

## 자외선 차단 기능을 가진 항균성 안 의료용 소재에 관한 연구

예기훈 · 성아영\*

대불대학교 안경광학과

(접수 2010. 7. 10; 수정 2010. 7. 16; 게재확정 2010. 7. 20)

### Study on Ophthalmic Materials Possessing UV-Blocking/Antimicrobial Functions

Ki-Hun Ye and A-Young Sung\*

Department of Ophthalmic Optics, Daebul University, Jeonnam 526-702, Korea

\*E-mail: say@mail.daebul.ac.kr

(Received July 10, 2010; Revised July 16, 2010; Accepted July 20, 2010)

**요약.** 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone과 titanium(VI) isopropoxide를 나노 금과 나노백금을 사용하여 자외선 차단과 항균성을 갖는 기능성 콘택트렌즈를 제조하였다. 콘택트렌즈는 캐스트 몰드 법을 사용하여 제조하였으며, 70 °C 에서 약 40분, 80 °C 에서 약 40분 건조하였다. 마지막으로 100 °C 에서 약 40분 열처리 공정을 거쳐 공중합 하였다. 물리적 특성을 측정할 결과 굴절률은 1.434 ~ 1.436, 흡수율은 35.24% ~ 36.32% 그리고 가시광선 투과율은 88.3% ~ 90.8%를 나타내었다. 생성된 고분자는 콘택트렌즈를 제조하는 데에 필요한 물리적 특성을 만족하였으며, 안 의료용 기능성 소재로의 응용이 충분히 가능할 것으로 판단된다.

**주제어:** 기능성 콘택트렌즈, 굴절률, 나노백금, 나노금, 자외선 차단, 항균성

**ABSTRACT.** We manufactured functional contact lens materials using 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone, titanium(VI) isopropoxide and nanogold, nanoplatinum with UV-blocking and antimicrobial effects. Contact lens was manufactured by cast mould method. The resulting mixture was copolymerized by heating at 70 °C for about 40 min, at 80 °C for about 40 min, and finally at 100 °C for about 40 min. The refractive index of 1.434 ~ 1.436, water content of 35.24 ~ 36.32%, and visible transmittance of 88.3 ~ 90.8% were obtained for the contact lens materials. The polymer materials satisfied the physical properties required to make the material suitable to be applied as a functional material for ophthalmological purposes.

**Keywords:** Functional contact lens, Refractive index, Nanoplatinum, Nanogold, UV-Blocking, Antibiosis

### 서론

건강에 대한 관심이 급증하면서 제품의 기능성에 대한 관심도 함께 증가하게 되었다. 기능성이란 기능이 가지는 역할과 작용 효과의 정도를 뜻하는 것으로 시력 교정을 목적으로 하는 의료용 고분자인 콘택트렌즈 또한 기능성을 갖춘 기능성 콘택트렌즈로 발전 및 연구되어지고 있다. 그 중 자외선 흡수 및 차단 효과를 갖는 기능성 콘택트렌즈에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>1-3</sup>

자외선은 파장의 길이에 따라 크게 UV-C (200 ~ 280 nm), UV-B (280 ~ 315 nm) 그리고 UV-A (315 ~ 380 nm)로 구분된다. 자외선은 소독작용과 살균작용을 하며, 비타민 D<sub>2</sub>와 D<sub>3</sub> 등의 합성으로 생명활동에 중요한 작용을 하기도 한다.<sup>4</sup> 그러나 인체에 많은 양이 접촉되면 다양한 질환을 유발하기도 한다. 첫 번째로 UV-C는 파장이 가장 짧고 인체에 치명적이지만 오존층에 의해 대부분 차단된다. 그러나 지구의 환경오염

으로 오존층 파괴로 문제시 되고 있다. 두 번째로 UV-B는 자외선 중 중간의 파장으로 피부의 외부만 손상 시키며, 피부암을 유발 시킨다. 세 번째로 UV-A는 가장 긴 파장으로 유리 등도 투과하며, 피부 변색과 면역계 손상을 유발시키는 것으로 알려져 있다.

