고 굴절률을 가진 3-vinylaniline의 친수성 렌즈로의 응용

예기훈 · 김태훈 · 성아영*

대불대학교 안경광학과

(접수 2011. 1. 15; 수정 2011. 1. 21; 게재확정 2011. 1. 21)

Hydrogel Lens Application of 3-Vinylaniline with High Refractive Index

Ki-Hun Ye, Tae-Hun Kim, and A-Young Sung*

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

(Received January 15, 2011; Revised January 21, 2011; Accepted January 21, 2011)

주제어: 3-vinylaniline, 굴절률, 자외선 차단

Keywords: 3-vinylaniline, Refractive index, UV-Blocking

서 론

현재 다양한 물리화학적 특성을 지닌 공중합체가 여러 분야에서 다양하게 활용되고 있으며, 특히 콘택트렌즈 재료를 중심으로 이루어지고 있는 고기능성 안의료용 고분자는 최근 매우 활발하게 연구되고 있다.^{1,4} 특히 항균성 및 자외선 차단 등의 기능성은 최근 환경오염과 건강에 대한 관심의 증가로 인해 더욱 주목받고 있으며, 이에 대한 연구도 계속 진행되고 있다.^{5,6} 콘택트렌즈 소재는 시력교정에 필수적 요소인 굴절률(refractive index), 광 투과율(optical transmittance) 같은 광학적 특성뿐만 아니라 각막에 직접 접촉하는 특징으로 인해 우수한 생체적합성(biocompatibility)과 표면의 친수성 또는 습윤성(surface hydrophilicity or wettability)의 특성을 기본적으로 만족해야 한다. 이러한 물리적 특성 중 굴절률은 재료의 광학적 특성을 나타내는 가장 중요한 특성으로, 굴절률이 높은 재질은 같은 굴절력(refractive power)의 렌즈에서 더 얇은 렌즈를 만들 수 있어 임상적으로 편안한 착용감을 제공할 수 있을 뿐만 아니라 산소투과율(oxygen transmissibility)을 증가시킬 수 있어 각막부종 및 신생혈관 발생과 같은 부작용 발생을 감소시킬 수 있다.⁷⁻⁹ 그러나 굴절률의 증가는 함수율을 감소시키기 때문에 굴절률이 높은 재료를 고 함수율 콘택트렌즈에 적용하는데 어려움이 따르게 된다.^{10,11}

굴절률이 매우 높은 poly aminostyrene은 환경적인 안정성 및 불변성의 특성으로 인해 페인트와 안정제에 사용되고 있으며, 이온성 전도 물질(ionic conductive material),¹² 빛에 유발된 전자전달 물질(photo induced electron transfer

materials),¹³ 유기 반도체(organic semiconductors),¹⁴ 형광염료(fluorescent dyes)¹⁵ 등에 다양하게 사용된다. Aminostyrene은 굴절률이 다른 styrene계 물질에 비해 높은 굴절률을 지니면서 함수율과 유연성을 크게 저하시키지 않는 장점을 가지고 있어 고 굴절률 콘택트렌즈 재료로 활용될 수 있다. 이에 본 연구는 고 굴절률을 가지는 3-vinylaniline과 콘택트렌즈 재료로 주로 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, methyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone 등을 공중합하고, 생성된 고분자의 굴절률과 함수율, 광투과율, 인장강도를 측정하여 고 굴절률 친수성 콘택트렌즈 재료로서의 그 활용도를 알아보았다. 또한 항균 기능성을 첨가하기 위해 AgNO₃를 사용하여 항균성 콘택트렌즈 재료로의 활용과 은나노로 인한 색상의 변화 등을 알아보았다.

실험 및 방법

시약 및 재료

본 실험에서는 친수성 하이드로젤 렌즈의 주 재료인 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 중합을 위해 사용된 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을 사용하였으며, NVP(n-vinyl pyrrolidone)와 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)는 Acros사 제품을, MMA(methyl methacrylate)는 Crown Guaranteed Reagents사 제품을 사용하였다. 또한 기능성 고분자 중합에 사용된 3-vinylaniline는 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 그 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

구입한 모든 시약은 특별한 정제과정 없이 사용하였다. 또한 함수율 측정을 위해 건조무게 측정 시 사용된 CaSO₄

Fig. 1. Structure of monomer.

