

Fluoro Methacrylate계를 사용한 기능성 렌즈 재료의 종합 및 물리적 특성

예기훈 · 성아영*

대불대학교 안경광학과

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

Polymerization and Physical Properties of Functional Lens using Fluoro Methacrylate Group

Ki-Hun Ye 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)

주제어: 2,2,3,3-Tetrafluoropropyl methacrylate, 인장강도, 굴절률

Keywords: 2,2,3,3-Tetrafluoropropyl methacrylate, Tensile strength, Refractive index

서론

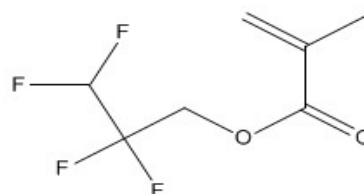
불소계 Methacrylate의 종류는 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate(3FMA), 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate(4FMA), 2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate(5FMA), 그리고 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate(HFIPM) 등이 있으며, fluoro 화합물계는 합성고무로 분류되어 고분자로 사용될 때 우수한 내구성을 갖는다. 또한 불소 고분자는 우수한 내화학성, 열안정성 등으로 다양한 분야에 적용 및 응용되고 있다. 2,2,2-Trifluoroethyl methacrylate(3FMA)는 CF₃기를 갖고 있는 methacrylate 모너머로 고분자가 되면 발수성과 낮은 굴절률을 갖는다.^{1,2} 콘택트렌즈에서 내구성 증가는 렌즈의 수명 증가와 렌즈 관리로 인한 렌즈의 파괴로부터 도움이 된다. 또한 methacrylate계는 콘택트렌즈에 사용되는 재료로 생체조직과 비슷하며, 물의 흡수도가 좋은 NVP(n-vinyl pyrrolidone), 친수성 특성을 갖는 AA(acrylic acid) 그리고 물리적으로 양호하며, 친수성이 뛰어난 MA(methacrylic acid) 등과 폭넓게 종합되어 사용되고 있다. 본 연구에서는 불소계 methacrylate인 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate(4FMA)를 콘택트렌즈 재료로 사용되는 여러 가지 모너머에 첨가하여 기능성을 갖는 고분자를 제조하였다. 최근 콘택트렌즈의 수요는 매우 증가되고 있으나,^{3,4} 눈에 직접 착용함에 따라 안과적인 문제점을 야기 시킬 수 있는 단점을 가지고 있다.⁵ 이러한 안과적인 부작용을 줄이기 위한 노력으로 기능성이 첨가된 콘택트렌즈로 발전되어지고 있다. 각막의 산소 공급을 원활히 하기 위한 고 산소투과성 콘택트렌즈, 안과학적 질환을 줄이기 위한 항균성 콘택트렌즈, 그리고 자외선으로 인해 백내장과 같은 눈의 광학적 이상을 줄이기 위한 자외선 차단

성 콘택트렌즈 등의 기능성이 첨가된 고분자의 연구가 활발히 진행되고 있다.⁶⁻⁹ 본 연구는 불소계 methacrylate인 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate를 첨가하여 우수한 내구성을 갖는 고분자를 종합한 후, 콘택트렌즈를 제조하였으며, 기존의 콘택트렌즈의 물리적 특성에 부합하는 정도 및 기능성 실험을 통해 활용여부를 확인하였다.

실험 및 방법

고분자 재료 및 제조

기능성 렌즈용 고분자 종합에 사용된 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate는 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 그 구조식을 Fig. 1에 나타내었다. 하이드로젤 콘택트렌즈의 친수성을 증가시키기 위해 사용된 NVP(n-vinyl pyrrolidone)는 Acros사 제품을, 소수성의 특성을 갖지만 광학적으로 우수한 MMA(methyl methacrylate)는 Crown Guaranteed Reagents사 제품을, 모너머 간의 연결 및 결합을 위해 교차결합제로 사용된 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)는 sigma-aldrich사



2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate

Fig. 1. Structure of used monomer.

