

AA(Acrylic acid)와 BMA(Butyl methacrylate)를 이용한 실리콘 콘택트렌즈에 관한 연구

김태훈, 예기훈, 권영석, 성아영

대불대학교 안경광학과

(2006년 5월 23일 받음, 2006년 7월 13일 수정본 받음)

우리는 하이드로겔 렌즈의 단점을 보완하기 위해 AA(Acrylic acid) and BMA(butyl methacrylate)의 재료를 중합하였다. 실리콘의 합성과정은 다음과 같다.

Diisocyanate를 HEMA(2-hydroxyethylmethacrylate)와 촉매 하에서 반응시킨 후 다시 고 산소 투과성 특성을 가지는 bis(hydroxyalkyl)terminated poly(dimethylsiloxane)를 반응시켜 Acrylate-PDMS (Polydimethylsiloxane)-Urethane prepolymer를 합성하였다. HEMA(2-hydroxyethylmethacrylate)는 중합 가능한 prepolymer를 만들기 위해서 사용하였으며, Urethane의 도입은 탄성이 좋고 산소투과성을 높이기 위해 사용하였다. 이렇게 만들어진 prepolymer를 기존 하이드로겔 콘택트렌즈의 재료들과 공중합하여 산소투과성이 좋은 실리콘 하이드로겔 렌즈(silicone hydrogel contact lens)를 제조하였다. 콘택트렌즈 제조를 위해 기존에 사용된 콘택트렌즈 재료에 탄성과 유연성이 좋은 BMA(Butyl methacrylate), 습윤성이 좋은 AA(Acrylic acid)를 첨가하였다. 개시제로는 AIBN(Azobis2-methylpropionitrile)을, 교차결합제로 EGDMA (Ethylene Glycol Dimethacrylat)를 사용하였다. 각 monomer의 특징에 따라 여러 가지 조합을 시도하여 기본적인 콘택트렌즈 물성을 만족하면서 동시에 산소투과성과 습윤성이 좋은 렌즈를 제조하였다.

SILICONE, HEMA, NVP과 EGDMA등이 포함된 SN은 팽윤율(swelling ratio) 9.38%, 함유율(water content) 23.72%로 나타났고, 가시광선 투과율은 88%로 나타났다. AA를 첨가한 SA는 팽윤율(swelling ratio) 9.38%, 함유율(water content) 23.72%로 나타났고, 가시광선 투과율은 88%로 나타났다. SN에 BMA를 첨가한 SB는 팽윤율(swelling ratio) 12.50%, 함유율(water content) 18.56%로 나타났고, 가시광선 투과율은 88%로 나타났다. SN에 AA와 BMA를 첨가한 SAB는 팽윤율(swelling ratio) 8.33%, 함유율(water content) 12.93%로 나타났고, 가시광선 투과율은 88%로 나타났다.

주제어: 하이드로겔 콘택트렌즈, 실리콘, BMA, AA

I. 서론

국내의 안경 및 콘택트렌즈 착용률은 최근 레이저 시력교정술의 영향에도 불구하고 계속해서 증가하고 있는 추세이다. 2005년 현재 안경착용률은 44.7%로 전 국민의 절반정도가 안경을 착용하고 있으며, 콘택트렌즈의 경우 7.9%로 나타났다. 이는 우리나라 전 국민의 52.6%가

안경 및 콘택트렌즈를 착용하고 있으며 이것은 계속해서 증가하는 추세이다.^[1]

최근 들어 안경을 시력교정을 위한 의료용구라는 측면 이외에 자신의 이미지 연출, 보안, 자외선 차단 등의 다양한 용도로 구입하는 소비자가 늘고 있어 안경착용률은 계속 증가할 전망이다. 특히 콘택트렌즈의 경우 20대 여성의 경우 34.0%가 착용하고 있는 것으로 조사되었다.^[1]

이는 최근 여가 활동시간의 증가와 젊은 세대들의 미용에 대한 관심이 늘어남과 더불어 그 사용이 상대적으로 늘어난 것이다.^[2] 콘택트렌즈는 시력교정에 있어 좋은 효과를 보이며 안정성을 가지고 있고 편의성과 효율성, 다양성 등으로 인해 앞으로도 지속적인 사용증가가 늘어 날 전망이다.^[3-4]

