

Vinylanisole을 포함한 고굴절률 안의료용 렌즈 재료에 관한 연구

김태훈 · 성아영*

대불대학교 안경광학과

(접수 2010. 10. 18; 수정 2010. 10. 25; 게재확정 2010. 10. 25)

Study on the Ophthalmic Lens Materials with High Refractive Index Containing Vinylanisole

Tae-Hun Kim and A-Young Sung*

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

(Received October 18, 2010; Revised October 25, 2010; Accepted October 25, 2010)

요약. 본 연구는 3-vinylanisole과 4-vinylanisole를 교차결합제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)와 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), MMA (methyl methacrylate), NVP (N-vinyl-2-pyrrolidone) 그리고 개시제인 AIBN (azobisisobutyronitrile)과 함께 공중합 하였다. 생성된 고분자 재료의 물리적 특성을 측정한 결과 굴절률 1.4496 - 1.4894, 함유율 22.93 - 35.50%, 가시광선 투과율 88.8 - 90.8%를 나타내었다. 또한, 3-vinylanisole과 4-vinylanisole의 비율이 증가할수록 굴절률은 증가하였으며, 함유율은 감소하였다. 3-vinylanisole과 4-vinylanisole을 15% 첨가한 콘택트렌즈의 경우, UV-A 52.8 - 82.2%, UV-B 13.2 - 26.2%의 투과율을 나타내어 자외선 차단 효과가 다소 있는 것으로 나타났다. 본 실험결과로 볼 때 생성된 공중합체는 자외선 차단성과 고굴절률을 가진 안의료용 재료로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어: 3-Vinylanisole, 4-Vinylanisole, 굴절률, 광투과율

ABSTRACT. This study used 3-vinylanisole and 4-vinylanisole with the cross-linker EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), MMA (methyl methacrylate), NVP (N-vinyl-2-pyrrolidone) and the initiator AIBN (azobisisobutyronitrile) for copolymerization. Measurement of the physical characteristics of the copolymerized material showed that the refractive index is 1.4496 - 1.4894, water content 22.93 - 35.50%, visible transmittance 88.8 - 90.8%. Also, measurements showed that the refractive index increased while the water content decreased as the ratio of 3-vinylanisole and 4-vinylanisole increased. And in cases of copolymer with 3-vinylanisole, 4-vinylanisole (added 15%) the results showed transmittance of 52.8 - 82.2%, 13.2 - 26.2% respectively for UV-A and UV-B showing that they have UV-blocking effects. Based on the results of this study, the produced copolymer can be estimated to be suitable for use as ophthalmic lens material for high refractive index and UV- blocking effects.

Keywords: 3-Vinylanisole, 4-Vinylanisole, Refractive index, Optical transmissibility

서론

현재 고유의 물리·화학적 특성으로 인해 여러 가지 공중합체가 다양한 분야에서 널리 사용되고 있으며,¹⁻³ 특히 의료용 고분자로의 활용은 주목할 만하다. 의료용 고분자 중 안의료용 고분자는 노령인구의 증가와 시력의 약화로 인해 다양한 공중합체를 사용한 기능성 고분자 재료에 관한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다.⁴⁻⁷ 안의료용 고분자 중 가장 많은 비중을 차지하는 콘택트렌즈는 각막(cornea)에 직접 착용하기 때문에 생체적합성(biocompatibility)과 표면의 친수성 또는 습윤성(surface hydrophilicity or wettability)이 매우 중요하며, 그 이외에도 시력교정의 목적을 만족할 수 있는 굴절률(refractive index), 광 투과율(optical transmittance) 같은 특성도 매우 중요하다. 그 중 굴절률은 재료의 광학적 특성을 나타

내는 가장 중요한 인자이며, 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, 부작용 발생에 많은 영향을 주는 산소투과율(oxygen transmissibility)을 증가시킬 수 있다.⁸⁻¹⁰ 그러나 굴절률이 증가함에 따라 친수성 콘택트렌즈(hydrogel contact lens)의 가장 중요한 특성인 함유율을 감소시키기 때문에 고 굴절률 재료를 고 함유율 콘택트렌즈에 적용하는데 어려움이 따르게 된다.^{11,12}

