

2,3-Naphthalocyanine bis(trihexylsilyloxi)가 포함된 poly(HEMA-co-FMA)의 인공학적 응용에 관한 연구

김태훈 · 성아영*

대불대학교 안경광학과

(접수 2011. 7. 7; 수정 2011. 7. 10; 게재확정 2011. 7. 10)

Study on the Ophthalmic Optical Application of poly(HEMA-co-FMA) Containing 2,3-Naphthalocyanine bis(trihexylsilyloxi)

Tae-Hun Kim and A-Young Sung*

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

(Received July 7, 2011; Revised, July 10, 2011; Accepted July 10, 2011)

주제어: SiNc, furfuryl methacrylate, 분광투과율, 인장강도

Keywords: SiNc, furfuryl methacrylate, spectral transmittance, tensile strength

서 론

최근 친수성 렌즈 소재에 대한 연구는 고산소투과성과 항균성, 자외선 차단 등의 기능적인 특성들을 포함한 소재 연구를 중심으로 매우 활발하게 진행되고 있다.¹⁻⁵ 특히 대기 오염과 환경 파괴와 관련하여 항균성 기능을 갖춘 콘택트렌즈 소재는 여러 가지 나노물질을 중심으로 활발하게 연구되고 있으며,⁶⁻⁸ benzophenone계 물질 및 vinyl pyridine, vinyl anisole 등을 이용한 자외선 차단 콘택트렌즈 소재 연구가 주목받고 있다.^{9,10} 항균성을 지닌 나노물질의 경우, 나노입자의 독특한 색상으로 인해 콘택트렌즈 재료에 사용하는 염료와 안료를 대신하는 시도도 진행되고 있다.¹¹ 콘택트렌즈 재료에 열은 색상이 첨가되면 투명한 렌즈에 비해 식별이 용이하고 용도에 따라서 다양하게 활용될 수 있는 장점을 가지고 있다. 예전에는 단순히 색상을 나타내기 위해 사용했던 염료들에 최근 기능성을 부과하여 디스플레이용 칼라 필터, 전하발생재료, 전자 착색제, 다양한 정보저장용 광학기록매체 등의 다양한 분야에 사용하는 연구들이 진행되고 있다.¹² 그 중 silicon 2,3-naphthalocyanine bis(trihexylsilyloxi)는 특정 파장대의 빛을 흡수하는 기능성 안료로 사용되고 있는 물질로¹³ 녹색의 색상을 나타내기 때문에 콘택트렌즈에 적용할 경우 색상을 지닌 착색 콘택트렌즈 재료로 사용할 수 있으며, 특정 파장대의 빛을 흡수하는 특성으로 인해 자외선 차단 콘택트렌즈로도 활용할 수 있다.

이에 본 연구는 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-

hydroxyethyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone, methyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate 등에 furfuryl methacrylate 및 silicon 2,3-naphthalocyanine bis(trihexylsilyloxi)를 첨가하여 중합한 후 생성된 고분자의 함수율, 굴절률, 광투과율, 인장강도 등의 물리적 특성을 평가하였다.

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)는 Acros사 제품을, FMA(furfuryl methacrylate), EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate), SiNc[silicon 2,3-naphthalocyanine bis(trihexylsilyloxi)]는 모두 Aldrich사 제품을 정제 없이 사용하였다. 본 연구에 사용된 주요 monomer의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

고분자 중합

고분자의 중합은 HEMA, NVP, MMA, EGDMA를 기본 조합으로 하였으며, FMA를 1~10%의 비율로 변화를 주었다. 개시제는 AIBN을 사용하였으며, 콘택트렌즈의 착색을 위한 재료로는 SiNc를 사용하였다. 모든 시약은 배합비에 따라 조합한 후 교반기를 사용하여 약 30분 동안 교반하였다. 또한 SiNc는 배합한 모노머에 첨가한 후

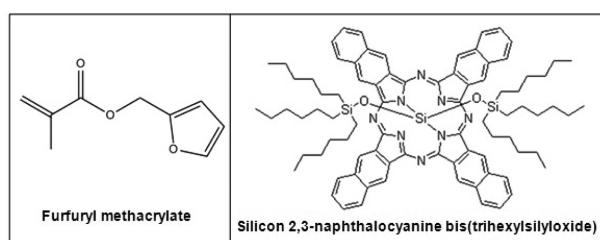


Fig. 1. Structures of monomers and additive.

ultrasonic benchtop cleaner(branson 2510)에서 약 1시간 동안 분산시켰다. 친수성 렌즈의 중합은 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 FMA의 비율별로 각각 Ref., Ref_s, FAs-1, FAs-3, FAs-5, FAs-7, FAs-10으로 분류하여 명명하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 sample의 배합비를 Table 1에 정리하여 나타내었다.

