

## Gallate group이 포함된 친수성 안의료용 렌즈의 광물리적 특성

박세영 · 성아영\*

세한대학교 안경광학과

(접수 2012. 8. 22; 게재확정 2012. 9. 6)

### Optophysical Properties of Hydrogel Ophthalmic Lenses Containing Gallate Group

Se-Young Park and A-Young Sung\*

Department of Ophthalmic Optics, Sehan University, Jeonnam 526-702, Korea. \*E-mail: say@sehan.ac.kr

(Received August 22, 2012; Accepted September 6, 2012)

**요 약.** 본 연구는 ethyl 및 propyl gallate를 첨가제로 사용하여 대표적인 친수성 렌즈 재료로 사용되는 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)와 교차결합제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), MMA (methyl methacrylate), AA (acrylic acid) 그리고 개시제인 AIBN (azobisisobutyronitrile)과 함께 공중합 하였다. 생성된 고분자의 물리적 특성을 측정된 결과, 굴절률 1.433–1.435, 흡수율 38.71–38.99%, 가시광선 투과율 85.4–88.8%, 인장강도 0.2468–0.2740 kgf 그리고 접촉각의 경우 49.77°에서 36.29° 범위의 분포를 나타내었다. Ethyl 및 propyl gallate를 0.1–1.0% 첨가한 친수성 콘택트렌즈의 경우, UV-B 영역에서 49.0–7.4%, UV-A 영역에서 71.0–43.4%의 투과율을 나타내어 자외선 차단 효과가 있는 것으로 나타났다. 본 실험 결과 중합된 ethyl gallate와 propyl gallate를 첨가한 친수성 안의료용 콘택트렌즈 재료의 경우, 기본적인 의료용 렌즈의 물성을 만족하였으며 흡수율의 큰 변화를 나타내지 않으면서도 우수한 습윤성과 자외선 차단효과를 증가시키는 결과를 보였다.

**주제어:** Ethyl gallate, Propyl gallate, 접촉각, 습윤성

**ABSTRACT.** HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate), EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate; cross-linker), MMA (methyl methacrylate) and AA (acrylic acid) were copolymerized with ethyl gallate and propyl gallate as additives in the presence of AIBN (2,2'-azobisisobutyronitrile; initiator). The measurement of physical properties of the produced copolymers exhibited that refractive index, water content, visible transmittance, tensile strength, and contact angle were in the range of 1.433–1.435, 38.71–38.99%, 85.4–88.8%, 0.2468–0.2740 kgf and 49.77–36.29°, respectively. The transmittances of the copolymers were measured to be in the range of 49.0–7.4% and 71.0–43.4% for UV-B and UV-A, respectively, indicating that the copolymers have UV-blocking effect. The produced copolymers containing ethyl gallate and propyl gallate satisfied the basic physical properties required for the fabrication of hydrogel contact lenses. The copolymers showed an increase of wettability and UV-blocking effects while having no significant change in water content compared to the gallate-free copolymers.

**Key words:** Ethyl gallate, Propyl gallate, Contact angel, Wettability

## 서 론

초기의 안의료용 렌즈 재료인 PMMA [poly (methyl methacrylate)], PHEMA [poly (2-hydroxyethyl methacrylate)] 등의 고분자가 콘택트렌즈의 재료로 활용되면서 콘택트렌즈가 대중적인 시력보정 기기가 되었으며, 최근에도 계속해서 다양한 고분자를 사용한 콘택트렌즈 재료에 관한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다.<sup>1-4</sup> 소재의 발전과 더불어 수요의 증가로 인해 최근 콘택트렌즈 착용 인구는 계속해서 증가하고 있는 상황이나 콘택트렌즈는 눈의 각막에 직접 착용함에 따라 안과적인 문제점을 유발할

