Journal of the Korean Chemical Society
2012, *Vol. 56, No. 2*
Printed in the Republic of Korea
http://dx.doi.org/10.5012/jkcs.2012.56.2.297

단신 (Notes)

Glycol group을 포함하는 안의료용 공중합체의 강도 및 표면 물성에 관한 연구

김동현 · 김태훈† · 성아영*
대불대학교 안경광학과
†백석대학교
(접수 2011. 9. 26; 게재확정 2011. 9. 26)

Study on the Strength and Surface Characteristics of Ophthalmic Copolymer with Glycol Group

Dong-Hyun Kim, Tae-Hun Kim†, and A-Young Sung*
*Department of Ophthalmic Optics, Daebul University, Jeonnam 526-702, Korea. *E-mail: say@db.ac.kr*
†Department of Visual Optics, Baekseok University, Chungnam, Korea
(Received September 26, 2011; Accepted September 26, 2011)

주제어: 접촉각, 습윤성, 1,4-Butanediol, 1,4-Butylene dimethacrylate
Key words: Contact angle, Wettability, 1,4-Butanediol, 1,4-Butylene dimethacrylate

서 론

안의료용 고분자 중 콘택트렌즈 소재로 사용되는 재료는 각막에 접하는 특성으로 인해 생체친화성이 매우 중요하다. 특히 렌즈의 착용 시 편안함과 피팅 특성을 결정하는 함수율(water content)과 이와 관련하여 콘택트렌즈 표면에 누액의 젖음(wetting) 양상을 결정하여 눈물층(tear film) 유지와 눈의 생리적인 적응에 일차적인 요건으로 인식되는 습윤성(wettability)은 생리적으로 매우 중요한 콘택트렌즈의 특성이다.[1,2] 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.[3,4] 콘택트렌즈 재질의 습윤성 증가는 착용자에게 편안함을 증가시키며, 안자극(eye Irritation)이 감소하여 콘택트렌즈로 인한 부작용을 감소시킨다. 그러나 습윤성의 증가는 함수율의 증가와 관련되어 내구성 감소, 침착물 부착, 굴절률의 감소 등의 단점을 유발하게 된다.[3,4]

최근 친수성 렌즈 소재에 대한 연구는 항균성, 자외선 차단, 고산소투과성 등의 기능적인 특성들을 포함한 소재를 중심으로 매우 활발히 연구되고 있으며,[5-9] 정확한 함수율의 평가와 친수성 콘택트렌즈의 함수율 조절에 관한 연구가 진행되고 있다.[10] 그러나 생체친화성과 관련이 깊은 습윤성에 관한 소재와 이에 대한 평가에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

이에 본 연구는 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone, methyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate 등에 glycol계 물질인 1,4-butanediol, 1,4-butylene dimethacrylate, 1,2-propanediol을 첨가하여 중합한 후 생성된 고분자의 함수율, 굴절률, 광투과율, 인장강도 등의 물리적 특성을 평가하였다. 또한 각 조합별로 접촉각을 측정하여 재질의 습윤성을 평가하고, glycol계 물질의 고습윤성 재료로서의 활용도를 알아보았다.

실 험

시약 및 재료

실험에 사용된 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 첨가제인 1,2-propanediol, 중합을 위해 사용된 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을 사용하였으며, NVP(n-vinyl pyrrolidone)는 Acros사 제품을 사용하였다. 또한 1,4-butanediol, 1,4-butylene dimethacrylate, 가교제인 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)는 모두 Aldrich사 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시약은 특별한 정제 없이 사용하였다. 본 연구에 사용된 주요 첨가제들의 구조식을 *Fig.* 1에 나타내었다.

