

## 안의료용 렌즈 적용을 위한 Vinyl Group으로 치환된 Naphthalene 및 Anthracene을 포함하는 고분자 소재의 물성평가

김태훈 · 김동현<sup>†</sup> · 이민제<sup>†</sup> · 김득현<sup>†</sup> · 노정원<sup>†</sup> · 성아영<sup>†,\*</sup>

백석대학교 안경광학과

<sup>†</sup>세한대학교 안경광학과

(접수 2013. 10. 22; 게재확정 2013. 11. 11)

## Evaluation of Physical Properties of Polymeric Material Containing Vinyl-Substituted Naphthalene and Anthracene for Ophthalmic Application

Tae-Hun Kim, Dong-Hyun Kim<sup>†</sup>, Min-Jae Lee<sup>†</sup>, Duck-hyun Kim<sup>†</sup>, Jung-won No<sup>†</sup>, and A-Young Sung<sup>†,\*</sup>

Department of Visual Optics, Baekseok University, Chonnan, Korea

<sup>†</sup>Department of Ophthalmic Optics, Sehan University, Jeonnam, Korea. \*E-mail: say@sehan.ac.kr

(Received October 22, 2013; Accepted November 11, 2013)

주제어: 산소투과율, 굴절률, 함수율

Key words: Oxygen transmittance, Refractive index, Water content

### 서 론

최근 오존층 파괴 등과 같은 환경문제의 대두로 자외선이 인체에 미치는 영향에 관한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다. 일반적으로 자외선은 인체의 피부조직 각 층을 통과하면서 반사, 흡수 및 산란되거나 침투된다. 인체에 침투된 자외선은 여러 가지 좋지 않은 영향을 미치게 되는데 특히 인체의 시각기관은 기능적인 특징으로 인해 피부조직과 다르게 자외선으로부터 더욱 취약한 특징을 가지고 있다. 자외선으로 인한 시각기관의 부작용은 각막을 비롯한 수정체와 망막까지 손상을 주며, 이로 인해 백내장, 광선황반 병증 등을 유발한다.<sup>1-6</sup> 특히, UV-B는 망막의 광산화 작용으로 인하여 망막염을 일으키며 UV-A는 수정체 내의 hydroxykynurenin, kynurenine, 3-hydroxykynurenine glucoside 물질 등으로 인하여 차단되지만 수정체 노화로 인하여 필터 기능이 떨어지면 망막에 영향을 줄 수 있다.<sup>7,8</sup>

자외선으로부터 인체의 시각기관을 보호하기 위하여 자외선을 차단하는 안의료용 고분자의 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며, 첨가제로 사용하는 소재도 매우 다양화되고 있다.<sup>9-12</sup> 특히, 최근에는 나노물질을 이용하여 자외선을 차단하는 다양한 연구가 진행되고 있다. 나노구조 물질들은 독특한 전기적, 자기적 및 광학적 특성을 지니고 있어 여러 분야에 매우 폭넓게 사용되고 있으며, 나노구조 물질의 특성 중 항균성은 안의료용 콘택트렌즈의 부작용