또한 인체의 시각기관을 담당하는 눈은 광학적 특성 상 특별한 보호장치 없이 자외선에 그대로 노출될 수밖에 없다. 이로 인해 각막과 망막 그리고 수정체에 손상을 줄 수 있으며, 특히 수정체는 백내장과 같은 광선황반 병증을 유발한다.<sup>5</sup> 이와 관련하여 Duker-Elder<sup>6</sup> 그리고 Zigman<sup>7</sup> 등은 UV-B 280 ~ 320 nm에서 동물 실험을 통해 수정체 혼탁을 일으킨다는 연구결과를 발표하였다. 또한 자외선에 의해 수정체의 변성뿐만 아니라 각막손상의 경우는 다양하게 나타나며, 급성 손상 시에는 각막염을 유발한다. 이는 광화학적 작용에 의한 DNA의 손상과 단백질 합성의 이상 및 단백질 구조의 변성, 세포막 손상에 따른 전해질의 불균형 등을 야기 시키며, 여러 화학

적, 생물학적인 변화를 추적시켜 각막 상피세포에 영향을 일으키는 것으로 알려져 있다.<sup>8-10</sup>

눈을 구성하는 요소 중 가장 바깥에 위치하는 눈물층에 존재하는 눈물은 이물질을 밖으로 배출하는 세척작용을 한다. 또한 눈물의 구성 성분 중 단백질에는 lysozyme, IgA,  $\beta$ -lysin, lactoferrin 등의 항균제가 있어 미생물을 죽이거나 번식을 억제하는 기능을 하는 항균작용을 한다.

이러한 세척작용과 항균작용에도 불구하고 콘택트렌즈 착용 시 세균과의 접촉을 완전하게 피할 수는 없다. 또한 콘택트렌즈는 렌즈의 형상 유지를 위해 흡수된 상태로 보관 및 관리되어야 함에 따라 세균 접촉과 번식은 더 쉽게 일어날 수 있는 환경을 제공한다. 이러한 사실로 인해 콘택트렌즈의 또 다른 기능성으로 항균성에 대한 관심도 증가되고 있으며, 이에 대한 연구도 함께 이어지고 있다. 항균성은 항생 물질 등이 균에 저항하는 성질이다. 최근 항균성 물질로 적용되는 나노 물질로는 나노 은, 나노 금, 나노 백금 등이 있다.<sup>11-13</sup> 본 연구에서는 균의 증식에 대한 억제 가능한 항균성을 갖는 나노 백금과 나노 금의 항균성을 확인하기 위해 실험을 통해 알아보았다.

또한 자외선 흡수제인 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone 과 titanium(VI) isopropoxide를 사용하여 자외선 차단 기능을 함께 갖는 콘택트렌즈를 제조하여 자외선 차단을 확인하였다. 또한 기존의 콘택트렌즈의 물리적 특성에 부합하는 정도를 실험을 통해 알아보았다.

