

아크릴계 공중합체에서 친수성가교제 특성에 따른 렌즈의 물리적 성질 변화

김기상 · 심상연[†]

강릉원주대학교 공과대학 생명화학공학과
(2019년 3월 5일 접수: 2019년 3월 25일 수정: 2019년 3월 29일 채택)

Effects of the Content of Hydrophilic Crosslinking agents in Acrylate Copolymers on Physical Properties of Lens

Ki Sang Kim · Sang-Yeon Shim[†]

*Department of Biochemical Engineering, College of Engineering
Gangneungwonju National University, Gangneung, 210-702, Korea
(Received March 5, 2019; Revised March 25, 2019; Accepted March 29, 2019)*

요 약 : 높은 함수율을 갖는 소프트렌즈를 제조하기 위하여 아크릴계 공중합체를 설계, 제조하였다. 공중합체용 모노머로 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 사용하였고 가교제로는 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA), glycerol dimethacrylate(GD) 혹은 glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate(GDD)를 이용하여 렌즈를 제조하였다. 함수율 측정결과, 고함수율 렌즈는 기존의 36%에서 46%로 높게 나타났으며 접촉각도 38.6에서 34.4로 낮아져 표면 친수성이 높게 나타남을 확인하였다. 인장강도는 가교제의 친수성이 증가함에 따라 0.1MPa에서 0.08 그리고 0.05로 감소하였고 전자현미경으로 렌즈의 단면을 확인한 결과 상분리 현상은 나타나지 않았다. 광중합은 Real-time infrared(RTIR)로 측정하였는데 초기 중합 속도가 가교제에 따라 0.6에서 0.9로 나타났다.

주제어 : 아크릴계 공중합체, 함수율, 접촉각, 인장강도, 광중합

Abstract : The acrylic copolymer was designed and prepared for soft lens with high content. The copolymers were prepared using 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) as a monomer and ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA), glycerol dimethacrylate(GD), or glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate(GDD) as a cross linking agent. The water content for high water content lens was 46%, which was higher compared to general purpose of 36%. The contact angle decreased from 38.6 to 34.4, which appears hydrophilic surface. The tensile strength decreased from 0.1 Mpa to 0.08, then again to 0.05 as hydrophilic properties of cross linking agents increased. No phase separation was observed in the cross section of lens using scanning electron microscope. The real-time infrared

[†]Corresponding author
(E-mail: syshim@gwnu.ac.kr)

technique was used in photo-polymerization. The initial polymerization rate increased from 0.6 to 0.9, depending on crosslinking agent.

Keywords : acrylate copolymers, water content, contact angle, tensile strength, photo-polymerization,

1. 서 론

하이드로젤은 물에 용해되지 않으면서 과량의 물을 함유할 수 있는 물질이며 높은 수분 함량을 갖고 있고 다공성 구조로 독성이 거의 없어 약물 전달, 생체재료, 바이오센서 그리고 콘택트렌즈 등 다양한 바이오메디컬 분야에서 높은 응용도를 나타내고 있다. 하이드로젤은 수용성 고분자를 물리적 혹은 화학적으로 가교 결합하여 제조하는데 물리적으로는 수소결합 혹은 이온결합을 이용하여 분자간 얽힘을 형성한 가역적인 가교방식이며 화학적으로는 분자간 공유결합으로 비가역적 망상구조를 이루어 상대적으로 안정된 네트워크 구조를 갖게 된다[1-7].

하이드로젤 제조에 적합한 친수성 고분자로는 polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polyethylene glycol, poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (HEMA), 그리고 poly(vinyl pyrrolidone) 등 모두 -OH, -CONH- 그리고 -CO₂H 같은 다양한 친수성작용기를 갖는 있어 물분자와의 강력한 친화력을 형성하며 또한 망상구조의 고분자는 사슬들 간에 작은 통로를 갖고 있어 모세관 현상에 의하여 수용액이 더욱 쉽게 고분자사슬에 함침된다[8-12].

Poly(HEMA)는 대표적인 친수성 수용성 고분자로 가교제와 혼용하여 소프트 렌즈의 재료로 가장 많이 사용되고 있는데 Poly(HEMA)에 기반을 둔 렌즈는 함수율이 약 36% 정도로 렌즈에 익숙하지 않으면 착용감이 낮다는 단점이 지적되어 왔다. 특히, 스포츠나 미용 목적으로 단시간 착용하는 일회용렌즈나 칼라렌즈의 경우에는 착용감이 렌즈의 핵심 물성으로 인식되고 있어 렌즈의 착용감을 높이는 방안이 꾸준히 요구 되어 왔다. 현재 함수율이 50%이상인 고휘수율 렌즈가 일부 개발되어 있지만 렌즈의 강도가 급격히 약화되어 상업적인 용도는 제한되어 왔다[13-19].