측정기기 및 분석

함수율 및 굴절률은 ISO 18369-4:2006을 기준으로 측정하였으며, 함수율은 gravimetric method를 사용하여 측정 및 계산하였다. 굴절률 측정을 위해 ABBE Refractometer (ATAGO NAR IT, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 총 3회 측정한 후 평균값을 사용하였다. 광투과율은 spectral transmittance meter(TOPCON TM-2, Japan)를 사용하였으며, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율을 각각 측정하고 백분율로 표시하여 나타내었다. 인장강도는 AIKOH Engineering사의 Model-2257을 사용하여 측정하였으며, 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수 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.

Table 1. Percent compositions of samples

	HEMA	MMA	NVP	EGDMA	FMA ⁺	SiNc ⁺⁺	Unit: %
Ref.	93.90	0.94	4.69	0.47	-	-	
Ref_s	93.80	0.94	4.69	0.47	-	0.1	
FAs-1	92.92	0.93	4.65	0.47	0.93	0.1	
FAs-3	91.22	0.91	4.57	0.46	2.74	0.1	
FAs-5	89.59	0.90	4.48	0.45	4.48	0.1	
FAs-7	88.01	0.88	4.41	0.44	6.17	0.1	
FAs-10	85.74	0.86	4.29	0.43	8.58	0.1	

FMA⁺: furfuryl methacrylate, SiNc⁺⁺: silicon 2,3-naphthalocyanine bis(trihexylsilyloxiide)

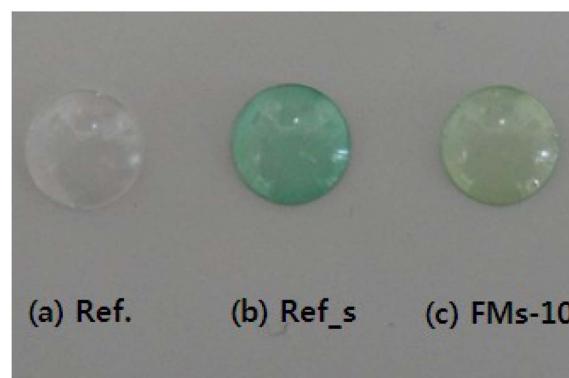
결과 및 고찰

고분자 중합 및 제조

HEMA, NVP, MMA, EGDMA를 기본 조합으로 하였으며, FMA를 1~10%의 비율로 변화시켜 중합한 콘택트렌즈는 SiNc가 포함되지 않은 sample의 경우 무색의 투명한 콘택트렌즈가 제조되었으나 SiNc가 포함된 조합은 옅은 녹색을 나타내었다. 또한 FMA를 첨가한 경우 그 색이 미세하게 변화하는 것으로 나타났다. SiNc를 포함한 Ref_s의 경우, CIE 색도도(chromaticity diagram)에서 x: 0.307, y: 0.339의 색도 좌표를 나타내었으며, FMA를 가장 많이 첨가한 FAs-10의 경우, x: 0.317, y: 0.344의 색도 좌표를 나타내었다. 모든 sample은 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과, 전체적으로 유연하고 부드러운 특성을 나타내었다. 제조된 콘택트렌즈의 외관 및 색상에 대한 사진과 AFM 분석 결과를 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다.

물리적 특성

제조된 콘택트렌즈의 함수율을 측정한 결과, FMA와



(a) Ref.: HEMA+MMA+NVP
(b) Ref_s: Ref.+SiNc
(c) FMs-10: Ref.(s)+FMA(8.58%)

Fig. 2. Photograph of colored hydrogel lens. (a) Ref.: HEMA+MMA+NVP, (b) Ref_s: Ref.+SiNc, (c) FMs-10: Ref.(s)+FMA(8.58%).

