

## 카르복시메틸 셀룰로오스 성분이 포함된 인공누액이 하이드로젤 콘택트렌즈의 물성에 미치는 영향

조선아, 성아영\*

세한대학교 안경광학과, 영암 526-702

투고일(2013년 11월 12일), 수정일(2013년 12월 4일), 게재확정일(2013년 12월 14일)

**목적:** 본 연구는 하이드로젤 콘택트렌즈에 미치는 카르복시메틸 셀룰로오스나트륨을 포함한 인공누액의 영향을 다양한 조건에서 분석 하였다. **방법:** 렌즈 재료로 사용되는 NVP(N-vinyl-2-pyrrolidone) 및 MMA(methyl methacrylate)를 가교제인 Ethylene glycol dimethacrylate를 사용하여 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 공중합 하였으며, 개시제로는 azobisisobutyronitrile을 사용하였다. 또한 제조된 렌즈의 물리적 특성을 평가하기 위해 흡수율, 굴절률, 접촉각 그리고 분광투과율 등을 측정하였다. **결과:** 제조된 콘택트렌즈의 기본 물성을 측정된 결과, 흡수율 26.61%~48.58%, 굴절률 1.422~1.455 그리고 분광투과율의 경우 80.8%~91.4%로 나타났으며 접촉각은 33.93°~65.70°의 범위로 나타났다. 또한 제조된 콘택트렌즈를 인공누액에 침지시킨 후 측정된 물리적 특성은 흡수율 24.46%~48.25%, 굴절률 1.422~1.457 또한 분광투과율의 경우 77.0%~91.0%로 나타났으며 접촉각은 37.25°~77.33°의 범위로 나타났다. 수화 시간에 따른 물성 변화는 굴절률의 증가, 흡수율의 감소, 광투과율 감소 및 접촉각의 증가를 나타내었다. **결론:** 카르복시메틸 셀룰로오스나트륨을 포함한 인공누액은 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈의 흡수율, 굴절률, 접촉각 그리고 광투과율에 영향을 주는 것으로 나타났다.

**주제어:** 카르복시메틸 셀룰로오스나트륨, 굴절률, 흡수율, 접촉각

### 서 론

카르복시메틸 셀룰로오스나트륨(carboxymethylcellulose sodium)은 cellulose gum 혹은 CMC라고 불려지고, 산업적으로 중요한 셀룰로오스(cellulose) 유도체이다.<sup>[1]</sup> CMC는 무수글루코오스 단위의 끈은 사슬 고분자로 구성되어 있는 셀룰로오스 분자를 수산화나트륨과 염화아세트산으로 치환시킨 물질로 셀룰로오스가 물에 대한 용해성이 없는 반면 CMC는 물에 대한 용해성이 있다.<sup>[2-3]</sup>

CMC는 카르복시메틸기의 치환의 정도에 따라서 산업에 응용하고 있다.<sup>[4]</sup> CMC는 화학적으로도 매우 안전하고, 특히 인체에 무해, 무독하여 증점 및 증량제, 유화 분산제, 접착제, 보호 콜로이드(colloid)제, 현탁제 등의 여러 가지 용도로 사용되고 있으며, 일반 공업용은 물론 대한약전 규격 등에 적합한 합성물로서 여러 산업분야에서 다양하고 폭넓게 사용되고 있다.<sup>[8-9]</sup>

인공누액은 안구건조증 및 쇼그렌증후군의 치료제로 또한 하이드로젤 콘택트렌즈 사용자의 눈의 이질감, 건조함 등 불편함을 해소시키기 위한 목적으로 사용된다.<sup>[10-16]</sup> 안

구건조증은 눈물층 중의 수성층 부족에 의한 안구건조증이 가장 많으며, 안구건조로 인한 자각증상을 일으키는 주요 원인이며, 심할 경우 시력감소를 초래하기도 한다.<sup>[17-18]</sup>

시중에서 판매되는 인공누액은 주성분에 따라 여러 가지로 나뉘며 CMC가 주성분인 인공누액의 종류도 다양하다. CMC가 함유된 인공누액이 하이드로젤 콘택트렌즈에 미치는 물리적 영향에 대한 연구가 필요하다고 판단되고, 이에 본 연구에서는 인공누액 1 ml 중 CMC가 5 mg 포함된 인공누액이 하이드로젤 콘택트렌즈의 물성에 미치는 영향을 측정하고 흡수율에 따라 그 결과를 비교 분석하였다.

