

2-(Trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate를 포함한 고 산소투과성 고분자의 인광학적 응용

김동현 · 김태훈[†] · 성아영*

세한대학교 안경광학과

[†]백석대학교 안경광학과

(접수 2013. 2. 21; 게재확정 2013. 3. 11)

Ophthalmic Application of Polymer with High Oxygen Transmissibility Containing 2-(trimethylsilyloxy)ethyl Methacrylate

Dong-Hyun Kim, Tae-Hun Kim[†], and A-Young Sung*

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

[†]Department of Visual Optics, Baekseok University, Chonnan, Korea

(Received February 21, 2013; Accepted March 11, 2013)

주제어: 산소투과율, 굴절률, 함유율

Key words: Oxygen transmittance, Refractive index, Water content

서 론

안 의료용 렌즈 재료는 플라스틱 콘택트렌즈 재질로 처음 사용된 PMMA(polymethyl methacrylate)에서 가스투과성 하드 렌즈(RGP lens; Rigid Gas Permeable lens)와 소프트렌즈를 위한 하이드로젤 렌즈로 계속적으로 발전되어 왔다. 또한 이러한 콘택트렌즈 재료의 발전은 착용감과 눈에서의 산소요구량 및 산소결핍 시 발생할 수 있는 안과적 부작용에 대한 해결을 위해 연구되어 왔다. 하드렌즈에 비해 착용감이 우수한 하이드로젤 친수성 콘택트렌즈 재료는 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)가 사용되면서부터 발전하기 시작하였으며, 현재까지 HEMA는 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈의 기본 재료로 널리 사용되고 있다.¹⁻³ HEMA는 side chain에 있는 수산기로 인해 친수성이며, 생체적합성이 매우 우수하다.⁴ 또한 HEMA는 생 분해성이 아니지만⁵ polycaprolactone (PCL)와 교차 결합하여 이 같은 특징을 나타낼 수도 있다.⁶ 그러나 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈 재료로 우수한 특성을 나타내는 HEMA는 산소투과성이 높지 않은 단점으로 인해 그 사용이 점차적으로 감소하고 있는 상황이다. 콘택트렌즈 재질의 산소투과성은 대기 중의 산소를 통해 대부분의 산소를 공급받는 인간의 각막에 있어 매우 중요한 물리적 특성으로써 산소투과성이 낮아 충분한 산소가 각막에 공급되지 못하면 각막부종, 신생혈관 등의 여러 가지 부작용이 야기 될

수 있다.⁷⁻⁸ 산소투과성을 증가시키기 위한 연구는 실리콘이 포함된 prepolymer를 사용하여 만든 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈 연구를 중심으로 계속해서 진행되고 있으나 실리콘이 가지고 있는 소수성의 특성으로 인해 콘택트렌즈의 재료로 다양하게 활용하기에는 제한이 있다.⁹⁻¹¹

또한 콘택트렌즈 재료의 광학적 특성 중 자외선 투과도는 자외선이 눈의 질환을 유발하는 중요 요인이기 때문에 매우 중요하다.¹²⁻¹⁴ 이런 이유로 다양한 물질들을 사용하여 콘택트렌즈의 자외선 투과도를 낮추는 연구도 매우 활발히 진행되고 있다.

이에 본 연구는 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate와 이와 구조가 매우 유사하지만 Si-O기가 포함되어 산소투과성이 높은 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate를 사용하여 친수성을 지니면서도 산소투과성이 우수한 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈 재질을 중합하고 제조된 콘택트렌즈 재질의 물리적, 광학적 특성을 분석하여 콘택트렌즈 재료로서의 활용도를 알아보았다. 또한 다양한 분야에서 자외선 흡수제로 사용되는 benzophenone계 물질인 2,4-dihydroxyben-zophenone을 첨가하여 제조된 렌즈의 자외선 투과율을 비교하였다.

실 험

시약 및 재료

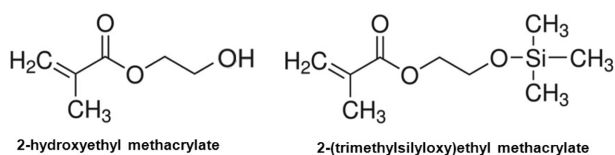


Figure 1. Structures of monomers.