고분자 중합

HEMA, NVP, MMA, EGDMA를 기본 조합으로 하여

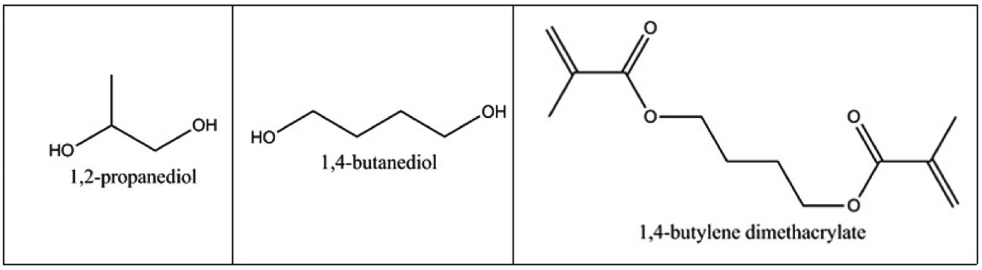

***Fig.* 1.** Structures of additives.

glycol계 물질인 1,4-butanediol, 1,4-butylene dimethacrylate, 1,2-propanediol을 각각 1~10%의 비율로 첨가하여 중합하였다. AIBN을 개시제로 사용하였으며, 모든 시약은 배합비에 따라 조합한 후 교반기를 사용하여 약 30분 동안 교반하였다. 고분자의 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 함수율, 굴절률, 인장강도, 분광투과율, 접촉각 등의 물리적 특성을 측정하였다. 실험에 사용된 각 sample은 glycol계 종류에 따라 BD, BDA, PD로 각각 명명하였으며, 각 조합별로 총 5개의 sample을 측정하여 평균값을 사용하였다. 실험에 사용된 콘택트렌즈 sample의 배합비를 *Table* 1에 나타내었다.

측정기기 및 분석

제조된 고분자의 함수율은 gravimetric method를 사용하여 측정 및 계산하였으며, 굴절률은 ABBE Refractormeter (ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 측정하였다. 광투과율은 spectral transmittance meter(TOPCON TM-2, Japan)를 사용하였으며, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율을 각각 측정하고 백분율로 표시하여 나타내었다. 인장강도는 전 처리한 콘택트렌즈 표면의 수분을 제거한 상태에서 AIKOH Engineering사의 Model-2257을 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

고분자 중합 및 제조

모든 조합의 sample은 공중합 후 무색의 투명한 콘택트렌즈가 제조되었으며, 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과, 전체적으로 유연하고 부드러운 특성을 나타내었다.

물리적 특성

1,4-Butanediol을 포함한 고분자: 1,4-Butanediol을 첨가

***Table* 1.** Percent compositions of samples Unit: %

	HEMA	MMA	NVP	EGDMA	1,4-Butanediol	1,4-Butylene dimethacrylate	1,2-Propanediol
Ref.	93.90	0.94	4.69	0.47	-	-	-
BD-3	91.32	0.91	4.57	0.46	2.74	-	-
BD-5	89.69	0.90	4.48	0.45	4.48	-	-
BD-10	85.84	0.86	4.29	0.43	8.58	-	-
BD-15	82.30	0.82	4.12	0.41	12.35	-	-
BD-20	79.05	0.79	3.95	0.40	15.81	-	-
BDA-3	91.32	0.91	4.57	0.46	-	2.74	-
BDA-5	89.69	0.90	4.48	0.45	-	4.48	-
BDA-10	85.84	0.86	4.29	0.43	-	8.58	-
BDA-15	82.30	0.82	4.12	0.41	-	12.35	-
BDA-20	79.05	0.79	3.95	0.40	-	15.81	-
PD-3	93.02	0.93	4.65	0.47	-	-	2.74
PD-5	91.32	0.91	4.57	0.46	-	-	4.48
PD-10	89.69	0.90	4.48	0.45	-	-	8.58
PD-15	88.10	0.88	4.41	0.44	-	-	12.35
PD-20	85.84	0.86	4.29	0.43	-	-	15.81

***Table* 2.** Physical and optical properties of the copolymerized BD polymers

Sample	*w_{H_2O} (%)	**RI	***TS (kgf)	Spectral Transmittance (%)			Contact angle(°)
				UV-B	UV-A	visible	
Ref.	38.54	1.4344	0.2356	86.6	89.6	90.8	54.68
BD-3	38.21	1.4344	0.2126	87.2	90.0	92.2	33.91
BD-5	38.78	1.4346	0.2570	85.4	88.8	91.0	34.21
BD-10	38.89	1.4341	0.2370	85.6	88.4	90.8	33.34
BD-15	39.92	1.4341	0.2183	85.6	88.4	90.8	32.46
BD-20	39.89	1.4340	0.2226	85.0	87.8	91.2	32.73