### 재료 및 방법

#### 1. 시약 및 재료

실험에 사용된 인공누액은 시중 판매되고 있는 점안액을 사용하였으며 원료약품 및 그 성분은 1 ml 중 CMC를 포함한 5 mg의 인공누액을 특별한 정제 없이 사용하였다. 본 연구에 사용된 습윤 성분의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

\*Corresponding author: A-Young Sung, TEL: +82-61-469-1313, E-mail: say@sehan.ac.kr

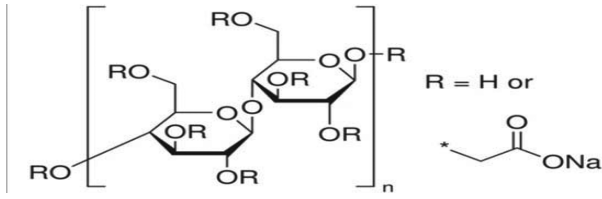


Fig. 1. Chemical structure of carboxymethylcellulose sodium.

실험에 사용된 표본 콘택트렌즈의 제작은 개시제로 AIBN(azobisisobutyronitrile)을 사용하여 HEMA, NVP, MMA 및 EGDMA를 기본 조합으로 배합한 후 고분자의 중합을 하였다. 실험에 사용된 NVP(n-vinyl-2-pyrrolidone)와 가교제인 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate, 98%)는 모두 Aldrich 사 제품을, 또한 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate, 96%)와 개시제인 AIBN(2,2'-azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을 사용하였으며 MMA(methyl methacrylate, 99.5%)는 일본 Crown Guaranteed Reagents사 제품을 사용하였다.

또한 함수율 별로 다양하게 중합하기 위해 20%의 NVP(n-vinyl-2-pyrrolidone)와 MMA(methyl methacrylate, 99.5%)를 배합비에 따라 각각 조합한 후 약 30분 동안 교반한 다음 열중합 방식을 사용하여 중합하였으며, 암수몰드 방법을 사용하여 성형하였다. 제조된 콘택트렌즈 표본은 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시키는 방법으로 전처리한 후 물리적 특성을 측정하였다. 각 표본은 함수율에 따라 각각 G1, G3, G5로 분류하여 명명하였으며, CMC를 포함한 인공누액에 침지하기 전의 표준시료(Ref.)와 각각 3분, 5분, 10분, 1시간, 2시간 그리고 72시간 동안 침지시킨 시료를 비교하여 물리적 및 광학적 특성을 측정하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 표본의 배합비를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Percent compositions of reference samples

Sample	unit: %			
	HEMA	MMA	NVP	EGDMA
G1	82.99	16.60	0.00	0.41
G3	99.50	0.00	0.00	0.50
G5	82.99	0.00	16.60	0.41

Table 3. Water content( $w_{H_2O}$ ) of samples

Sample	Soaking time	unit: %						
		Ref.	3 min	5 min	10 min	1 hr	2 hr	72 hr
G1		26.61	26.54	26.31	25.91	25.36	25.00	24.46
G3		37.73	37.43	37.17	36.9	36.69	36.07	35.26
G5		48.58	48.25	48.02	47.81	47.46	46.07	44.04

## 2. 측정기기 및 분석

제조된 렌즈의 굴절률은 ABBE 굴절계(NAR-IT, ATAGO, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 총 3회 측정 후 평균값을 사용하였다. 함수율의 경우, ISO 18369-4:2006을 기준으로 중량측정법을 사용하여 측정 및 계산하였다. 렌즈의 습윤성은 접촉각을 측정하여 평가하였으며, 접촉각 측정기를 사용하여 sessile drop method로 측정하였다. 분광투과율은 spectral transmittance meter(TM-2, TOPCON, Japan)를 사용하여, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율을 각각 측정하고 백분율로 표시하여 나타내었다. 또한 침지 시간의 경과에 따른 물리적 특성의 변화를 측정하기 위해 표본을 인공누액에 침지 후 3분, 5분, 10분, 1시간, 2시간 그리고 72시간 경과 후에 시간에 따른 변화를 각각 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 고분자 중합 및 제조

