

산소투과성이 뛰어난 Hydrogel 콘택트렌즈 합성

성아영*, 김태훈*, 공정일**

*대불대학교 안경광학과

**DPI 기술연구소

(2005년 11월 16일 받음, 2006년 1월 5일 수정본 받음)

Diisocynate를 HEMA(2-hydroxyethylmethacrylate)와 DBTDL(Dibutyltin dilaurate) 촉매 하에서 반응시킨 후 다시 고 산소 투과성 특성을 가지는 bis(hydroxyalkyl)terminated poly(dimethylsiloxane)를 반응시켜 Acrylate-PDMS(Polydimethylsiloxane)-Urethane Prepolymer를 합성하였다. HEMA(2-hydroxyethyl-methacrylate)는 중합 가능한 prepolymer를 만들기 위해서 사용하였으며, Urethane의 도입은 탄성이 좋고 산소투과성을 높이기 위해 사용하였다. 이들의 반응은 FT-IR로 확인하였으며, 이 고분자 재료는 고 산소투과성 하이드로 젤 렌즈의 원료로 사용될 것이다.

주제어: 고분자, 산소 투과성, 하이드로젤 콘택트렌즈

I. 서 론

콘택트렌즈 재료는 30년 이상 PMMA(polymethyl methacrylate)에서 고 DK하드와 소프트렌즈를 위한 Hydrogel로 서서히 발전되어 왔다.^[1] 이런 콘택트렌즈 재료에 대한 개발은 눈에서의 산소요구량과 산소 결핍 시 일어날 수 있는 안과적 부작용에 대한 이해와 더불어 발전하였다.

우리 눈은 $5\mu\text{l Oxygen}/\text{cm}^2/\text{h}$ 의 양의 산소가 필요하다고 보고되어 있다.^[2] 우리의 눈은 눈꺼풀이 열려 있을 때 158mmHg 산소의 압력을 받고 다시 감았을 때 55mmHg의 산소압력을 받는다. 그리고 우리의 눈은 잠을 자고 일어난 후에는 2~4% 정도 부어오르고 다시 눈을 뜨고 활동을 하면 정상 크기로 돌아온다.^[2] 이러한 현상을 예방하기 위해서는 우리 눈에 산소 공급은 꼭 필요하다.^[3] 이렇듯 산소의 공급이 필요한 우리의 눈에 contact lens를 착용한다면 콘택트렌즈로 인해 우리의 눈에 산소 공급 급격히 줄어들 것이며, 많은 부작용 또한 예측된다. 이러한 문제들로 인해 산소를 투과할 수 있는 재질로 이루어

진 콘택트렌즈가 절실히 필요한 실정이다.

고 산소투과 콘택트렌즈 재질로는 실리콘이 포함되어 있는 prepolymer를 사용하여 만든 hydrogel contact lens가 많이 연구가 되고 있다. 이러한 연구는 1978년 Gaylord에 의해 시작되었으며,^[4-6] 그 이후로 Dow Corning(사)에서 TRIS(tris-(trimethylsiloxsil-))라는 물질을 개발하여 RGP(rigid gas permeability)콘택트렌즈의 개발을 시작하였다.^[7] 또 1979년 일본의 Toyo contact lens 사는 PDMS를 가지고 hydrogel 콘택트렌즈를 만들기 시작하였다.^[8]

PDMS(Polydimethylsiloxane)은 Si-O-Si의 결합구조로 이루어져 있다. 따라서 원자회전이 자유로워 자체가 soft하기 때문에 착용감이 뛰어나고, Si와 O의 원자 크기의 차이가 크므로 산소투과가 가능하다. 하지만 이러한 PDMS은 그 자체로는 사용하기가 힘들기 때문에 분자 한 부분에 Modification을 시켜 사용하고 있다.