## 실험 및 방법

### 고분자 중합

콘택트렌즈는 소프트 콘택트렌즈의 주 재료인 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)를 주성분으로 하였고, 소수성과 광학적인 우수성의 특성을 갖는 MMA (methyl methacrylate)와 친수성의 특성으로 흡수율을 증가시키는 NVP (N-vinyl-2-pyrrolidone)를 일정한 양으로 첨가하여 흡수율을 증가시켰다. 그리고 항균성을 위해 일정량의 나노 백금 0.50%와 나노 금을 1.00%, 3.00%, 5.00%, 그리고 7.00%로 증가시켜 각각 배합하였다. 사용된 교차결합제는 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate) 그리고 개시제는 AIBN (2,2'-azobisisobutyronitrile)을 사용하였다. 배합된 모너머를 Global Lab 사의 교반기를 사용하여 motor speed 1700 r.p.m.으로 약 30분 동안 교반하였다. 교반된 모너머를 콘택트렌즈 제조 방법 중 하나인 캐스트 몰드법(cast mould)을 이용하여 렌즈를 제조하였다. 중합을 위해 70 °C 에서 약 40분, 80 °C 에서 약 40분 건조하였다. 마지막으로 100 °C 에서 약 40분 열처리 공정을 거친 후 제조되어진 콘택트렌즈의 수화된 sample을 통해 흡수율, 굴절률, 광투과율 그리고 인장강도 등의 물리적 특성을 평가하였다. 또한 항균성의 유무를 확인하기 위해 건조 필름법에 의한 미생물을 분석하였다.

### 기기

#### 항균성 측정

항균성 측정은 건조 필름법을 사용하여 미생물을 분석하였다. 필름 상에 도포되어 건조된 배지에 시료액 1 mL를 주입하여 배지가 시료액을 흡수하게 한 다음 35 °C ± 1 °C로 유지하기 위해 항온기에서 1주일 동안 배양한 후 대장균 및 황색포도상구균을 검출하였다.

#### 굴절률 측정

굴절률 측정은 ABBE Refractometer (ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하였으며, 굴절계의 프리즘 부에 콘택트렌즈 시료를 위치시킨 후, 굴절 시야에 경계선이 나타날 때까지 측정 손잡이를 돌려 경계선에 위치 될 때의 눈금을 통해 굴절률을 측정하였다. 모든 굴절률 실험은 정확도를 높이기 위해 각각의 sample을 3번 반복하여 흡수된 굴절률을 측정하였다.

#### 흡수율 측정

흡수율은 중량측정법을 통해 측정하였으며, 건조기를 통해 제조된 콘택트렌즈를 CaSO<sub>4</sub>와 함께 유리병에 넣어 microwave oven에 약 10분 동안 건조한 후 건조된 무게를 측정하였고, 0.90% 염화나트륨의 식염수 용액에 24시간 수화시킨 후 sample의 무게를 각각 측정된 후 다음 식에 적용하여 흡수율을 산출하였다.

$$w_{H_2O}(\text{water content, \%}) = \frac{{}^*m_{\text{hydrated}} - {}^{**}m_{\text{dry}}}{{}^*m_{\text{hydrated}}} \times 100$$

*\*m<sub>hydrated</sub>* is the weight of hydrated lens

*\*\*m<sub>dry</sub>* is the weight of dried lens

#### 광투과율 측정

광투과율은 TOPCON TM-2를 사용하였으며, 광투과율은 UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역을 한 번에 각각 측정하였고, 실험의 정확도를 높이기 위해 모든 sample에 대해 3회 반복하여 광투과율을 측정하였다.

#### 인장강도 측정

인장강도 측정은 AIKOH ENGINEERING의 MODEL-RX Series를 사용하였다. 인장강도는 0에서 20초의 시간 동안 0.00 ~ 1.00 kgf의 힘이 가해졌을 때 렌즈 파괴가 일어나는 최고치를 인장강도 값으로 나타내었다.

#### 산소투과율 측정

산소투과율(Dk/t) 측정은 ISO 18369-4:2006 (Ophthalmic

optics - Contact lenses - Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials, 4.4.3 Polarographic method)을 기준으로 측정하였다. 측정에 사용된 기기는 Rehder single-chamber system-O<sub>2</sub> permeometer 사용하였으며, 35 °C ± 0.5 °C의 온도를 유지하기 위해 발열상자(heated box)는 General Incubator (LIB-030M, Labtech, Korea)를 사용하였다. 실험에 사용된 콘택트렌즈는 최소 검사 24시간 전에 표준 식염수 용액(0.90% 염화나트륨 용액)에 보관하고 검사 온도에서 최소한 2시간 동안 평형을 이루게 하여 전류 값을 측정하였다.