실험에 사용되는 콘택트렌즈는 3가지 그룹의 함수율로 다양하게 중합하기 위해 MMA와 NVP를 비율별로 첨가하여 중합한 결과, 렌즈는 전체적으로 투명하였으며 무색의 하이드로젤 콘택트렌즈가 제조되었다. 제조된 렌즈를 표준 식염수 용액에 24시간 수화시킨 결과 전체적으로 부드럽고 유연한 특성을 나타내었다. 그리고 참조용 렌즈의 물성을 Table 2에 정리하여 나타내었다.

### 2. 함수율

중량측정법을 사용하여 제조된 콘택트렌즈의 함수된 무게와 건조된 무게를 각각 측정한 후 함수율을 측정하였다. 3

Table 2. Physical properties of reference samples

Sample	Water content (%)	Refractive index (n)	Contact angle (°)	UV-B transmittance (%)
G1	26.61	1.455	65.70	80.8
G3	37.73	1.435	58.40	83.2
G5	48.58	1.422	33.93	80.6

가지의 표준시료에서는 Ref. G1(26.61%), Ref. G3(37.73%), Ref. G5(48.58%)로 각각 나타났으며, 인공누액에 72시간 침지한 후 측정된 값은 G1(24.46%), G3(35.26%), G5(44.04%)로 각각 나타나 인공누액에 침지한 시간이 증가할수록 흡수율이 계속적으로 감소하는 것으로 나타났다(Table 3). 72시간 침지한 시료의 경우 흡수율이 G1(2.15%p), G3(2.47%p), G5(4.54%p)로 감소하였고, 흡수율이 높은 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈 그룹일수록 침지 후 감소율이 더 높게 나타났다. 이러한 원인은 하이드로젤 콘택트렌즈의 친수성기가 인공누액의 습윤성분과의 반응하여 렌즈의 흡수율을 감소시킨 것으로 판단된다. 각 침지 시간별 흡수율 측정 결과를 Table 3 및 Fig. 2에, 침지 시간별 변화량 및 표

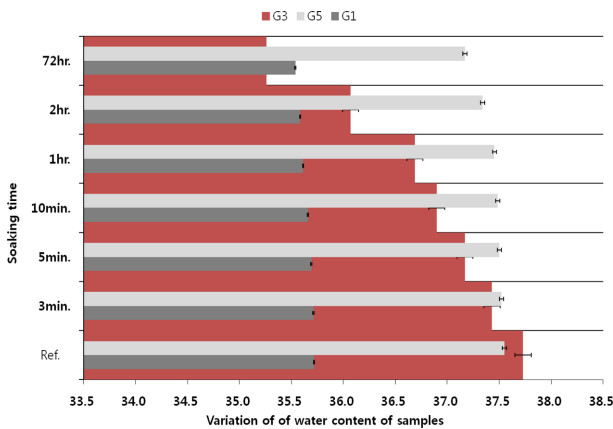


Fig. 2. Water content distribution of samples. (a) G1, (b) G3, (c) G5, (d) Total

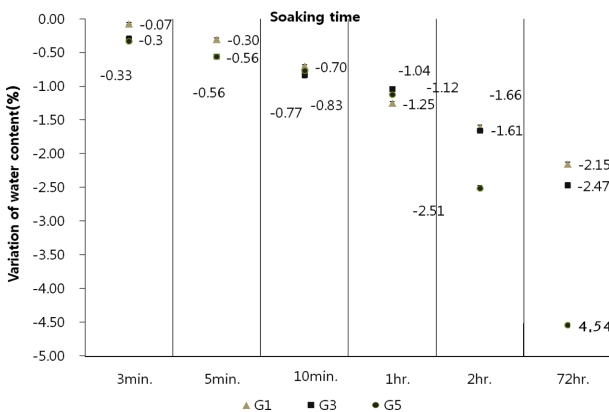


Fig. 3. Variation of water content of samples.

