

친수성 소프트 콘택트렌즈의 물리적 특성에 미치는 습윤성 재료의 영향

이민제¹, 성아영¹, 김태훈^{2,*}

¹세한대학교 안경광학과, ²백석대학교 안경광학과

투고일(2014년 1월 30일), 수정일(2014년 3월 3일), 게재확정일(2014년 3월 15일)

목적: 본 연구는 glycerin과 PVP(polyvinylpyrrolidone)을 각각 첨가제로 사용하였을 때 친수성 콘택트렌즈의 물성 변화를 평가하였다. **방법:** Glycerin과 PVP(polyvinylpyrrolidone)를 각각 첨가제로 사용하여 교차결합제인 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate) 기본적인 모노머인 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 그리고 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)을 기본 조합으로 하여 공중합하였다. **결과:** 생성된 고분자의 물리적 특성을 측정된 결과 PVP(polyvinylpyrrolidone)의 경우, 굴절률은 1.4382~1.4288로, 인장강도는 0.3446~0.2542 kgf로 각각 감소하였으며, 접착각은 21.44% 감소되고 흡수율은 13.49% 증가하였다. 또한 glycerin의 경우, 굴절률 1.4330~1.4328로, 인장강도는 0.2974~0.2854 kgf로, 흡수율은 35.58~36.53%로 큰 변화를 보이지 않았으며, 접착각의 경우 37.64%가 감소되었다. **결론:** 본 실험결과로 볼 때, 생성된 공중합체는 고 습윤성 안 의료용 렌즈 재료로 사용이 가능하며, 또한 glycerin을 첨가제로 사용하였을 때, 흡수율과 굴절률의 변화를 최소화시킴과 동시에 친수성 렌즈의 습윤성을 증가시켰다.

주제어: 습윤성, 접착각, glycerin, polyvinylpyrrolidone

서 론

최근 콘택트렌즈 착용자의 눈 건강에 대한 관심이 증가하면서 기능성을 가진 여러 가지 콘택트렌즈에 대한 관심이 증가하고 있다. 또한 콘택트렌즈는 눈에 직접 닿도록 사용하기 때문에 착용감뿐만 아니라 여러 가지 안질환과 밀접한 연관이 있어 문제점이 많이 발생된다. 이러한 문제점들을 개선하기 위해 접착각, 굴절률, 흡수율, 인장강도 및 광투과율 등 많은 물성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[1,2] 또한 소프트 콘택트렌즈의 착용감을 증가시키기 위해 친수성의 특성을 나타내는 물질인 AA(acrylic acid), MA(methacrylic acid) 그리고 NVP(N-vinyl-2-pyrrolidone) 등이 사용되고 있으며, 이들 물질들은 흡수율과 습윤성을 동시에 증가 시키는 방법을 이용하여 습윤성을 증가시킨다. 콘택트렌즈의 흡수율이 증가하면 유연성 및 착용감 등이 좋아지는 반면, 렌즈의 강도와 굴절률은 감소하며 침착물이 잘 부착되는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 흡수율의 변화는 최소화 시키면서 습윤성을 증가시키는 고분자에 대한 연구도 계속 진행되고 있다.^[2-4] 친수성 콘택트렌즈에 있어 흡수율은 콘택트렌즈의 편안함과

피팅 특성을 결정하는 가장 중요한 성질 중 하나이며, 습윤성은 콘택트렌즈의 표면에 눈액의 젖음 양상을 결정해 눈물층의 유지와 눈의 생리적인 적응에 최우선 되는 성질 중 하나이다.^[5,6]

Glycerin(1,2,3-propanetriol)은 무색 무취의 점조성을 가진 액체로 보습효과가 뛰어나 화장품, 트리트먼트, 헤어컨디셔너, 보습제 등으로 사용되며, 의약품으로는 진해 거담제, 연고, 시럽, 마취제, 의약품 캡슐의 가소제 등 많은 분야에서 다양하게 활용되고 있다.^[7]

PVP(polyvinylpyrrolidone)는 연황백색의 분말이며, 아주 약한 특이냄새가 나거나 무취이며, 거의 무미에 가깝다. 물에 아주 잘 녹으며, 많은 유기용제에 쉽게 용해되는 특성을 가지고 있다. 또한 수용성 폴리머이며, 일반적으로 소수성 화합물의 용해속도를 높여주는 역할뿐만 아니라 의학적인 분야(상처 드레싱, 피부 케양, 등)에서도 많이 응용될 수 있는 생체적합성이 뛰어난 물질이다.^[8-9] 또한 흡습성이 있으며, 저자극성 화장품, 클렌징 류, 수용성 접착제, 눈물 기능 이상증에 사용되는 점도 높은 안약 등 다양한 곳에 활용된다.^[10]