을 감소시킬 수 있어 그 활용도가 매우 크다. 또한 최근에는 나노 구조 물질들이 지닌 항균성뿐만 아니라 표면적, 광학적 특성들을 콘택트렌즈에 적용하려는 연구도 진행되고 있다.<sup>13-15</sup> 그러나 콘택트렌즈의 자외선을 차단하기 위해 사용되는 나노물질들은 대부분 광학적 특성에는 큰 영향을 미치나 물리적 특성에는 비교적 영향을 주지 않는다. 안의료용 렌즈 소재는 시력교정 목적의 광학적 기능뿐만 아니라 각막 표면에 착용하는 특성으로 인하여 함수율, 습윤성 및 산소투과성 등의 특성이 매우 중요하게 작용한다. 일반적으로 naphthyl기를 포함하는 고분자 물질 중 poly(2-vinylnaphthalene; 2VN)은 분자내 naphthyl기의 공명 구조에 의해 전자빔이나 자외선, 방사선 등에 매우 안정하다.<sup>16</sup> 또한 약 130 °C의 유리전이 온도를 나타내어 2-VN계 중합체는 높은 내열성과 내방사선을 가질 수 있어 다양한 분야에서 사용되고 있다.<sup>17</sup> 또한 anthracene 유도체들은 독특한 광학적 특성으로 인해 플라즈마 디스플레이 패널, 발광 소자, 발광 장치, 전자기기 등에 널리 사용되는 물질이다. 이에 본 연구는 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone, methyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate에 2-vinylnaphthalene과 9-vinylanthracene을 비율별로 첨가하여 안의료용 콘택트렌즈 재질을 중합하고 제조된 렌즈 재질의 가시광선 투과도를 비롯한 자외선 투과도와 같은 광학적 특성과 두 물질이 렌즈의 함수율 및 굴절률에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 표면

특성을 비교하기 위해 접촉각을 측정하여 습윤성을 평가하였다.

## 실 험

### 시약 및 재료

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)는 모두 Aldrich사 제품을 사용하였다. 또한 기능성 첨가제로 사용된 2-vinylnaphthalene과 9-vinylanthracene은 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였다. 실험에 사용한 첨가제의 화학식을 Fig. 1에 나타내었다.

### 고분자 중합

렌즈 제조용 고분자의 중합은 친수성 안의료용 콘택트 렌즈 재료로 널리 사용되는 HEMA, NVP, MMA와 가교제인 EGDMA를 기본 조합으로 하였으며, 개시제로는 AIBN을

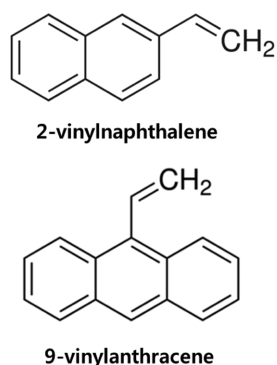


Figure 1. Structures of additives.

Table 1. Percent compositions of samples

	HEMA	MMA	NVP	EGDMA	2VN <sup>+</sup>	9VA <sup>++</sup>
Ref.	93.90	0.94	4.69	0.47	0.00	–
2VN_1	93.68	0.94	4.68	0.47	0.23	–
2VN_2	93.46	0.93	4.67	0.47	0.47	–
2VN_3	93.24	0.93	4.66	0.47	0.70	–
2VN_4	93.02	0.93	4.65	0.47	0.93	–
2VN_5	92.59	0.93	4.63	0.46	1.39	–
9VA_1	93.68	0.94	4.68	0.47	–	0.23
9VA_2	93.46	0.93	4.67	0.47	–	0.47
9VA_3	93.24	0.93	4.66	0.47	–	0.70
9VA_4	93.02	0.93	4.65	0.47	–	0.93
9VA_5	92.59	0.93	4.63	0.46	–	1.39

2VN<sup>+</sup>: 2-vinylnaphthalene, 9VA<sup>++</sup>: 9-vinylanthracene

사용하였다. 그리고 광학적, 물리적 및 표면적 특성 변화를 알아보기 위해 2-vinylnaphthalene과 9-vinylanthracene은 기본 조합에 비율별로 각각 첨가한 후 중합하였다. 중합은 열중합 방식을 사용하여 중합하였으며, 안의료용 렌즈의 성형은 cast mould 방법을 사용하였다. 모든 조합은 각각 5개의 sample을 제조한 후 실험하여 평균값을 나타내었으며, 제조된 콘택트렌즈 sample은 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시켜 전처리한 후 실험하였다. 첨가제의 첨가 비율에 따라 2-vinylnaphthalene을 첨가한 조합은 각각 2VN\_1, 2VN\_2, 2VN\_3, 2VN\_4, 그리고 2VN\_5로 명명하였으며, 9-vinylanthracene을 첨가한 조합은 9VA\_1, 9VA\_2, 9VA\_3, 9VA\_4, 그리고 9VA\_5로 각각 명명하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 sample의 배합비를 Table 1에 정리하여 나타내었다.

