약 90%의 gel fraction에 도달하는 반응시간은, 조사거리가 20, 30, 40 cm로 길어질수록 4, 7, 10분으로 증가하였다. 동일 조건하에서 광조사거리가 짧아질수록 광중합 반응이 빠르게 진행함을 알 수 있었다.

Figure 1(b)는 광조사거리를 20 cm로 고정하고 UV 조사강도를 바꾸어가며 측정한 gel fraction의 변화 거동을 나타낸 결과이다. 약 90%의 gel fraction에 도달하는 반응시간은, 조사강도가 20W일 때는 약 15분의 반응시간이 소요된 반면에 40W일 때는 4분, 60, 80W에서는 3분이 소요되었다. UV 조사강도가 증가할수록 중합 속도가 빨라짐을 확인하였다.

Figure 1(c)는 광조사거리를 20 cm로, 조사강도는 40W로 고정하고, 광개시제의 종류를 바꾸어가며 측정한 gel fraction의 변화 거동을 나타낸 결과이다.

비슷한 분해 파장대를 가진 TPO, TPPO, TPO+HMPP, TPPO+HMPP를 광개시제로 사용했을 때 약 90%의 gel

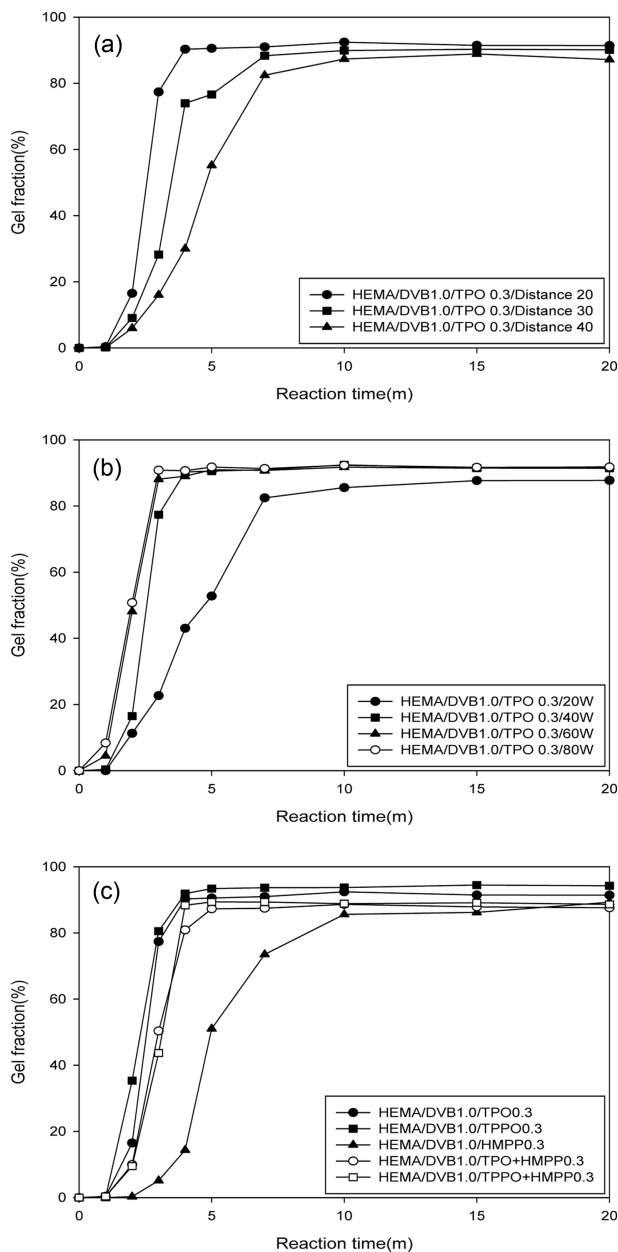


Figure 1. Gel fraction of the PHEMA hydrogels with the UV irradiation distance(a), UV light intensity(b), kinds of photoinitiator(c).

fraction에 도달하는 시간은 4분으로 큰 차이가 없었으나, 상대적으로 낮은 분해 파장대를 가진 HMPP는 20분 이상의 반응시간이 필요함을 확인할 수 있었다.

이러한 결과들을 고려하여, PHEMA 하이드로겔의 광중합 시 광개시제는 TPO, 조사거리는 20 cm, 조사강도는 80W로 반응조건을 설정하였다.

