

하이드록시기를 포함한 아크릴레이트계 모노머들의 하이드로젤 친수성 렌즈 소재로의 응용 및 특성

이민제 · 김태훈[†] · 성아영*
대구가톨릭대학교 안경광학과
^{*}백석대학교 안경광학과
(접수 2016. 3. 7; 게재확정 2016. 4. 28)

Characterization and Application for Hydrogel Lens Material of Acrylate Monomers Containing Hydroxyl Group

Min-Jae Lee, Tae-Hun Kim[†], and A-Young Sung*

Department of Optometry & Vision Science, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 38430, Korea

[†]Department of Visual Optics, Baekseok University, Cheonan, 31065, Korea. *E-mail: sayy@cu.ac.kr

(Received March 7, 2016; Accepted April 28, 2016)

요 약. 친수성 안의료용 렌즈 재료에 하이드록시기를 가진 아크릴레이트계 모노머인 HEA(2-hydroxyethyl acrylate), HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate), HPMA(hydroxypropyl methacrylate) 및 Ag nanoparticles가 첨가제로 사용되었으며, 교차결합제인 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)와 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)을 사용하여 공중합하였다. 하이드로젤 친수성 렌즈는 100 °C에서 1시간 동안 열 중합을 통해 제조되었다. 제조된 하이드로젤 친수성 렌즈의 함수율, 굴절률 그리고 광투과율을 측정함으로써 렌즈의 광-물리적 특성을 분석하였다. HEA, HEMA 그리고 HPMA의 평균 함수율은 82.12%, 37.06% 그리고 21.57%로 각각 측정되었으며, 굴절률의 경우 1.3540, 1.4330 그리고 1.4649로 각각 측정되었다. 제조된 하이드로젤 친수성 렌즈의 분광투과율을 측정한 결과, 근자외선 영역에서는 82.67%, 80.32% 그리고 79.83%로, 가시광선 투과율의 경우 89.72%, 88.24% 그리고 86.89%로 각각 측정되었다. 또한 은 나노입자를 포함한 시료의 광투과율은 근자외선 영역에서 10.59% 그리고 가시광선 투과율에서 43.74%로 각각 측정되었다. 이 결과로 볼 때 분자길이는 중합된 고분자 물질의 함수율 및 굴절률에 영향을 주는 것으로 판단된다.

주제어: HEA(2-hydroxyethyl acrylate), HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate), HPMA(hydroxypropyl methacrylate), Ag nanoparticles, 함수율, 굴절률

ABSTRACT. The hydrophilic ophthalmic lens with addition of 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), hydroxypropyl methacrylate (HPMA) and Ag nanoparticles were manufactured. And also, the cross-linker ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and the initiator azobisisobutyronitrile (AIBN) were used for polymerization. The polymerization of the hydrogel lens material was conducted through thermal polymerization in 100 °C for 1h. The optical and physical characteristics of hydrogel lens were evaluated by measuring water content, refractive index and optical transmittance. The water content of sample containing HEA, HEMA and HPMA was in the average of 82.12%, 37.06% and 21.57%, respectively. And also, refractive index of the sample containing HEA, HEMA and HPMA was in the average of 1.3540, 1.4330 and 1.4649, respectively. In case of the optical properties of the sample, the results showed that the near-UV transmittance was 82.67%, 80.32% and 79.83%, and the visible transmittance was 89.72%, 88.24% and 86.89%, respectively. And also, optical transmittance of the sample containing Ag nanoparticles showed that the near-UV transmittance of 10.59% and visible transmittance of 43.74% were obtained. From the results, the molecular length influenced on the water content and refractive index of the polymerized material.

