Journal of the Korean Chemical Society
2010, *Vol. 54, No. 6*
Printed in the Republic of Korea
DOI 10.5012/jkcs.2010.54.6.835

단신

4-Vinylphenylboronic acid가 포함된 소프트 렌즈의 기능성 소재에 관한 연구

예기훈 · 성아영*
대불대학교 안경광학과
(접수 2010. 9. 11; 수정 2010. 9. 13; 게재확정 2010. 10. 5)

Study on Functional Material of Soft Lens Containing 4-Vinylphenylboronic Acid

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 September 11, 2010; Revised September 13, 2010; Accepted October 5, 2010)

주제어: 4-Vinylphenylboronic acid, 굴절률, 인장강도

Keywords: 4-Vinylphenylboronic acid, Refractive index, Tensile strength

서론

최근 콘택트렌즈 재질에 대한 연구는 콘택트렌즈의 수요 증가와 함께 매우 활발히 진행되고 있다. 콘택트렌즈는 여러 장점에도 불구하고 눈에 직접 착용함에 따라 많은 안과적인 문제점 야기 시킬 수 있는 단점을 가지고 있기 때문에 [1,2] 이러한 안과적인 부작용을 줄이기 위한 고 산소투과성, 항균성, 자외선 차단성 등의 기능성을 첨가한 기능성 콘택트렌즈 재료에 대한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다.[3-6] 그러나 콘택트렌즈 재질은 민감한 각막에 직접 접촉하기 때문에 매끄럽고 얇은 표면을 지녀야 하며, 좋은 착용감을 위해 이물감이 최소화되어야 한다. 이를 위해 렌즈의 설계에 있어 렌즈의 두께를 최소화하는 방법과 함수율을 증가 시키는 방법이 사용된다. 그러나 두께의 감소는 내구성의 약화로 인해 렌즈의 파손이 쉽게 발생되며, 함수율의 증가는 굴절률을 감소시켜 결과적으로 렌즈의 두께를 증가시키는 문제점을 가지고 있다. 일반적으로 굴절률은 어떠한 물질을 통과하는 빛의 속도와 진공 중을 통과하는 빛의 속도의 비를 나타내는 것으로 콘택트렌즈의 소재에 있어 높은 굴절률을 갖는 소재는 파워커브(power curve)와 베이스커브(base curve)의 차이를 줄일 수 있어 보다 얇은 렌즈를 만들 수 있다.[7-9] 또한 인장강도는 렌즈의 내구성과 가장 밀접한 관련이 있는 요소로써 힘이 가해졌을 때 렌즈 파괴가 일어나는 최고치를 측정하는 것으로 렌즈의 내구성을 증가시켜 렌즈의 두께를 더욱 얇게 만들어 콘택트렌즈의 함수율의 증가와 산소투과율을 높일 수 있을 수 있으며, 이로 인해 이물감을 줄여 좋은 착용감을 유지 시킬 수 있다.

페닐 보론산(phenylbornic acid)은 글루코오스를 감지할 수 있는 성질을 가지고 있으며, 수용성 고분자 사슬과 공유결합 되어 있다.[10] 또한, 다층 카본나노튜브(MWNT)의 표면에 방사선 그래프트 중합 등에 사용되고 있는 4-vinylphenylboronic acid는 하이드로젤 렌즈 재료와 공중합 시 굴절률과 인장강도를 증가 시킬 수 있다. 이에 본 연구는 4-vinylphenylboronic acid를 사용하여 높은 굴절률과 인장강도를 갖는 기능성 콘택트렌즈를 제조하여 굴절률과 인장강도를 확인하였다. 또한 기존의 콘택트렌즈의 물리적 특성에 부합하는 정도를 실험을 통해 확인하였다.

실험 및 방법

고분자 중합

실험에 사용된 소프트 콘택트렌즈 재료를 위해 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), NVP(N-vinyl-2-pyrrolidone), MMA(methyl methacrylate) 그리고 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)를 기본 조합으로 하였으며, 기능성을 첨가하기 위해 4-vinylphenylboronic acid, styrene 그리고 4-fluorostyrene을 배합비에 적용하여 조합한 후 Global Lab. 사의 교반기를 사용하여 motor speed 1700 r.p.m으로 약 30분 동안 교반하였으며, 케스트 몰드법(cast mould)을 이용하여 렌즈를 제조 하였다. 중합을 위해 70 ^{o}C 에서 약 40분, 80 ^{o}C 에서 약 40분 건조하였다. 마지막으로 100 ^{o}C 에서 약 40분 열처리 공정을 거친 후 제조된 소프트렌즈의 sample을 수화시킨 후 함수율, 굴절률, 광투과율 그리고 인장강도 등의 물리적 특성을 평가 하였다.

