

Vinyl pyridine 및 EOEMA를 첨가한 소수성 안의료용 렌즈 소재의 물성 연구

김태훈 · 성아영*

대불대학교 안경광학과

(접수 2011. 5. 11; 수정 2011. 5. 13; 게재확정 2011. 5. 13)

Study on the Physical Properties of Hydrophobic Ophthalmic Lens Materials Containing Vinyl pyridine and EOEMA

Tae-Hun Kim and A-Young Sung*

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

(Received May 11, 2011; Revised May 13, 2011; Accepted May 13, 2011)

주제어: Vinyl pyridine, EOEMA, 인장강도, 광투과율

Keywords: Vinyl pyridine, EOEMA, Tensile strength, Optical transmittances

서 론

안의료용 소재에 대한 연구는 기능성을 첨가한 친수성 렌즈 재질을 중심으로 매우 활발하게 진행되고 있다.^{1,4} 특히 콘택트렌즈 소재의 내구성을 증가시키는 연구가 isocyanate계 물질을 중심으로 연구되고 있으며, vinyl-phenylboronic acid를 사용하여 굴절률과 인장강도를 증가시키는 연구도 진행되고 있다.^{5,6} 그러나 이러한 소재들은 소수성의 특성으로 인해 흡수율과 습윤성의 감소를 가져오기 때문에 그 사용에 있어 제한이 있다.

안의료용 렌즈는 감각 신경이 많이 분포된 각막에 직접 접촉하기 때문에 두께가 증가하면 착용자는 이물감을 크게 느끼게 되며 이러한 자극은 안과적 부작용을 일으키는 원인이 되기도 한다.^{7,8} 그러므로 안의료용 렌즈는 얇게 설계되어야 이런 단점들을 최소화 할 수 있으며, 부가적으로 산소투과도를 증가 시킬 수 있어⁹ 안과적 부작용을 감소시킬 수 있다. 그러나 렌즈 설계에 있어 필연적으로 렌즈의 가장자리 두께는 증가할 수 밖에 없으며, 지나친 두께의 감소는 내구성의 약화로 인해 렌즈의 파손이 쉽게 발생할 수 있다.

인장강도는 렌즈의 내구성과 가장 밀접한 관련이 있는 요소로써 힘이 가해졌을 때 렌즈 파괴가 일어나는 최고치를 측정하는 것이다. 일반적으로 흡수율의 감소는 인장강도의 증가를 가져오나 렌즈의 유연성이 떨어지는 단점을 가지고 있어 흡수율의 감소를 최소화하면서 인장강도를 증가시킬 수 있는 재료의 연구가 필요하다.

이에 본 연구는 분자각인 고분자(molecular imprinting

polymer - MIP),¹⁰ 이온교환수지(ion exchange resins),¹¹ 바이오센서 재료(biosensor materials),¹² 정밀여과막(micro-filtration membranes)¹³ 등을 포함한 여러 분야에 적용되고 있는 vinyl pyridine계 물질과 소수성의 특징을 나타내나 유연성이 우수하여 콘택트렌즈 소재로 사용되고 있는 2-ethoxyethyl methacrylate를 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone, methyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate 등과 공중합하여 안의료용 렌즈를 제조하였다. 또한 제조된 안의료용 렌즈의 흡수율(water content), 굴절률(refractive index), 광투과율(optical transmittance), 인장강도(tensile strength)를 측정하여 친수성 콘택트렌즈 재료로서의 활용도를 알아보았다.

실 험

시약 및 재료

실험에 사용된 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 중합을 위해 사용된 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을 사용하였으며, NVP(n-vinyl pyrrolidone)와 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)는 Acros사 제품을, MMA(methyl methacrylate)는 Crown Guaranteed Reagents사 제품을 사용하였다. 또한 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine, EOEMA(2-ethoxyethyl methacrylate)는 모두 Aldrich사 제품을 정제 없이 사용하였다. 본 연구에 사용된 주요 monomer의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

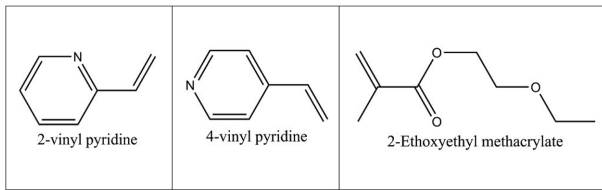


Fig. 1. Structures of monomers.