따라서 소프트 렌즈의 기본 물성을 크게 손상시키지 않으면서 함수율을 높이는 렌즈의 개발이

칼라렌즈나 일회용 렌즈에서 특히 중요하다고 할 수 있다. 현재 소프트렌즈는 주로 Poly(HEMA)에 가교제로 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)를 사용하고 그외 제조사에 따라 다양한 첨가제가 물성개선을 위하여 사용되고 있다.

본 연구에서는 소프트렌즈의 물성저하를 최소화하면서 함수율을 높이는 연구를 수행하였다. 따라서, 기존에 사용되는 Poly(HEMA)는 그대로 사용하면서 다양한 친수성가교제를 도입하여 배합, 제조하여 물성변화 특성을 조사하였다. 또한, 광중합에 적용 가능성을 확인하기 위하여 라디칼광개시제를 기존의 열개시제 대신 도입하여 광중합 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

2.1.1. 시약

2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA)는 Junsei Chemical제를 진공 증류하여 사용하였다. Ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA), glycerol dimethacrylate(GD), glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate(GDD)는 Aldrich Chemical사 제품으로 그대로 사용하였으며 개시제로 사용한 Azobisisobutyronitrile(AIBN)은 에탄올에 재결정하여 사용하였다. 광개시제로 사용한 Irgacure651은 Ciba Chemicals사 제품으로 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.1.2. 실험장치

렌즈의 상분리 가능성을 확인하기 위하여 렌즈를 단면으로 절단한 후 FE-SEM(fieldemission scanning electron microscope; Hitachi model SU70)을 이용하여 표면 특성을 관찰하였다. 접촉각은 Surface & Electro-Optics Co., Ltd.의 Phoenix300을 이용하여 측정하였으며 시료는 슬

라이트 글라스 위에코팅한 후 110°C 오븐에서 30분간 중합 후 냉각한 Film을 사용하였다. 측정은 Sessile drop(water-in-air) 방법으로 시료당 5개를 5-10초 이내에 측정하여 평균값을 이용하였다. 렌즈의 인장강도는 Instron (Model 3367)을 이용하여 측정하였다.

2.2. 하이드로젤의 제조

수화젤 제조를 위하여 9.88g의 HEMA, 0.08g EGDMA 그리고 0.04g AIBN을 혼합하여 공중합하였다. 이때 가교제인 EGDMA 대신 동일한 양의 GD 혹은 GDD를 사용하여 가교제에 따른 물성 변화를 측정하였다. 렌즈중합은 혼합액 150 μ l를 콘택트렌즈 주조용 몰드에 넣고 공기가 들어가지 않게 덮개로 덮어준 후 110°C 오븐에서 30분 중합하였다.

2.3. 광중합(Photo-polymerization)

단량체의 광중합에서의 반응성 정도를 확인하기 위하여 라디칼계광개시제를 단량체 대비 0.5~1.5 mol% 범위의 농도 변화에서 광중합을 실시하였다[20]. 광중합은 Real-time Infrared

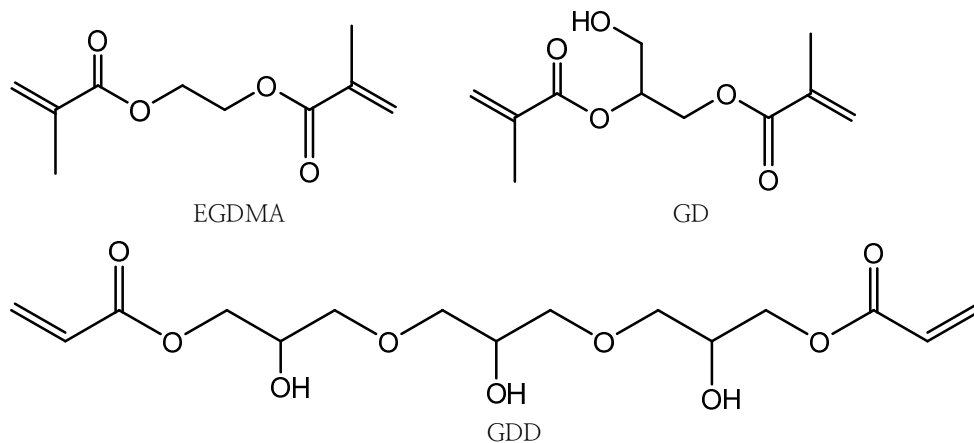
(RTIR; Bruker Corp, Tensor II, fourier transform infrared spectrometer)과 Model SCU 110B Uvexs portable UV spot cure system을 사용하였고, 모든 연구는 1.9mJ/cm²s 강도로 측정하였다. 빛 강도 측정은 International Light Co. Model L290 Radiometer를 사용하였다. 초기 광중합 속도는 아래식으로 측정 가능한데 반응시간에 따른 중합도의 변화를 측정하는 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하이드로젤의 제조

