

프로필렌 글리콜을 첨가제로 사용한 고분자재료의 물성 및 콘택트렌즈 응용

김태훈 · 성아영*

대불대학교 안경광학과

(접수 2010. 1. 19; 수정 2010. 1. 23; 게재확정 2010. 1. 25)

Physical Characterization and Contact Lens Application of Polymer Produced with Propylene Glycol Additive

Tae-Hun Kim and A-Young Sung*

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

(Received January 19, 2010; Revised January 23, 2010; Accepted January 25, 2010)

요약. Propylene glycol을 첨가제로 사용하여 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)와 교차결합제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate) 그리고 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)을 사용하여 공중합 하였다. 생성된 고분자의 물리적 특성을 측정한 결과, 흡수율 37.06 ~ 38.71%, 굴절률 1.492 ~ 1.432, 가시광선 투과율 89.4 ~ 91.5%, 인장강도 0.1416 ~ 0.2302 kgf 그리고 접촉각의 경우 38.60 ~ 53.53° 범위의 분포를 나타내었다. 따라서 propylene glycol을 첨가한 콘택트렌즈 재료의 경우, 기본적인 콘택트렌즈의 물성을 만족하였으며 흡수율의 큰 변화를 나타내지 않으면서도 습윤성과 인장강도를 증가시키는 결과를 보여주었다.

주제어: 프로필렌 글리콜, 접촉각, 습윤성, 인장강도

ABSTRACT. HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate) and propylene glycol was copolymerized in the presence of AIBN (azobisisobutyronitrile) initiator in a mould. The physical properties of the contact lens were measured. The water content of 37.06 ~ 38.71%, refractive index of 1.492 ~ 1.432, visible transmittance of 89.4 ~ 91.5%, tensile strength of 0.1416 ~ 0.2302 kgf, and contact angle of 38.60~53.53° were obtained. Therefore, the contact lens material produced using propylene glycol as an additive satisfied the basic physical properties required for contact lenses application. It is interesting to note that an increase in wettability and tensile strength while having no significant changes in water content.

Keywords: Propylene glycol, Contact angle, Wettability, Tensile strength

서론

콘택트렌즈는 안구의 가장 바깥쪽인 각막 표면에 접촉되어 굴절현상을 통해 시력을 보정하여 주는 것으로, 안구에 직접 맞닿기 때문에 시력을 보정하기 위한 광학적인 특성뿐 아니라 인체에 미치는 생리적 특성 역시 매우 중요하다. 최초의 콘택트렌즈는 유리로 만들어졌으나 PMMA (polymethyl methacrylate), PHEMA (poly 2-hydroxyethyl methacrylate) 등의 고분자가 콘택트렌즈의 재료로 활용되기 시작하면서 콘택트렌즈가 대중적인 시력보정 용구가 되었으며, 최근에는 다양한 고분자를 활용한 콘택트렌즈 재료에 관한 연구뿐만 아니라 고습윤성, 고 산소투과성, 항균성, 자외선 차단성 등의 기능성 고분자를 활용하여 콘택트렌즈의 적용에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴

콘택트렌즈에 사용되는 고분자는 콘택트렌즈의 종류와 용도에 따라 매우 다양하게 활용되고 있으나 콘택트렌즈의

재료로 활용되기 위해서는 콘택트렌즈의 기본적인 광학적 특성을 만족해야 하고, 물리·화학적 안정성, 생체적합성 등의 특성도 만족해야 한다. 콘택트렌즈의 광학적 특성으로는 굴절률(refractive index)과 광투과율(optical transmittance) 등이 있으며, 굴절률은 재료의 광학적 특성을 나타내는 가장 중요한 특성으로 콘택트렌즈의 굴절력(refractive power)에 영향을 미치며, 고굴절률 재질은 얇은 렌즈를 만들 수 있어 임상적으로 편안한 착용감을 제공할 수 있다. 또한 부작용 발생에 많은 영향을 주는 산소투과율(oxygen transmissibility)을 증가시킬 수 있다.⁵⁻⁷ 따라서 최근 안경렌즈의 두께를 감소시키기 위한 재질 연구뿐만 아니라 고굴절률을 가진 고분자를 활용한 고굴절률 콘택트렌즈 재질 연구도 진행되고 있다.⁸ 콘택트렌즈의 광투과율은 가시광선의 투과도가 가장 중요하게 다루어지며, 가시광선 투과도가 높아야 밝고 선명한 시야를 확보할 수 있다. 그러나 콘택트렌즈의 광투과율은 안경렌즈에 비해 반사율이 적어 투과율이 높으며, 눈에 착용하게