Table 4. Refractive index of samples

Sample \ Soaking time	Ref.	3 min	5 min	10 min	1 hr	2 hr	72 hr
G1	1.455	1.455	1.455	1.455	1.456	1.457	1.457
G3	1.435	1.435	1.435	1.435	1.436	1.436	1.437
G5	1.422	1.422	1.422	1.422	1.423	1.423	1.426

준시료와의 변화량 절대값을 Fig. 3에 나타내었다.

### 3. 굴절률

흡수율별 각 표본의 굴절률을 측정된 결과, Ref. G1(n=1.455), Ref. G3(n=1.435), Ref. G5(n=1.422)로 나타났으며, 인공누액에 72시간 침지시킨 후에는 G1(n=1.457), G3(n=1.437), G5(n=1.426)로 각각 나타나 침지 시간이 증가할수록 굴절률은 증가하는 것으로 나타났다(Table 4).

72시간 침지 후 굴절률 변화량은 G1( $\Delta n=0.002$ ), G3( $\Delta n=0.002$ ), G5( $\Delta n=0.004$ )로 나타나 친수성 그룹인 G3의 변화량이 가장 크게 나타났다. 각 침지 시간별 굴절률 측정결과를 Table 4 및 Fig. 4에, 침지 시간별 변화량 및 표준시료와의 변화량 절대값을 Fig. 5에 나타내었다.

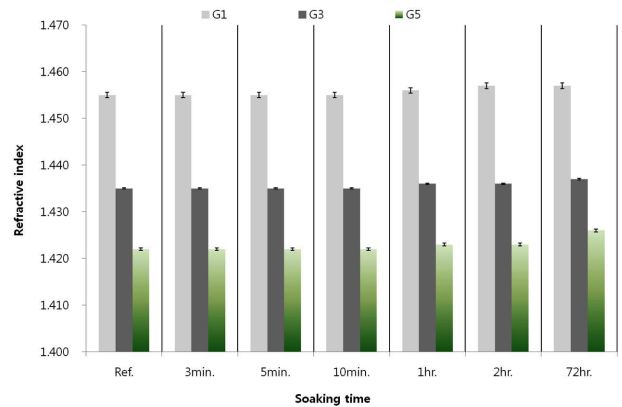


Fig. 4. Refractive index distribution of samples.

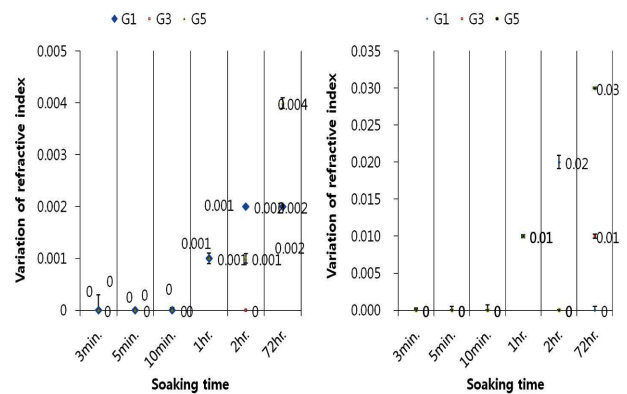


Fig. 5. Variation of refractive index.

Table 5. Contact angle of samples

Sample	Soaking time						
	Ref.	3 min	5 min	10 min	1 hr	2 hr	72 hr
G1	65.70	64.43	66.00	68.36	69.52	74.25	77.33
G3	58.40	57.26	59.42	62.63	63.42	69.36	73.52
G5	33.93	37.25	45.40	48.60	44.51	50.97	56.30

unit: °

4. 접촉각

함수율 별로 각 표본의 습윤성을 판단하기 위해 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈의 접촉각을 측정된 결과, Ref. G1(65.70°), G3(58.40°), G5(33.93°)로 나타났으며, 인공누액에 72시간 침지 후 G1(77.33°), G3(73.52°), G5(56.30°)로 나타나 침지시킨 시간이 증가할수록 접촉각은 커지는 것으로 나타났으며(Table 5), 전 조합에서 침지 시간이 증가할수록 접촉각은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 침지 후 함수율의 감소로 인한 결과로 판단된다. 즉, 접촉각은 일반적인 경우, 함수율의 영향을 많이 받는데 함수율 감소로 인해 접촉각 증가라는 결과로 나타난 것으로 판단된다.