또 렌즈의 산소 투과성은 렌즈의 두께에도 영향을 받는다. 렌즈의 두께가 얇을수록 산소 투과성이 뛰어나다는 것은 Dk/L 의 식을 통하여 알 수 있다. 또한 두께가 얇으

면 착용감 또한 좋아진다. 하지만 렌즈의 두께를 얇아지게 되면 쉽게 찢어지는 문제점이 있다. 이러한 문제를 없애고 렌즈의 두께를 얇게 만들기 위해 탄력성이 좋은 재질을 위해서 Urthane group을 렌즈에 도입하는 방법이 있다. Urethane은 hard와 soft group가 반복적으로 구성된 구조이므로 탄력성과 강인성이 뛰어난 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾

II. 실험방법

1. 시약 및 재료

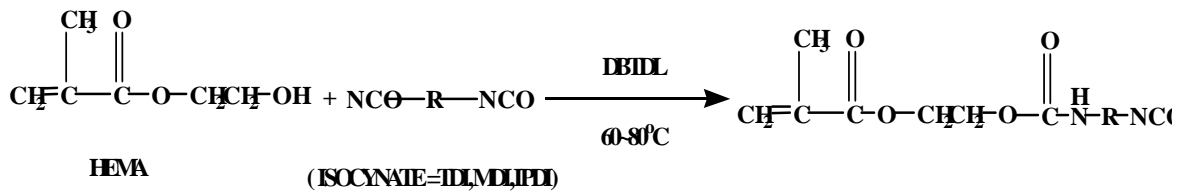
bis(hydroxyalkyl)terminated Poly(dimethylsiloxane)는 Goldschmit (사)에서 구입하였고 평균 분자량 3400, OH value 20~25mg KOH/g이다. 사용된 Isocyanate(TDI, MDI, IPDI)와 촉매 DBTDL(Dibutyltin

dilaurate) 그리고 중합방지제로는 HQ(hydroquinone) Aldrich에서 구입한 특급시약을 사용하였으며, HEMA은 Junsei 순도 98%를 구입하여 사용하였다. 모든 시약은 특별한 정제 없이 그대로 사용하였다.

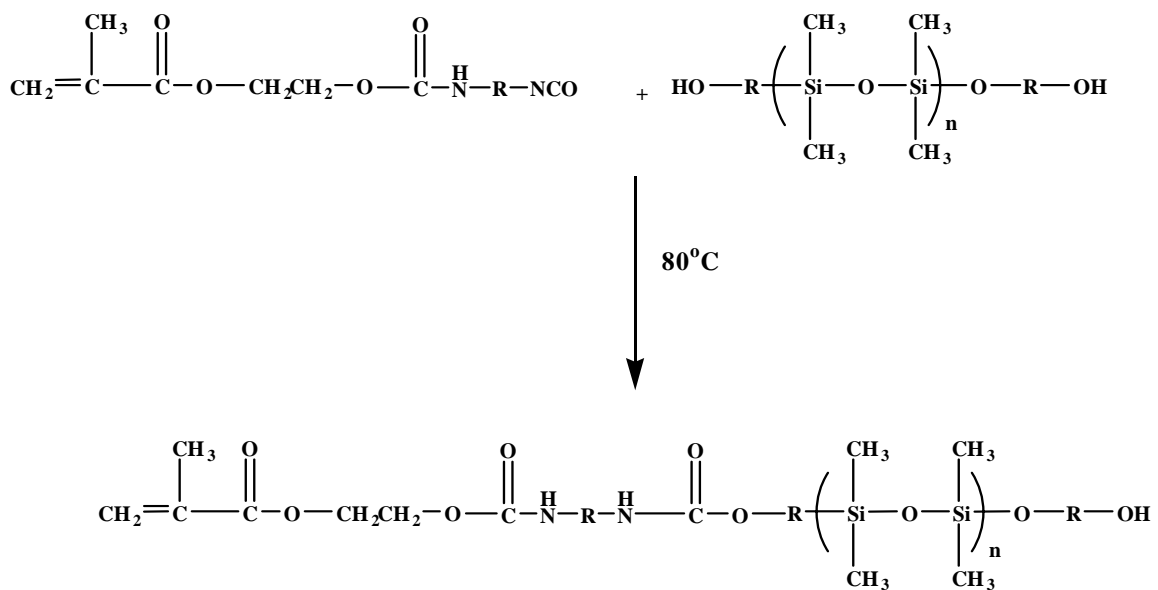
2. Acrylate-Isocyanate Prepolymer

합 성

Dropping funnel, magnetic bar, N₂ gas, reflux condensor가 장치된 three neck flask에 Diisocyanate (1 mol 3종 중 1종), DBTDL(Dibutyltin dilaurate) 1% 그리고 HQ(hydroquinone) 0.1%를 첨가 후 60°C까지 승온하였으며, HEMA(2 mol)을 2시간 동안 dropping시켰다. dropping 완료 후 80°C까지 승온하고 1시간 동안 유지하였다. 이 메카니즘을 Scheme 1,2에 나타내었다.



scheme 1



scheme 2

3. Acrylate -PDMS-Urethane

Prepolymer 합성

Dropping funnel, magnetic bar, N₂ gas, reflux condensor가 장치된 three neck flask에 위에서 합성된 원료를 다시 bis(hydroxyalkyl)terminated Poly(dimethylsiloxane)(1mol)를 넣은 후 60°C까지 승온시킨 후 2의 합성 물질을 1시간 동안 dropping시켰다. dropping 완료 후 80°C로 승온한 다음 1시간 동안 유지하였다.

