Journal of the Korean Chemical Society
2009, *Vol. 53, No. 6*
Printed in the Republic of Korea

HEMA를 포함한 친수성 폴리머 중합 및 산소 투과율 측정 방법에 관한 연구

김태훈 · 성아영*
대불대학교 안경광학과
(접수 2009. 11. 11; 수정 2009. 11. 15; 게재확정 2009. 11. 16)

Study on the Polymerization of Hydrogel Polymer Containing HEMA and Measurement Method of Oxygen Transmissibility

Tae-Hun Kim 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. HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)는 친수성 안 의료용 소재로써 폭넓게 사용되고 있으며, 특히 소프트 콘택트렌즈 제조에 가장 많이 사용되는 재료중의 하나이다. 또한 산소투과율(Dk/t)은 콘택트렌즈 재료의 성능을 평가하기 위한 물리적 특성 중 매우 중요한 요소이다. 본 연구는 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), MMA (methylmethacrylate), NVP (N-vinyl-pyrrolidone), 교차결합제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)를사용하여 공중합 하였으며, 일반 콘택트렌즈와 칼라 콘택트렌즈를 제조하여 중심부와 주변부의 산소투과율을 polarographic method로 측정하였다. 실험 결과 polarographic method로 측정한 콘택트렌즈 주변부의 산소투과율 감소량은 40.77%에서 49.13%의 분포로 나타났으며, 칼라 콘택트렌즈는 염료에 기인된 영향으로 산소투과율의 감소량이 더 크게 측정되었다.

주제어: HEMA, 산소투과율, 안 의료용 소재

ABSTRACT. HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) is a hydrophilic material which is broadly used for ophthalmologic purposes and especially in the manufacture of soft contact lenses. Also, the oxygen transmissibility (Dk/t) is a very important physical characteristic in the evaluation of a material's adequacy to be used to produce contact lenses. This study used HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), MMA (methylmethacrylate), NVP (N-vinyl-pyrrolidone), the cross-linker EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate) for copolymerization, and measured the oxygen transmissibility of the central and peripheral areas of the manufactured general and color contact lenses using the polarographic method. The measurement showed that the decreased amount of oxygen transmissibility of the central and peripheral areas of the contact lenses measured using the polarographic method range between 40.77% and 49.13%, and the oxygen transmissibility of the color contact lens showed a larger decrease due to the effects of the coloring materials.

Keywords: HEMA, Oxygen transmissibility, Ophthalmic material

서론

최근 여러 가지 환경적인 요인으로 인한 시력의 약화는 안경 및 콘택트렌즈의 착용을 증가시키고 있으며, 특히 콘택트렌즈의 광학적, 미용적인 측면에서의 여러 장점들로 인해 젊은 세대들을 중심으로 그 착용이 빠르게 증가하고 있다.[1]

기본적으로 콘택트렌즈의 재료는 광학적 투명

성, 함수율, 습윤성, 산소투과성, 생체적합성 등 여러 가지 특성들이 요구된다. 특히 콘택트렌즈의 산소투과성은 혈관이 없어 대기 중의 산소를 통해 산소공급을 받는 각막에 있어 매우 중요한 물성으로 산소투과성이 낮아 각막에 충분한 산소를 공급하지 못하면 각막부종, 신생혈관 등의 여러 가지 부작용이 야기 된다.[2,3] 또한 콘택트렌즈에 염료를 인쇄하여 미용적인 무늬를 넣은 칼라 콘택트렌즈는 소수성 염료로 인해 콘택트렌즈의 함수율과 산소투과율을 저하시켜 더욱 많은 부작용을 일으킨다. 이에 최근 고 산소투과성을 가지는 콘택트렌즈 재질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 이와 더불어 산소투과성과 매우 밀접한 관계가 있는 함수율에 대한 연구도 함께 진행되고 있다.[4-6]

