

하이드로젤 친수성 렌즈에서 할로겐 원소로 치환된 아닐린 그룹의 물리적 및 광학적 영향

노정원[†] · 김동현[†] · 이민제[‡] · 성아영^{‡,*}

[†]세한대학교 안경광학과

[‡]대구가톨릭대학교 안경광학과

(접수 2015. 1. 31; 게재확정 2015. 3. 30)

Physical and Optical Effects of Halogen-Substituted Aniline Group in Hydrogel Ophthalmic Lens

Jung-Won No[†], Dong-Hyun Kim[†], Min-Jae Lee[‡], and A-Young Sung^{‡,*}

[†]Department of Ophthalmic Optics, Sehan University, Jeonnam 526-702, Korea

[‡]Department of Optometry & Vision Science, Catholic University of Daegu, Gyengsan 712-702, Korea

*Email: sayy@cu.ac.kr

(Received January 31, 2015; Accepted March 30, 2015)

주제어: 아닐린, 굴절률, 자외선차단, 산소침투율

Key words: Aniline, Refractive index, UV-Block, Oxygen permeability

서 론

현재 지구 생태계는 오존층의 파괴에 의해 해로운 자외선이 지구상에 도달함으로써 인간의 건강과 함께 위협을 받고 있다. 그 중에서도 자외선에 그대로 노출되어 있는 눈에 대해서는 매우 중요한 영향을 미치는 요인이라 할 수 있다. 이처럼 자외선으로부터 안구를 보호하지 않을 경우에는 백내장, 시력손상, 각·결막염 등 여러 안질환들을 초래할 수 있으며 또한 시력을 상실할 수도 있다.¹ 해로운 자외선 영역의 빛으로부터 눈을 보호하기 위해 대부분의 경우 착색렌즈를 사용하나, 사용한다 할지라도 자외선이 렌즈의 주변 틈새로 유입되기 때문에 자외선 광을 50% 정도 밖에 차단하지 못한다. 그러나 자외선 차단률이 높은 기능성 하이드로젤 렌즈를 사용하면 자외선으로부터 안구를 보호하며, 착색렌즈에 비해 더 높은 안구 자외선 차단 효과를 기대할 수 있다.^{2,3} 현재 자외선 차단 콘택트렌즈에 대한 관심이 급증하면서 자외선 차단 기능성렌즈의 소재에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁴⁻⁸

인간의 각막은 무혈관 조직으로 주로 대기에서나 눈물, 방수, 각막 윤부혈관을 통해 산소를 공급 받으나, 눈이 폐쇄되는 경우에는 대기 중의 산소가 차단된다. 또한, 친수성 렌즈 사용 시 각막으로 산소가 공급 되는 양을 감소시키기 때문에 이로 인해 각막부종, 저산소증 그리고 신생

혈관 등 여러 가지 질환을 유발할 수 있다.⁹⁻¹¹ 따라서 최근에는 각막에 충분한 산소 공급을 가능하게 해주는 산소투과율이 높은 물질에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다.^{12,13}

본 연구에서 기능성 재료로 사용된 아닐린은 C_6H_7N 의 화학식을 가지며, 니트로벤젠을 주석 또는 철과 염산에 의해 환원시키거나 니켈 등 금속 촉매를 사용하여 접촉 수소 첨가법에 의해 생성한다. 아닐린은 녹는점 $-6^\circ C$, 끓는점의 경우 $184^\circ C$ 이며, 정제된 아닐린은 특유한 냄새가 나는 무색 액체이다. 본 실험에서 친수성 하이드로젤 렌즈의 자외선 차단 기능을 나타내는 아닐린계 물질은 그 종류에 따라 또는 첨가량에 따라라도 친수성 렌즈의 물성에 미치는 영향이 다양하게 나타난다.¹⁴⁻¹⁷ 또한 다른 기능성 렌즈 소재들과 비교하여 기본적인 친수성 렌즈의 물성을 크게 변화시키지 않으면서 뛰어난 자외선 차단률을 나타내기 때문에 본 연구에 소량의 첨가제로 적용하여 실험하였다. 이에 본 연구는 하이드로젤 친수성 안의료용 렌즈 제조에 사용되는 기본 모노머 재료들에 아닐린계 물질을 비율별로 첨가하여 제조된 하이드로젤 친수성 렌즈의 광 물리적 특성을 측정하였다. 본 연구에서는 3-iodoaniline, 3-chloroaniline 및 4-fluoroaniline을 첨가하여 세가지 물질의 자외선 차단 기능을 가진 안의료용 친수성 콘택트렌즈 소재에 대한 연구를 진행하였다.

