

4-Fluorostyrene을 포함하는 안의료용 고분자 합성 및 물리적 특성

김태훈 · 성아영*

대불대학교 안경광학과

(접수 2010. 5. 26; 수정 2010. 5. 27; 게재확정 2010. 5. 28)

Synthesis and Physical Properties of Ophthalmic Copolymer Containing 4-fluorostyrene

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 May 26, 2010; Revised May 27, 2010; Accepted May 28, 2010)

요약. 본 연구는 4-fluorostyrene을 교차결합제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)와 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) 그리고 개시제인 AIBN (azobisisobutyronitrile)과 함께 공중합 하였다. 생성된 고분자의 물리적 특성을 측정한 결과, 함유율 19.98 ~ 31.08%, 굴절률 1.443 ~ 1.475, 가시광선 투과율 87 ~ 93%, 인장강도 0.246 ~ 0.311 kgf 그리고 접촉각의 경우 54.14 ~ 66.95° 범위의 분포를 나타내었다. 4-Fluorostyrene 첨가한 콘택트렌즈 재료의 경우, 기본적인 콘택트렌즈의 물성을 만족하였고, styrene 비교하여 함유율의 큰 변화를 나타내지 않으면서도 습윤성과 굴절률을 증가시키는 결과를 나타내었다. 본 실험결과로 볼 때 생성된 공중합체는 고 굴절률과 습윤성을 지닌 콘택트렌즈 재료로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어: 4-Fluorostyrene, 접촉각, 습윤성, 굴절률

ABSTRACT. This study used 4-fluorostyrene with the cross-linker EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) and the initiator AIBN (azobisisobutyronitrile) for copolymerization. Measurement of the physical properties of the copolymerized polymer showed that the water content was 19.98 ~ 31.08%, refractive index 1.443 ~ 1.475, visible transmittance 87 ~ 93% and tensile strength 0.246 ~ 0.311 kgf while the contact angle showed a distribution between 54.14° and 66.95°. Therefore, the ophthalmic material produced using 4-fluorostyrene satisfied the basic physical properties required for contact lenses and also showed an increase in wettability and refractive index while having no significant change in water content with relation to styrene. Based on the results of this study, the produced copolymer is suitable for use as a material to high refractive index and wettability contact lenses.

Keywords: Fluorostyrene, Contact angle, Wettability, Refractive index

서론

콘택트렌즈 재료에 고분자가 사용되기 시작하면서 콘택트렌즈의 물리적 특성은 획기적으로 개선되었다. 초기의 콘택트렌즈 재료인 PMMA(poly methyl methacrylate), PHEMA (poly 2-hydroxyethyl methacrylate) 등의 고분자가 콘택트렌즈의 재료로 활용되면서 콘택트렌즈가 대중적인 시력보정 용구가 되었으며, 최근에도 계속해서 다양한 고분자를 사용한 콘택트렌즈 재료에 관한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다.^{1,4}

콘택트렌즈 재료로 사용되는 물질의 중요한 물리적 특성으로는 굴절률(refractive index), 광 투과율(optical transmittance), 표면의 친수성 또는 습윤성(surface hydrophilicity or wettability), 함유율(water content), 가스 투과성(permeability to oxygen, carbon dioxide), 물리·화학적 안정성(physical & che-

mical stability), 생체적합성(biocompatibility), 기계적 특성(mechanical properties) 등이 있으며, 이 중 하나의 특성이 우수하여도 다른 물리적 특성을 만족하지 못하면 콘택트렌즈의 재료로 사용되지 못한다. 최근에는 이런 콘택트렌즈의 기본적인 물성을 만족하면서도 고 산소투과성, 항균성, 자외선 차단성 등의 기능성을 갖춘 고분자 재료의 연구가 많이 진행되고 있으며, 이미 여러 분야에서 활용되고 있는 고분자 재료들이 의료용구인 콘택트렌즈에 적용되고 활용할 수 있는지에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다.^{5,6}