되면 공기 중에 있을 때보다 반사율이 더욱 낮아지게 되어 투과율이 좋아져 최근에는 가시광선 투과율보다 눈의 부작용을 일으키는 자외선을 차단하는 콘택트렌즈 재료의 연구도 활발하게 진행되고 있다.^{9,10}

콘택트렌즈의 물리적 특성 중 하이드로젤 콘택트렌즈의 가장 중요한 단일 성질로 렌즈의 편안함과 피팅 특성을 결정하는 함수율(water content)과 콘택트렌즈 표면에 눈액의 젖음(wetting) 양상을 결정하여 눈물층 유지와 눈의 생리적인 적응에 일차적인 요건으로 인식되는 습윤성(wettability)은 생리적으로 매우 중요한 콘택트렌즈의 특성이다.^{11,12} 이에 콘택트렌즈 함수율의 정확한 평가와 콘택트렌즈의 함수율 조절에 관한 연구가 진행되고 있으나, 습윤성에 대한 평가는 아직 미흡한 실정이다.¹³

여러 분야에서 다양하게 활용되고 있는 propylene glycol은 주로 가소제 및 보습제 등으로 첨가되는 물질로써 빵의 신전제 및 보습제와 쇼트닝의 신전제로 사용되며, 식품 및 셀로판, 코르크의 유연제로 사용된다. 또한 친수성(hydrophilicity), 소수성(hydrophobicity) 약제에 대한 용매의 성질도 가지고 있으며, 무엇보다 습윤제로 사용되어 함습효과(moisture containing effect)를 증가시키는 역할을 한다.¹⁴

이에 본 연구는 propylene glycol을 첨가제로 사용하여 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate) 등을 공중합하여 굴절률(refractive index)과 함수율(water content), 광투과율(optical transmittance), 인장강도(tensile strength) 및 습윤성(wettability) 등의 콘택트렌즈의 기본적인 물성을 평가하였다. 특히 propylene glycol의 첨가 비율을 다양화하여 콘택트렌즈의 기본 물성 변화와 습윤성의 변화를 비교하였다.

실험

고분자 중합 및 제조

실험에 사용된 propylene glycol은 JUNSEI 사의 특급시약을 구입하여 사용하였으며, HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), AIBN (azobisisobutyronitrile)은 모두 Aldrich 사에서 구입한 특급시약을 사용하여 중합하였다. 중합 방법은 열중합 방식을 사용하였으며, 콘택트렌즈 제조는 mould를 사용하는 캐스트 몰드법(cast mould)으로 제조하였으며, 일정한 비율로 배합된 monomer를 콘택트렌즈 몰드에 주입시키고 80 °C ~ 100 °C에서 2시간 동안 중합하였다. 중합된 콘택트렌즈 sample은 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시킨 후 굴절률, 함수율, 광투과율, 인장강도와 습윤성을 각각 측정하였다.

측정기기 및 분석

굴절률은 ISO 18369-4:2006를 기준으로 ABBE Refractometer (ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘

택트렌즈를 측정하였으며, 총 3회 측정된 평균값을 계산하여 사용하였다. 함수율 측정은 gravimetric method를 사용하였으며, ISO 18369-4:2006을 기준으로 측정하였다. 함수율은 실온에서 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에서 완전히 수화시킨 후 수화된 재질의 물의 무게를 수화된 재질의 무게로 나누어 백분율로 표시하였다. 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 최고값으로 나타내었다. 습윤성 측정은 접촉각을 측정하여 평가하였으며, S.E.O.사의 Phoenix-Mini 접촉각 측정기를 사용하였다. 접촉각의 측정은 상온에서 순수한 증류수를 콘택트렌즈 sample의 표면에 떨어뜨려 생성된 각을 측정하였다.

