

스타이렌 공중합체의 물리적 특성 및 콘택트 렌즈로의 응용

김태훈·예기훈·심아영*

대불대학교 안경광학과

(접수 2009. 11. 11; 수정 2009. 11. 15; 게재확정 2009. 11. 16)

Physical Properties of Styrene Copolymer and Contact Lens Application

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

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

(Received November 11, 2009; Revised November 15, 2009; Accepted November 16, 2009)

요약. Styrene은 중합체와 공중합체로 널리 사용되어져 왔으며, 고 굴절률을 가지고 있기 때문에 콘택트렌즈 재료로 유용하게 사용된다. 본 연구는 styrene을 교차결합제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)와 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) 그리고 개시제인 AIBN (azobisisobutyronitrile)을 사용하여 공중합 하였다. 공중합한 안 의료용 재료의 물리적 특성을 측정 한 결과 굴절률 1.4412~1.4628, 함유율 20~35%, 가시광선 투과율 82.6~87.0%, 인장강도 0.143~0.344 Kgf를 나타내었다. Styrene의 비율이 증가할수록 굴절률과 인장강도는 증가하였으며, 함유율은 감소하였다. 본 실험결과로 볼 때 생성된 공중합체는 기능성을 가진 고성능 콘택트렌즈 재료로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어: Styrene, 굴절률, 함유율, 광투과율

ABSTRACT. Styrene is broadly used as a polymer and a copolymer and is useful in manufacturing contact lenses due to its high refractive index. This study used styrene with the cross-linker EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) and the initiator AIBN (azobisisobutyronitrile) for copolymerization. Measurement of the physical characteristics of the copolymerized material showed that the refractive index is 1.4412 ~ 1.4628, water content 20 ~ 35%, visible transmittance 82.6 ~ 87% and the tensile strength 0.143 ~ 0.344 Kgf. Also, measurements showed that the refractive index and tensile strength increased while the water content decreased as the ratio of styrene increased. Based on the results of this study, the produced copolymer can be estimated to be suitable for use as a material for high performance functional contact lenses.

Keywords: Styrene, Refractive index, Water content, Optical transmissibility

서론

현재 여러 가지 다양한 고분자를 사용한 콘택트렌즈 재료에 관한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다.¹⁻⁴ 특히 콘택트렌즈의 기본 물성뿐만 아니라 고 산소투과성, 황균성, 자외선 차단성 등의 기능성을 갖춘 고분자 재료의 연구가 최근 많이 이루어지고 있으며, 여러 분야에서 이미 활용되고 있는 고분자 재료들이 의료용구인 콘택트렌

즈에 적용되고 활용할 수 있는지에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다.⁵⁻⁸

콘택트렌즈 제조에 사용되는 재료의 특성 중 밀도(density), 굴절률(refractive index), 광 투과율(optical transmittance), 물리·화학적 안정성(physical & chemical stability), 표면의 친수성 또는 습윤성(surface hydrophilicity or wettability), 함유율(water content), 가스 투과성(permeability to oxygen, carbon dioxide), 생체적합성(biocompatibility), 기계적 특

성(mechanical properties) 등이 콘택트렌즈의 물성에 많은 영향을 미치며, 이러한 재료의 특성들이 안정적인 수준을 만족할 때 콘택트렌즈의 재료로 적절하게 사용될 수 있다. 콘택트렌즈는 시력 교정을 위한 의료용구로 빛이 재질의 경계면을 통과할 때 빛을 굴절시켜 망막(retina)의 황반(yellow spot)에 선명한 상을 결상시켜야 한다. 이러한 이유에서 콘택트렌즈의 여러 특성 중 굴절률(refractive index)은 재료의 광학적 특성을 나타내는 가장 중요한 특성이다. 굴절률(refractive index)은 콘택트렌즈의 굴절력(refractive power)에 비례하며, 굴절률이 높은 재질은 콘택트렌즈의 파워커브(power curve)와 베이스커브(base curve) 차이를 줄일 수 있어 보다 얇은 렌즈를 만들 수 있다. 얇은 콘택트렌즈는 임상적으로 편안한 착용감을 제공할 수 있으며, 최근 콘택트렌즈 재질의 물성 중 부작용 발생에 많은 영향을 주는 산소투과율(oxygen transmissibility)을 증가시킬 수 있다.⁹⁻¹¹ 친수성 콘택트렌즈 (hydrogel contact lens)의 경우, 굴절률은 함수율과 밀접한 관계가 있으며, 함수율이 증가함에 따라 굴절률은 감소하게 되어 고 굴절률 재료를 고 함수율 콘택트렌즈에 적용하는데 어려움이 따르게 된다.^{12,13}