기기

굴절률 측정

굴절률 측정에 사용된 기준은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties

of contact lens materials, 4.5. Refractive index)이며, ABBE Refractormeter (ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하였다. 또한 모든 굴절률 실험은 정확도를 높이기 위해 각각의 sample을 3번 반복하여 함수된 굴절률을 측정하였다.

인장강도 측정

인장강도 측정을 위해 0.90%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시킨 후 렌즈 표면의 수분을 제거한 다음 AIKOH ENGINEERING 사의 MODEL-RX Series를 사용하였다. 실험으로는 0에서 20초의 시간 동안 0.00 - 0.800 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈 파괴가 일어나는 최고치를 인장강도 값으로 나타내었다.

광투과율 측정

광투과율은 TOPCON TM-2를 사용하였으며, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역을 측정하였다. 실험의 정확도를 높이기 위해 모든 sample에 대해 3번 반복하여 측정하였다.

함수율 측정

함수율은 열처리 공정을 거쳐 제조된 콘택트렌즈를 $CaSO_4$와 함께 유리병에 넣어 microwave oven에 약 10분 동안 건조한 후 건조된 무게를 측정 하였고, 0.90% 염화나트륨의 식염수 용액에 24시간 수화시킨 후 sample의 무게를 각각 측정하여 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics-Contact lenses-Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials)을 기준으로 gravimetric method를 사용하여 함수율을 측정하였다.

$$w_{H_2O}(water\ content,\ \%) = \frac{^{*m}hydrated - ^{**m}dry}{^{*m}hydrated} \times 100$$

$^{*m}hydrated$ is the weight of hydrated lens

$^{**m}dry$ is the weight of dried lens

시약 및 재료

기능성 콘택트렌즈 제조에 사용된 4-vinylphenylboronic acid는 Aldrich사 제품을, HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을, 친수성과 함수율을 증가시키는 특성을 갖는 NVP(N-vinyl pyrrolidone)는 Acros사 제품을 사용하였다. 소수성의 특성을 갖지만 광학적으로 우수한 특성을 갖는 MMA(methyl methacrylate)는 Crown Guaranteed Reagents사 제품을, 교차결합제로 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)는 sigma-aldrich사 제품을 구입하여 각각 사용하였다. 또한 물리적 특성 실험에 사용된 재료로는 건조무게 측정 시 사용되는 $CaSO_4$는 Drierite사 제품을, 건조된 렌즈의 수화를 위해 사용된 생리 식염수는 (주)중외제약 제품을 사용하였다.

결과

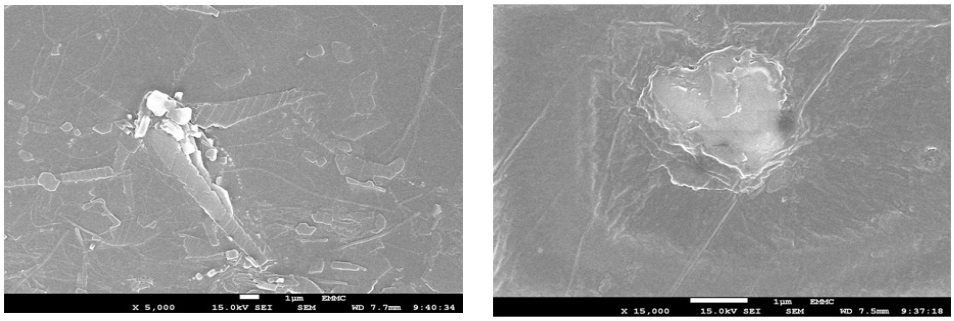
고분자 표면 분석

HEMA, NVP, MMA 그리고 EGDMA를 배합하여 공중합한 후 생성된 고분자의 표면을 주사전자현미경 FE-SEM을 통해 분석한 결과를 *Fig*. 1에 나타내었다.