는 Drierite사 제품을, 중합과정을 거쳐 제조된 소프트 콘택트렌즈의 함수를 위해 사용된 생리 식염수는 (주)중의 제약 제품을 사용하였다.

실험 방법

기능성 고분자 중합을 위해 사용된 모노머는 HEMA, NVP, MMA 그리고 EGDMA를 기본 조합으로 하였으며, 기능성을 부여하기 위해 3-vinylaniline을 첨가하여 고분자를 중합하였다. 콘택트렌즈의 제조는 캐스트 몰드법(cast mould)을 사용 하였으며, 각각의 재료를 일정한 배합비에 적용하여 혼합한 후, Global Lab.사의 교반기를 사용하여 motor speed 1700 r.p.m으로 약 30분 동안 교반하였다. 교반된 재료들의 색상 변화를 Fig. 2에 나타내어 비교하였다.

중합을 위한 건조 온도와 시간은 70 °C에서 약 40분, 80 °C에서 약 40분 건조하였으며, 마지막으로 100 °C에서 약 40분 열처리 공정을 거친 다음 제조된 친수성 하이드로젤 렌즈 각각의 sample을 생리 식염수에 약 24시간 수화시킨 후 함수율, 굴절률, 광투과율 그리고 인장강도 등

Fig. 2. Color change of mixed monomer samples.

Fig. 3. Manufactured functional contact lens samples.

의 물리적 특성을 평가 하였다. 제조된 함수된 상태를 Fig. 3에 나타내어 비교하였다.

사용 기기 및 분석

열중합 방식을 통해 제조된 친수성 하이드로젤 렌즈의 물성 평가를 위해 0.90%의 염화나트륨 생리 식염수에 약 24시간 수화시킨 후 렌즈 표면의 수분을 제거한 다음 굴절률, 인장강도, 산소투과율, 광투과율 그리고 함수율 등을 측정하였다.

함수율 측정은 상온에서 0.90%의 염화나트륨 생리 식염수에서 완전히 수화시킨 후 Whatman #1 filter paper를 사용한 Wet blotting 방법으로 친수성 하이드로젤 렌즈의 표면 수분을 제거 후 함수된 재질의 무게를 측정하였다. 또한 제조된 콘택트렌즈를 CaSO₄와 함께 유리병에 넣어 microwave oven에 약 10분 동안 건조한 후 건조된 무게를 측정하였으며, 식 (1)의 중량측정법(gravimetric method)을 통해 함수율을 산출하였다.

$$w_{H_2O}(\text{water content, \%}) = \frac{{}^{*n}\text{hydrated} - {}^{**m}\text{dry}}{{}^{**n}\text{hydrated}} \times 100 \quad (1)$$

${}^{*m}\text{hydrated}$ is the weight of hydrated lens.

${}^{**m}\text{dry}$ is the weight of dried lens.

광 투과율은 TOPCON TM-2를 사용하였으며, 가시광선 영역과 UV-A, UV-B를 측정하였다. 특정 파장 λ_1 에서 λ_2 까지 평균 투과율(τ)은 다음 식 (2)으로 적분 계산을 통해 산출 되었다. 실험의 정확도를 높이기 위해 모든 sample에 대해 각각 3번 반복하여 측정하였다.

$$\tau(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \tau(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

모든 광선의 투과율은 백분율로 그 투과율을 나타내었으며, 모든 시료는 총 3번 반복 측정하여 정확도를 높였다.

굴절률 측정은 ABBE Refractometer(ATAGO NAR IT, Japan)를 사용하였으며, 굴절계의 프리즘 부에 콘택트렌즈 시료를 위치시킨 후, 굴절 시야에 경계선이 나타날 때까지 측정 손잡이를 돌려 경계선에 위치 될 때의 눈금을 통해 굴절률을 측정하였다. 모든 굴절률 실험은 정확도를 높이기 위해 각각의 시료를 3번 반복 측정하여 함수된 굴절률을 얻었다.

인장강도는 AIKOH ENGINEERING 사의 MODEL-RX Series를 사용하여 측정하였으며, 인장강도 실험은 0에서 20초의 시간 동안 0.000~0.500 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈 파괴가 일어나는 최고치를 인장강도 값으로 나타내었다.