공중합체 제조를 위하여 HEMA, EGDMA 그리고 개시제로 AIBN을 혼용 후 110 °C 오븐에서 30분 중합하였다. 가교제로 EGDMA 대신 친수성이 높을 것으로 예측되는 GD 혹은 GDD로 대체 후 물성변화 특성을 조사하였다(Scheme 1). 중합에 따른 조성비는 Table 1에 나타내었다.

공중합체 구성성분으로 HEMA는 대표적인 친수성 고분자로 물분자와의 친화력이 크며 필름으로 제조시 투명성이 우수하여 소프트렌즈의 주성



Scheme 1. Chemical structures of Crosslinkers.

Table 1. The Feed Ratios of Copolymerization

ID	HEMA	EGDMA	GD	GDD	AIBN
B	9.88	0.08	-	-	0.04
GD	9.88	-	0.08	-	0.04
GDD	9.88	-	-	0.08	0.04

분으로 사용되고 있다. 가교제로는 EGDMA 가 가장 많이 사용되고 있는데 상대적 친수성이지만 가교특성이 우수하고 HEMA 와 혼용이 잘된다는 장점이 있다. GD 혹은 GDD 는 diacrylate 계로 라디칼에 의한 가교특성을 나타내지만 사슬 중간에 친수체인 OH 작용기를 함유하고 있어 기존에 사용하는 EGDMA 보다 친수특성이 우수할 것으로 예측되어 가교제의 친수특성 변화가 함수율이 나 접촉각 등 렌즈의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

3.2. 하이드로젤 렌즈의 물리적 특성

Glycerol 단량체들이 함수율에 미치는 영향을 조사하기 위해 각각의 렌즈들의 수분함량을 분석하였다. 측정은 렌즈를 상온에서 24 시간 건조시킨 후 무게(W_{dry})와 상온의 2차 증류수에 렌즈를 24 시간 함침시킨 후의 무게(W_{wet})를 측정하여 계산하였다. 함수율 구하는 공식은 아래와 같다.

$$\text{Water content(\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \times 100$$

Fig. 1 에 나타난 바와 같이 B 의 함수율은 36.5%인데 GD 는 44.2%, GDD 는 46.2%로 나타났다. 이것은 가교제의 함량이 전체 배합조건에서 0.8%로 소량이지만 가교제 성분에서 OH 함량이 높을수록 친수 특성이 강하게 나타남을 확인할 수 있었다. GD 렌즈에 비해 GDD 렌즈의 함수율이 높은 것은 동일한 함량이지만 가교제의 -OH 기의 수의 증가로 친수성이 높아진 것으로 추론된다.

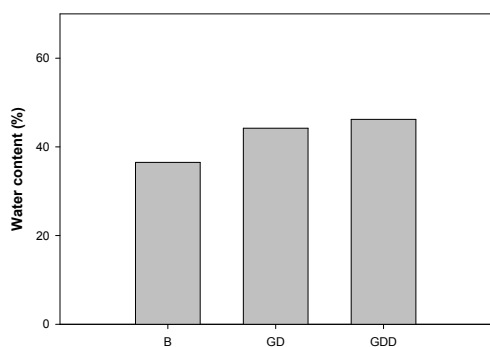


Fig. 1. Effect of crosslinker on water content.

Fig. 2 와 Fig. 3 은 각각 contact angle 측정된 결과를 나타내었는데 B 의 경우 38.6° 로 나타났고

GD 는 36.9° 그리고 GDD 는 34.4° 로 접촉각이 감소함을 확인할 수 있었다. 따라서 함수율 결과와 동일하게 가교제에 OH 성분이 증가할수록 렌즈 표면의 친수성이 증가하여 접촉각이 감소하는 것으로 나타났다.