실 험

시약 및 재료

본 실험에 사용된 친수성 하이드로젤 렌즈의 주요 재료인 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 개시제인 AIBN (azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을 사용하였으며, NVP(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)와 교차결합제인 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)는 모두 ACROS ORGANICS사 제품을 사용하였다. MA(methacrylic acid)의 경우는 Crown Guaranteed Reagents사 제품을 사용하였으며, 기능성 하이드로젤 렌즈를 제조하기 위해 첨가제로 사용된 3-iodoaniline, 3-chloroaniline 그리고 4-fluoroaniline은 모두 Sigma-Aldrich사 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 첨가제들의 구조 및 기본적인 특성을 Table 1에 정리하였다.

HEMA, NVP, MA 그리고 EGDMA를 기본 조합으로 하여 제조된 시료는 Ref.로 명명하였다. 또한 Ref.의 배합에 3-iodoaniline의 첨가량을 비율별로 증가시킨 후 제조된 시료를 3IA-1, 3IA-3, 3IA-5, 3IA-7 그리고 3IA-10으로 명명하였으며, Ref.의 배합에 3-chloroaniline의 첨가량을 비

율별로 증가시킨 후 제조된 시료를 3CA-1, 3CA-3, 3CA-5, 3CA-7 그리고 3CA-10으로 명명하였다. 또한, Ref.의 배합에 4-fluoroaniline의 첨가량을 비율별로 증가시킨 후 제조된 시료를 4FA-1, 4FA-3, 4FA-5, 4FA-7 그리고 4FA-10으로 명명하였다. 실험에 사용한 각 시료의 배합비를 Table 2에 정리하여 나타내었다.

고분자 중합

친수성 렌즈의 기본적인 모노머인 HEMA, NVP, MA 및 EGDMA를 사용하여 이를 기본 조합으로 배합한 Ref. 시료에 아닐린 그룹을 비율별로 첨가하여 각각 혼합한 후 고분자 중합에 사용하였다. 실험에 사용할 각 시료를 배합한 후, 교반기를 사용하여 motor speed 1700 r.p.m.으로 약 30분 동안 교반하였다. 교반된 액체상태의 시료가 고분자로 중합되기 위해서 오븐을 통해 열처리 공정을 거쳐 공중합하였으며, 친수성 렌즈의 성형은 cast mould 방법을 사용하였다. 제조된 고분자는 0.9% 염화나트륨 생리 식염수에 완전히 침지시켜 24시간 수화 시킨 후 물리·광학적 특성을 측정하였다. 또한, 정확한 실험결과를 위하여 제조된 친수성 렌즈를

Table 1. Structures and physical properties of additives

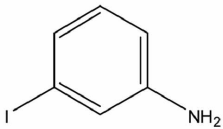
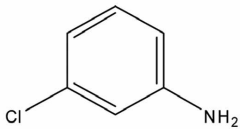
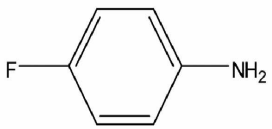
Reagents	3-Iodoaniline	3-Chloroaniline	4-Fluoroaniline
Structure Linear Formula			
Refractive Index (n/20)	1.682	1.594	1.539
bp (°C)	145–146	95–96	187
Density (g/ml.)	1.821	1.206	1.173