콘택트렌즈 재료로 사용되는 물질 중 고 굴절률을 가지는 재료인 styrene은 벤젠 고리에서 수소 1개를 vinyl기로 치환한 구조를 가진 방향족 탄화수소로 벤젠 고리를 포함하기 때문에 광학적으로 굴절률이 매우 높다. Polystyrene은 투명하고 T_g 가 100°C로 높기 때문에 많은 용도로 응용되어 사용되고 있지만 충격에 매우 약한 결점을 가지고 있어 일반적으로 다른 물질과 blending하여 물성을 향상시키는 방법이 사용된다.

이에 본 연구는 고 굴절률을 가지는 styrene과 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate 등을 공중합하여 광학적으로도 우수하며 기계적 특성의 단점을 보완한 콘택트렌즈를 제조하였다. 또한 제조된 콘택트렌즈의 굴절률(refractive index)과 함수율(water content), 광투과율(optical transmittance) 및 인장강도(ultimate strength)를 측정하여 고 굴절률 hydrogel 콘택트렌즈에 있어 styrene의 활용성을 알아보았다. 또한 기능성 첨가를 위한

자외선 차단 효과를 알아보기 위해 자외선 흡수제로 사용되는 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone을 첨가하여 광투과율을 비교하였다.

실험

고분자 중합 및 제조

실험에 사용된 styrene, HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), AIBN (azobisisobutyronitrile), 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone은 모두 Aldrich 사에서 구입한 특급시약을 사용하여 중합하였다. 중합방법은 열중합 방식을 사용하였으며, 콘택트렌즈 제조는 mould를 사용하여 성형하였다. 콘택트렌즈 sample은 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시킨 후 굴절률, 함수율, 광 투과율, 인장강도를 각각 측정하였다.

측정기기 및 분석

굴절률 측정을 위해 ABBE Refractometer (ATA-GONAR 1T, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 측정하였다. 측정 기준은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials, 4.5. Refractive index)을 기준으로 하였으며, 총 3회 측정된 평균값을 계산하여 사용하였다. 검사는 온도는 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 유지한 상태에서 측정하였으며, 함수된 콘택트렌즈의 표면에 있는 물기를 제거한 상태에서 측정하였다. 굴절률 측정 방법으로는 ABBE Refractometer의 프리즘 부를 열고, 실험용 콘택트렌즈를 위치시킨 후 프리즘 부를 닫고 측정하였으며, 접안경을 돌려다보면서 굴절 시야에 경계선이 나타날 때까지, 측정 손잡이를 돌려 경계선이 위치할 때의 눈금을 굴절률로 결정하였다. 실험에 사용된 굴절률 측정기기는 Fig. 1에 나타내었다.

함수율 측정은 gravimetric method를 사용하였으며, ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics-Contact lenses-Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials)을 기준으로 측정하였다. 함수율은 실온에서 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에서 완전히 수화시킨 후 수화된 재질의 물의 무게를 수

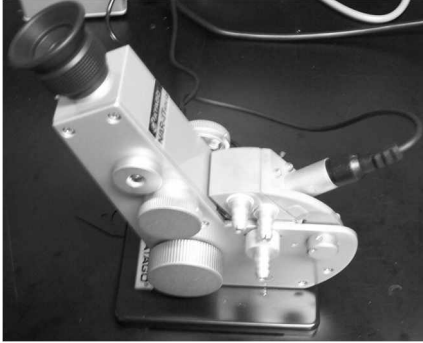


Fig. 1. ABBE Refractometer.

