Methacrylate 말단기를 가진 Polydimethylsiloxane의 합성 및 안의료용 소재로의 응용

예기훈·성아영* 대불대학교 안경광학과 (2009. 4. 21 접수)

Synthesis and Application for Ophthalmic Material of Polydimethylsiloxane with Methacrylate Endgroup

Ki-Hun Ye and A-Young Sung*

Department of Ophthalmic Optics, Daebul University, Jeonnam, 526-702, Korea (Received April 21, 2009)

요 약. 2-Hydroxyethyl methacrylate를 PDMS (polydimethylsiloxane)와 반응시켜methacrylate 말단기를 가진 PDMS prepolymer를 합성하였으며, 탄성 및 유연성을 증가시키기 위하여 AIBN 개시제를 사용하여 BMA(butyl methacrylate)와 공중합시켰다. 얻어진 공중합체의 함수율은 23%로 나타났으며, 가시광선 투과율은 83%, 산소투과율은 50 Dk/t 이상 이었다. 이 중합체는 우수한 콘택트렌즈 재료로서의 특성을 보였다.

주제어: 실리콘. 기체투과성, 함수율

ABSTRACT. Polydimethylsiloxane (PDMS) with methacrylate endgroup is used as contact lens material with elasticity and high oxygen permeability. PDMS prepolymer with methacrylate endgroup was prepared by reacting PDMS (polydimethylsiloxane) with HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate). The HEMA-substituted PDMS prepolymer was then copolymerized using AIBN (azobisisobutyronitrile) with BMA (butyl methacrylate: to increase elasticity and flexibility). The water content, oxygen permeability, and visible-ray transmissibility of the resulting polymer were measured to be 23%, 83% and Dk/t > 50, indicating that the copolymer can be used as a good contact lens material.

Keywords: Silicone, Gas permeability, Water content

서 론

20세기 처음 영국의 화학자 Frederic Stanley Kipping (1856-1945)이 실리콘이라는 단어를 처음 사용하면서 실리콘(silicone: polysiloxane)이라는 용어가 사용되기 시작하였다. 실리콘은 내화학성, 내열성, 내한성, 내약품성 등의 여러 가지뛰어난 특징을 가지고 있어 건축, 전기·전자, 의료 등의 모든 산업에 널리 사용되어 지고 있다. 그 중 의료 산업에서 시력 보정용으로 콘택트렌

즈에 사용되고 있다. 처음 콘택트렌즈는 광학적으로 우수하고 난시의 교정도 가능한 PMMA 하드 재질로 만들어졌다. 그러나 PMMA로 만들어전 하드 콘택트렌즈는 눈에 착용되어 질 때 많은 이물감을 느끼게 되어 환자에게 상당히 불편감을 주었다. 그 후 이런 단점을 보완하기 위해 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)와 AA(acrylic acid) 등의 친수성 재질로 중합시켜소프트콘택트렌즈로 만들어졌다. 그러나 소프

트콘택트렌즈는 착용감은 좋았지만 산소투과도 가 낮아 각막의 신진대사를 원활하게 하지 못하 는 큰 문제점을 야기 시켰다. 각막 부종과 신생 혈관 등과 같은 안과적 질환을 근본적으로 해결 하기 위해서는 무엇보다 콘택트렌즈 재질의 산 소투과도를 높이는 연구와 노력을 필요로 하게 되었다. ^^ 이에 대한 대안으로 산소투과율이 높 은 실리콘을 콘택트렌즈에 적용 시키면서 실리 콘이 첨가시킨 실리콘 하이드로젤 렌즈가 만들 어 졌다.8 실리콘 하이드로젤 렌즈는 산소투과를 높여서 각막 저산소증을 예방하고 친수성 물질 과의 결합으로 좋은 착용감을 가질 수 있게 하 였다. 이런 장점들로 인해 최근 실리콘 하이드 로젤 렌즈는 하드 콘택트렌즈에 적응하지 못하 는 환자나 소프트렌즈의 낮은 산소투과도로 인 한 안과적 문제점을 안고 있는 환자들에게 좋은 대안으로 자리 잡고 있다. 본 연구에서는 기체 투과율이 높은 polydimethylsiloxane과 소프트콘 택트렌즈 재료로 사용되는 HEMA와 BMA를 첨 가하여 얻은 공중합체의 물리적 특성을 평가하 고 그 안의료용 재료로서의 응용성을 연구하고 자하였다.