콘택트렌즈 재질의 산소전달율(oxygen permeability)은 재질을 통과하는 능력인 확산계수(D)와 재질에 산소가 녹는 정도를 나타내는 용해계수(k)로 나타낸다.[7] 산소전달율(Dk)은 재질의 고유한 특성으로 그 형상에 의해 변화되지 않는다. 그러나 실제로 각막에 전달되는 산소의 양은 콘택트렌즈의 두께에 의해 변화되기 때문에 임상에서는 산소전달율(Dk)보다 산소전달율(Dk)을 렌즈의 중심두께로 나눈 값인 산소투과율(oxygen transmissibility; Dk/t)이 더 중요한 의미를 갖는다. 콘택트렌즈의 산소투과율(oxygen transmissibility; Dk/t) 측정은 여러 방법들이 사용되고 있다. 넓은 범위의 산소투과율을 측정할 수 있지만 함수성 재질이나 함수성 콘택트렌즈를 측정할 수 없는 단점을 가진 coulometric method와 측정 범위는 제한적이나 다양한 굴절력과 곡률 형태의 함수성, 비함수성, 경성과 연성 등 표준화된 시험 샘플 형태의 콘택트렌즈 재료에 적용 가능한 polarographic method가 많이 사용되고 있다.[8-10] Polarographic method는 콘택트렌즈를 통과한 산소 분자를 감지하여 산소의 농도에 비례하여 만들어내는 전류를 측정하여 산소투과도를 결정하는 방법이다. 콘택트렌즈의 산소투과율(Dk/t)은 일반적으로 콘택트렌즈의 중심두께를 측정하여 계산하는데 렌즈의 광학적 특성으로 인해 일반적으로 주변부의 두께가 더 두꺼운 특성을 나타내어 주변부의 산소투과율(Dk/t)은 감소하게 된다. 특히 콘택트렌즈에 염료를 인쇄하여 제조하는 칼라 콘택트렌즈는 중심 부분에 비해 염료부분의 산소투과율(Dk/t)이 더욱 감소될 수 밖에 없다. 이에 본 연구는 콘택트렌즈 재료로써 주로 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, methyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, N-vinyl-pyrrolidone 등을 공중합하여 콘택트렌즈를 제조하고, 고분자 중합체에 안료를 첨가하여 렌즈 성형을 위한 몰드에 패드기로 인쇄하는 패드프린팅 방식을 사용하여 칼라 콘택트렌즈를 제조한 후 각각 중심부와 주변부의 산소투과율(Dk/t)을 polarographic method을 사용하여 측정하고 그 차이를 분석하여 칼라 콘택트렌즈의 염료가 산소투과율(Dk/t)에 미치는 영향을 알아보았다.

실험

고분자 중합 및 제조

HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), MMA (methyl methacrylate), NVP (N-vinyl-pyrrolidone), AIBN (azobisisobutyronitrile)은 모두 Aldrich 사에서 구입한 특급 시약을 사용하였으며, Vision에서 제조한 KMC-1205 열중탕기를 사용하여 콘택트렌즈 재료용 고분자를 중합하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 제조 방법으로는 캐스트 몰드법(cast mould)을 사용하여 렌즈를 제조 하였으며, 일정한 배율로 배합된 monomer를 콘택트렌즈 몰드에 주입시키고 80 ℃에서 2시간 열중합 하였다. 칼라 콘택트렌즈의 제조는 고분자 중합체에 안료를 첨가하여 렌즈 성형 몰드에 패드기로 인쇄하는 패드프린팅 방식을 사용하여 칼라 콘택트렌즈를 제조하였다.

실험에 사용한 콘택트렌즈 sample은 염료를 인쇄하지 않은 일반 콘택트렌즈와 염료를 인쇄한 칼라 콘택트렌즈를 제조하여 사용하였으며, 굴절력 -3.50 D와 -5.50 D를 가진 각각 20개의 sample을 사용하여 총 80개의 sample을 실험에 사용하였다. 콘택트렌즈 sample은 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 동안 수화시킨 후 중심부와 주변부의 두께와 산소투과율(Dk/t)을 각각 측정하였다.

기기 및 분석

콘택트렌즈의 두께는 ISO 18369-3:2006 (Oph-

thalmic optics - Contact lenses - Part 3: Measurement methods, 4.4. Thickness)를 기준으로 Electronic thickness gauge Model ET-3을 사용하여 주변부와 중심부의 두께를 각각 측정하였다.