물리적 특성

재료의 배합비

첨가제를 사용하지 않고 HEMA(97.20%), NVP(2.50%), EGDMA(0.30%)만을 배합하여 제조한 조합을 sample R로 명명하였으며, sample R의 조합에 소수성 모너머인 MMA를 1.00 - 7.00%로 첨가시켜 배합한 후 제조된 sample을 M1 - M7로 각각 명명하였다. 또한 M1의 조합에 4-vinylphenylboronic acid를 1.00 - 5.00%로 점차적으로 증가시켜 배합한 조합을 sample 4-V1 - 4-V5로 각각 명명하였다. 실험에 사용된 배합비를 *Table* 1과 2에 정리하여 나타내었다.



(a) *M1 (b) **M7

M1: $^{*}HEMA(96.24\%) + NVP(2.48\%) + MMA(0.99\%) + EGDMA(0.30\%)$
M7: $^{**}HEMA(90.84\%) + NVP(2.34\%) + MMA(6.54\%) + EGDMA(0.28\%)$

***Fig*. 1.** SEM image of samples.

굴절률

공중합을 통해 제조된 콘택트렌즈를 약 24시간 동안 식염수에 수화시킨 후 굴절률을 측정하였으며, sample의 굴절률에 대한 평균값을 *Table* 3에, 이에 대한 변화 그래프를 *Fig*. 2에 나타내었다. 제조된 콘택트렌즈 중 sample R은 1.431로 가장 낮은 굴절률을, sample 4-V5가 1.450로 가장 높은 굴절률을 나타내었다. Sample R의 수화 후 굴절률에 대한 평균값은 1.431, MMA를 1.00 - 7.00% 첨가한 sample M1 - M7은 1.436 - 1.444의 범위를, 4-vinylphenylboronic acid를 1.00 - 5.00% 첨가한 sample 4-V1 - 4-V5의 굴절률은 1.438 - 1.450 범위로 각각 나타났다. 같은 양을 첨가한 MMA와 4-vinylphenylboronic acid sample을 비교하였을 때, 4-vinylphenylboronic acid의 양이 증가할수록 굴절률이 더욱 더 증가 하는 것으로 나타났다.

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

	HEMA	NVP	MMA	EGDMA
R	97.20	2.50	-	0.30
M1	96.24	2.48	0.99	0.30
M3	94.37	2.43	2.91	0.29
M5	92.57	2.38	4.76	0.29
M7	90.84	2.34	6.54	0.28

***Table* 2.** Percent composition of samples with 4-vinylphenylboronic acid Unit : %

	HEMA	NVP	MMA	EGDMA	4-Vinylphenylboronic acid
M1	96.20	2.50	1.00	0.30	-
4-V1	94.77	2.46	0.99	0.30	0.99
4-V3	92.94	2.42	0.97	0.29	2.90
4-V5	91.19	2.37	0.95	0.28	4.74

***Table* 3.** Physical properties of samples (Refractive index)

sample		refractive index
R	Avg.	1.431
M1	Avg.	1.436
M3	Avg.	1.439
M5	Avg.	1.442
M7	Avg.	1.444
4-V1	Avg.	1.438
4-V3	Avg.	1.445
4-V5	Avg.	1.450

인장강도

제조된 콘택트렌즈의 인장강도를 측정한 후 평균값을 *Table* 4, *Fig*. 3에 각각 나타내었으며, 인장강도에 대한 함수율의 경향에 관한 그래프를 *Fig*. 4에 나타내었다. Sample R의 인장강도는 0.188 kgf로 일반 콘택트렌즈의 인장강도와 비슷한 수치를 나타내었으며, 제조된 sample 중 가장 낮은 인장강도를 나타내었다. Sample 4-V5의 인장강도는 0.443 kgf로 가장 높게 나타났다. MMA를 1.00 - 7.00% 첨가한 sample M1 - M7의 평균 인장강도는 0.219 - 0.344 kgf를 나타내어 MMA양이 증가할수록 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 4-vinylphenylboronic acid를 1.00 - 5.00% 첨가한 sample 4-V1 - 4-V5의 평균 인장강도는 0.233 - 0.443 kgf를 나타내어