고분자 중합

안의료용 렌즈 고분자의 중합을 위해 HEMA, NVP, MMA, EGDMA를 기본 조합으로 하였으며, 개시제는 AIBN을 사용하였다. 기능성을 첨가하기 위해 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine, 2-ethoxyethyl methacrylate를 배합비에 따라 조합한 후 Global Lab. 사의 교반기를 사용하여 motor speed 1700 r.p.m으로 약 30분 동안 교반하였다. 또한 중합 및 성형방법은 oven을 통한 열중합 방식을 사용하였으며, cast mould 방법을 사용하여 성형하였다. 제조된 콘택트렌즈 sample은 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시키는 방법으로 전처리한 후 물리적 특성을 측정하였다. 실험에 사용된 각 sample은 2-vinyl pyridine의 비율별로 각각 Ref., 2VP-1, 2VP-3, 2VP-5, 2VP-7, 2VP-10으로 분류하여 명명하였으며, 4-vinyl pyridine의 비율에 따라 4VP-1, 4VP-3, 4VP-5, 4VP-7, 4VP-10으로 각각 명명하였다. 또한 2-ethoxyethyl methacrylate의 비율에 따라 EMA-1, EMA-3, EMA-5, EMA-7, EMA-10으로 각각 명명하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 sample의 배합비를 Table 1에 정리하여 나타내었다.

Table 1. Percent compositions of samples

	HEMA	MMA	NVP	EGDMA	2VP ⁺	4VP ⁺⁺	EOEMA ⁺⁺⁺
Ref.	93.90	0.94	4.69	0.47	-	-	-
2VP-1	93.02	0.93	4.65	0.47	0.93	-	-
2VP-3	91.32	0.91	4.57	0.46	2.74	-	-
2VP-5	89.69	0.90	4.48	0.45	4.48	-	-
2VP-7	88.11	0.88	4.41	0.44	6.17	-	-
2VP-10	85.84	0.86	4.29	0.43	8.58	-	-
4VP-1	93.02	0.93	4.65	0.47	-	0.93	-
4VP-3	91.32	0.91	4.57	0.46	-	2.74	-
4VP-5	89.69	0.90	4.48	0.45	-	4.48	-
4VP-7	88.11	0.88	4.41	0.44	-	6.17	-
4VP-10	85.84	0.86	4.29	0.43	-	8.58	-
EMA-1	93.02	0.93	4.65	0.47	-	-	0.93
EMA-3	91.32	0.91	4.57	0.46	-	-	2.74
EMA-5	89.69	0.90	4.48	0.45	-	-	4.48
EMA-7	88.11	0.88	4.41	0.44	-	-	6.17
EMA-10	85.84	0.86	4.29	0.43	-	-	8.58

2VP⁺: 2-vinyl pyridine, 4VP⁺⁺: 4-vinyl pyridine, EOEMA⁺⁺⁺: 2-ethoxyethyl methacrylate

측정기기 및 분석

함수율은 ISO 18369-4:2006을 기준으로 gravimetric method를 사용하여 측정 및 계산하였다. 굴절률 측정은 ISO 18369-4:2006을 기준으로 하였으며, ABBE Refractometer(ATAGO NAR IT, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 총 3회 측정 후 평균값을 사용하였다. 또한 spectral transmittance meter(TOPCON TM-2, Japan)를 사용하여, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율을 측정하고 백분율로 표시하여 나타내었다. 인장강도는 AIKOH Engineering사의 Model-RX series를 사용하여 측정하였으며, 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시킨 후 렌즈 표면의 수분을 제거한 상태에서 0초에서 20초의 시간 동안 0.00~1.00 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈가 파괴되는 최고값을 인장강도 값으로 나타내었다.

결과 및 고찰

중합 및 제조

2-Vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine, 2-ethoxyethyl methacrylate를 비율별로 첨가하여 중합한 안의료용 렌즈는 전체적으로 무색의 투명한 콘택트렌즈가 제조되었으며, 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과, 전체적으로 유연하고 부드러운 특성을 나타내었다.