산소투과율(Dk/t) 측정은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials, 4.4.3 Polarographic method)을 기준으로 측정하였다. 측정에 사용된 기기는 Rehder single-chamber system-O_2 permeometer 사용하였다. 또한 사용된 폴라로그래픽 셀(polarographic cell)의 곡률반경은 8.5 mm의 것을 사용하였다. 시험 시료를 고정 장치에 의해 센서의 음극과 맞닿아 고정하였으며, 시험시료의 전면을 나일론 망으로 단단하게 눌러 고정하였다. O-링은 나일론 망이 놓여진 부분을 잡아 함수성 콘택트렌즈가 폴라로그래픽 셀과 나일론 망 사이에 놓이게 하였다. 실험에 사용된 콘택트렌즈를 고정한 센서 전체 시스템은 General Incubator에 위치하여 35 ℃ ± 0.5 ℃의 온도를 유지하였으며, 시험 콘택트렌즈의 노출된 표면이 대기에서 상대습도 98% 이상의 수분 포화상태를 유지하도록 하였다. 실험에 사용된 콘택트렌즈는 최소 검사 24시간 전에 표준 식염수 용액(0.9% 염화나트륨 용액)에 보관하고 검사 온도에서 최소한 2시간 동안 평형을 이루게 하였다. 또한 콘택트렌즈를 고정한 센서 전체 시스템이 35 ℃ ± 0.5 ℃의 온도를 유지하는 동안의 전류 값을 측정하여 다음 식 (1)을 사용하여 산소투과율(Dk/t)을 계산하였다.

$$Dk/t(preliminary) = [Dk/t]_{uncorrected}$$

$$= \frac{I}{A \times N \times F \times P_{O_2}}$$

$$= \frac{Iamp \times 22400\,cm^3/mole}{0.126\,cm^2 \times 4\,mole\ eletrons/mole \times 96500\ amp\,sec/mole\,eletrons \times 155\,mm\,Hg}$$

$$= 2.97 \times 10^{-3} \times I$$

$$= 2.97 \times 10^{-9} \times i\ cm\ ml\,O_2/sec\ ml\ mm\,Hg \quad \text{식 (1)}$$

결과 및 고찰

고분자 중합 및 제조

친수성 콘택트렌즈 (hydrogel contact lens) 재료로 사용되는 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), MMA (methyl methacrylate), NVP (N-vinyl-pyrrolidone)를 일정 비율로 배합하고 개시제인 AIBN (azobisisobutyronitrile) 0.1%와 가교제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)를 0.3% 비율로 사용하여 고분자를 중합한 결과, 투명한 콘택트렌즈가 제조되었다. 제조된 일반 콘택트렌즈와 칼라 콘택트렌즈 sample의 표면상태를 확인하기 위해 분석한 SEM image를 *Fig.* 1(a)와 (b)로 각각 나타내었다.

제조된 콘택트렌즈의 함수율을 각각 측정한 결과 평균 58.87%의 함수율을 나타내었으며, 가시

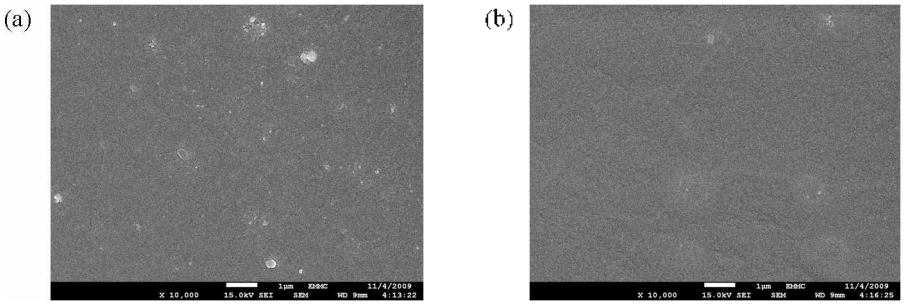

Fig. 1. SEM images of contact lenses; (a) Contact lens reference. (b) Color contact lens sample.

