Ethylene Glycol Dimethacrylate의 함량에 따른 친수성 렌즈의 물성변화에 관한 연구

김동현 · 김태훈 · 성아영*

대불대학교 안경광학과

(접수 2011. 12. 29; 게재확정 2011. 12. 30)

Study on Changes in the Physical Properties of Hydrogel Lens Depending on Ethylene Glycol Dimethacrylate

Dong-Hyun Kim, Tae-Hun Kim, and A-Young Sung*

Department of Ophthalmic Optics, Daebul University, Jeonnam 526-702, Korea. *E-mail: say@db.ac.kr

(Received December 29, 2011; Accepted December 30, 2011)

주제어: 가교제, EGDMA, 함수율, 굴절률, 인장강도

Key words: Cross-linking agent, EGDMA, Water content, Refractive index, Tensile strength

서 론

안의료용 렌즈의 재료가 갖추어야 할 조건으로는 안전성, 생체적합성, 높은 가시광선 투과율과 굴절률, 각막의 부종을 줄이기 위한 산소투과성과 콘택트렌즈의 착용감을 향상시키는 습윤성 및 함수율 등이 있다. 특히, 각막 저산소증으로 인한 여러 가지 부작용이 야기 될 수 있기 때문에^{1,2} 고산소 투과율을 지닌 콘택트렌즈 소재에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.³⁻⁵ 또한 각막궤양 및 결막염 등을 일으키는 병원균인 대장균, 진균, 녹농균 그리고 포도상구균 등^{6,7}에 대한 항균성을 가진 나노 은과 금, 키토산 등을 사용한 항균성 콘택트렌즈 재질 연구도 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰ HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)를 기본으로 제조한 콘택트렌즈는 첨가되는 monomer의 종류와 양에 따라 다양한 굴절률, 함수율, 인장강도, 산소 투과율 등의 물리적 특성이 크게 다른 콘택트렌즈가 제조되며 이에 여러 가지 monomer를 첨가하여 하이드로젤 콘택트렌즈의 조건을 충족시키면서 굴절률, 산소투과율, 착용감 등의 물성을 높이기 위한 재료에 관한 많은 연구도 진행 중이다.^{11,12}

콘택트렌즈 중합에 주로 사용되는 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)는 중합반응에 많이 사용되는 가교제로 고분자 사슬 사이에서 가교 역할을 하는 물질로서 수지의 굳기나 탄력성 등 기계적 강도와 화학적 안정성을 높이기 위해 주로 사용된다. 또한 EGDMA는 ethylene glycol기를 가지고 있어서 매우 친수성이다. 그러나 ethylene

glycol뿐 아니라 중합 반응성기 2개를 가지고 있기 때문에 고분자의 가교성이 증가되어 EGDMA를 첨가한 콘택트렌즈 고분자의 경우 함수율이 감소된다. 이는 즉, 고분자의 구조를 망상 구조로 만들어 분자량을 증가시키기 때문이다. 따라서 EGDMA는 콘택트렌즈용 고분자의 중합에 많이 활용되고 있다. EGDMA는 매우 소량을 첨가하여 콘택트렌즈를 제조 하며 소량으로도 콘택트렌즈의 물성을 크게 변화시키는 역할을 한다. EGDMA 등 교차결합제에 관한 연구가 계속 되고 있지만 EGDMA가 콘택트렌즈에 미치는 영향에 관한 연구는 부족한 현실이다.

본 연구는 HEMA를 기본으로 한 친수성 콘택트렌즈에 EGDMA가 어떠한 물리적 영향을 주는지 측정하고 함수율에 따른 가교제의 영향을 알아보았다. 본 실험을 위해 HEMA에 대표적인 소수성 물질인 MMA(methyl methacrylate), 대표적인 친수성 물질인 NVP(n-vinyl-2-pyrrolidone)를 시약으로 콘택트렌즈 기본조합을 구성하였다. 가교제인 EGDMA의 첨가량을 다양화 하여 콘택트렌즈를 각각 제조 하였으며, 친수성과 소수성, HEMA를 기본으로 한 콘택트렌즈의 함수율, 굴절률, 광투과율, 인장강도 등 물리적 특성의 변화를 측정하였다.