### 시약 및 재료

기능성 콘택트렌즈 재료 중합에 사용된 재료는 소프트 콘택트렌즈의 주재료인 HEMA와 개시제인 AIBN은 JUNSEI 사 제품을, MMA는 Crown Guaranteed Reagents사 제품을 사용하였으며, NVP는 Acros사 제품을, EGDMA, 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone과 titanium(VI) isopropoxide는 Sigma-Aldrich사 제품을 구입하여 각각 사용하였다. 또한 물리적 특성 실험에 사용된 재료로는 건조무게 측정 시 사용되는 CaSO<sub>4</sub>는 Drierite사 제품을, 항균성 평가를 위한 Petrifilm은 E. coil/Coliform Count Plate와 Staph Express Count Plate (3M사)를 구입하여 사용하였다.

## 결과

### 물리적 특성

#### 재료의 배합비

HEMA (96.20%), NVP (2.50%), MMA (1.00%), EGDMA (0.30%)를 배합하여 제조한 조합을 sample R로 명명하였고, R의 조합에 나노 백금을 0.50% 첨가시켜 배합한 후 제조한 조합을 sample P로, 또한 나노 백금을 0.50%로 일정량 고정시

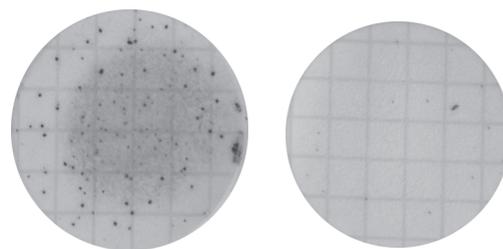
킨 후 나노 금의 양을 1.00~7.00%까지 증가시켜 제조한 sample 을 PA1 ~ PA7로 각각 명명하였다. 실험에 사용된 배합비를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 또한 sample PA3은 HEMA (92.94%), NVP (2.42%), MMA (0.97%), EGDMA (0.29%), Platinum (0.48%) 그리고 Au (2.90%)로 구성된 배합비이며, 이 배합비에 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone을 1.00% 첨가한 조합을 PA3-B로, titanium isopropoxide을 1.00% 첨가한 조합을 PA3-T로 명명하였다. 기능성 항균성을 위한 실험에 사용된 배합비를 Table 2에 나타내었다.

### 항균성

제조된 렌즈의 항균성을 확인하기 위해 건조 필름법에 의한 미생물을 분석하였다. 건조필름은 미생물이 증식할 수 있도록 영양성분을 필름에 코팅하여 건조한 것으로 E. coil/Coliform Count Plate와 Staph Express Count Plate를 통해 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. sample R과 sample PA7을 비교 하였을 때 sample R에 의한 필름에서 다소 많은 미생물이 확인되었다.



(a) Contact lens with non-antibiosis (E. coil/Coliform Count Plate)



(b) Contact lens with antibiosis (Staph Express Count Plate)

Fig. 1. Comparison of antibiosis and non-antibiosis samples

Table 1. Percent composition of samples unit: %

	HEMA	NVP	MMA	EGDMA	Platinum	Au
R	96.20	2.50	1.00	0.30	-	-
P	95.71	2.49	1.00	0.30	0.50	-
PA1	94.77	2.46	0.99	0.30	0.49	0.99
PA3	92.94	2.42	0.97	0.29	0.48	2.90
PA5	91.19	2.37	0.95	0.28	0.47	4.74
PA7	89.49	2.33	0.93	0.28	0.46	6.51

Table 2. Percent composition of functional samples unit: %

	HEMA	NVP	MMA	EGDMA	Platinum	Au	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenone	Titanium isopropoxide
PA3	92.94	2.42	0.97	0.29	0.48	2.90	-	-
PA3-B	91.98	2.40	0.96	0.29	0.48	2.90	0.99	-
PA3-T	91.98	2.40	0.96	0.29	0.48	2.90	-	0.99

**굴절률**

중합을 통해 얻어진 콘택트렌즈를 24시간 수화시킨 후 sample의 굴절률 평균값을 Table 3에 나타내었다. Sample R의 수화 후 굴절률에 대한 평균값은 1.434, P는 1.436을, PA1 ~ PA7은 1.436을 각각 나타내었다.