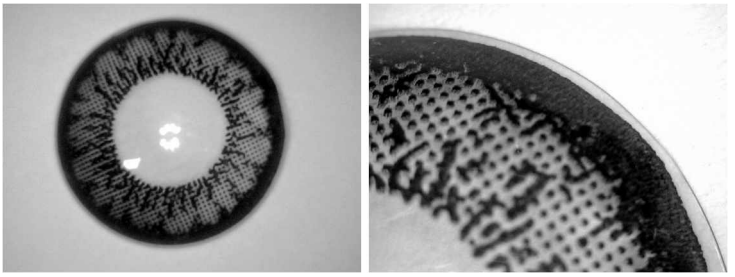

Fig. 2. Photograph of color contact lens.

Table 1. Physical properties of samples

Unit: %

	Water content	Visible transmittance	UV-A transmittance	UV-B transmittance
[a]C.L.R.	58.9057	89.12	85.34	82.51
[b]C.C.L.	58.8298	88.97	83.78	82.79

[a]C.L.R. : Contact Lens Reference. [b]C.C.L. : Color Contact Lens

광선 투과율은 모든 sample에서 85% 이상의 투과율을 나타내어 콘택트렌즈 재질의 기본적인 특성을 만족하였다. 패드프린팅 방식을 사용한 칼라 콘택트렌즈는 기본적인 재질의 특성이 일반 콘택트렌즈와 동일하였으며, 주변부에 일정한 패턴의 무늬가 인쇄된 칼라 콘택트렌즈가 제조되었다. 제조된 칼라콘택트렌즈의 확대 사진을 *Fig*. 2에 나타내었으며, 제조된 콘택트렌즈 sample의 물리적 특성을 *Table* 1에 정리하였다.

콘택트 렌즈 sample의 두께

일반 콘택트렌즈와 칼라 콘택트렌즈의 중심 및 주변부의 두께를 측정한 결과, 굴절력이 -3.50 D인 경우 일반 콘택트렌즈는 중심부 67.50 μm, 주변부 167.90 μm, 평균 두께 117.70 μm로 나타났으며, 칼라 콘택트렌즈는 67.80 μm, 주변부 167.05 μm, 평균 두께 117.43 μm로 나타났다. 따라서 -3.50 D의 경우는 일반 콘택트렌즈와 칼라 콘택트렌즈의 모든 부분에서 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 굴절력이 -5.50 D인 콘택트렌즈의 경우 일반 콘택트렌즈에서 중심부 81.25 μm, 주변부 183.55 μm, 평균두께 132.40 μm로 나타났으며, 칼라 콘택트렌즈에서는 중심부 81.15 μm, 주변부 183.50 μm, 평균 두께 132.33 μm로 굴절력이 -3.50 D인 콘택트렌즈 보다 전체적으로 높은 값을 나타냈으며, -3.50D의 콘택트렌즈와 마찬가지로 일반 콘택트렌즈와 칼라 콘택트렌즈 사이의 두께 차이는 크게 나타나지 않았다. 따라서 칼라 콘택트렌즈의 염료가 두께에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 콘택트렌즈의 중심 및 주변 부분에 대한 두께 측정 결과를 *Table* 2에 나타내었다.

산소 투과율

일반 콘택트렌즈와 칼라 콘택트렌즈의 중심 및 주변부의 산소투과율(oxygen transmissibility; Dk/t)을 측정한 결과 -3.50 D의 경우 일반 콘택트렌즈는 중심부에서 23.09×10^{-9} (cm/sec) ($mlO_2/mL \times mmHg$), 주변부에서 13.59×10^{-9} (cm/sec) ($mlO_2/mL \times mmHg$)로 측정되었으며, 주변부의 산소투과율이 40.77% 감소되는 경향을 보였다. 칼라 콘택트렌즈에서는 중심부에서 23.00×10^{-9} (cm/sec) ($mlO_2/mL \times mmHg$), 주변부 12.03×10^{-9} (cm/sec) ($mlO_2/mL \times mmHg$)로 측정되었으며, 주변부에서 47.71%의 감소를 나타냈다. 이 결과 값으로 볼 때, 일반 콘택트렌즈에 비해 칼라 콘택트렌즈에서 중심부에 대한 주변부의 산소투과율의 감소가 더 큰 것으로 나타났다. -3.50 D의 일반 콘택트렌즈와 칼라 콘택트렌즈의 산소투과율 측정 결과를 나타낸 그래프를 *Fig*. 3과 4에 각각 나타내었다.