*w_{H_2O} is the water content
**RI is the refractive index
***TS is the tensile strength

하여 제조한 콘택트렌즈 조합의 함수율을 측정한 결과, 1,4-butanediol을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 38.54%로 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈의 함수율과 비슷한 수치를 나타내었으나, Ref. 조합에 1,4-butanediol을 비율별로 첨가한 BD 조합의 경우 BD-3은 38.21%, BD-5는 38.78%, BD-10은 38.89%, BD-15는 39.92%, 그리고 BD-20이 39.89%를 나타내었다. 전체적으로 1,4-butanediol의 첨가 비율이 증가할수록 함수율이 소량 증가하였으나 큰 영향은 미치지 않는 것으로 나타났다. 제조된 콘택트렌즈의 굴절률을 측정한 결과, 전체적으로 1.4340~1.4346의 범위로 나타내었다. 굴절률의 경우도 함수율과 마찬가지로 1,4-butanediol이 굴절률의 변화에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. BD 조합의 전체적인 물리, 광학적 특성을 *Table* 2에 나타내었다.

제조된 고분자의 인장강도를 측정한 결과, 1,4-butanediol을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 인장강도는 0.2356 kgf로 나타났으나, Ref. 조합에 1,4-butanediol을 비율별로 첨가한 BD 조합의 인장강도는 BD-3이 0.2126, BD-5는 0.2570, BD-10은 0.2370, BD-15는 0.2183, 그리고 BD-20이 0.2226

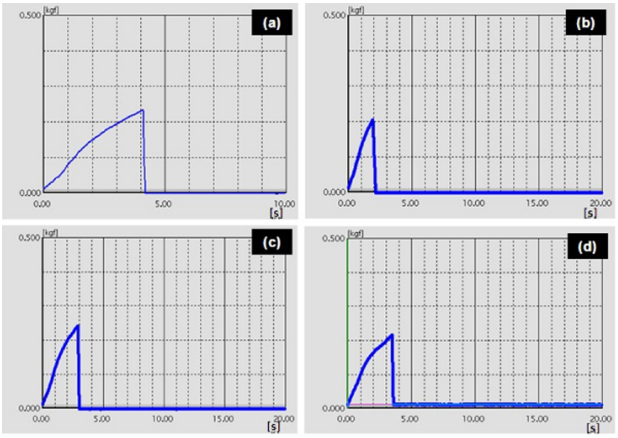

***Fig*. 2.** Tensile strength of the copolymerized polymers. (a) Ref., (b) BD-5, (c) BD-10, (d) BD-20

을 나타내었다. 인장강도의 경우, 1,4-butanediol를 첨가한 조합에서 습윤성의 변화로 인해 다소 낮은 값을 나타내었으나 첨가량에 따른 변화는 일정한 경향을 나타내지 않았다. BD 조합의 인장강도 측정 결과를 *Fig*. 2에 나타내었다.

각 sample의 광투과율을 측정한 결과, 1,4-butanediol을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 가시광선 투과율은 90.8%, UV-B 86.6%, UV-A 89.6%를 나타냈다. 전체적으로 모든 영역에서 투과율이 높았으며, 자외선을 차단하지는 못하는 것으로 나타났다. Ref. 조합에 1,4-butanediol을 비율별로 첨가한 BD 조합의 가시광선 투과율은 90.8~92.2%로 나타났으며, UV-B는 85.0~87.2%, UV-A는 87.8~90.0%를 나타내었다. 1,4-Butanediol를 비율별로 첨가한 BD 조합의 분광투과율은 전체적으로 큰 변화를 나타내지 않았으며, 높은 가시광선 투과율을 나타내었으나 자외선을 차단하지는 못하는 것으로 나타났다.