실 험

시약 및 재료

사용된 silicone monomer인 dimethyldichlorosilane 과 phenyltrimethoxy silane, methacryloxypropyltrimethoxysilane은 다우코닝 사에서 구입하여 특별한 정제 과정 없이 사용하였다. 다른 시약 중 교차결합제인 ethylene glycol dimethacrylate와 N-vinyl-2-pyrrolidone은 ACROS, 개시제인 azobisisobutyronitrile (AIBN)와 HEMA, butyl methacrylate (BMA)는 JUNSEI에서 구입하여 즉시 사용하였다.

Acrylate end-substituted dimethylsiloxane polymer 제조에 사용한 기기와 분석 방법

합성된 물질의 화학 구조 변화를 ¹H-NMR (300 MHz, Nicolet Instrument Corp. U.S.A, NEXUS)을 사용하여 관찰하였고, Silicone Polymer 시료를 아세톤에 10 wt%로 희석하여 KBr Disc에 얇게 도포한 다음 진공 건조기에 30분 동안 건조시킨

후 적외선분광분석기(FTIR)로 분석하였다. 분자 량 및 분자량 분포 분석은 미국 Waters사의 GPC (R-410형)를 사용하여 시료 농도 1.0%, 시료크기 10 mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803의 2개 칼럼을 연결하여 사용하였으며, 25 °C에서 용매인 THF의 유속을 1.0 ml/min로 하여 측정하였다.

콘택트렌즈의 제조 및 물리적 특성 측정 방법 콘택트렌즈의 제조 방법. 실험에 사용한 콘택 트렌즈 제조 방법으로 케스트 몰드법(cast mould) 을 사용하여 렌즈를 제조 하였으며, 재료들을 몰 드에 주입시키고 70 ℃에서 40분간 유지하였으 며, 80 ℃에서 40분간 가열 하였다. 마지막으로 100 ℃에서 40분간 열처리 공정을 거쳐 만들었다.

각각의 콘택트렌즈 sample은 0.9%의 염화나 트륨 생리 식염수에 24시간 함수시킨 후 함수율 (water content), 광투과율(optical transmittance), 산소투과율(oxygen transmissibility) 등의 물리적 특성을 측정하였다.

산소투과도 측정. 산소투과도 측정은 ISO 18369 - 4:2006의 polarographic method를 사용하여 측정하였다. 측정기기는 Rehder Single-Chamber System 인 Rehder Development Company의 O₂ permeometer model 201T를 사용하였다. 산소투과도 측정은 sample을 센서에 고정시킨 후, 항온기의 온도 환경을 35 °C ± 0.5 °C로 유지 시킨 다음 전류를 측정하여 계산하였다.

함수율 측정. 함수율 측정은 ISO 18369-4:2006의 gravimetric method를 사용하여 측정하였다. 함수율은 실내 온도에서 식염수에 완전히 평형을 유지한 상태에서 아래와 같이 백분율로 표시하였다.

Water content(%) =
$$\frac{W.H.L-W.D.L}{W.H.L} \times 100$$

- W.H.L is the weight of hydrated lens
- W.D.L is the weight of dried lens

렌즈 표면의 수분 제거는 Whatman #1 filter paper를 사용한 Wet blotting 방법으로 하였으며, 수화된 시험시료를 oven에서 CaSO₄가 반쯤 채워진 시료 병을 100 °C~110 °C에 16~18시간 건조시킨후 건조된 무게를 측정하였다.

광투과율 측정, 광 투과율은 TOPCON TM.2를 사용하였으며, 광투과율은 가시광선 영역과 UV-A, UV-B를 측정하였다. 모든 광선의 투과율은 백분율로 그 투과도를 나타내었으며, 모든 sample 은 총 3번 반복 측정하여 정확도를 높였다.