수 있는 단점을 가지고 있다.<sup>5-8</sup> 콘택트렌즈는 각막에 직접 접촉되기 때문에 좋은 착용감을 위해 이물감이 최소화 되어야 하고 장시간 착용 시 눈물과의 원활한 교류를 통해 눈의 건조를 막아 주어야 한다. 이와 같은 조건을 만족시키기 위한 방법으로는 렌즈의 두께를 최대한 얇게 만들고, 흡수율을 증가시켜 습윤성을 향상시키는 방법이 있다. 그러나 렌즈 두께의 감소는 렌즈의 파손을 야기시킬 수 있으며, 흡수율의 증가는 굴절률을 감소시키는 문제점을 지니고 있다.<sup>9-12</sup> 따라서 콘택트렌즈의 내구성을 증가시키고 두께를 최소화시키기 위해서는 인장강도와 굴절률이 높은 기능성을 가진 고분자 재료를 사용하고,

함수율의 변화 없이 습윤성을 높일 수 있는 친수성 렌즈를 제조해야 한다. 콘택트렌즈의 습윤성을 증가시키기 위한 방법으로 함수율을 증가시키는 방법이 많이 사용되고 있으며, AA (acrylic acid)와 MA (methacrylic acid), NVP (n-vinyl-2-pyrrolidone) 등이 주로 사용된다.<sup>13,14</sup> 그러나 함수율의 증가는 내구성의 약화와 굴절률 감소 등의 문제점을 야기한다.

식품이 변질되는 것을 방지하는 산화방지제 재료로 여러 분야에서 활용되는 물질인 ethyl gallate 및 propyl gallate는 gallic acid와 프로필알코올과의 에스테르, 항산화 작용이 있어서 다른 산화방지제에 비해 효과가 우수하며 열에 안정적이다. 그러나 금속이온과 반응하여 착색되며, 유지에 대한 용해도가 낮아서 이용이 제한적인 특성을 가지고 있다.

본 연구는 고 습윤성 콘택트렌즈 재료를 중합하기 위해 하이드로젤 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 HEMA, MMA, AA 등에 ethyl gallate와 propyl gallate를 비율별로 첨가하여 중합한 후 굴절률(refractive index)과 함수율(water content), 광투과율(spectral transmittance), 인장강도(tensile strength) 및 습윤성(wettability) 등의 콘택트렌즈의 기본적인 물성을 평가하였다. 특히 이들 첨가 물질이 콘택트렌즈의 기본 물성 변화 및 습윤성에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

## 실험 및 방법

### 시약 및 재료

하이드로젤 콘택트렌즈의 기본조합에 대표적으로 사용하는 단량체인 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)와 AA (Acrylic acid)는 JUNSEI 사의 제품을 사용하였다. MMA (methyl methacrylate)는 Crown Guaranteed Reagents 사 제품을 사용하였고, 교차결합체인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)는 SIGMA-ALDRICH 사 제품을 사용하였

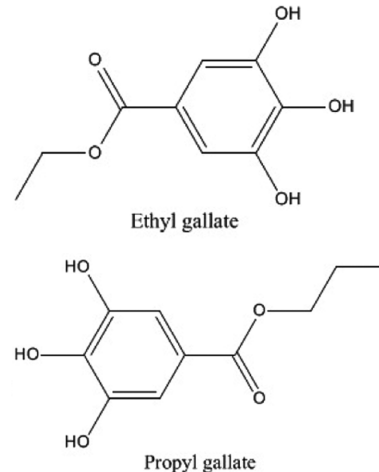


Fig. 1. Structures of additives.

다. 개시제인 AIBN (azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI 사 제품을 사용하였다. 하이드로젤 콘택트렌즈의 기능성을 첨가하기 위한 재료로 사용된 ethyl gallate와 propyl gallate는 모두 SIGMA-ALDRICH 사 제품을 사용하였다. 또한 건조된 렌즈의 수화를 위해 사용된 0.90% 염화나트륨(NaCl)이 포함된 생리 식염수는 중외제약 제품을 사용하였다. 본 실험에 사용된 첨가제들의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

### 렌즈 재료의 중합

HEMA, AA, MMA, EGDMA를 기본 조합으로 하여 습윤성을 증가시키기 위한 물질인 ethyl gallate, propyl gallate를 각각 0.1~1.0%의 비율로 첨가하여 각각의 재료를 공중합하였다. AIBN을 개시제로 사용하였으며, 모든 시약은 결정된 배합 비율에 따라 조합한 후 교반기를 사용하여 약 30분 동안 교반하였다. 또한 oven을 통한 열중합 방식으로 중합하였으며 cast mould 방법을 사용하여 성형하였다.