결과 및 고찰

고분자 중합 및 렌즈 제조

친수성 콘택트렌즈(hydrogel contact lens)의 주재료인 HEMA에 propylene glycol을 1%에서 15%의 비율로 첨가하여 중합하였으며, 교차결합제인 EGDMA는 0.3% 비율로 첨가하였다. 또한 개시제로는 AIBN 0.1%를 사용하였다. 실험에 사용된 각 sample은 propylene glycol의 첨가 비율별로 각각 Ref., Pg-1, Pg-3, Pg-5, Pg-8, Pg-15로 명명하였다. 또한 각 조합별로 5개의 sample을 사용하여 실험하였으며, 각 sample의 평균값을 결과값으로 결정하였다. 중합 결과 무색의 투명한 고분자가 생성되었으며, FE-SEM 표면 분석 결과, 매끄러운 표면을 가진 고분자가 생성되었다. 생성된 고분자의 FT-IR spectrum 관찰 결과 propylene glycol이 첨가제로써의 역할을 한 것으로 분석되었다. 제조된 콘택트렌즈의 FE-SEM 분석 image와 FT-IR spectrum을 Fig. 1과 2에 각각 나타내었다. 또한 실험에 사용된 콘택트렌즈 sample의 배합비를 Table 1에 나타내었다.

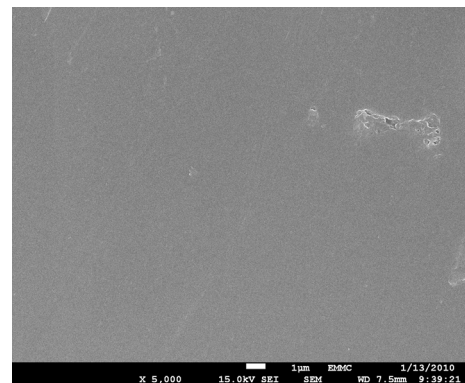


Fig. 1. SEM image of contact lens sample.

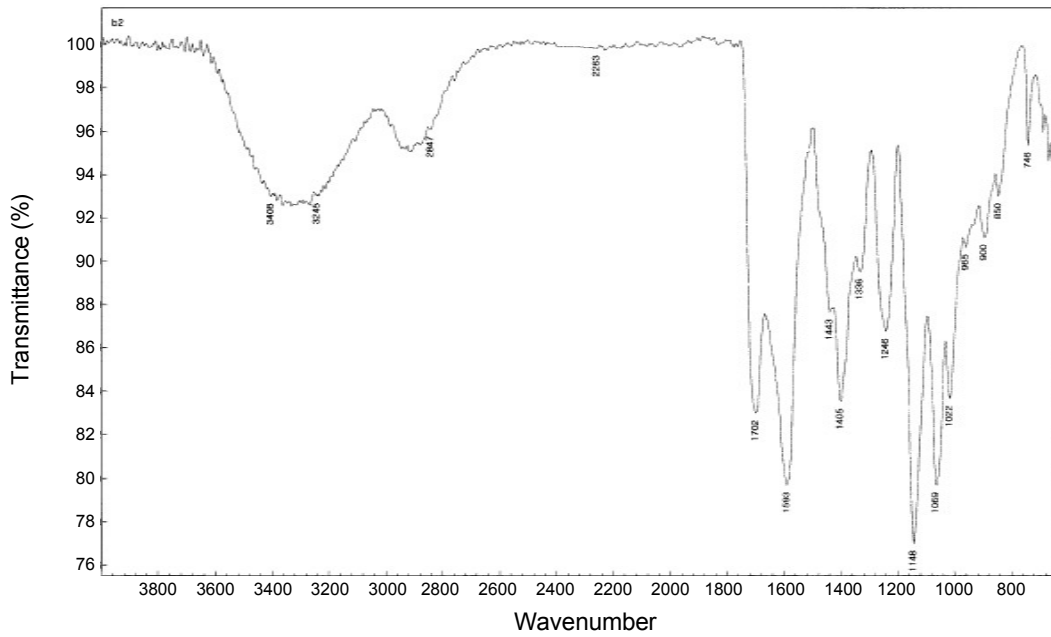


Fig. 2. FT-IR spectrum of contact lens sample

Table 1. Percent compositions of samples

	HEMA	propylene glycol	EGDMA	AIBN
Ref.	99.6	-	0.3	0.1
Pg-1	98.6	1.0	0.3	0.1
Pg-3	96.6	3.0	0.3	0.1
Pg-5	94.6	5.0	0.3	0.1
Pg-8	92.6	7.0	0.3	0.1
Pg-15	84.6	15.0	0.3	0.1

