

Silicone을 이용한 콘택트렌즈 재료의 종합

김태훈, 예기훈, 권영석, 성아영

대불대학교 안경광학과

(2006년 2월 24일 받음, 2006년 4월 11일 수정본 받음)

본 연구의 목적은 콘택트렌즈의 재료로 사용되는 실리콘 고분자를 합성하여 실리콘 재질의 가스 투과성 콘택트렌즈의 함수율과 광 투과성의 문제를 해결하는 데에 있다.

실험에 사용된 monomer들로는 NVP(N-vinyl-pyrrolidone), MMA(methyl methacrylate), HEMA(Hydroxyethylmethacrylate)등과 교차결합제로 EGDMA(Ethylene Glycol Dimethacrylate)를 사용하였으며, 또한 콘택트렌즈 제조의 가장 좋은 조건을 위한 많은 조합 공식을 토대로 중합한 후, 중합된 개체를 가지고 함수율 측정과 광투과율 측정을 실시하였다. 본 실험의 연구 결과 재질의 투명성과 함수율을 동시에 추구 하는 고분자를 합성 하였고 그들의 물성을 측정하였다.

주제어: 고분자, 폴리머, 함수율, 하이드로겔 렌즈

I. 서론

콘택트렌즈는 1888년경 스위스의 A. E. Fick이 유리로 만든 렌즈를 재질로 시작으로 Kevin Tuohy가 PMMA(polymethyl methacrylate)를 이용해서 콘택트렌즈를 개발하였고, 1948년에 최초로 현재의 콘택트렌즈가 만들어 졌다.^[1]

PMMA(polymethyl methacrylate)는 지금까지 거의 모든 콘택트렌즈의 대표적인 재질이었다.^[2] 그러나 wettability이 좋지 않고, 함수율이 전혀 없고 산소투과성이 좋지 않다는 등의 단점이 많이 있었다.^[1] 이러한 PMMA(polymethyl methacrylate) 렌즈의 문제점을 보완하기 위해 1960년 Wichterle에 의해 콘택트렌즈 친수성 polymer가 개발 되면서 렌즈 착용감에 있어서 혁신적으로 개선하였으며, 1970년대 들어 바슈룸사가 미국 FDA에서 최초로 친수성렌즈를 승인 받은 이후 많은 업체에서 다양한 재료와 좋은 water content, 높은 산소 투과도등을 갖는 렌즈재질들은 지금 현재에도 계속개발 중이다.^[1]

콘택트렌즈의 재질로서 요구되는 특성에는 굴절률(refractive), 함수율(water content), 생체적합성(bio compatibility), 광학적 투명성(optical transparent), 습윤성(wettability), 팽윤비(swelling rate), 산소투과성(oxygen permeability)등의 많은 조건을 충족 시켜야 한다. 콘택트렌즈의 재질의 물리적인 특성에 따른 분류로 보면 크게 하드 렌즈 소프트 렌즈로 나눌 수 있다. 그 중 하드렌즈로 대표되는 재료로 PMMA(polymethyl methacrylate)를 보면 광학적으로 투명성을 제공한다는 장점이 있는 반면 단점으로 산소투과성이 좋지 않다는 점을 갖고 있다. 이런 단점을 보완한 가스투과성 하드렌즈의 개발은 PMMA (polymethyl methacrylate)의 광학적인 특성을 충족하면서 산소 투과성을 높이는 것이었다. 소프트렌즈의 대표적인 재료로는 HEMA, MA, NVP등이 있고 각 monomer를 조합하여 좋은 물리적인 성질을 가진 Polymer가 개발되고 제품화 되었다. 특히 많은 콘택트렌즈 중 Silicone을 이용하여 가스투과성이 증가된 콘택트렌즈가 개발되었다. 대표적인 예가 Silicone contact lens(Silafilcon A, Dow corning Ophthalmic 사)이다.^[2]