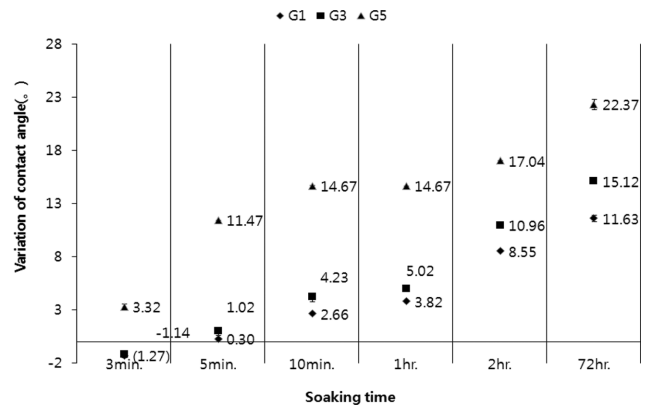


Fig. 8. Variation of contact angle of samples.

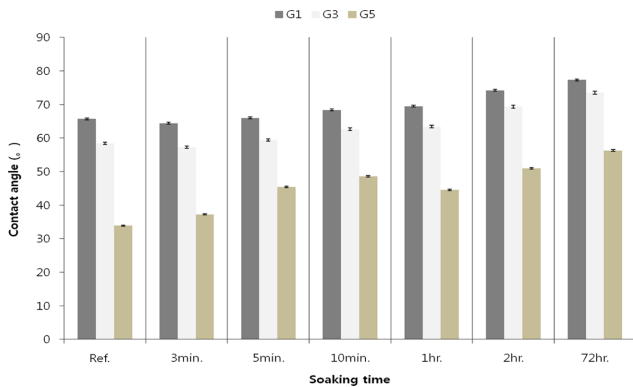


Fig. 6. Contact angle distribution of samples. (a) G1, (b) G3, (c) G5, (d) Total

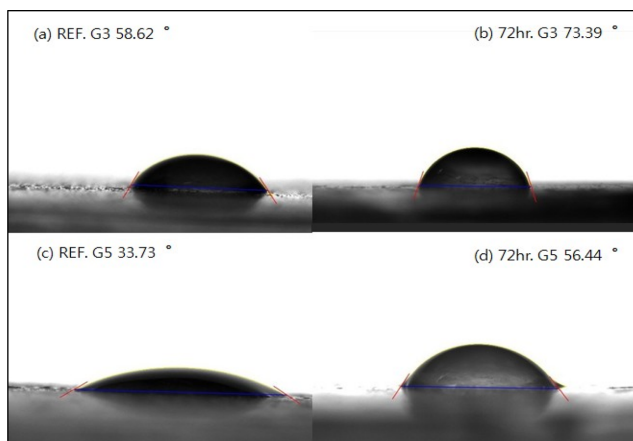


Fig. 7. Contact angle of samples.

함수율별 접촉각을 측정된 결과 소수성의 물질인 G1 그룹의 변화량이 11.63°로, G3 그룹은 15.12°, 친수성 물질인 G5 그룹이 22.37°로 나타나 G5 그룹이 가장 큰 변화량을 나타내었다. 각 침지 시간별 접촉각 측정 결과를 Table 5, 및 Fig. 6, 7에, 표준시료와의 시간별 변화량을 Fig. 8에 나타내었다.