### 측정기기 및 분석

실험에 사용된 모든 제조된 렌즈 sample은 검사 24시간 전에 표준 식염수 용액에 보관하고 검사 온도(상온)에서 최소한 2시간 동안 유지하여 평형을 이루게 하였다. 또한 각각의 조합에 대해 총 5개의 sample을 제조한 후 각각 물성을 실험하여 평균값을 사용하였다.

제조된 콘택트렌즈는 gravimetric method를 사용하여 흡수율을 측정하였으며, 굴절률은 ABBE refractometer (ATAGO NAR IT, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 측정하였다. 분광투과율은 spectral transmittance meter (TOPCON TM-2, Japan)를 사용하여, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율을 측정하고 백분율로 표시하여 나타내었다. 또한 렌즈의 습윤성 측정을 위해 sessile drop method로 접촉각을 측정하여 평가하였다.

## 결과 및 고찰

### 고분자 중합 및 제조

기본 조합인 Ref.는 HEMA, NVP, MMA와 가교제인 EGDMA를 사용하여 중합하였으며, 중합한 콘택트렌즈는 전체적으로 무색의 투명한 렌즈로 제조되었다. 또한 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과, 전체적으로 유연하고 부드러운 특성을 나타내었다. 기본조합에 2-vinylnaphthalene을 비율별로 첨가한 2VA 조합의 중합 결과, 무색의 투명한 렌즈가 제조되었으며, 기본조합인 Ref.에 9-vinylanthracene을 첨가한 9VA 조합은 옅은 황색의 투명한 렌즈가 제조되었다. 9VA 조합은 9-vinylanthracene의 첨가 비율이 증가할수록 렌즈에 나타난 황색이 더 짙어지는 결과를 보였다. 두 조합 모두 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과, 전체적으로 유연한 하이드로젤 안의료용 렌즈의 특징을 보였다. 제조된 렌즈 사진을 Fig. 2에 나타내었다.

### 물리적 특성

#### 함수율과 굴절률

제조된 친수성 안의료용 렌즈의 함수율을 측정된 결과, 2-vinylnaphthalene과 9-vinylanthracene을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 37.13%로 측정되어 일반적인 친수성 하이드로젤 렌즈 함수율 값을 나타내었다. 기본 Ref. 조합에 2-vinylnaphthalene을 비율별로 첨가한 2VN sample의 평균 함수율은 33.48~36.91%의 범위로 측정되었으며, 2-vinylnaphthalene의 첨가 비율이 증가할수록 일정하게 함수율이 감소하였다. 또한 Ref. 조합에 9-vinylanthracene을 비율별로 첨가한 9VA 조합의 평균 함수율은 35.70~37.04%로 측정되었으며, 9-vinylanthracene의 첨가 비율이 증가할수록 함수율이 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 9VA 조합은 2VN 조합에 비해 함수율의 감소는 크지 않은 것으로 나타났으며, 이는 각 물질이 지닌 vinyl group의 영향이 다르게 미친 결과로 판단된다. 또한 두 조합 모두 약 1.4%를 첨가



Figure 2. Tinted hydrogel lenses containing additives.

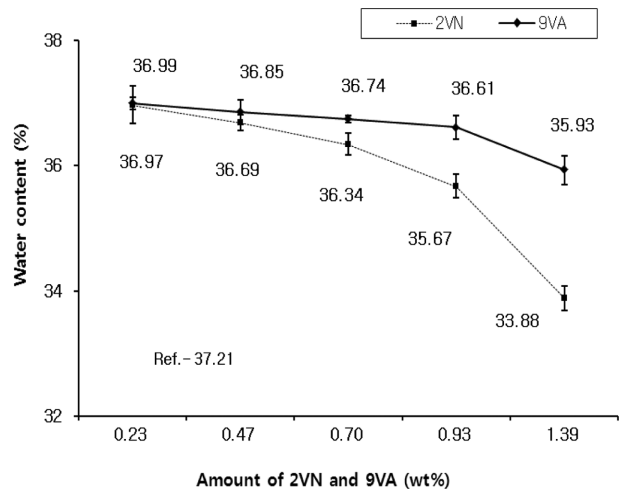


Figure 3. Effect of 2-vinylnaphthalene and 9-vinylanthracene on water content.