고 굴절률을 가지는 콘택트렌즈 재료인 polystyrene은 벤젠 고리에서 수소 1개를 vinyl기로 치환한 구조를 가진 방향족 탄화수소로 벤젠 고리를 포함하기 때문에 광학적으로 굴절률이 높다. 그러나 소수성의 특성과 낮은 유연성으로 친수성 콘택트렌즈로의 활용은 제한적이다.¹³

vinylanisole(methoxystyrene) 공중합체는 우수한 기계적 특성을 나타내며, 유연성을 지니고 있어 여러 분야에서 활용되고 있다.^{14,15} 또한 굴절률이 매우 뛰어나 고굴절률 콘택트렌즈 재료에 활용될 수 있으며, 소수성의 특성을 나타내지만 유연성도 지니고 있기 때문에 기존 고굴절률 렌즈의 재료인 styrene보다 그 활용성이 매우 크다. 이에 본 연구는 고굴절률을 가지는 3-vinylanisole 및 4-vinylanisole과 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, methyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone 등을 공중합하고, 생성된 고분자의 굴절률(refractive index)과 함유율(water content), 광투과율(optical transmittance)을 측정하여 고굴절률 친수성 콘택트렌즈 재료로서의 그 활용도를 알아보았다.

실험

고분자 중합 및 제조

HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), MMA (methyl methacrylate), NVP (N-vinyl-2-pyrrolidone), 3-vinylanisole과 4-vinylanisole은 모두 Aldrich 사에서 구입한 특급시약을 정제하지 않고 사용하였으며, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA, Aldrich 사)를 가교제로 사용하였다. 중합개시제는 azobisisobutyronitrile(AIBN, Junsei 사)을 사용하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 제조 방법으로는 캐스트 몰드법(cast mould)을 사용하여 렌즈를 제조 하였으며, 일정한 비율로 배합된 monomer를 콘택트렌즈 몰드에 주입시키고 110 °C에서 2시간 열중합 하였다.

고굴절률 친수성 콘택트렌즈를 제조하기 위해 친수성 콘택트렌즈의 주재료인 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)에 MMA (methyl methacrylate) 1 wt %, NVP (N-vinyl-2-pyrrolidone) 5 wt %를 혼합하였으며, 3-vinylanisole과 4-vinylanisole은 각각 2.74, 4.48, 8.58, 12.34 wt %로 배합하여 각각 공중합하였다. 교차결합제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)는 0.5% 비율로 첨가 하였으며, 개시제로는 AIBN (azobisisobutyronitrile) 0.1%를 사용하였다. 실험에 사용된 각 sample은 3-vinylanisole의 비율별로 각각 Ref., 3VA-3, 3VA-5, 3VA-

10, 3VA-15로 명명하였으며, 4-vinylanisole의 비율에 따라 4VA-3, 4VA-5, 4VA-10, 4VA-15로 각각 명명하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 sample의 배합비를 Table 1에 나타내었다.

사용 기기 및 분석

함수율 측정은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics-Contact lenses-Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials)을 기준으로 gravimetric method를 사용하여 측정하였다. 함수율은 실온에서 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에서 완전히 수화시킨 후 측정하였으며, 렌즈 표면의 수분 제거는 Whatman #1 filter paper를 사용한 Wet blotting 방법으로 하였다. 건조된 무게는 수화된 시험시료를 CaSO₄가 반쯤 채워진 specimen jar에 넣고 oven에서 110 °C의 온도로 16시간 동안 건조시킨 후 측정하였으며, 함수율은 다음 식(1)을 사용하여 계산하였다.

$$*w_{H_2O} = \frac{**m_{hydrated} - ***m_{dry}}{**m_{hydrated}} \times 100 \quad (식1)$$

* 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.

굴절률 측정은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials, 4.5. Refractive index)을 기준으로 ABBE Refractometer (ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 표면에 있는 물기를 제거한 상태에서 측정하였다. 검사 온도는 20 °C ± 2 °C의 상태를 유지하여 측정하였다.

광투과율 측정은 TM-2(TOPCON, Japan)를 사용하였으며, 가시광선 및 UV-A, UV-B 영역에 대해 백분율로 표시하여 그 투과율을 나타내었다.