Table 1. Percent compositions of samples

	HEMA	MMA	AA	EGDMA	ethyl gallate	propyl gallate
Ref.	93.90	0.94	4.69	0.47	—	—
EGA-1	93.02	0.93	4.65	0.47	0.93	—
EGA-3	91.32	0.91	4.57	0.46	2.74	—
EGA-5	89.69	0.90	4.48	0.45	4.48	—
EGA-7	88.11	0.88	4.41	0.44	6.17	—
EGA-10	85.84	0.86	4.29	0.43	8.58	—
PGA-1	93.02	0.93	4.65	0.47	—	0.93
PGA-3	91.32	0.91	4.57	0.46	—	2.74
PGA-5	89.69	0.90	4.48	0.45	—	4.48
PGA-7	88.11	0.88	4.41	0.44	—	6.17
PGA-10	85.84	0.86	4.29	0.43	—	8.58

0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 제조된 콘택트렌즈 sample을 24시간 수화시킨 후 함수율, 굴절률, 인장강도, 분광투과율, 접촉각 등의 물리적 특성을 측정하였다. 실험에 사용된 각 sample은 첨가제의 종류에 따라 EGA, PGA로 각각 명명하였으며, 각 조합별로 각각 10개의 sample을 측정하여 평균값을 사용하였다. 실험에 사용된 콘택트렌즈 sample의 배합비를 Table 1에 나타내었다.

### 측정기기 및 분석

Gravimetric method를 사용하여 제조된 고분자의 함수율을 측정 및 계산하였으며, 굴절률은 ABBE Refractometer (ATAGO NAR IT, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 측정하였다. Spectral transmittance meter (TOPCON TM-2, Japan)를 사용하여 분광투과율을 측정하였으며, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율을 각각 측정하고 백분율로 표시하여 나타내었다. 인장강도는 AIKOH Engineering 사의 인장강도 측정기를 사용하여 측정하였다. 습윤성은 접촉각을 측정하여 평가하였으며, S.E.O. 사의 P-Mini 접촉각 측정기를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### 렌즈 재료의 중합 및 제조

모든 조합의 sample은 공중합 후 투명한 친수성 콘택트렌즈가 제조되었으며, 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과, 모두 적절한 유연성을 가지고 있었다. 또한 표면 상태는 큰 굴곡 없이 전반적으로 매끄러운 표면을 가진 것으로 나타났다.

### 함수율 측정

Ethyl gallate를 첨가하여 제조한 친수성 콘택트렌즈의 함수율을 측정한 결과, ethyl gallate를 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 38.94%로 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈의 함수율과 비슷한 수치를 나타내었다. Ref.조합에 ethyl gallate를 비율별로 첨가한 EGA 조합의 경우 EGA-1은 38.89%, EGA-3은 38.82%, EGA-5는 38.75%, EGA-7은 38.80%, 그리고 EGA-10이 38.75%를 나타내었다. 전체적으로 ethyl gallate의 첨가 비율의 증가에 따라 다소 함수율의 감소를 보였으나 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. Propyl gallate를 첨가하여 제조한 콘택트렌즈 조합의 함수율을 측정한 결과, PGA-1은 38.99%, PGA-3은 38.91%, PGA-5는 38.84%, PGA-7은 38.84%, 그리고 PGA-10이 38.71%를 나타내었다. Propyl gallate 또한 전체적으로 첨가 비율이 증가함에 따라 함수율에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

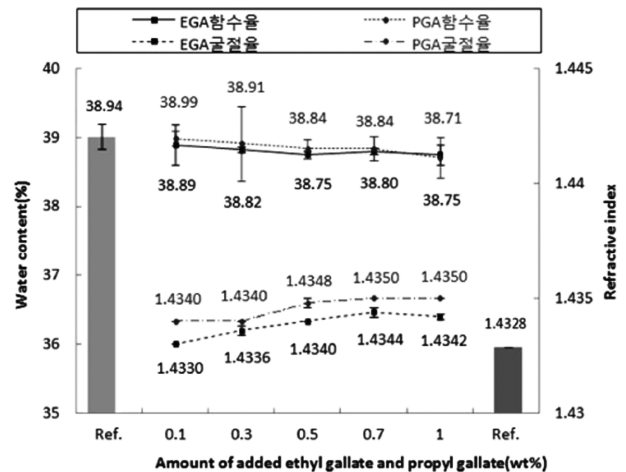


Fig. 2. Effect of ethyl and propyl gallate on water content and refractive index.