실험에 사용된 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 MMA (methyl methacrylate) 및 AIBN (azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을 사용하였으며, NVP (n-vinyl pyrrolidone)와 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), TMSiOEMA[2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate]는 모두 Aldrich사 제품을 사용하였다. 또한 첨가제로 사용된 2,4-dihydroxybenzophenone은 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였다. 실험에 사용한 주요 단량체들의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

고분자 중합 및 제조

고분자의 중합은 HEMA, NVP, MMA와 가교제인 EGDMA 및 개시제인 AIBN을 기본 조합으로 하여 오븐을 통한 열 중합 방식을 사용하여 중합하였다. 또한 TMSiOEMA를 기본 배합한 monomer에 1-10% 비율로 각각 첨가하여 중합하였으며, 자외선 투과율 비교를 위해 2,4-dihydroxybenzophenone을 0.1% 첨가하였다. 콘택트렌즈의 성형은 콘택트렌즈용 mould를 사용하여 제조하였으며, 모든 조합은 총 5개의 시료를 제조한 후 실험하여 평균값을 나타내었다. 제조된 콘택트렌즈 시료는 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시킨 후 물리적, 광학적 특성을 측정하였다. TMSiOEMA의 첨가 비율에 따라 HT_로 명명하였으며, 2,4-dihydroxybenzophenone을 첨가한 조합은 HT_B로 각각 명명하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 시료의 배합비를 Table 1에 정리하여 나타내었다.

Table 1. Percent compositions of samples

Unit: %

	HEMA	MMA	NVP	EGDMA	TMSiOEMA ⁺	DHBP ⁺⁺
Ref.	93.90	0.94	4.69	0.47	-	-
HT_3	91.32	0.91	4.57	0.46	2.74	-
HT_5	89.69	0.90	4.48	0.45	4.48	-
HT_7	88.11	0.88	4.41	0.44	6.17	-
HT_10	85.84	0.86	4.29	0.43	8.58	-
Ref.-B	93.02	0.93	4.65	0.47	-	0.93
HT_3-B	90.50	0.90	4.52	0.45	2.71	0.90
HT_5-B	88.89	0.89	4.44	0.44	4.44	0.89
HT_7-B	87.34	0.87	4.37	0.44	6.11	0.87
HT_10-B	85.11	0.85	4.26	0.43	8.51	0.85

TMSiOEMA⁺: 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate

DHBP⁺⁺: 2,4-dihydroxybenzophenone

측정기기 및 분석

실험에 사용된 콘택트렌즈 시료는 검사 24시간 전에 표준 식염수 용액에 보관하고 검사 온도(상온)에서 최소한 2시간 동안 평형을 유지한 상태에서 실험하였다. 또한 각 조합에 대해 총 5개의 시료를 제조한 후 각각 물성을 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

제조된 콘택트렌즈의 함수율은 ISO 18369-4:2006 기준을 참고하여 gravimetric method를 사용하여 측정하였으며, 또한 굴절률은 ISO 18369-4:2006 기준을 따라서 ABBE refractometer (ATAGO NAR IT, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈의 굴절률을 측정하였다. 분광투과율의 경우, Spectral transmittance meter (TOPCON TM-2, Japan)를 사용하여, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율을 측정하고 백분율로 표시하여 나타내었다. 산소 투과율(Dk/t) 측정은 ISO 18369-4:2006를 기준으로 Rehder single-chamber system-O₂ permeometer를 사용하여 polarographic method에 의해 측정하였다. 콘택트렌즈의 두께는 ISO 18369-3:2006를 기준으로 중심, 주변부의 두께를 각각 측정하였다.

결과 및 고찰

고분자 중합 및 제조

HEMA, NVP, MMA 및 EGDMA를 사용하여 기본조합으로 중합한 콘택트렌즈는 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과, 유연하고 부드러운 특성을 나타내었으며, 무색의 투명한 특성을 나타내었다. 기본조합에 TMSiOEMA를 비율별로 첨가한 조합의 경우도 무색의 투명한 콘택트렌즈가 제조되었으며, 2,4-dihydroxybenzophenone을 첨가한 렌즈 역시 무색의 투명한 콘택트렌즈가 제조되었다. 모든 조합의 콘택트렌즈는 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과, 전체적으로 정상적인 콘택트렌즈의 유연

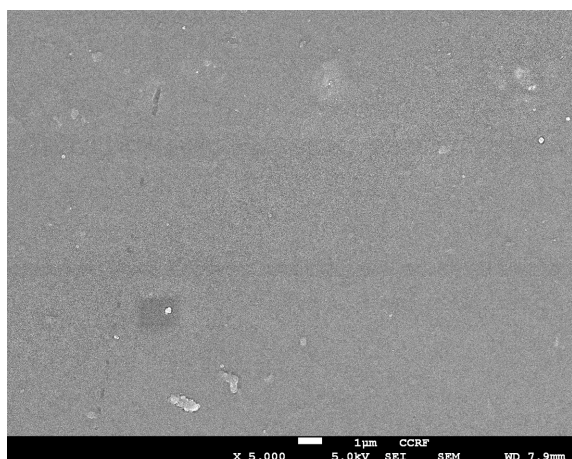


Figure 2. SEM image of contact lens sample (HT-3): magnification×5000.