인장강도는 AIKOH Engineering사의 Model-RX series를 사용하여 측정하였으며, 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시킨 후 렌즈 표면의 수분을 제거한 상태에서 0초

Table 1. Percent compositions of samples

Unit : %

	HEMA	NVP	MMA	3-vinylanisole	4-vinylanisole	EGDMA
Ref.	93.90	4.69	0.94	0.00	0.00	0.47
3VA-3	91.32	4.57	0.91	2.74	0.00	0.46
3VA-5	89.69	4.48	0.90	4.48	0.00	0.45
3VA-10	85.84	4.29	0.86	8.58	0.00	0.43
3VA-15	82.24	4.11	0.82	12.34	0.00	0.41
4VA-3	91.32	4.57	0.91	0.00	2.74	0.46
4VA-5	89.69	4.48	0.90	0.00	4.48	0.45
4VA-10	85.84	4.29	0.86	0.00	8.58	0.43
4VA-15	82.24	4.11	0.82	0.00	12.34	0.41

에서 20초의 시간 동안 0.03 - 2.00 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈가 파괴되는 최고값을 인장강도 값으로 나타내었다.

결과 및 고찰

함수율(water content)

함수율을 측정된 결과, 3-vinylanisole, 4-vinylanisole을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 40.10%로 나타났다. 3-vinylanisole을 비율별로 첨가한 3VA-3의 평균 함수율은 35.33%로 나타나 Ref.에 비해 낮은 함수율을 나타냈다. 3VA-5의 평균 함수율은 32.55%, 3VA-10의 평균 함수율은 27.32%, 3VA-15의 경우, 22.93%로 나타나 3-vinylanisole의 비율이 증가할수록 함수율은 감소하는 경향을 나타내었다. 4-Vinylanisole을 비율별로 첨가한 4VA-3의 평균 함수율은 35.50%, 4VA-5는 32.95%, 4VA-10의 평균 함수율은 28.55%, 4VA-15는 23.92%로 나타나 4-vinylanisole의 비율이 증가할수록 3VA와 마찬가지로 함수율이 감소하는 경향을 나타내었다. 3-Vinylanisole과 4-vinylanisole의 같은 비율로 넣은 조합에서의 함수율을 비교했을 때 4-vinylanisole을 넣은 4VA 조합이 모든 조합에서 함수율이 다소 높은 경향을 나타내었다. 각 조합의 함수율 측정 결과를 Table 2에 나타내었으며, 3VA와 4VA 조합의 함

수율 비교 그래프를 Fig. 1에 나타내었다.

굴절률(refractive index)

각 sample의 굴절률을 측정된 결과 3-vinylanisole과 4-vinylanisole이 포함되지 않은 Ref.가 1.4336으로 나타났으며, 3-vinylanisole을 비율별로 첨가한 sample 즉, 3VA-3 1.4496, 3VA-5 1.4608, 3VA-10 1.4744, 3VA-15 1.4890으로 각각 나타났다. 전체적으로 3-vinylanisole의 비율이 증가할수록 굴절률이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 4-vinylanisole을 비율별로 첨가한 sample 즉, 4VA-3 1.4528, 4VA-5 1.4626, 4VA-10 1.4796, 4VA-15 1.4894로 각각 나타났으며, 4-vinylanisole의 비율이 증가할수록 굴절률이 증가하는 것으로 나타났다. 3-vinylanisole과 4-vinylanisole의 굴절률 변화를 비교하면 4-vinylanisole을 첨가한 4VA 조합이 3-vinylanisole을 첨가한 3VA 조합 보다 모든 조합에서 다소 높은 굴절률을 나타내었으며, 전체적인 굴절률의 변화는 함수율의 변화와 반비례 관계를 나타내었다. 그러나 4-vinylanisole을 첨가한 4VA 조합은 3-vinylanisole을 첨가한 3VA조합 보다 함수율이 더 높게 측정되었으며 굴절률 또한 더 높아 4-vinylanisole이 함수율의 경향과 관계없이 굴절률을 더 증가시키는 것으로 나타났다. 3-Vinylanisole과 4-vinylanisole을 첨가한 전체 조합의 굴절률은 김 등¹³의 연구에서 발표된 styrene을 첨가한 조합 보다 비슷한 함수율에서 더 높은 굴절률을 나타내어 고굴절률 콘택트렌즈 재료로 더 활용성이 높은 것으로 판단된다. 3VA와 4VA 조합의 굴절률에 관한 비교 그래프를 Fig. 2에 나타내었다.