한 조합에서 함수율의 급격한 하락을 보였으며, 2-vinylnaphthalene을 첨가한 2VA 조합의 함수율 감소가 더 급격하게 나타났다. 2-Vinylnaphthalene을 첨가한 2VN 조합과 9-vinylanthracene를 첨가한 9VA 조합의 첨가 비율에 따른 함수율 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

제조된 안의료용 렌즈의 굴절률을 측정된 결과, 2-vinylnaphthalene과 9-vinylanthracene을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 굴절률은 1.4340으로 일반적인 하이드로젤 렌즈의 굴절률과 비슷한 수치를 나타냈다. Ref. 조합에 2-vinylnaphthalene을 비율별로 첨가한 2VN 조합의 경우 굴절률은 1.4352~1.4480의 범위로 나타났으며, 2-vinylnaphthalene의 첨가 비율이 증가할수록 함수율과는 반대로 굴절률은 증가하는 것으로 나타났다. 기본 Ref. 조합에 9-vinylanthracene을 비율별로 첨가한 9VA 조합의 굴절률은 1.4340~1.4380의 범위로 나타났으며, 9-vinylanthracene의 첨가 비율이 증가할수록 굴절률은 증가하는 경향을 나타내었다. 두 조합의 굴절률 측정 결과, 함수율과 마찬가지로 약 1.4% 첨가한 각 조합에서 굴절률의 큰 변화를 보였으며 2VN\_5의 굴절률 변화가 가장 큰 것으로 나타났다. 두 조합의 함수율 및 굴절률 측정 결과를 Table 2에 나타내었다.

### 접촉각

중합된 친수성 렌즈의 표면 습윤성을 확인하기 위해 각 sample의 접촉각을 측정된 결과, 2-vinylnaphthalene과 9-vinylanthracene을 첨가하지 않은 Ref. 조합의 평균 접촉각은 51.45°로 측정되었으며, 일반적인 하이드로젤 안의료용 렌즈 보다는 다소 높은 수치를 나타내었다. Ref. 조합에 2-vinylnaphthalene을 첨가한 2VN 조합의 접촉각을 측정된 결과, 2VN\_1 53.49°, 2VN\_2 55.34°, 2VN\_3 57.74°, 2VN\_4

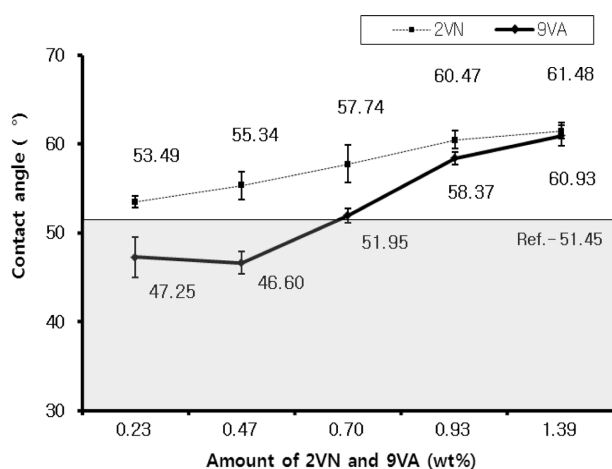
**Table 2.** Water content and refractive index of samples