이에 본 연구는 고습윤성 안의료용 친수성 콘택트렌즈

*Corresponding author: Tae-Hun Kim, TEL: +82-10-2473-1090, E-mail: sn0904@naver.com

제조를 위해 glycerin과 PVP를 첨가제로 각각 사용하여 콘택트렌즈의 재료로 널리 사용되는 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate), EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate) 및 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)과 함께 공중합하여 굴절률(refractive index), 광투과율(optical transmittance), 인장강도(tensile strength), 흡수율(water content) 그리고 습윤성(wettability) 등의 콘택트렌즈의 기본적인 물성을 평가하였다. 또한 보습효과가 뛰어난 glycerin과 수용성 물질인 PVP를 첨가한 콘택트렌즈를 첨가제의 비율을 1~20%로 다양화하여 기본적인 물성변화와 함께 접촉각과 흡수율을 각각 측정하여 고 습윤성 친수성 콘택트렌즈의 재료로서의 활용도를 알아보았다.

실험방법

1. 고분자 중합 및 제조

습윤성이 높은 안의료용 친수성 콘택트렌즈를 제조하기 위해 HEMA와 교차결합제인 EGDMA 그리고 개시제인 AIBN을 사용하여 공중합 하였다. 실험에 사용된 HEMA 개시제로 사용된 AIBN은 JUNSEI사의 제품을 사용하였으며, 교차결합제인 EGDMA, Glycerin 및 PVP는 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하여 중합하였다. 콘택트렌즈 제조방식은 캐스트몰드 방식을 사용하여 중합하였으며, 100°C에서 40분간 열중합하였다. 중합된 콘택트렌즈 sample은 0.9% 생리식염수에 24시간 수화시킨 후 렌즈의 흡수율, 분광투과율, 접촉각, 굴절률 및 인장강도를 각각 측정하였다. 첨가제로 사용된 glycerin과 PVP의 분자식을 Fig. 1에 나타내었다.

친수성 콘택트렌즈의 기본재료인 HEMA에 교차결합제인 EGDMA 그리고 개시제인 AIBN을 Reference 렌즈로 제조 하였으며, glycerin을 1~10%의 비율로 첨가하여 중합하였다. 실험에 사용된 각 렌즈는 glycerin의 첨가 비율에 따라 Ref.-G, gly1, gly3, gly5, gly7 및 gly10로 명명하였다. 또한 각 조합별로 5개 sample의 측정 평균값을 사용하여 흡수율, 굴절률, 광투과율, 인장강도 및 습윤성 등의 물리적 특성을 각각 결정하였다. Glycerin을 첨가한 조합의 배합비를 Table 1에 나타내었다.

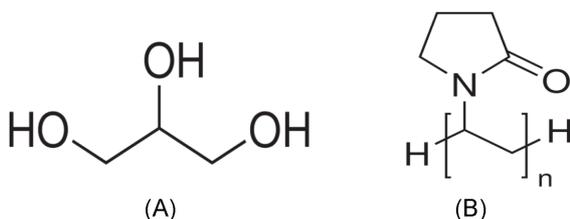


Fig. 1. Chemical structures of additives. (A) Glycerin, (B) PVP

Table 1. Percent compositions of samples (Ind. Glycerin)

Unit : %

Sample	HEMA	EGDMA	Glycerin
Ref.-G	99.01	0.99	0.00
gly1	98.04	0.98	0.98
gly3	96.15	0.96	2.88
gly5	94.34	0.94	4.72
gly7	92.59	0.93	6.48
gly10	90.09	0.90	9.01

Table 2. Percent compositions of samples (Ind. PVP)

Unit : %

Sample	HEMA	EGDMA	PVP
Ref.-P	99.01	0.99	0.00
PVP1	98.04	0.98	0.98
PVP5	94.34	0.94	4.72
PVP10	90.09	0.90	9.01
PVP15	86.21	0.86	12.93
PVP20	82.64	0.83	16.53

또한 PVP를 1~20%의 비율로 첨가하여 중합한 후 실험에 사용된 각 렌즈는 PVP의 첨가 비율별로 각각 Ref.-P, PVP1, PVP5, PVP10, PVP15 그리고 PVP20로 명명하였다. 또한 각 조합별로 5개의 sample의 평균을 사용하여 흡수율, 굴절률, 광투과율, 인장강도 및 습윤성을 각각 측정하였다. PVP를 첨가한 조합의 배합비를 Table 2에 나타내었다.