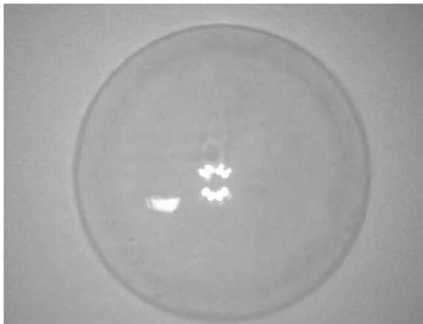


Fig. 2. Photograph of manufactured contact lens.

화된 재질의 무게로 나누어 백분율로 표시하였다. 렌즈 표면의 수분 제거는 Whatman #1 filter paper를 사용한 Wet blotting 방법으로 하였으며, 수화된 시험시료를 CaSO_4 가 반쯤 채워진 specimen jar에 넣고 oven에서 110°C 의 온도로 16시간 동안 건조시킨 후 건조된 무게를 측정하여 다음 식(1)을 사용하여 계산하였다.

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{hydrated}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{hydrated}}} \times 100 \quad \text{식(1)}$$

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ is the water content

m_{hydrated} is the mass of the hydrated test specimens

m_{dry} is the mass of the dry test specimens.

광투과율 측정은 TOPCON TM-2를 사용하였으며, 가시광선 및 UV-A, UV-B 영역에 대해 각각 측정하여 그 결과를 백분율로 나타내었다.

인장강도는 AIKOH Engineering사의 Model-RX series를 사용하여 측정하였으며 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수 24시간 수화시킨 후 렌즈 표면의 수분을 제거한 상태에서 0초에서 20초의 시간 동안 0.03~2.00 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈가 파괴되는 최고값을 인장강도 값으로 나타내었다.

결과 및 고찰

고분자 중합 및 제조

친수성 콘택트렌즈 (hydrogel contact lens)의 주재료인 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)에 styrene을 1%에서 7%의 비율로 공중합하였으며, 교차결합제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)는 0.3%비율로 첨가하였다. 또한 개시제로는 AIBN (azobisisobutyronitrile) 0.1%를 사용하였다. 자외선 차단 효과를 알아보기 위해 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone를 5%첨가하였다. 실험에 사용된 각 sample은 styrene의 비율별로 각각 Ref., Sy-1, Sy-3, Sy-5, Sy-7로 명명하였으며, Sy-3에 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone을 첨가한 조합은 Sy-3B로 명명하였다. 각 조합별로 5개의 sample을 사용하여 실험하였으며, 각 sample의 평균값을 실험값으로 결정하였다. 중합 결과 무색의 투명한 고분자가 생성되었으며, 제조된 콘택트렌즈의 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 sample의 배합비를 Table 1에 나타내었다.

함수율(water content)

Gravimetric method를 사용하여 함수율을 측정한 결과, styrene을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 34.94%로 나타나 함수율 40% 미만인 중합수율을 나타냈다. Styrene을 비율별로 첨가한 Sy-1의 평균 함수율은 34.24%로 나타나 Ref.에 비해 다소 낮게 측정되었으나 큰 차이를 나타내지는 않았다. Sy-3의 평균 함수율은 29.67%, Sy-5의 평균 함수율은 26.61%, Sy-7은 20.00%로 나타나 styrene의 비율이 증가할수록 함수율은 감소하는 경향을 나타냈다. Sample Sy-3에 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone를 첨가한 Sy-3B는 30.03%의 평균 함수율을 나타내어 Sy-3에 비해 다소 높게 측정되었으나 큰 차이를 나타내지는 않았다. 각 sample

Table 1. Percent compositions of samples

Unit: %

	HEMA	styrene	2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone	EGDMA	AIBN
Ref.	99.6	-	-	0.30	0.1
Sy-1	98.6	1	-	0.30	0.1
Sy-3	96.6	3	-	0.30	0.1
Sy-5	94.6	5	-	0.30	0.1
Sy-7	92.6	7	-	0.30	0.1
Sy-3B	93.6	3	5	0.30	0.1