콘택트렌즈의 물리적 특성 중 굴절률은 재료의 광학적 특성을 나타내는 가장 중요한 성질로 콘택트렌즈의 굴절력(refractive power)에 비례하며, 굴절률이 높은 재질은 콘택트렌즈의 파워커브(power curve)와 베이스커브(base curve) 차이를 줄일 수 있어 보다 얇은 렌즈를 만들 수 있다. 얇은 콘택트

렌즈는 임상적으로 편안한 착용감을 제공할 수 있으며, 최근 콘택트렌즈 재료의 물성 중 부작용 발생에 많은 영향을 주는 산소투과율(oxygen transmissibility)을 증가시킬 수 있다.⁷⁻⁹ 이에 고굴절률을 가진 콘택트렌즈 재료는 광학적인 장점뿐만 아니라 생리적인 면에서도 장점을 가질 수 있다. 콘택트렌즈의 굴절률을 높이기 위해 사용되는 물질인 polystyrene은 벤젠 고리에서 수소 1개를 vinyl기로 치환한 구조를 가진 방향족 탄화수소로 벤젠 고리를 포함하기 때문에 광학적으로 굴절률이 매우 높다.¹⁰ 그러나 흡수율이 낮아 습윤성이 좋지 못한 단점으로 착용감이 많이 떨어지게 된다. 착용감에 있어 흡수율에 영향을 받는 습윤성은 콘택트렌즈 표면에 누액의 젖음(wetting) 양상을 결정하여 눈물층 유지와 눈의 생리적인 적응에 일차적인 요건으로 인식되는 생리적으로 매우 중요한 콘택트렌즈의 특성이다.^{11,12}

본 실험에 사용된 4-fluorostyrene은 PMMA(poly methyl methacrylate), PHEMA(poly 2-hydroxyethyl methacrylate)에 비해 높은 굴절률을 가지고 있으면서도 불소 화합물로 인하여 화학적으로 안정하며, 습윤성이 높기 때문에 눈물막의 점액과 친화성이 있어 눈물에 잘 젖어 착용감이 좋은 특성을 가지고 있다. 또한 styrene에 비해 안과적 부작용을 야기하는 침착물이 적으며, 산소투과도도 높은 특성을 가지고 있다. 이에 본 연구는 고 굴절률을 가지는 styrene과 굴절률이 높으면서도 습윤성이 좋은 4-fluorostyrene을 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate 등과 공중합하여 광학적으로도 우수하며 낮은 습윤성의 단점을 보완한 기능성 재료를 제조하였다. 또한 제조된 콘택트렌즈의 굴절률과 흡수율, 광투과율, 인장강도 및 산소투과율을 측정하였으며, 접촉각을(contact angle)을 측정하여 습윤성을 평가하였다.

실험

고분자 중합 및 제조

실험에 사용된 4-fluorostyrene, styrene, HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), AIBN (azobisisobutyronitrile)은 모두 Aldrich 사에서 구입한 특급시약을 사용하여 중합하였다. 중합방법은 열중합 방식을 사용하였으며, 콘택트렌즈 제조는 mould를 사용하는 cast mould 방법을 사용하여 성형하였다. 콘택트렌즈 sample은 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시키는 방법으로 전처리한 후 물리적 특성을 측정하였다.

측정기기 및 분석

굴절률은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials, 4.5. Refractive index)을 기준으로 하여 ABBE

Refractometer (ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 총 3회 측정된 평균값을 계산하여 사용하였다. 흡수율 측정은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics-Contact lenses-Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials)을 기준으로 gravimetric method를 사용하여 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

광투과율 측정은 TOPCON TM-2를 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 식염수 24시간 수화시킨 후 렌즈 표면의 수분을 제거한 상태에서 0초에서 20초의 시간 동안 0.03 ~ 2.00 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈가 파괴되는 최고값을 인장강도 값으로 나타내었다. 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. 산소투과율의 측정에 사용된 기기는 Rehder single-chamber system-O₂ permeometer를 사용하였으며, 온도를 일정하게 유지하기 위한 발열상자(heated box)는 General Incubator (LIB-030M, Labtech, Korea)를 사용하였다. 또한 사용된 폴라로그래픽 셀(polarographic cell)의 곡률반경은 8.5 mm의 것을 사용하였다. 콘택트렌즈를 고정된 센서 전체 시스템이 35 °C ± 0.5 °C의 온도를 유지하는 동안의 전류 값을 측정하여 다음 식(2)를 사용하여 산소투과율(Dk/t)을 계산하였다.