우리는 잠자는 시간을 제외한 나머지 시간은 눈을 뜨고 다닌다는 점에서 우리 눈에 산소 공급은 매우 중요하다. 이러한 맥락에서 각막은 무혈관으로 대부분의 산소공급은 대기로부터 각막 표면을 통하여 공급받게 된다. 이처럼 우리 신체의 창이라고도 할 수 있는 눈을 콘택트렌즈가 덮어 산소가 원활하게 공급되는 것을 차단하게 되면 각막부종, 혈관신생 등의 여러 가지 부작용이 야기 된다는 것이 많은 임상에서 판명되어 왔다.^[1] 하지만 앞에서 의 산소 투과성이 좋은 장점을 지니고 있음에도 불구하고 Silicone의 주된 단점인 습윤성(wettability)이 좋지 않다는 점으로 인해 개발 과정에서 많은 문제점을 노출 되었다.^[4] Silicone의 소수성을 갖는 단점을 보완할 수 있게 친수성 하이드로겔 렌즈의 재질 monomer와 중합하여 소수성을 보완할 수 있는 렌즈를 만드는 연구가 많이 진행되고 있다.^[5] 본 연구의 목적은 콘택트렌즈의 재질로 사용되는 Silicone과 하이드로겔 렌즈의 monomer로 사용되는 HEMA(Hydroxyethylmethacrylate), NVP(N-vinyl-pyrrolidone), MMA(methyl methacrylate), EGDMA(Ethylene Glycol Dimethacrylate)를 공중합하여 견고성을 가지면서 투명하며 친수성을 갖는 Polymer를 중합하는데 있다.^[6]

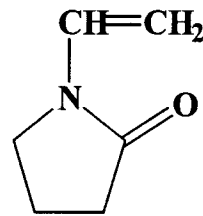
본 실험에서 실리콘 monomer와 하이드로겔 렌즈의 기존 monomer를 적당한 비율로써 합성하여 광투과율과 함수율을 양호한 재질을 만들기 위해 기초 실험단계를 행하였고, 소프트렌즈 재질로써 충족할만한 Polymer 찾는 데 주안점을 두었다. 투명성과 함수율이 만족된 Polymer를 가지고 더욱 세분화된 폴리머 조합 공식을 가지고 두 가지 물리적인 성질을 충족시키는 Polymer를 합성하여 콘택트렌즈 재질로써 사용가능한 재질을 연구하였다.

II. 사용 시약

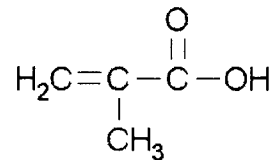
HEMA(Hydroxyethylmethacrylate), NVP(Hydroxyethylmethacrylate), 실리콘과 EGDMA(Ethylene Glycol Dimethacrylate), MMA(methylmethacrylate), AIBN(Azobis2-methylpropionitrile) 개시제를 사용하여 중합하였다. 사용한 시약을 보면 HEMA(Hydroxyethylmethacrylate)의 순도는 96%, MW(Molecular Weight)는 130.14인 것을 사용했고, NVP(N-Vinyl-2-pyrrolidone)의 순도는 98% MW (Molecular Weight)는 111.14

인 것을 사용했으며, AIBN은 순도 98%인 것을 사용했으며, EGDMA(Ethylene Glycol Dimethacrylate)는 순도 98%에 MW 198.22인 것을 사용하였다. 마지막으로 MMA(methyl methacrylate)는 순도 99.5%에 MW 100.12인 것을 사용했다. 또한 중합 방지를 위해 HQ(Hydroquinone)를 사용했다.

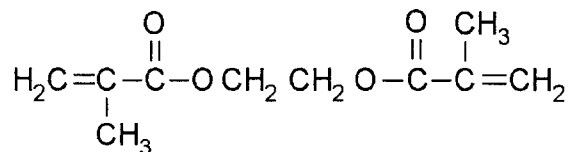
*NVP(N-vinyl-pyrrolidone)



*AIBN(Azobis2-methylpropionitrile)



*EGDMA(Ethylene Glycol Dimethacrylate)



III. 실험방법

1. 합성

N₂ gas, reflux condenser, egg-shaped spinbar, temp controller set, dropping funnel를 장치한 Three neck flask에 실록산과 HQ(Hydroquinone)를 넣은 후, 온도를 상승 시켰다. 이 때 갑자기 온도가 올라가지 않도록 온도를 유지시켰다. Dropping funnel에 HEMA를 넣어 2시간 동안 dropping시킨 후, dropping이 완료되면 높은 온도로 올려 온도를 유지하고 그 상태에서 egg-shaped spingbar를 1시간 동안 회전시키며 유지하였다.