2. Chemical Structure (FT-IR spectrum)

제조된 PHEMA 하이드로겔의 FT-IR spectra를 Figure 2에 나타냈다. HEMA(a)의 -OH기 신축 진동이 3433 cm^{-1} (broad)

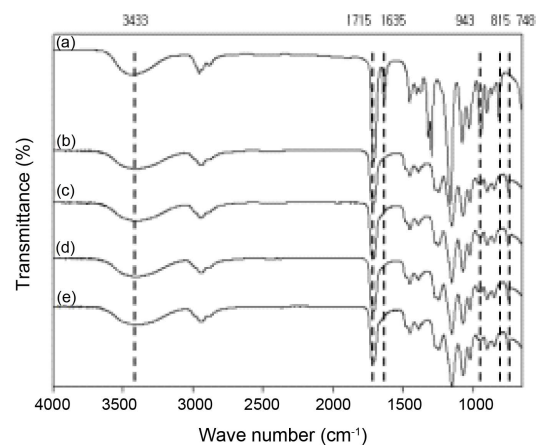


Figure 2. FTIR spectra of HEMA(a), HEMA/DVB/AIBN(b), HEMA/DVB/NVP/AIBN(c), HEMA/DVB/TPO(d), HEMA/DVB/NVP/TPO(e).

에서, 아크릴레이트의 $-\text{COO}-$ 기의 신축 진동이 1715 cm^{-1} (sharp)에서 나타남을 확인하였다. HEMA(a)와 PHEMA(b, c, d, e)를 비교하여 보면, monomer에서 나타났던 $815, 943, 1635\text{ cm}^{-1}$ 의 $\text{C}=\text{C}$ 이중결합 피크가 사라짐으로써 HEMA가 중합되었음을 알 수 있었다. 또한 748 cm^{-1} 에 나타나는 피크로부터 PHEMA가 4개 이상의 $-\text{CH}_2$ 그룹이 긴 사슬을 형성하고 있음을 확인하였다.

3. UV-Vis Spectrometer (Light Transmittance)

소프트콘택트용 소재로 사용하기 위해서는 90% 이상의 광투과율이 필요하다. 하이드로겔 제조 조건이 광투과율에 미치는 영향을 조사하기 위해 UV-Vis spectrometer를 이용하여 $200\sim 700\text{ nm}$ 범위의 파장에서 수화된 하이드로겔의 투과율을 측정하였다(Figure 3). Comonomer가 도입되었을 경우에도 순수 PHEMA 하이드로겔과 큰 차이 없이 90% 이상의 광투과율을 보였다. 또한 광중합방법으로 제조된 하이드로겔도 가시광선 영역에서 90% 이상의 높은 광투과율을 나타내어 소

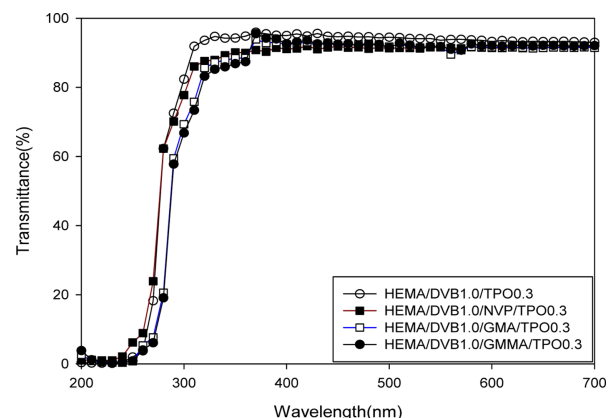


Figure 3. Transmittance spectra of the modified PHEMA hydrogels.

프트콘택트렌즈의 소재로 적용 가능함을 확인하였다.

4. Equilibrium Water Content (EWC)

PHEMA 하이드로겔의 수팽윤 거동을 알아보기 위해 중량법에 의해 평형함수율(EWC)을 측정하였다. Figure 4는 DVB 함량 증가에 따른 EWC 변화 거동을 나타낸 그림이다. 가교제인 DVB의 함량이 증가함에 따라 열중합 하이드로겔의 함수율은 39.2에서 35.4%로, 광중합 하이드로겔의 함수율은 39.3에서 34.7%로 감소하였다. 이는 가교제의 함량이 증가할수록 가교밀도가 증가하고 free volume이 작아져 함수율이 감

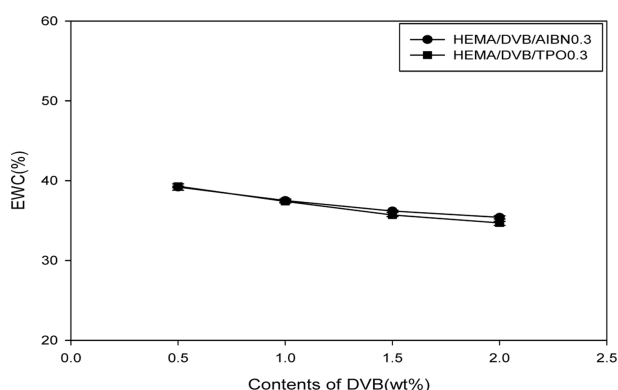


Figure 4. Water content of the PHEMA hydrogels with the content of DVB.

