

## ZrCl<sub>4</sub> Catalyzed Synthesis of Methyl Acrylate and Application of Contact Lens

Kyung Hee Yun<sup>1,\*</sup>, Hwa Hyun Cha<sup>1</sup>, Ju Yeon Park<sup>1</sup>, Jin Hee Lee<sup>2</sup>, and Tae Sun Chang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dept. of R&D Center, INTEROJO INC., Pyongtaek 17744, Korea

<sup>2</sup>Center for Environment and Sustainable Resources, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea

(Received November 14, 2018; Revised November 30, 2018; Accepted December 10, 2018)

**Purpose:** The conditions for the synthesis of methyl acrylate (MA) via acrylic acid (AA) esterification were optimized. The reaction was catalyzed by ZrCl<sub>4</sub> and performed in the absence of any solvent. In addition, the prepared MA was applied to the production of contact lens. **Methods:** MA was synthesized via the esterification of acrylic acid (AA) by using ZrCl<sub>4</sub> as an acid catalyst. The numerous parameters were optimized to maximize the yield of MA. MA was characterized using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and gas chromatography (GC). Lab-made MA was applied to the synthesis of contact lens to check its potential usability as a contact lens material. Physical properties such as water content (%), visible transmittance (%), and tensile strength (kgf/cm<sup>2</sup>) were examined. **Results:** ZrCl<sub>4</sub> catalyst was used to synthesize MA; a yield of 85.9% was obtained under optimal reaction conditions. The obtained MA was purified to 95.0% by azeotropic distillation. The contact lens manufactured by lab-made MA exhibited excellent visible transmittance and the suitable water content. **Conclusions:** The physical properties of the manufactured contact lens support the fact that the ZrCl<sub>4</sub> catalyzed MA synthesis process is suitable for the production of contact lens.

**Key words:** Contact lens, ZrCl<sub>4</sub>, Methyl acrylate, Water content, Transmittance

### 서 론

소프트 콘택트렌즈는 대표적으로 아크릴레이트 계열인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), methyl methacrylate (MMA), methyl acrylate (MA) 등을 이용해 만들고 있으며, 생체적합성, 함수율, 친수성, 고 산소투과성, 유연성 등의 특성이 요구된다.<sup>[1-5]</sup>

소프트 콘택트렌즈의 주재료인 아크릴레이트계 모노머는 산 촉매를 이용한 에스터화 반응을 이용하여 제조하고 있다. 이때 황산과 같은 액체 산 촉매를 이용하여 에스터화 반응을 진행할 경우, 액체 산 촉매의 분리가 어렵기 때문에 반응된 아크릴레이트에 소량의 액체 산 촉매가 남아 있게 된다. 남아 있는 액체 산 촉매는 렌즈의 물성을 변화시키기 때문에 액체 산 촉매로 제조된 아크릴레이트의 경우, 렌즈의 재료로서 적합하지 않다. 따라서 비교적 분리가 쉬운 산 촉매를 이용하는 기술 개발이 요구된다. Hao

등<sup>[6]</sup>은 fluorous biphasic system에서 하프늄(Hf)과 지르코늄(Zr) 촉매를 이용하여 80% 이상의 수득률 나타내는 에스터화 반응을 제시하였다. Sun 등<sup>[7]</sup>은 용매가 없는 조건에서 제거가 쉬우며 높은 수득률을 얻는 에스터화 반응을 위하여 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 촉매를 사용하였고 71%의 수득률을 얻었다고 보고하였다.