성을 보였다. SEM 이미지 분석 결과, Fig. 2에 나타난 바와 같이 비교적 전체적으로 매끄러운 표면을 가진 친수성 렌즈가 제조된 것으로 나타났다.

물리적 특성

함수율과 굴절률: 제조된 친수성 렌즈의 함수율을 측정된 결과, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate와 2,4-dihydroxybenzophenone을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 35.80%로 측정되었다. Ref. 조합에 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate를 비율별로 첨가한 조합의 평균 함수율은 HT_3이 35.39%, HT_5는 36.02%, HT_7은 35.90%, 그리고 HT_10은 36.48%로 나타났다. 전체적인 함수율의 변화는 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate의 첨가비율이 증가하여도 큰 변화를 나타내지 않았다. HT 조합에 2,4-dihydroxybenzophenone를 약 0.1% 첨가한 조합 역시 함수율의 변화가 크지 않은 것으로 나타나 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate와 2,4-dihydroxybenzophenone의 첨가는 함수율에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

제조된 콘택트렌즈의 굴절률을 측정된 결과, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate와 2,4-dihydroxybenzophenone을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 굴절률은 1.4348로 일반적인 하이드로젤 렌즈의 굴절률과 비슷한 수치를 나타냈다. Ref. 조합에 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate를 비율별로 첨가한 조합의 경우 굴절률은 HT_3이 1.4348, HT_5는 1.4346, HT_7은 1.4350, 그리고 HT_10은 1.4348로 나타났다. 굴절률의 경우, 함수율과 마찬가지로 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate의 첨가가 굴절률의 큰 변화를 나타내지는 않았다. HT 조합에 2,4-dihydroxybenzophenone을 약 0.1% 첨가한 HT_B 조합의 경우 1.4370–1.4374의 범위로 굴절률이 측정되었으며, 전체적인 굴절률의 변화는 나타나지

Table 2. Water content and refractive index of samples

Sample	* w_{H_2O} (%)	Refractive index
Ref.	35.80	1.4348
HT_3	35.39	1.4348
HT_5	36.02	1.4346
HT_7	35.90	1.4350
HT_10	36.48	1.4348
Ref.-B	35.22	1.4372
HT_3-B	35.48	1.4374
HT_5-B	35.52	1.4370
HT_7-B	35.86	1.4372
HT_10-B	35.06	1.4376

* w_{H_2O} is the water content.

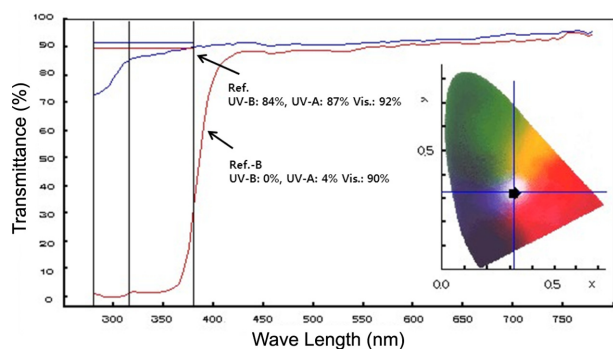
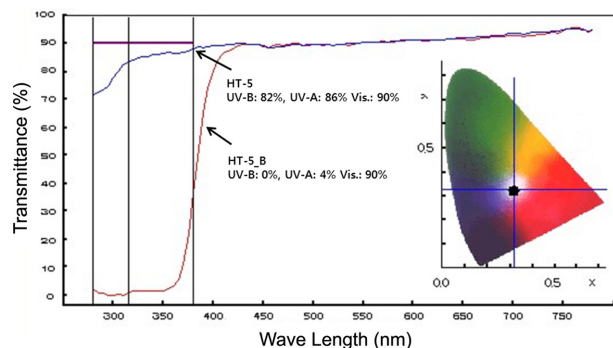
않았다. 각 조합의 함수율 및 굴절률 측정 결과를 Table 2에 나타내었다.