콘택트렌즈를 착용하게 되면 콘택트렌즈로 인해 각막에 전달되는 산소가 줄어들고 이로 인해 산소의 부족으로 야기되는 문제들이 더 많이 발생한다. 이러한 현상을 예방하기 위해서는 각막에 충분한 산소가 공급되어야 한다.^[5] 이런 이유로 콘택트렌즈 재료는 30년 이상 PMMA (polymethylmethacrylate)에서 고 DK 하드렌즈와 소프트렌즈를 위한 Hydrogel로 서서히 발전되어 왔다.^[6]

콘택트렌즈는 재질에 따라 크게 하드(RGP)렌즈와 소프트렌즈로 나눌 수 있는데 하드렌즈(RGP)의 경우 광학적으로 우수하며 난시의 교정이 가능하고, 산소투과성이 높아 산소투과 저하로 인한 여러 가지 안과적 문제점들의 발생을 저하시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 착용감이 불편하고 적응 기간이 길다는 가장 큰 단점으로 인해 아직도 하드(RGP)렌즈에 비해 소프트렌즈의 사용 비율이 더 높다. 소프트렌즈의 경우 착용감이 좋아 하드(RGP)렌즈에 비해 많이 이용되고 있지만 산소투과도가 낮아 많은 안과적 질환을 야기할 수 있다는 문제점을 안고 있다.^[7]

이런 콘택트렌즈의 단점들을 보완한 렌즈인 실리콘 하이드로겔 렌즈(silicone hydrogel contact lens)는 소프트콘택트렌즈이면서도 산소투과성(oxygen transmissibility; Dk/t)이 매우 높아 각막저산소증이라는 기존의 소프트콘택트렌즈의 단점을 해결하고 더 나아가 30일간 연속착용(extended wear)이 가능하도록 미국 FDA 허가까지 받아 콘택트렌즈 역사상 커다란 발전으로 평가 받고 있다.

실리콘을 사용하는 고 산소투과 콘택트렌즈 재질의 연구는 1974년 Gaylord에 의해 시작되었으며,^[8-9] 그 이후로 Dow Corning(사)에서 TRIS(tris-(trimethylsiloxil-))라는 물질을 개발하여 RGP(rigid gas permeability)콘택트렌즈의 개발을 시작하였다.^[10] 또 1979년 일본의 Toyo contact lens사는 PDMS(Polydimethylsiloxane)를 가지고 hydrogel 콘택트렌즈를 만들기 시작하였다.^[11]

기존 소프트렌즈는 ployHEMA 재질의 하이드로겔 렌즈로 함유율(water content)을 높이거나 두께를 얇게 만들어 산소전달률을 높이려는 노력이 있어왔지만 하이드로겔 렌즈로는 아무리 함유율을 높여도 Dk/t 80 이상에 도달할 수 없고 여러 가지 이유로 대부분의 하이드로겔 렌즈는 30 정도의 Dk/t를 가진다.

실리콘렌즈는 Dk/t가 300으로 산소 전달률이 매우 높지만 각막에 붙는 성질(lens adhesion)과 강한 소수성(hydrophobicity) 그리고 불편한 착용감이 단점으로 지적되어왔다. 실리콘 하이드로겔 렌즈의 개발은 이런 실리콘과 기존의 하이드로겔 재료를 결합하여 소수성이 강한 실리콘을 통해서 산소투과를 높여서 각막 저산소증을 예방할 수 있고, 친수성이 강한 하이드로겔 재료를 통해서 수분과 이온의 투과를 촉진하여 렌즈가 각막에 붙지 않게 할 수 있다. 이런 장점들로 인해 최근 실리콘 하이드로겔 렌즈는 하드(RGP)에 적응하지 못하는 환자나 소프트렌즈의 낮은 산소투과도로 인한 안과적 문제점을 안고 있는 환자들에게 좋은 대안으로 자리 잡고 있다.