실 험

시약 및 재료

본 실험에 사용된 시약은 HEMA, MMA, NVP 및 가교제인 EGDMA를 사용하였다. 위 시약들은 모두 Aldrich사

Table 1. Percent compositions of samples

	HEMA	MMA	NVP	EGDMA
Ref._H	100.0	0.00	0.00	0.00
H_0.3	99.70	0.00	0.00	0.30
H_0.5	99.50	0.00	0.00	0.50
H_1.0	99.01	0.00	0.00	0.99
H_1.5	98.52	0.00	0.00	1.48
H_2.0	98.04	0.00	0.00	1.96
Ref._HM	50.00	50.00	0.00	0.00
HM_0.3	49.85	49.85	0.00	0.30
HM_0.5	49.75	49.75	0.00	0.50
HM_1.0	49.50	49.50	0.00	0.99
HM_1.5	49.26	49.26	0.00	1.48
HM_2.0	49.02	49.02	0.00	1.96
Ref._HN	50.00	0.00	50.00	0.00
HN_0.3	49.85	0.00	49.85	0.30
HN_0.5	49.75	0.00	49.75	0.50
HN_1.0	49.50	0.00	49.50	0.99
HN_1.5	49.26	0.00	49.26	1.48
HN_2.0	49.02	0.00	49.02	1.96

의 특급시약을 정제 없이 사용 하였다. 개시제로는 JUNSEI 사의 AIBN(azobisisobutyronitrile)을 0.1% 첨가하였다.

고분자 중합

HEMA와 MMA, NVP의 시약을 각각 5:5 비율로 혼합하여 2개의 시약을 각각 제조하였으며 가교제인 EGDMA의 비율을 각각 0.3%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 등 총 5개의 비율로 첨가하여 중합하였다. 또한 HEMA에 EGDMA의 비율을 0.3%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 총 5개의 비율로 첨가하여 중합하였다. 실험에 사용된 콘택트렌즈의 배합비를 Table 1에 나타내었다.

콘택트렌즈 제조는 캐스트몰드 기법을 사용하여 중합하였다. 중합방법은 오븐을 이용한 열 중합방법으로 중합 온도는 80도에서 40분, 100도에서 40분 가열하여 중합하였다. HEMA와 MMA를 5:5비율로 혼합한 시약을 HM으로 명명 하였으며 HEMA와 NVP를 5:5비율로 혼합한 시약을 HN으로, HEMA 단독으로 제조한 콘택트렌즈는 H로 명명 하였다.

제조된 콘택트렌즈는 최소 검사 24시간 전에 표준 식염수 용액에 보관하고 검사 온도(상온)에서 최소한 2시간 동안 유지하여 평형을 이루게 하였다. 또한 각각의 조합에 대해 총 5개의 sample을 제조한 후 각각 물리적, 광학적 특성을 측정하여 평균값을 사용하였다.

실험 기기 및 측정

제조된 친수성 콘택트렌즈의 분광투과율, 흡수율, 굴절

률, 인장강도, 접착각을 측정하여 물리적, 광학적 특성을 평가하였다. 분광투과율의 측정은 spectral transmittance meter(TOPCON TM-2, Japan)를 사용하여, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율을 측정하고 백분율로 표시하여 나타내었다. 흡수율 및 굴절률은 ISO 18369-4:2006을 기준으로 측정하였으며, 흡수율은 gravimetric method를 사용하여 측정 및 계산하였고, 굴절률은 ABBE Refractometer (ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 측정하였다. 인장강도는 AIKOH Engineering사의 Model-RX series를 사용하여 측정하였으며, 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시킨 후 렌즈 표면의 수분을 제거한 상태에서 0초에서 20초의 시간 동안 0.00~5.00 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈가 파괴되는 최고 값을 인장강도 값으로 나타내었다. 습윤성 측정은 접착각을 측정하여 평가하였으며, S.E.O.사의 Phoenix-Mini 접착각 측정기를 사용하였다. 접착각의 측정은 상온에서 순수한 증류수를 친수성 콘택트렌즈 sample의 표면에 떨어뜨려 생성된 각을 측정하는 sessile drop method를 사용하였다.