Table 2. Percent composition of samples

Sample	HEMA	NVP	MA	EGDMA	3IA	3CA	4FA
Ref.	93.90	4.69	0.94	0.47	–	–	–
3IA-1	93.02	4.65	0.93	0.47	0.93	–	–
3IA-3	91.32	4.57	0.91	0.46	2.74	–	–
3IA-5	89.69	4.48	0.90	0.45	4.48	–	–
3IA-7	88.11	4.41	0.88	0.44	6.17	–	–
3IA-10	85.84	4.29	0.86	0.43	8.58	–	–
3CA-1	93.02	4.65	0.93	0.47	–	0.93	–
3CA-3	91.32	4.57	0.91	0.46	–	2.74	–
3CA-5	89.69	4.48	0.90	0.45	–	4.48	–
3CA-7	88.11	4.41	0.88	0.44	–	6.17	–
3CA-10	85.84	4.29	0.86	0.43	–	8.58	–
4FA-1	93.02	4.65	0.93	0.47	–	–	0.93
4FA-3	91.32	4.57	0.91	0.46	–	–	2.74
4FA-5	89.69	4.48	0.90	0.45	–	–	4.48
4FA-7	88.11	4.41	0.88	0.44	–	–	6.17
4FA-10	85.84	4.29	0.86	0.43	–	–	8.58

LUPE 10X(PEAK, Japan)를 사용하여 렌즈 표면에 이상이 없는 시료를 확인한 후 광학적, 물리적 및 표면적 특성 변화를 측정하였다.

물리·광학적 특성 측정

실험에 사용된 친수성 안 의약품 콘택트렌즈의 굴절률을 측정하기 위해 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials, 4.5. Refractive index)에 의거하여 측정하였으며, 실험기기는 ABBE 굴절계(ATAGO NAR-1T, Japan)를 사용하여 측정하였다. 모든 측정은 수화된 친수성 렌즈를 사용하였으며, 정확도를 높이기 위해 총 3회 반복하여 측정하였다. 함수율 측정의 경우 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials)에 의거하여 측정하였으며, 중량측정법을 사용하여 결과 값을 계산하였다. 중합된 고분자의 광투과율 측정을 위한 실험기기는 광투과율 측정기(TOPCON TM-2, Japan)를 사용하여 UV-B, UV-A 그리고 가시광선 투과율을 각각 측정하였다. 산소침투율 분석을 위해 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials, 4.4.3 Polarographic method)을 기준으로 측정하였으며, 측정기기는 Rehder single-chamber system-O₂ permeometer (Rehder, USA)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

고분자 중합 및 제조

본 실험을 통해 제조된 고분자의 색을 비교한 결과, 첨가제를 첨가하지 않은 Ref. 시료의 경우 투명한 무색을 나타내었다. 또한, 할로젠으로 치환된 아닐린 그룹을 첨가한 3IA, 3CA 그리고 4FA 시료의 경우 모두 옅은 갈색을 나타내었으며, 그 중에서도 4FA 시료의 경우 같은 조건에서 가장 진한 갈색을 나타내었다. 전체적으로 아닐린 그룹의 첨가제 비율이 증가할수록 고분자의 색이 진하게 나타났으며, Fig. 1에 보듯 비교하여 정리하였다.

물리·광학적 특성

굴절률: 제조된 친수성 렌즈의 굴절률을 각각 측정하고 결과 첨가제를 사용하지 않은 Ref.의 평균 굴절률은 1.432로 측정되었으며, 일반적인 하이드로겔 친수성 렌즈(n=1.430~1.435)의 굴절률과 비슷한 수치를 나타내었다. Ref. 시료에 3-iodoaniline을 첨가한 3IA 시료의 평균 굴절률은 3IA-1(n=1.434), 3IA-3(n=1.438), 3IA-5(n=1.442), 3IA-7(n=1.445) 그리고 3IA-10(n=1.451)로 각각 측정되었다. 또한, 3-chloroaniline