하지만 PDMS(Polydimethylsiloxane)를 사용한 실리콘 렌즈의 경우 여러 가지 장점들을 가지고 있는 반면 물리적으로 강도가 약해 찢어지기 쉬운 단점을 가지고 있다. 이에 본 연구에서는 강도가 강하지만 유연함과 부드러운 성질을 가지고 있는 BMA(butyl methacrylate)와 BMA로 인한 습윤성의 저하의 단점을 보완하기 위해 함유율이 비교적 양호하고 습윤성이 좋은 AA(Acrylic acid)를 첨가하여 콘택트렌즈의 여러 가지 물리적 성질이 양호한 콘택트렌즈 재료를 중합하였다.

II. 실험 방법

1. SILICONE의 합성

Isocyanate와 DBTDL(Dibutyltindilaurate), 그리고 HQ(Hydroquinone), HEMA를 넣어 반응시켰다. 그 후 Hydroxy-terminated poly dimethylsiloxane과 DBTDL(Dibutyltindilaurate)를 넣은 후 앞에서 합성한 HEMA-co-Urethane를 넣어 반응을 시켰다.

HEMA-co-Urethane-co-Polydimethylsiloxane 합성에서 반응은 2270cm^{-1} 에서 -NCO peak이 완전히 사라진 것으로 보아 PDMS의 -OH와 나머지 -NCO간의 반

응이 완결됨을 알 수가 있고, 1,000~1,100cm⁻¹의 broad 한 peak는 Si-O-Si, 1260cm⁻¹에서 Si-CH₃ peak을 확인하였으며, 그리고 최종 생성물은 투명하고 점도가 강한 특성을 나타내었다.

2. 콘택트렌즈 재료 합성

1의 과정에서 만들어진 실리콘과 콘택트렌즈 중합시 주로 사용되는 시약들로 HEMA(2-Hydroxyethylmethacrylate), NVP(N-Vinyl-Pyrrolidon), AA(Acrylic acid), BMA(butyl methacrylate), EGDMA(Ethylene Glycol dimethacrylate) 등을 사용하여 실험하였다. Fig. 1에 AA와 BMA의 화학식을 나타내었다.

타내었다.

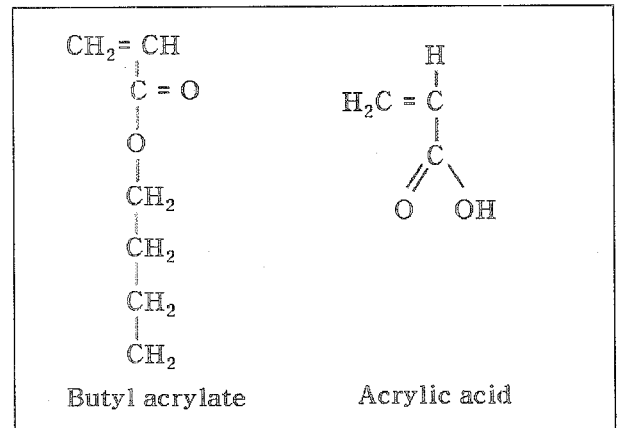


Fig. 1. BMA와 AA의 화학식

원료 각각을 조합하여 콘택트렌즈 제조용 mould에 넣고 70℃ 물중탕에서 1시간 동안 반응시킨 고분자의 함수율과 광투과율, 그리고 외관적인 물성을 알아보았다. 함수율은 중합 후 만들어진 polymer를 식염수에 1 day 담근 후 120℃ oven에 1hr 동안 건조시킨 후 무게를 측정 한 후 함수율 식에 의해 계산하였고, 광투과율은 Topcon의 TM-2를 사용하여 가시광선과 UV-A, UV-B를 측정 하였다. 각 시약을 개시제(AIBN) 0.1%를 사용하여 중합 후 사용 하였으며, 원료 각각의 중합은 모두 신뢰성을 위해 3회 이상 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

소프트 콘택트렌즈의 기본 재료인 HEMA와 함수율이 높고 비교적 산소투과성도 양호한 NVP를 비교적 높은 비율로 조합하였고, 각각의 HEMA와 NVP의 비율을 같게 하였다. 실리콘을 각각 5.48% 넣고 조합하였고, 여기에 BMA와 AA를 약 5% 정도 첨가하였다. 실험에 사용한 각각 조합의 대표적인 시약들의 배합비를 Table 1에 나