제품을 구입하여 각각 사용하였다. 소프트 콘택트렌즈의 주 재료인 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 중합을 위한 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을 사용하였으며, 구입한 모든 시약은 특별한 정제과정 없이 사용하였다.

또한 함수율 측정을 위해 건조무게 측정 시 사용된 CaSO₄는 Drierite사 제품을, 중합과정을 거쳐 제조된 렌즈의 함수율을 위해 사용된 생리 식염수는 (주)중외제약 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 소프트 콘택트렌즈 재료는 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate), NVP(n-vinyl-2-pyrrolidone), MMA(methyl methacrylate) 그리고 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)를 기본 조합으로 하였으며, 기능성을 부여하기 위해 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate를 첨가하여 중합한 후 생성된 고분자의 물리적 특성 평가를 통해 기능성을 확인하였다. 각각의 재료를 배합비에 적용하여 조합한 후, Global Lab. 사의 교반기를 사용하여 motor speed 1700 r.p.m으로 약 30분 동안 교반하였으며, 캐스트 몰드법(cast mould)을 통해 콘택트렌즈를 제조 하였다. 중합을 위한 건조 온도와 시간은 70 °C 에서 약 40분, 80 °C 에서 약 40분 건조하였으며, 마지막으로 100 °C 에서 약 40분 열처리 공정을 거친 다음 제조된 소프트렌즈 각각의 sample을 생리 식염수에 약 24시간 수화시킨 후 함수율, 굴절률, 광투과율 그리고 인장강도 등의 물리적 특성을 평가 하였다.

사용 기기 및 분석

생성된 고분자의 모든 물리적 특성 평가를 위해 0.90%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시킨 후 렌즈 표면의 수분을 제거한 다음 굴절률, 인장강도, 광투과율 그리고 함수율 등을 측정하였다. 굴절률은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials, 4.5. Refractive index)을 기준으로 하였으며, ABBE Refractometer (ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하여 측정하였다. 또한 모든 굴절률 실험은 정확도를 높이기 위해 각 sample을 각각 3번 반복하여 수화된 굴절률을 측정하였다. 인장강도는 AIKOH ENGINEERING 사의 MODEL-RX Series를 사용하여 측정하였으며, 실험은 0에서 20초의 시간 동안 0.000 - 1.000 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈 파괴가 일어나는 최고치를 인장강도 값으로 나타내었다. UV-B,

UV-A 그리고 visible ray 영역에 대한 광투과율은 OPCON TM-2를 사용하여 측정하였다. 실험의 정확도를 높이기 위해 모든 sample에 대해 각각 3번 반복하여 측정하였다. 함수율은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics-Contact lenses-Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials)을 기준으로 중량측정법(gravimetric method)을 통해 함수율을 산출하였다.

$$w_{H_2O}(\text{water content, \%}) = \frac{*W.H.L - **W.D.L}{*W.H.L}$$

* *W.H.L* is the weight of hydrated lens

** *W.D.L* is the weight of dried lens

결과

물리적 특성

재료의 배합비

HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate, 96.23%), NVP (n-vinyl-pyrrolidone, 2.48%), EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate, 0.30%)를 기본 조합으로 하였으며 MMA (methyl methacrylate)를 1.00% - 10.00%로 첨가하여 고분자를 중합하였다. 생성된 고분자를 사용하여 렌즈를 제조하였으며, 제조된 렌즈는 수화 후 물리적 특성 평가에서 소프트렌즈의 기본 특성을 갖는 것으로 나타났다. MMA (methyl methacrylate)를 비율별로 분류한 sample을 MMA1, MMA3, MMA5, MMA7, MMA10으로 각각 명명하였으며, 이를 Table 1에 정리하였다. MMA1의 배합비에 4FMA(2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate)를 비율별로 분류하여 4FMA1, 4FMA3, 4FMA5, 4FMA7, 4FMA10으로 각각 명명하였으며, Table 2에 정리하여 나타내었다.