습윤성은 접촉각을 측정하여 평가하였으며, S.E.O.사의 Phoenix-Mini 접촉각 측정기를 사용하였다. 접촉각의 측정은 상온에서 순수한 증류수를 콘택트렌즈 sample의 표면에 떨어뜨려 생성된 각을 측정하는 sessile drop method를 사용하였다.

결과 및 고찰

고분자 중합 및 제조

콘택트렌즈 재료로 주로 사용되는 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)에 4-fluorostyrene과 styrene을 각각 2%에서 10%의 비율로 첨가하여 교차결합제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)와 함께 공중합하였으며, 개시제로는 AIBN

$$\begin{aligned}
 Dk/t(\text{preliminary}) &= [Dk/t]_{\text{uncorrected}} \\
 &= \frac{I}{A \times N \times F \times P_{O_2}} \\
 &= \frac{I \text{ amp} \times 22400 \text{ cm}^3/\text{mole}}{0.126 \text{ cm}^2 \times 4 \text{ mole electrons/mole} \times 96500 \text{ amp sec/mole electrons} \times 155 \text{ mmHg}} \\
 &= 2.97 \times 10^{-3} \times I \\
 &= 2.97 \times 10^{-9} \times i \text{ cm ml O}_2/\text{sec ml mmHg}
 \end{aligned}
 \tag{식2}$$

(azobisisobutyronitrile) 0.1%를 사용하였다. 실험에 사용된 각 sample은 4-fluorostyrene과 styrene을 첨가하지 않은 Ref.와 styrene의 비율별로 St-2, St-4, St-6, St-10으로 각각 명명하였으며, 4-fluorostyrene의 비율별로 각각 Fs-2, Fs-4, Fs-6, Fs-10으로 명명하였다. 중합 결과 무색의 투명한 고분자가 생성되었으며, 제조된 콘택트렌즈의 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 sample의 배합비를 Table 1에 나타내었다.

함수율(water content)

생성된 고분자의 물 함량을 평가하기 위해 gravimetric method를 사용하여 함수율을 측정된 결과, 4-fluorostyrene과 styrene을 첨가하지 않은 Ref.는 32.67%로 나타났다. Styrene

을 비율별로 첨가한 St-2의 평균 함수율은 30.67%로 나타나 Ref.에 비해 낮게 측정되었다. St-4의 평균 함수율은 26.57%, St-6의 평균 함수율은 24.08%, St-10은 20.37%로 나타나 styrene의 비율이 증가할수록 함수율은 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 4-Fluorostyrene을 비율별로 첨가한 Fs 조합의 함수율은 Fs-2의 평균 함수율이 31.08%, Fs-4의 평균 함수율은 25.67%, Fs-6은 24.31% Fs-10은 19.98%로 나타나 4-fluorostyrene의 비율이 증가할수록 함수율은 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 함수율의 변화는 비율별로 일정한 수치를 나타내었으며, styrene과 4-fluorostyrene의 차이는 크게 나타나지 않았다. 각 sample의 함수율 측정 결과를 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다.