결과 및 고찰

고분자 중합 및 제조

각 조합을 정해진 배합비에 따라 고분자로 중합한 결과, 무색의 투명한 하이드로젤 렌즈가 제조되었다. 또한 모든 조합의 콘택트렌즈는 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과 유연하고 부드러운 특성을 나타내었다. 그러나 HN 조합의 경우 흡수율이 큰 조합에서는 투명도가 감소된 고분자가 나타났다. 제조된 친수성 렌즈의 표면 확인을 위한 SEM 분석결과, 전체적으로 매끄러운 표면을 가진 고분자가 생성된 것으로 확인하였다. 제조된 콘택트렌즈의 SEM 분석 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

분광투과율

제조된 친수성 콘택트렌즈의 분광투과율을 측정한 결과, HEMA에 EGDMA를 0.3%~2.0% 첨가한 H 조합의 경우, 전체적으로 UV-B 투과율은 82.6%~84.4%로, UV-A 투과율은 86.6%~87.6%로, 가시광선 투과율의 경우, 90.2%~90.8%로 측정되었다. 모든 영역에서 투과율이 매우 높게 측정되었으며, EGDMA의 첨가 비율에 따른 분광투과율의 변화는 크게 나타나지 않았다. HEMA와 MMA에 EGDMA를 0.3%~2.0% 첨가한 HM 조합의 경우, UV-B 투과율은 77.0%~80.0%로, UV-A 투과율은 83.4%~86.0%로, 가시광선 투과율의 경우, 87.4%~90.2%로 측정되었다. 이 조합 역시 모든 영역에서 분광투과율이 높게 측정되었으며, EGDMA의 첨가 비율이 증가할수록 모든 영역에서 투과율이 다소 감

Fig. 1. SEM images of contact lens samples (a: Ref._H, b: Ref._HM, c: Ref._HN).

Table 2. Spectral transmittance of samples

	Unit: %		
	UV-B	UV-A	Vis.
Ref._H	84.4	87.8	90.4
H_0.3	82.6	86.6	90.2
H_0.5	83.2	87.0	90.8
H_1.0	83.2	87.0	90.8
H_1.5	83.2	86.8	90.2
H_2.0	83.4	86.8	90.2
Ref._HM	80.0	86.0	90.2
HM_0.3	78.4	84.8	90.0
HM_0.5	78.4	84.8	90.2
HM_1.0	79.2	85.6	90.2
HM_1.5	77.0	83.6	87.4
HM_2.0	77.0	83.4	88.6
Ref._HN	53.4	62.4	80.8
HN_0.3	81.2	84.6	89.6
HN_0.5	81.6	85.0	90.2
HN_1.0	84.2	87.6	91.4
HN_1.5	83.6	87.2	91.0
HN_2.0	83.8	87.8	91.6

소하는 것으로 나타났다. 또한 HEMA와 NVP에 EGDMA를 0.3%~2.0% 첨가한 HN 조합의 경우, UV-B 투과율은 53.8%~84.2%, UV-A 투과율은 62.4%~87.8%로 나타났고 가시광선 투과율의 경우, 80.8%~91.6%로 나타났다. HN 조합은 다른 조합에 비해 투과율의 변화가 크게 나타났으며, EGDMA에 따른 변화가 큰 것으로 나타났다. 또한 EGDMA의 첨가 비율이 증가할수록 분광투과율은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 HN 조합의 흡수율이 매우 높아 투명도가 상실되었기 때문으로 보이며, 가교제로 인해 흡수율이 감소됨에 따라 투과율이 증가한 것으로 판단된다. 각 조합의 분광투과율 측정 결과를 Table 2에 나타내었다.