1,4-Butanediol을 첨가하여 제조한 콘택트렌즈 조합의 습윤성을 알아보기 위한 접촉각을 측정한 결과, 1,4-butanediol을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 접촉각은 54.68°로 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈의 접촉각과 비슷한 수치를 나타냈다. 그러나 Ref. 조합에 1,4-butanediol을 비율별로 첨가한 BD 조합의 경우 BD-3은 33.91°, BD-5는 34.21°, BD-10은 33.34°, BD-15는 32.46°, 그리고 BD-20이 32.73°로 측정되어 Ref. 조합에 비해 낮은 접촉각을 나타내었다. 또한 전체적으로 1,4-butanediol의 첨가 비율이 증가할수록 접촉각이 다소 감소하였으나 유의할만한 감소를 나타내지는 않아 1,4-butanediol의 첨가가 습윤성을 증가시키나 일정 수준 이상에서는 큰 증가를 나타내지 않는 것으로 판단된다. BD 조합의 접촉각 측정 결과를 *Fig*. 3에 나타내었다.

1,4-Butylene dimethacrylate를 포함한 고분자: 1,4-Butylene dimethacrylate를 첨가하여 제조한 콘택트렌즈의 함수율을 측정한 결과, Ref. 조합에 1,4-butylene dimethacrylate를 비율

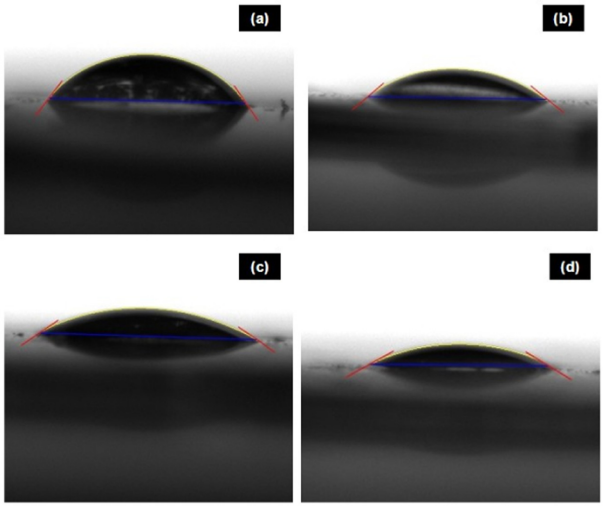

***Fig.* 3.** Contact angle of the copolymerized polymers. (a) Ref., (b) BD-3, (c) BD-10, (d) BD-20.

별로 첨가한 BDA 조합의 경우, BDA-3은 33.58%, BDA-5는 31.58%, BDA-10은 25.67%, BDA-15는 22.80%, 그리고 BDA-20이 20.36%를 나타내었다. 전체적으로 1,4-butylene dimethacrylate의 첨가 비율이 증가할수록 함수율은 감소하는 경향을 나타내었으며, 감소폭도 비교적 큰 것으로 나타났다. BDA 조합의 굴절률을 측정한 결과, BDA-3은 1.4430%, BDA-5는 1.4480%, BDA-10은 1.4586, BDA-15는 1.4660%, 그리고 BDA-20이 1.4704를 나타내었다. 전체적으로 1,4-butylene dimethacrylate의 첨가 비율이 증가할수록 굴절률은 증가하는 것으로 나타났으며, 함수율과 반비례 관계를 나타내었다. 이 결과를 볼 때 acrylate계를 포함한 group은 glycol계에 비해 강도를 증가시키나 습윤성을 많은 양 감소시키는 것으로 나타났다. BDA 조합의 전체적인 물리, 광학적 특성을 *Table* 3에 나타내었다.

BDA 조합의 인장강도를 측정한 결과, BDA-3이 0.3340, BDA-5는 0.3432, BDA-10은 0.9136, BDA-15는 1.2186, 그리고 BDA-20이 1.2728을 나타내었다. 인장강도의 경우, 1,4-butylene dimethacrylate의 첨가량이 증가할수록 인장강도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 10%를 첨가하였을 때, 가장 높은 증가폭을 나타내었다. BDA 조합의 인장강도 측정 결과를 *Fig.* 4에 나타내었다.