인장강도 측정. 인장강도 측정은 AIKOH ENG-INEERING의 MODEL-RX Series를 사용하여 측정하였으며, 0에서 30초의 시간 동안 0.03~2.00 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈가 파괴가 일어나는 최고치를 인장강도 값으로 나타내었다.

Methacrylate endgroup-substituted polydimethylsiloxane의 제조

교반기, 환류냉각기, 온도계 및 질소유입구가 장착된 4구 플라스크에 deionized water와 ethanol 그리고 HCl 촉매를 투입하고 dimethyl dichlorosilane 과 phenyltrichlorosilane, methacryloxypropyltrimethoxysilane을 서서히 적가 시킨 후, 12시간 동안 교반 반응 시켰다. 반응 후 Na₂CO₃ 수용액으로 촉매를 중화 시킨 후 남아있는 deionized water를 제거하기 위하여 과량의 MgSO₄를 투입하고 감압 필터를 이용하여 MgSO₄를 제거하였다. 마지막으로 가열을 통하여 ethanol를 제거함으로써 methacrylate endgroup-substituted polydimethylsiloxane을 합성하였다.

또한 HEMA endgroup-substituted polydimethylsiloxane는 deionized water와 dimethyldichlorosilane 을 ethanol 용매 하에서 HCl 촉매를 사용하여 합 성하였다. 이 반응에 대한 식을 Scheme 1에 나타 내었다. 그리고 여러 가지 acrylante monomer와 의 상용성을 위해 phenyltrimethoxysilane을 비율 별로 사용하였다.

결과 및 고찰

Acrylate endgroup-substituted polydimethylsiloxane 분석

제조된 Acrylate endgroup-substituted polydimethylsiloxane의 구조 확인을 위해 ¹H-NMR와 FT-IR을 사용하여 분석하였으며, ¹H-NMR의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 반응식은 Scheme 1에 나타내었다. FT-IR의 측정결과, 1243 cm⁻¹에서 Si-CH₃에 기인한 흡수 피크가 확인되었으며 3300 cm⁻¹에서 hydroxy 기에 기인한 흡수 피크가 나타났다. 또한 1024 ~ 1100 cm⁻¹에서 Si-O-Si결합에 기인한 피크를 찾을 수 있었다.

Fig. 1의 1 H-NMR 스펙트럼에서 알 수 있듯이 0.2 ppm에서 Si-CH₃, $7 \sim 8$ ppm에서 phenyl 피크, $5.5 \sim 6.2$ ppm에서 acrylate H_{2} C=C를 찾을 수 있었다.

Acrylate endgroup-substituted polydimethylsiloxane와 친수성 monomer의 공중합을 통한 콘택트렌즈 제조

천수성 재료로 콘택트렌즈에 사용되는 HEMA 와 BMA에 교차결합제인 EGDMA를 약 0.5%를 첨가하고, 여기에 silicone을 약 5.00% 첨가하여 중합 후 물리적 특성을 알아보기 위한 실험으로

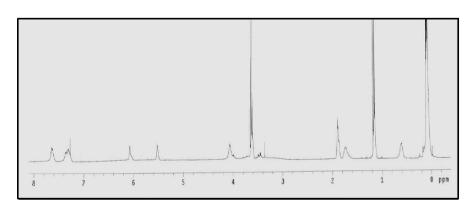


Fig. 1. ¹H-NMR of Acrylate endgroup-substituted polydimethylsiloxane

338 예기훈·성아영

$$\begin{array}{c} CH_{3} & O \\ CH_{2} = C - C - O - (CH_{2}) \frac{CH_{3}}{3} SI - O - SI - O - SI - O - OH \\ CH_{2} = C - C - O - (CH_{2}) \frac{CH_{3}}{3} SI - O - SI - OH \\ CH_{2} = C - C - O - (CH_{2}) \frac{OCH_{3}}{3} \frac{CH_{3}}{SI - O - SI - OH} \\ CH_{2} = C - C - O - (CH_{2}) \frac{OCH_{3}}{3} \frac{CH_{3}}{SI - O - SI - OH} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_{3} & O \\ CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OCH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OCH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OCH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \\ \end{array}$$

Scheme 1. Capping reaction of acrylate endgroup-substituted polysiloxane with phenyltrimethoxysilane