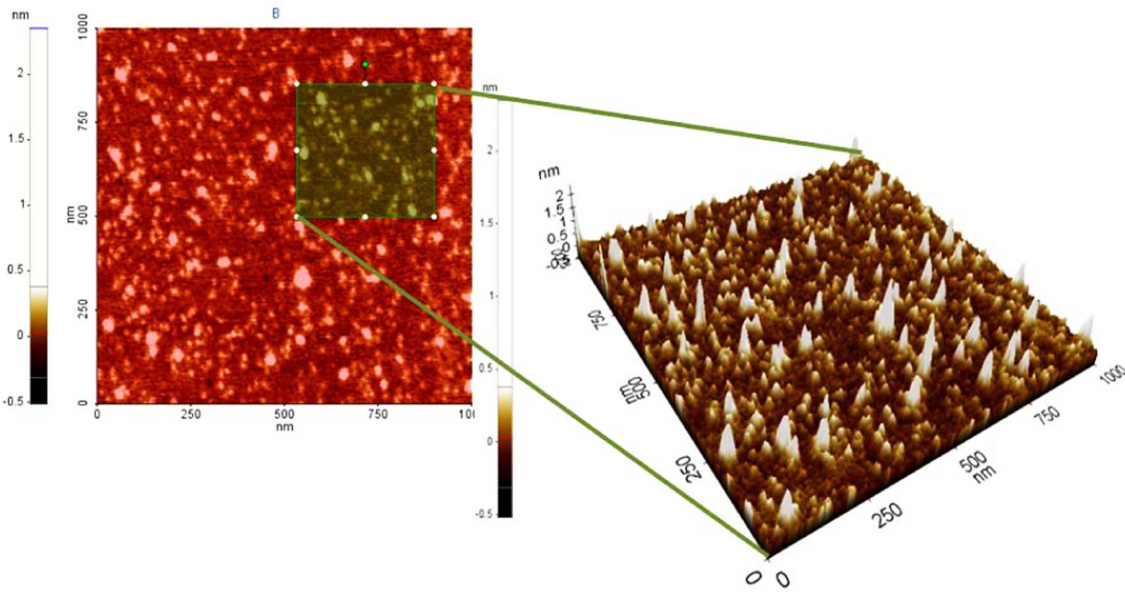


Fig. 3. AFM images of manufactured hydrogel lens.

SiNc를 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 38.94%로 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈의 함수율과 비슷한 수치를 나타냈다. Ref. 조합에 SiNc를 첨가한 Ref_s 조합의 평균 함수율은 39.31%를 나타내어 Ref. 조합과 큰 차이를 나타내지 않아 SiNc가 함수율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. Ref_s 조합에 FMA를 비율별로 첨가한 FAs 조합의 경우 FAs-1은 37.12%, FAs-3은 34.77%, FAs-5는 32.65%, FAs-7은 31.14%, 그리고 FAs-10이 28.50%를 나타내었다. 전체적으로 FMA의 첨가 비율이 증가할수록 함수율은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 FMA가 고분자의 특성을 소수성으로 유도하기 때문으로 판단된다. 제조된 콘택트렌즈의 굴절률을 측정된 결과, 모든 조합에서 함수율과 반비례 관계를 나타내었다. FMA와 SiNc를 첨가하지 않은 Ref.의 평균 굴절률은 일반적인 하이드로

젤 콘택트렌즈와 비슷한 수치인 1.4352를 나타냈다. Ref. 조합에 SiNc를 첨가한 Ref_s 조합의 평균 굴절률은 1.4348을 나타내어 Ref.와 비슷한 수치를 나타내었다. 함수율과 마찬가지로 SiNc의 첨가가 굴절률의 큰 변화를 일으키지 않았다. Ref_s 조합에 FMA를 비율별로 첨가한 FAs 조합의 굴절률의 경우 FAs-1이 1.4393, FAs-3은 1.4460, FAs-5는 1.4497, FAs-7은 1.4525, 그리고 FAs-10이 1.4590을 나타내었다. 전체적으로 FMA의 첨가 비율이 증가할수록 굴절률은 증가하는 경향을 나타내었다. 각 조합의 함수율 및 물리적 특성의 측정 결과를 Table 2에 나타내었으며, 각 조합의 함수율 및 굴절률의 변화를 비교하여 나타낸 그래프를 Fig. 4에 나타내었다.