소프트 콘택트렌즈 재료로 사용할 아크릴레이트계 모노머를 합성하기 위해서는 용매가 없는 조건에서 높은 수득률을 얻은 지르코늄이 함유된 촉매를 사용하는 것이 유용하다. 또한 더 높은 수득률을 얻기 위한 새로운 반응 조건이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 acrylic acid(AA)의 에스터화 반응을 통해 소프트 콘택트렌즈 재료로 사용 가능한 MA를 합성하기 위한 연구를 수행하였다. 반응 후 분리가 쉬운 산 촉매인 지르코늄을 이용하였으며, 80% 이상의 수득률을 얻기 위해 다양한 조건에서 반응을 최적화 하였다. 합성된 MA는 소프트 콘택트렌즈의 주 재료인 HEMA와 가

\*Corresponding author: Kyung Hee Yun, TEL: +82-31-612-8661, E-mail: ykh@interojo.com

교제인 divinylbenzene(DVB)와 공중합하여 소프트 콘택트 렌즈를 제조하였으며, 소프트 콘택트렌즈 재료로써의 사용 가능성을 알아보았다.

## 대상 및 방법

### 1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 HEMA, AA, DVB, 헥산,  $ZrCl_4$ 는 Sigma-Aldrich(USA)에서 구입하였고 메탄올은 Samchun (Korea)에서 구입하였으며 azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Junsei(Japan)에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 소프트 콘택트 렌즈 제조시 Polypropylene으로 제조된 몰드를 사용하였다.

### 2. MA 합성 및 콘택트렌즈 제조

Fig. 1은 AA의 에스터화 반응을 나타낸 그림이다. 오일배스 안에 설치된 3구 플라스크에 AA (5.0 mol), 메탄올 (10 mol)과 촉매인  $ZrCl_4$  (0.1~1.0 mol%)를 첨가하고 마그네틱 바를 이용하여 교반하였다. 촉매농도, 메탄올의 양, 반응 온도, 반응 시간을 변화시키며 수득률을 조사하였다. 반응 후 높은 순도의 MA를 제조하기 위해, 공비제인 헥산을 첨가하여 공비증류를 실시하였고 최대 95.0%의 순도를 가지는 투명한 액상 상태의 MA를 얻었다.

합성한 MA는 HEMA, 가교제인 DVB 그리고 개시제 AIBN을 몰드에 넣은 후, 드라이 오븐(OF-22GW, JEIO TECH, Korea)에서 100°C로 30분간 열 중합하여 소프트 콘택트렌즈를 제조하였다.

### 3. 측정기기 및 분석

합성한 MA는 FTIR, NMR을 통해 구조를 분석하였다. FTIR (ALPHA-T FT-IR Spectrometer, Bruker, USA)의 경우, 400-4000  $cm^{-1}$  범위에서 ATR mode 통해 측정하였다.  $^1H$ -NMR(Avance III-HD, Bruker, USA)은  $CDCl_3$ 에 시료를 용해시켜 측정하였다. 생성물의 수득률 측정은 GC(HP-5890, Hewlett-Packard, USA)를 이용하였다. Carrier gas는 He을 사용하였고, DB-Wax(30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu m$  Agilent, USA)컬럼 및 FID 검출기를 사용하였다. 측정된 값은 다음의 식 (1)을 통해 수득률 (yield)을 계산하였다.

$$Yield, \% = \frac{Area\ of\ MA}{Area\ of\ AA + Area\ of\ MA} \times 100 \quad (1)$$

초기 반응속도는 반응온도에 따른 MA의 수득률이 30%

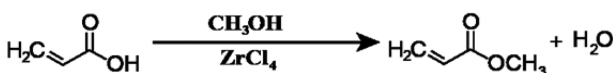


Fig. 1. Schematic representation of MA synthesis using  $ZrCl_4$ .

를 넘지 않도록 5분간 반응 시킨 후 GC를 이용하여 측정하였다. 측정된 값은 반응한 AA의 몰수를 반응시간으로 나누어 초기 반응속도를 계산하였다(mol/min).