***Table* 4.** Physical properties of samples (Tensile strength) Unit : kgf

sample		tensile strength
R	Avg.	0.188
M1	Avg.	0.219
M3	Avg.	0.226
M5	Avg.	0.276
M7	Avg.	0.344
4-V1	Avg.	0.233
4-V3	Avg.	0.351
4-V5	Avg.	0.443

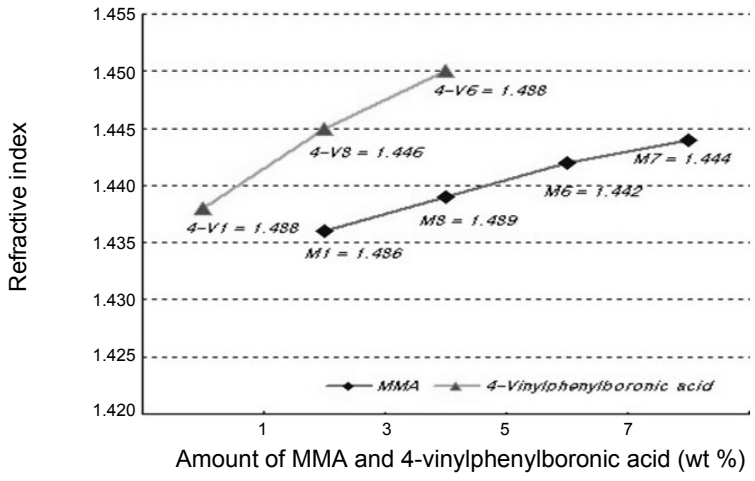
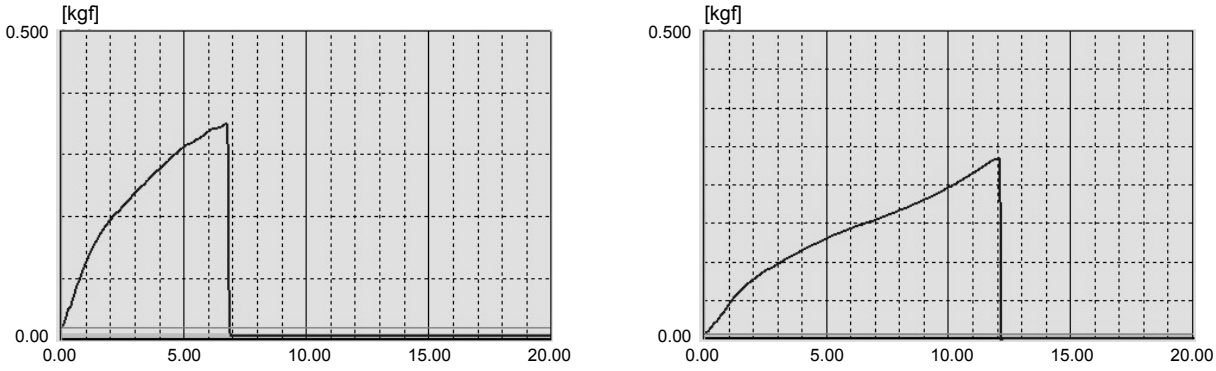


