Journal of the Korean Chemical Society
2011, *Vol. 55, No. 2*
Printed in the Republic of Korea
DOI 10.5012/jkcs.2011.55.2.308

단 신

아닐린 그룹을 사용한 착색 하이드로젤 렌즈의 물성에 관한 연구

김태훈 · 조선아 · 성아영*
대불대학교 안경광학과
(접수 2011. 3. 18; 수정 2011. 3. 23; 게재확정 2011. 3. 23)

Study on Physical Properties of Colored Hydrogel Lens using Aniline Groups

Tae-Hun Kim, Seon-Ahr Cho, and A-Young Sung*
Department of Ophthalmic Optics, Daebul University, Jeonnam 526-702, Korea
(Received March 18, 2011; Revised March 23, 2011; Accepted March 23, 2011)

주제어: aniline계, 염료, 자외선 차단, 광투과율
Keywords: aniline groups, dyestuff, UV-block, Optical transmittances

서 론

최근 콘택트렌즈 재료의 함수율과 습윤성, 인장강도 등의 기본적인 물성뿐만 아니라 고산소투과성과 항균성, 자외선 차단 등의 기능적 특성들이 매우 주목받고 있으며, 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다.[1-5] 재료의 기능적 특성 중 특히 항균성은 나노물질을 중심으로 활발하게 연구되고 있으며,[6-8] 자외선 차단의 경우, 가장 많이 사용되는 benzophenone계 물질뿐만 아니라 vinyl pyridine, vinylanisole 등의 물질을 통한 연구도 진행되고 있다.[9,10]

자외선은 각막과 망막 그리고 수정체에 손상을 줄 수 있으며, 특히 수정체는 백내장과 같은 광선황반 병증을 유발한다.[11] 이와 관련하여 Duker-Elder[12] 그리고 Zigman[13] 등은 UV-B 280~320 nm에서 동물 실험을 통해 수정체 혼탁을 일으킨다는 연구를 발표하였다. 또한 자외선에 의해 수정체의 변성뿐만 아니라 각막손상의 경우는 다양하게 나타나며, 급성 손상 시에는 각막염을 유발할 수 있다.[14-16] 이에 콘택트렌즈를 이용한 자외선 차단의 중요성은 더욱 강조되고 있다. 이런 환경파괴로 인한 건강에 대한 관심은 자외선의 차단은 물론 콘택트렌즈 자체에 항균성을 첨가하여 여러 가지 세균에 대한 콘택트렌즈 부작용을 최소화하기 위한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 특히 항균성을 지닌 나노물질의 경우, 나노입자가 독특한 색깔을 나타내기 때문에 콘택트렌즈 재료에 염료와 안료를 대신하여 이 물질을 통한 식별 가능한 색상을 첨가하는 연구도 최근 진행되고 있다.[17] 콘택트렌즈 재료에 옅은 색상이 첨가되면 투명한 렌즈에 비해 식별이 용이하고, 또 용도에 따라서 다양하게 활용될 수 있어 최근에 더욱 주목을 받고 있다.

이에 본 연구는 물감의 원료가 되며 염료 합성에 활용되는 3-vinylaniline, 2-fluoro-5-methyaniline, 3-fluoro-5-methyaniline을 일반적으로 사용되는 콘택트렌즈 재료 monomer에 첨가하여 중합한 후 함수율, 굴절률과 광투과율을 측정하여 비교하였다. 또한 각 조합별로 중합한 후 나타내는 색상을 비교하고, 광투과율에 미치는 영향을 알아보았다.

실험 및 방법

시약 및 재료

본 실험에서는 친수성 하이드로젤 렌즈의 주 재료인 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 중합을 위해 사용된 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을 사용하였으며, NVP(n-vinyl pyrrolidone)와 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)는 Acros사 제품을, MMA (methyl methacrylate)는 Crown Guaranteed Reagents사 제품을 사용하였다. 또한 3-vinylaniline, 2-fluoro-5-methyaniline, 3-fluoro-5-methyaniline는 모두 Aldrich사 제품을 정제 없이 사용하였다. 본 연구에 사용된 aniline계 물질의 구조식을 *Fig.* 1에 나타내었다.

재료의 중합을 위해서는 oven을 통한 열중합 방식을 사용하였으며, 콘택트렌즈 제조는 cast mould 방법을 사용하여 성형하였다. 제조된 콘택트렌즈 sample은 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 수화시키는 방법으로 전처리한 후 물리적 특성을 측정하였다. 실험에 사용된 각 sample은 3-vinylaniline의 비율별로 각각 Ref., VA-3, VA-5, VA-10, VA-15, VA-20으로 분류하여 명명하였으며, 2-fluoro-5-methyaniline의 비율에 따라 2F5A-3, 2F5A-5, 2F5A-10,