Sample	*w <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (%)	Refractive index
Ref.	37.13	1.4340
2VN_1	36.91	1.4352
2VN_2	36.52	1.4370
2VN_3	36.31	1.4390
2VN_4	35.52	1.4418
2VN_5	33.48	1.4480
9VA_1	37.04	1.4340
9VA_2	36.71	1.4350
9VA_3	36.66	1.4354
9VA_4	36.44	1.4360
9VA_5	35.70	1.4380

\*w<sub>H<sub>2</sub>O</sub> is the water content

60.47°, 그리고 2VN\_5 61.48°로 각각 측정되었다. 전체적으로 2-vinylnaphthalene의 첨가 비율이 증가할수록 접촉각은 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 접촉각에 영향을 주는 함수율의 감소에 비해 접촉각의 감소가 더 큰 것으로 나타났으며, 함수율이 급격히 감소했던 2VN\_5 조합에서도 접촉각의 급격한 증가는 나타나지 않아 함수율보다 2-vinylnaphthalene의 첨가가 표면특성에 더 큰 영향을 준 것으로 판단된다.

Ref. 조합에 9-vinylanthracene을 첨가한 9VA 조합의 접촉각을 측정한 결과, 9VA\_1은 47.25°, 9VA\_2는 46.60°, 9VA\_3은 51.95°, 9VA\_4는 58.37°, 그리고 9VA\_5는 60.93°로 측정되었다. 9VA 조합의 경우 9-vinylanthracene을 약 0.47% 첨가할 때까지는 접촉각의 감소를 보였으나 약 0.70%를 첨가한 조합부터는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 친수성 렌즈 표면의 습윤성을 알아보기 위한 접촉각 측정 결과, 2VN 조합과 마찬가지로 콘택트렌즈의 함수율보다는 첨



**Figure 4.** Effect of 2-vinylnaphthalene and 9-vinylanthracene on contact angle.

가제에 따른 표면 변화가 접촉각에 더 큰 영향을 준 것으로 판단된다. 각 조합의 접촉각 측정 결과를 Fig. 4에 비교하여 나타내었다.

### 분광투과율

중합된 친수성 렌즈의 광학적 특성을 알아보기 위해 분광투과율을 측정한 결과, 2-vinylnaphthalene과 9-vinylanthracene을 첨가하지 않은 Ref. 조합의 평균 가시광선 투과율은 90.0%로 매우 높게 측정되었으며, 자외선의 경우는 UV-B 80.3%, UV-A 84.8%를 나타내어 자외선을 차단하지는 못하는 것으로 나타났다.

기본조합인 Ref.에 2-vinylnaphthalene을 첨가한 2VN 조합의 평균 분광투과율을 측정한 결과, 가시광선 투과율은 89.4–90.9%의 범위로 측정되었다. 모든 조합에서 매우 높은 가시광선 투과율을 나타내었으며, 2-vinylnaphthalene의 첨가가 가시광선 투과율에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 2VN 조합의 UV-B 투과율을 측정한 결과, 13.2–61.1%의 범위로 측정되었으며, 2-vinylnaphthalene의 첨가비율이 증가할수록 UV-B 투과율은 감소하는 것으로 나타났다. 2VN 조합의 UV-A 투과율을 측정한 결과, 57.2–80.2%로 측정되었으며, 2-vinylnaphthalene의 첨가비율이 증가할수록 UV-A의 투과율은 감소하는 것으로 나타났다. 전체적으로 2-vinylnaphthalene의 첨가는 가시광선 투과율에는 영향을 주지 않았으나 자외선 영역에서의 투과율은 감소시켜 일정부분 자외선 차단성을 지니는 것으로 나타났으며, UV-B 투과율 감소가 UV-A 투과율 감소보다 더 큰 것으로 나타났다. 2VN 조합의 분광투과율 결과를 Table 3에 나타냈으며, 2VN 조합의 분광투과율 그래프를 Fig. 5에 각각 비교하여 나타내었다.