Table 1. Percent composition of samples with MMA Unit : %

| | HEMA | NVP | EGDMA | MMA |
|-------|-------|------|-------|------|
| MMA1 | 96.23 | 2.48 | 0.30 | 0.99 |
| MMA3 | 94.37 | 2.43 | 0.29 | 2.91 |
| MMA5 | 92.57 | 2.38 | 0.29 | 4.76 |
| MMA7 | 90.84 | 2.34 | 0.28 | 6.54 |
| MMA10 | 88.36 | 2.27 | 0.27 | 9.10 |

Table 2. Percent composition of samples with 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate

Unit : %

| | HEMA | NVP | EGDMA | MMA | 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate |
|--------|-------|------|-------|------|--|
| 4FMA1 | 95.28 | 2.45 | 0.29 | 0.98 | 0.99 |
| 4FMA3 | 93.45 | 2.37 | 0.29 | 0.96 | 2.92 |
| 4FMA5 | 91.67 | 2.32 | 0.28 | 0.95 | 4.77 |
| 4FMA7 | 89.96 | 2.28 | 0.27 | 0.94 | 6.55 |
| 4FMA10 | 87.50 | 2.22 | 0.27 | 0.91 | 9.10 |

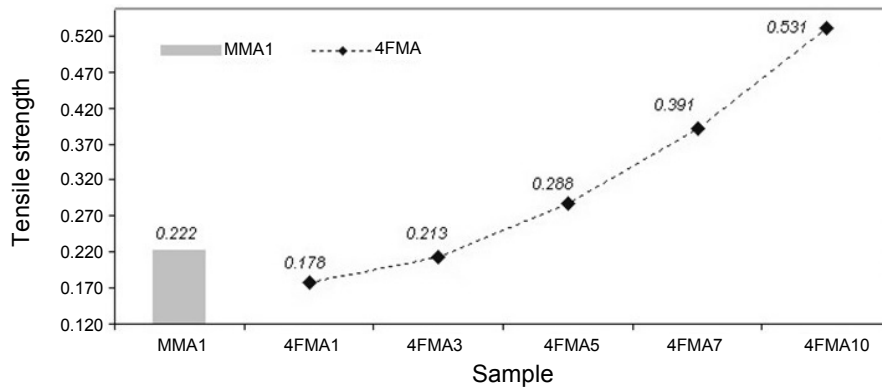


Fig. 2. The variation of water content with tensile strength.