**흡수율**

흡수율은 중량 측정법을 통해 측정하였으며, 측정된 흡수율의 평균값을 Table 4에 나타내었다. Sample R의 흡수율은 36.32%로 제조된 sample 중 가장 높은 흡수율을 나타내었다. 나노 백금을 0.50% 첨가한 sample P는 35.60%로 가장 낮은 흡수율을 나타내었다. 나노 백금 0.50%에 나노 금을 1.00% ~ 7.00% 첨가한 sample PA1 ~ PA7은 35.24% ~ 35.97% 범위의 흡수율을 나타내었다. 이 결과는 HEMA의 함량이 감소되었음에도 불구하고 흡수율에 큰 차이를 보이지 않았으며, 이는 나노 백금에 비해 나노 금의 친수성이 더 크게 작용하기 때

**Table 3.** Physical properties of samples (Refractive index).

sample		wet
R	Avg.	1.434
P	Avg.	1.436
PA1	Avg.	1.436
PA3	Avg.	1.436
PA5	Avg.	1.436
PA7	Avg.	1.436
PA3-B	Avg.	1.436
PA3-T	Avg.	1.436

**Table 4.** Physical properties of samples (Water content). unit: %

sample		dry weight	wetting weight	water content
R	Avg.	0.0490	0.0769	36.32
P	Avg.	0.0479	0.0744	35.60
PA1	Avg.	0.0471	0.0729	35.39
PA3	Avg.	0.0478	0.0746	35.97
PA5	Avg.	0.0467	0.0725	35.62
PA7	Avg.	0.0465	0.0723	35.74
PA3-B	Avg.	0.0467	0.0721	35.24
PA3-T	Avg.	0.0484	0.0753	35.72

**Table 5.** Optical transmittance of samples. unit: %

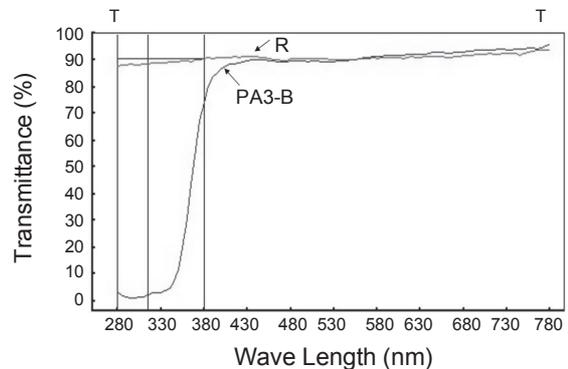
sample		UV-B	UV-A	Visible rays
R	Avg.	86.2	86.3	90.8
P	Avg.	86.8	86.9	89.8
PA1	Avg.	86.7	87.5	89.3
PA3	Avg.	85.9	86.8	89.5
PA5	Avg.	87.5	87.3	88.9
PA7	Avg.	86.9	86.5	88.2
PA3-B	Avg.	1.3	12.1	88.3
PA3-T	Avg.	15.5	63.5	90.2

문에 나타나는 현상으로 판단된다.