Key words: HEA(2-hydroxyethyl acrylate), HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate), HPMA(hydroxypropyl methacrylate), Ag nanoparticles, Water content, Refractive index

INTRODUCTION

하이드로젤 친수성 안의료용 렌즈 재료에 고분자가 사용되기 시작하면서부터 렌즈의 물리적 특성에 있어서 많은

발전을 이루었다. 1955년 체코슬로바키아 국립 고분자 연구소의 Otto Wichterle과 Drahoslav가 친수성 폴리머 Poly hydroxyethyl methacrylate(PHEMA)를 개발한 이후 함수율과 착용감이 좋은 하이드로젤 안의료용 렌즈가 사용자로 하

여급 큰 호응을 얻게 되었다. 그 후 고분자가 하이드로젤 친수성 렌즈의 재료로 활용되면서 하이드로젤 친수성 렌즈는 대중적인 시력보정 용구가 되었으며, 현재까지 많은 연구자들에 의해 다양한 고분자를 사용한 하이드로젤 친수성 렌즈 재료에 관한 연구가 계속적으로 진행되고 있다.¹⁻³ 그러나 하이드로젤 친수성 렌즈에 대한 다양한 연구가 진행되고 있음에도 불구하고 재질적인 특성에 의해 많은 문제점이 발생되고 있다. 따라서 하이드록시기를 가지고 있는 친수성 렌즈 소재의 기본적인 모노머인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 기반으로 많은 연구가 진행되어지고 있는 추세이다.²⁻⁴

하이드로젤 친수성 렌즈의 기본적인 모노머인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 유사한 구조를 가진 대표적인 모노머는 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), hydroxypropyl methacrylate (HPMA) 등이 있는데 이러한 친수성 고분자 모노머의 사슬 길이에 따른 물성변화에 대한 연구는 미흡한 실정이다.⁵ 이에 본 연구는 HEMA와 유사한 구조를 가진 모노머들인 HEA 및 HPMA를 사용하여 제조된 하이드로젤 친수성 렌즈의 광·물리적 특성을 측정하고 결과를 비교, 분석하였다.

사람의 눈은 신체조직 중 눈에 쉽게 노출될 수 있기 때문에 하이드로젤 안의료용 렌즈의 경우, 안구에 직접적인 접촉으로 인한 세균감염성 질환이 많이 발생되고 있다. 따라서 이에 관련된 안의료용 렌즈의 항균기능에 대한 관심이 높아지고 있다. 눈의 질환과 관련된 세균은 대표적으로 대장균, 진균, 녹농균 및 황색포도상구균 등을 들 수 있으며, 이러한 병원균은 각막궤양, 질막염 등의 안과적 질환을 일으킨다.⁶⁻⁹ 또한 사람의 눈은 자외선에 취약한 특성을 가지고 있다. 백내장 및 망막에 황반변성 등 다양한 안질환을 유발시킨다. 특히 280-315 nm의 UV-B영역의 경우 염증 및 피부 노화를 촉진시키고 각막상피의 두께감소 및 각막혼탁과 각막염증을 유발시킨다. 또한 각막의 상피와 기저세포를 파괴하고 상피세포 탈피를 유도해 각막에 심각한 손상을 야기시킬 수 있어 주의가 필요하다.⁹

본 연구에서 첨가제로 사용된 은(Ag)은 전성과 연성 그리고 전기 및 열전도도가 크고 고온에서도 내산화성이 좋은 금속으로 징식품이나 많은 광업용 제품 등에 많이 사용되어지고 있다. 또한 은 나노 소재를 포함한 제품들은 뛰어난 항균성과 살균성을 가지고 있어, 인체에 해를 끼치는 많은 병원균들로부터 인체를 보호할 수 있는 기능이 있다.⁹⁻¹² 또한 성 등의 연구에 의하면 AgNO₃를 소량만 첨가하여도, 은나노입자로 인한 렌즈 색상의 변화 및 자외선 차단 기능 및 항균 기능에 대해 보고된 바 있다.^{3,13,14} 그러나 기존 연구들의 경우, 항균성 확인 및 자외선 차단 기능성 효과에 대한 실험이 동시에 진행되지 않았다. 이에 본 연구는 하이드록시기를 가진 아크릴레이트계 모노머를 사용하여

안의료용 렌즈를 제조한 후 모노머 분사길이에 따른 물성을 비교하였으며, 하이드로젤 친수성 안의료용 렌즈에 필요한 항균 및 자외선 차단기능을 보완하기 위해 기본적인 하이드로젤 친수성 렌즈의 모노머에 Ag nanoparticles을 첨가하여 항균 및 자외선 차단 기능성을 실험하여 고 기능성 하이드로젤 렌즈에 대한 연구를 추가적으로 진행하였다.