굴절률(refractive index)

각 sample의 굴절률을 측정된 결과 styrene과 4-fluorostyrene이 포함되지 않은 Ref.가 1.433으로 나타났으며, styrene을 비율별로 첨가한 조합에서는 St-2 1.450, St-4 1.465, St-6 1.4473, St-10 1.485로 각각 나타났다. Styrene의 비율이 증가할수록 굴절률이 현저하게 증가하는 것으로 나타났다. 4-Fluorostyrene을 비율별로 첨가한 조합에서는 Fs-2 1.443, Fs-4 1.457, Fs-6 1.465, Fs-10 1.475로 각각 나타났다. 전체적으로 4-fluorostyrene의 비율이 증가할수록 굴절률이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 증가하는 경향에 있어 styrene에 비해 전체적으로 조금 낮은 것으로 나타났다. 굴절률의 경우 일반적으로

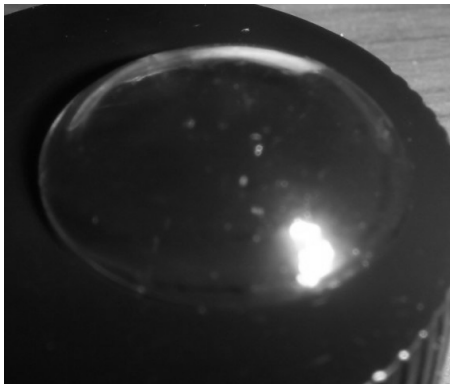


Fig. 1. Manufactured polymer of contact lens

Table 1. Percent compositions of samples Unit: %

	HEMA	styrene	4-fluorostyrene	EGDMA	AIBN
Ref.	99.6	-	-	0.30	0.1
St-2	97.6	2	-	0.30	0.1
St-4	95.6	4	-	0.30	0.1
St-6	93.6	6	-	0.30	0.1
St-10	89.6	10	-	0.30	0.1
Fs-2	99.6	-	2	0.30	0.1
Fs-4	97.6	-	4	0.30	0.1
Fs-6	95.6	-	5	0.30	0.1
Fs-10	93.6	-	10	0.30	0.1

Table 2. Water content of samples

sample	*** <i>m_{dry}</i>	** <i>m_{hydrated}</i>	* <i>w_{H₂O}</i>
Ref.	0.0510	0.0757	32.67
St-2	0.0504	0.0726	30.67
St-4	0.0504	0.0687	26.58
St-6	0.0507	0.0668	24.08
St-10	0.0507	0.0637	20.37
Fs-2	0.0498	0.0723	31.08
Fs-4	0.0522	0.0702	25.67
Fs-6	0.0497	0.0657	24.31
Fs-10	0.0529	0.0661	19.98

w_{H₂O}* is the water content. *m_{hydrated}* is the mass of the hydrated test specimens. ****m_{dry}* is the mass of the dry test specimens.