### 굴절률 측정

각 sample의 굴절률을 측정한 결과, ethyl gallate를 첨가하지 않은 Ref.가 1.433으로 나타났으며 Ref. 조합에 ethyl gallate를 비율별로 첨가한 조합의 경우 EGA-1은 1.433, EGA-3은 1.433, EGA-5는 1.434, EGA-7은 1.434, 그리고 EGA-10이 1.434로 나타나 ethyl gallate의 첨가 비율이 증가함에 따라 함수율과 마찬가지로 굴절률은 크게 변화되지 않는 것으로 나타났다. 또한 propyl gallate를 첨가하여 제조한 PGA 조합의 경우, PGA-1이 1.434, PGA-3은 1.434, PGA-5는 1.435, PGA-7은 1.435, 그리고 PGA-10이 1.435로 나타나 propyl gallate 또한 굴절률의 큰 변화를 나타내지 않았다. 각 조합의 함수율과 굴절률에 대한 변화 그래프를 Fig. 2에 비교하여 나타내었다.

### 광투과율 측정

제조된 친수성 렌즈의 광투과율을 측정한 결과, Ref.는 각각 UV-B 81.2%, UV-A 87.2%, 가시광선 91.4%의 투과율을 나타내었다. 이는 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈의 가시광선 투과도를 만족하는 수치였으며, UV-B와 UV-A의 자외선 영역은 높은 투과율을 나타내어 차단성이 없는 것으로 나타났다. Ethyl gallate를 0.10–1.00% 첨가한 시료 EGA의 평균 광투과율은 UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역에서 각각 EGA-1의 경우 49.0%, 71.0%, 88.8%로 측정되었으며, EGA-3의 경우 26.4%, 60.0%, 86.0%로, EGA-5의 경우 18.0%, 56.4%, 86.2%로, EGA-7의 경우 14.6%, 52.6%, 86.0%로, 그리고 EGA-10의 경우 12.2%, 50.2%, 86.0%로 각각 나타났다. 또한 propyl gallate를 첨가한 그룹의 광투과율을 측정한 결과, 평균 광투과율은 UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역에서 각각 PGA-1의 경우 44.0%, 69.8%, 87.6%

로 나타났고, PGA-3의 경우 23.4%, 60.4%, 87.6%로, PGA-5의 경우 13.4%, 52.8%, 86.8%로, PGA-7의 경우 11.4%, 50.0%, 86.8%로, 그리고 PGA-10의 경우 7.4%, 43.4%, 85.4%로 각각 나타났다. Ethyl 및 propyl gallate의 첨가량을 증가 시킬수록 생성된 고분자의 광투과율은 전체적으로 감소하는 경향을 보였으며 특히 UV-B 값은 크게 감소하였다. EGA와 PGA 조합의 광투과율의 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었으며 대표적인 두 조합의 광투과율을 Fig. 4에 각각 비교하여 나타내었다.

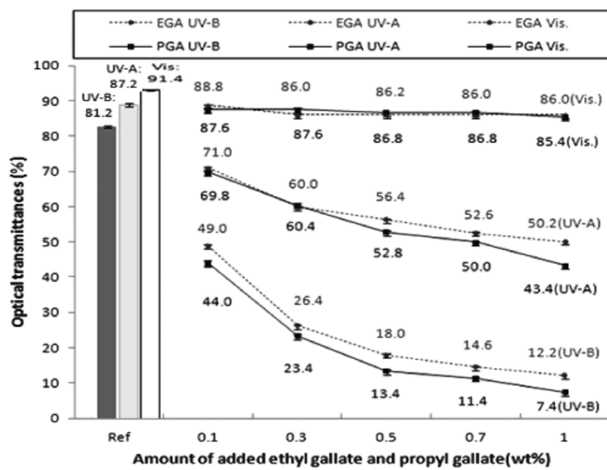


Fig. 3. Effect of ethyl gallate and propyl gallate on optical transmittances.