Table 1. Length & Water contents of Sample

No	Sub. No	length(Dry)	Length(Swelling)	Weight (Dry)	Weight(Swelling)	Water content
1.	1 - 1	12	16	0.0807	0.2147	62.41%
	1 - 2	12	15.5	0.0838	0.2083	59.77%
	1 - 3	12	16	0.0774	0.2023	61.74%
	1 - 4	12	16.5	0.0959	0.2513	61.84%
Average		12	16	0.0844	0.2192	61.44%
2.	2-1	12	14	0.0835	0.1739	51.98%
	2-2	12	14.5	0.0771	0.1821	57.66%
	2-3	12	15	0.0735	0.1677	56.17%
Average		12	14.5	0.0780	0.1746	55.27%

*sample 1은 SILICONE (9.01%)

*sample 2는 SILICONE (4.95%)

2. macromolecule 중합

Electronic scale을 이용하여 재료의 배합을 하였다. 이때 배합된 재료는 vial에 AIBN을 넣고 Round pyrex spinbar를 넣어 1시간 동안 stirrer에 유지시킨다. 배합한 재료를 mould에 넣고 중탕기에 70℃에 약 1시간 30분을 유지시켰다. 배합된 재료를 mould에서 꺼내어 상온에서 3시간 정도 건조 후, oven에 70℃를 유지하면서 1시간 동안 건조시킨다.

IV. 결과 및 고찰

Table 1에서 sample 1에 사용된 재료의 배합비는 HEMA + NVP + SILICONE + AIBN이고, sample 2에 사용된 재료의 배합비는 HEMA + NVP + SILICONE (4.95%) + AIBN Table 2에서 sample 3에 사용된 재료의 배합비는 HEMA + NVP + SILICONE(8.95%) + MMA + EGDMA + AIBN sample 4에 사용된 재료의 배합비는 HEMA + NVP + SILICONE(4.68%) + MMA + EGDMA + AIBN sample 5에 사용된 재료의 배합비는 HEMA + NVP + SILICONE(2.99%) + MMA + EGDMA + AIBN 이다.

Table 1과 Table 2는 건조 후 각각의 개체를 구분하여 electronic scale를 이용하여 무게 측정하고 길이를 측정했다. 각각의 개체를 다시 일정량의 물이 들어 있는 vial

에 넣고 하루(24시간)를 유지시켰다. 다음날 각각의 개체들을 electronic scale을 이용하여 무게를 측정하고 각각의 길이를 측정하여 늘어난 길이와 흡수율을 측정하였다.

Table 1에서 보면 sample 1을 건조한 후 평균 길이가 12mm이었고, Swelling 후의 평균 길이는 16mm로 둘의 차이가 4mm를 보였다. 무게에 있어서도 0.0844g에서 0.2192g으로 변화하여서 흡수율은 평균 61.44%를 측정되었다고 같은 배합에서 실리콘 양만을 작게 한 결과 sample 2의 배합된 개체에서는 건조한 후 평균 길이가 12mm에서 Swelling 후의 평균 길이가 14.5mm로 둘의 차이는 2.5mm를 나타냈다. 또한 무게에는 0.0780g에서 0.1746g로 되어 흡수율은 평균 55.27%로 측정되었다.

길이의 차이가 큰 것은 HEMA(Hydroxyethylmethacrylate)의 양과 NVP(N-vinly-pyrrolidone) 양이 SILICONE 양에 비해 많이 들어가서 렌즈가 친수성을 많이 갖게 되어 나타난 결과로 판단된다. 특히 NVP(N-vinly-pyrrolidone)의 양이 많이 포함되어 있기 때문에 NVP(N-vinly-pyrrolidone)가 수분의 흡수를 증가시키는 장점을 가지고 있고, 이것은 Pyrrolidone moiety 내의 극성을 갖는 lactam 기(-N-C-)가 폴리머의 물리적인 성질을 친수성으로 변화시키기 때문에 Swelling과정에서 많은 물을 갖게 되고¹⁾ 그 결과 Water content가 높게 측정되었다.

Table 2를 보면 sample 3을 건조한 후 평균 길이가 12mm이었으나 Swelling 후의 평균 길이는 13.17mm로

Table 2. Length & Water contents of Sample (HEMA+NVP+SILICONE+MMA+EGDMA)

No	Sub. No	length(Dry)	Length(Swelling)	Weight (Dry)	Weight(Swelling)	Water content
3.	3-1	12	13	0.0882	0.125	29.44%
	3-2	12	13.5	0.1054	0.1495	29.50%
	3-3	12	13	0.0693	0.0959	27.74%
Average		12	13.17	0.0876	0.1235	28.89%
4.	4-1	12	13	0.0747	0.0991	24.62%
	4-2	12	13	0.0749	0.0998	24.95%
	4-3	12	13	0.0775	0.1027	24.54%
	4-4	12	13.5	0.1068	0.1472	27.45%
Average		12	13.13	0.0834	0.1122	25.39%
5.	5-1	12	12.5	0.0779	0.103	24.37%
	5-2	12	12.5	0.0799	0.1036	22.88%
	5-3	12	12.5	0.0816	0.1089	25.07%
	5-4	12	13	0.0869	0.1157	24.89%
Average		12	12.63	0.0816	0.1078	24.30%