Table 2. Water content of samples (3VA, 4VA)

sample	*** m_{dry}	** $m_{hydrated}$	* w_{H_2O}
Ref.	0.0366	0.0611	40.10
3VA-3	0.0407	0.0630	35.33
3VA-5	0.0408	0.0605	32.55
3VA-10	0.0440	0.0605	27.32
3VA-15	0.0474	0.0615	22.93
4VA-3	0.0553	0.0856	35.50
4VA-5	0.0515	0.0768	32.95
4VA-10	0.0512	0.0716	28.55

광 투과율(optical transmittance)

각 sample의 UV-B, UV-A, 가시광선 영역의 투과율을 측정된 결과, Ref.는 각각 UV-B 82.6%, UV-A 87.2%, 가시광선 90.2%의 투과도를 나타내었다. 이는 일반적인 콘택트렌즈의

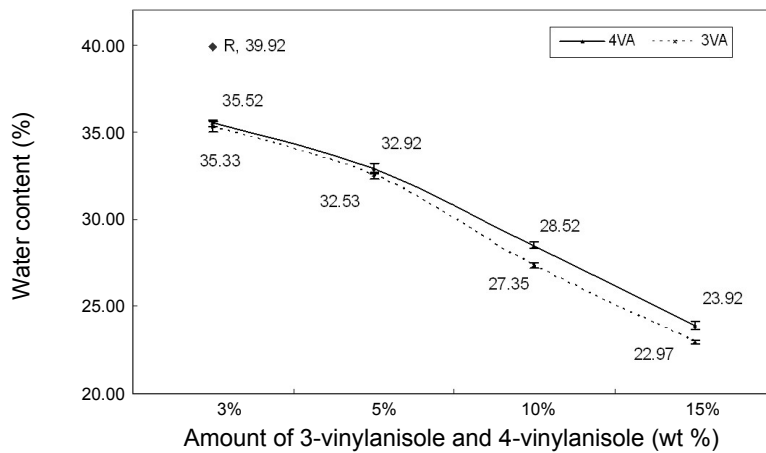


Fig. 1. Effect of 3-vinylanisole and 4-vinylanisole on water contents.

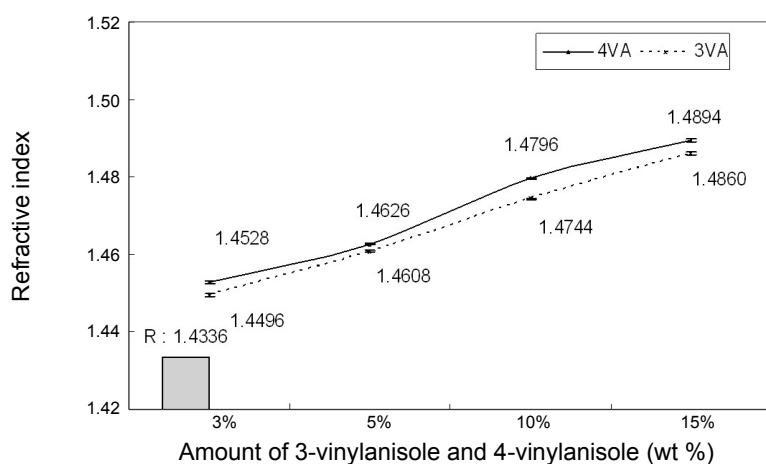


Fig. 2. Effect of 3-vinylanisole and 4-vinylanisole on refractive index.

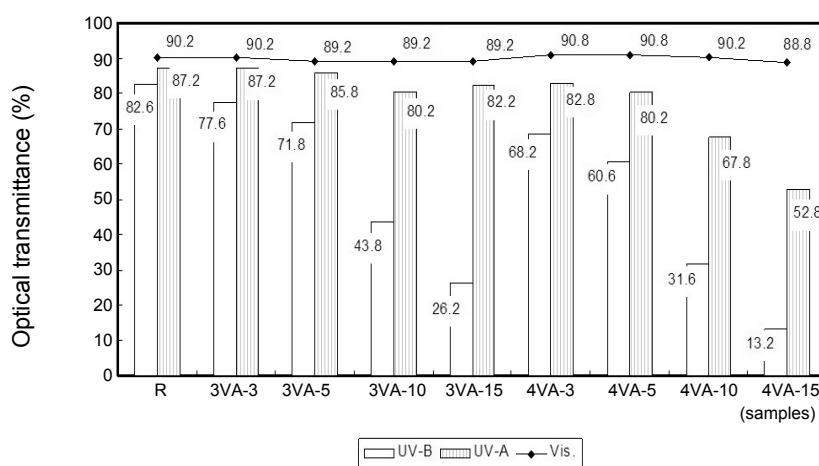


Fig. 3. Effect of 3-vinylanisole and 4-vinylanisole on optical transmittances.