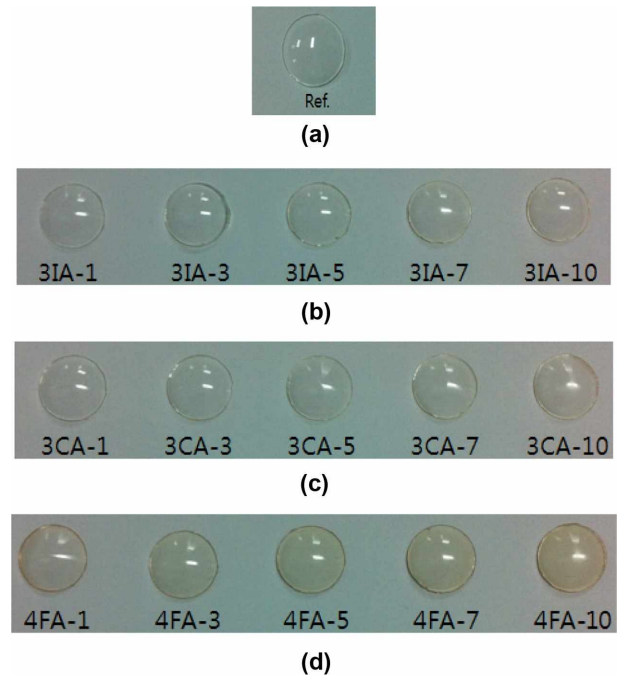


Figure 1. The color of manufactured hydrogel lens with additives [(a) Ref. (b) 3IA. (c) 3CA. (d) 4FA].

을 첨가제로 사용한 3CA 시료의 평균 굴절률은 3CA-1(n=1.433), 3CA-3(n=1.437), 3CA-5(n=1.440), 3CA-7(n=1.441) 그리고 3CA-10(n=1.446)으로 각각 측정되었다. 전체적으로 아닐린 첨가제들의 비율이 증가할수록 굴절률은 증가하는 경향을 나타내었으며, 염소로 치환된 아닐린 그룹에 비해 광학밀도가 높은 요소므로 치환된 아닐린 그룹을 첨가제로 사용한 렌즈의 굴절률이 더 큰 증가량을 나타내었다. 또한, 4-fluoroaniline을 비율별로 첨가한 4FA 시료의 평균 굴절률은 4FA-1(n=1.431), 4FA-3(n=1.430), 4FA-5(n=1.429), 4FA-7(n=1.429) 그리고 4FA-10(n=1.428)로 각각 측정되었으며, 4-fluoroaniline의 첨가량이 증가할수록 평균 굴절률은 적은 양 감소하는 경향을 나타내었다. 각 시료의 굴절률 측정 결과를 Fig. 2에 비교하여 나타내었다.

함수율: 제조된 시료의 함수율을 각각 측정한 결과, Ref. 시료의 평균 함수율은 38.52%로 측정되었으며, 일반적인 하이드로겔 친수성 렌즈의 함수율과 비슷한 수치를 나타내었다. Ref. 조합에 3-iodoaniline을 비율별로 첨가한 3IA 시료의 평균 함수율은 3IA-1(38.79%), 3IA-3(37.85%), 3IA-5(36.42%), 3IA-7(34.93%) 그리고 3IA-10(32.63%)로 각각 측정되었다. 또한 Ref. 시료에 3-chloroaniline을 비율별로 첨가한 3CA 시료의 평균 함수율은 3CA-1(40.16%), 3CA-3(38.45%), 3CA-5(37.67%), 3CA-7(36.73%) 그리고 3CA-10(35.70%)으로 각각 측정되었다. 전체적으로 첨가제의