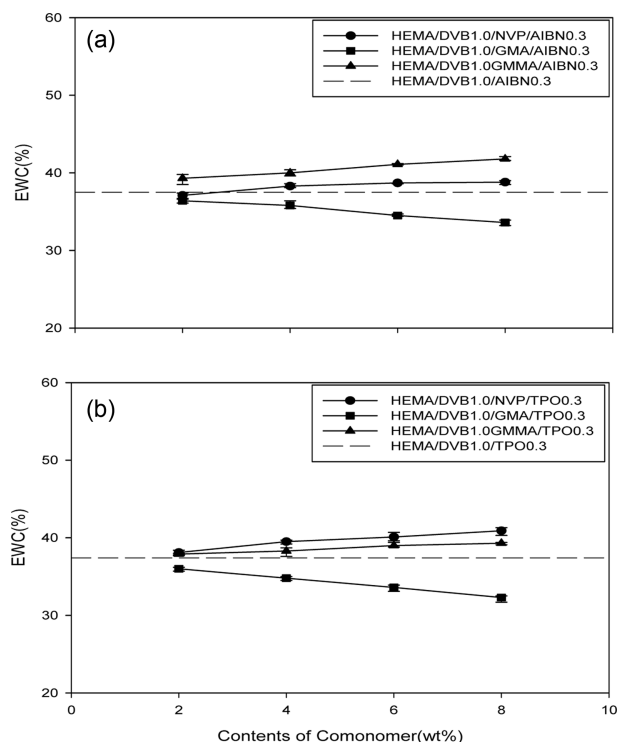


Figure 5. Water content of the p(HEMA-co-comonomer) hydrogels with the content of comonomer: (a) Thermal polymerization, (b) Photo polymerization.

소하는 것으로 생각된다. 중합 방법의 차이는 EWC에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Figure 5는 comonomer의 함량 증가에 따른 하이드로겔의 함수율 거동을 나타낸 그림이다. Comonomer로 NVP와 GMMA가 도입되었을 때, comonomer의 함량이 증가하면 함수율도 증가하는 경향을 나타냈다. NVP와 GMMA의 함량이 2에서 8 wt%로 증가함에 따라, 함수율은 열중합 제조 하이드로겔의 경우 NVP는 37.1에서 38.8%, GMMA는 39.3에서 41.8%로 증가하였다. 한편 광중합 제조 하이드로겔은 각각 38.1에서 40.9%, 37.9에서 39.3%로 증가하였다. 반면에 GMA는 함량이 증가할수록 열중합의 경우 36.4에서 33.6%, 광중합의 경우 36.0에서 32.3%로 함수율이 감소하였다.

5. Free/Bound Water Content Ratio in Hydrogel

PHEMA 하이드로겔 내부의 물의 상태를 분석하기 위해, 전술한 DSC 열량 측정법¹⁵으로 free water와 bound water의 함량비를 평가하였다. 하이드로겔내의 free water는 전이온도, 엔탈피, DSC thermograms 등이 순수한 물과 비슷한 거동을 나타내며, 고분자와의 수소결합에 참여하지 않고 어떠한 상호작용도 하지 않는다. 반면, bound water는 고분자 사슬과 직접적인 수소 결합을 하거나, 강한 상호작용을 하기 때문에 낮은 온도에서도 쉽게 얼지 않으며, 분리를 위해서는 상대적으로