BDA 조합의 분광투과율을 측정한 결과, 전체적으로 모든 영역에서 투과율이 높았으며, 자외선을 차단하지는 못하는 것으로 나타났다. 또한 BD 조합의 분광투과율과 큰 차이를 나타내지 않았다.

1,4-Butylene dimethacrylate를 첨가하여 제조한 콘택트렌즈 조합의 습윤성을 알아보기 위해 접촉각을 측정한

***Table* 3.** Physical and optical properties of the copolymerized BDA polymers

Sample	$*w_{H_2O}$ (%)	$**RI$	$***TS$ (kgf)	Spectral transmittance (%)			Contact angle (°)
				UV-B	UV-A	visible	
BDA-3	33.58	1.4430	0.3340	86.6	90.0	92.0	55.65
BDA-5	31.58	1.4480	0.3432	85.0	88.4	91.0	56.84
BDA-10	25.67	1.4586	0.9136	85.4	88.6	91.0	60.49
BDA-15	22.80	1.4660	1.2186	84.0	87.6	90.0	63.45
BDA-20	20.36	1.4704	1.2728	84.6	88.6	91.0	64.54

$*w_{H_2O}$ is the water content
$**RI$ is the refractive index
$***TS$ is the tensile strength

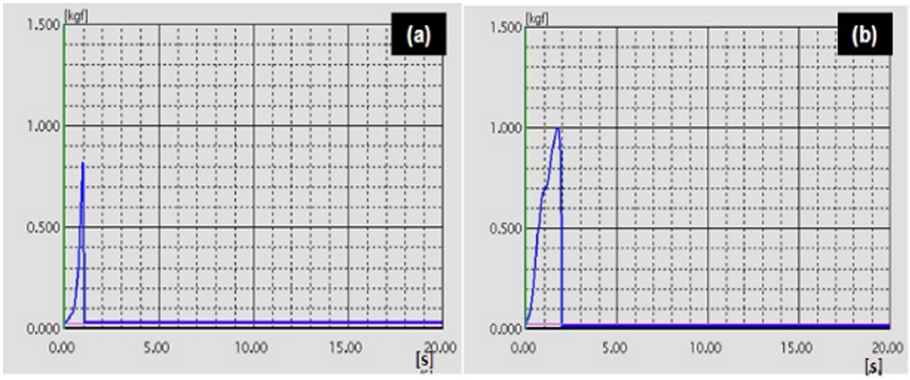

***Fig.* 4.** Tensile strength of the copolymerized polymers. (a) BDA-10 (b) BDA-15.

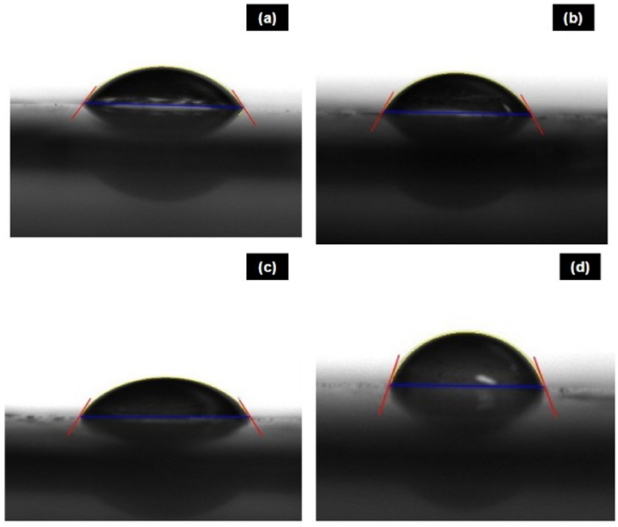

***Fig*. 5.** Contact angle of the copolymerized polymers. (a) BDA-3, (b) BDA-10, (c) BDA-15, (d) BDA-20.

결과, BDA 조합의 경우 BDA-3은 55.65°, BDA-5는 56.64°, BDA-10은 60.49°, BDA-15는 63.45°, 그리고 BDA-20이 34.54°로 측정되어 Ref. 조합에 비해 높은 접촉각을 나타내었다. BDA 조합의 경우, BD 조합과 비교하여 함수율은 낮은 값을 나타내었으며, 굴절률과 인장강도, 접촉각은 더 높은 값을 나타내었다. BDA 조합의 접촉각 측정 결과를 *Fig*. 5에 나타내었다.