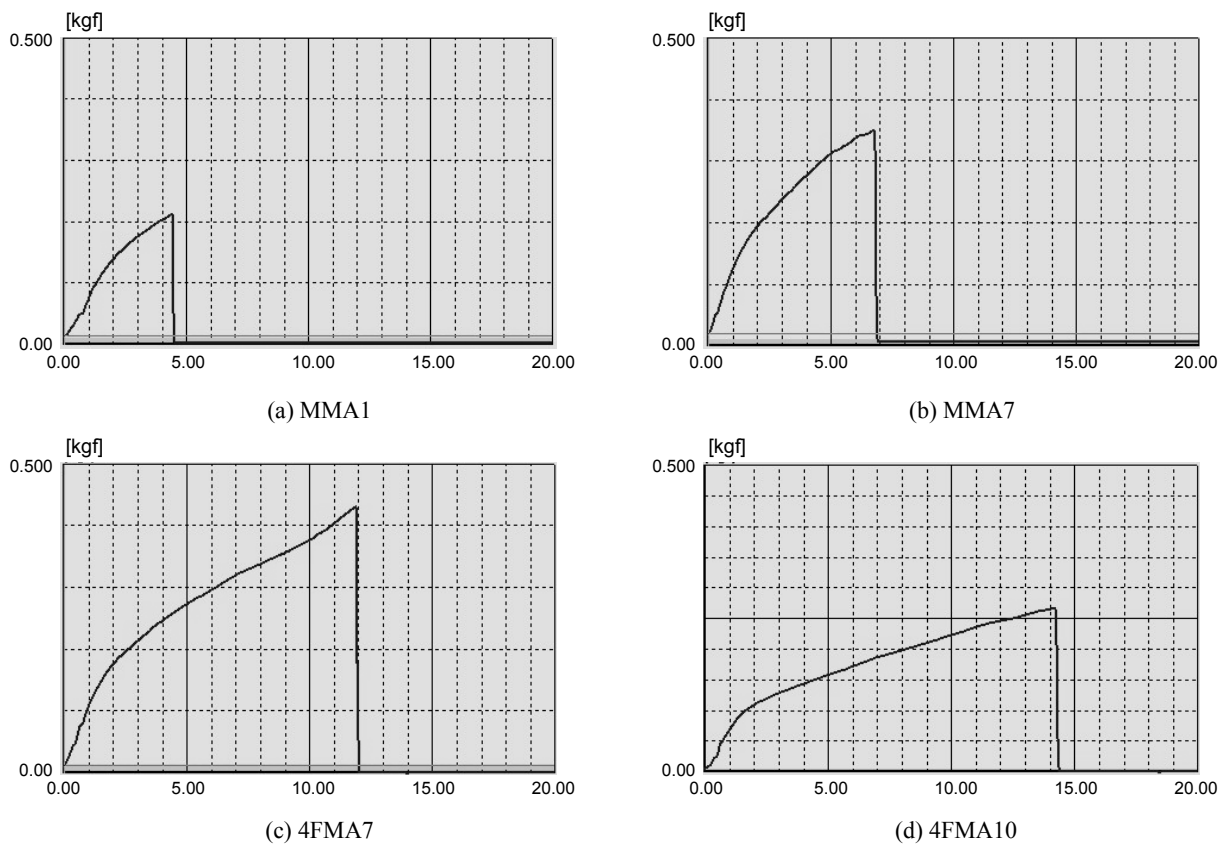


Fig. 3. Tensile strength of MMA1, MMA7, 4FMA7, and 4FMA10.

인장강도

제조된 콘택트렌즈를 0.90%의 염화나트륨 생리 식염수에 약 24시간 수화시킨 다음 렌즈의 수분을 제거시킨 후, 제조된 고분자의 내구성 및 기계적인 특성을 알아보기 위해 인장강도를 측정하였다. 인장강도에 대한 평균값과 경향을 Fig. 2에 그리고 대표적인 sample의 그래프를 Fig. 3에 각각 나타내었다. 일반적인 소프트 콘택트렌즈의 인장강도는 약 0.100 - 0.200 kgf의 값을 나타낸다. 본 연구에서 제조된 콘택트렌즈

의 인장강도는 일반적인 수준의 인장강도에 부합되는 것으로 측정되었다. Sample MMA1의 인장강도는 0.222 kgf로 일반 콘택트렌즈의 인장강도 보다 다소 높은 수치를 나타냈으며, MMA1의 조합에 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate를 1.00% - 10.00%까지 점차적으로 증가시킨 sample 4FMA1 - 4FMA10의 평균 인장강도는 0.178 - 0.531 kgf로 매우 큰 값을 나타내었으며, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate의 양이 증가할수록 점차적으로 증가하는 경향을 보였다.

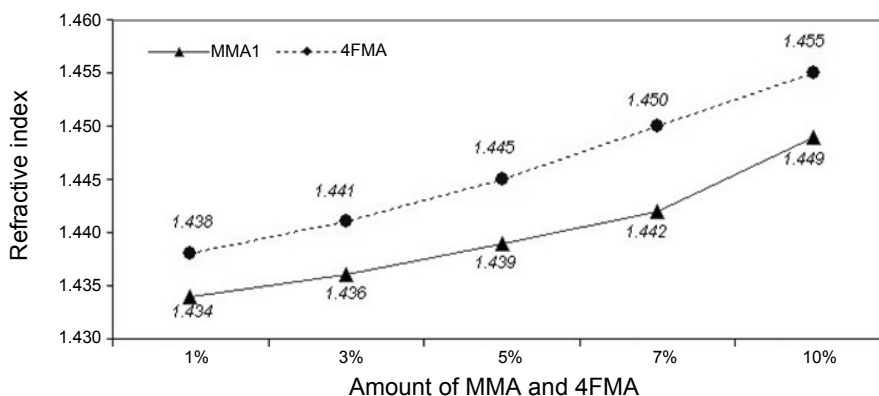


Fig. 4. The change of refractive index.