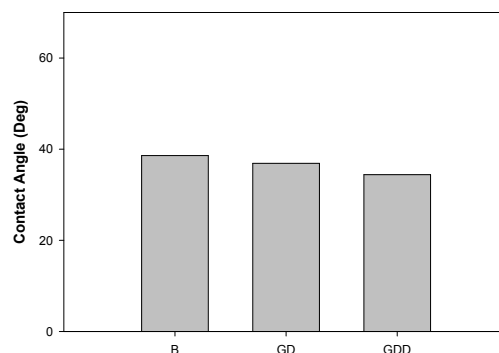


Fig. 2. Effect of crosslinker on contact angle.

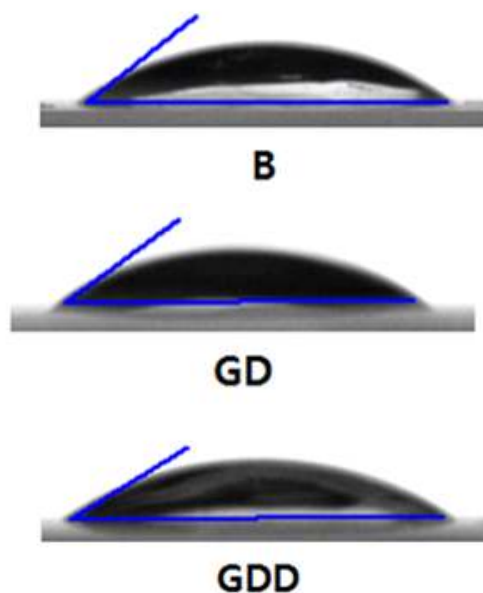


Fig. 3. Water contact angle profiles of dry cured films, B, GD and GDD.

인장강도 측정을 위하여 단량체들이 혼용된 렌즈액을 슬라이드 글라스 표면에 코팅 후 110 °C 오븐에 30분 중합하고 필름을 초음파를 이용하여 탈착 후 증류수 용액에 24시간 함침시킨 후 wet

상태에서 강도를 측정하였다(Fig. 4). 그 결과는 Fig. 4에 나타내었는데 B의 경우 0.1MPa인데 GD는 0.08 MPa 그리고 GDD는 0.05 MPa로 강도가 감소하였다. 이것은 GD나 GDD의 경우 B와 달리 반응성 acrylate사이에 OH작용기를 함유하고 있어 중합시 radical trapping이 많이 일어나 가교반응 정도가 상대적으로 낮은 것으로 추론된다.

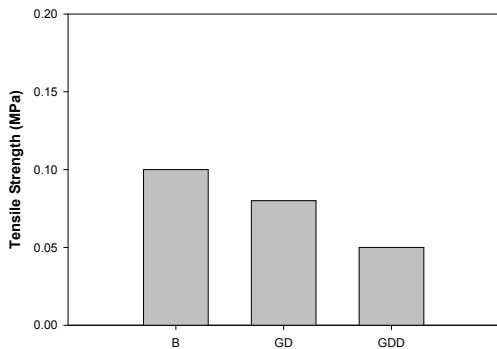


Fig. 4. Effect of crosslinker on tensile strength.

렌즈의 상분리 특성을 확인하기 위하여 렌즈의 단면을 전자현미경(SEM)을 이용하여 측정하였다. 그 결과 모든 렌즈에서 상분리 현상은 관찰되지 않았고 균일한 표면상태를 나타내었다(Fig. 5).

3.3. 광중합

GD와 GDD 포함된 렌즈 용액이 기존의 열중합법이 아닌 저온 고속공정인 광중합법으로의 적용 가능성을 확인하기 위하여 광경화특성을 조사하였다. 렌즈용액은 열 개시제인 AIBN 대신 Irgacure651 라디칼광개시제를 단량체 대비

0.5~1wt%의 농도로 단량체에 용해하여 코팅 조성물을 제조하였다. Fig.6, Fig. 7은GD 혹은 GDD를 포함한 단량체들의 광중합 결과를 나타내었다. RT-FTIR을 측정한 결과 1640cm⁻¹에서 특징적인 C=C 이중결합 피크 강도가 감소하는 정도를 측정하여 중합 수율을 확인하였다. 광중합 반응은 광개시제의 농도가 증가함에 따라 고분자로의 변환 정도가 높아지는 것을 확인할 수 있었고 단량체내에 OH 작용기가 많은 GDD가 GD에 비해 중합 수율이 조금 낮게 나타났다.GD의 경우단량체 대비 1wt%의 광개시제를 사용하였을 때 70%이상의 수율을 나타내고 있다. 초기 중합속도는 Rp/[M]식을 사용하여 측정하였는데 반응시작 후10초에서의 속도는 0.6 (GDD with 1wt% 개시제), 0.9 (GD with 1wt% 개시제)로 나타나고 있어 GD계의 초기 중합속도가 빠르다는 것을 확인 할 수 있었다.