5. 분광투과율

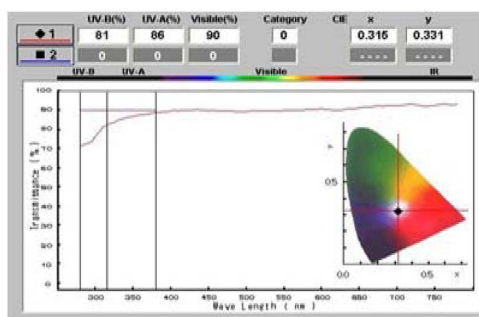
각 표본의 분광투과율을 측정된 결과, 표준시료 그룹의 UV-B 투과율은 Ref. G1(80.8%), Ref. G3(83.2%), Ref. G5(80.6%)로 나타났으며, 인공누액에 72시간 침지 후에는 G1(77.0%), G3(78.8%), G5(77.0%)로 각각 감소하였다 (Table 6).

UV-A 투과율은 Ref. G1(86.2%), Ref. G3(87.6%), Ref. G5(85.6%)에서 72시간 침지 후에는 G1(83.0%), G3(83.4%), G5(83.0%)로 각각 감소하였으나 UV-B 투과율의 경우보다 작았다. 가시광선 투과율 변화의 경우도 Ref. G1(90.0%), Ref. G3(91.4%), Ref. G5(90.8%)에서 72시간 침지 후에는 G1(89.4%), G3(90.0%), G5(89.4%)로 감소하였으나 자외선 영역에 비해 작은 감소를 나타냈다(Table 6).

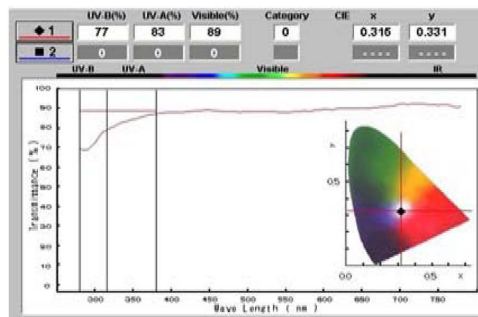
본 연구에서는 CMC를 함유한 인공누액의 경우 하이드로젤 콘택트렌즈의 함수율을 낮추고, 굴절률은 크게하며, 접촉각은 증가하는 것으로 나타났으나, 선행연구에서 Cho 등<sup>[19-20]</sup>은 클로르헥시딘 글루콘산염을 포함한 인공누액의

Table 6. Spectral transmittances of samples (UV-B/UV-A/Vis.)

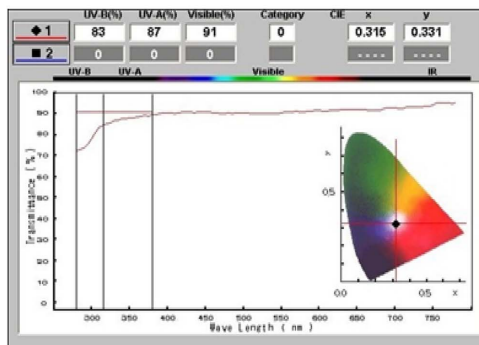
Sample		Soaking time	unit: %						
			Ref.	3 min	5 min	10 min	1 hr	2 hr	72 hr
UV-B	G1		80.8	80.8	80.8	80.0	79.0	77.4	77.0
	G3		83.2	82.2	82.2	82.0	80.0	79.0	78.8
	G5		80.6	81.0	81.0	80.0	78.0	77.0	77.0
UV-A	G1		86.2	85.4	85.4	85.0	84.0	83.4	83.0
	G3		87.6	86.6	86.6	86.6	86.4	85.4	83.4
	G5		85.6	85.6	85.6	85.0	84.4	84.0	83.0
Vis.	G1		90.0	90.2	90.2	90.2	90.0	90.0	89.4
	G3		91.4	91.0	91.0	90.6	90.4	90.4	90.0
	G5		90.8	90.6	90.6	89.6	90.0	90.0	89.4