Table 3. Physical properties of samples (Refractive index)

| sample | refractive index |
|--------|------------------|
| | Avg. |
| MMA1 | 1.434 |
| MMA3 | 1.436 |
| MMA5 | 1.439 |
| MMA7 | 1.442 |
| MMA10 | 1.449 |
| 4FMA1 | 1.438 |
| 4FMA3 | 1.441 |
| 4FMA5 | 1.445 |
| 4FMA7 | 1.450 |
| 4FMA10 | 1.455 |

굴절률

제조된 sample을 통해 굴절률을 측정된 결과 MMA를 비율별로 첨가한 조합에서는 1.434 - 1.449의 범위로 나타났으며, MMA1 1.434, MMA3 1.436, MMA5 1.439, MMA7 1.442, MMA10 1.449로 각각 나타났다. MMA의 비율이 증가할수록 굴절률은 증가하는 경향으로 나타났다. 4FMA를 비율별로 첨가한 조합에서는 1.438 - 1.455의 범위로, 4FMA1 1.438, 4FMA3 1.441, 4FMA5 1.445, 4FMA7 1.450, 4FMA10 1.450로 각각 나타났으며, MMA 첨가 시와 같이 굴절률이 증가하는 경향을 나타내었다. 같은 양을 첨가한 MMA와 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate를 비교하였을 때, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate의 양이 증가할수록 굴절률이 더 높아지는 것으로 나타났다. 이는 함수율이 감소될 때 굴절률이 증가되는 일반적인 경향으로 판단된다. 각 sample의 굴절률에 대한 평균값을 Table 3에, 이에 대한 변화 그래프를 Fig. 4에 각각 나타내었다.

광투과율

중합된 콘택트렌즈 sample을 0.90%의 염화나트륨 생리 식염수에 약 24시간 동안 함수 시킨 후, UV 영역과 가시광선 영

Table 4. Optical transmittance of samples

Unit : %

| sample | UV-B | UV-A | visible ray |
|-------------|-------|-------|-------------|
| MMA1 Avg. | 81.28 | 86.58 | 90.24 |
| MMA3 Avg. | 81.18 | 86.47 | 90.11 |
| MMA5 Avg. | 81.55 | 85.59 | 90.38 |
| MMA7 Avg. | 81.85 | 86.68 | 90.59 |
| MMA10 Avg. | 80.97 | 85.61 | 90.02 |
| 4FMA1 Avg. | 82.02 | 87.56 | 91.58 |
| 4FMA3 Avg. | 80.88 | 86.21 | 90.27 |
| 4FMA5 Avg. | 81.02 | 86.25 | 90.58 |
| 4FMA7 Avg. | 81.21 | 87.12 | 91.11 |
| 4FMA10 Avg. | 81.19 | 86.98 | 91.08 |

역의 광투과율의 평균값을 Table 4에 나타내었다. 각 sample의 가시광선 영역의 투과율을 측정된 결과, 90.11 - 91.58% 범위를 보였으며, 모든 조합에서 90% 이상의 높은 가시광선 투과율을 나타내었다. 이는 일반적인 콘택트렌즈의 가시광선 투과도를 만족하는 수치이며, 각 조합별로 큰 차이를 나타내지는 않았다. UV영역의 투과율은 UV-B의 경우 80.88 - 82.02%를, UV-A는 85.59 - 87.56%로 나타나 전체적으로 UV 차단은 되지 않는 것으로 나타났다. 모든 조합의 광투과율을 Table 3에 나타내었으며, 대표적으로 MMA를 3.00% 첨가한 sample과 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate를 5.00% 첨가한 sample의 광투과율 그래프를 Fig. 5에 각각 나타내었다.