결 과

고분자 표면 분석

HEMA, NVP, MMA 그리고 EGDMA의 기본 조합에 AgNO_3 와 3-vinylaniline를 배합하여 공중합 한 결과 황색 빛의 투명한 고분자가 생성되었으며, 제조된 콘택트렌즈의 사진을 Fig. 4에 나타내었다.

물리적 특성

재료의 배합비: HEMA(96.24%), NVP(2.48%), MMA(0.99%), EGDMA(0.30%)를 기본 조합으로 하여 친수성 하이드로젤 렌즈를 제조하여 Ref.로 명명하였다. 또한 Ref.의 배합비에 AgNO_3 을 1.00% 첨가한 sample을 Ag1로, 또한 3-vinylaniline를 1.00%~5.00%로 점차적으로 증가시킨 후 중합한 sample을 배합 비율 별로 분류하여 3VA1, 3VA2, 3VA3, 3VA4 그리고 3VA5로 명명하였다. 실험에 사용된 각각의 배합비를 Table 1에 정리하였다.

굴절률: 제조된 렌즈를 통해 굴절률을 측정한 결과 Ref. 1.432, Ag1 1.439, 3VA1 1.442, 3VA2 1.445, 3VA3 1.448, 3VA4 1.451 그리고 3VA5 1.454로 각각 나타났다. 각 sample의 굴절률에 대한 평균값을 Table 2에, 이에 대한 변화 그래프를 sample 별로 비교하여 Fig. 4에 각각 나타내었다.

Fig. 4. Photograph of manufactured contact lens.

Table 1. Percent composition of samples with 3-vinylaniline unit: %

	HEMA	NVP	MMA	EGDMA	AgNO_3	3-vinylaniline
Ref.	96.20	2.50	1.00	0.30	-	-
Ag1	95.25	2.47	0.99	0.30	0.99	-
3VA1	94.32	2.45	0.98	0.29	0.98	0.98
3VA2	93.40	2.43	0.97	0.29	0.97	1.94
3VA3	92.51	2.40	0.96	0.29	0.96	2.88
3VA4	91.63	2.38	0.95	0.29	0.95	3.80
3VA5	90.77	2.36	0.94	0.28	0.94	4.71

Table 2. Physical properties of samples (Refractive index)

Sample	Refractive Index Avg.
Ref.	1.432
Ag1	1.438
3VA1	1.442
3VA2	1.445
3VA3	1.448
3VA4	1.451
3VA5	1.454

Fig. 5. Refractive index of samples.

3-vinylaniline을 5.00% 첨가한 sample 3VA5에서 1.454로 가장 높은 굴절률을 나타내었으며, 3-vinylaniline의 비율이 증가할수록 굴절률은 비례하여 증가하는 경향으로 나타났으며, 이에 대한 경향을 Fig. 5에 나타내었다.

현재 친수성 하이드로젤 렌즈의 굴절률을 높이기 위해서는 고 굴절률을 갖는 재료인 styrene계를 주로 사용하고 있다.¹⁶ 김¹⁷과 예¹⁸ 등의 연구에서 styrene, 4-fluorostyrene, 4-vinylphenylboronic acid를 첨가하였을 때 제조된 고분자는 높은 굴절률을 나타내었다. 김¹⁷ 등의 연구에서는 styrene을 1.00%를 첨가한 경우 함유율은 34.24%를 나타내었으며, 굴절률은 1.442를 나타내었다. 예¹⁸ 등의 연구에서는 styrene, 4-fluorostyrene, 4-vinylphenylboronic acid를 각각 3.00%와 5.00% 첨가한 경우 함유율은 styrene 34.08%, 4-fluorostyrene 33.18% 그리고 4-vinylphenylboronic acid 33.47%를 각각 나타내었으며, 굴절률은 1.448, 1.447 그리고 1.450을 나타내었다. 본 연구에서는 3-vinylaniline을 5.00% 첨가 하였을 때 함유율은 33.33%, 굴절률은 1.454로 함유율에 비해 상대적으로 매우 큰 값을 나타내었다.