기본조합인 Ref.에 9-vinylanthracene을 첨가한 9VA 조합의 평균 분광투과율을 측정한 결과, 가시광선 투과율은 72.1–90.4%의 범위로 측정되었다. 모든 조합에서 비교적 높은 가시광선 투과율을 나타내었으나 9-vinylanthracene의 첨가 비율이 증가할수록 가시광선 투과율이 다소 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 가시광선 투과율의 감소는 투명도의 저하가 아닌 400–420 nm 영역에서의 투과도 감소가 미

**Table 3.** Spectral transmittances of samples (containing 2-vinylnaphthalene)

Sample	UV-B	UV-A	Vis.
Ref.	80.3	84.8	90.0
2VN_1	61.1	80.2	89.4
2VN_2	42.6	74.0	89.7
2VN_3	29.2	69.3	90.0
2VN_4	20.9	64.8	90.6
2VN_5	13.2	57.2	90.9

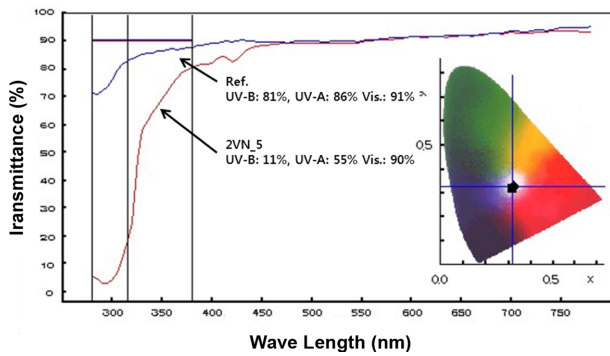


Figure 5. Spectral transmittances of samples (Ref. and 2VN\_5).

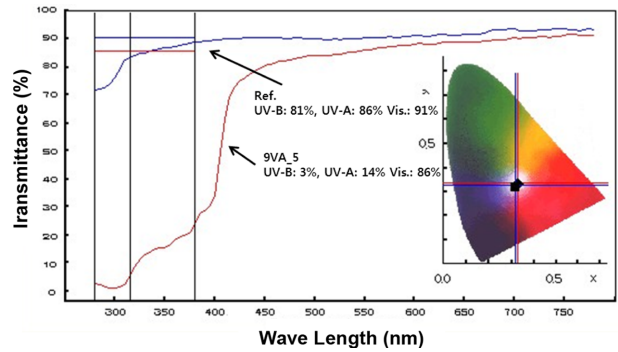


Figure 7. Spectral transmittances of samples (2VN\_5 and 9VA\_5).

친 영향으로 판단된다. 9VA 조합의 UV-B 투과율을 측정된 결과, 2.6~56.7%의 범위로 측정되었으며, 9-vinylanthracene의 첨가비율이 증가할수록 UV-B 투과율은 감소하는 것으로 나타났다. 9VA 조합의 UV-A 투과율을 측정된 결과, 7.0~64.8%로 측정되었으며, 9-vinylanthracene의 첨가비율이 증가할수록 UV-A의 투과율은 큰 폭으로 감소하는 것으로 나타났다. 전체적으로 9-vinylanthracene의 첨가는 가시광선 투과율보다 자외선 영역에서의 투과율에 큰 영향을 미쳤으며, 자외선 차단성은 2-vinylnaphthalene을 첨가한 조합에서보다 더 큰 것으로 나타났다. 특히, UV-A의 투과도는 2VN 조합보다 매우 큰 것으로 나타났다. 9VA 조합의 분광 투과율 결과를 Table 4에 나타내었으며, 9VA 조합의 분광

투과율 및 2VN 조합과 9VA 조합의 분광투과율 비교 그래프를 Fig. 6와 7에 각각 나타내었다.