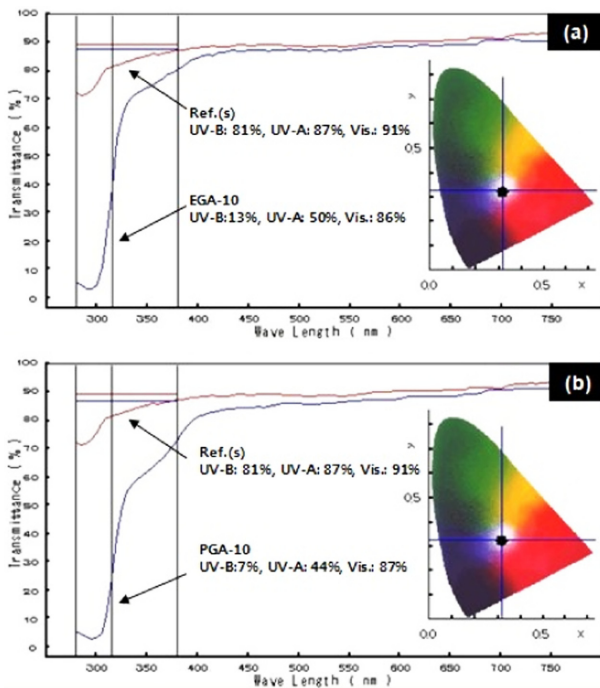


Fig. 4. Optical transmittances of samples (a: EGA-10, b: PGA-10).

### 접촉각

Ethyl gallate를 첨가하여 제조한 콘택트렌즈의 습윤성을 평가하기 위해 접촉각을 측정한 결과, ethyl gallate를 첨가하지 않은 Ref.의 평균 접촉각은 57.72°로 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈의 접촉각과 비슷한 수치를 나타냈다. 또한 Ref. 조합에 ethyl gallate를 비율별로 첨가한 EGA 조합의 경우 EGA-1 49.77°, EGA-3 47.93°, EGA-5 46.00°, EGA-7 44.07°, 그리고 EGA-10의 결과는 40.62°로 측정되어 Ref. 조합에 비해 낮은 접촉각을 나타내었다. 또한 전체적으로 ethyl gallate의 첨가 비율이 증가할수록 접촉각이 감소하여 ethyl gallate의 첨가제를 사용하여 중합된 재료는 친수성 렌즈의 습윤성을 증가시키는 것으로 나타났다.

또한 propyl gallate를 첨가한 조합은 PGA-1 46.03°, PGA-3 43.93°, PGA-5 41.16°, PGA-7 38.95° 그리고 PGA-10은 36.29°로 나타나 propyl gallate를 사용한 조합 또한 첨가 비율이 증가할수록 접촉각이 감소하여 propyl gallate의 첨가가 렌즈의 습윤성을 증가시키는 것으로 나타났다. 이들 결과는 첨가제로 사용된 물질들의 -OH 기가 갖는 친수성이 고분자 표면의 물성에 영향을 준 것으로 판단된다. 각 조합의 접촉각 및 인장강도 변화 경향에 관한 그래프를 Fig. 5에 나타내었다.