물리적 특성

함수율과 굴절률

제조된 콘택트렌즈의 함수율을 측정한 결과, 2-vinyl

pyridine, 4-vinyl pyridine 및 2-ethoxyethyl methacrylate를 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 39.32%로 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈의 함수율과 비슷한 수치를 나타냈다. 2-Vinyl pyridine을 비율별로 첨가한 2VP조합의 평균 함수율은 2VP-1 39.26%, 2VP-3 38.12%, 2VP-5 36.15%, 2VP-7 35.07%, 그리고 2VP-10의 경우, 32.99%를 나타냈다. 전체적으로 2-vinyl pyridine의 비율이 증가할수록 함수율은 감소하는 경향을 나타내었으나 급격한 함수율의 감소는 나타나지 않았다. 4-Vinyl pyridine을 비율별로 첨가한 4VP조합의 평균 함수율은 4VP-1 38.04%, 4VP-3 37.03%, 4VP-5 34.85%, 4VP-7 33.70%, 그리고 4VP-10의 경우, 32.44%를 나타냈다. 이 조합 역시 4-vinyl pyridine의 비율이 증가할수록 낮은 함수율 값을 나타내었으며, 2VP 조합보다 상대적으로 낮은 함수율 값을 나타냈다. EOEMA를 비율별로 첨가한 EMA 조합의 평균 함수율은 EMA-1 38.58%, EMA-3 37.71%, EMA-5 36.23%, EMA-7 35.55%, EMA-10 34.16%를 각각 나타냈다. 이 조합 역시 EOEMA 첨가 비율이 증가할수록 낮은 함수율을 나타냈으며, 실험 조합 중에 함수율의 감소가 가장 적게 나타났다.

각 sample의 굴절률을 측정된 결과, 모든 조합에서 함수율과 반비례 관계를 나타내었으며, 굴절률의 급격한 증감은 나타나지 않았다. 2-Vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine 및 2-ethoxyethyl methacrylate를 첨가하지 않은 Ref.의 평균 굴절률은 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈와 비슷한 수치인 1.4333을 나타냈다. 2VP조합의 평균 굴절률은 2VP-1 1.4370, 2VP-3 1.4423, 2VP-5 1.4510, 2VP-7 1.4510%, 그리고 2VP-10의 경우, 1.4567을 나타냈으며, 4VP조합의 평균 굴절률은 4VP-1 1.4360, 4VP-3 1.4433, 4VP-5 1.4477, 4VP-7 1.4527, 그리고 4VP-10의 경우, 1.4583을 나타냈다. 그리고 EMA 조합의 평균 굴절률은 EMA-1 1.4362, EMA-3 1.4430, EMA-5 1.4480, EMA-7 1.4492, EMA-10의 경우, 1.4500을 나타냈다.

각 조합의 함수율 측정 결과를 Table 2에 나타내었으며, 각 조합의 함수율을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다.

광투과율

각 sample의 광투과율을 측정된 결과, 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine 및 2-ethoxyethyl methacrylate를 첨가하지 않은 Ref.의 평균 가시광선 투과율은 90.97%, UV-B 84.0%, UV-B 88.5%를 나타냈다. 전체적으로 모든 영역에서 투과율이 높았으며, 자외선은 차단하지는 못하는 것으로 나타났다. 2-Vinyl pyridine을 비율별로 첨가한 2VP 조합의 평균 가시광선 투과율은 90.0~91.0%, UV-B 65.5~82.3%, UV-A 78.7~88.5%의 범위를 나타냈다. 첨가 비율별로 가시광선의 투과율은 차이가 없었으나 자외선 영역의 투과율은

Table 2. Water content of samples

sample	*** m_{dry}	** $m_{hydrated}$	* W_{H_2O}
Ref.	0.0481	0.0793	39.32
2VP-1	0.0448	0.0738	39.26
2VP-3	0.0472	0.0763	38.12
2VP-5	0.0466	0.0729	36.15
2VP-7	0.0479	0.0738	35.07
2VP-10	0.0506	0.0755	32.99
4VP-1	0.0529	0.0853	38.04
4VP-3	0.0523	0.0831	37.03
4VP-5	0.0508	0.0779	34.85
4VP-7	0.0478	0.0721	33.70
4VP-10	0.0527	0.0780	32.44
EMA-1	0.0511	0.0832	38.58
EMA-3	0.0507	0.0814	37.71
EMA-5	0.0484	0.0759	36.23
EMA-7	0.0495	0.0768	35.55
EMA-10	0.0476	0.0723	34.16

* 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.