Table 2. Water content of samples

sample	$^{***}m_{dry}$	$^{**}m_{hydrated}$	$^{\cdot}w_{H_2O}$
Ref.	0.0628	0.0966	34.94
Sy-1	0.0688	0.1046	34.24
Sy-3	0.0661	0.0940	29.67
Sy-3B	0.0688	0.0984	30.03
Sy-5	0.0624	0.0851	26.61
Sy-7	0.0647	0.0808	20.00

$^{\cdot}w_{H_2O}$ is the water content. $^{**}m_{hydrated}$ is the mass of the hydrated test specimens. $^{***}m_{dry}$ is the mass of the dry test specimens.

의 함수를 측정 결과를 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다.

굴절률(refractive index)

각 sample의 굴절률을 측정한 결과 styrene이 포함되지 않은 Ref.가 1.4342로 나타났으며, Sy-1 1.4412, Sy-3 1.4564, Sy-5 1.4564, Sy-7 1.4628, Sy-3B 1.4518로 각각 나타났다. 전체적으로 styrene의 비율이 증가할수록 굴절률이 현저하게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 제조된 콘택트렌즈가 styrene의 영향으로 굴절률이 증가된 것으로 판단된다. 또한 Sy-3에 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone을 첨가한 Sy-3B는 굴절률이 미세하게 감소하여 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone이 굴절률을 낮추는 영향을 미친 것으로 보인다. 굴절률 값의 결정을 위한 ABBE Refractometer의 사진을 Fig. 4에 나타내었으며, 각 조합별 평균 굴절률을 Fig. 5에 정리하였다.

광 투과율(optical transmittance)

각 sample의 UV-B, UV-A, 가시광선 영역의 투과율을 측정한 결과, Ref.는 각각 UV-B 79.2%, UV-A 83.6%, 가시광선 86.2%의 투과도를 나타내었다.

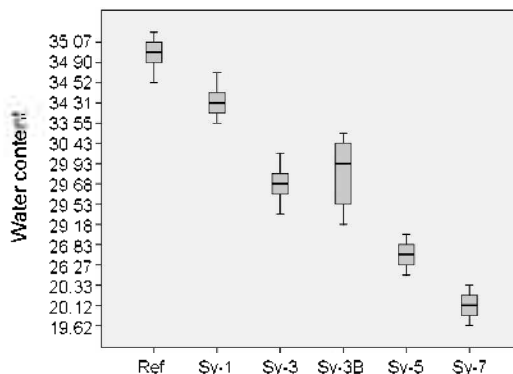


Fig. 3. Water content distribution of samples.

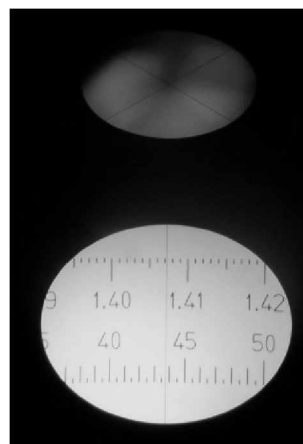


Fig. 4. Measurement of refractive index using ABBE refractometer.

이는 일반적인 콘택트렌즈의 가시광선 투과도를 만족하는 수치이며, 자외선은 차단하지 못하는 것으로 나타났다. Styrene을 비율별로 첨가한 조합에서는 Sy-1의 경우 UV-B 79.6%, UV-A 84.8%, 가시광선 84.8%의 투과율을 나타내어 가시광선 영역의 투과도는 다소 감소하였으나 큰 차이를 보이지 않았다. Sy-3의 경우는 UV-B 78.6%, UV-A

84.6%, 가시광선 87.0%의 투과율을 나타냈으며, Sy-5의 경우는 UV-B 78.6%, UV-A 84.6%, 가시광선 87.0%의 투과율을 나타냈다. 또한 styrene의 비율이 가장 높은 Sy-7의 경우는 UV-B 73.6%, UV-A