함수율이 일반적으로 증가할수록 습윤성이 증가하여 접촉각은 작아지고 인장강도는 낮아지는 것으로 보고되었으나,<sup>15</sup> EGA와 PGA 그룹의 경우, 함수율은 변화하지 않으면서 습윤성이 증가하여 그로 인해 인장강도는 낮아지는 경향을 보였다. 이는 ethyl gallate과 propyl gallate의 말단기에 위치한 OH가 영향을 준 것으로 판단된다. 또한 ethyl 및 propyl gallate는 콘택트렌즈의 기본적인 물리적 특성을 충족시키면서도 함수율 및 분광투과율에 변화를 나타내지 않았으며, 우수한 습윤성을 나타내었다. EGA 조합과 PGA 조합의 각 sample들에 대한 접촉각 측정 사

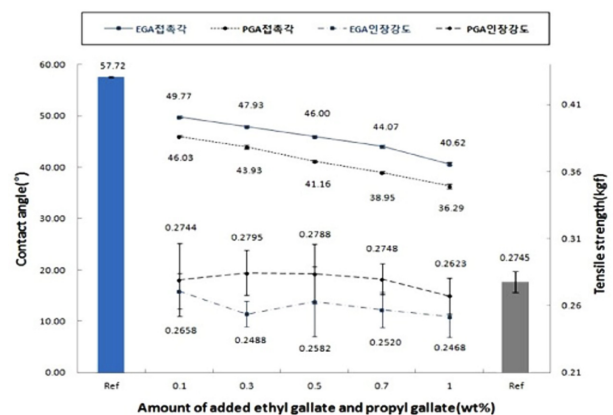


Fig. 5. Effect of ethyl gallate and propyl gallate on contact angle and tensile strength.

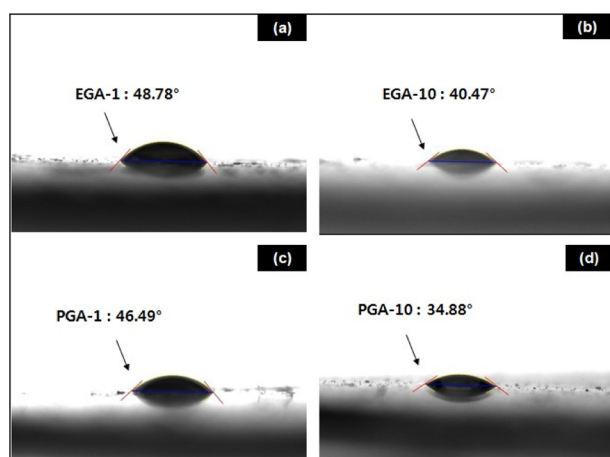


Fig. 6. Contact angle of samples: (a) EGA-1, (b) EGA-10, (c) PGA-1, (d) PGA-10.

진을 Fig. 6에 비교하여 나타내었다.

#### 인장강도 측정

제조된 각 sample의 인장강도를 측정한 결과, Ref.의 인장강도는 0.274 kgf로 측정되었으며, ethyl gallate을 비율 별로 첨가한 EGA 조합의 인장강도를 측정한 결과 0.265–0.246 kgf의 범위로 측정되었다. 전체적으로 ethyl gallate의 첨가 비율이 증가할수록 인장강도는 감소하는 것으로 나타났다. 또한 propyl gallate을 첨가한 그룹의 인장강도를 측정한 결과, 0.274–0.262 kgf로 나타나 propyl gallate 또한 첨가 비율이 증가할수록 렌즈의 인장강도를 감소시키는 것으로 나타났으나 두 결과 모두 크게 감소하지는 않았다. 이는 렌즈 표면의 습윤성이 저하되는 결과에 의한 영향을 받은 것으로 판단된다. 측정된 인장강도에 대한 평균값을 Table 2에 나타내었으며 대표적인 sample의 인장강도 측정 그래프를 Fig. 7에 각각 비교하여 나타내었다.

Table 2. Tensile strength of samples

Sample	Tensile strength (kgf)
Ref	0.274
EGA-1	0.265
EGA-3	0.248
EGA-5	0.258
EGA-7	0.252
EGA-10	0.246
PGA-1	0.274
PGA-3	0.279
PGA-5	0.278
PGA-7	0.274
PGA-10	0.262