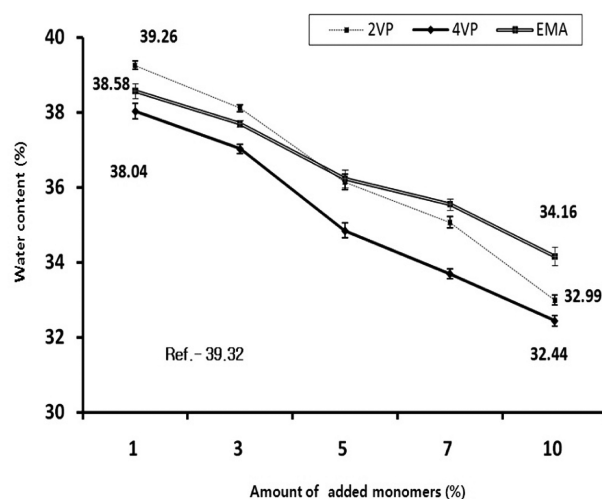


Fig. 2. Effect of added monomer on water content.

조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 4-Vinyl pyridine을 비율별로 첨가한 4VP 조합의 평균 가시광선 투과율은 90.2~91.0%, UV-B 71.0~81.5%, UV-A 84.5~86.7%의 범위를 나타냈다. 이 조합 역시 첨가 비율별로 가시광선의 투과율은 차이가 없었으나 자외선 영역의 투과율은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 감소율은 2VP에 비해 작았으며, UV-A 영역은 큰 변화를 나타내지 않았다. EMA 조합의 평균 가시광선 투과율은 90.2~91.0%, UV-B 84.7~85.5%, UV-A 86.7~87.5%의 범위를 나타냈다. 이 조합의 경우 모든 영역에서 비율별로 차이가 나타나지 않

Table 3. Optical transmittances of samples

sample	UV-B	UV-A	Vis.
Ref.	84.0	88.5	90.7
2VP-1	82.3	86.0	90.5
2VP-3	79.5	82.4	90.0
2VP-5	74.5	81.0	91.0
2VP-7	69.0	79.4	90.3
2VP-10	65.5	78.7	90.5
4VP-1	81.5	86.7	91.0
4VP-3	80.1	86.3	90.5
4VP-5	77.5	85.5	90.7
4VP-7	74.0	85.0	90.2
4VP-10	71.0	84.5	91.0
EMA-1	85.0	87.5	90.2
EMA-3	85.5	87.0	90.7
EMA-5	84.7	86.7	91.0
EMA-7	85.0	87.2	90.5
EMA-10	84.7	87.0	91.0

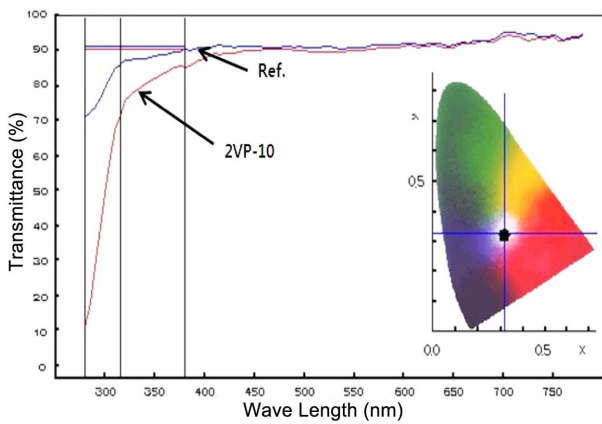


Fig. 3. Optical transmittances of samples (Ref. & 2VP-10).

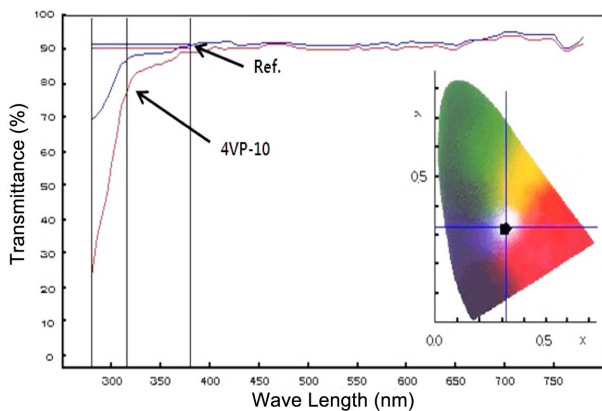


Fig. 4. Optical transmittances of samples (Ref. & 4VP-10).

아 EOEMA가 광투과율에는 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

2VP 조합과 4VP 조합, 그리고 EMA 조합의 전체적인 광투과율 결과를 Table 3에 정리하여 나타냈으며, 2VP 조합과 4VP 조합, 그리고 EMA 조합의 광투과율에 관한 그래프를 Fig. 3과 4에 각각 비교하여 나타내었다.