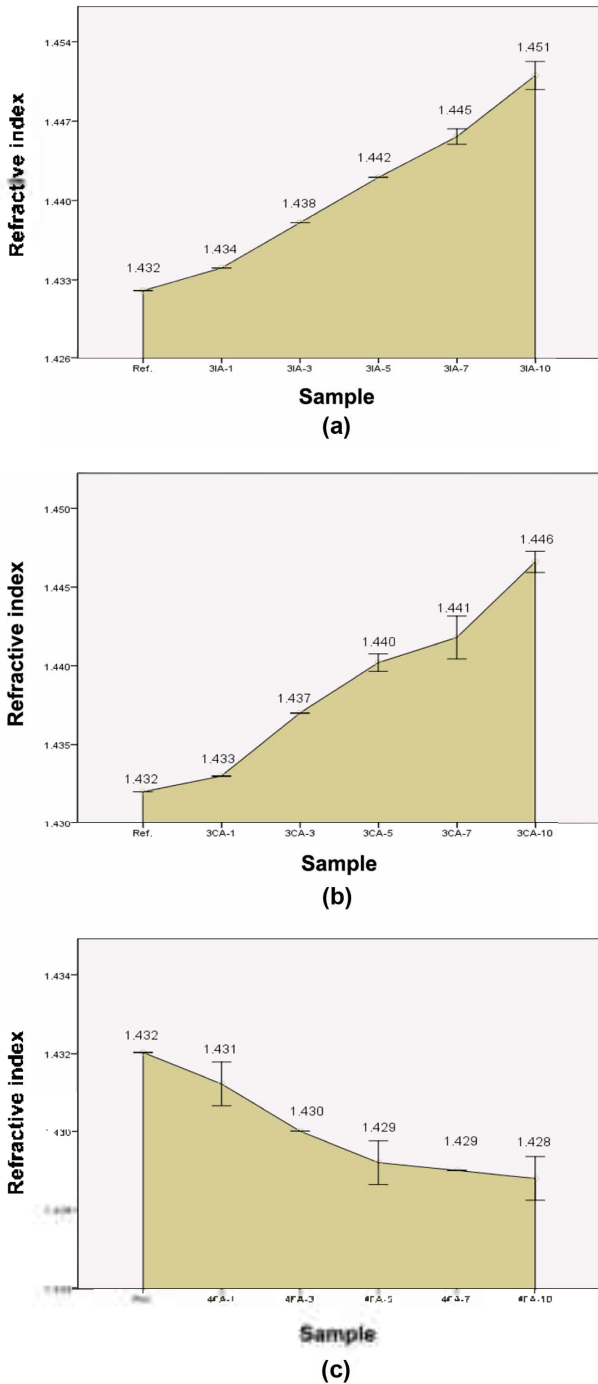


Figure 2. Refractive index distribution of samples [(a) 3IA, (b) 3CA, (c) 4FA].

양이 증가할수록 평균 함수율은 감소하는 경향을 나타내었으며, 3IA 시료는 3CA 시료에 비해 평균 함수율이 더 큰 감소량을 나타내었다. 이는 첨가량 증가에 따른 글질들의 증가가 함수율의 감소를 가져온 것으로 판단되며, 또한 연소 원자에 비해 요오드가 아닐린 그룹의 수소 원

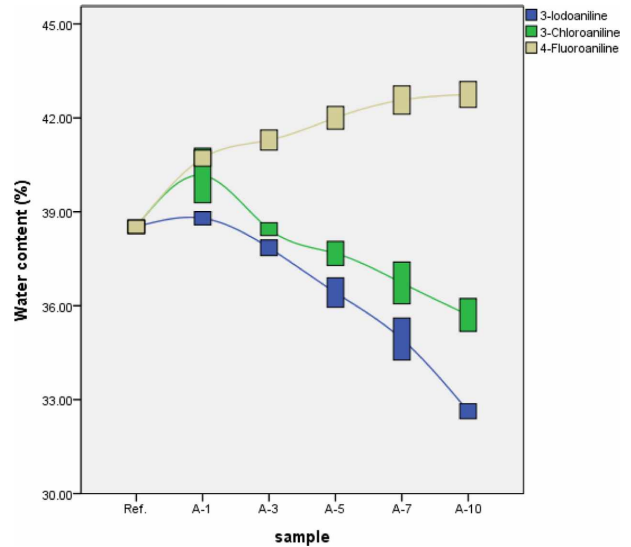


Figure 3. Distribution of water content.

자와 더 많은 결합이 유도되어 함수율의 감소가 더 큰 것으로 판단된다. 또한, 4-fluoroaniline을 첨가한 4FA 시료의 평균 함수율은 4FA-1(40.71%), 4FA-3(41.29%), 4FA-5(42.00%), 4FA-7(42.57%) 그리고 4FA-10(42.74%)로 각각 측정되었다. 이 결과로 볼 때 4-fluoroaniline의 첨가량이 증가할수록 함수율은 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 제조된 렌즈의 굴절률 감소에 의한 결과로 판단된다. 각 시료의 함수율 측정 결과를 Fig. 3에 비교하여 나타내었다.

자외선 투과율: 중합된 하이드로겔 친수성 렌즈 시료의 자외선 투과율을 측정할 결과, 기본조합으로 제조된 Ref. 시료의 평균 자외선 투과율은 UV-B(84.2%), UV-A(88.2%)로 각각 측정되었으며, 이 값들은 자외선을 차단하지 못하는 것으로 해석된다. 또한 기본 조합 Ref.에 3-iodoaniline를 첨가한 3IA 시료의 평균 자외선 투과율은 UV-B(2.0~15.2%)와 UV-A(40.6~67.8%)로 각각 측정되었으며, 3CA 시료의 경우 UV-B(5.0~22.2%)와 UV-A(57.6~73.8%)로 각각 측정되었다. 또한 4FA 시료의 평균 자외선 투과율을 측정할 결과, UV-B(2.2~25.8%)와 UV-A(37.6~66.2%)로 각각 측정되었다. 전체적으로 3IA, 3CA 그리고 4FA 시료 모두 우수한 자외선 차단율을 나타내었으며, 각각의 측정값을 분석한 결과, UV-A 영역에 비해 UV-B 영역의 차단율이 더 높게 측정되었다. 각 시료의 자외선 투과율 측정 결과 그래프를 Fig. 4에 비교하여 나타내었다.