MATERIAL AND METHODS

Polymerization

하이드록시기를 가진 아크릴레이트계 재료를 사용하여 하이드로젤 친수성 렌즈를 제조하기 위해 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) 및 hydroxypropyl methacrylate (HPMA) 모노머를 사용하였으며, 가교제로는 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) 그리고 개시제인 azobisisobutyronitrile (AIBN)을 각각 사용하여 공중합하였다. 실험에 사용된 2-hydroxyethyl methacrylate와 AIBN은 JUNSEI사의 제품을 사용하였으며, ethylene glycol dimethacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate 그리고 Ag nanoparticle은 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하여 중합하였다. 안의료용 친수성 렌즈의 중합조건으로는 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈의 소재로 사용되고 있는 HEMA를 기준으로 하여 개시제의 양을 다양하게 하여 실험한 후 최 적합한 물성을 나타낸 개시제의 양인 0.2%로 결정하였으며, 캐스트볼드 방식을 사용하여 100 °C에서 1 시간 열중합하였다. 중합된 렌즈 sample은 0.9% 생리식염수에 24시간 수화시킨 후 렌즈의 광·물리적 특성인 분광 투과율, 굴절률 그리고 흡수율을 각각 측정하였다. 하이드록시기를 가진 acrylate계 모노머인 HEMA, HEA 및 HPMA의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다. 또한 렌즈 중합을 위한 각 모노머의 배합은 중량비에 맞춰 배합하였으며, HEMA, HEA 및 HPMA의 아크릴레이트 모노머와 가교제인 EGDMA, 개시제인 AIBN 그리고 Ag nanoparticle의 중합조건에 따른 모노머의 배합비를 Table 1에 나타내었다.

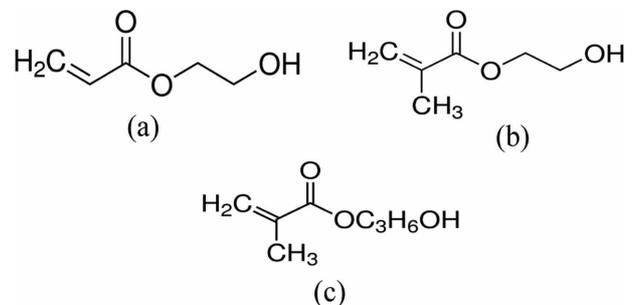


Figure 1. Chemical structures of monomers [(a) HEA, (b) HEMA, (c) HPMA].

Table 1. Percent compositions of samples (Unit : wt %)

HEA	HEMA	HPMA	EGDMA	AIBN	AgNO ₃	Total
99.30	-	-	0.50	0.20	-	100.00
-	99.30	-	0.50	0.20	-	100.00
-	-	99.30	0.50	0.20	-	100.00
-	90.33	-	0.45	0.18	9.03	100.00

Refractive Index

하이드로겔 친수성 렌즈의 굴절률 측정은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials, 4.5. Refractive index)을 기준으로 측정하였으며, 굴절률 측정에 사용된 기기는 ATAGO 사의 DR-AI(1310)을 사용하여 측정한 후 5개 sample의 평균값을 계산하여 결정하였다.

Water Content

제조된 하이드로겔 친수성 렌즈의 함유율은 Gravimetric method를 사용하여 측정하였다. 시료의 건조를 위해 Microwave Oven을 사용하였으며, 건조된 시료 및 함유된 시료의 무게는 METTLER TOLEDO사의 XS205 DualRange 저울을 사용하여 각각 측정한 후 백분율로 표시하여 나타내었다.