제조된 콘택트렌즈의 인장강도를 측정된 결과, FMA와 SiNc를 첨가하지 않은 Ref.의 평균 인장강도는 0.1344 kgf

Table 2. Physical properties of the copolymerized polymers

Sample	* m_{dry} (g)	** $m_{hydrated}$ (g)	*** w_{H_2O} (%)	**** RI	Tensile strength (kgf)
Ref.	0.0433	0.0709	38.94	1.4352	0.1344
Ref_s	0.0454	0.0747	39.31	1.4348	0.1321
FAs-1	0.0498	0.0792	37.12	1.4393	0.1495
FAs-3	0.0486	0.0745	34.77	1.4460	0.1694
FAs-5	0.0528	0.0784	32.65	1.4497	0.1872
FAs-7	0.0460	0.0668	31.14	1.4525	0.2501
FAs-10	0.0434	0.0607	28.50	1.4590	0.4412

* m_{dry} is the mass of the dry test specimens

** $m_{hydrated}$ is the mass of the hydrated test specimens

*** w_{H_2O} is the water content

**** RI is the refractive index

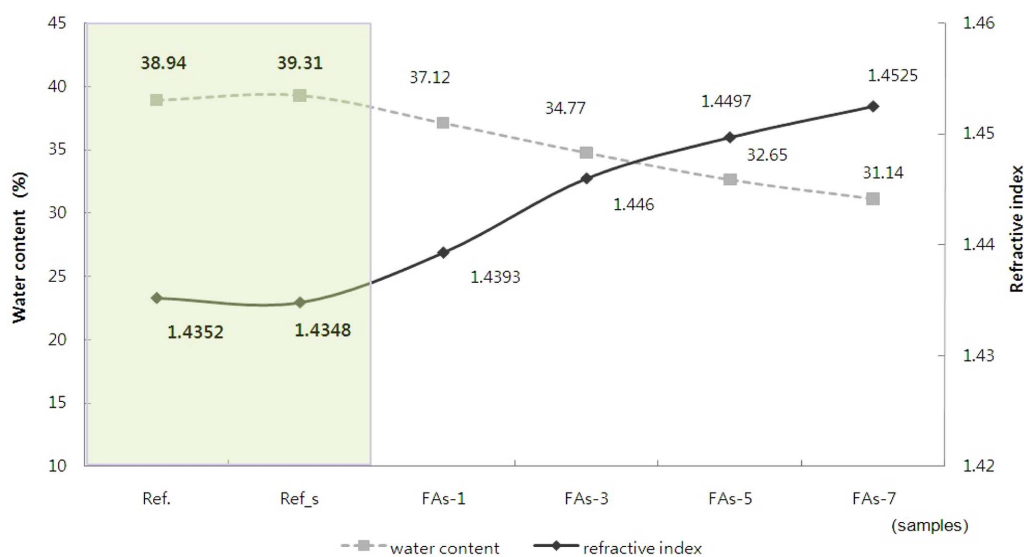


Fig. 4. Effect of added monomer on water content and refractive index.