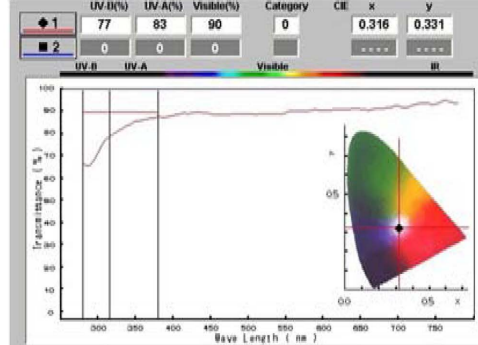
(a) REF. G1



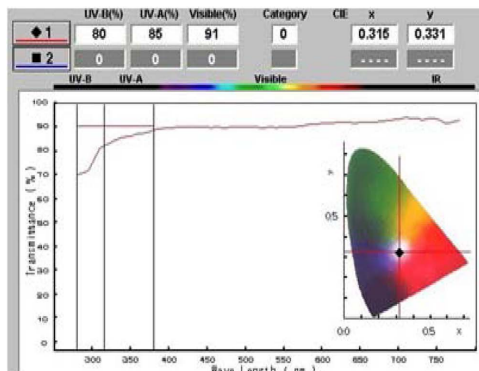
(b) 72hr. G1



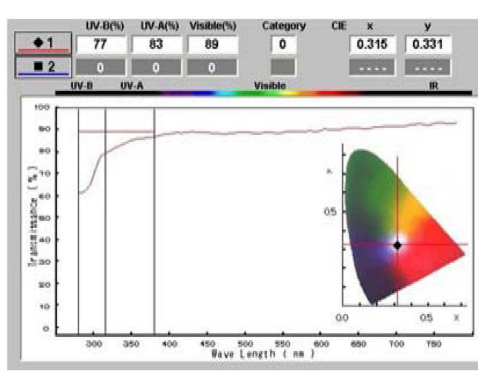
(c) REF. G3



(d) 72hr. G3



(e) REF. G5



(f) 72hr. G5

Fig. 9. Spectral transmittance of samples.

경우 콘택트렌즈의 흡수율은 높아지고 굴절률은 낮아지며 접촉각은 커지는 것으로 보고하였고 또, 히알루론산염의 경우 콘택트렌즈의 흡수율과 접촉각이 낮아지는 것으로 나타나는 연구결과를 보고하였다. 이러한 연구결과들을 비교해볼 때 인공누액에 포함된 물질의 성분에 따라 하이드로젤 콘택트렌즈의 물리적 특성에 각각 다른 영향을 주는 것을 알 수 있다.

## 결 론

본 연구는 소프트 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 NVP(n-vinyl-2- pyrrolidone), MMA 및 HEMA를 기본 조합으로 사용하여 공중합하고 소프트 콘택트렌즈 시료를 제조한 후, 건성안의 치료 목적과 하이드로젤 콘택트렌즈 사용자 눈의 불편함을 해소하기 위하여 사용되는 CMC를 포함한 인공누액에 침지시킨 다음 침지 시간별로 나타나는 렌즈의 물리적 특성의 변화를 비교하였다.

하이드로젤 콘택트렌즈에서 CMC 물질이 포함된 인공누액은 흡수율의 경우 침지시킨 시간이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났고, 흡수율이 높은 소재의 콘택트렌즈 일수록 변화량이 더 크게 나타났다. 굴절률의 경우, 인공누액에 침지 시간이 증가할수록 굴절률은 증가하는 것으로 나타났다. 접촉각은 전체적으로 침지시킨 시간이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났으며, 친수성의 경우 변화량이 가장 큰 값을 나타내었다. 분광투과율은 침지시킨 시간이 증가할수록 다소 감소하는 것으로 나타났으나 UV-B의 경우 차이가 많았지만 가시광선 영역은 큰 차이를 보이지는 않았다.