***Fig*. 2.** The change of refractive index.



(a) M5 (b) M7

***Fig*. 3.** Tensile strength of M7 and 4-V5.

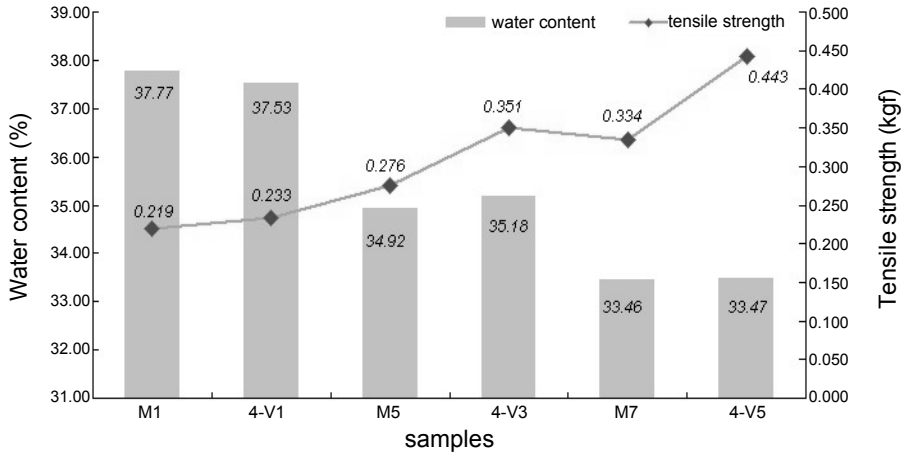


***Fig*. 4.** The variation of water content with tensile strength.

***Table* 5.** Optical transmittance of samples Unit : %

sample		UV-B	UV-A	visible rays
R	Avg.	81.2	88.8	92.5
M1	Avg.	80.8	87.8	91.8
M3	Avg.	80.2	87.5	90.8
M5	Avg.	80.5	86.8	90.1
M7	Avg.	80.0	87.5	90.8
4-V1	Avg.	80.1	86.7	90.5
4-V3	Avg.	80.0	86.8	90.7
4-V5	Avg.	80.0	86.2	90.2

4-vinylphenylboronic acid의 함량이 증가할수록 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 같은 양의 MMA와 4-vinylphenylboronic acid에서는 4-vinylphenylboronic acid의 양이 증가할수록 다소 높은 인장강도를 나타내었다.

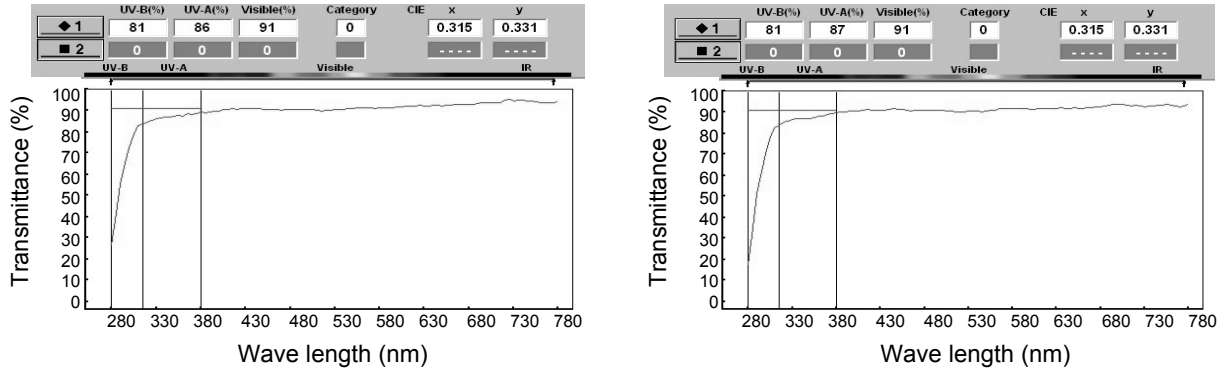
광투과율

중합된 콘택트렌즈 sample을 0.90%의 염화나트륨 생리식염수에 약 24시간 동안 함수 시킨 후, 측정된 광투과율 평균값을 *Table* 5에 나타내었다. Sample R의 UV-B, UV-A 그리고 visible ray의 평균 광투과율은 각각 81.2%, 88.8%, 92.5%로 나타났다. Sample M1의 경우 80.8%, 87.8%, 91.8%를, M3는 80.2%, 87.5%, 90.8%를, M5는 80.5%, 86.8%, 90.1% 그리고 M7은 80.0%, 87.5%, 90.8%로 각각 측정되었다. 또한 4-vinylphenylboronic acid를 첨가한 sample 4-V1의 UV-B, UV-A, visible ray의 평균 광투과율은 80.1%, 86.7%, 90.5%로, 4-V3은 80.0%, 86.8%, 90.7%로, 4-V5는 80.0%, 86.2%, 90.2%로 나타났다.

이 결과로 볼 때 생성된 고분자의 visible ray 영역에 대한 광투과율은 비교적 높은 값을 가지는 것으로 나타났다. MMA를 1.00%와 4-vinylphenylboronic acid를 1.00%를 첨가한 광투과율의 측정 그래프를 대표적으로 *Fig*. 5에 각각 나타내었다.