Spectral Transmittance

제조된 렌즈의 분광투과율을 측정하기 위해 Agilent 사의 Cary 60 UV-vis. 기기를 사용하여 측정하였으며, 분석을 위해 사용한 soft ware는 Cary Win UV를 사용하였다. 분광투과율은 근자외선(near-UV) 영역인 약 300 nm- 380 nm의 자외선 영역과 가시광선 영역을 나누어 각각 측정하였으며, 근자외선 영역 및 가시광선 영역에 대한 투과율을 각각 5회씩 측정하여 백분율로 나타낸 값의 평균을 계산하여 결정하였다. 또한 모든 영역의 투과율은 백분율로 나타내었다.

DSC분석

실험에 사용된 HEMA, HEA 및 HPMA로 모노머의 종류에 따라 각각 METTLER TOLEDO사의 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 유리전이온도(Tg)에서 발생하는 열용량의 변화를 분석하였다.

Antimicrobial Property

항균성 평가를 위해 Ag nanoparticles를 포함하지 않는 Ref.와 기본조합에 10%의 Ag nanoparticles를 포함하는 Ag10 sample을 각각 대조군과 실험군으로 하여 황색포도상구균(Staphylococcus aureus)과 대장균(Escherichia coli)에 대한 항균성을 확인하였다. 실험을 위해 건조필름 배지는 3 M PetrifilmTM을 사용하였으며, 0.9%의 염화나트륨 생리식

염수에 해당 균과 렌즈를 넣어 24시간 동안 수화시킨 후 불기를 제거하였다. 렌즈 무게의 9배에 해당하는 식염수와 렌즈를 넣고 진탕시킨 후 식염수액을 1 mL 취하여 건조 필름에 도말하고 36±1 °C에서 24시간 동안 배양하였다. 또한 세균배양을 위한 배양기는 Daewon Science사의 Shaking Incubator DS-210SL을 사용하였다.

RESULTS AND DISCUSSION

Refractive Index

하이드로겔 친수성 렌즈의 굴절률은 HEA를 기본배합으로 만든 렌즈에서 1.3538~1.3543으로 나타났으며, HEMA 기반의 하이드로겔 콘택트렌즈의 굴절률은 1.4325~1.4334로 나타났다. 또한 HPMA 기반의 렌즈의 경우 1.4646~1.4651로 나타나 hydroxy기를 가진 acrylate계열의 분자길이가 길어질수록 굴절률이 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 2 이는 분자 길이가 길어질수록 렌즈의 광학 밀도가 증가함에 따라 굴절률이 높아지는 것으로 판단된다.

Water Content

제조된 하이드로겔 친수성렌즈의 함유율을 측정하 결과, HEA 기반으로 만든 렌즈의 함유율은 81.39~83.00%로 나

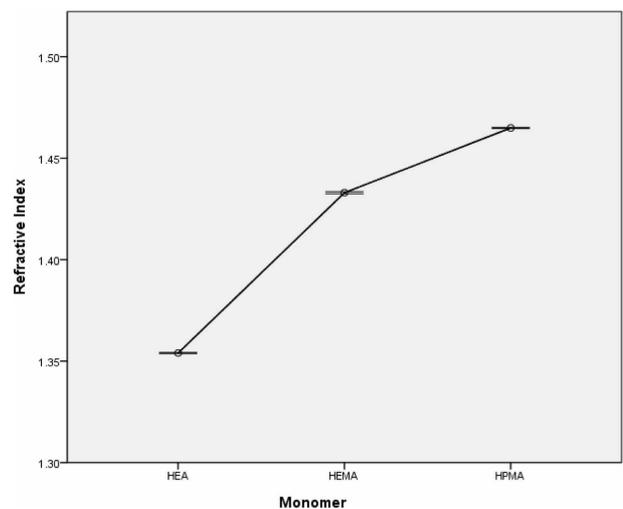


Figure 2. Effect of monomers on refractive index of samples (HEA, HEMA and HPMA).