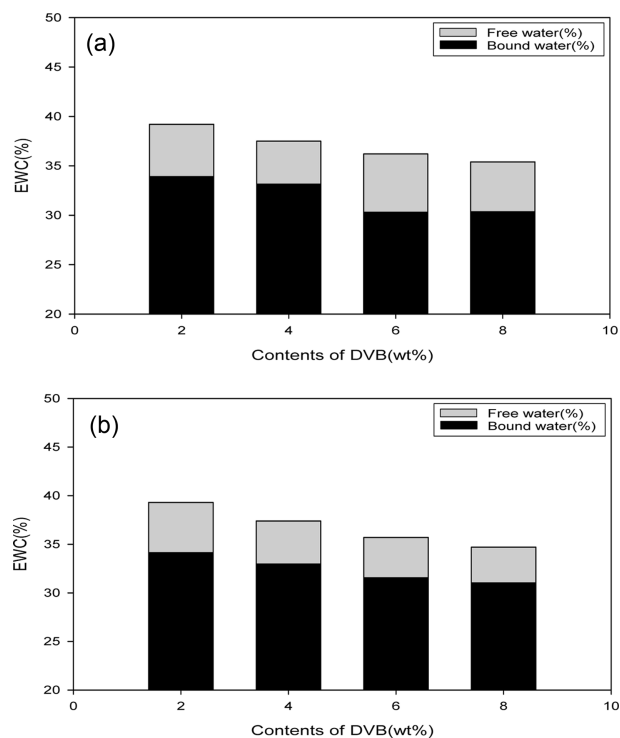


Figure 6. EWC and free to bound water ratio of the PHEMA hydrogels with the content of DVB: (a) Thermal polymerization, (b) Photo polymerization.

로 높은 온도가 필요하다.

Figure 6은 가교제 DVB의 함량 증가에 대한 free water와 bound water의 함량을 나타낸 그림이다. 가교제의 함량이 증가함에 따라 함수율이 감소하였으며, free water와 bound water의 함량 또한 비슷하게 감소하는 경향이 나타났다. 이것은 가교밀도가 증가함에 따라 free volume이 작아져 함수율이 감소한 것으로 생각된다.

Figure 7은 comonomer로 NVP가 도입된 PHEMA 하이드로겔의 평형 함수율 거동인데, NVP의 함량에 따라 함수율이 증가하는 경향을 보였다. 하이드로겔 내의 free water의 함량은 거의 변하지 않았지만 bound water의 함량은 각각 31.4에서 33.5%(열중합)로, 33.9에서 36.9%(광중합)로 증가하였다. 이는 NVP의 함량이 증가할수록 물분자와 극성기간의 상호작용

이 커졌기 때문인 것으로 생각된다.

GMMA가 도입된 공중합체 하이드로겔의 경우, GMMA의 함량이 증가할수록 함수율이 증가하였다. 하지만 NVP와는 반대로 함량이 증가할수록 free water의 함량이 6.7에서 12.5%(열중합), 3.8에서 8.7%(광중합)로 증가하였다. 이는 GMMA의 함량이 증가함에 따라 side chain의 길이가 증가하고, 그 결과 free volume이 증가하여 free water의 함량도 증가하는 것으로 판단된다.

GMA의 경우, 함량이 증가함에 따라 하이드로겔의 함수율은 감소하였다. 하이드로겔 내의 free water의 함량은 큰 변화를 보이지 않았지만, bound water의 함량은 30.5에서 26.8%(열중합), 32.4에서 28.5%(광중합)로 약 4% 감소하였다. 이와 같은 결과는 HEMA에 비해 상대적으로 소수성이 큰 GMA의