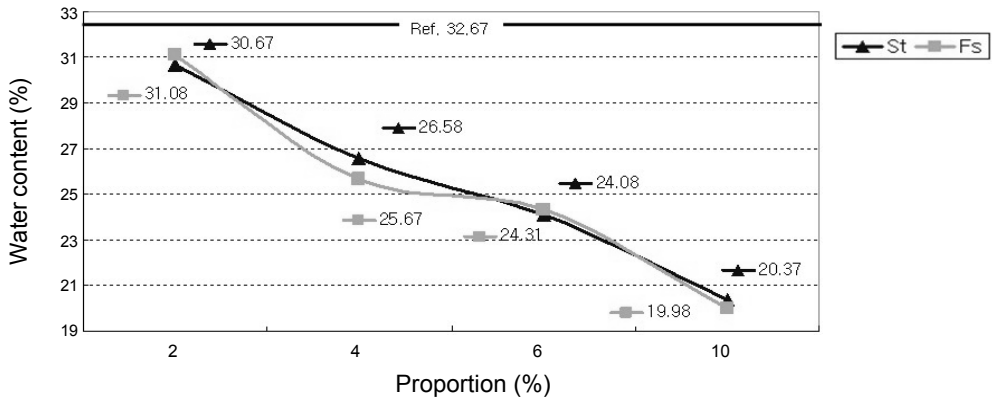


Fig. 2. Effect of styrene and 4-fluorostyrene on water content

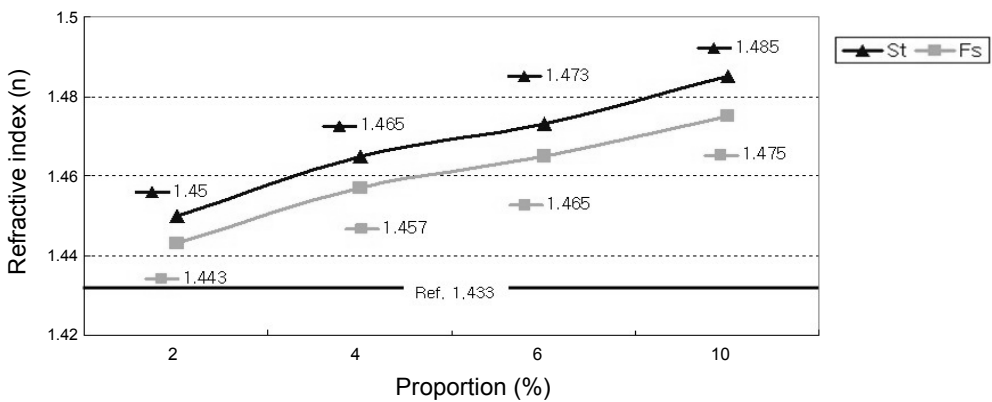


Fig. 3. Effect of styrene and 4-fluorostyrene on refractive index

함수율과 반비례하게 변화하게 되는데, 4-fluorostyrene 조합의 경우 함수율은 styrene 조합과 비슷한 수치를 나타내었으나 굴절률은 전체적으로 다소 감소한 수치를 나타내었다. 이는 불소 성분으로 인해 흡윤성과 친수성이 증가하고, 굴절률이 감소되었기 때문으로 판단된다. 각 조합별 평균 굴절률을 Fig. 3에 나타내었다.

광 투과율(optical transmittance)

각 sample의 UV-B, UV-A, 가시광선 영역의 투과율을 측정한 결과, 모든 조합에서 UV-B 80~83%, UV-A 82~87%, 가시광선 87~93%의 투과도를 나타내었다. 가시광선 투과도의 경우 일반적인 콘택트렌즈의 가시광선 투과도를 만족하는 수치이며, 각 조합별로 차이를 나타내지는 않았다. 자외선의 경우 UV-B가 가장 낮은 투과도를 나타내었으나 전체적으로 차단하지 못하는 것으로 나타났다. 4-Fluorostyrene를 10% 첨가한 Fs-10의 광투과율의 측정 그래프를 대표적으로 Fig. 4에 나타내었다.

인장강도(tensile strength)

실험에 사용된 각 sample의 인장강도를 측정한 결과, 4-flu-

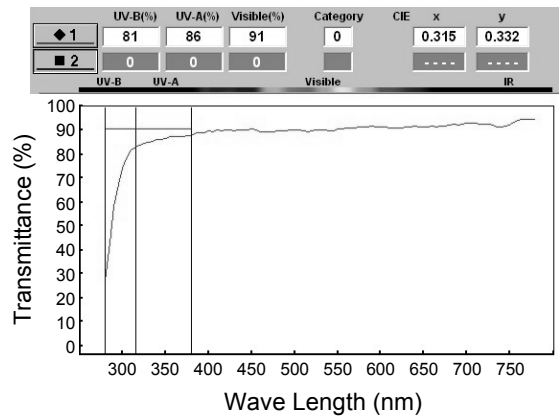


Fig. 4. Optical transmittance of Fs-10 sample

orostyrene과 styrene이 포함되지 않은 Ref.가 0.144 kgf로 나타나 일반적인 콘택트렌즈의 인장강도와 비슷한 수치를 나타내었다. 4-Fluorostyrene과 styrene의 비율이 증가할수록 인장강도는 점차적으로 증가하는 것으로 나타났다. 4-Fluorostyrene과 styrene을 6% 이상 넣은 조합에서는 탄력성이 감소되어 측정이 불가능 하였다. 4-Fluorostyrene과 styrene을 넣