함수율

생성된 소프트렌즈 고분자의 함수율을 측정하기 위해 중량 측정법을 사용하였으며, 측정된 함수율의 평균값과 변화에 관한 그래프를 *Fig*. 6에 나타내었다. Sample R은 38.68%



(a) M1 (b) 4-V1

***Fig*. 5.** Optical transmittance of M1 and 4-V1.

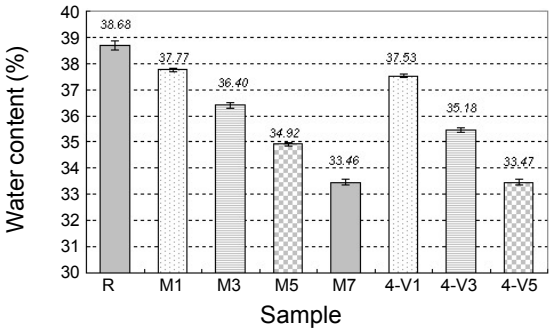


***Fig*. 6.** Distribution of water content with soft lens samples.

의 함수율을 나타내어 일반적인 콘택트렌즈의 함수율 값을 나타내었으며, 제조된 sample 중 가장 높은 함수율을 나타내었다. Sample 4-V5의 함수율은 33.47%로 가장 낮은 함수율을 나타내었다. MMA를 1.00 - 7.00% 첨가한 sample M1 - M7의 함수율은 33.46 - 37.77%의 범위를 나타내었다. 또한 4-vinylphenylboronic acid를 1.00 - 5.00% 첨가한 sample 4-V1 - 4-V5의 함수율은 33.47 - 37.53%의 범위를 나타내었다. 함수율의 분포 경향을 볼 때 M1과 4-V1의 함수율은 37.77%와 37.53%로, M5와 4-V3의 함수율은 34.92%와 35.18%를, M7과 4-V5는 33.46%와 33.47%로 각각 비슷한 함수율로 나타났다.

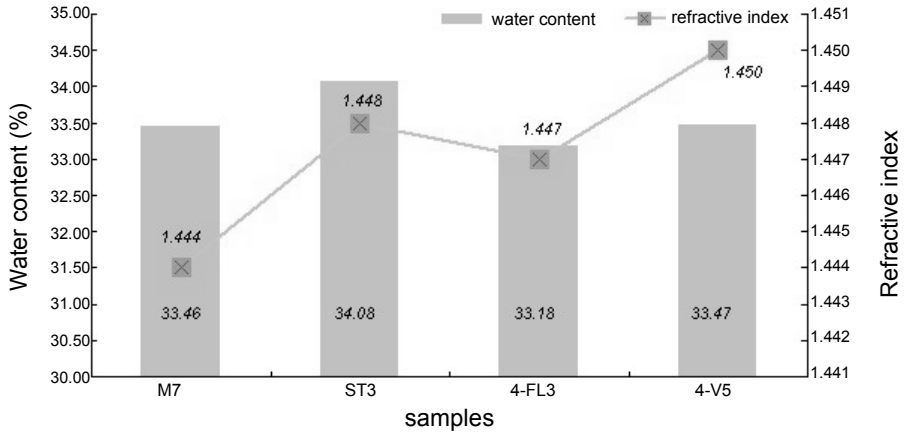


***Fig*. 7.** The change of water content and refractive index.

***Table* 6.** Percent composition of samples

	HEMA	NVP	MMA	EGDMA	styrene	4-fluorostyrene	4-Vinylphenylbornic acid
M7	90.84	2.34	6.54	0.28	-	-	-
ST3	92.94	2.42	0.97	0.29	2.90	-	-
4-FL3	92.94	2.42	0.97	0.29	-	2.90	-
4-V5	91.19	2.37	0.95	0.28	-	-	4.74

Styrene계를 포함한 sample과의 물성 비교

본 연구에 사용된 4-vinylphenylboronic acid를 포함한 고분자 재료와 styrene계 고분자 재료의 물성을 비교하기 위해 HEMA(90.84%), NVP(2.34%), MMA(6.54%), EGDMA (0.28%)을 배합하여 제조한 조합을 sample M7로, sample M7의 조합에 4-vinylphenylboronic acid를 4.74% 첨가한 조합의 sample을 4-V5로 명명하여 실험하였다. 또한 styrene과 4-fluorostyrene을 각각 2.90% 첨가한 조합의 sample을 각각 ST3과 4-FL3으로 각각 명명하였으며, 실험에 사용된 배합비를 *Table* 6에 정리하여 나타내었다.