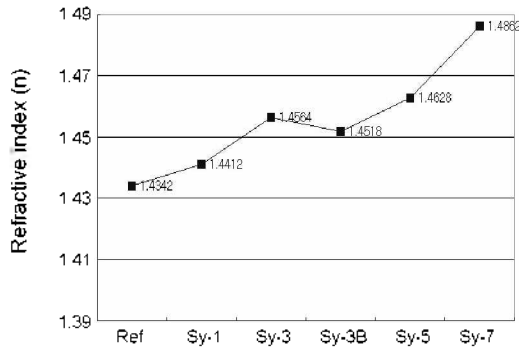


Fig. 5. Refractive index of samples.

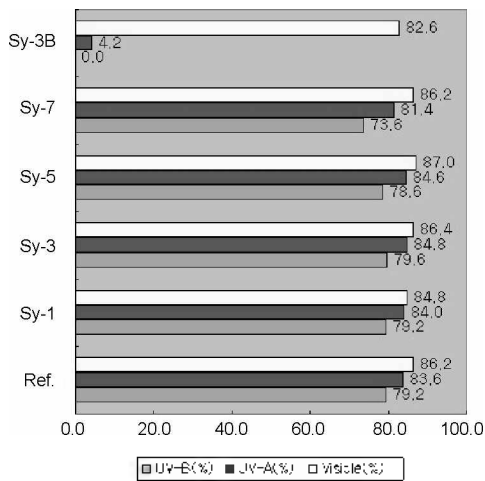


Fig. 6. Optical transmittance of samples.

81.4%, 가시광선 86.2%의 투과율을 나타냈다. Sy-7의 조합에서는 다른 조합에 비해 자외선의 투과율이 다소 감소하는 경향을 보였으나 큰 차이를 나타내지는 않았다. 광투과율 측정 결과, 가시광선 투과율에서 styrene에 의해 투과율의 차이를 나타내지는 않는 것으로 나타났다. 광투과율의 측정 결과를 Fig. 6에 정리하여 나타내었다.

자외선 차단 정도를 알아보기 위한 Sy-3 조합에 자외선 흡수제로 사용되는 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone을 첨가한 Sy-3B의 조합에서는 자외선 투과율이 큰 차이를 나타냈다. Sy-3B 조합의 경우 UV-B 0.0%, UV-A 4.2%, 가시광선 82.6%로 각각 나타났으며, Sy-3 조합 광투과율 결과와 비교해 볼 때 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone에 의해 자외선이 차단됨을 확인할 수 있었다. 그러나 가시광선의 영역 중 380~500 nm의 영역에서 투과율이 감소하여 전체적인 가시광선 투과율은 감소하는 것으로 나타났다. Sy-3과 Sy-3B의 광투과율 그래프를 Fig. 7에 비교하여 나타내었다.

인장강도

실험에 사용된 각 sample의 인장강도를 측정한 결과, styrene이 포함되지 않은 Ref.가 0.143 kgf로 나타났으며, styrene의 비율이 증가할수록 인장강도는 증가하는 것으로 나타났다. 실험 결과 Sy-1은 0.213 kgf, Sy-3은 0.315 kgf, Sy-5은 0.344 kgf으로 측정되었다. Sy-7의 경우 결과 값에서 보여진 것처럼 함수율이 매우 낮아 탄력성이 감소되어 측정이 불가능 하였다. 또한 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone를 첨가한 Sy-3B의 경우, Sy-3의 인

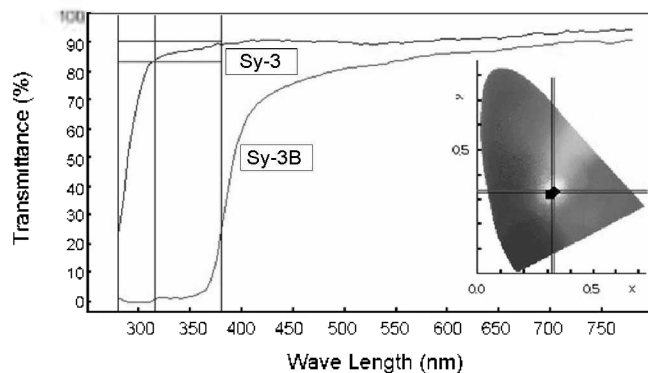


Fig. 7. Optical transmittance of samples (Sy-3 and Sy-3B).