2. 측정기기 및 분석

제조된 친수성 렌즈의 흡수율은 Gravimetric method를 사용하여 측정하였다. 시료의 건조는 Microwave Oven을 사용하여 건조하였고, 건조된 시료 및 흡수된 시료의 무게는 전자저울(AR2140, OHAUS, U.S.A.)을 사용하여 측정 후 계산식에 의해 산출하였다.

제조된 콘택트렌즈의 습윤성 측정은 접촉각 측정기(Phoenix-Mini, S.E.O., Korea)를 사용하여 접촉각을 측정하여 평가하였으며, 접촉각의 측정은 상온에서 순수한 증류수를 콘택트렌즈 sample의 표면에 떨어뜨려 그 각을 측정하였다.

굴절률은 ABBE Refractometer (NAR II, ATAGO, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 측정하였다. 분광투과율은 spectral transmittance meter(TM-2, TOPCON, Japan)를 사용하였으며, 콘택트렌즈 표면의 수분을 제거한 상태에서 UV-B, UV-A 및 가시광선 영역에 대한 투과율

을 각각 5회씩 측정하여 백분율로 나타낸 값의 평균을 계산하여 결정하였다. 인장강도는 전 처리한 콘택트렌즈의 표면의 수분을 제거한 상태에서 인장강도 측정기(Model-2257, AIKOH Engineering, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 각각 5회 측정하여 평균값으로 계산하여 나타내었다.

결과 및 고찰

제조된 콘택트렌즈의 함수율을 측정한 결과, glycerin 첨가 조합의 경우 시료를 첨가하지 않은 Ref.-G의 평균 함수율은 35.93%로 나타났으며, 비율별로 첨가한 평균 함수율은 35.58~36.53%의 범위로 나타났다. 또한 PVP의 경우 시료를 첨가하지 않은 Ref.-P의 평균 함수율은 35.27%로, PVP 함량 1~20%의 평균 함수율은 36.15~41.79%의 범위로 나타나는 것을 볼 수 있었다. Glycerin의 경우 큰 변화를 나타내지 않았으나, PVP의 경우 첨가비율에 따라 함수율이 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 glycerin을 첨가제로 사용한 경우 친수성 물질임에도 불구하고 분자 구조상 OH기가 증가하면서 HEMA와의 경쟁반

응이 증가되어 전체적인 함수율이 증가되지 않은 것으로 판단된다. 각 조합의 함수율 변화 그래프를 Fig. 2에 나타내었다.

Glycerin을 포함한 sample의 굴절률 측정 결과, glycerin이 첨가되지 않은 Ref.-G가 1.4330으로 나타났으며, gly1 1.4330, gly3 1.4328, gly5 1.4330, gly7 1.4330 그리고 gly10는 1.4330으로 각각 나타났다. 굴절력 측정 결과 glycerin의 첨가량에 따라 큰 변화는 나타나지 않았다.

또한 PVP(polyvinylpyrrolidone)를 첨가제로 사용한 sample의 굴절률 측정 결과, PVP가 첨가되지 않은 Ref.-P가 1.4390으로 나타났으며, PVP1 1.4382, PVP5 1.4358, PVP10 1.4334, PVP15 1.4314 그리고 PVP20는 1.4288으로 각각 나타났다. 측정된 굴절률 값은 PVP의 첨가량에 따라 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 함수율의 증가와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 각 조합의 함수율 변화 그래프를 Fig. 3에 나타내었다.

각 콘택트렌즈 sample의 UV-B, UV-A 및 가시광선 영역의 투과율을 측정된 결과, Ref.-G는 각각 UV-B 86.4%, UV-A 88.4% 그리고 가시광선 91.2%의 투과율을 나타내