1,2-Propanediol을 포함한 고분자: 1,2-Propanediol을 첨가하여 제조한 콘택트렌즈의 함수율은 1,2-propanediol의 첨가비율이 증가할수록 다소 증가하였으나 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 1,4-butanediol을 첨가한 조합인 BD 조합과 비슷한 경향을 나타내었으며, 굴절률 및 분광투과도에서도 두 조합이 전반적으로 비슷한 경향을 나타내었다. 그러나 인장강도의 경우 1,2-propanediol의 첨가비율이 증가할수록 조금 감소하였으나 큰 차이를 나타내지는 않았다. PD 조합의 전체적인 물리, 광학적 특성을 *Table* 4에 나타내었다.

1,2-Propanediol을 첨가한 PD 조합의 접촉각을 측정한 결과, PD-3은 54.68°, PD-5는 40.50°, PD-10은 40.65°, PD-15는 38.46°, 그리고 PD-20이 36.68°로 측정되어 Ref. 조합에 비해 낮은 접촉각을 나타내었다. 접촉각은 1,2-propanediol을 5% 첨가한 조합에서 그 감소폭이 컸으며, 비율이 증가할수록 전반적으로 접촉각이 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 1,4-butanediol을 첨가한 BD 조합에 비해 전반적으로 접촉각이 높게 나와 습윤성 증가에는 1,4-butanediol이 더 효과적인 것으로 나타났다. BD 조합의 접촉각 측정 결과를 *Fig*. 6에 나타내었다.

Glycol계 물질인 1,4-butanediol, 1,2-propanediol을 첨가한 각 조합의 접촉각을 비교한 결과, 모든 조합에서 일정 부분 습윤성의 증가를 나타내었다. 그러나 1,4-butylene dimethacrylate는 함수율의 큰 감소로 인해 접촉각의 증가가 나타났지만 그 증가폭은 동일 함수율에 비해 크지 않은 것으로 나타났다. 또한 1,4-butanediol, 1,2-propanediol

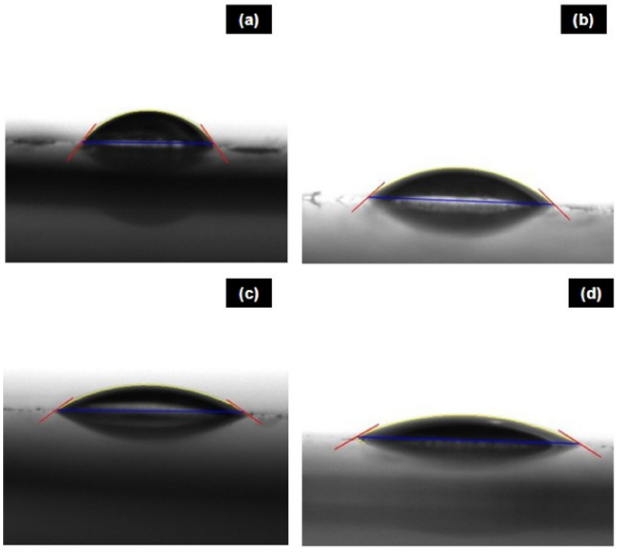

***Fig*. 6.** Contact angle of the copolymerized polymers. (a) PD-3, (b) PD-10, (c) PD-15, (d) PD-20.

***Table* 4.** Physical and optical properties of the copolymerized PD polymers

Sample	*w_{H_2O} (%)	**RI	***TS (kgf)	Spectral Transmittance (%)			Contact angle (°)
				UV-B	UV-A	visible	
PD-3	37.14	1.4344	0.2356	86.6	89.6	91.6	54.68
PD-5	38.02	1.4350	0.2084	86.5	89.8	92.0	40.50
PD-10	37.93	1.4350	0.2025	86.4	89.2	91.8	40.65
PD-15	38.69	1.4348	0.1683	85.6	89.4	91.6	38.46
PD-20	39.57	1.4348	0.1800	84.6	88.4	92.0	36.68