제조된 소프트 콘택트렌즈의 함수율은 중량법을 사용하여 측정하였다. 시료는 드라이오븐(OF-22GW, JEIO TECH, Korea)을 사용하여 건조하였고, 건조된 시료 및 함수된 시료의 무게를 측정하여 계산식에 의해 산출하였다. 소프트 콘택트렌즈의 인장강도는 10개의 콘택트렌즈를 시편 절단기를 이용하여 4 × 2 mm의 시편을 제작한 후 인장강도기 (Instron-3343, Instron, USA)로 측정하였고, 가시광선 투과율은 5개의 렌즈를 phosphate buffer saline (PBS) 용매가 채워진 셀에 투입한 후 UV spectrometer (Lambda 650, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 구조 분석

AA의 에스터화 반응을 통해 합성한 MA는 FTIR과  $^1H$ -NMR 통해 구조를 분석하였고, 그 결과를 각각 Fig. 2(a)와 2(b)에 나타내었다. FTIR 스펙트럼의 경우 1740  $cm^{-1}$ 에서 에스터 작용기의  $-CO-$ 의 이중결합에 기인한 흡수 피크가 확인되었으며, 1250  $cm^{-1}$ 에서 에스터 작용기의  $-CO-$ 의 단일결합에 의한 흡수 피크가 확인되었다. 3000  $cm^{-1}$  이상에서  $-OH$  넓은 흡수 피크가 감소하는 것을 확인하였다. 이는 AA의  $-OH$  기가 에스터화 반응에 의해  $-OCH_3$  작용기로 치환되었기 때문이다(Fig. 2(a)).<sup>[8,9]</sup>  $^1H$ -NMR의 경우  $\delta=3.77$  ppm에서  $-OCH_3$  피크,  $\delta=6.12$  ppm에서  $=CH$  피크를 확인할 수 있었고,  $\delta=5.83$  ppm과 6.41 ppm에서  $=CH_2$  피크를 확인할 수 있었다.  $\delta=1.80$  ppm과  $\delta=3.46$  ppm에서 반응 후 남은 메탄올의  $-OH$ 와  $-CH_3$  피크를 확인할 수 있다 (Fig. 2(b)).<sup>[10]</sup> 이를 통해 MA를 확인하였다.

### 2. 촉매 농도에 따른 수득률의 변화

Fig. 3은 촉매 농도에 따른 MA 수득률의 변화를 곡선으로 나타낸 것이다. 촉매는 AA 대비 0.1에서 1.0 mol%의 농도로 사용하였고, 60°C에서 반응을 진행하였다. 대부분 촉매의 농도가 증가할수록 초기 수득률이 증가하며 24시간 이후에서는 수득률이 유지되는 것을 확인하였다. 촉매의 농도가 증가할수록 수득률이 증가하는 이유는 촉매의 양이 증가함에 더 많은 촉매 활성 자리(active site)가 존재하기 때문이다.<sup>[11,12]</sup> 또한 24시간 이후 수득률이 유지되는 것은 반응이 평형에 이르렀기 때문인 것으로 판단된다. 0.5 mol% 와 1.0 mol%의 경우, 18시간 반응했을 때 수득률 80% 이상을 달성하는 것을 확인하였고, 이후의 반응시간 동안에는 비슷한 수득률을 나타내는 것을 확인하