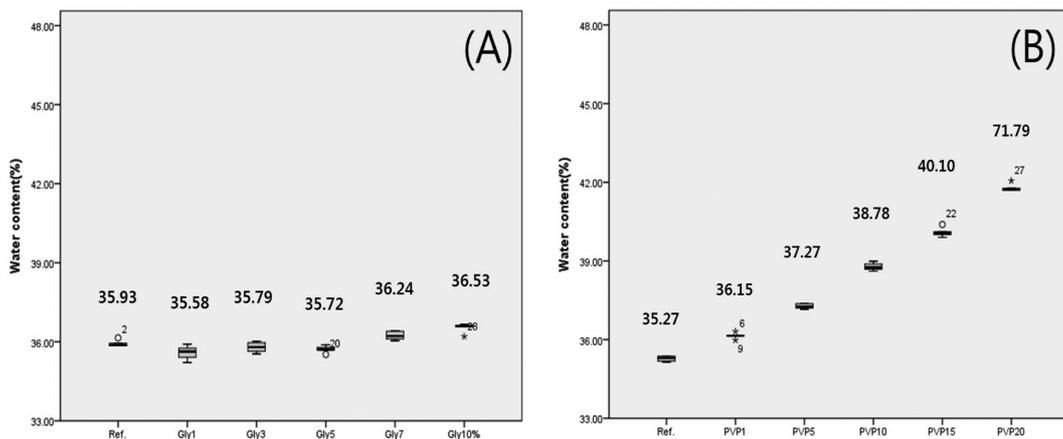


Fig. 2. Water content of samples. (A) Glycerin, (B) PVP

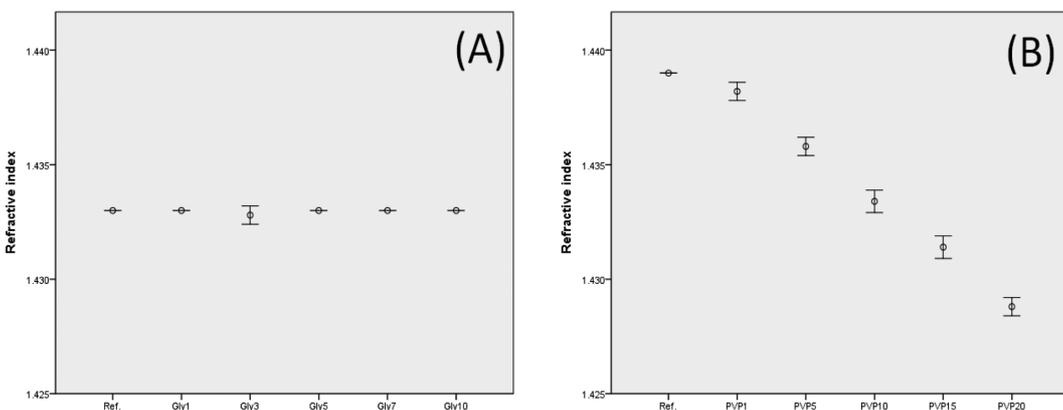


Fig. 3. Refractive index of samples. (A) Glycerin, (B) PVP

Table 3. Optical transmittance of samples (Ind. Glycerin)

Unit : %

Sample	UV-B	UV-A	Vis.
Ref.-G	86.4	88.4	91.2
gly1	85.4	88.0	90.8
gly3	85.2	87.4	90.6
gly5	85.6	87.8	90.6
gly7	86.4	88.6	91.2
gly10	86.8	88.6	91.0

Table 4. Optical transmittance of samples (Ind. PVP)

Unit : %

Sample	UV-B	UV-A	Vis.
Ref.-P	84.6	87.6	90.0
PVP1	83.8	87.0	91.4
PVP5	81.2	85.8	90.6
PVP10	78.0	84.0	90.4
PVP15	75.6	82.6	90.6
PVP20	72.2	81.0	90.2

었다. 또한 glycerin의 첨가량에 따라 광투과율을 측정 한 결과, UV-B 85.2~86.8%, UV-A 87.4~88.6% 및 가시광선 90.6~91.2%의 범위로 나타났다. Glycerin의 첨가량에 따른 자외선 투과율과 가시광선 투과율 모두 뚜렷한 변화는 나타나지 않았다. 그러나 일반적인 콘택트렌즈의 가시광선 투과도를 만족하는 수치이며, glycerin을 포함한 모든 조합은 자외선을 차단하지 못하는 것으로 판단된다. Glycerin을 포함한 조합의 광투과율 결과를 Table 3에 나타내었다.

또한 PVP의 첨가량에 따라 제조된 렌즈의 광투과율을 측정 한 결과, PVP의 첨가량을 1~20%로 하였을 때, UV-B 87.6~81.0%, UV-A 84.6~72.2% 그리고 가시광선 투과율의 경우, 90.0~91.4%의 범위로 나타났다. PVP의 첨가량에 따른 가시광선 투과율 모두 큰 변화를 보이지는 않았으나 자외선 영역의 투과율이 다소 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 PVP의 고유한 광학적 특성이 비율별로 콘택트렌즈에 반영된 결과로 판단된다. PVP를 포함한 조합의 광투과율 결과를 Table 4에 나타내었으며, 각 조합의 대표적인 광투과율 그래프를 Fig. 4에 나타내었다.