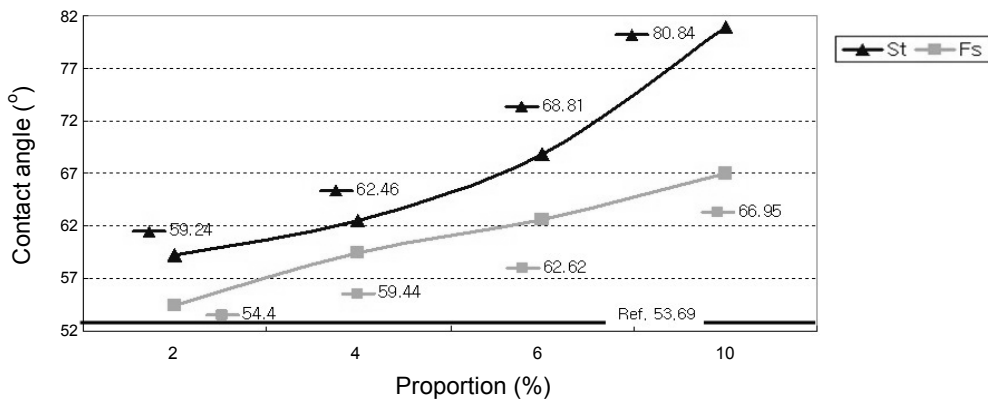


Fig. 5. Effect of styrene and 4-fluorostyrene on contact angle

Table 3. Tensile strength of samples

sample	tensile strength (kgf)
Ref.	0.144
St-2	0.245
St-4	0.327
St-6	-
St-10	-
Fs-2	0.256
Fs-4	0.311
Fs-6	-
Fs-10	-

은 조합의 인장강도는 각 조합별로 큰 차이를 나타내지 않았으며, 비슷한 정도의 인장강도를 나타내었다. 각 sample의 인장강도 측정 결과를 Table 3에 나타내었다.

산소투과율(oxygen transmissibility)

실험에 사용된 각 sample의 산소투과도(Dk/t)를 측정한 결과, 4-fluorostyrene과 styrene이 포함되지 않은 Ref.가 3.38×10^{-9} (cm/sec)(mLO₂/mL × mmHg)로 나타났다. 이는 일반적인 콘택트렌즈의 산소투과도(Dk/t)에 비해 낮은 수치를 나타내었다. 이는 산소투과도(Dk/t)가 중심두께가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내게 되는데 실험을 통해 만들어진 콘택트렌즈의 sample이 일반 콘택트렌즈에 비해 두껍기 때문에 낮은 산소투과도를 나타낸 것으로 판단된다. 이와 같은 이유로 모든 조합의 sample에서 $3.1 \sim 3.7 \times 10^{-9}$ (cm/sec)(mLO₂/mL × mmHg)의 산소투과도를 나타내었으며, 조합별로 경향을 비교하기에는 너무 낮은 수치이기에 산소투과도의 경향을 비교할 수 없었다.

습윤성(wettability)