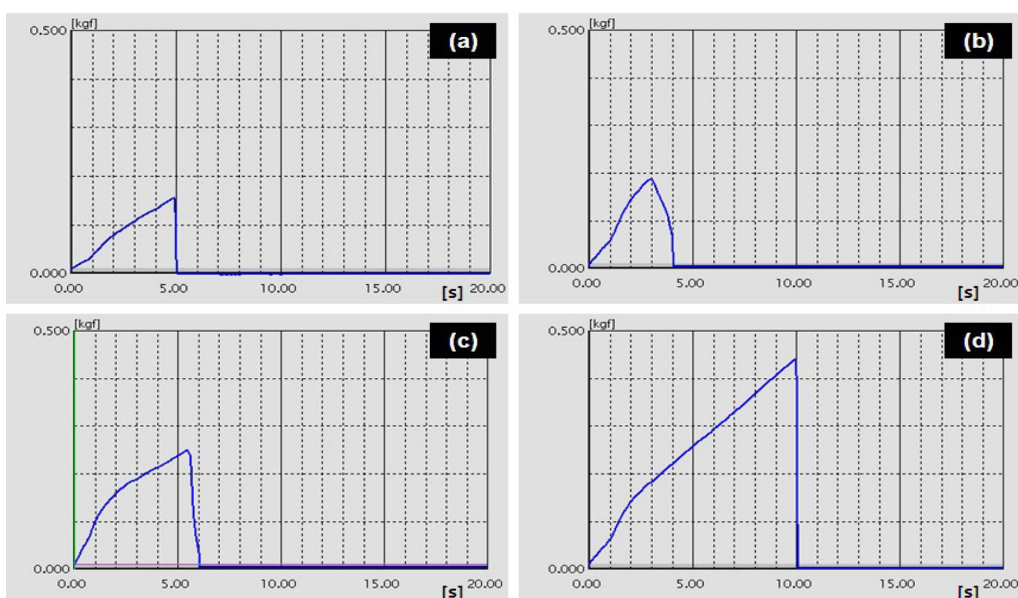


Fig. 5. Tensile strength of the copolymerized polymers. (a) Ref., (b) FAs-5, (c) FAs-7, (d) FAs-10.

로 나타났다. Ref. 조합에 SiNc를 첨가한 Ref_s 조합의 평균 인장강도는 0.1321을 나타내어 Ref.와 비슷한 수치를 나타내었다. 인장강도 역시 SiNc의 첨가가 큰 영향을 미치지 않아 전체적으로 SiNc의 첨가가 고분자의 물리적 특성을 크게 변화시키지 않는 것으로 나타났다. Ref_s 조합에 FMA를 비율별로 첨가한 FAs 조합의 인장강도는 FAs-1이 0.1495, FAs-3은 0.1694, FAs-5는 0.1872, FAs-7은 0.2501, 그리고 FAs-10이 0.4412를 나타내었다. 인장강도는 소수성의 특성을 가진 FMA의 첨가 비율이 증가할수록 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 약

10%를 첨가한 조합에서 인장강도의 큰 증가를 보였다. 각 조합의 인장강도 측정 결과 그래프를 Fig. 5에 각각 나타내었다.

광학적 특성

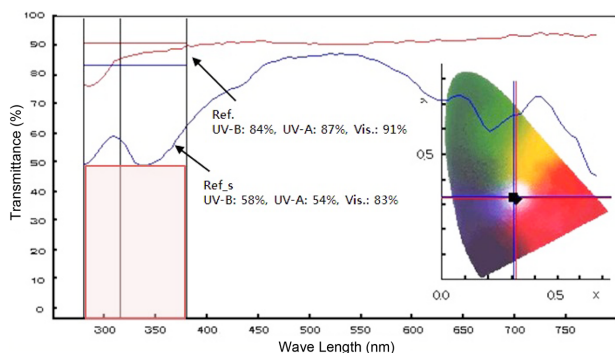
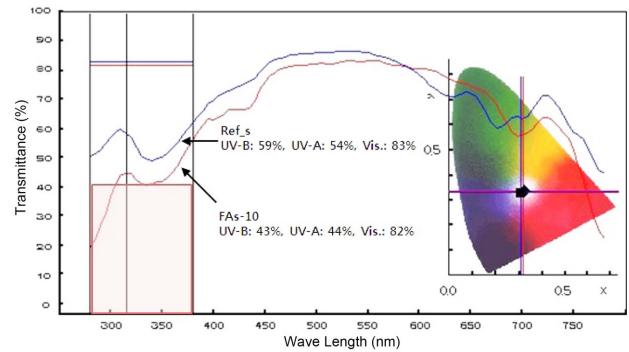
각 sample의 광학적 특성을 알아보기 위해 분광투과율을 측정한 결과, FMA와 SiNc를 첨가하지 않은 Ref.의 평균 가시광선 투과율은 91.50%, UV-B 84.2%, UV-A 87.0%를 나타냈다. 전체적으로 모든 영역에서 투과율이 높았으며, 자외선을 차단하지는 못하는 것으로 나타났다. Ref.에