제조된 친수성 렌즈의 인장강도를 측정 한 결과, 첨가제를 첨가하지 않은 Ref.-G가 0.2958 kgf로 나타났으며, gly1 0.2914, gly3 0.2878, gly5 0.2854, gly7 0.2974 그리고 gly10의 경우 0.2882 kgf로 각각 나타났으며, glycerin의 첨가량에 따른 인장강도의 큰 변화는 나타나지 않았다.

또한 PVP를 첨가한 조합의 경우 Ref.-P가 0.3556 kgf으

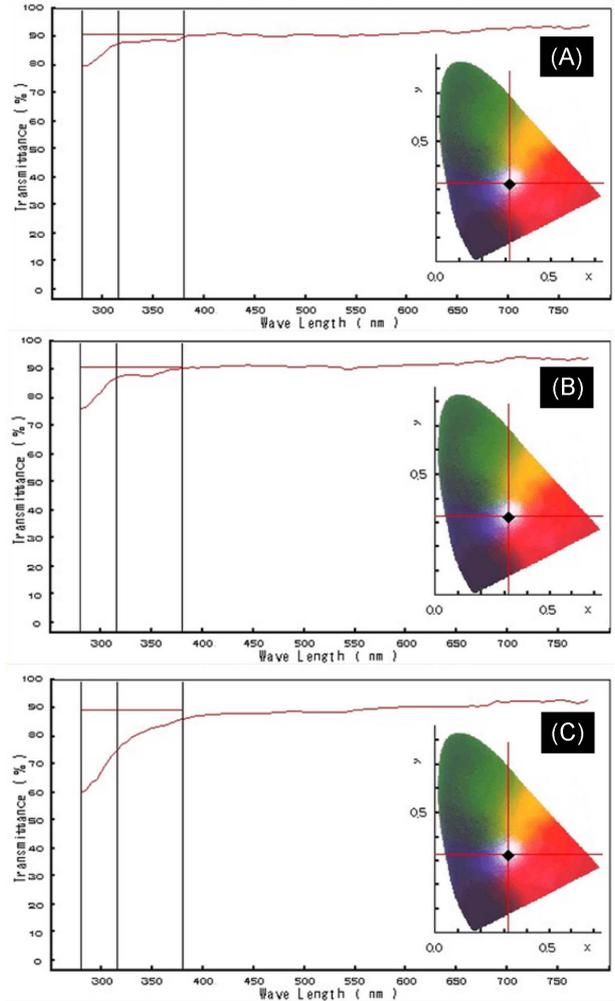


Fig. 4. Optical transmittance of samples. (A) Ref.-1, (B) gly10, (C) PVP20

로 나타났고, PVP1은 0.3446, PVP5 0.3286, PVP10 0.2886, PVP15 0.2574 그리고 PVP20 0.2542 kgf로 첨가 비율이 증가함에 따라 다소 인장강도가 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 첨가량에 따른 함수율의 증가로 인한 결과로 판단된다. Glycerin과 PVP의 인장강도를 Fig. 5에 비교하여 나타내었다.

제조된 렌즈의 습윤성 평가를 위해 접촉각을 측정 한 결과, glycerin 첨가 조합의 경우, 시료가 포함되지 않은 Ref.-G가 56.72°, glycerin의 첨가량에 따라 gly1 53.85°, gly3 47.19°, gly5 37.02°, gly7 38.93° 그리고 gly10 33.58°로 glycerin의 비율이 증가할수록 접촉각이 감소하는 것으로 나타나 glycerin의 비율이 증가할수록 습윤성이 향상됨을 알 수 있었다. 일반적으로 함수율의 증가는 표면의 습윤성을 증가시키므로 함수율과 습윤성은 동시에 증가하게 된다. 그러나 함수율이 증가하면 강도의 감소, 단백질 침착 등의 단점이 발생하는데 glycerin의 경우 함수율 및 인장강도에 큰 영향을 미치지 않고 습윤성을 증가시키는 것