-5.50 D의 경우 일반 콘택트렌즈는 중심부에서

Table 2. Thickness of contact lens samples

Unit: μm

Refractive power	Sample	Central thickness	Peripheral thickness	Average thickness
-3.50 D	[a]C.L.R.	67.50	167.90	117.70
	[b]C.C.L.	67.80	167.05	117.43
-5.50 D	[a]C.L.R.	81.25	183.55	132.40
	[b]C.C.L.	81.15	183.50	132.33

[a]C.L.R. : Contact Lens Reference. [b]C.C.L. : Color Contact Lens.

Table 3. Oxygen transmissibility of contact lens samples

Refractive power	Sample	Central zone		Peripheral zone	
		current (μm)	oxygen transmissibility (Dk/t)[c]	current (μm)	oxygen transmissibility (Dk/t)[c]
-3.50 D	[a]C.L.R.	7.78	23.09	4.58	13.59
	[b]C.C.L.	7.75	23.00	4.05	12.03
-5.50 D	[a]C.L.R.	7.20	21.38	3.97	11.78
	[b]C.C.L.	7.15	21.22	3.64	10.80

[a]C.L.R. : Contact Lens Reference. [b]C.C.L. : Color Contact Lens. [c]Dk/t : 10^{-9} (cm sec) (mlO_2 mL mmHg).

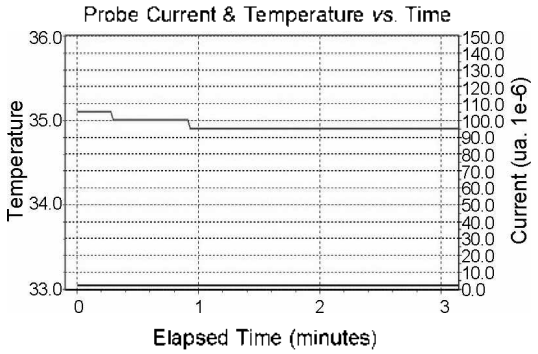

Fig. 3. Probe current and temperature *versus* time in central zone (Contact Lens Reference).

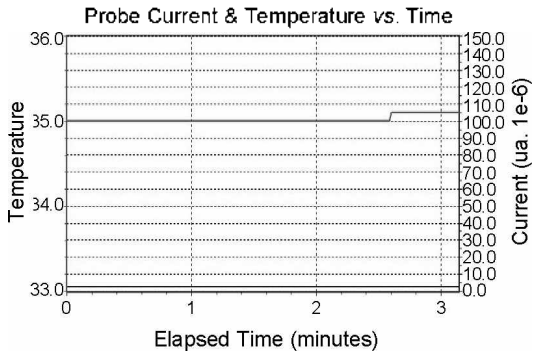

Fig. 4. Probe current and temperature *versus* time in peripheral zone (Contact Lens Reference).

21.38×10^{-9} (cm/sec) (mlO_2/mL × mmHg), 주변부는 11.78×10^{-9} (cm/sec) (mlO_2/mL × mmHg)으로 측정되었으며, 주변부의 산소투과율이 44.96% 감소되는 경향을 보였다. 칼라 콘택트렌즈에서는 중심부에서 21.22×10^{-9} (cm/sec) (mlO_2/mL × mmHg), 주변부는 10.80×10^{-9} (cm/sec) (mlO_2/mL × mmHg)으로 측정되었으며, 주변부에서 49.13%의 감소를 나타냈다. -3.50 D와 동일하게 일반 콘택트렌즈에 비해 칼라 콘택트렌즈에서 중심부에 대한 주변부의 산소투과율의 감소가 더 큰 것으로 나타났다. 모든 굴절력의 렌즈에서, 일반콘택트렌즈와 비교해 칼라 콘택트렌즈 중심부의 산소투과율 차이는 매우 작은 반면 주변부의 감소율이 크게 나타났다. 이는 주변부의 염료로 인한 산소투과율의 저하로 판단된다. 콘택트렌즈의 산소투과율 측정 결과를 *Table* 3과 *Fig.* 5에 각각 나타내었다.