Table 3. Ultimate strength of samples

sample	ultimate strength (kgf)
Ref.	0.143
Sy-1	0.213
Sy-3	0.315
Sy-3B	0.312
Sy-5	0.344

장강도와 비슷한 값인 0.312 kgf를 나타내어 일정량의 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone 첨가량에 인장강도에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 각 sample의 인장강도 측정 결과를 Table 3에 나타내었으며, Sy-3의 결과 그래프를 대표적으로 Fig. 8에 나타내었다.

결론

본 연구는 고 굴절률을 가지는 styrene과 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate 등을 공중합하여 콘택트렌즈를 제조하였으며, 굴절률(refractive index)과 함유율(water content), 광투과율(optical transmittance) 및 인장강도(ultimate strength)를 측정하였다. 고 굴절률을 가진 친수성 콘택트렌즈(hydrogel contact lens)에 있어 styrene의 활용성을 알아본 결과, styrene의 비율이 증가할수록 함유율은 다소 감소하는 경향을 나타내었으나 굴절률은 현저히 증가하는 경향을 나타내어 styrene을 이용한 고 굴절률 콘택트렌즈의 제조가 가능한 것으로 판단된다. 또한 인장강도 역시 styrene의 비율이 증가할수록 증가하였다. 광투과율의 경우, styrene의 비율에 따라 자외선과 가시광선 영역에서 투과율의 차이를 나타내지는 않았으나 styrene의 비율이 가장 높은 Sy-7에서 자외선을 다소 감소시키는 경향을 나타내었다. Sy-3에 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone를 5% 첨가한 Sy-3B의 경우는 UV-B, UV-A 모두 투과되지 않아 자외선을 차단하는 것으로 나타났다.

본 실험 결과를 통해 styrene은 굴절률이 높아 렌즈의 두께를 감소시킬 수 있는 고 굴절률 렌즈에 활용이 가능하며, 더불어 인장강도 역시 증가하여 콘택트렌즈의 내구성도 증가시킬 수 있을 것

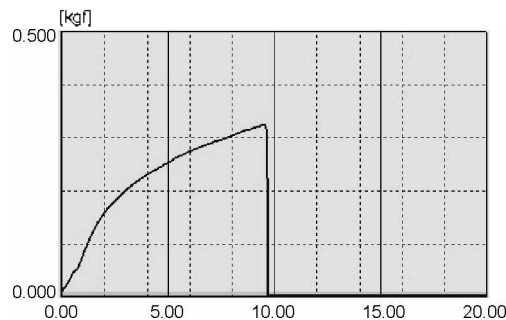


Fig. 8. Ultimate strength of Sy-3

으로 판단된다. 또한 자외선 흡수제를 활용하여 자외선 차단 콘택트렌즈로의 적용도 가능할 것으로 판단된다.

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

REFERENCES

- Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2008**, *9*, 459.
- Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(3), 259.
- Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2008**, *13*(3), 29.
- Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(2), 143.
- Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 340.
- Ye, K. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(5), 542.
- Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 335.
- Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(5), 547.
- Brennan N. A.; Eform N.; Holden B. A. *et al. Ophthalmic Physiol. Opt.* **1987**, *7*, 485.
- Fatt, I. *Optician* **1985**, *190*, 25.
- Brennan, N. A.; Eform, N.; Holden, B. A. *Clin. Exp. Optom.* **1986**, *69*, 82.
- Brennan, N. A. *Int. Contact Lens Clin.* **1983**, *10*, 357.
- Mousa, G. Y.; Callender, M. G.; Sivak, J. G.; Edan, D. *J. Int. Contact Lens Clin.* **1983**, *10*, 31.