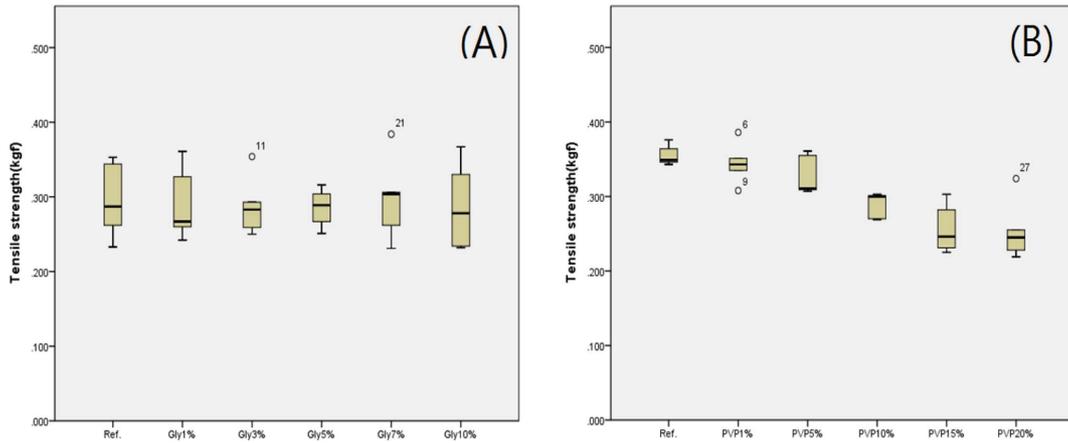


Fig. 5. Tensile strength of samples. (A) Glycerin, (B) PVP

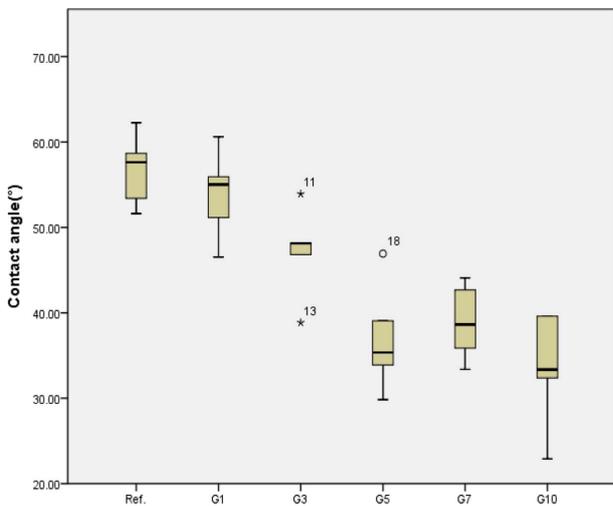


Fig. 6. Contact angle distribution of samples (Inc. Glycerin)

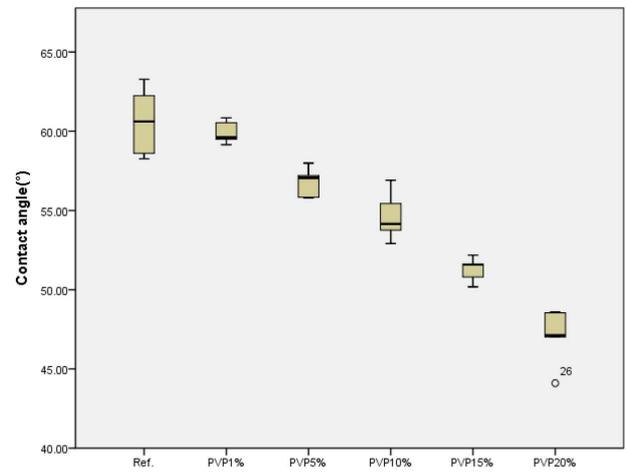


Fig. 8. Contact angle distribution of samples (Inc. PVP)

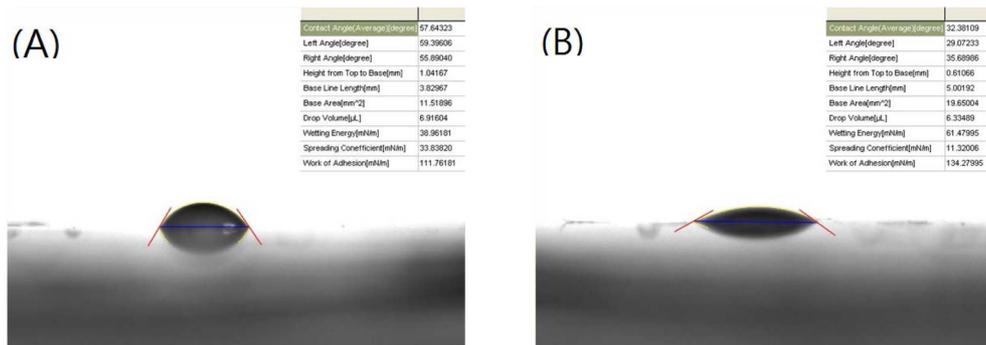


Fig. 7. Contact angle of samples. (A) Ref.-G, (B) Glycerin

으로 나타났다. 이는 glycerin의 보습 특성이 표면의 특성만을 변화시켜 습윤성이 향상되는 것으로 판단된다. Glycerin을 포함한 조합의 접촉각 변화 양상 및 접촉각 측정 결과를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다.