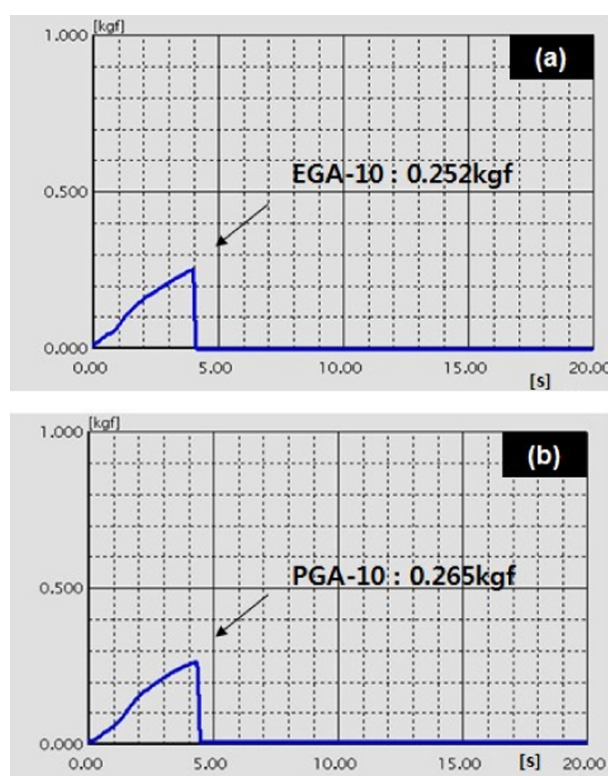


Fig. 7. Tensile strength of samples: (a) EGA-10, (b) PGA-10.

## 결 과

본 연구는 기존 친수성 안의료용 콘택트렌즈에 사용되는 HEMA, AA, MMA, EGDMA를 사용한 기본 조합에 ethyl gallate와 propyl gallate의 양을 0.1–1.0%로 점차적으로 증가시켜 친수성 안의료용 콘택트렌즈를 제조하였다. 그 결과, 굴절률의 경우 Ref.가 1.433으로 나타났으며 두 조합의 평균 굴절률은 1.433–1.435의 범위로 나타났다. 두 조합의 평균 함수율은 38.71–38.99%의 범위로 측정되어 큰 변화를 보이지 않았으며, 광투과율 측정 결과 가시광선 투과율은 각 조합에서 85.4–88.8%의 투과율을 나타내었으며 UV-A 71.0–43.4%, UV-B 49.0–7.4%로 첨가량이 늘어날수록 자외선 차단이 높아지는 것으로 나타났다. 또한 첨가량에 따른 접촉각은 49.77°에서 36.29°로 감소하여 습윤성이 높아지는 것으로 나타났다. 인장강도의 경우 0.2468–0.2740 kgf로 다소 감소하였으나, 큰 변화를 보이지 않았다.

본 연구를 통해 기존에 사용되는 친수성 콘택트렌즈 재료에 ethyl 및 propyl gallate를 첨가제로 사용하였을 때 생성된 안의료용 하이드로젤 렌즈는 기본적인 물리적 특성을 충족시키면서도 우수한 습윤성과 자외선 차단효과를 갖는 소재로 활용될 것으로 판단된다.

## REFERENCES

1. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Vis. Sci.* **2008**, *10*(2), 123.
  2. Ye, K. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Korean 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. Park, M. G.; Kwak, C. H.; Tchah, H. G. *J. Korean Ophth.* **1997**, *32*(2), 27.
  6. Kwak, I. H.; Lee, J. H.; Joo, M. J. *J. Korean Ophth.* **1998**, *39*(11), 93.
  7. Holden B. A.; Mertz G. W. *Invest Ophthalmol Vis Sci.* **1984**, *25*(10), 1161.
  8. Kim, M. S.; Park, H. S.; Kim, J. H. *J. Korean Ophth.* **1997**, *38*(11), 52.
  9. Brennan N. A. *Int. Contact Lens Clin.* **1983**, *10*, 357.
  10. Mousa G. Y.; Callender M. G.; Sivak J. G.; Edan D. J. *Int. Contact Lens Clin.* **1983**, *10*, 31.
  11. Fatt I. *Optician* **1985**, *190*, 25.
  12. Brennan N. A.; Eform N.; Holden B. A. *Clin. Exp. Optom.* **1986**, *69*, 82.
  13. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(3), 259.
  14. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Vis. Sci.* **2008**, *10*(1), 123.
  15. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2010**, *12*(2), 119.
-