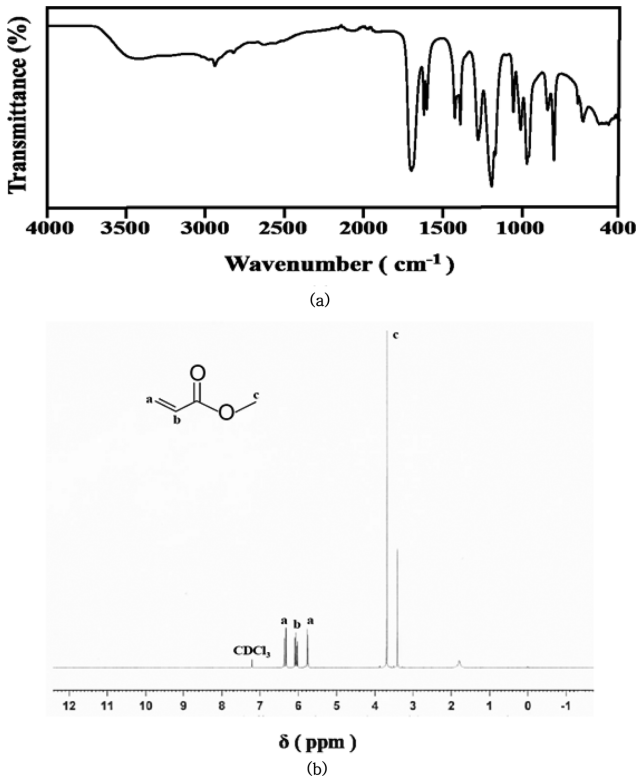


Fig. 2. Structure analysis for MA. (a) FTIR spectrum, (b) <sup>1</sup>H-NMR spectrum.

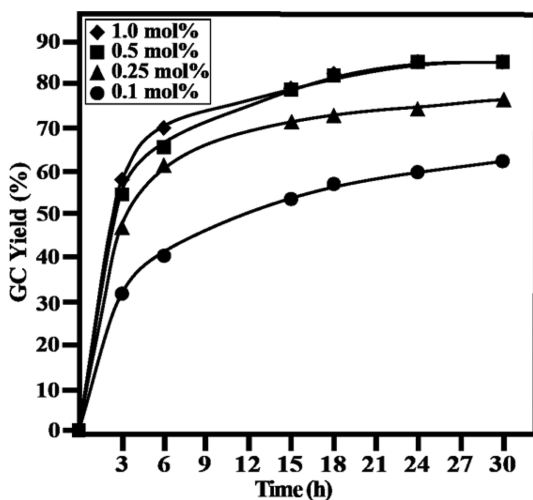


Fig. 3. Effects of catalyst concentration on MA yield (AA: methanol=1:2, temperature = 60°C).

였다. 이를 통해 같은 수득률을 나타내는 경우, 적은 촉매량을 사용하는 0.5 mol% 농도가 최적의 촉매농도라 할 수 있다.

### 3. 반응 온도 및 반응 시간에 따른 수득률의 변화

Fig. 4는 반응 온도에 따른 MA 수득률의 변화를 시간의 변화에 따라 곡선으로 나타낸 것이다. 온도는 상온(25°C)에서부터 온도를 높여가며 실험을 진행하였다. 전체적으

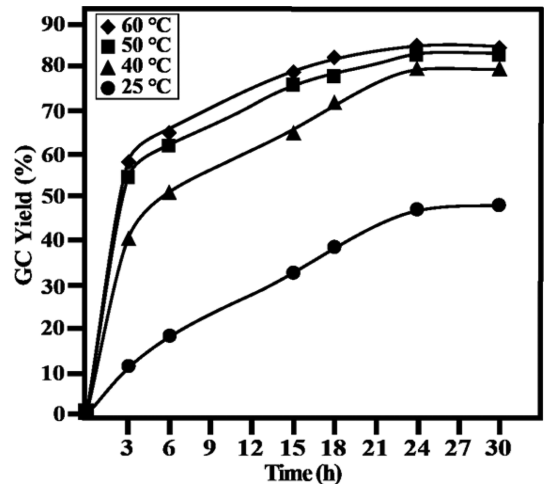


Fig. 4. Effects of reaction time and temperature on MA yield (AA:methanol=1:2, ZrCl<sub>4</sub>=0.5 mol%).

로 반응 시간이 증가할수록 수득률이 증가하며 24시간 이후 수득률은 더 이상 증가하지 않았다. 이를 통해 최적의 반응 시간은 24시간인 것을 알 수 있었다. 24시간 이후 수득률이 증가하지 않는 이유는 에스터화 반응이 가역반응이기 때문이다.<sup>[13]</sup> 반응 초기에 MA가 생성되는 정반응으로 반응이 진행되나, 시간이 경과함에 따라 반응이 평형에 도달하여 수득률이 일정하게 유지되는 것이다.