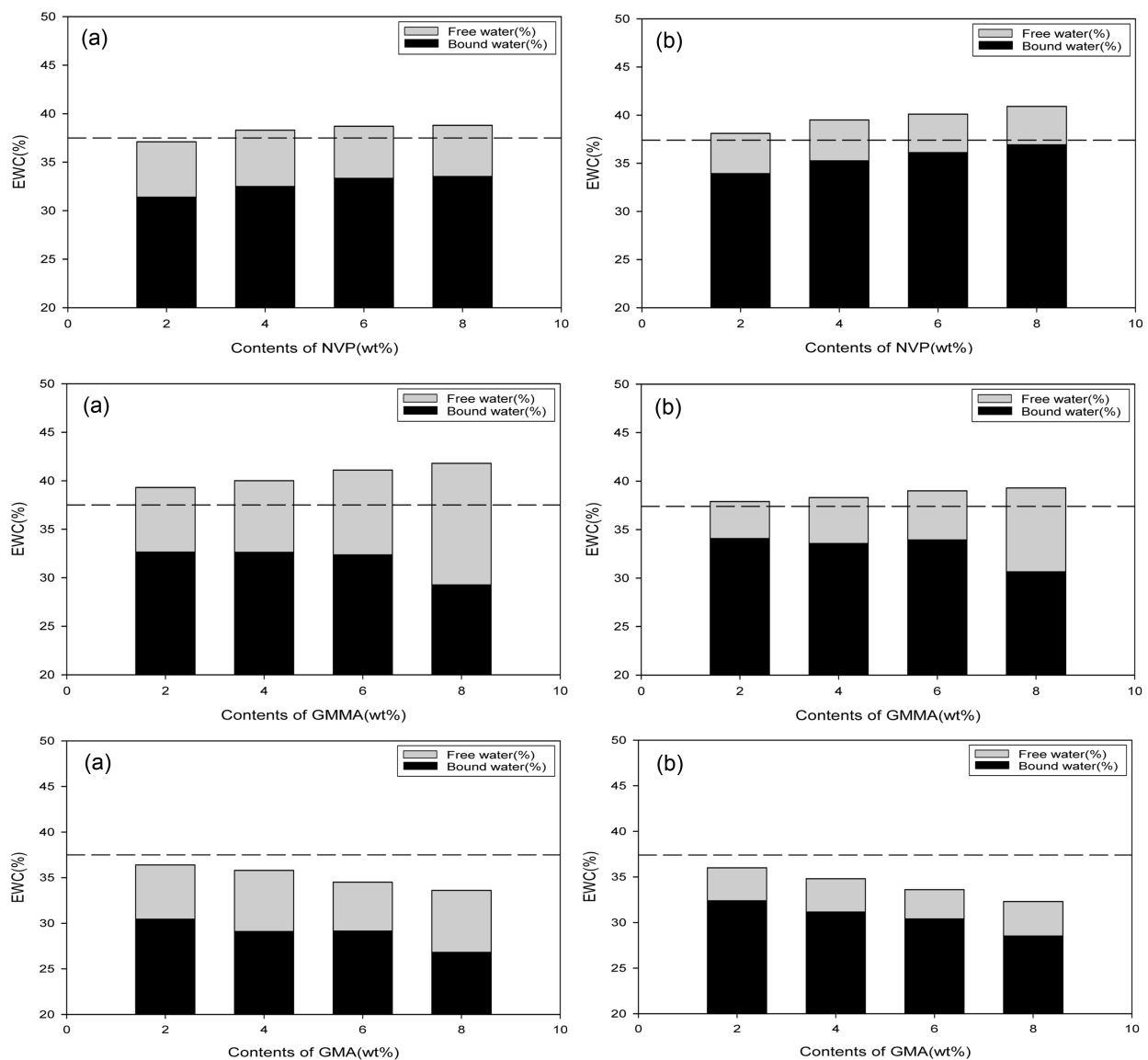


Figure 7. EWC and free to bound water ratio of the p(HEMA-co-comonomer) hydrogels with the content of comonomer: (a) Thermal polymerization, (b) Photo polymerization.

함량 증가로 물 분자와의 상호작용이 약해지기 때문에 bound water 함량이 감소한 것으로 생각된다. 따라서 GMA의 도입에 따른 함수율 감소의 주된 요인은 bound water의 함량이 감소하였기 때문인 것으로 추정된다.

중합방법에 따른 함수율의 변화 거동은 큰 차이를 보이지 않았으나, 광중합으로 제조한 하이드로겔의 경우 열중합에 비해 상대적으로 free water 함량은 낮고 bound water의 함량은

높은 것으로 나타났다.

6. Surface Wettability (Contact Angle)

Figure 8에는 가교제 DVB의 함량에 따른 접촉각을 측정한 결과를 나타냈다. 가교제의 함량이 증가하여도 접촉각은 거의 변화가 없었으며, 하이드로겔의 표면 습윤성이 가교밀도의 영향은 거의 받지 않고 있음을 알 수 있었다.

중합 방법에 따른 접촉각의 변화 거동을 살펴보면, 열중합으로 제조된 하이드로겔의 접촉각이 광중합으로 제조된 하이드로겔보다 약 9% 크게 측정되었다. 이는 광중합으로 제조된 하이드로겔의 표면 습윤성이 열중합 보다 더 향상되었음을 나타낸다.

p(HEMA-co-comonomer) 하이드로겔의 comonomer의 함량에 대한 접촉각의 변화거동을 Figure 9에 도시하였다. p(HEMA-co-NVP) 하이드로겔의 경우, NVP 함량 변화가 접촉각에 미치는 영향은 거의 없었지만, PHEMA 하이드로겔 보다는 접촉각이 약 6% 크게 측정되었다. 이는 NVP의 도입으로 하이드로겔 표면이 소수화 되었음을 나타낸다. 한편 p(HEMA-co-GMA)와 p(HEMA-co-GMMA) 하이드로겔은 comonomer의 함량이 증가할수록 접촉각이 감소하여 표면 습윤성이 향상되었음을 알 수 있다. GMA와 GMMA의 carbonyl기와 ether기에 포함된 산소와 OH의 존재로 인해 표면 습윤성이 향상된 것으로 생각된다.

7. Tensile Modulus

Figure 10에 HEMA 하이드로겔의 가교제(DVB) 함량에 따른 tensile modulus 변화를 중합 방법에 따라 비교하였다. Tensile modulus는 가교제의 함량이 증가함에 따라 열중합의 경우에는 0.2에서 0.8 MPa, 광중합의 경우에는 0.3에서 1.0 MPa로 증가하였다. 가교제의 함량이 증가할수록 가교 밀도가 증가하기 때문에 tensile modulus가 증가한 것으로 생각된다.