Table 3. Optical transmittances of samples

Sample	UV-B	UV-A	Vis.
Ref.	84.2	87.0	91.5
Ref_s	58.5	83.0	
FAs-1	56.0	52.7	83.0
FAs-3	52.5	49.7	82.5
FAs-5	49.7	46.4	82.7
FAs-7	46.2	45.5	82.2
FAs-10	43.0	44.2	82.0

SiNc를 첨가한 Ref_s 조합의 평균 분광투과율을 측정된 결과, 가시광선 투과율은 83.0%, UV-B 58.5%, UV-A 54.5%를 나타냈다. SiNc를 첨가한 조합의 경우 전체적으로 모든 영역에서 투과율이 낮게 나타났으며, 특히 자외선 영역에서의 투과율이 낮아 SiNc가 자외선 흡수 능력을 가지고 있는 것으로 나타났다. 그러나 낮은 가시광선 투과율은 렌즈가 투명도를 상실한 것이 아닌 색상의 의한 특정 파장대의 투과율 감소로 인한 것으로 판단된다. 또한 Ref_s의 분광투과율의 경우 600 nm 이상에서 투과율의 감소를 나타내기 시작하여 근적외선 영역에서의 투과율이 낮게 측정되어 SiNc가 근적외선에 대한 흡수 기능을 하는 것으로 나타났다. 각 조합의 광투과율 결과를 Table 3에 정리하여 나타내었으며, Ref.와 Ref_s sample의 분광투과율을 Fig. 6에 비교하여 나타내었다.

FMA를 비율별로 첨가한 FAs 조합의 평균 가시광선 투과율은 82.0~83.0%, UV-B 43.0~56.0%, UV-A 44.2~52.7%의 범위를 나타냈다. FMA의 첨가 비율이 증가할수록 가시광선의 투과율은 차이가 없었으나 자외선 영역의 투과율은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 FMA가 미세하게 자외선 영역에서의 빛을 흡수하기 때문인 것으로 판단된다. FMA를 약 10% 첨가한 FAs-10의 경우, 모든 파장대에서 Ref_s와 비교하여 낮은 투과율을 나타내었으나 약 600 nm~680 nm 영역에서는 더 높은 투과율을 나타내었다. FMA가 분광투과율에 미치는 영향을 알아보기

**Fig. 6.** Spectral transmittance of sample (Ref. and Ref_s).**Fig. 7.** Spectral transmittance of sample (Ref_s and FAs-10).

위한 Ref_s와 FAs-10 sample의 분광투과율을 Fig. 7에 나타내었다.

결론

본 연구는 기능성 안료로 사용되는 silicon 2,3-naphthalocyanine bis(trihexylsilyloxi)와 소수성의 특성을 나타내는 furfuryl methacrylate를 기존 친수성 렌즈 재료로 주로 사용되는 물질과 공중합한 후 물리광학적 특성을 측정하였다. 그 결과, SiNc의 첨가는 물리적 특성에서는 큰 영향을 주지 않지만 녹색의 색상을 띄게 되며, 자외선과 근적외선의 흡수 능력이 있는 것으로 나타났다. 또한 FMA의 첨가는 흡수율의 감소와 굴절률의 증가를 가져왔으며, 인장강도를 증가시키는 것으로 나타났다. 또한 SiNc와 FMA를 함께 첨가할 경우, 일정부분 자외선 흡수 능력이 증가하는 것으로 나타났다. 이상의 결과를 통해, SiNc의 첨가는 물리적 특성을 변화시키지 않고 광학적 특성에는 큰 영향을 주어 착색 안의료용 렌즈 재료로 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

- Soloukhin, V. A.; Postumus, W.; Brokken-Zijp, J. C. M.; Loos, J. *Polymer* **2002**, *43*(23), 6169.
- Diduch, K.; Wubbenhorst, R.; Kucharski, S. *Synth. Met.* **2003**, *139*(2), 515.
- Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(3), 259.
- Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3),

- 340.
5. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(3), 391.
6. Ye, K. H.; Choi, S. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53(5), 542.
7. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, 54(1), 99.
8. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, 54(2), 222.
9. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, 54(4), 487.
10. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, 54(6), 755.
11. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2011**, 55(1), 141.
12. Matsuoka, M. *Infrared Absorbing Dyes*; Plenum Press: New York, 1990.
13. Yousaf M.; Lazzouni M. *Dyes and Pigments* **1995**, 28(1), 69.
-