MA의 수득률은 반응 온도가 증가 할수록 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 AA의 에스터화 반응은 흡열 반응으로, 온도가 증가할수록 MA의 생성 방향으로 평형이 이동하고 반응 속도가 증가하기 때문이다.<sup>[14]</sup> 반응시간이 3시간 이전의 경우, 반응온도 50°C와 60°C의 수득률의 차이가 크게 나타나지 않았다. 이를 비교하기 위해 초기 반응속도를 구하였고, 50°C에서  $4.08 \times 10^4$  mol/min, 60°C에서  $5.66 \times 10^4$  mol/min의 값을 나타내었다. 이를 통해 60°C에서 빠르게 반응하는 것을 알 수 있었다. 반면 60°C보다 높은 온도에서는 부반응이 진행되어 고분자 형태의 침전이 형성되는 것을 관찰하였고 GC를 통한 수득률 측정이 불가능하였다(data not shown). 이 결과 반응이 최대한 촉진되면서 부반응을 최소화할 수 있는 최적의 온도는 60°C인 것을 알 수 있다.

### 4. AA와 메탄올의 비율에 대한 수득률의 변화

Fig. 5는 AA와 메탄올의 mole 비율에 따른 MA 수득률을 시간의 변화에 따라 곡선으로 나타낸 것이다. 고정된 온도와 촉매의 농도 조건에서, 1:1, 1:1.5, 1:2, 세 가지의 AA:메탄올 비율에서 에스터화 반응을 진행하였다. AA 대비 메탄올의 양이 증가하면서 MA의 수득률이 증가하였다. AA와 동일한 양의 메탄올을 첨가한 경우에는 70.1%의 수득률을 보였으며, 1.5배와 2배의 메탄올을 첨가한 경우,

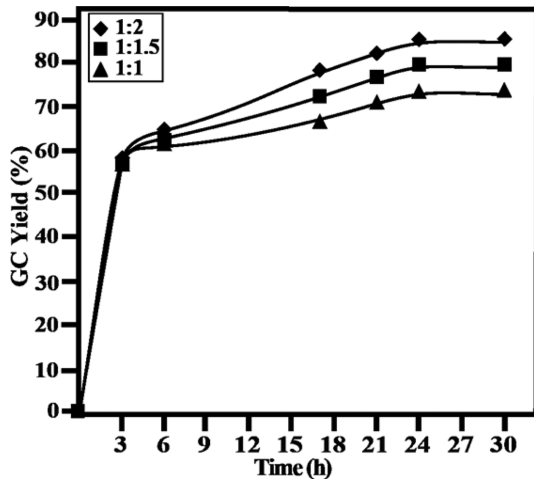


Fig. 5. Effects of AA:methanol ratio on MA yield ( $ZrCl_4=0.5$  mol%, temperature =  $60^\circ C$ ).

Table 1. Physical properties of contact lens

Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Modulus (MPa)	Water content (%)	Visible transmittance (%)
6.50±0.50	160±11	0.680±0.100	37.0	99.5

각각 79.4%, 85.9%의 수득률을 보였다. 이는 AA의 에스터화 반응이 평형 반응이므로 메탄올의 비율이 증가함에 따라 수득률이 증가하는 방향으로 평형이 이동하기 때문이다.<sup>[15]</sup> AA mole에 대해 2배의 메탄올을 첨가하는 조건이 가장 적절한 것으로 판단된다.