Table 2는 각 중합에 대한 결과를 나타낸 것으로, SN의 경우 수화 후 지름변화는 평균 1.125mm로 크지 않은 값을 나타내었다. 건조시 무게는 평균 0.0558g이고 수화 후 무게는 평균 0.073g으로 측정되었다. 평균 함수율은 23.72%로 계산되어 함수율이 비교적 낮은 값을 나타내었다. 함수율이 높으면 산소투과성 및 습윤성(wettability)을 향상시키나 기계적 강도가 좋지 않은 단점을 가진다. SN의 경우 함수율이 낮게 나타났으나 PDMS의 단점인 강도가 약해 찢어지기 쉬운 특징을 나타내었다.

AA를 첨가한 SA의 경우는 수화후 1.375mm의 지름 변화를 나타냈으며, 평균 함수율은 SA보다 조금 높은 24.44%를 나타내었다. 함수율에 경우 SN보다 비교적 적은 상승을 보여주었으나 습윤성이 증가한 것으로 나타났다.

BMA를 첨가한 SB의 경우 수화후 지름 변화는 0.5mm로 나타났으며 함수율은 18.58%로 낮은 결과를 나타냈다. 하지만 강도가 강해 잘 찢어지지 않고 유연성이 증가한 것으로 나타났다.

Table 1. Blending ratio of monomers

	HEMA+NVP+ EGDMA	SILICONE	AA	BMA	+ AIBN
SN	94.42%	5.48%	0.00%	0.00%	
SA	89.46%	5.48%	4.96%	0.00%	
SB	89.40%	5.48%	0.00%	5.02%	
SAB	84.44%	5.48%	4.96%	5.02%	

Table 2. Physical properties of polymers

No	Sub. No	length(Dry)	Length(Swelling)	Weight(Dry)	Weight(Swelling)	Water content
SN	SN -1	12	13	0.0448	0.0585	23.42%
	SN -2	12	13.5	0.0652	0.0861	24.27%
	SN -3	12	13	0.0618	0.081	23.70%
	SN -4	12	13	0.0508	0.0664	23.49%
AVERAGE		12	13.125	0.0556	0.0730	23.72%
SA	SA -1	12	13	0.0568	0.0731	22.30%
	SA -2	12	13.5	0.0557	0.0731	23.80%
	SA -3	12	13.5	0.1077	0.1456	26.03%
	SA -4	12	13.5	0.0763	0.1026	25.63%
AVERAGE		12	13.375	0.0741	0.0986	24.44%
SB	SB -1	12	13.5	0.1032	0.1306	20.98%
	SB -2	12	13.5	0.0688	0.0835	17.60%
	SB -3	12	13.5	0.0626	0.0755	17.09%
AVERAGE		12	13.5	0.0782	0.0965	18.56%
SAB	SAB -1	12	13	0.0676	0.0764	11.52%
	SAB -2	12	13	0.0616	0.0703	12.38%
	SAB -3	12	13	0.05237	0.0615	14.85%
	SAB -4	12	13	0.063	0.0724	12.98%
AVERAGE		12	13	0.0611	0.0702	12.93%

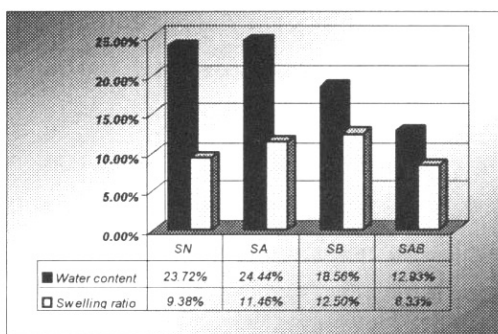


Fig. 1. Physical properties of polymers

AA와 BMA를 동시에 첨가한 SAB의 경우 지름변화는 1mm로 가장 낮은 수치를 보였으며, 함수율 역시 가장 낮은 12.93%로 나타났다. 흡윤성은 다른 친수성 재료인 HAMA, NVP뿐만 아니라 AA를 첨가하여 감소하지 않았으며, 기계적 강도 역시 강해 잘 찢어지지 않고 유연성을 나타냈다. Fig. 1은 각 조합의 팽윤율과(swelling ratio)

함수율(water content)을 그래프로 나타낸 것이다.