함수율

제조된 소프트렌즈의 함수율을 측정하기 위해 중량측정법(gravimetric method)을 사용하였으며, 함수율의 평균값과 경향을 Fig. 6에 나타내었다. Sample MMA1 - MMA10의 평균 함수율은 30.04 - 38.48% 범위를 나타내었다. 4FMA1 - 4FMA10은 28.25 - 38.02%의 범위로 나타났다. Methyl methacrylate와 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate 첨가한 모든 조합에서 함수율은 Ref. sample에 비해 감소하는 경향으로 나타났다. 또한 같은 양의 methyl methacrylate와 2,2,3,3-

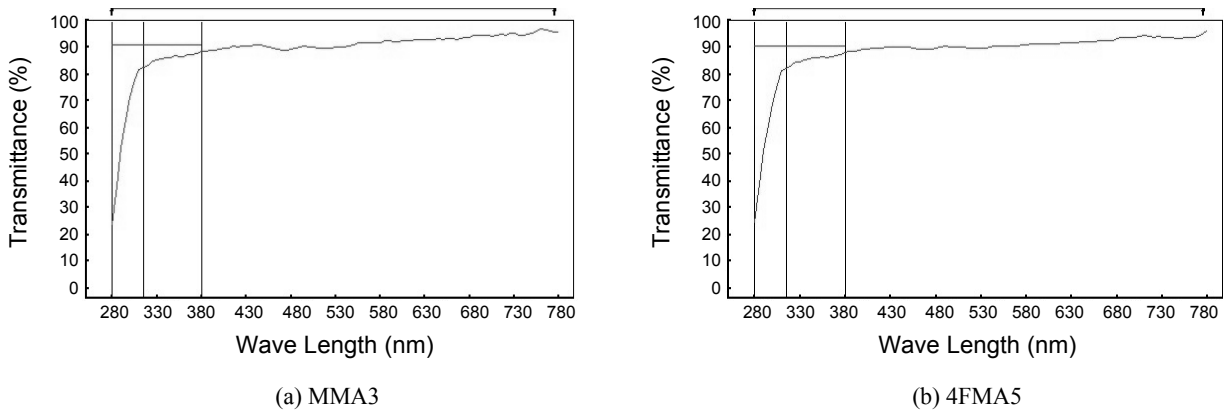


Fig. 5. Optical transmittance of MMA3 and 4FMA5.

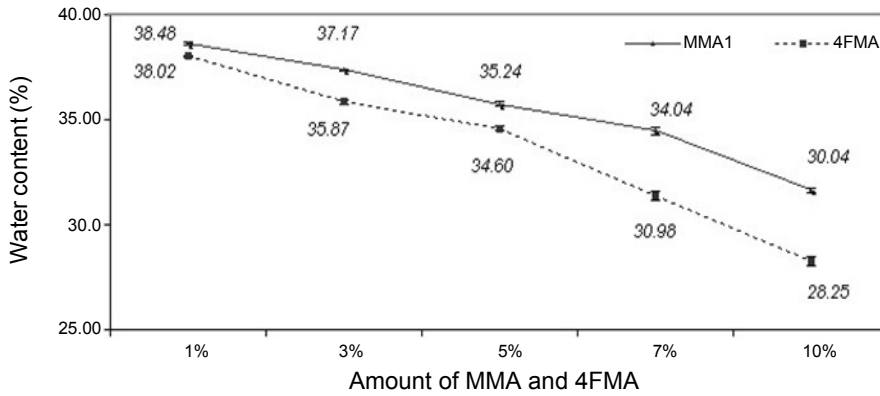


Fig. 6. Distribution of water content with samples.

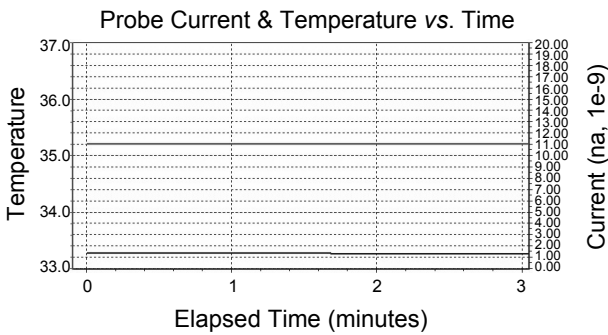


Fig. 7. Oxygen transmissibility of sample contact lens (4FMA3).