III. 결과 및 고찰

먼저 Acrylate-isocyanate Prepolymer는 diisocyanate 3종 중 1종을 선택하여 사용하였으며, 여기에 DBTDL (Dibutyltin dilaurate) 촉매와 HEMA의 vinyl group의 중합을 방지하기 위해 HQ(hydroquinone)을 혼합하여 60~80°C에서 합성한 Acrylate-isocyanate Prepolymer 후 bis(hydroxyalkyl)terminated Poly(dimethylsiloxane)에 Acrylate-isocyanate prepolymer를 60~80°C에서 1시간 동안 첨가하여 Acrylate-PDMS-Urethane

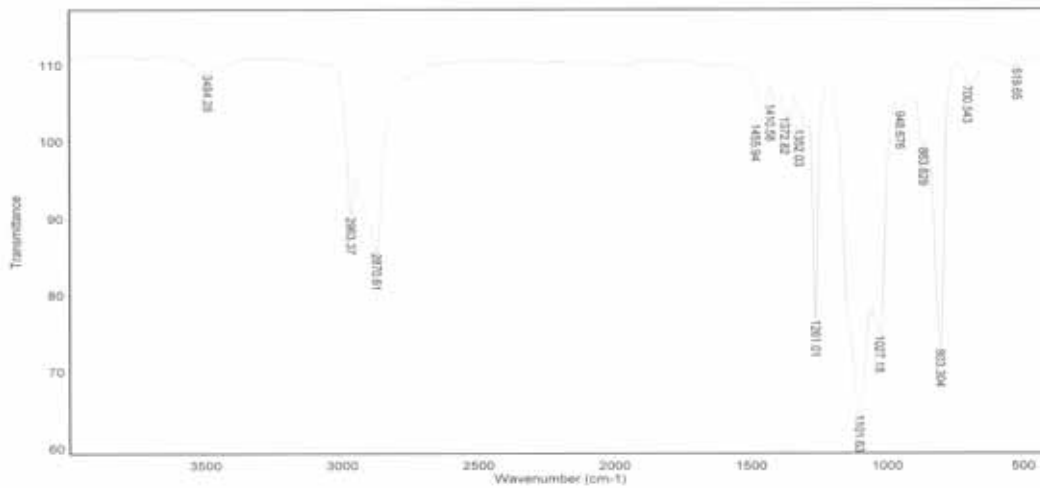


Fig 1. FT-IR spectra of bis(hydroxyalkyl)terminated Poly(dimethylsiloxane)