### 5. 콘택트렌즈의 물리적 특성

합성한 MA를 소프트 콘택트렌즈 재료인 HEMA, DVB를 개시제인 AIBN과 함께 교반하였으며, 몰드에 혼합 용액을 주입 후  $100^\circ C$  오븐에 넣고 약 30분 동안 열 중합하여 소프트 콘택트렌즈를 제조하였다. 중합된 렌즈의 물리적 특성을 알아보기 위해 인장강도, 흡수율, 가시광선 투과율을 측정하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 인장강도는 평균  $6.50 \text{ kgf/cm}^2$ 이며, 신율은 160%, 경도는  $0.680 \text{ MPa}$ 를 나타냈다. 이는 순수한 HEMA를 이용하여 제조한 소프트 콘택트렌즈의 인장강도 일반적인 소프트 콘택트렌즈 물질이 갖는 물성과 비슷한 값을 나타내었다.<sup>[16]</sup> 평균 흡수율은 37.0%이며, 평균 가시광선투과율은 99.5%를 나타내었다.

### 결론

본 연구에서는  $ZrCl_4$  촉매를 사용하여 AA의 에스터화 반응을 통해 MA를 합성하였으며, 소프트 콘택트렌즈 재

료인 HEMA, DVB와 함께 공중합하여 소프트 콘택트렌즈를 제조하고 물리적 특성을 평가하여 소프트 콘택트렌즈 재료로서의 사용 가능성을 확인하였다.

실험 결과, 최적의 합성 조건인 0.5 mol%의  $ZrCl_4$ ,  $60^\circ C$ , 24시간의 반응 조건에서 85.9%의 MA를 얻을 수 있었으며, 공비증류를 통해 순도 95.0%의 MA를 얻을 수 있었다. 본 연구의 결과는 지르코늄 촉매를 이용한 선행연구에서의 반응 조건 보다 높은 수득률을 갖는 것으로 확인되었다.

합성된 MA를 이용하여 제조한 소프트 콘택트렌즈의 물리적 특성은 인장강도  $6.50 \text{ kgf/cm}^2$ , 신율 160%, 경도는  $0.680 \text{ MPa}$ 를 나타냈다. 또한 우수한 투명도를 가지며, 흡수율은 37.0%임을 확인하였다. 이는 소프트 콘택트렌즈에 요구되는 특성을 모두 만족하는 수치로써,  $ZrCl_4$  촉매를 사용하여 합성된 MA가 소프트 콘택트렌즈의 재료에 적합한 물질이라는 것을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 중소기업 기술혁신역량 강화를 위한 한국화학연구원 「KRICT 디딤돌사업」의 지원을 받아 수행되었음.

### REFERENCES

- [1] Song KS, Lee JH, Sung AY. Polymerization and application of contact lens materials. *J Korean Ophthalmic Opt Soc.* 2003;8(2):129-134.
- [2] Bae WR, Lee DY. Contact lens materials and applications. *Korean Industrial Chemistry News.* 2015;18(6):21-28.
- [3] Sung AY, Kim TH, Kong JI. Polymerization of hydrogel contact lens with high oxygen transmissibility. *J Korean Ophthalmic Opt Soc.* 2006;11(1):49-53.
- [4] Nicolson PC, Vogt J. Soft contact lens polymers: an evolution. *Biomaterials.* 2001;22(24):3273-3283.
- [5] Goda T, Ishihara K. Soft contact lens biomaterials from bioinspired phospholipid polymers. *Expert Rev Med Devices.* 2006;3(2):167-174.
- [6] Hao X, Yoshida A, Nishikido J.  $Hf[N(SO_2C_8F_{17})_2]_4$  as a highly active and recyclable Lewis acid catalyst for direct esterification of methacrylic acid with methanol in a fluorous biphasic system. *Green Chem.* 2004;6(11):566-569.
- [7] Sun HB, Hua R, Yin Y.  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ : An efficient, cheap and reusable catalyst for the esterification of acrylic acid and other carboxylic acids with equimolar amounts of alcohols. *Molecules.* 2006;11(4):263-271.
- [8] Brostow W, Datashvili T, Hachenberg KP. Synthesis and characterization of poly(methyl acrylate) +  $SiO_2$  Hybrids.