실험에 사용된 각 sample의 습윤성은 접촉각을 측정하여

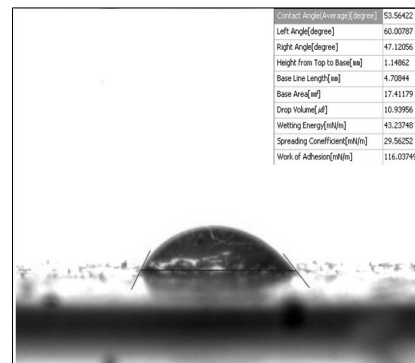


Fig. 6. Contact angle of Ref. sample

평가하였으며, 접촉각은 그 값이 작아질수록 습윤성이 좋은 것으로 평가하였다. 실험에 사용된 각 sample의 접촉각을 측정한 결과 4-fluorostyrene과 styrene이 포함되지 않은 Ref.가 53.69°로 나타났다. Styrene을 비율별로 첨가한 조합에서는 St-2 59.24°, St-4 62.46°, St-6 68.81°, St-10 80.84°로 각각 나타났다. Styrene의 비율이 증가할수록 접촉각이 증가하여 습윤성이 감소하는 것으로 나타났다. 4-Fluorostyrene을 비율별로 첨가한 조합에서는 Fs-2 54.14°, Fs-4 59.44°, Fs-6 62.62°, Fs-10 66.95°로 각각 나타났다. 그러나 styrene을 넣은 조합과 비교해서 같은 비율에서는 접촉각이 낮은 수치를 나타냈다. 이는 불소의 영향으로 친수성이 증가된 것으로 판단되며, 각 조합이 함유율은 비슷하지만 습윤성에서 차이를 보이는 것으로 나타났다. 각 sample의 접촉각 변화를 Fig. 5에 나타내었으며, 접촉각 측정 결과를 Fig. 5에서 7까지 각각 나타내었다.

결론

본 연구는 고 굴절률을 가지는 styrene과 4-fluorostyrene을 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate와 공중합하여 콘택트렌즈를 제조한 후 물리적 특성을 측정하였다. 물리적 특성을 평가

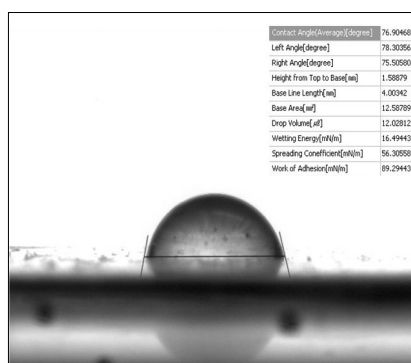


Fig. 7. Contact angle of St-10 sample

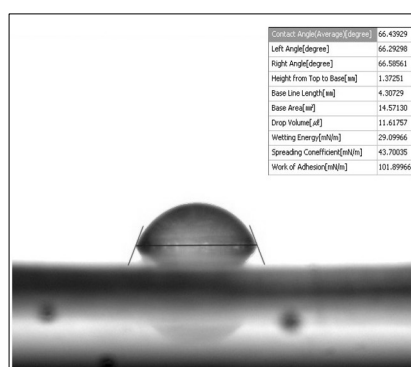


Fig. 8. Contact angle of Fs-10 sample

한 결과 함수율은 styrene과 4-fluorostyrene을 첨가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, 두 조합에서 비슷한 결과를 나타내었다. 굴절률은 styrene과 4-fluorostyrene을 첨가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, styrene을 넣은 조합이 더 높게 측정되었다. 또한 인장강도 역시 비슷한 경향을 나타내었다. 광투과율 및 산소투과도는 일반적인 콘택트렌즈의 물성에 만족하는 결과를 나타내었다. 습윤성 평가를 위한 접촉각

의 측정에서는 styrene과 4-fluorostyrene의 함량이 증가할수록 접촉각이 증가되어 습윤성이 감소되는 경향을 나타내었으나 4-fluorostyrene 조합의 경우 styrene조합과 비교하여 현저히 낮은 접촉각을 나타내어 습윤성이 좋은 것으로 나타났다. 본 실험 결과를 통해 styrene은 굴절률이 높아 렌즈의 두께를 감소시킬 수 있는 고 굴절률 렌즈에 활용이 가능하나 습윤성이 낮아 착용감을 저하시킬 수 있다. 이러한 단점이 보완된 4-fluorostyrene을 포함한 공중합체는 고 굴절률 안의료용 렌즈의 재료로 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. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2008**, 13(4), 59.
4. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, 11(3), 259.
5. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(3), 335.
6. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(5), 547.
7. Brennan, N. A.; Eforon, N.; Holden, B. A. et al. *Ophthalmic Physiol. Opt.* **1987**, 7, 485.
8. Fatt, I. *Optician* **1985**, 190, 25.
9. Brennan, N. A.; Eforon, N.; Holden, B. A. *Clin. Exp. Optom.* **1986**, 69, 82.
10. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(6), 755.
11. Masnick, K. B.; Holden, B. A. *Aust. J. Optom.* **1972**, 55, 481.
12. Sheridan, M.; Shakespeare, A. R. *Contacto.* **1972**, 26, 7.