광투과율: 제조된 친수성 하이드로젤 렌즈를 0.90%의 염화나트륨 생리 식염수에 약 24시간 동안 흡수시킨 후 광투과율을 측정한 결과, Ref.는 각각 UV-B 75.5%, UV-A 88.5%, 가시광선 91.2%의 투과율을 나타내었다. 이는 일반적인 콘택트렌즈의 가시광선 투과도를 만족하는 수치였으며, UV-B와 UV-A의 자외선 영역은 차단하지 못하는 것으로 나타났다. AgNO_3 를 1.00% 첨가한 Ag1은 각각 UV-B 34.3% UV-A 52.8% 가시광선 63.7%의 투과율을 나타내었다. 3-Vinylaniline을 비율별로 첨가한 조합에서는 3VA1의 경우 UV-B 0.00%, UV-A 13.5%, 가시광선 61.5%,

Table 3. Optical transmittance of samples

		unit: %		
sample		UV-B	UV-A	visible ray
Ref.	Avg.	75.5	88.5	91.2
Ag1	Avg.	34.3	52.8	63.7
3VA1	Avg.	0.00	13.5	61.5
3VA2	Avg.	0.00	12.2	59.8
3VA3	Avg.	0.00	10.5	48.4
3VA4	Avg.	0.00	8.5	39.2
3VA5	Avg.	0.00	4.2	30.5

3VA2는 UV-B 0.00%, UV-A 12.2%, 가시광선 59.8%, 3VA3은 UV-B 0.00%, UV-A 10.5%, 가시광선 48.4%, 3VA4는 UV-B 0.00%, UV-A 8.5%, 가시광선 39.2%, 3VA5는 UV-B 0.00%, UV-A 4.2%, 가시광선 30.5%를 나타내었다. 각 sample의 가시광선 영역의 투과율을 측정한 결과, 30.5~91.2% 범위를 보였으며, 3-vinylaniline을 첨가 할수록 낮은 가시광선 투과율을 나타내었다. 자외선 영역의 투과율은 UV-B의 경우 0.00~75.5% 범위를, UV-A는 5.8~88.5%를 나타내어 3-vinylaniline을 첨가 할수록 자외선 영역에서 다소 차단되는 것으로 나타났으며, 제조된 sample의 색은 황색 빛으로 나타났다. 3-Vinylaniline의 첨가 양이 많을수록 다소 짙은 색을 나타냈으며, 광투과율 및 스펙트럼 그래프를

통해 제조된 콘택트렌즈의 색을 확인 할 수 있었다. 모든 조합의 광투과율을 Table 3에 나타내었으며, 대표적으로 3-vinylaniline를 1.00%와 2.00%를 각각 첨가한 sample의 광투과율 및 3-vinylaniline를 4.00%와 5.00%를 첨가한 sample 들을 Ref.와 비교한 광투과율 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. 그래프들을 비교한 결과, 3VA3~3VA5 sample들의 경우, UV-A 및 UV-B 영역의 빛을 매우 효과적으로 차단함을 알 수 있었다.

함수율: 제조된 sample의 함수율을 측정하기 위해 함수된 무게와 건조된 무게를 각각 측정한 후 중량측정법 (gravimetric method)을 사용하여 함수율을 측정하였다. 함수율과 굴절률의 평균값과 변화된 경향을 Fig. 7에 나타내었다. Sample Ref.와 Ag1의 함수율은 39.14%와 38.26%를 각각 나타내었으며, 3-vinylaniline을 점차적으로 증가시킨 sample 3VA1~3VA5의 평균 함수율은 33.33~34.97%로 나타났다. 3-Vinylaniline의 비율에 따른 함수율은 많은 차이를 나타내지는 않았다.

인장강도: 제조된 sample의 내구성 및 기계적인 특성의 부합정도를 측정하기 위해 0.90%의 염화나트륨 생리 식염수에 약 24시간 함수 후 인장강도를 측정하였다. 일반적인 소프트 콘택트렌즈의 인장강도는 약 0.100~0.200 kgf의 값을 나타낸다. 본 연구에서는 일반적인 친수성 하

Fig. 6. Optical transmittance of samples.

Fig. 7. The change of refractive index with water content of samples.

Fig. 8. Tensile strength of Ref., 3VA2, and 3VA4.