Unit : %

Table 2. Water content of samples

sample	^c m_{dry}	^b $m_{hydrated}$	^a w_{H_2O}
Ref.	0.0954	0.0585	38.7115
Pg-1	0.0956	0.0592	38.0767
Pg-3	0.0985	0.0616	37.4799
Pg-5	0.0919	0.0578	37.0689
Pg-8	0.0878	0.0550	37.4260
Pg-15	0.0884	0.0554	37.3812

^a w_{H_2O} is the water content. ^b $m_{hydrated}$ is the mass of the hydrated test specimens. ^c m_{dry} is the mass of the dry test specimens.

함수율

Gravimetric method를 사용하여 함수율을 측정된 결과, propylene glycol을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 38.71%로 나타났다. Propylene glycol을 비율별로 첨가한 Pg-1에서 Pg-15의 평균 함수율은 37.07%~38.07%로 나타나 Ref.에 비해 다소 낮은 함수율을 보였으나 propylene glycol의 비율에 따라 큰 증감을 나타내지 않았다. 이는 propylene glycol이 첨가

제로 사용되어 물을 흡수하여 swelling을 유도하는 역할은 하지 않아 렌즈의 함수율에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 각 sample의 함수율 측정 결과를 Table 2에 나타내었다.

굴절률

각 sample의 굴절률을 측정된 결과 propylene glycol이 포함되지 않은 Ref.가 1.429로 나타났으며, Pg-1 1.431, Pg-3 1.432, Pg-5 1.434, Pg-8 1.432, Pg-15 1.432로 각각 나타났다. 전체적으로 propylene glycol이 첨가된 조합에서 굴절률이 다소 증가하였으나 아주 적은 증가량이었으며, propylene glycol의 비율에 따라 굴절률의 일정한 변화를 나타내지 않았다. 이는 함수율 변화와 비슷한 양상을 나타내는 것으로 굴절률이 함수율과 밀접한 관계를 나타내기 때문으로 판단된다.

광 투과율

각 sample의 UV-B, UV-A, 가시광선 영역의 투과율을 측정된 결과, Ref.는 각각 UV-B 78.5%, UV-A 85.4%, 가시광선 91.5%의 투과도를 나타내었다. 이는 일반적인 콘택트렌즈의 가시광선 투과도를 만족하는 수치이며, 자외선은 차단하지 못하는 것으로 나타났다. Propylene glycol을 비율별로 첨가한 조합에서는 UV-A 78.4%~82.8%, UV-B 84.6%~87.4%로 나타나 Ref.와 마찬가지로 자외선을 차단하지 못하는 것으로 나타났으며, propylene glycol의 비율에 따른 자외선 투과율의 뚜렷한 변화는 나타나지 않았다. 가시광선의 경우도 89.4%~91.5%의 투과율 범위를 나타냈으며, reference와 비슷한 수치로 일반적인 콘택트렌즈의 가시광선 투과도를 만족하는 수치를 나타냈다. 광투과율의 측정 결과를 Table 3에 정리하여 나타내었다.

Table 3. Optical transmittance of samples

sample	Unit : %		
	UV-A	UV-B	visible ray
Ref.	78.5	85.4	91.5
Pg-1	78.4	84.6	89.4
Pg-3	82.8	87.1	91.5
Pg-5	81.4	86.5	89.4
Pg-8	80.3	86.0	90.2
Pg-15	81.0	87.4	91.1

인장강도

실험에 사용된 각 sample의 인장강도를 측정된 결과, propylene glycol이 포함되지 않은 reference가 0.1416 kgf로 나타났으며, propylene glycol을 비율별로 첨가한 Pg-1은 0.1428 kgf, Pg-3은 0.1676 kgf, Pg-5는 0.1812 kgf, Pg-8은 0.1984, Pg-15는 0.2302로 propylene glycol의 비율이 증가할수록 인장강도는 증가하는 것으로 나타났다. 각 sample의 인장강도 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, Pg-8-1의 인장강도 측정 그래프를 대표적으로 Fig. 4에 나타내었다.