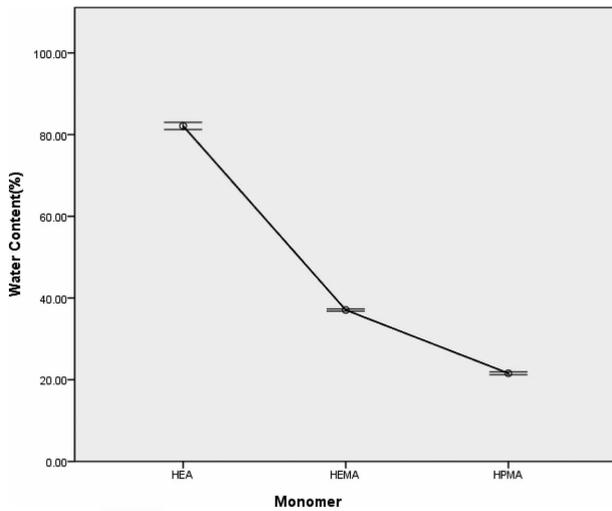


Figure 3. Effect of monomers on water content of samples (HEA, HEMA and HPMA).

타났으며, HEMA 기반의 하이드로젤 콘택트렌즈의 함유율은 36.71~37.31%로 나타났다. 또한 HPMA 기반의 렌즈의 경우 21.22~21.99%로 나타나 hydroxy기를 가진 acrylate 계열의 분자길이가 길어질수록 함유율이 낮아지는 경향을 나타내었다. Fig. 3 HEA의 경우 A. Kyritsis 등의 연구에 의하면 HEA의 첨가량에 따라 함유율이 증가하는 것으로 나타나 본 연구와 같은 고함수율 친수성 폴리머로서의 사용 가능성을 나타내었다.⁵

Spectral Transmittance

제조된 하이드로젤 친수성 렌즈 시료의 근자외선 및 가시광선 영역의 투과율을 측정된 결과, HEA 기반으로 제조된 렌즈의 near-UV 투과율은 79.41~82.42%로 나타났으며, HEMA 기반의 하이드로젤 콘택트렌즈의 경우 82.12~85.65%로 측정되었다. 또한 HPMA 기반의 렌즈의 경우 78.53~81.92%로 나타나 근자외선 투과율은 모든 조합에서 큰 차이를 보이지 않았으며, HEMA에 Ag nanoparticles를 10% 첨가한 조합의 근자외선 투과율의 경우, 10.16~11.40%로 나타나 높은 자외선 차단성을 보였다.

또한, 가시광선 투과율의 경우 HEA 기반으로 제조된 렌즈는 87.44~89.67%로 나타났으며, HEMA 기반의 하이드로젤 친수성 렌즈는 87.93~92.39%로 나타났다. 또한 HPMA 기반의 렌즈의 경우 86.07~88.27%로 측정되어 가시광선 투과율은 세 조합 모두 큰 변화를 보이지 않았으며, HEMA에 Ag nanoparticles를 10% 첨가한 조합의 경우, 39.71~45.82%로 나타나 가시광선 투과율이 낮아진 것을 볼 수 있는데, 이는 Ag nanoparticles가 첨가되었을 때, 렌즈의 착색을 유도하고, 이로 인해 가시광선 투과율을 저하시킨 것으로 판단된다.