또한 PVP 경우, 시료를 포함되지 않은 Ref.-P가 60.60 PVP의 첨가량에 따라 PVP1 59.93, PVP5 56.78, PVP10 54.63, PVP15 51.27 그리고 PVP20의 경우 47.08로 PVP

의 비율이 증가할수록 접촉각이 감소하는 것으로 나타나 PVP의 함량에 따라 습윤성이 증가되는 것으로 나타났다. 이는 함수율의 증가로 인한 습윤성의 증가로 판단된다. PVP를 포함한 조합의 접촉각 변화 양상을 Fig. 8과 9에 각각 나타내었다.

PVP의 경우 일반적인 콘택트렌즈의 특성에 따라 함수율이 증가함에 따라 습윤성이 증가하는 것으로 나타났다.

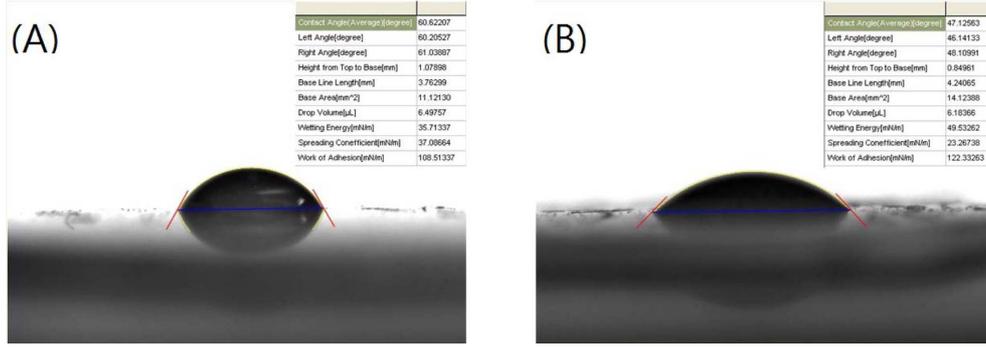


Fig. 9. Contact angle of sample. (A) Ref.-P, (B) PVP

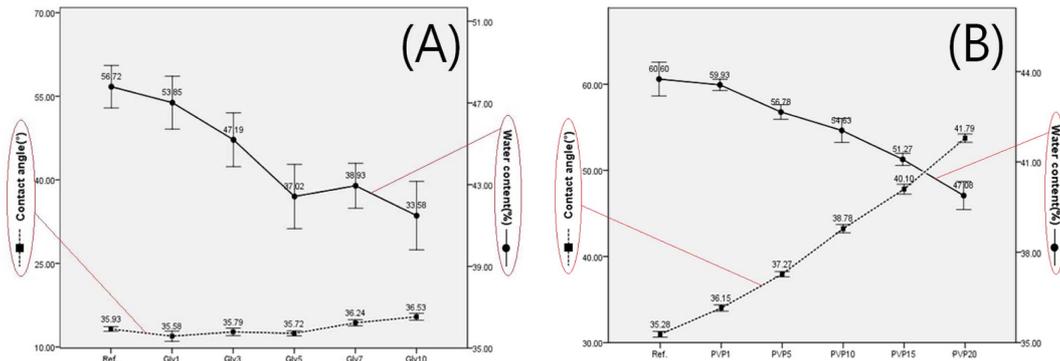


Fig. 10. Contact angle and water content of samples. (A) glycerin, (B) PVP

본 결과로 볼 때, glycerin의 경우 함수율의 변화를 최소화시키며 흡윤성을 증가시키는 고 흡윤성 안의료용 렌즈의 소재로 적합하고, PVP의 경우 함수율과 흡윤성을 동시에 증가시키는 안의료용 렌즈의 소재로 적합할 것으로 판단된다. 각 첨가제에 의한 함수율에 따른 접촉각 변화 그래프를 Fig. 10에 나타내었다.

결 론

본 연구는 친수성 콘택트렌즈의 재료로 사용되는 기본적인 폴리머인 HEMA와 교차결합제인 EGDMA 그리고 개시제인 AIBN을 기본조합 reference 렌즈로 사용하여, 첨가제인 glycerin을 1~10% 비율로, 그리고 PVP의 경우 1~20%의 비율로 첨가하여 공중합 한 후, 제조된 콘택트렌즈의 기본 물성인 굴절률, 광투과율, 함수율, 흡윤성 및 인장강도 등을 각각 측정하여 그 경향을 비교, 분석하였다.