분광투과율: 각 시료의 광학적 특성을 알아보기 위해 분광투과율을 측정된 결과, Ref. 조합의 평균 가시광선 투과율은 90.2%로 측정되어 일반적인 친수성 하이드로젤 렌즈의 가시광선 투과율과 비슷한 수치를 나타내었다. 자외선 투과율의 경우, UV-B 83.8%, UV-A 87.0%를 각각 나타내어 높은 자외선 투과율을 보였다. 기본조합인 Ref.에 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate를 첨가한 조합의 평균 분광투과율을 측정된 결과, 가시광선의 경우는 90.2–91.0%로 측정되어 매우 높은 가시광선 투과율을 나타내었다. 또한 자외선 투과율의 경우, UV-B는 83.0–84.4%의 범위로 측정되었으며, UV-A는 87.0–88.0%로 측정되어 매우 높은 투과율을 나타내었다. 전체적으로 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate의 첨가는 모든 파장 영역에서의 분광투과율 변화를 나타내지 않는 것으로 나타났다. HT 조합에 2,4-dihydroxybenzophenone을 첨가한 HT_B 조합의 경우, 가시광선 투과율은 90.2–90.6%로 매우 높게 측정되었다. 또한 자외선 투과율은 UV-B 0.2–0.6%, UV-A 4.0–4.6%의 범위로 각각 측정되었다. 2,4-Dihydroxybenzophenone을 첨가한 HT_B 조합의 경우는 가시광선 투과율의 감소를 나타내지 않으면서 자외선 영역에서의 투과율만 크게 감소시켜 제조된 친수성 렌즈의 자외선 차단에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 각 조합의 분광투과율 결과를 Table 3에 나타내었으며, Ref.와 Ref.-B 조합의 분광투과율 그래프와 HT_5와 HT_5-B 조합의 분광투과율 비교 그래프를 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다.

산소투과율(Oxygen transmissibility; Dk/t) 및 산소전달율(oxygen permeability; Dk): 제조된 콘택트렌즈의 산소 전달율(oxygen permeability; Dk)을 분석하기 위한 중심두

Table 3. Spectral transmittances of samples

Sample	UV-B (%)	UV-A (%)	Vis. (%)
Ref.	83.8	87.0	90.2
HT_3	83.8	87.0	90.8
HT_5	84.2	88.0	91.0
HT_7	84.4	87.8	90.6
HT_10	83.0	87.0	90.6
Ref.-B	0.4	4.0	90.4
HT_3-B	0.2	4.2	90.2
HT_5-B	0.6	4.2	90.4
HT_7-B	0.4	4.6	90.6
HT_10-B	0.6	4.4	90.6

**Figure 3.** Spectral transmittances of samples (Ref. and Ref.-B).**Figure 4.** Spectral transmittances diagram of samples (HT-5 and HT-5_B).

계를 측정된 결과, 전체적으로 0.398–0.418 mm의 범위를 나타내었다. 이는 일반적인 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈에 비해 두꺼운 수치이며, 이는 굴절력을 콘택트렌즈에 가입하기 위한 절삭 작업을 하지 않은 렌즈를 실험에 사용하였기 때문이라고 할 수 있다.

각 조합의 산소전달율을 측정된 결과, 2-(trimethylsilyloxy) ethyl methacrylate와 2,4-dihydroxybenzophenone이 첨가되지 않은 Ref.의 경우, $12.7484 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml} \times \text{mmHg})$ 로 측정되어 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈의 산소전달율과 비슷한 수치를 나타내었다. 기본 Ref. 조합에 2-

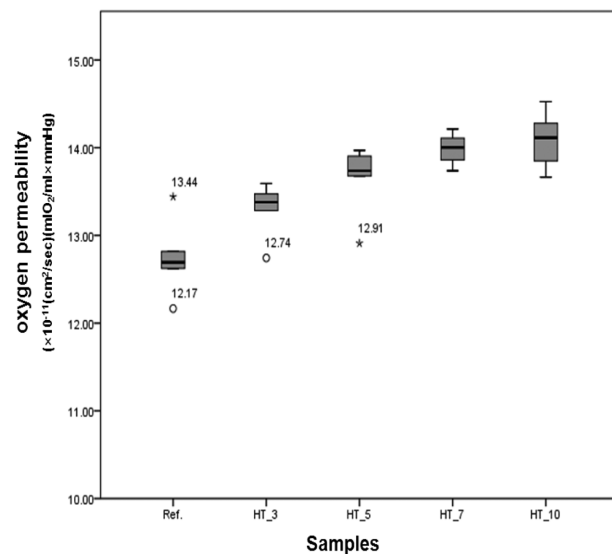
Table 4. Oxygen transmissibility and oxygen permeability of samples