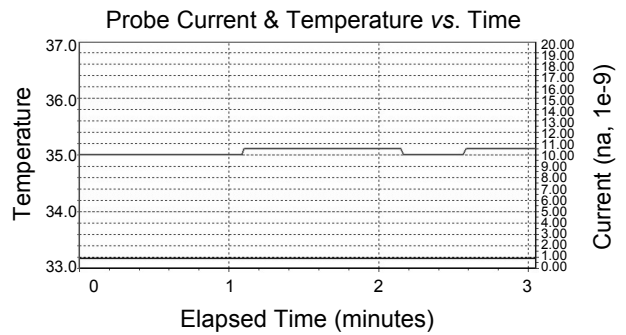


Fig. 8. Oxygen transmissibility of sample contact lens (4FMA5).

tetrafluoropropyl methacrylate를 첨가한 조합에 대한 sample을 비교하였을 때 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate의 비율이 증가할수록 함유율이 좀 더 큰 폭으로 낮아지는 경향을 나타내었다.

산소투과율

중합을 통해 제조된 콘택트렌즈 중 대표적으로 4FMA3과 4FMA5의 산소투과율을 측정하여 Fig. 7과 8에 각각 나타내

었다. Sample 4FMA3의 전류 값은 1.27, DK는 12.2210을, 4FMA5의 전류 값은 0.85, DK는 8.0784를 나타내었다.

결론

본 연구에서는 소프트 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), NVP (N-vinyl-2-pyrrolidone), MMA (methyl methacrylate)의 기본 조합에 4FMA

(2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate)의 양을 점차적으로 증가시켜 각각의 배합비를 통해 중합하였다. 제조된 렌즈의 굴절률, 인장강도, 광투과율, 흡수율 등의 물리적 특성을 측정하였으며, 기존 소프트렌즈와의 부합적도를 알아보았다. 그 결과 굴절률의 경우, MMA의 양을 변화시킨 MMA1 - MMA10의 sample은 1.434 - 1.449, 그리고 4FMA의 양을 변화시킨 4FMA1 - 4FMA10의 sample은 1.438 - 1.455의 범위로 나타났다. 흡수율은 MMA의 양을 변화시킨 sample은 30.04 - 38.48%, 그리고 4FMA의 양을 변화시킨 sample은 28.25 - 38.02%의 범위로 나타났다. 인장강도의 경우, 4FMA를 첨가하였을 때 매우 높은 인장강도를 보였으며, MMA와 4FMA의 경우를 비교한 결과 4FMA의 양을 증가시켰을 때 가 다소 높은 인장강도로 나타났다. 가시광선 투과율은 모든 조합에서 90.00% 이상의 투과율을 나타내었으나 자외선 차단성은 없는 것으로 나타났다. 본 연구를 통해 4FMA(2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate)와 기존에 사용되는 콘택트렌즈 재료와의 공중합을 통해 제조된 렌즈는 콘택트렌즈의 기본적인 물리적 특성을 충족시키면서도 우수한 인장강도와 생체친화성이 높은 안 의료용 렌즈로 활용이 가능 할 것으로 판단된다.

Acknowledgments. This research was financially supported by 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. Kwon, S. Y.; Bae, W.; Kim, H. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2004**, *21*(4), 910.
2. Ciardelli, F.; Agleitto, M.; Montagnini di Marabello, L.; Paddaglia, E.; Giancristoforo, S.; Castelvetro, V; Ruggeri, G. *Progress in Organic Coatings* **1944**, *43*, 32.
3. Gellatly, K. W.; Brennan, N. A; Efron, N. *Am. J. Optometry Physiol. Opt.* **1988**, *65*, 934.
4. Soltys-Robitaille, C. E.; Ammon, D. M. Jr.; Grobe, G. L. III *Biomaterials* **2001**, *22*(24), 3257.
5. Baines, M. G.; Cai, F.; Backman, H. A. *Optom. Vis. Sci.* **1990**, *67*, 807.
6. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 340.
7. Ye, K. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(5), 542.
8. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2008**, *13*(4), 59.
9. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(3), 259.