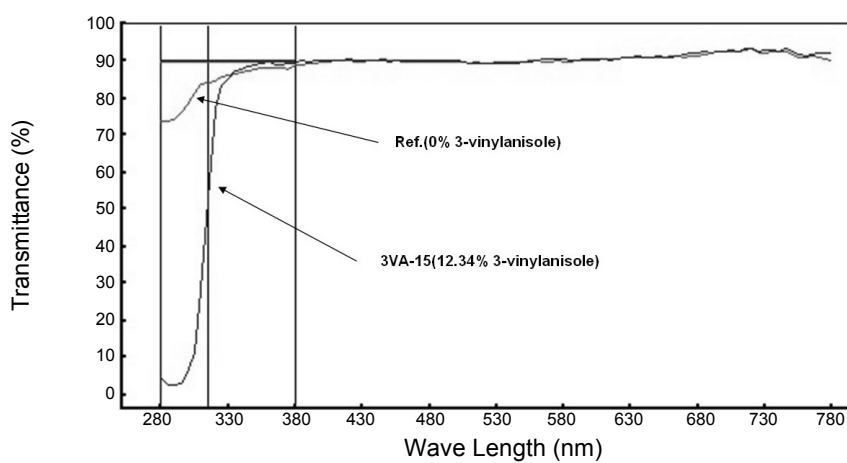


Fig. 4. Optical transmittance of samples (Ref. and 3VA-15).

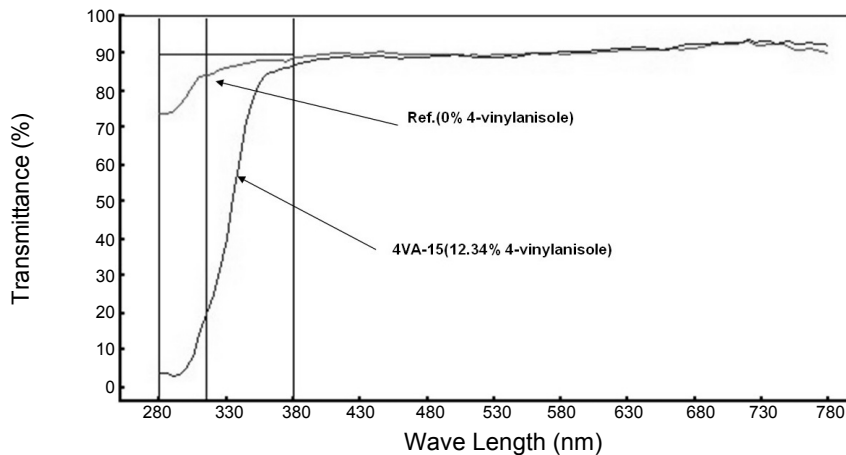


Fig. 5. Optical transmittance of samples (Ref. and 4VA-15).

가시광선 투과도를 만족하는 수치이며, UV-B의 경우 다소 낮게 측정되었으나 전체적으로 자외선은 차단하지 못하는 것으로 나타났다. 3-Vinylanisole을 비율별로 첨가한 조합에서는 3VA-3의 경우 UV-B 77.6%, UV-A 87.2%, 가시광선 90.2%의 투과율을 나타내었으며, 3VA-5는 UV-B 71.8%, UV-A 85.8%, 가시광선 89.2%, 3VA-10은 UV-B 43.8%, UV-A 80.2%, 가시광선 89.2%, 3VA-15는 UV-B 26.2%, UV-A 82.2%, 가시광선 89.2%의 광투과율을 나타내었다. 4-Vinylanisole을 비율별로 첨가한 조합에서는 4VA-3의 경우 UV-B 68.2%, UV-A 82.8%, 가시광선 90.8%, 4VA-5는 UV-B 60.6%, UV-A 80.2%, 가시광선 90.8%, 4VA-10은 UV-B 31.6%, UV-A 67.8%, 가시광선 90.2%, 4VA-15는 UV-B 13.2%, UV-A 52.8%, 가시광선 88.8%의 광투과율을 나타내었다. 각 조합의 광투과율 변화 그래프를 Fig. 3에 정리하여 나타내었다.