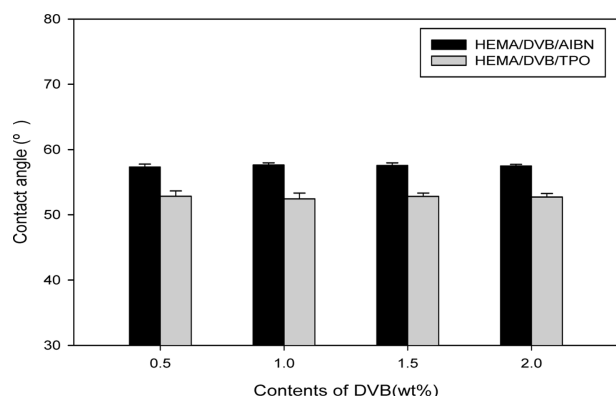


Figure 8. Contact angle of the PHEMA hydrogels with the content of DVB.

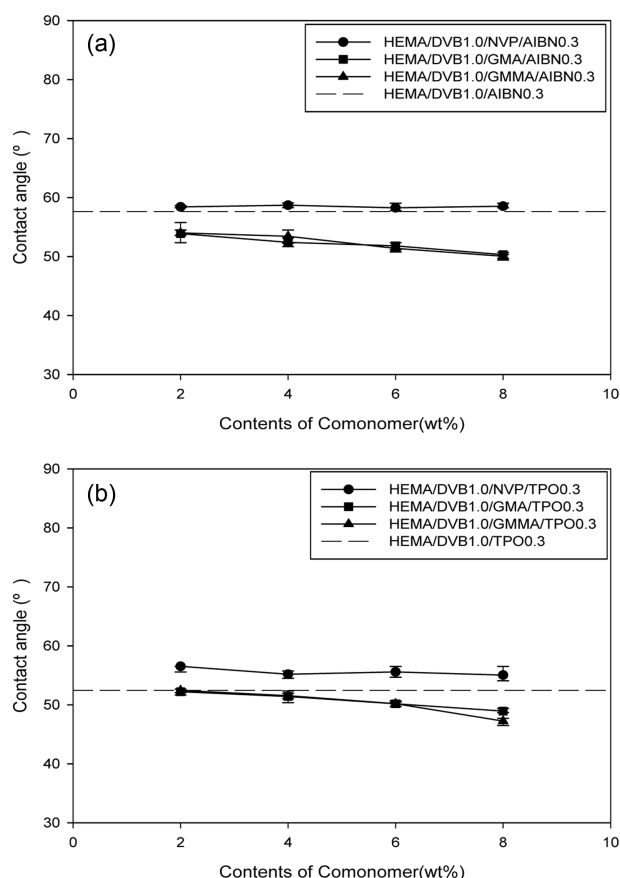


Figure 9. Contact angle of the p(HEMA-co-comonomer) hydrogels with the content of comonomer: (a) Thermal polymerization, (b) Photo polymerization.

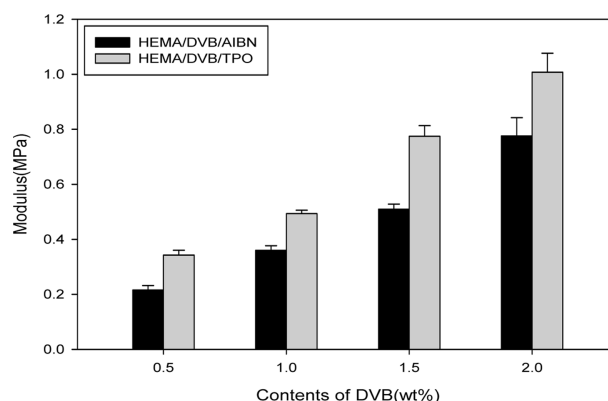


Figure 10. Tensile modulus of the PHEMA hydrogels with the content of DVB.