Sample	Central thickness (mm)	Oxygen transmissibility (Dk/t)**	Oxygen permeability (Dk)***
Ref.	0.418	3.0532	12.7484
HT_3	0.415	3.2076	13.2945
HT_5	0.410	3.3264	13.6400
HT_7	0.398	3.5224	13.9847
HT_10	0.409	3.4452	14.0862
Ref.-B	0.408	2.9462	12.0266
HT_3-B	0.402	3.3395	13.4281
HT_5-B	0.418	3.2729	13.6702
HT_7-B	0.408	3.4690	14.1527
HT_10-B	0.404	3.5937	14.5245

Dk/t** : $\times 10^{-9} (\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml} \times \text{mmHg})$

Dk*** : $\times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml} \times \text{mmHg})$

(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate를 비율별로 첨가한 경우, $13.2945 \sim 14.0862 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml} \times \text{mmHg})$ 로 측정되어 Ref.에 비해 다소 높게 측정되었으며, 2-(trimethylsilyloxy) ethyl methacrylate의 첨가비율이 증가할수록 산소전달율은 증가하는 것으로 나타났다. 또한 HT 조합에 2,4-dihydroxybenzophenone을 첨가한 HT_B 조합의 경우, $13.4281 \sim 14.5245 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml} \times \text{mmHg})$ 로 측정되었으며, HT 조합과 비슷한 수치를 나타내어 2,4-hydroxybenzophenone의 첨가가 산소전달율에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그러나 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate의 첨가 비율이 증가할수록 산소전달율은 계속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 각 조합의 중심두께, 산소투과율과 산소전달율을 Table 4에 나타내었으며, HT 조합과 HT_B 조합의

**Figure 5.** Effect of 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate on oxygen permeability.

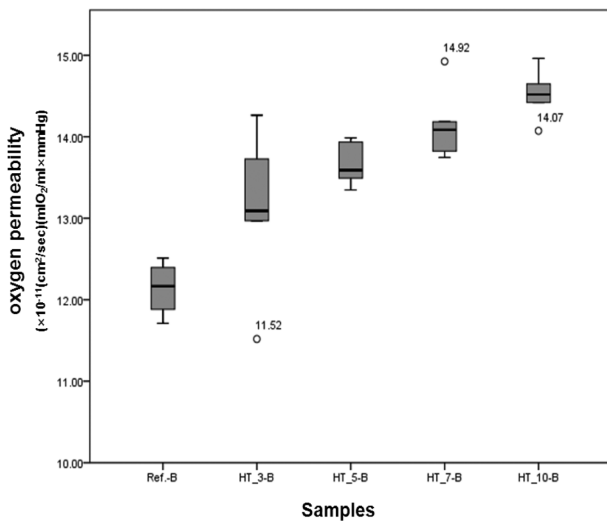


Figure 6. Effect of 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate and 2,4-dihydroxybenzophenone on oxygen permeability.

산소전달을 변화 그래프를 Figs. 5와 6에 각각 나타내었다.

일반적으로 친수성 하이드로젤 렌즈의 경우, 함수율이 증가할수록 산소전달율은 증가하는 경향을 보이는데 이는 렌즈에 존재하는 수분 속에 산소가 녹아있기 때문이다. 그러나 본 실험에서는 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate의 증가가 함수율의 증가를 나타내지 않았음에도 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate를 첨가한 조합에서 산소전달율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate의 경우, Si-O-Si의 결합구조로 이루어져 있으며 Si와 O의 원자 크기의 차이가 커 산소투과도가 높기 때문에 친수성 렌즈 재료의 산소전달율을 증가시키는 역할을 한 것으로 판단된다. 또한 2,4-dihydroxybenzophenone을 첨가한 조합과 비교한 결과, 2,4-dihydroxybenzophenone의 첨가는 산소투과도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. Ref. 조합과 HT_10의 polarographic cell에 전달되는 전류의 측정 그래프를 대표적으로 Fig. 7과 8에 각각 나타내었다.