습윤성

실험에 사용된 각 sample의 습윤성은 접촉각을 측정하여 평가하였다. 접촉각은 상온에서 순수한 증류수를 콘택트렌즈 sample의 표면에 떨어뜨리고 고체 면에 액체가 퍼지는 접촉각을 접촉각 측정기로 측정하였다. 접촉각은 그 값이 작아질수록 습윤성이 좋은 것으로 평가하였다. 실험에 사용된 각 sample의 접촉각을 측정된 결과 propylene glycol이 포함되지 않은 Ref.가 53.53°로 나타났으며, propylene glycol을 비율별로 첨가한 Pg-1은 52.52°, Pg-3은 50.37°, Pg-5는 48.14°, Pg-8은 41.42°, Pg-15는 38.60°로 propylene glycol의 비율이 증가할수록 접촉각이 점차적으로 감소하는 것으로 나타나 propylene glycol 비율이 증가할수록 습윤성이 향상됨을 알 수 있었다. 일반적으로 습윤성은 함수율에 비례하여 증가하게 되는데 함수율의 증가는 기계적 강도의 약화와 단백질 부착 등의 단점으로 인해 습윤성 향상을 위한 함수율의 증가는 한계가 있는 것이 사실이다. 그러나 propylene glycol의 경우 함수율에 큰 영향을 미치지 않으면서 표면의 습윤성은 증가시키는 것으로 나타났다. 각 sample의 접촉각 변화를 Fig. 5에 나타내었으며, 접촉각 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

결론

본 연구는 보습제로 많이 사용되고 있는 propylene glycol을 첨가제로 사용하여 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate 등을 공중합하여 콘택트렌즈를 제조하였으며, 굴절률과 함수율, 광투과율, 인장강도 및 습윤성을 측정하였다. Propylene glycol의 비율이 증가함에 따라 함수율과 굴절률, 광투과율은 큰 변화를

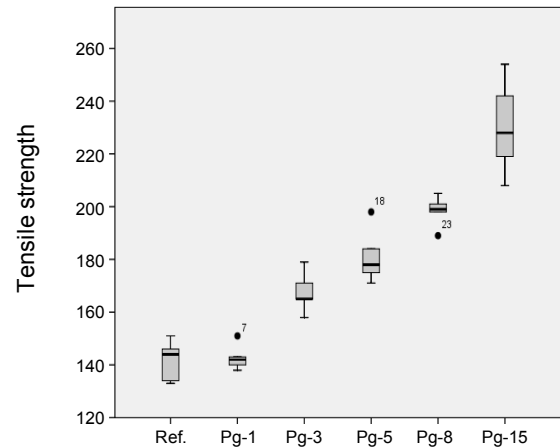


Fig. 3. Tensile strength distribution of samples.

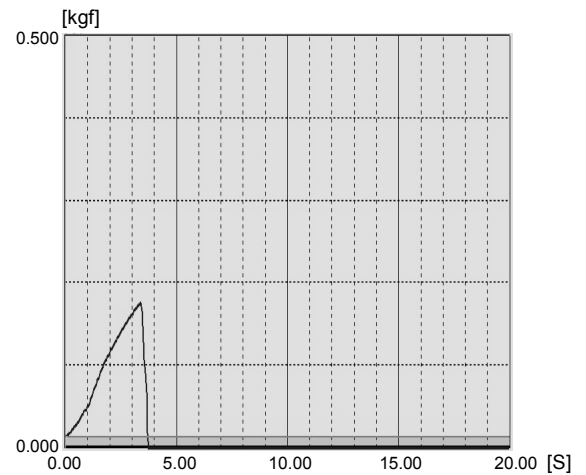


Fig. 4. Tensile strength of Pg-8-1.