*sample 3은 SILICONE (8.95%)

*sample 4는 SILICONE (4.68%)

*sample 5는 SILICONE (2.99%)

들의 차이가 1.17mm 늘어났음을 알 수 있었고 무게는 0.876g에서 0.1235g으로 측정. 함수율은 평균은 28.89%로 측정되었다. sample 4에서는 건조한 후 평균 길이가 12mm에서 Swelling 후의 평균 길이가 13.13mm로 차이는 1.13mm 늘어났으며, 무게는 0.0834g에서 0.1122g이 측정되어 함수율은 평균 25.39%를 나타냈으며, 마지막으로 sample 5에서는 건조한 후 평균 길이 12mm에서 Swelling 후의 평균 길이가 12.68mm로 0.68mm 만큼 늘어났다. 무게는 0.0816g에서 0.1078g으로 측정되어 평균 함수율은 24.30%로 측정되었다.

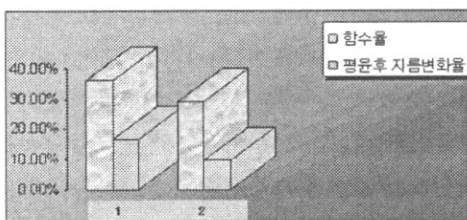


Figure 1. Length & Water content of No. 1, 2

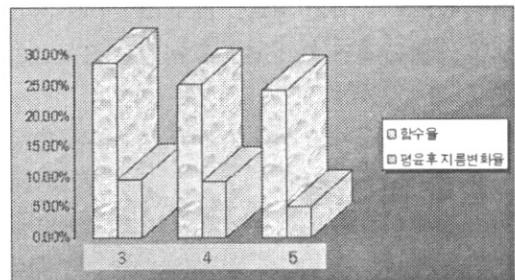


Figure 2. Length & Water content of No. 3, 4, 5

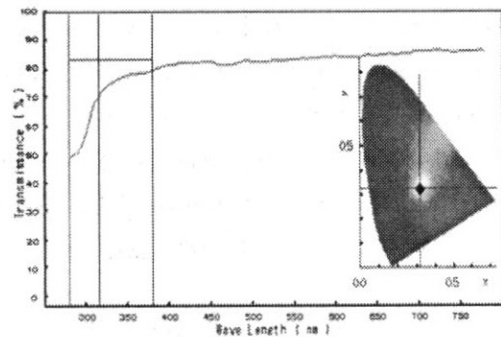


Figure 3. Spectral transmittance of No. 3

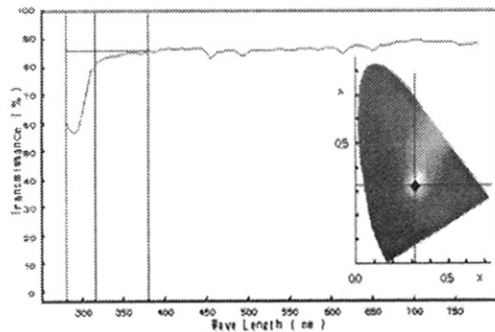


Figure 4. Spectral transmittance of No. 4

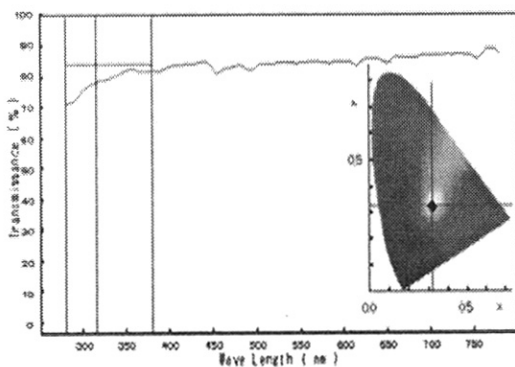


Figure 5. Spectral transmittance of No. 5

Table 2에서는 Table 1과 달리 NVP(N-vinyl-pyrrolidone) 양을 줄여서 water content가 많이 증가 하지는 않았다. 또한 광학적으로 투명하며, 단단하고 소수성을 갖는 MMA(methyl methacrylate)를 첨가함으로써 water content에 영향 준 것으로 판단⁸⁾되며, 길이에도 영향을 주어 길이 변화를 주지 않았다.