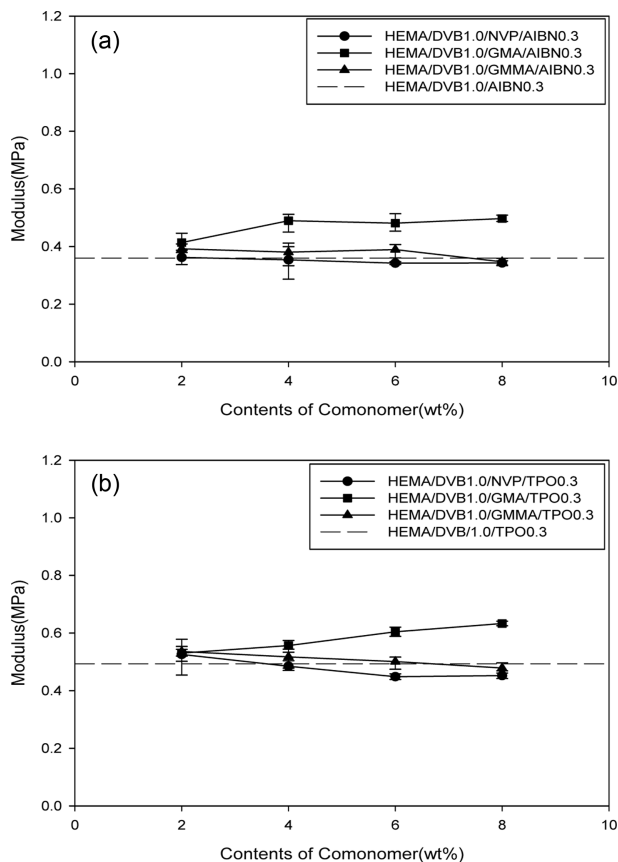


Figure 11. Tensile modulus of the p(HEMA-co-comonomer) hydrogels with the content of comonomer: (a) Thermal polymerization, (b) Photo polymerization.

Figure 11에는 p(HEMA-co-comonomer) 하이드로젤의 comonomer 조성에 따른 tensile modulus의 변화 거동을 나타내었다. NVP와 GMMA가 도입된 하이드로젤은 comonomer의 함량이 증가함에 따라 tensile modulus가 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 GMA가 도입된 하이드로젤의 tensile modulus는 comonomer의 함량이 2에서 8 wt.%로 증가함에 따라, 열중합은 0.4에서 0.5 MPa, 광중합은 0.5에서 0.6 MPa로 증가하였다. 이와 같은 tensile modulus 거동은 함수율 거동과는 정반대의 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

PHEMA 하이드로젤의 중합방법에 따른 tensile modulus 변화거동을 살펴보면, 광중합으로 제조한 하이드로젤이 열중합으로 제조한 하이드로젤보다 약 44% 정도 높은 tensile modulus를 나타내었다. 이는 광중합이 열중합에 비해 상대적으로 bound water의 함량이 높고, 낮은 온도 짧은 시간에 중합이 이루어지기 때문인 것으로 생각된다.

Conclusions

중합 방법이 하이드로젤의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위해 기존의 열중합 방법과 광중합 방법을 이용하여 개질

p(HEMA-co-comonomer) 하이드로젤을 제조하였다. 중합 방법과 comonomer의 도입 및 조성비가 PHEMA 하이드로젤의 구조 및 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

광중합시 비슷한 분해 파장대를 가진 TPO, TPPO, TPO+HMPP, TPPO+HMPP를 광개시제로 사용했을 때 약 90%의 gel fraction에 도달하는 시간은 4분으로 큰 차이가 없었으나, 상대적으로 낮은 분해 파장대를 가진 HMPP는 20분 이상의 반응시간이 필요함을 확인할 수 있었다. 또한 동일 조건하에서 UV 조사거리가 짧아질수록, UV 조사강도가 증가할수록 광중합 반응이 빠르게 진행함을 알 수 있었다.

NVP와 GMMA가 comonomer로 도입된 하이드로젤은 comonomer의 함량이 증가하면 함수율이 증가하는 경향을 나타냈다. NVP 함량 증가에 따른 bound water의 함량 증가가 함수율 증가의 주된 요인인 것으로 판단된다. 반면에 GMMA 함량에 따른 함수율의 증가는 하이드로젤 내의 free water 함량이 증가했기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 GMA가 도입되었을 때에는 함량이 증가할수록 함수율은 감소하였다. GMA 함량 증가에 따른 하이드로젤 내의 bound water 함량 감소 거동이 함수율 감소의 주된 요인인 것으로 생각된다. 중합방법에 따른 함수율은 큰 차이가 없었지만 광중합으로 제조한 하이드로젤이 열중합으로 제조한 하이드로젤에 비해 bound water 함량이 높게 나타났다.