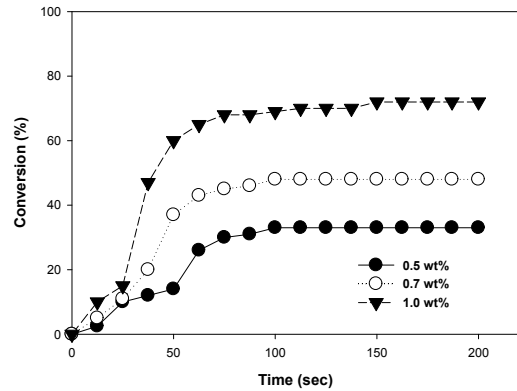


Fig. 6. RTIR curves versus irradiation time plots for the photo-initiated radical polymerization of GD.

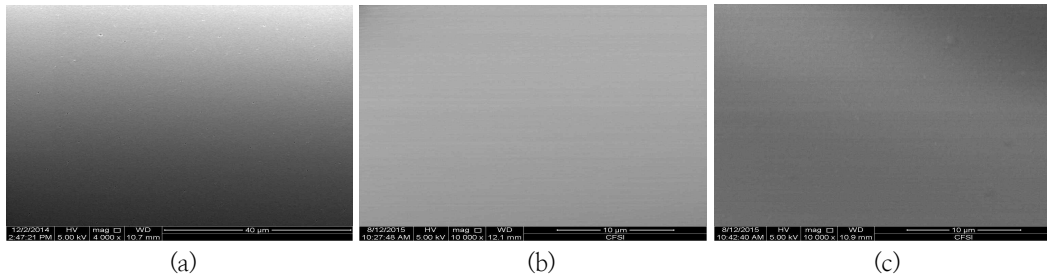


Fig. 5. Cross-sectional SEM image of hydrogel lens, (a) B (b) GD (C) GDD.

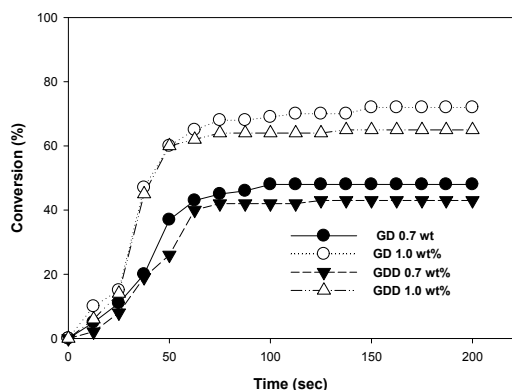


Fig. 7. RT-FTIR study of the photo-initiated radical polymerization of GD and GDD.

4. 결론

고함수 소프트 렌즈를 설계, 배합 그리고 제조하여 물성을 비교 분석하였다. 고함수율을 특성을 나타내기 위하여 친수성가교제(GD, GDD)를 도입하여 formulation 하였고 가교 중합반응을 하여 렌즈를 제조하였다. 함수율 측정 결과 B는 36% 인데 비해 GD는 44%, GDD는 46%로 높은 친수성을 나타내었다. 접촉각 측정에서도 B는 38도인데 GD 그리고 GDD는 36, 34도로 낮아지고 있어 표면 친수성이 높아지고 있음을 확인할 수 있었다. 인장강도는 친수성가교제를 사용할수록 감소하는 경향을 나타내고 있으며 전자현미경 확인 결과 상분리는 관찰되지 않았다. 제조된 렌즈는 상분리 현상이 일어나지 않아 투명성이 우수하였고 친수성이 기존의 렌즈에 비하여 높게 나타나서 착용감이 우수할 것으로 예측된다. 또한, 광중합에서 초기 중합속도를 측정한 결과 GD가 GDD 비해 초기 중합속도가 높게 나타났는데 이것은 분자내에 OH기의 농도가 낮을수록 초기 중합속도가 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

References

1. L. Li, B. Yan, J. Yang, W. Huang, L. Chen, H. Zeng, "Injectable self-healing hydrogel with antimicrobial and antifouling