인장강도

실험에 사용된 각 sample의 인장강도를 측정한 결과, 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine 및 2-ethoxyethyl methacrylate가 포함되지 않은 Ref.의 평균 인장강도는 0.0187 kgf로 나타났다. 2-Vinyl pyridine을 비율별로 첨가한 2VP 조합의 평균 인장강도는 2VP-1 0.215, 2VP-3 0.233, 2VP-5 0.257, 2VP-7 0.272, 그리고 2VP-10의 경우, 0.285 kgf를 나타냈다. 전체적으로 2-vinyl pyridine의 첨가 비율이 증가할수록 인장강도는 증가하는 경향을 나타냈다. 4-Vinyl pyridine을 비율별로 첨가한 4VP 조합의 평균 인장강도는 4VP-1 0.225%, 4VP-3 0.235, 4VP-5 0.265, 4VP-7 0.289, 그리고 4VP-10의 경우, 0.294를 나타냈으며 2VP 조합과 마찬가지로 첨가 비율이 증가할수록 인장강도는 증가하는 경향을 나타냈다. 두 조합의 인장강도 증가는 함수율 경향에 맞추어 변화하였으며, 이는 함수율의 감소로 인한 내구성의 증가로 판단된다. EOEMA를 비율별로 첨가한 EMA 조합의 평균 인장강도는 EMA-1 0.248, EMA-3 0.255, EMA-5 0.301, EMA-7 0.325, EMA-10의 경우, 0.346 kgf로 나타났다. 이 조합 역시 EOEMA 첨가 비율이 증가할수록 높은 인장강도를 나타냈으며, 실험 조합 중에 인장강도의 값이 가장 높게 나타났다. 일반적으로 함수율의 증가는 내구성의 감소를 나타내며, 본 실험의 모든 조합에서 같은 경향을 나타내었다. 그러나 EMA 조합의 경우, 다른 조합과 비교하여 가장 높은 함수율을 나타내었으나 인장

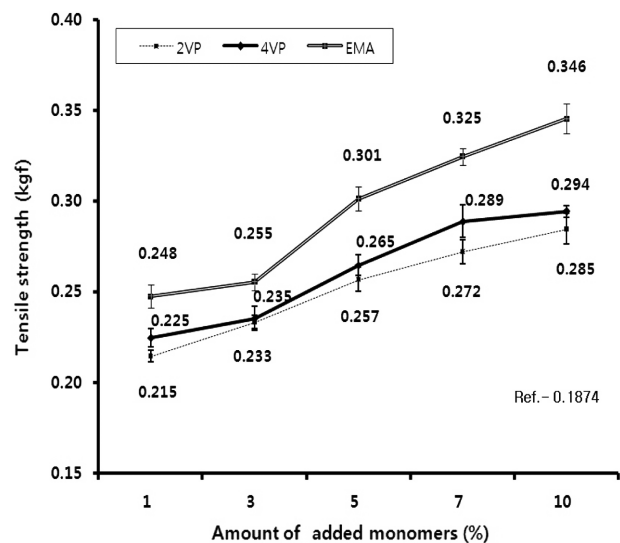


Fig. 5. Effect of added monomer on tensile strength.