가시광선 투과율: 각 조합의 가시광선 투과율을 측정할 결과, Ref. 시료의 평균 투과율은 91.0%로 측정되었으며, 또한 Ref. 시료의 색이 무색 투명하고, 그에 따라 선체적으로 가시광선 모든 영역에서 일정한 투과율을 나타내었다. Ref.에 3-iodoaniline를 1~10% 범위로 첨가한 3IA 시료의

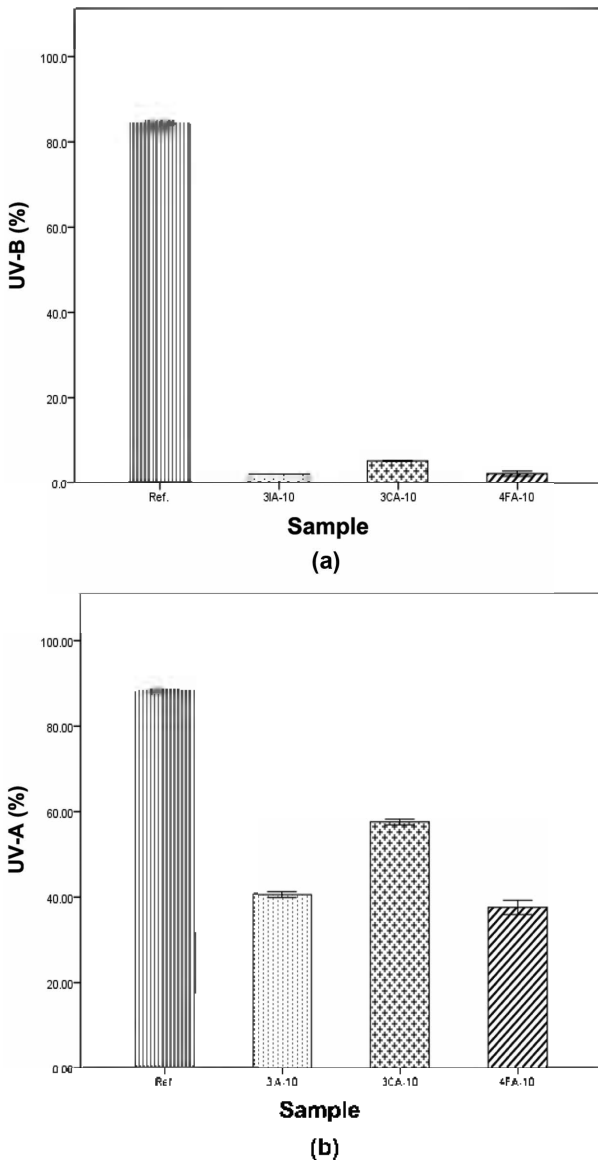


Figure 4. Spectral transmittance of samples [(a) UV-B, (b) UV-A].

평균 가시광선 투과율은 89.4~90.8% 범위로 측정되었으며, 3CA 시료의 경우 89.8~90.6% 범위로 측정되었다. 또한 4FA 시료의 평균 가시광선 투과율을 측정된 결과, 86.4~89.2%로 측정되었다. 전체적으로 3IA, 3CA 및 4FA 시료 모두 우수한 가시광선 투과율을 나타내었으며, 고분자의 색이 가장 진하게 나타난 4FA 시료의 가시광선 투과율이 가장 낮게 측정된 결과는 렌즈의 색상에 따른 가시광선의 선택적 흡수에 의한 결과 때문으로 판단된다. 각 시료의 가시광선 투과율 측정 결과를 Fig. 5에 비교하여 나타내었다.