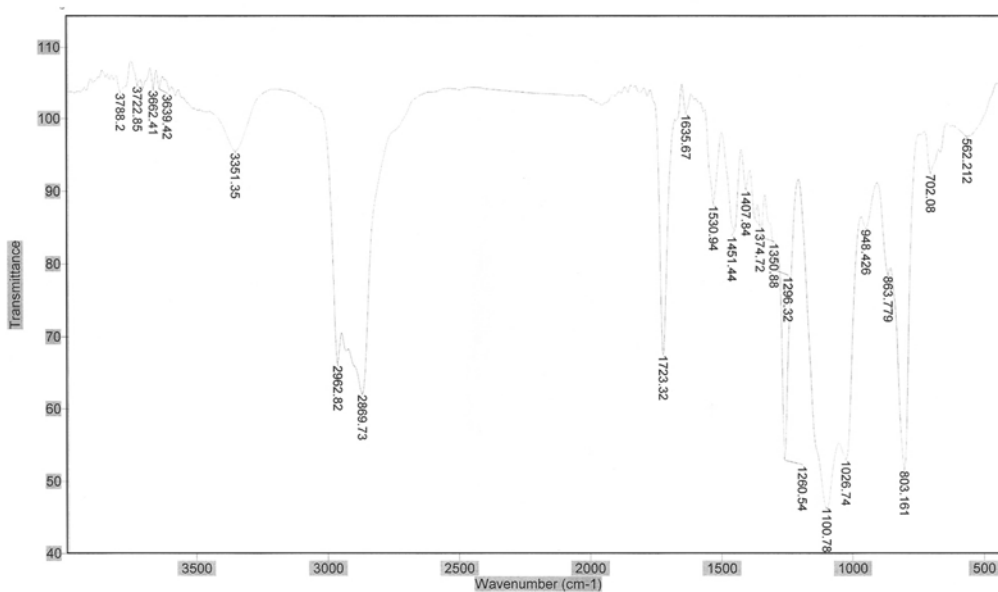


Fig 2. FT-IR spectra of Acrylate-PDMS-Urethane Prepolymer

Prepolymer를 합성하였다. 반응은 IR spectrum으로 관찰하였다.

Fig 2는 bis(hydroxyalkyl)terminated Poly(dimethylsiloxane)의 IR spectra로써 3400cm⁻¹에서 -OH peak을 볼 수 있으며, 1000~1100cm⁻¹에서 2개 peak는 Si-O peak임을 확인할 수 있었다. 또한 Fig 2에서 2270cm⁻¹ isocyanate의 NCO-peak이 없는 것으로 보아 NCO은 반응이 완결된 것으로 판단되었다. 1700cm⁻¹ sharp한 peak은 HEMA의 C=O group으로 판단된다.

IV. 결론

고 산소투과성 특징을 가지고 있는 PDMS를 중합가능한 HEMA(2-hydroxyethyl-methacrylate)로 치환하였으며, 여기에 urethane group를 도입하여 더 좋은 산소투과성과 좋은 탄성을 가지는 hydrogel contact lens의 재료를 합성하였다.

참고문헌

[1] 김덕훈, 성아영, "콘택트렌즈학 개론", 현문사, p.132(2004).

[2] Hill R. M. and Fatt I., "Oxygen uptake from a reservoir of limited volume by human cornea in vivo", Science, 42:1295-1297(1963).

[3] Compan V, and Andrio A., "Oxygen permeability of hydrogel contact lens with organosilicon moieties", Biomaterials, 23:2767 (2002).

[4] Weissman B. A., "Critical corneal oxygen values: summary". J. Am. Optom. Assoc., 57:595-598(1986).

[4] Gaylord N., "Oxygen-permeable contactlens composition, methods and article of manufacture", US Patent 3808178(1974).

[5] Gaylord N., "Oxygen-permeable contactlens composition, methods and article of manufacture", US Patent 3808179(1974).

[6] Gaylord N., "Method for correction visual de-

facts, compositions and articles of manufacture useful therein", US patent 4120570 (1978).

[7] Mitchell D., "Wettable silicone resin optical devices and curable compositions therefor", US Patent 4487905(1984).

[8] Tanaka K. and Takahashi K., "Copolymer for soft contact lens, its preparation and soft contact lens made thereof", US patent 4139513 (1979).

[9] Ho-Bum Park, Choon-Ki Kim, "Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes", Journal of Membrane Science, 204:257(2002).

Acknowledgement

This research was supported by the program for the Training in Regional innovation which was conducted by the Ministry of Commerce Industry and Energy of the Korean Government.

Polymerization of Hydrogel Contact Lens with High Oxygen Transmissibility

Tae-Hun Kim*, A-Young Sung*, and Jung-Il Kong**

*Department of Ophthalmic Optics Daebul University

**DPI R&D Center

(Received November 16, 2005 : Revised manuscript received January 5, 2006)

Acrylate -PDMS(Polydimethylsiloxane)-Urethane Prepolymer is synthesized through treating diisocyanate, HEMA(2-hydroxyethylmethacrylate) and bis(hydroxyalkyl)terminated Poly(dimethylsiloxane) having high oxygen permeability under the DBTDL(Dibutyltin dilaurate) catalyst. Modification of HEMA on bis(hydroxyalkyl)terminated Poly(dimethylsiloxane) is to be able to polymerize with other contact lens materials. And modification of urethane on bis(hydroxyalkyl)terminated Poly(dimethylsiloxane) is to increase elastic property and oxygen transmissibility. This material is analyzed by FT-IR and also will be used to make hydrogel contact lens.

Key words: polymer, oxygen transmissibility, hydrogel contact lens