## REFERENCES

- [1] Batdorf JB, Rossmann JM. Industrial gums. New York. Academic press. 1973;695-729.
- [2] Ott Emil, Spurlin HM. Cellulose and cellulose derivatives 2<sup>nd</sup> ed. New York. Interscience. 1954.
- [3] Baird GS, Spericher JK. Carboxymethylcellulose in water soluble. 1962.
- [4] Kuroiwa S, Nakamura M. Non-Newtonian flow of industrial water soluble polymers, Kogyo Kagaku Zasshi. 1964;67:1624-1629.
- [5] Rees DA. Adv. Carbohyd. Chem Biochem, 1969;24:267-332.
- [6] Mashiko K, Matsumoto T. Nihon Reorogi gakkaiishi. 1986;14:93.
- [7] Glicksmann M. New York. Academic press. 1969.
- [8] DeButts EH, Hudy JA, Elliot JH. Ind Eng Chem. 1957; 49(1): 94-98.
- [9] Tako M, Nagahama T, Nomura DJ. Chem Agric Soc Japan. 1977; 51:397-403.
- [10] Kim WJ, Lee JH. The effect of punctal occlusion in dry eye syndrome. J Korean Ophthalmol Soc. 1990;31(7): 851-856.
- [11] Smith RE. The tear film complex pathogenesis and emerging therapies for dry eyes. Cornea. 2005;24(1):1-7.
- [12] Balaram M, Schaumberg DA, Dana MR. Efficacy and tolerability outcome after punctal occlusion with silicone plug in dry eye syndrome. Am J Ophthalmol. 2001;131:31-36.
- [13] Drusun D, Ertan A, Bilezikci B, Akova YA, Pelit A. Ocular surface change in keratoconjunctivitis sicca with silicone punctum plug occlusion. Curr Eye Res. 2003;26: 263-269.
- [14] Tai M, Cosar CB, Cohen EJ, Rapuano CJ, Laibson PR. The clinical efficacy of silicone punctal plug therapy. Cornea. 2002;21:135-139.
- [15] Punctal occlusion for the dry eye. Three-year revision. American Academy of Ophthalmology. Ophthalmology. 1997;104:1521-1524.
- [16] Liu D, Sadhan Y. Surgical punctal occlusion: a prospective study. Br J Ophthalmol. 2002;86(9):1031-1034.
- [17] Tsubota K. The importance of the Schirmer test with nasal stimulation. Am J Ophthalmol. 1991;111(1):106-108.
- [18] Perry HD, Donnenfeld ED. Dry eye diagnosis and management in 2004. Curr Opin Ophthalmology. 2004;15(4): 299-304.
- [19] Cho SA, Sung AY. Influence of artificial tear containing chlorhexidine gluconic acid on physical properties of hydrogel contact lens. Korean J Vis Sci. 2012;14(4):403-412.
- [20] Cho SA, Sung AY. Comparison of physical properties of hydrogel contact lens on artificial tear containing povidone and hyaluronic acid of hydrogel contact lens. Korean J Vis Sci. 2013;15(3):305-313.

## Influence of Artificial Tear Containing Carboxymethyl Cellulose Component on Physical Properties of Hydrogel Contact lens

Seon-Ahr Cho and A-Young Sung\*

Dept. of Ophthalmic Optics, Sehan University, Yeongam 526-702, Korea

(Received November 12, 2013; Revised December 4, 2013; Accepted December 14, 2013)

**Purpose:** To determine the impact of artificial tears which include carboxymethyl cellulose on a hydrogel contact lenses. **Methods:** A contact lenses made of the cross-linking agent, EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate) and HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) and with added NVP (n-vinyl-2-pyrrolidone) and MMA (methyl methacrylate) was evaluated for water content, refractive index, spectral transmittance and contact angle of produced contact lens. **Results:** The physical properties of the sampled copolymerized polymers showed that water content, refractive index, visible ray transmittance and contact angle were in the range of 26.61%~48.58%, 1.422~1.455, 80.8%~91.4% and 33.93°~65.70°, respectively. In addition, after soaking with artificial tears, the water content, refractive index and contact angle were in the range of 24.46%~48.25%, 1.422~1.457, 77.0%~91.0% and 37.25°~77.33°, respectively. The changes of the physical property depending on hydration time and showed an increase of refractive index and contact angle, decrease of water content and visible ray transmittance. **Conclusions:** Artificial tears which include carboxymethyl cellulose sodium which is used as a wetting agent influenced water content, refractive index, contact angle and spectral transmittance of a hydrogel contact lenses.

**Key words:** Carboxymethyl cellulosesodium, Refractive index, Water content, Contact angle.