PHEMA 하이드로젤의 표면 습윤성에 미치는 comonomer의 영향을 살펴보면, NVP가 도입되었을 경우 접촉각이 크게 나타나 하이드로젤 표면이 소수화 되었음을 나타낸다. 반면에 GMA와 GMMA가 도입되면 PHEMA 하이드로젤 보다도 접촉각이 낮게 측정되어 표면 습윤성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 중합 방법에 따른 접촉각의 변화 거동을 살펴보면, 열중합으로 제조된 하이드로젤의 접촉각이 광중합으로 제조된 하이드로젤보다 약 9% 크게 측정되었다. 이는 광중합으로 제조된 하이드로젤의 표면 습윤성이 열중합 보다 더 향상되었음을 나타낸다.

PHEMA 하이드로젤의 tensile modulus는 가교제의 함량에 따라 증가하였고, 열중합으로 제조한 하이드로젤보다 광중합으로 제조한 하이드로젤이 높게 측정되었다. 또한 GMA가 comonomer로 도입된 하이드로젤은 comonomer의 함량이 증가하면 tensile modulus가 증가하였으며, NVP와 GMMA는 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다.

이러한 결과로부터 PHEMA 하이드로젤을 광중합 공정으로 중합하였을 때, 기존의 열중합 방법에 비해 표면 습윤성 및 기계적 강도 등의 물성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 수화된 하이드로젤은 중합 방법의 차이나 comonomer의 도입 여부와 상관없이 가시광선 영역에서 90% 이상의 광투과율을 나타내 소프트콘택트렌즈 재료로의 적용 가능성을 확인하였다. 또한 NVP, GMA, GMMA 등의 comonomer의 도입이 PHEMA 하이드로젤의 함수율, 표면 습윤성, 기계적 특성 등의 물성 조

절 및 개선에 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. D. G. Pedley, P. J. Skelly, and B. J. Tighe, "Hydrogels in Bio-medical Applications", *British Polymer J.*, **12**, 99 (1980).
2. E. Calo and V. V. Khutoryanskiy, "Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products", *European Polymer Journal*, **65**, 252 (2015).
3. Y. M. Kang, E. S. Kim, S. H. Lee, J. S. Son, B. Lee, J. H. Kim, and M. S. Kim, "Synthetic and Application of Stimuli-sensitive Polymer", *Polymer Science and Technology*, **20**, 3 (2009).
4. O. Wichterle and D. Lim, "Hydrophilic Gels for Biological Use", *Nature*, **185**, 117 (1960).
5. L. C. Bengani, G. W. Scheiffele, and A. Chauhan, "Incorporation of polymerizable surfactants in hydroxyethyl methacrylate lenses for improving wettability and lubricity", *J. of Colloid and Interface Sci.*, **445**, 60 (2015).
6. J. Wang, F. Sun, and X. Li, "Preparation and Antidehydration of Interpenetrating Polymer Network Hydrogels Based on 2-hydroxyethyl Methacrylate and N-vinyl-2-pyrrolidone", *J. of Applied Polymer Sci.*, **117**, 1851 (2010).
7. Eunsun Seo, "Fabrication and Properties of Modified Hydrogels Based on PHEMA for Soft Contact Lens", *Master's Thesis*, Chonnam National Univ. (2016).
8. T. Naduvilath, E. B. Papas, and J. P. Lazon, "Demographic Factors Affect Ocular Comfort Ratings During Contact Lens Wear", *Optom Vis Sci.*, **93**(8), 1004 (2016).
9. A. Singh, P. K. Sharma, V. K. Garg, and G. Garg, "Hydrogels: A review", *International Journal of Pharmaceutical Science Review and Research*, **4**, 2 (2010).
10. K. S. Anseth, C. N. Bowman, and L. Brannon-Peppas, "Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination", *Biomaterials*, **17**(17), 1647 (1996).
11. C. Decker, "Photoinitiated curing of multifunctional monomers", *Acto Polymer*, **45**, 333 (1994).
12. J. H. Ahn, Y. S. Jeon, D. J. Chung, and J. H. Kim, "Preparation and Swelling Behavior of Stimuli-responsive PHEMA Hybrid Gels", *Polymer(Korea)*, **35**, 94 (2011).
13. M. Tanaka and A. Mochizuki, "Effect of Water Structure on Blood Compatibility Thermal Analysis of Water in Polymethacrylate", *J. Biomed. Mater. Res. A*, **68**, 684 (2004).
14. M. Tasaka, S. Suzuki, Y. Ogawa, and M. Kamaya, "Freezing and Nonfreezing Water in Charged Membranes", *J. Membrane Sci.*, **38**, 175 (1988).
15. K. F. Baker and J. Cattiaux, "Thermal Analysis High Sensitivity Determination of Clustered Water in Polyethylene by DSC", *Du Pont Company*, Paris (1977).
16. I. Tranoudis and N. Efron, "Water properties of soft contact lens materials", *Contact Lens Anterior Eye*, **27**(4), 193 (2004).