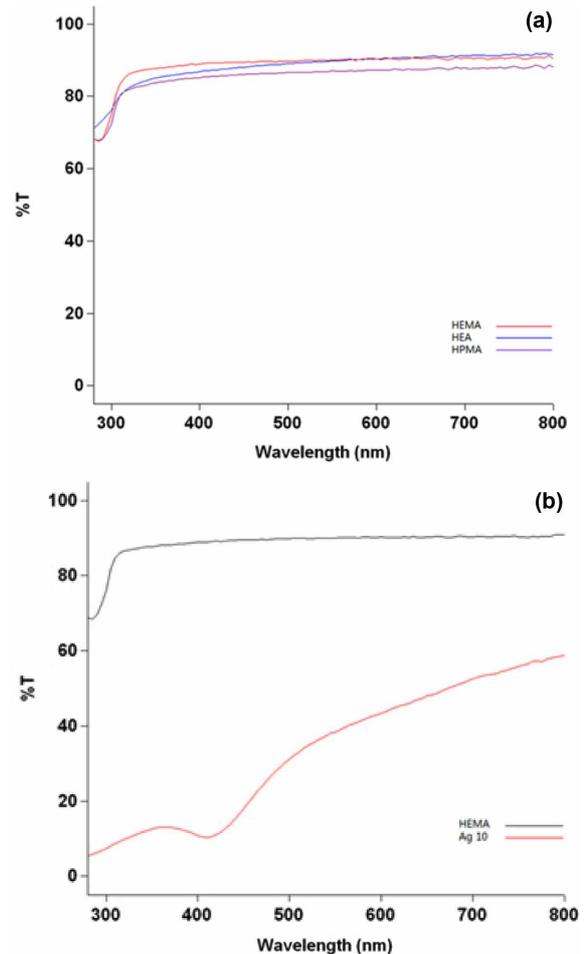


Figure 4. Spectral transmittance of samples [(a) Inc. HEA, HEMA and HPMA, (b) Inc. HEMA and Ag nanoparticles].

이는 정 등³의 연구와 같은 결과를 나타내었으며, 따라서 자외선 차단 기능이 없는 하이드로젤 친수성 렌즈에 Ag nanoparticles를 첨가함으로써 자외선 차단 기능성을 나타낼 수 있을 것으로 판단된다. HEMA, HEA 및 HPMA를 기반으로 한 하이드로젤 친수성 렌즈의 광투과율을 비교하여 Fig. 4에 나타내었으며, HEMA와 Ag nanoparticles이 10% 양으로 첨가된 하이드로젤 렌즈의 광투과율을 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 위 결과로 볼 때, 하이드록시기를 가진 acrylate 조합의 경우, 자외선 차단효과가 없기 때문에 Ag nanoparticles과 같은 나노소재를 첨가제로 사용하여 자외선 차단 기능성을 추가하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

DSC분석

하이드로젤 친수성 렌즈의 소재별(HEA, HEMA 및 HPMA) 열적특성 분석을 위해 METTLER TOLEDO사의 시차주사열량계(DSC)로 분석한 결과, 분자 길이가 짧을수록 중