- e-Polymers. 2008;8(1):1-13.
- [9] Nyquist RA, Fiedler S, Streck R. Infrared study of vinyl acetate, methyl acrylate and methyl methacrylate in various solvents. *Vib Spectrosc.* 1994;6(3):285-291.
- [10] Baccaro S, Casieri C, Cemmi A, Chiarini M, D'Aiuto V, Tortora M. Characterization of  $\gamma$ -radiation induced polymerization in ethyl methacrylate and methyl acrylate monomers solutions. *Radiat Phys Chem.* 2017;141(1):131-137.
- [11] Na SK, Kong BG, Choi CY, Kim JG, Hong WH, Nah JW. The kinetics of transesterification between dimethylterephthalate and 1,3-propanediol. *Polym Kor.* 2005;29(1):41-47.
- [12] Cao F, Chen Y, Zhai F, Li J, Wang J, Wang X et al. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid. *Biotechnol Bioeng.* 2008;101(1):93-100.
- [13] Nuithitikul K, Prasitturattanachai W, Hasin W. Comparison in catalytic activities of sulfated cobalt-tin and sulfated aluminium-tin mixed oxides for esterification of free fatty acids to produce methyl esters. *Energy Procedia.* 2017;138(1):75-80.
- [14] Aafaqi R, Mohamed AR, Bhatia S. Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts. *J Chem Technol Biotechnol.* 2004;79(10):1127-1134.
- [15] JagadeeshBabu PE, Sandesh K, Saidutta MB. Kinetics of esterification of acetic acid with methanol in the presence of ion exchange resin catalysts. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50(12):7155-7160.
- [16] Tranoudis I, Efron N. Tensile properties of soft contact lens materials. *Cont Lens Anterior Eye.* 2004;27(4):177-191.

## ZrCl<sub>4</sub>를 이용한 Methyl acrylate 합성 및 콘택트렌즈 응용

윤경희<sup>1,\*</sup>, 차화현<sup>1</sup>, 박주연<sup>1</sup>, 이진희<sup>2</sup>, 장태선<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(주) 인터로조 기술연구소, 평택, 17744

<sup>2</sup>한국화학연구원 환경자원연구센터, 대전, 34114

투고일(2018년 11월 14일), 수정일(2018년 11월 30일), 게재확정일(2018년 12월 10일)

**목적:** AA의 에스터화 반응을 통해 MA를 제조하기 위한 다양한 반응조건을 최적화하였다. ZrCl<sub>4</sub> 촉매를 이용하여 용매가 없는 조건에서 합성을 진행 하였다. 합성된 MA를 콘택트렌즈 재료로서의 사용 가능성을 판단하였다. **방법:** ZrCl<sub>4</sub> 촉매를 이용하여 AA의 에스터화 반응을 통해 MA를 합성하였고, 열 중합을 이용하여 콘택트렌즈를 제조하였다. 합성한 MA는 GC, NMR, FTIR를 이용해 분석하였고, 함수율, 인장강도, 가시광선 투과율을 분석으로 합성한 MA의 콘택트렌즈 재료로써 사용 가능성을 조사하였다. **결과:** ZrCl<sub>4</sub> 촉매를 이용하여 최적의 반응 조건에서 85.9%의 수득률로 MA를 합성 하였고 공기중류를 통해 순도 95.0%의 MA를 얻었다. 합성한 MA를 이용하여 콘택트렌즈를 제조하였고, 가시광선 투과율과 함수율이 콘택트렌즈의 기준에 만족하는 결과를 나타내었다. **결론:** 본 연구를 통해, ZrCl<sub>4</sub> 촉매를 사용하여 콘택트렌즈의 원료로 사용할 수 있는 MA를 합성하였다.

**주제어:** 콘택트렌즈, ZrCl<sub>4</sub>, Methyl acrylate, 함수율, 가시광선 투과율