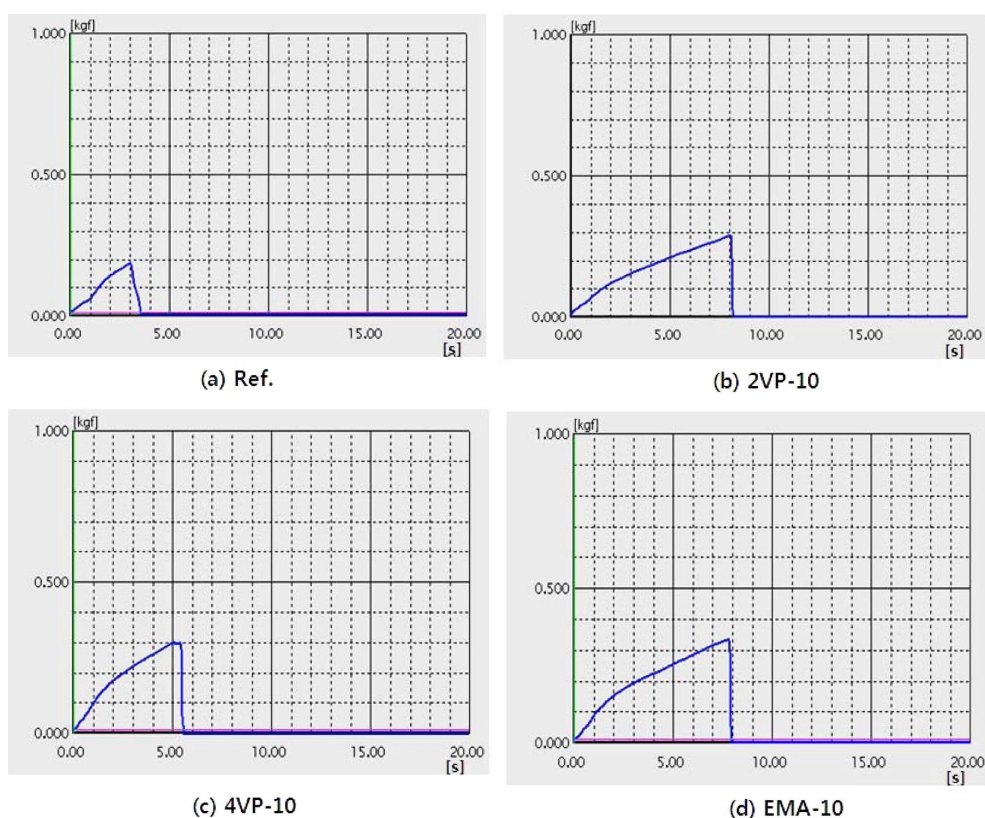


Fig. 6. Tensile strength of samples.

강도에서도 가장 높은 값을 나타내어 EOEMA가 내구성을 증가시키는 작용을 한 것으로 판단된다.

2VP 조합과 4VP 조합, 그리고 EMA 조합의 인장강도 변화 그래프를 Fig. 5에 나타냈으며, 각 조합의 인장강도 측정 결과를 Fig. 6에 각각 나타내었다.

결론

본 연구는 함수율을 감소시키는 소수성 물질인 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine, 2-ethoxyethyl methacrylate를 안의료용 렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone, methyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate 등과 공중합하여 콘택트렌즈 재료를 제조한 후 물리적 특성을 측정하였다. 그 결과, 첨가 monomer의 비율이 증가할수록 함수율은 모든 조합에서 감소하는 경향을 나타내었으며, 굴절률은 증가하는 경향을 나타내었다. 광투과율 측정 결과 모든 조합에서 가시광선 투과율이 90% 이상의 값을 나타내었으며, 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine을 첨가한 경우에는 조합에 따라 일정부분 자외선 영역의 투과도가 감소하는 것으로 나타났다. 인장강도의 경우 비슷한 함수율을 가진 세 조합 중 EOEMA를

첨가한 조합에서 가장 높게 나타났으며, EOEMA가 증가할수록 인장강도가 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

본 연구 결과를 통해, 2-vinyl pyridine, 4-vinyl pyridine, 2-ethoxyethyl methacrylate는 함수율의 조절 및 인장강도를 증가시킬 수 있는 물질로 친수성 안의료용 렌즈 재료에 다양하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgement. This research was financially supported by Ministry of Education, Science Technology (MEST) and National Research Foundation of Korea (NRF) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation.

REFERENCES

- Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(3), 340.
- Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(3), 391.
- Jang, H. N.; Chung Y. B.; Kim S. S. *Polymer (Korea)* **2009**, 33(2), 169.
- Kim, T. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(5), 547.

5. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54*(6), 835.
 6. Ye, K. H.; Kim, D. H.; Kim, T. H.; Sung, A. *Kor. J. Vis. Sci.* **2011**, *13*(1), 51.
 7. Gellatly, K. W.; Brennan, N. A.; Efron, N. *Am. J. Optometry Physiol. Opt.* **1988**, *65*, 934.
 8. Soltys-Robitaille, C. E.; Ammon, D. M. Jr.; Grobe, G. L.III *Biomaterials* **2001**, *22*(24), 3257.
 9. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(6), 749.
 10. Baggiani, C.; Giraudi, G.; Giovannoli, C.; Tozzi, C.; Anfossi, L. *Anal. Chim. Acta.* **2004**, *504*, 149.
 11. Coutinho, F. M. B.; Carvalho, D. L.; Aponte, M. L. L.; Barbosa, C. C. R. *Polymer* **2001**, *42*, 43.
 12. Cha, J. N.; Zhang, Y.; Wong, H. S. P.; Raoux, S.; Rettner, C.; Krupp, L.; Deline, V. *Chem. Mater.* **2007**, *51*, 117.
 13. Zhai, G. Q.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *J. Membr. Sci.* **2003**, *217*, 243.
-