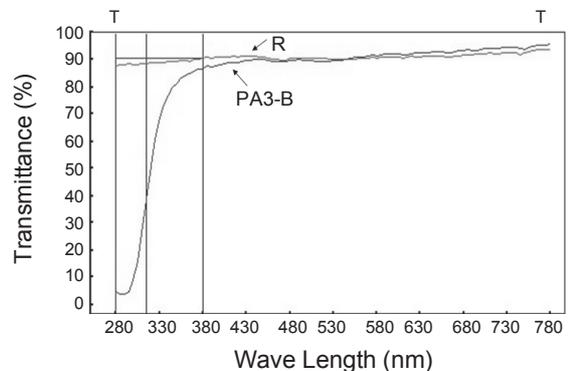
**광투과율**

중합된 콘택트렌즈 sample을 0.90%의 염화나트륨 생리 식염수에 약 24시간 동안 흡수시킨 후, 측정된 광투과율 평균값을 Table 5에, R과 PA3-B 그리고 R과 PA3-T의 광투과율을 비교하여 Fig. 2, 3에 각각 나타내었다. Sample R의 UV-B, UV-A 그리고 visible transmittance는 각각 87.8%, 87.5%, 90.8%의 평균 광투과율을 나타내었다. Sample P의 경우 86.8%, 86.9%, 87.8%를, PA1은 86.7%, 87.5%, 88.8%를, PA3은 85.9%, 86.8%, 88.5%를, AP5는 87.5%, 87.3%, 87.9% 그리고 PA7은 86.9%, 86.5%, 87.2%를 각각 나타내었다. 또한 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone와 titanium isopropoxide을 첨가한 PA3-B와 PA3-T의 평균 광투과율은 UV-B, UV-A, visible ray에 대해 1.3% 12.1%, 86.3% 그리고 15.5%, 63.5%, 90.2%를 각각 나타내었다.

2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone과 titanium isopropoxide을 첨가한 sample 에서는 자외선 흡수제를 첨가하지 않은 sample R과 비교하여 UV-B와 UV-A의 차단 효과를 나타내었다. 또한 이 결과로 볼 때 생성된 고분자의 가시광선 영역에 대한 전체적인 광투과율은 비교적 높은 값을 나타내는 것으로 나타났다.



**Fig. 2.** Optical transmittance of sample contact lens (R and PA3-B).



**Fig. 3.** Optical transmittance of sample contact lens (R and PA3-T).

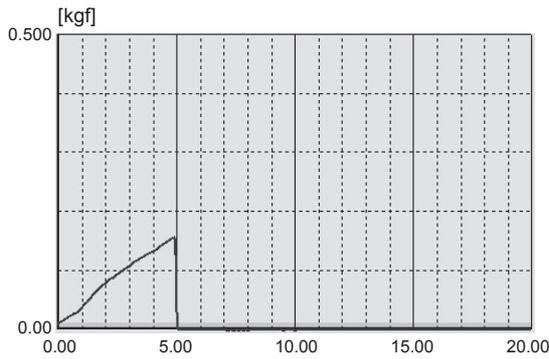


Fig. 4. Ultimate strength of sample contact lens (PA7-3).

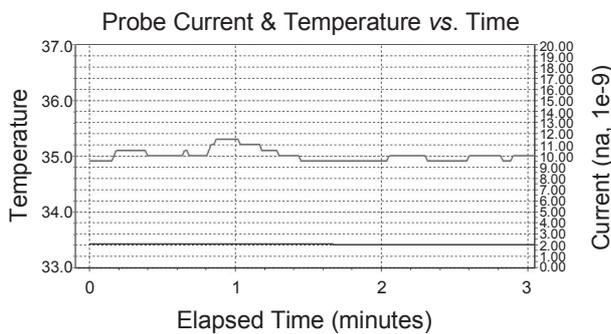


Fig. 5. Oxygen transmissibility of sample contact lens (PA3-1).