흡수율

제조된 콘택트렌즈의 흡수율을 측정한 결과, HEMA에

EGDMA를 0.3%~2.0% 첨가한 H 조합의 평균 흡수율은 Ref._H가 34.56%로 측정되었으며, EGDMA의 비율에 따라 34.70~32.79%의 흡수율 분포를 나타내었다. 전체적으로 EGDMA의 첨가 비율이 증가할수록 흡수율은 감소하는 것으로 나타났으나 그 변화량은 크지 않았다. 또한 HM 조합의 평균 흡수율은 Ref._HM이 20.78%로 측정되어 저흡수 렌즈의 특성을 나타내었다. EGDMA 첨가 비율에 따라 34.70~32.79%의 흡수율 분포를 나타내었다. 전체적으로 EGDMA의 첨가 비율이 증가할수록 흡수율은 감소하는 것으로 나타났으나 그 변화량은 크지 않았다. HN 조합의 평균 흡수율은 Ref._HN이 70.48%로 측정되어 고흡수 렌즈의 특성을 보였다. 또한 EGDMA 첨가 비율에 따라 56.13~67.33%의 흡수율 분포를 나타내었으며, 그 변화 범위가 큰 것으로 나타났다. HN 조합 역시 EGDMA 첨가 비율이 증가함에 따라 흡수율은 감소하는 것으로 나타났다. 각 조합의 흡수율 변화 그래프를 Fig. 2에 나타내었다.

굴절률

제조된 콘택트렌즈의 굴절률을 측정한 결과, H 조합은 Ref._H가 1.4346으로 측정되었으며, H_0.3이 1.4356, H_0.5가 1.4348, H_1.0이 1.4370, H_1.5가 1.4370, H_2.0이 1.4390으로 측정되었다. 전체적으로 EGDMA의 첨가비율이 증가할수록 굴절률은 증가하는 경향을 나타내었으며, 흡수율과 반비례 관계를 보였다. HM의 평균 굴절률은 Ref._HM가 1.4706으로 측정되었으며, HM_0.3이 1.4766, HM_0.5가 1.4698, HM_1.0이 1.4684, HM_1.5가 1.4706, HM_2.0이 1.4736으로 측정되었다. 마찬가지로 EGDMA의 첨가비율이 증가할수록 굴절률은 증가하는 경향을 나타내었으며, 흡수율과 반비례 관계를 보였다. 또한 HN의 평균 굴절률은 Ref._HN이 1.3720으로 측정되었으며, HN_0.3이 1.3894, HN_0.5가 1.3946, HN_1.0이 1.3980, HN_1.5가 1.4055, HN_2.0이 1.4108로 측정되었다. HN 조합 역시 EGDMA의 첨가비율이 증가할수록 굴절률은 증가하는 경향을 나

Fig. 2. Effect of EGDMA on water content.

타내었으며, 함수율과 반비례 관계를 보였다. 또한 HN 조합의 굴절률 변화가 가장 큰 것으로 나타나 고함수율 고분자에서 EGDMA의 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

접촉각

제조된 콘택트렌즈의 접촉각을 측정한 결과, H 조합은 Ref_H가 46.96°로 측정되었으며, EGDMA의 첨가 비율에 따라 45.31~48.97°의 범위로 측정되었다. 전체적으로 EGDMA의 첨가에 따른 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다.