*w_{H_2O} is the water content
**RI is the refractive index
***T is the tensile strength

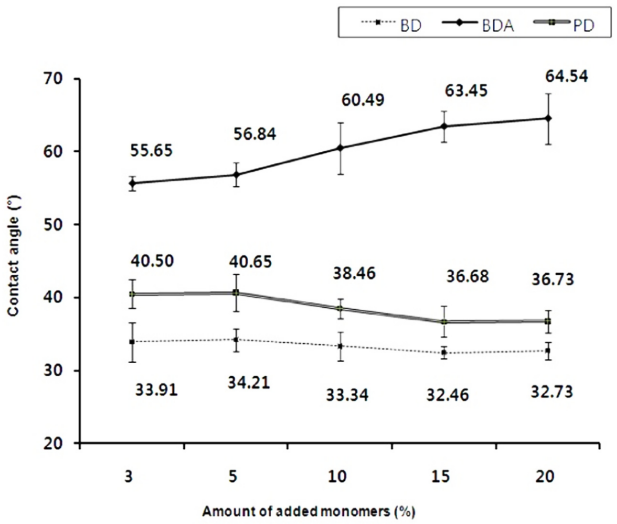

***Fig.* 7.** Effect of added glycol group on contact angle.

은 비슷한 물리적 특성뿐만 아니라 습윤성의 증가에 있어서도 비슷한 경향을 나타내었다. BD 및 PD sample의 절대적인 비교치를 분석하였을 때, 1,4-butanediol의 경우 1,2-propanediol보다 더 높은 습윤성을 나타내나 1,4-butanediol이 적은 첨가량에서 접촉각의 감소가 나타났으며, 감소폭도 다소 큰 것으로 나타났다. 각 조합의 접촉각 변화 양상을 *Fig.* 7에 나타내었다.

결 론

본 연구는 glycol계 물질인 1,4-butanediol, 1,2-propanediol 및 1,4-butylene dimethacrylate를 기존 친수성 렌즈 재료로 주로 사용되는 물질에 첨가하여 중합한 후 물리광학적 특성을 측정하였다. 그 결과, 1,4-butanediol과 1,2-propanediol은 함수율 및 굴절률, 광투과율에 큰 영향을 미치지 않았으나 1,4-butylene dimethacrylate는 함수율의 감소와 굴절률의 증가를 나타내었으며, 인장강도도 비교적 큰 폭으로 증가하였다. 접촉각의 경우, 1,4-butanediol과 1,2-propanediol은 접촉각을 감소시켜 습윤성이 증가되는 것으로 나타났으며, 1,4-butylene dimethacrylate는 함수율의 감소로 인해 접촉각은 증가하였지만 그 증가폭은 크지 않았다. 이상의 결과를 통해, glycol계 물질은 종류에 따라 그 물성에 미치는 영향이 다르나 전체적으로 습윤성을 증가시키는 것으로 나타나 고습윤성 안의료용 렌즈 재료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. Masnick K. B.; Holden B. A. *Aust. J. Optom*. **1972**, *55*, 481.
2. Sheridan M.; Shakespeare A. R. *Contacto.* **1972**, *26*, 7.
3. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2008**, *10*(1), 123.
4. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(3), 259.
5. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2008**, *13*(4), 59.
6. Soloukhin, V. A.; Postumus, W.; Brokken-Zijp, J. C. M.; Loos, J. *Polymer* **2002**, *43*(23), 6169.
7. Diduch, K.; Wubbenhorst, R.; Kucharski, S. *Synth. Met.* **2003**, *139*(2), 515.
8. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 340.
9. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 391.
10. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc*. **2008**, *13*(4), 59.