### 결론

본 연구는 친수성 안의료용 렌즈 재료로 널리 사용되는 기본적 monomer에 2-vinylnaphthalene과 9-vinylanthracene을 비율별로 첨가하여 안의료용 렌즈 재질을 증합하고 제조된 콘택트렌즈 재질의 물리적, 광학적 및 표면적 특성을 분석하여 이들 물질들의 자외선 차단 콘택트렌즈 재료로서의 활용도를 알아보았다. 실험 및 분석 결과, 2-vinylnaphthalene과 9-vinylanthracene이 첨가된 친수성 렌즈는 함수율은 감소하였으며, 굴절률은 증가하였다. 또한 두 물질 모두 자외선 영역에서의 투과율 감소가 나타났으며, 9-vinylanthracene을 첨가한 콘택트렌즈의 자외선 차단성이 UV-A, B영역 모두 더 큰 것으로 나타났다. 또한 접촉각의 경우, 점차 증가하여 습윤성이 감소되는 것으로 나타났으나 9-vinylanthracene을 일정량만 첨가한 조합에서는 접촉각이 다소 감소하는 것으로 나타났다. 이상의 결과를 통해, 2-vinylnaphthalene과 9-vinylanthracene은 콘택트렌즈의 기본적인 물성을 만족시키면서 자외선을 차단할 수 있는 안의료용 렌즈 재료로 다양하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 4. Spectral transmittances of samples (containing 9-vinylanthracene)

Sample	UV-B	UV-A	Vis.
Ref.	80.3	84.8	90.0
9VA_1	56.7	64.8	90.4
9VA_2	29.1	41.4	88.9
9VA_3	13.2	22.3	82.6
9VA_4	7.5	14.8	79.5
9VA_5	2.6	7.0	72.1

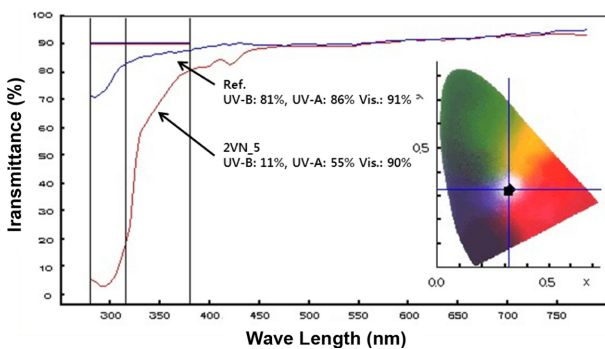


Figure 6. Spectral transmittances of samples (Ref. and 2VN\_5).

**Acknowledgments.** 이 연구는 2012년 지식경제부 기술 혁신사업(표준기술력향상사업)에 의해 지원되었습니다.

### REFERENCES

- Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, *54*(4), 487.
- Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, *54*(6), 761.
- Wegener, A. R. *Doc. Ophth.* **1994**, *88*, 221.
- Kennedy, M.; et al. *Invest Ophthalmol. Vis. Sci.* **1997**, *38*,

- 2483.
5. Podskochy, A.; Gan, L.; Fagerholm, P. *Cornea* **2000**, *19*, 99.
  6. Johar, S. R.; Rawal, U. M.; Jain, N. K.; Vasavada, A. R. *Photochem. Photobiol.* **2003**, *78*(3), 306.
  7. Bova, L. M.; Sweeney M. H.; Jamie J. F.; Truscott R. J. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* **2001**, *42*, 200.
  8. Mainster, M. A.; Tumer, P. L. *Am. J. Ophthalmol.* **2010**, *149*, 543.
  9. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 391.
  10. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2010**, *12*(3), 199.
  11. Sung, A. Y.; Kim, T. H.; Ye, K. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, *55*(1), 98.
  12. Kim, T. H.; Cho, S. A.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, *55*(2), 308.
  13. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Choi, H. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, *53*(6), 819.
  14. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, *55*(4), 723.
  15. Sung, A. Y.; Kim, T. H. *Korean J. Chem. Eng.* **2012**, *29*(5), 686.
  16. Imanura, S.; Tamanura, K.; Kokure, O. *Polym. J.* **1984**, *16*, 391.
  17. Park, J. Y.; Son, H. H.; Lee, S. W.; Seo, B. D.; Park, D. J.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *Polym.(Korea)* **1993**, *17*(6), 720.
-