접촉각으로 측정되는 습윤성은 일반적으로 함수율과 관계가 있으나, 표면 특성에 더 많은 영향을 받는다. 이런 이유로 함수율의 감소로 인한 접촉각의 증가는 크지 않은 것으로 판단된다. HM 조합의 평균 접촉각을 측정한 결과, Ref_HM이 54.22°로 측정되었으며, EGDMA의 첨가 비율에 따라 54.11~57.65°의 범위로 측정되었다. 전체적으로 H 조합에 비해 높은 접촉각을 나타내어 습윤성이 떨어지는 것으로 나타났으며, 마찬가지로 EGDMA의 첨가에 따른 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다. 또한 함수율이

Fig. 3. Effect of EGDMA on contact angle.

Fig. 4. Contact angle of contact lens samples (a: Ref._H, b: Ref._HM, c: Ref._HN).

가장 높은 HN 조합의 접촉각은 44.34~49.64°의 범위로 측정되었으며, H 조합과 비슷한 결과를 보였다. HN 조합 역시 나머지 조합과 마찬가지로 EGDMA의 첨가에 따른 영향을 크게 받지 않는었다. 각 조합의 접촉각 변화 그래프를 Fig. 3에 나타내었으며, 각 조합의 접촉각 측정 결과를 Fig. 4에 각각 나타내었다.

인장강도

제조된 콘택트렌즈의 인장강도를 측정한 결과, H 조합은 Ref._H가 0.3242로 측정되었으며, H_0.3이 0.4148, H_0.5가 0.4596, H_1.0이 0.5638, H_1.5가 0.4655, H_2.0이 0.6050으로 측정되었다. 전체적으로 EGDMA의 첨가비율이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내어 EGDMA가 고분자의 강도를 증가시키는 것으로 나타났다. HM 조합의 평균 인장강도는 Ref._HM가 2.2855로 측정되었으며, HM_0.3이 3.3777, HM_0.5가 3.6960, HM_1.0이 3.9945, HM_1.5가 3.7925, HM_2.0이 4.0600으로 측정되었다. HM 조합은 MMA로 인해 인장강도가 매우 높은 것으로 나타났으며, EGDMA의 첨가비율이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. HN 조합의 경우, 인장강도가 매우 낮기 때문에 전체적으로 측정이 불가능하였다. 각 조합의 인장강도 측정 그래프를 Fig. 5에 비교하여 나타내었다.

결론

본 연구는 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈 재료에 가교제인 EGDMA가 다양하게 첨가되었을 때 물성변화를 측정하고 함수율에 따른 가교제의 영향을 알아보았다. 그 결과, EGDMA의 첨가량이 증가할수록 함수율은 감소하는 경향을 나타냈으며, 굴절률은 증가하였다. 이런 변화는 저함수 렌즈에서보다 고함수 렌즈에서의 그 변화량이 큰 것으로 나타났다. 특히 NVP를 포함한 고함수성 콘택트렌즈에서는 EGDMA가 분광투과율을 향상시키는 결과를 나타내었다. 또한 인장강도 역시 EGDMA의 첨가량이 증가할수록 다소 증가하는 경향을 나타내었으나 접촉각에서는 큰 변화를 나타내지는 않았다.

Fig. 5. Tensile strength of contact lens samples (a: Ref._H, b: Ref._HM).

REFERENCES

1. Gellatly, K. W.; Brennan, N. A.; Efron, N. *Am. J. Optometry Physiol. Opt.* **1988**, *65*, 934.
 2. Soltys-Robitaille, C. E.; Ammon, D. M. Jr.; Valint, P. L. Jr.; Grobe, G. L. III *Biomaterials* **2001**, *22*(24), 3257.
 3. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2008**, *10*(1), 63.
 4. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 340.
 5. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2009**, *11*(3), 211.
 6. Lim, S. K.; Lee, S. K.; Hwang, S. H.; Kim, H. Y. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 1265.
 7. Rai, M.; Yadav, A.; Gade, A. *Biotechnol. Adv.* **2009**, *27*, 76.
 8. Ye, K. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(5), 542.
 9. Kim, T. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(5), 547.
 10. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *54*(2), 228.
 11. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54*(1), 99.
 12. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54*(2), 222.
-