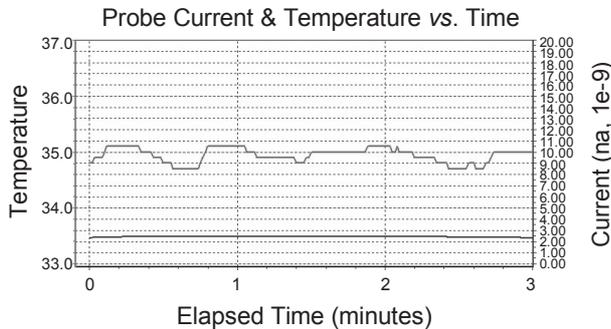


Fig. 6. Oxygen transmissibility of sample contact lens (PA5-1).

#### 인장강도

제조된 콘택트렌즈의 인장강도 중 PA7-3의 인장강도를 Fig. 4에 나타내었으며, 각각은 0.146~0.191 kgf의 범위를 나타내었다.

#### 산소투과율

제조된 콘택트렌즈 중 PA3-1과 PA5-1의 산소투과율을 측정하여 Fig. 5와 6에 나타내었다. Sample PA3-1의 전류 값은 2.19, 산소투과율은  $6.5043 \times 10^{-9}$  cm/s mL O<sub>2</sub>/mL × mmHg를, PA5-1의 전류 값은 2.22, 산소투과율은  $6.5934 \times 10^{-9}$  cm/s mL O<sub>2</sub>/mL × mmHg를 나타내었다.

## 결론

본 연구에서 제조된 콘택트렌즈 재료는 항균성의 기능을 첨가하기 위해 나노 백금과 나노 금을 사용하였으며, 이를 확인하기 위해 건조필름법에 의한 미생물을 분석하였으며, E. coli/Coliform Count Plate와 Staph Express Count Plate를 통해 확인하였다. 나노 입자가 포함되지 않은 콘택트렌즈와 비교하여 나노 백금과 금이 포함되어 항균성을 갖는 콘택트렌즈에서 미생물의 증식이 다소 낮음을 확인하였다. 또한 물리적 특성 중 시감투과율은 88.3~90.8% 범위를 나타내었으며, 자외선 영역의 차단은 UV-B 영역의 경우 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone, titanium(VI) isopropoxide에 의해 1.3%~15.5% 범위로 차단됨을 확인하였다. 굴절률은 각각 1.434~1.436의 범위를 나타냈다. 함수율의 경우 88.3~90.8% 범위를 나타내었으며, 나노 백금과 나노 금은 함수율에 많은 영향을 주지 않은 것으로 나타났다. 또한 인장강도는 0.146~0.191 kgf를 나타내어 기존 콘택트렌즈의 물리적 특성에 부합되는 것으로 판단되며, 앞으로도 기능성을 갖춘 콘택트렌즈의 안 의료용 소재 산업에 적용 및 응용될 것으로 기대된다.

**Acknowledgments.** This research was financially supported by ministry of Education, Science Technology (MEST) and Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation.

## REFERENCES

- Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2008**, 13(3), 29.
- Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2008**, 9, 459.
- Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, 11(3), 259.
- Dannenberg, M. J.; Holick, M. F.; Hollis, B. W.; Lu, Z. *Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism* **1991**, 75(4), 1099.
- Young, R. W. *Surv. Ophthalmol* **1998**, 32, 252.
- Duke-Elder, W. S.; Duke-Elder, P. M. *Br. J. Ophthalmol.* **1929**, 13, 1.
- Zigman, S.; Yulo, T.; Schultz, J. *Ophthalmic Res.* **1974**, 6, 259.
- Kennedy, M.; Kim, K. H.; Harten, B. *et al. Invest Ophthalmol. Vis. Sci.* **1997**, 38, 2483.
- Podskochy, A.; Gan, L.; Fagerholm, P. *Cornea* **2000**, 19, 99-103.
- Cai, C. X.; Birk, D. E.; Linsenmayer, T. F. *Molecular Biology of the cell* **1998**, 9, 1037-51.
- Lim, S. K.; Lee, S. K.; Hwang, S. H.; Kim, H. Y. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, 291, 1265.
- Li, J. X.; Wang, L.; Shenm, 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.