결론

본 연구는 콘택트렌즈 재질로 널리 사용되는 친수성 monomer를 공중합하여 콘택트렌즈를 제조하고, 패드프린팅 방식을 사용하여 칼라 콘택

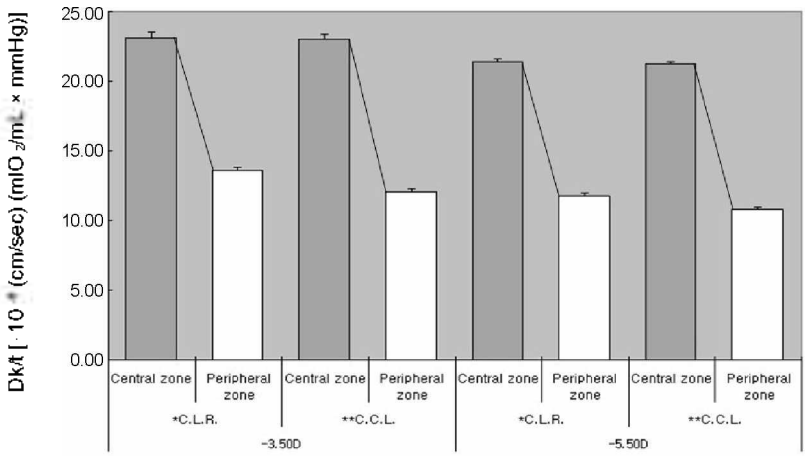

Fig. 5. Oxygen transmissibility of contact lens samples.

트렌즈를 제조하였다. 제조된 일반 콘택트렌즈와 칼라 콘택트렌즈의 중심부와 주변부의 각각에 대한 산소투과율(Dk/t)을 polarographic method을 사용하여 측정한 후 그 차이를 분석하였다. 그 결과, -3.50 D의 경우 일반 콘택트렌즈는 주변부의 산소투과율이 40.77%, 칼라 콘택트렌즈에서는 47.71%의 감소량을 나타냈다. -5.50 D의 경우 일반 콘택트렌즈는 주변부의 산소투과율이 44.96% 감소를 보였으며, 칼라 콘택트렌즈에서는 49.13%의 감소를 나타내었다. 따라서 일반 콘택트렌즈와 비교하여 칼라 콘택트렌즈에서 중심부의 산소투과율 차이는 매우 작은 반면 주변부의 감소율이 크게 나타났으며, 주변부의 염료로 인한 산소투과율의 저하로 판단된다.

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

REFERENCES

1. Kim, T. H.; Min, G. R.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2005**, *10*(2), 151.
2. Gellatly, K. W.; Brennan, N. A.; Efron, N. *Am. J. Optometry Physiol. Opt.* **1988**, *65*, 934.
3. Soltys-Robitaille, C. E.; Ammon, D. M. Jr.; Valint, P. L. Jr.; Grobe, G. L. III *Biomaterials* **2001**, *22*(24), 3257.
4. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2008**, *9*, 459.
5. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(3), 259.
6. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 340.
7. Brennan, N. A.; Eforn, N.; Holden, B. A. *et al. Ophthalmic Physiol. Opt.* **1987**, *7*, 485.
8. Hamano, H.; Kawabe, H.; Mitsunaga, S. *Contact Lens Assoc. Ophthalmol. J.* **1985**, *11*, 221.
9. Fatt, I. *Optician* **1985**, *190*, 25.
10. Brennan, N. A.; Eforn, N.; Holden, B. A. *Clin. Exp. Optom.* **1986**, *69*, 82.