Figure 1은 Table 1을, Figure 2는 Table 2를 막대 graph로 나타낸 것으로 본 그래프 상의 왼쪽 세로 막대 data는 함수율을 오른쪽 막대 data는 평온 후 지름변화를 나타냈다. X축은 배합 개체를 Y축은 배합개체의 percent율로 나타낸 것이다. 두 그래프를 비교하면 water content와 길이의 변화의 차이를 알 수 있다. Figure 1과 Figure 2에서 실리콘 양에 대하여 다른 monomer의 증가는 water content의 감소를 알 수 있다.

Figure 3은 Table 2의 세 개의 배합 중 3-1의 배합 개체를, Figure 4는 Table 2의 4-3의 배합개체를, Figure 5.는 Table 2의 5-1의 배합개체를 Spectral transmittance meter를 이용하여 측정 한 것으로서 X수치는 Wave Length를 나타내며, Y수치는 Transmittance를 나타낸다.

V. 결론

silicone과 하이드로겔 렌즈의 monomer 합성하여 함수율과 광투과성에 대한 부분을 중점적으로 측정하여 재질에 대한 물리적인 성질을 연구하였다. HEMA + NVP + SILICONE 중합에서 건조한 후 길이와 Swelling후의 길이의 차이 통한 팽윤비(swelling rate)와 water content가 sample 1과 sample 2를 비교했을 때 Silicone의 구성비가 줄어들수록 길이변화와 water content가 감소하였다.

HEMA + NVP + SILICONE + MMA + EGDMA중합에서 건조한 후 길이와 Swelling 후의 길이의 차이를 통한 팽윤비(swelling rate)와 water content가 sample 3에서 sample 4, sample 5로 가면서 Silicone의 구성비가 줄어들수록 길이변화와 water content가 감소하였다.

위의 결과와 아래 결과는 미량의 실리콘을 실험에 사용하여 data값에 충분한 영향을 주지는 않았다. 향후 더 많은 실리콘 monomer와 하이드로겔 렌즈 monomer를 합성한 렌즈로서의 요구조건을 충족하는 polymer를 찾는 데 중점을 두는 연구가 요구된다.

참고문헌

- [1] Majeti N.V, Ravi Kumar, "A review of chitin and chitosan applications", *Reactive & Functional Polymers*, 46:1-32(2000).
- [2] 마기중, 이군자, "콘택트렌즈", 대학서림, pp. 62-80(1995).
- [3] 운동호, 이상욱, 최역, "안과학", (주) 일조각, pp. 4(2003).
- [4] 김봉식, 박재경, 서길수, 손정인, 손태원, 이재원, 최현국, 하기룡, "고분자합성과 물리화학", 녹문당, pp. 19(2000).
- [5] Takayanagi M., Harima H., Iwata y., *J. Mater. Sci. Japan*, 12:389(1963).
- [6] 성아영, 김태훈, 공정일, "산소투과성이 뛰어난 Hydrogel 콘택트렌즈 합성", *한국안광학회지*, 11(7): 49-53(2005).
- [7] Decarle J., "Developing hydrophilic lenses for continuous wearing", *Aust. J. Optom.*,

55:343-346(1972).

- [8] 김태훈, 성아영, "콘택트렌즈 재료에 대한 물성 연구", Proceeding of the International Academic Symposium on DIOPS 2006 and 20th Conference of the Korea Ophthalmic Optics Society, pp.20-22(2006).

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 Contact Lens Materials Using Silicone

Tae-Hun Kim, Ki-Hun Ye, Young-Seok Kwon, and A-Young Sung

Department of Ophthalmic Optics Daebul University

(Received February 24, 2006 : Revised manuscript received April 11, 2006)

The purpose of this study is synthesizing silicone polymer which is used the material of contact lens and solving the problems of water content and light transmittance for gas permeable contact lens.

We used NVP, MMA, HEMA monomer for polymerization and EGDMA as cross linking reagent.

Also, we polymerized with a several formulation arrangement for the best condition as contact lens. After that, we measured water content and light transmittance by each sample which was polymerized.

We polymerized the silicone polymer which is simultaneously pursued by the transparent and water content of the material and measured their physical nature of each sample on this study.

Key words: polymer, monomer, water content, hydrogel lens