전체적으로 3-vinylanisole의 비율에 따른 할수록 가시광선과 UV-A의 변화는 크지 않았으나 UV-B의 투과도는 점차적으로 감소하여 10% 이상을 첨가한 조합에서는 50% 이하의 투과도를 나타내어 UV-B에 대한 차단 능력이 있는 것으로 나타났다. 또한 4-vinylanisole을 첨가한 조합에서는 4-vinylanisole의 비율이 증가할수록 UV-B의 투과도는 점차적으로 감소하였으며, 그 감소폭은 3-vinylanisole을 첨가한 조합보다 더 크게 나타났다. 또한 3-vinylanisole을 첨가한 조합보다 UV-A에 대한 투과도도 낮은 것으로 나타나 일정부분 UV-A에 대한 차단 능력도 있는 것으로 나타났다. Ref.와 3VA-15와 4VA-15의 광투과율 그래프를 Fig. 4와 5에 각각 비교하여 나타내었다.

결론

본 연구는 우수한 기계적 특성을 나타내며 굴절률이 매우

뛰어난 3-vinylanisole과 4-vinylanisole 및 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, methyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone 등을 공중합하고, 생성된 고분자의 굴절률과 함수율 및 광투과율을 측정하여 고굴절률 친수성 콘택트렌즈 재료로서의 그 활용도를 알아보았다.

함수율의 경우 3-vinylanisole과 4-vinylanisole의 비율이 증가할수록 함수율의 감소를 나타내었으며 가장 낮은 함수율은 약 23% 정도로 측정되었다. 또한 4-vinylanisole을 첨가한 조합이 3-vinylanisole을 첨가한 조합보다 같은 비율에서 함수율이 다소 높게 측정되었다. 굴절률은 3-vinylanisole과 4-vinylanisole의 비율이 증가할수록 높게 측정되었으며, 4VA 조합에서 약 1.49까지 측정되어 매우 높은 굴절률을 나타내었다. 그리고 4-vinylanisole을 첨가한 조합이 3-vinylanisole을 첨가한 조합보다 같은 비율에서 함수율이 높음에도 굴절률이 다소 높게 측정되어 고굴절 친수성 콘택트렌즈의 재료로서 더 활용도가 높은 것으로 나타났다. 광투과율 측정 결과, 가시광선의 경우 모든 조합이 약 90% 정도의 투과율을 나타내어 안의료용 렌즈 재료로써 적합한 것으로 나타났다. 자외선 영역에서의 투과도의 경우, 3-vinylanisole과 4-vinylanisole을 넣은 조합에서 UV-B의 투과도가 낮게 측정되었으며, 비율이 증가할수록 그 투과도는 감소하여 3-vinylanisole과 4-vinylanisole은 UV-B를 일정부분 차단하는 것으로 나타났다. 자외선 차단에 있어 4-vinylanisole을 넣은 조합이 3-vinylanisole을 넣은 조합보다 높은 차단성을 나타내었으며, 4VA에서는 자외선의 투과율이 UV-B 13.2%, UV-A 52.8%로 나타나 자외선을 가장 많은 양 차단하였다.

본 실험 결과를 통해 3-vinylanisole과 4-vinylanisole은 함수율의 감소에 비해 굴절률을 상당히 높일 수 있어 고굴절률 친수성 콘택트렌즈에 활용이 가능하며 자체적으로 자외선도 일정부분 차단하여 자외선 흡수제를 사용하지 않는 자외선 차단 콘택트렌즈로의 활용도 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

1. Soloukhin, V. A.; Postumus, W.; Brokken-Zijp, J. C. M.; Loos, J. *Polymer* **2002**, *43*(23), 6169.
2. Diduch, K.; Wubbenhorst, R.; Kucharski, S. *Synth. Met.* **2003**, *139*(2), 515.
3. Takase, H.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Polymer* **2003**, *44*(24), 7345.
4. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 340.
5. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(3), 259.
6. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 335.
7. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(5), 547.
8. Brennan, N. A.; Efor, N.; Holden, B. A. et al. *Ophthalmic Physiol. Opt.* **1987**, *7*, 485.
9. Fatt I. *Optician* **1985**, *190*, 25.
10. Brennan, N. A.; Efor, N.; Holden, B. A. *Clin. Exp. Optom.* **1986**, *69*, 82.
11. Brennan, N. A. *Int. Contact Lens Clin.* **1983**, *10*, 357.
12. Mousa, G. Y.; Callender, M. G.; Sivak, J. G.; Edan, D. J. *Int. Contact Lens Clin.* **1983**, *10*, 31.
13. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(6), 755.
14. Rao, V. J.; Prevost, N.; Ramamurthy V.; Kojima M.; Johnston L. J. *Chem. Commun.* **1997**, *22*, 2209
15. Chang, J. Y.; Park, P. J.; Han M. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*(2), 1288.