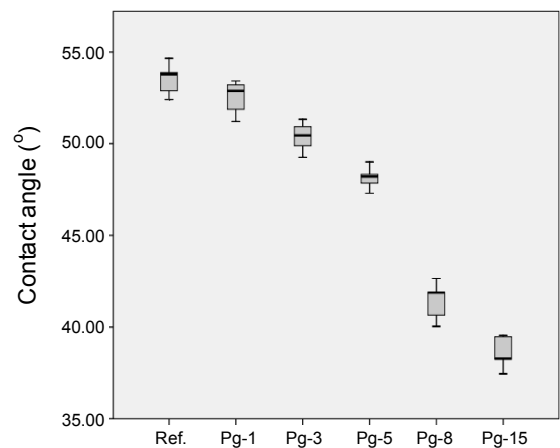
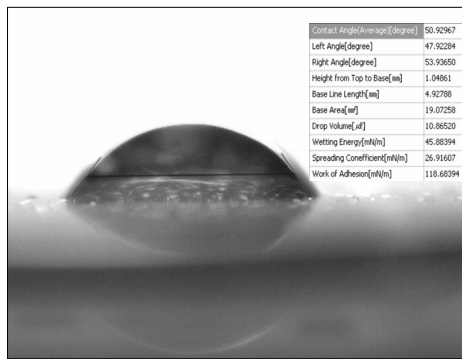
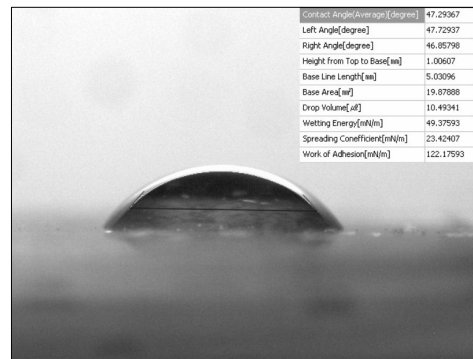


Fig. 5. Contact angle distribution of samples.

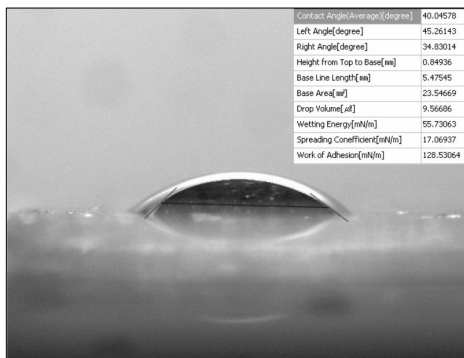
나타내지 않았으며, 일반적인 콘택트렌즈의 물성과 비슷한 결과를 나타내었다. 그러나 인장강도의 경우 함수율이 감소하지 않음에도 propylene glycol의 비율이 증가할수록 인장강도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 습윤성 역시 propylene glycol



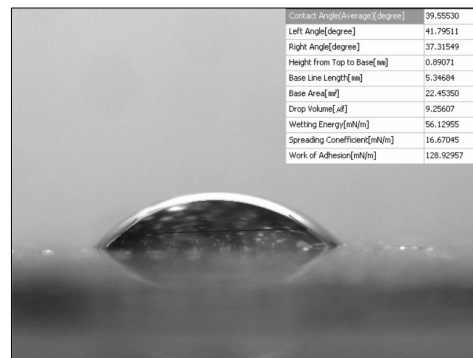
(a) Pg-3-2



(b) Pg-5-3



(c) Pg-8-1



(d) Pg-15-3

Fig. 6. Contact angle measurement of samples.

의 비율이 증가할수록 접촉각이 작아져 습윤성이 좋아지는 것으로 나타났다.

본 실험 결과를 통해 propylene glycol을 첨가한 콘택트렌즈 재료의 경우, 기본적인 콘택트렌즈의 물성을 만족함과 동시에 함수율의 증가와 감소를 나타내지 않으며 습윤성과 인장강도를 동시에 증가시킬 수 있는 물질로 활용될 수 있을 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. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 340.

2. Ye, K. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(5), 542.
 3. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 335.
 4. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(5), 547.
 5. Brennan, N. A.; Eform, N.; Holden, B. A. *et al. Ophthalmic Physiol. Opt.* **1987**, *7*, 485.
 6. Fatt, I. *Optician* **1985**, *190*, 25.
 7. Brennan, N. A.; Eform, N.; Holden, B. A. *Clin. Exp. Optom.* **1986**, *69*, 82.
 8. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(6), 749.
 9. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 391.
 10. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Choi, H. S.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(6), 819.
 11. Masnick, K. B.; Holden, B. A. *Aust. J. Optom.* **1972**, *55*, 481.
 12. Sheridan, M.; Shakespeare, A. R. *Contacto.* **1972**, *26*, 7.
 13. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2008**, *13*(4), 59.
 14. Hwang, S. M.; Park, S. H.; Ahn, S. K.; Lee, S. H. *Korean J. Dermatol.* **1999**, *37*(12), 1715.