Table 1. Percent composition of copolymer sample (HEMA:EGDMA:BMA:SILICONE)

	Water content	Optical transmittance	Ultimate strength	Dk/t
S-BMA	23.02	83	0.211	53

Table 2. Physical properties of copolymer sample (HEMA:EGDMA:BMA:SILICONE)

	Water content	Optical transmittance	Ultimate strength	Dk/t
S-BMA	23.02	83	0.211	53

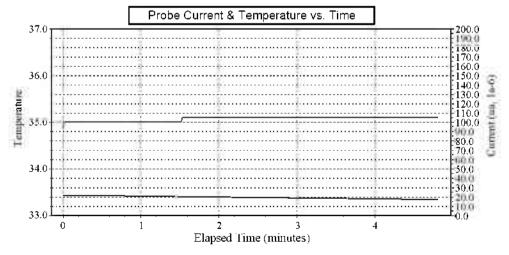


Fig. 2. Oxygen transmissibility of contact lens sample

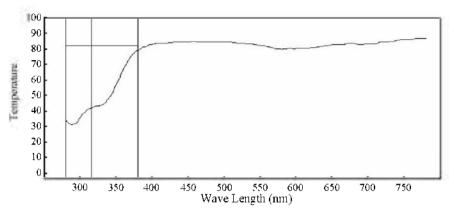


Fig. 3. Optical transmittance of contact lens sample

실험에 사용된 배합율을 *Table* 1에 나타내었으며, 시료를 S-BMA로 명명하였다.

중합을 통해 얻어진 결과의 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. 함수율은 22.98%, 광투과율은 UV-B 45%, UV-A 53% 그리고 가시광선 투과율의 경우 82%, 인장강도는 0.211 kgf 그리고 산소투과율은 53을 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3은 산소투과율과 광투과율에 대한 그래프를 각각나타내었다.

결 론

본 연구에서 acrylate endgroup-substituted polydimethylsiloxane의 합성방법은 Sol-gel 방법을 사용하였으며, 가수분해 촉진을 위해서 HCl 촉매를 사용하였다. 합성된 acrylate substituted polydimethylsiloxane을 60%의 수율로 얻었다. 'H-NMR 스펙트럼 분석에 의해 polydimethylsiloxane에 각 말단에 acrylate와 phenylsilyl 기들이 치환되었음을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 phenylsilyl 기는 polydimethylsioxane의 좋지 않은 상용성을 개질 시켜 주기위하여 도입되었다.

합성된 acrylate endgroup-substituted polydimethylsiloxane 는 기존 소프트콘택트렌즈에 사용되는 HEMA와 BMA를 공중합하여 얻어진 공중합체 외 물리적 특성을 살펴 본 결과 기존의 소프트콘 택트렌즈가 갖는 산소투과성이 10 Dk/t 미만인 것과 비교하여 다소 높은 산소투과성을 나타내 었으며, 인장강도에 있어서도 높은 수치로 나타 나 안의료용 렌즈의 소재로 유용하게 사용될 것 으로 판단된다.

Acknowledgments. This research was financially supported by the Ministry of Eduction, Science Technology (MEST) and Korea Industrial Technology Foundation (KOTEF) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation.

인 용 문 헌

- Oh, H. R.; Hong, J. W.; Yu, J. A. Anal. Sci. & Tech. 2004, 17, 225.
- Polmanteer, K. E. in *Handbook of Elastomers:* New Developments and Technology, Bhowmick, A. K. and Stephens, H. L., Eds.; Marcel Dekker: New York, U.S.A., 1988; p 551.
- 3. Paul, S. Polym. Sci. 1999, 74, 2029.
- 4. Majeti, N. V.; Ravi, K. Reactive & Funtional Polymers 2000, 46, 1.
- Compan, V.: Andrio, A., Biomaterials, 2002, 23, 2767.
- Holden, B. A.; Mertz, G. W. Ophthalmol. Vis. Sci. 1984, 25, 1161.
- 7. Papas, E.; Vajdic, C. Curr. Eve Res. 1997, 16, 942.
- 8. Gaylord, N. US Patent, 1974, 3808178-9.