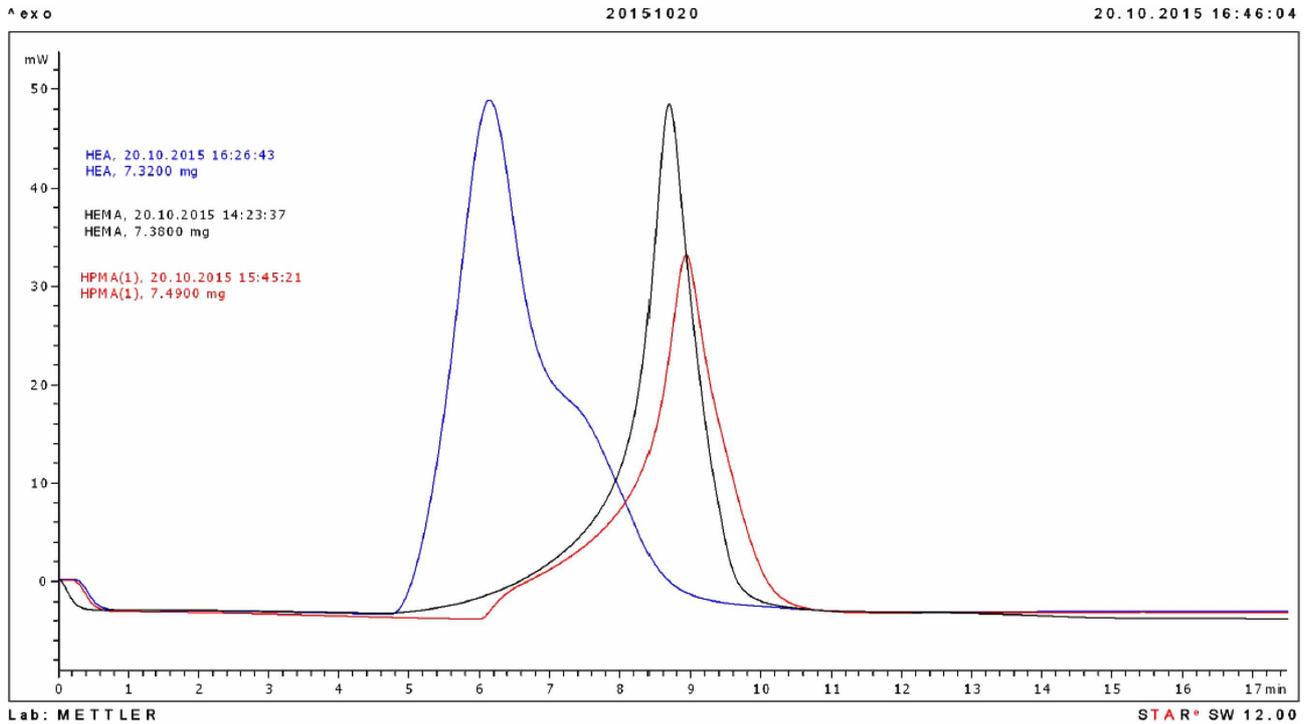


Figure 5. Typical DSC thermogram analysis with monomer.

화도가 낮고 개시온도가 빨라지며, 경화열의 열용량이 증가 하지만, HEA와 HEMA의 경우 단순히 acrylate와 methacrylate의 차이로 열용량 분석에서는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이 결과로 볼 때, 비슷한 열용량으로 종합하기 위해 고분질할 모노머는 methyl기를 포함한 재료로 글질들을 증가시키고, 함수율을 높일 때는 methyl기를 제거하여 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 시료의 DSC 분석결과를 Fig. 5에 비교하여 각각 나타내었다.

Antimicrobial Property

기본적인 하이브리드 젤 친수성 렌즈의 소재인 HEMA에 Ag nanoparticles를 포함하지 않는 Ref.와 10%의 Ag nanoparticles를 포함하는 Ag10 sample을 각각 대조군과 실험군으로 하여 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*)과 대장균(*Escherichia coli*)에 대한 항균성을 실험한 결과 균의 분포가 대조적으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. *S. aureus* 및 *E. coli*에 대한 건조핀를 배지를 사용한 항균 테스트 결과를 Fig. 6에 비교하여 나타내었다. 이는 이전의 나노입자를 함유한 콘택트렌즈에 관한 연구와 비교하였을 때 비슷한 결과를 보였으며, 이에 본 연구에서는 항균실험을 추가하여 은 나노입자를 첨가하였을 때, 황색포도상구균과 대장균에 대한 항균 기능을 가진 하이브리드 젤 친수성 렌즈의 소재로 활용 가능성을 평가하였다.^{3,9}