Fig. 2는 각 조합의 광투과율 측정 그래프를 나타낸 것으로 전체적으로 비슷한 수치를 나타내고 있다. SN의 경우 UV-B는 84%, UV-A는 87%, 가시광선 투과율은 88%를 나타냈으며 SA는 UV-B는 84%, UV-A는 88%, 가시광선 투과율은 89%로 나타났다. SB와 SBA는 UV-B는 83%, UV-A는 87%, 가시광선 투과율은 88%를 나타냈다. 이는 콘택트렌즈의 절삭·연마 단계를 거치지 않은 단계이므로 조금 낮게 나타났으나 콘택트렌즈의 기본 광투과율로 적합하다고 판단된다.

IV. 결 론

본 연구는 산소투과성이 좋은 실리콘에 일반적으로 사용되는 콘택트렌즈 monomer와 BMA(Butylmethacrylate), AA(Acrylic acid)를 공중합 하여 다음과 같은 결

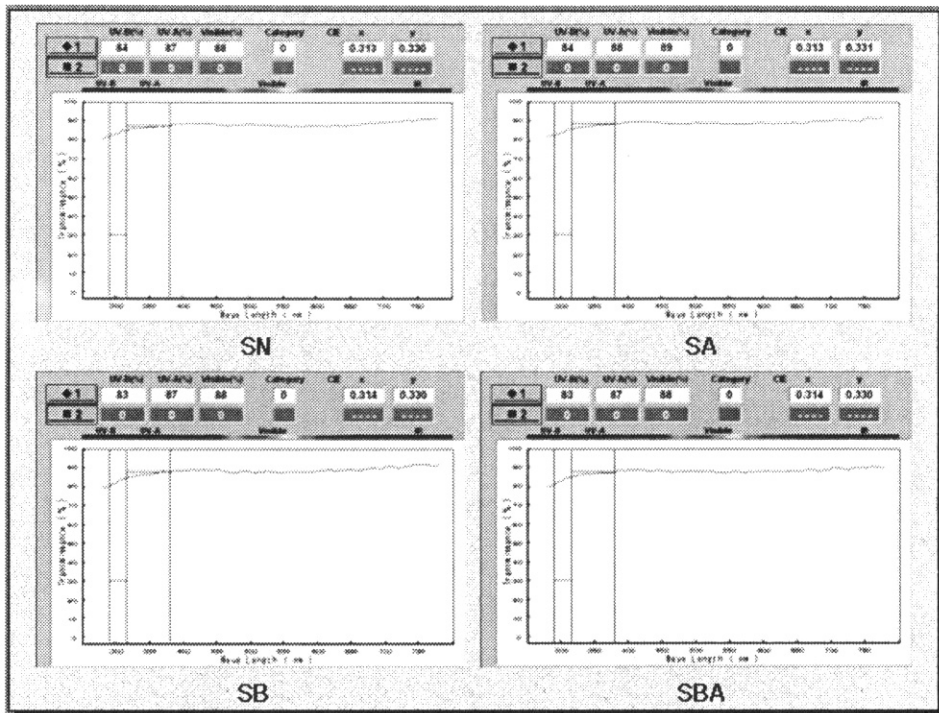


Fig. 2. Optical transmittance of polymers

과를 얻었다.