이드로젤 렌즈의 내구성을 갖는 Ref. sample을 제조하였으며, 이를 통해 기능성을 첨가한 sample과 비교 하였을 때 일반적인 수준의 인장강도에 부합되는 것으로 측정되었다. 대표적으로 sample Ref., 3VA2, 3VA4의 그래프를 Fig. 8에 각각 나타내었다. 또한 sample 3VA2는 0.287 kgf와 3VA4은 0.394 kgf로 다소 높은 인장강도를 갖는 것으로 나타났다.

결론

본 연구에서는 기존 콘택트렌즈에 사용되는 HEMA, NVP, MMA, EGDMA을 사용하여 sample Ref.를 제조하였으며, Ref.의 배합비에 AgNO_3 을 1.00% 첨가하여 Ag1, 3-vinylaniline를 1.00% ~ 5.00%로 점차적으로 증가시켜 항균성을 갖는 고 굴절률 콘택트렌즈를 제조하였다. 제조된 친수성 하이드로젤 렌즈를 사용하여 굴절률, 흡수율, 광투과율, 인장강도 등의 물리적 특성을 측정하였으며, 그 결과를 통해 기존 친수성 하이드로젤 렌즈로의 부합 정도를 알아보았다. 그 결과 굴절률의 경우, Ref. 1.432, Ag1 1.438, 3-vinylaniline의 양을 변화시킨 3VA1~3VA5의 sample은 1.442~1.454의 범위로 굴절률이 매우 높은 것으로 나타났다. 광투과율은 AgNO_3 과 3-vinylaniline를 첨가하였을 때 자외선 영역에서의 차단율을 보였으며, 특히 3-vinylaniline를 첨가하였을 UV-B 영역에서는 0.00%의 투과율을 나타내었다. 또한 3-vinylaniline를 점차적으로 증가시킨 sample 3VA1~3VA5의 평균 흡수율은 33.33~34.97%로 나타났으며, 3-vinylaniline의 비율에 따른 흡수율은 많은 차이를 나타내지는 않았다. 인장강도는 3-vinylaniline를 첨가하였을 때 기존 콘택트렌즈의 내구성보다 다소 높아지는 것으로 나타났다.

본 연구를 통해 기존에 사용되는 친수성 하이드로젤 렌즈 재료에 3-vinylaniline을 첨가하였을 때 기본적인 물리적 특성을 충족시키면서도 고 굴절률과 자외선 차단 기능을 갖는 친수성 렌즈의 중요한 소재로 활용될 것이다.

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

REFERENCES

- Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(3), 340.

2. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, 11(3), 259.
 3. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(3), 335.
 4. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(5), 547.
 5. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, 54(1), 99.
 6. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, 54(4), 460.
 7. Brennan N. A.; Efor N.; Holden B. A. et al. *Ophthalmic Physiol. Opt.* **1987**, 7, 485.
 8. Fatt I. *Optician* **1985**, 190, 25.
 9. Brennan N. A.; Efor N.; Holden B. A. *Clin. Exp. Optom.* **1986**, 69, 82.
 10. Brennan N. A. *Int. Contact Lens Clin.* **1983**, 10, 357.
 11. Mousa G. Y.; Callender M. G.; Sivak J. G.; Edan D. J. *Int. Contact Lens Clin.* **1983**, 10, 31.
 12. Sato, A.; Okumura, S.; Nishimura, H.; Ueyama, N. *J. of Power Sources* **2005**, 146(1-2), 423.
 13. Appleton, B. Gibson, T. D. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2000**, 65(1-3), 302.
 14. Cedono, C. C.; Seekamp, J.; Kam, A. P.; Hoffmann, T.; Zankovych, S. et al. *Microelectronic Engineering* **2002**, 61-62, 25.
 15. Bosma, G.; Pathmamanoharan, C.; de Hoog, E. H. A.; Kegel, W. K.; van Blaaderen, A.; Lekkerkerker, H. H. W. *J. of Colloid and Interface Science* **2002**, 61-62, 25.
 16. Kim, T.H.; Sung, A.Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, 54(1), 105.
 17. Kim, T.H.; Ye, K.H.; Sung, A.Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(6), 755.
 18. Ye, K.H.; Sung, A.Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, 54(6), 835.
-