중량 측정법을 통해 함수율을 측정하였으며, 각 sample에 대한 측정된 함수율과 굴절률의 평균값을 *Fig*. 7에 나타내었다. Sample M7은 33.46%, ST3은 34.08%, 4-FL3은 33.18% 그리고 4-V5는 33.47%로 나타났다.

제조된 콘택트렌즈 중 sample M7은 1.445로 가장 낮은 굴절률을, sample 4-V5가 1.450로 가장 높은 굴절률을 나타내었다. Styrene과 4-fluorostyrene을 2.90% 첨가한 sample ST3과 4-FL3의 굴절률은 각각 1.448과 1.447의 값을 나타내었다. 비슷한 함수율을 같은 조합에서 4-vinylphenylboronic acid의 조합은 MMA, styrene 그리고 4-fluorostyrene의 조합과 비교하여 가장 높은 굴절률을 나타내었다. 가시광선 투과도의 경우 모든 sample에서 일반적인 콘택트렌즈의 가시광선 투과도를 만족하는 수치로 나타났다.

결론

본 연구에서는 4-vinylphenylboronic acid를 포함한 기능성 소프트렌즈를 제조하여 물리적 특성을 측정하였다. 그 결과 굴절률은 1.438 - 1.450범위를, 함수율은 33.47 - 37.53% 범위로 나타났으며, 광투과율에서 UV-B는 80.0 - 80.1%, UV-A는 86.2 - 86.8%, visible ray는 90.2 - 90.7%의 범위를, 인장강도는 0.233 - 0.443의 평균 범위로 나타났다. 4-Vinylphenylboronic acid의 양을 점차적으로 증가시켜 제조된 소프트렌즈는 높은 굴절률과 인장강도를 보였다. 이와 같은 결과는 함수율이 비슷한 sample과 비교하였을 때 확인 할 수 있었다. M1과 4-V1의 함수율은 37.77%와 37.53%로, M5와 4-V3의 함수율은 34.92와 35.18%를, M7과 4-V5는 33.46%와 33.47%로 비슷한 함수율 경향으로 나타났다. 그러나 M1과 4-V1의 굴절률은 1.436과 1.438, M5와 4-V3의 굴절률은 1.442와 1.445, M7과 4-V5는 1.450의 굴절률을 나타내어 비슷한 함수율임에도 불구하고 4-vinylphenylboronic acid를 첨가한 sample에서 더 높은 굴절률을 갖는 것으로 나타났다. 또한 styrene계의 조합의 실험에서 styrene과 4-fluorostyrene을 2.90% 첨가하여 함수율을 측정한 결과 각각 34.08%와 33.18%로 나타났으며, 이에 대한 굴절률은 1.448과 1.447로 비슷한 함수율을 나타낸 M7과 비교하여 높은 굴절률을 나타내었지만 4-V5에 대해서는 다소 낮은 굴절률로 나타났다.

인장강도 측정 결과, M1과 4-V1은 각각 0.219와 0.233으로, M5와 4-V3은 0.276과 0.351로 나타났으며, M7과 4-V5는 0.344와 0.443로 비슷한 함수율과 비교하였을 때 인장강도 또한 4-vinylphenylboronic acid를 첨가한 경우 훨씬 더 높은 경향을 나타내었다.

Acknowledgments. This research was financially supported by 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. Gellatly, K. W.; Brennan, N. A; Efron, N. *Am. J. Optometry Physiol. Opt.* **1988**, *65*, 934.
2. Soltys-Robitaille, C. E.; Ammon, D. M. Jr.; Grobe, G. L., III *Biomaterials* **2001**, *22*(24), 3257.
3. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 340.
4. Ye, K. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(5), 542.
5. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc*. **2008**, *13*(4), 59.
6. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(3), 259.
7. Brennan N. A.; Eforn N.; Holden B. A. et al. *Ophthalmic Physiol. Opt.* **1987**, *7*, 485.
8. Fatt I. *Optician* **1985**, *190*, 25.
9. Brennan N. A.; Eforn N.; Holden B. A. *Clin. Exp. Optom*. **1986**, *69,* 82.
10. Kataoka K.; Miyazaki H.; Okano T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1061.