참고문헌

1. SILICONE과 HEMA, NVP, EGDMA 등이 포함된 SN 조합에서는 팽윤율(swelling ratio) 9.38%, 함유수(water content) 23.72%로 나타났고, 가시광선 투과율은 88%로 나타났다.
 2. SN 조합에 AA(Acrylic acid)를 첨가한 SA 조합에서는 팽윤율 11.46%, 함유수 24.44%, 가시광선 투과율 89%로 나타났다. AA 및 다른 친수성 monomer로 인해 습윤성이 양호한 결과를 나타내었다.
 3. SN 조합에 BMA(butyl methacrylate)를 첨가한 SB 조합에서는 팽윤율 12.50%, 함유수 18.56%, 가시광선 투과율 88%로 나타났다. BMA로 인해 강도가 양호하여 잘 찢어지지 않고 유연성이 양호한 결과를 나타내었다.
 4. SN 조합에 AA와 BMA를 동시에 첨가한 조합인 SAB 조합에서는 팽윤율 8.33%, 함유수 12.93%, 가시광선 투과율 88%로 나타났다. BMA로 인해 강도와 유연성이 증가하였고 이로 인한 습윤성 감소를 AA가 보완하여 강도가 있으면서도 습윤성이 크게 떨어지지 않는 결과를 나타내었다.
- [1] 한국갤럽조사연구소, "2005 전국 안경사용률 조사 보고서", (2006).
 - [2] Tae Hun Kim, Gyeong Rok Min, A Young Sung, "Study on the Contact Lenses Wear Status of University Students", J. Korean. Oph. Opt. Soc., 10(2):151-157(2005).
 - [3] Martin S., Barr O., "Preventing complications in people who wear contact lenses", Br. J. Nures., 6(11):614-619(1997).
 - [4] Pauline C., "Clinical fitting of soft contact lenses", J.Korean Oph. Soc., 9(1)81-91(2004).
 - [5] Compan V., Andrio A., "Oxygen permeability or hydrigel contact lens with organosilicon, moieties", Biomaterials 23, 2767-2772(2002).
 - [6] 강현식, "안경재료학", 신광출판사, p.513(2004).
 - [7] 마기중, 이군자, "콘택트렌즈", 대학서림, pp.62-82(1995).
 - [8] Gaylord N., "Oxygen-permeable contact lens composition, methods and article of manufacture", US Patent 3808178(1974).

- [9] Gaylord N., "Oxygen-permeable contact lens composition, methods and article of manufacture", US Patent 3808179(1974).
- [10] Mitchell D., "Wettable silicone resin optical devices and curable compositions therefor", US Patent 4487 905(1984).
- [11] Tanaka K., Takahashi K., "Copolymer for soft contact lens, its preparation and soft contact lens made thereof", US patent 4139513(1979).

Acknowledgement

This research was supported by the program for the Training in Regional Innovation which was conducted by the Ministry of Commerce Industry and Energy of the Korean Government.

Study on the Silicone Contact Lens Using AA and BMA

Tae-hun Kim, Ki-Hun Yae, Young-seok Kweon, and A-Young Sung

Department of Ophthalmic Optics Daebul University

(Received May 23, 2006 : Revised manuscript received July 13, 2006)

We polymerized material of AA(Acrylic acid) and BMA(butyl methacrylate) to make up for the weak points of hydrogel contact lens. The synthesis process of silicone synthesis is as follows.

Acrylate-PDMS(Polydimethylsiloxane)-Urethane prepolymer was composed after Diisocyanate reacted with HEMA(2-hydroxyethylmethacrylate) under the catalyst and it reacted again with bis(hydroxyl) terminated poly(dimethylsiloxane) with high oxygen transmissibility characteristics. HEMA(2-hydroxyethylmethacrylate) was used to make prepolymer that can be polymerized and the urethane was used to improve elasticity and oxygen transmissibility. copolymerization was performed with conventional hydrogel contact lens materials to make silicone hydrogel contact lens with higher oxygen transmissibility.

For manufacturing of contact lens, We added BMA(Butyl methacrylate) with better elasticity and flexibility, and AA(Acrylic acid) with higher moisturizing to used contact lens materials. AIBN (Azobis2-methylpropionitrile) as initiator and EGDMA(Ethylene Glycol Dimethacrylat) as crosslinking agent were used and the lens with higher oxygen transmissibility and better moisturizing were manufactured complying with basic contact lens properties, which have several combination trial of each monomer characteristics.

Compounding SN which included SILICONE, HEMA, NVP and EGDMA etc was showed by swelling ratio of 9.38% and water content of 23.7%. SN was showed by swelling ratio of 9.38%, water content of 23.7% and a visible ray transmissibility of 89%. SB which added BMA in the SN was showed by swelling ratio of 12.50%, water content of 18.56% and a visible ray transmissibility of 88%. SAB which added both AA and BMA in the SN was showed by swelling ratio of 8.33%, water content of 12.93% and a visible ray transmissibility of 88%.

Key words: hydrogel contact lens, silicone, BMA, AA