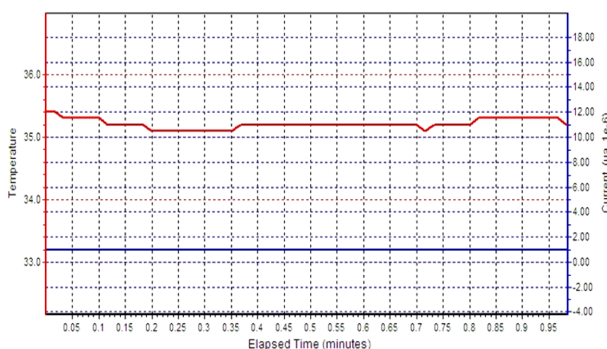


Figure 7. Probe current and temperature versus time (Ref.).

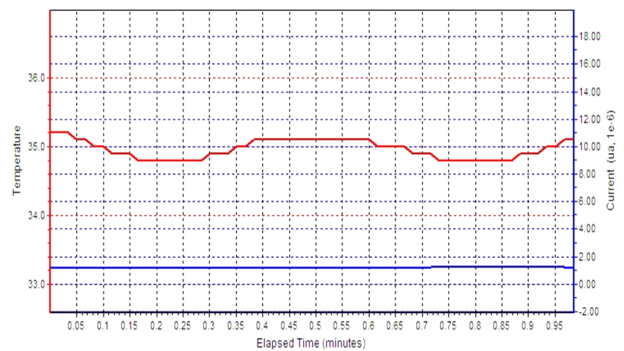


Figure 8. Probe current and temperature versus time (HT_10).

결론

본 연구는 친수성 하이드로젤 안의료용 렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate와 이와 구조가 매우 유사한 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate를 사용하여 친수성을 지니면서도 산소투과성이 우수한 하이드로젤 콘택트렌즈 재질을 중합하고 제조된 콘택트렌즈 재료의 물리적, 광학적 특성을 분석하여 이들 물질의 고 산소투과성 하이드로젤 콘택트렌즈 재료로서의 활용도를 알아 보았다. 그 결과, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate의 첨가 비율이 증가할수록 렌즈의 함수율 및 굴절률의 변화는 나타나지 않았으나 산소투과율의 증가는 다소 크게 나타나는 결과를 보였다. 또한 2,4-dihydroxybenzophenone의 첨가는 가시광선의 투과율을 감소시키지 않으면서 자외선의 투과율을 큰 폭으로 감소시키는 것으로 나타났으며, 산소투과율에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 위 결과를 통해 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate는 친수성 하이드로젤 의료용 렌즈의 기본적인 물성인 함수율을 변화시키지 않으면서 산소투과율을 증가시킬 수 있는 콘택트렌즈 재료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgments. 이 연구는 2012년 지식경제부 기술혁신사업(표준기술력향상사업)에 의하여 지원되었습니다.

REFERENCES

1. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, *53*(6), 749.
2. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, *54*(2), 228.
3. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, *54*(6), 755.
4. Weaver, J. V. M.; Bannister, I.; Robinson, K. L.; Bories-Azeau, X.; McKenna, P.; Armes, S. P.; Smallridge, M.;

- McKenna, P. *Macromol* **2004**, *37*, 2395.
5. Mabileau, G.; Moreau M. F.; Filmon, R., Basl, M. F., Chappard, D. *Biomaterials* **2004**, *25*, 5155.
6. Rice, M. A.; Sanchez-Adams, J.; Anseth, K.S. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1968.
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.; Valint, P. L., Jr.; Grobe, G. L. III *Biomaterials* **2001**, *22*(24), 3257.
9. Dumbleton, K. A.; Chalmers, R. L.; Richter, D. B.; Fonn, D. *Optom. Vis. Sci.* **2001**, *78*(3), 147.
10. Keay, L.; Sweeney, D. F.; Jalbert, I.; Skotnitsky, C.; Holden, B. A. *Optom. Vis. Sci.* **2000**, *77*(11), 582.
11. Sung, A. Y. Kim, T. H.; Kong, J. I. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(1), 49.
12. Kennedy M.; Kim K. H.; Harten B.; et al. *Invest Ophthalmol. Vis. Sci.* **1997**, *38*, 2483.
13. Podskochy, A.; Gan, L.; Fagerholm, P. *Cornea* **2000**, *19*, 99.
14. Cai, C. X.; Birk, D. E.; Linsenmayer T. F. *Molecular Biology of the Cell* **1998**, *9*, 1037.
-