- properties", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 9, No. 11, pp. 9221 (2017).
2. M. Hamidi, A. Azadi, P. Rafiei, "Hydrogel nanoparticles in drug delivery", *Adv. Drug Deliv. Rev.*, Vol. 60, No. 15, pp. 1638 (2008).
3. S.J. Buwalda, K.W.M. Boere, P.J. Dijkstra, W.E. Hennink, "Hydrogels in a historical perspective: from simple networks to smart system materials", *J. of Cont. Release*, Vol. 190, No. 28, pp. 254 (2014).
4. A.S. Hoffman, "Hydrogels for biomedical applications", *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, Vol. 54, pp. 3 (2002).
5. K.H. Bae, L.S. Wang, M. Kurisawa, "Injectable biodegradable hydrogels: progress and challenges", *J. Mater. Chem. B*, vol. 1, pp. 5371 (2013).
6. E. Calo, and V. Khutoryanskiy, "Biomedical applications of hydrogels: a review of patents and commercial products", *Eur. Poly. J.*, Vol 65, pp. 252 (2015).
7. L. Keay, and F. Stapleton, "Development and evaluation of evidence-based guidelines on contact lens-related microbial keratitis", *Contact lens and Anter. Eye*, Vol. 31, No. 1, pp. 3 (2008).
8. N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, "Hydrogels in pharmaceutical formulations", *Eur. J. of Phar. and Biopharm.*, Vol 50, No. 3, pp. 27 (2000).
9. A. Kumari, S.K. Yadav, S.C. Yadav, "Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems", *Colloid and Surfaces B: Biointer.*, Vol. 75, No. 1, pp. 1 (2010).
10. L. Mu, and S.S. Feng, "A novel controlled release formulation for the anticancer drug paclitaxel", *J. Cont. Release*, Vol. 86, No. 1, pp. 33 (2003).
11. L.E.V. Vlerken, T.K. Vyas, M.M. Amiji, "Poly(ethylene glycol)-modified nanocarriers for tumor-targeted and intracellular delivery", *Pharm. Res.*, Vol. 24, pp. 1405 (2007).

12. M.S. Reze, M.A. Quadir, S.S. Haider, "Comparative evaluation of hydrophobic and hydrophilic polymers as matrices for controlled-release drug delivery", *J. Pharm. Pharma. Sci.*, Vol. 6, No. 2, pp. 282 (2003).
13. G.S. Bhusari, S.S. Umare, A.S. Chandure, "Effects of NCO:OH ratio and HEMA on the physical properties of photocurable poly(esterurethane) methacrylate", *J. Coating Tech. and Res.*, Vol. 12, No. 3, pp. 571 (2015).
14. M. Basri, S. Samsudin, M.B. Ahmad, "Lipase immobilized on poly(VP-co-HEMA)hydrogel for esterification", *Appl. Bio. Chem. and Biotech.*, Vol. 81, No.3, pp. 205 (1999).
15. U. Ojha, D. Feng, A. Chandekar, J.E. Whitten, R. Faust, "Peptide surface modification of p(HEMA-co-MMA)-b-PIB-b-p(HEMA-co-MMA) block copolymers", *Langmuir*, Vol. 25, No. 11, pp. 8319(2009).
16. G.S. Sailaja, P. Ramesh, H. Varmas, "Effect of surface functionalization on the biomechanical properties of a novel biofunctional copolymer", *J. of Appl. Poly. Sci.*, Vol. 121, No. 6, pp. 3509 (2011).
17. A-Y Sung, and T-H Kim, "Optical application of poly(HEMA-co-MA) containing silver nano particles and N,N-dimethyl acrylamide", *Kor. J. of Chem. Eng.*, Vol. 29, No.5, pp. 686 (2012).
18. J. Bilbruck, G.W. Hanlon, G.P. Martin, "The effects of polyHEMA coating on the adhesion of bacteria to polymer filaments", *Int. J. of Pharmaceutics*, Vol. 99, No. 2, pp. 293 (1993).
19. M.I. Burguete, V. Fabregat, F. Galindo, S.V. Luis, "Improved polyHEMA-DAQ films for the optical analysis of nitrite", *Eur. Poly. J.*, Vol. 45, No. 5, pp. 1516 (2009).
20. C. Decker, and K. Moussa, "Real-time monitoring of ultrafast curing by UV irradiation and laser beams", *J. of Coating Tech.*, Vol. 62, No.786, pp. 55 (1990).