산소침투율: 재질의 고유한 특성인 산소 침투율(DK)은 첨가제가 포함되지 않은 Ref.의 경우 16.90×10^{-11} (cm^2/sec) ($\text{mlO}_2/\text{ml} \times \text{mmHg}$)로 측정되었다. Ref. 조합에 3-iodoaniline을

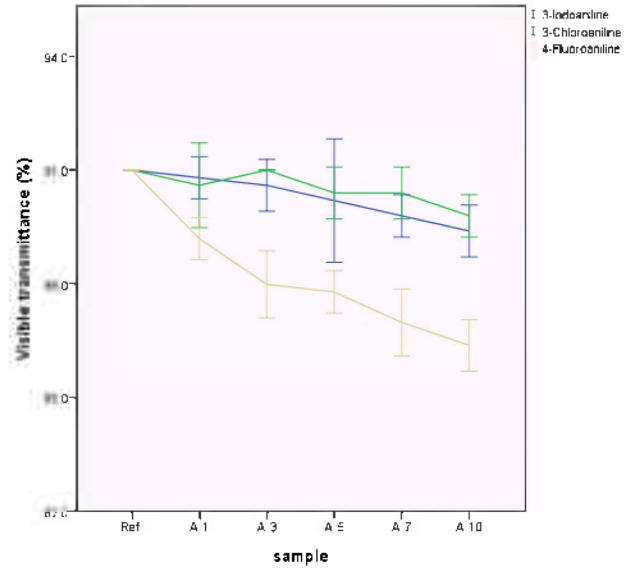


Figure 5. Distribution of Spectral transmittance in hydrogel lens.

첨가한 3IA 시료의 경우 $16.14 \sim 19.28 \times 10^{-11}$ (cm^2/sec) ($\text{mlO}_2/\text{ml} \times \text{mmHg}$)으로 측정되었으며, 3CA 시료의 경우 $15.33 \sim 18.94 \times 10^{-11}$ (cm^2/sec) ($\text{mlO}_2/\text{ml} \times \text{mmHg}$)으로 측정되었다. 또한, 4-fluoroaniline을 첨가한 4FA 시료의 경우 $16.52 \sim 21.72 \times 10^{-11}$ (cm^2/sec) ($\text{mlO}_2/\text{ml} \times \text{mmHg}$)로 측정되었으며, 4-fluoroaniline의 첨가량이 증가할수록 함수율의 증가로 인해 산소 침투율이 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 산소 침투율 측정 결과를 Fig. 6에 정리하여 나타내었다.

결론

본 연구는 하이드로젤 친수성 렌즈 제조에 사용되는 모노머인 HEMA, NVP, MA 및 EGDMA를 기본소함으로 하여 아닐린 그룹을 각각 첨가하여 친수성 렌즈를 제조한 후, 기능성 하이드로젤 렌즈 소재로의 활용도를 알아보았다.

중합 후 제조된 시료의 색을 비교한 결과, 아닐린 그룹을 첨가하지 않은 Ref. 시료의 경우 모두 투명한 무색을 나타내었다. 또한 아닐린 그룹을 첨가제로 사용한 3IA, 3CA 그리고 4FA 시료 모두 연한 갈색을 나타내었으며, 이 결과로 볼 때 실험에 사용된 첨가제들은 착색 친수성 하이드로젤 렌즈 재료로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

제조된 고분자의 물성은 비교한 결과, 3-iodoaniline을 첨가한 3IA 시료와 3-chloroaniline을 첨가한 3CA 시료는 첨가제의 비율이 증가할수록 렌즈의 굴절률이 증가하는 경향을 나타내었으며, 함수율은 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 친수성인 4-fluoroaniline 물질은 첨가한 4FA 시료는 첨가제의 비율이 증가할수록 렌즈의 굴절률이 감