실험결과, PVP를 첨가제로 사용한 친수성 소프트 콘택트렌즈의 경우 기본적인 물리적 특성인 광투과율과 인장강도 등의 값이 일반적 수치에 만족하였으며, 일반적인 콘택트렌즈의 특성에 따라 함수율의 증가와 굴절률의 감소를 보였다. 따라서 흡윤성, 함수율 모두 증가하는 경향을 나타내어 고 흡윤성, 고 함수율 콘택트렌즈의 재료로 적합함을 알 수 있었다. 또한 glycerin을 첨가제로 사용한 친수

성 소프트 콘택트렌즈는 친수성 콘택트렌즈의 기본적인 물리적 특성인 굴절률, 함수율, 광투과율 및 인장강도 등을 대체로 만족하였다. 대부분의 콘택트렌즈의 경우, 함수율이 증가되면, 흡윤성도 같이 향상되어 침착물이 잘 부착되는 단점이 있는 반면, glycerin을 첨가한 콘택트렌즈에서는 함수율의 변화를 최소화 하면서 높은 흡윤성을 가진 소프트 콘택트렌즈의 재료로 적합하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] Kim TH, Sung AY. Physical Characterization and Contact Lens Application of Polymer Produced with Propylene Glycol Additive. J Korean Chem Soc. 2010;54(1):105-109.
- [2] Cho SA, Kim TH, Sung AY. Polymerization and Characterization of Ophthalmic Polymer Containing Glycerol dimethacrylate with High Wettability. J Korean Chem Soc. 2011;55(2):283-289.
- [3] Kim DH, Kim TH, Sung AY. Study on the Strength and Surface Characteristics of Ophthalmic Copolymer with Glycol Group. J Korean Chem Soc. 2012;56(2):297-302.
- [4] Ye KH, Kim TH, Sung AY. Study on the water content variation of contact lens with silicone type. Korean J Vis Sci. 2008;10(1):63-70.

- [5] Masnick KB, Holden BA. A Study of water content and parametric variations of hydrophilic contact lenses. *Aust J Optom.* 1972;55(12):481-487.
- [6] Tranoudis I, Efron N. Parameter stability of soft contact lenses made from different materials. *Contact Lens & Anterior Eye.* 2004;27(3):115-131.
- [7] Yazdani SS, Gonzalez R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology.* 2007;18(3):213-219.
- [8] Kanaze FI, Kokkalou E, Niopas I, Barmpalexis P, Georgarakis E, Bikiaris E. Dissolution rate and stability study of flavanone aglycones, naringenin and hesperetin, by drug delivery systems based on polyvinylpyrrolidone (PVP) nano-dispersions. *Drug Development and Industrial Pharmacy.* 2007;36(3):292-301.
- [9] Han IS, lim YM, Kwon HJ, Park JS, No YC Preparation and Characterization of Polyvinylpyrrolidone/ κ -Carrageenan/Hxanediol Hydrogel by Gamma-ray Irradiation. *Polymer (Korea).* 2011;35(1):13-16.
- [10] Chun YS. Current concepts and therapeutic management of Dry Eye. *J Korean Med Assoc.* 2007;50(9):842-847.

Influence of Wetting Agents on Physical Properties of Soft Contact Lens

Min-Jae Lee¹, A-Young Sung¹, and Tae-Hun Kim^{2,*}

¹Dept. of Ophthalmic Optics, Sehan University 526-702, Korea

²Dept. of Visual Optics, Baekseok University 330-704, Korea

(Received January 30, 2014; Revised March 3, 2014; Accepted March 15, 2014)

Purpose: The physical and optical characteristics of hydrophilic contact lens polymerized with addition of glycerin and PVP(polyvinylpyrrolidone) in the basic hydrogel contact lens material were evaluated. **Methods:** This study used glycerin and PVP(polyvinylpyrrolidone) with the cross-linker EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) and the initiator AIBN (azobisisobutyronitrile) for copolymerization. **Results:** Measurements of the physical characteristics of the copolymerized material including PVP(polyvinylpyrrolidone) showed the refractive index of 1.4382~1.4288, tensile strength of 0.3446~2542 kgf and water content and contact angle of sample showed the increase of 13.49% and decrease of 21.44% independently. And also, the physical characteristics of the copolymerized material including glycerin showed the refractive index of 1.4330~1.4328, tensile strength of 0.2974~0.2854 kgf, water content 35.58~36.53% and contact angle of sample showed the decrease of 37.64%. **Conclusions:** Based on the results of this study, the produced copolymers is suitable for conventional lens with high wettability. Also, glycerin minimized the changes of water content and refractive index at the same time, increased the wettability of the hydrogel lens materials.

Key words: Wettability, Contact angle, Glycerin, Polyvinylpyrrolidone