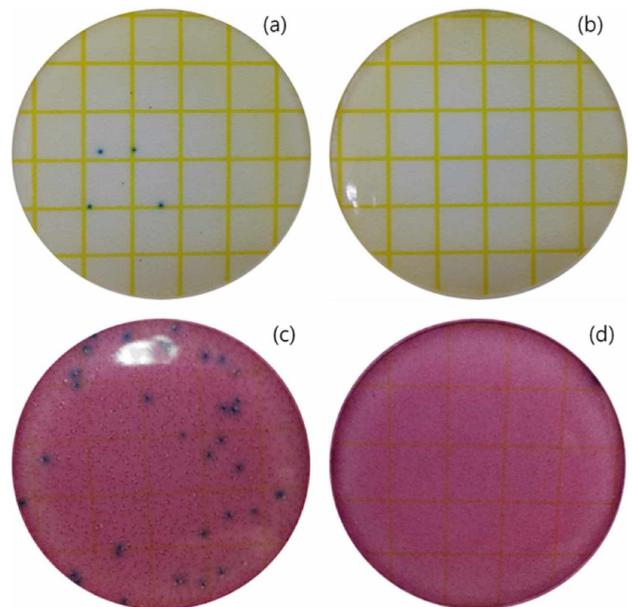


Figure 6. Antimicrobial property of samples [(a) Ref. (*S. aureus*), (b) Ag 10 (*S. aureus*), (c) Ref. (*E. coli*), (d) Ag 10 (*E. coli*)].

CONCLUSION

친수성 안의료용 렌즈 제조를 통해 세 종류의 하이브리드시기를 가진 아크릴레이트인 HEA, HEMA 및 HPMA의 분석

을 각각 비교하고, 기본적인 배합에 Ag nanoparticles를 첨가하여 광·물리적 특성을 분석한 결과, 하이드록시기를 가진 아크릴레이트계 모노머의 경우 분자길이가 짧아질수록 흡수율이 증가하며, 굴절률은 감소하는 것으로 나타났다. 광투과율에서는 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한 DSC 열용량 분석방법으로 분석한 결과 분자길이가 짧을수록 개시속도가 빨라지는 것으로 나타났으며, 경화열의 열용량이 증가하나, HEMA와 HEA의 경우 methyl기의 차이로 분자길이의 차이가 크지 않아 열용량의 분석 경향이 비슷한 것으로 나타났다. 따라서 hydroxy기를 가진 acrylate계 물질을 콘택트렌즈의 소재로 사용할 때는 분자 길이가 짧은 모노머는 고흡수율 콘택트렌즈의 소재로, 분자길이가 긴 모노머는 고굴절률 소재로서 적합할 것으로 판단된다. 또한 하이드록시기를 가진 아크릴레이트계 물질들을 사용할 때는 항균 및 자외선 차단기능이 전혀 없으므로 Ag nanoparticles 등 항균기능을 가지며 자외선 차단 기능을 가진 나노입자 등을 함께 첨가하여 콘택트렌즈의 기능을 향상시켜 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- Maldonado-Codina, C.; Efron, N. *Opt. Prac.* **2003**, *4*, 101.
- Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54*, 317.
- Sung, A. Y.; Kim, T. H. *J. Kor. Chem. Eng.* **2012**, *29*, 686.
- Kim, D. H.; Sung, A. Y.; Kim, T. H. *J. Kor. Vis. Sci.* **2014**, *16*, 89.
- Kyritsis, A.; Spanoudaki, A.; Pandis, C.; Hartmann, L.; Pelster, R.; Shinyashiki, N.; Rodríguez Hernández, J.C.; Gómez Ribelles, J.L.; Monleón Pradas, M.; Pissis P. *Euro. Polym. J.* **2011**, *47*, 2391.
- Lim, S. K.; Lee, S. K.; Hwang, S.H.; Kim, H. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 1265.
- Li, J. X.; Wang, L.; Shenn, R. L.; Xum, Z. J.; Li, P.; Wan, G. J.; Huang, N. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 8155.
- Rai, M.; Yadav A.; Gade, A. *Biotechnol. Adv.* **2009**, *27*, 76.
- Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54*, 460.
- Lansdown, A. B. *Curr Probl Dermatol.* **2006**, *33*, 17.
- Kim, T. N.; Feng, Q. L.; Kim, J. O.; Wu, J.; Wang, H.; Chen, G. C.; Cui, F. Z. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1998**, *9*, 129.
- Jo, K. H.; Park, S. K. *Kor. Soc. Ind. Eng. Chem.* **2004**, *15*, 952.
- Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2011**, *55*, 141.
- Ye, K. H.; Kim, T. H.; Choi, H. S.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*, 819.