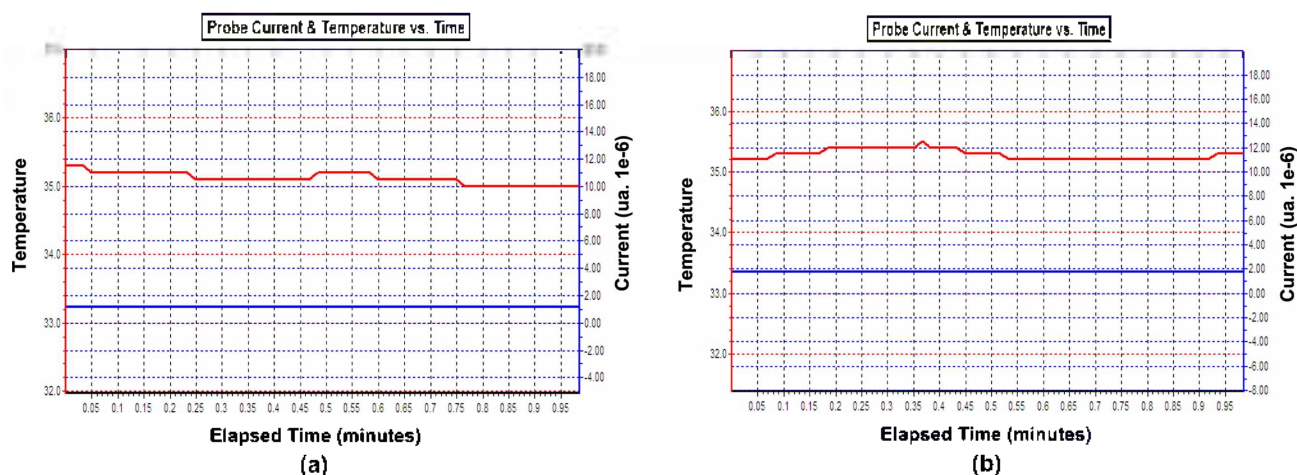


Figure 6. Oxygen transmissibility of samples [(a) Ref. (b) 4FA-10].

소하는 경향을 나타내었으며, 흡수율은 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 3-iodoaniline과 3-chloroaniline은 고 굴절률 렌즈 재료로, 4-fluoroaniline은 고 흡수율 착색 하이드로젤 렌즈 재료로 다양하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 3IA 시료의 평균 광투과율은 측정된 결과 UV-B(2.0~15.2%), UV-A(40.6~67.8%), 가시광선 투과율(89.4~90.8%)로 각각 측정되었으며, 3CA 시료의 평균 광투과율은 UV-B(5.0~22.2%), UV-A(57.6~73.8%), 가시광선 투과율(89.8~90.6%)로 각각 측정되었다. 또한 4FA 시료의 평균 광투과율은 UV-B(2.2~25.8%), UV-A(37.6~66.2%) 그리고 가시광선 투과율(86.4~89.2%)로 측정되었으며, 세 물질 모두 높은 자외선 차단 효과가 있는 것으로 나타났다.

본 실험 결과로 볼 때 3-iodoaniline, 3-chloroaniline 그리고 4-fluoroaniline을 첨가하여 제조된 고분자는 자외선 차단 기능을 포함한 착색 안의료용 하이드로젤 렌즈 및 고 기능성 고분자로 다양하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- Taylor, H. R.; West, S. K.; Rosenthal, F. S.; Muñoz, B.; Newland, H. S.; Abbey, H.; *et al.* *N. Engl. J. Med.* **1988**, *319*, 1429.
- Andley, U. P.; Malone, J. P.; Townsend, R. R. *Ophthalmol. Vis. Sci.* **2011**, *52*, 8330.
- Bergmanson, J. P.; Söderberg P. G. *Ophthalmic Physiol Opt.* **1995**, *15*, 83.
- Sung, A. Y.; Kim, T. H.; Ye, K. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, *55*, 98.
- Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, *55*, 723.
- Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, *54*, 460.
- Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, *53*, 391.
- Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Kor. J. Vis. Sci.* **2010**, *12*, 199.
- Holden, B. A.; Mertz, G. W. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* **1984**, *25*, 1161.
- Harvitt, D. M.; Bonanno, J. A. *Optom. Vis. Sci.* **1999**, *76*, 712.
- Efron, N. *Ophthalmic Physiol Opt.* **1998**, *18*, 241.
- Sung, A. Y.; Kim, T. H. *Korean J. Vis. Sci.* **2013**, *15*, 417.
- Kim, D. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2013**, *57*, 405.
- Kim, T. H.; Cho, S. A.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, *55*, 308.
- Cho, S. A.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2014**, *19*, 315.
- No, J. W.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2014**, *19*, 69.
- Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, *55*, 141.