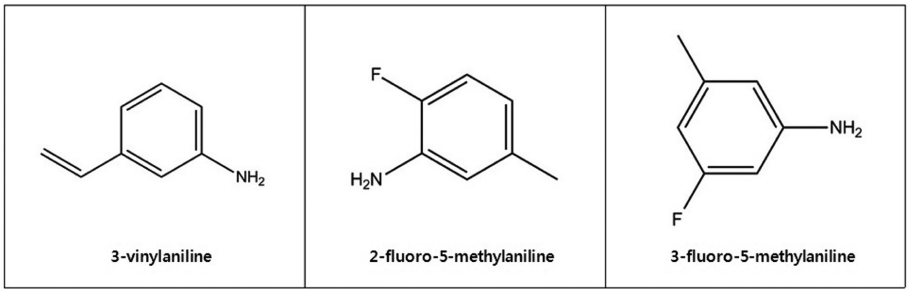


***Fig*. 1.** Structures of monomers.

***Table* 1.** Percent compositions of samples Unit: %

	HEMA	MMA	NVP	EGDMA	3-VA	2-F-5-MA	3-F-5-MA
Ref.	92.17	1.84	0.92	5.07	-	-	-
VA-3	89.69	1.79	0.90	4.93	2.69	-	-
VA-5	88.11	1.76	0.88	4.85	4.41	-	-
VA-10	84.39	1.69	0.84	4.64	8.44	-	-
VA-15	80.97	1.62	0.81	4.45	12.15	-	-
VA-20	77.82	1.56	0.78	4.28	15.56	-	-
2F5A-3	89.69	1.79	0.90	4.93	-	2.69	-
2F5A-5	88.11	1.76	0.88	4.85	-	4.41	-
2F5A-10	84.39	1.69	0.84	4.64	-	8.44	-
2F5A-15	80.97	1.62	0.81	4.45	-	12.15	-
2F5A-20	77.82	1.56	0.78	4.28	-	15.56	-
3F5A-3	89.69	1.79	0.90	4.93	-	-	2.69
3F5A-5	88.11	1.76	0.88	4.85	-	-	4.41
3F5A-10	84.39	1.69	0.84	4.64	-	-	8.44
3F5A-15	80.97	1.62	0.81	4.45	-	-	12.15
3F5A-20	77.82	1.56	0.78	4.28	-	-	15.56

2F5A-15, 2F5A-20으로 각각 명명하였다. 또한 3-fluoro-5-methyaniline의 비율에 따라 3F5A-3, 3F5A-5, 3F5A-10, 3F5A-15, 3F5A-20으로 각각 명명하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈 sample의 배합비를 *Table* 1에 정리하여 나타내었다.

측정기기 및 분석

함수율은 ISO 18369-4:2006을 기준으로 gravimetric method를 사용하여 측정 및 계산하였다. 굴절률 측정은 ISO 18369-4:2006을 기준으로 하였으며, ABBE Refrac-tormeter(ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 총 3회 측정한 평균값을 사용하였다. 광투과율은 TM-2(TOPCON, Japan)를 사용하였으며 UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역을 각각 측정하고 백분율로 표시하여 나타내었다.

결과 및 고찰

고분자 중합 및 제조

3-Vinylaniline, 2-fluoro-5-methyaniline, 3-fluoro-5-methyaniline을 비율별로 첨가하여 중합한 콘택트렌즈는 전체적으로 옅은 색상의 투명한 콘택트렌즈가 제조되었으며, 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과, 전체적으로 유연하고 부드러운 특성을 나타내었다. 그러나 3-vinylaniline의 비율이 증가할수록 함수율 감소로 인한 렌즈의 유연성은 다소 감소하는 것으로 나타났다. 중합된 고분자의 색상은 aniline계 물질을 넣지 않은 Ref.는 무색을 나타내었으며, 3-vinylaniline은 옅은 황색 빛을 나타내었다. 2-Fluoro-5-methyaniline을 첨가한 조합에서는 옅은 적색 빛을 나타내는 고분자가 제조되었으며, 3-fluoro-5-methyaniline는 옅은 갈색 빛을 나타내는 고분자가 생성되었다. 전체적으로 첨가 물질의 비율이 증가할수록 색상은 짙게 나타났다. 제조된 콘택트렌즈의 외관 및 색상에 대한 사진을 *Fig*. 2에 나타내었다.

물리적 특성

함수율: 제조된 hydrogel 렌즈의 함수율을 측정한 결과, 2-fluoro-5-methyaniline, 3-fluoro-5-methyaniline 및 3-vinylaniline을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 37.19%로 나타났

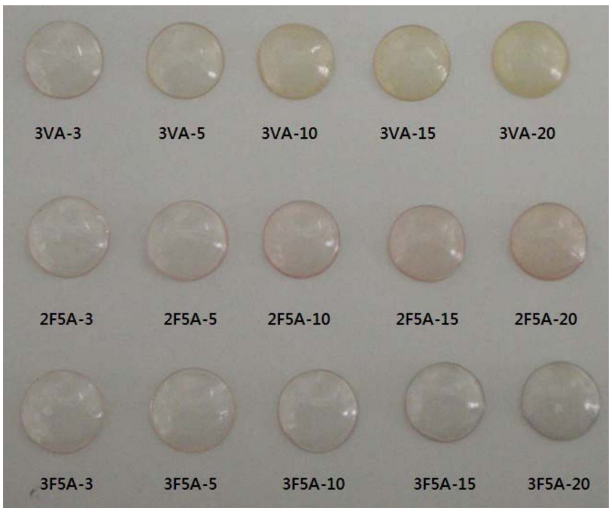


***Fig*. 2.** Photograph of colored hydrogel lens.

다. 이는 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈와 비슷한 함수율 값을 나타낸다. 3-Vinylaniline을 비율별로 첨가한 VA 조합의 평균 함수율은 VA-3이 33.89%, VA-5가 32.70%, VA-10이 27.06%, VA-15가 22.35%, 그리고 VA-20이 18.29%를 나타냈다. 전체적으로 3-vinylaniline의 비율이 증가할수록 함수율은 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 중합 가능한 vinyl기에 의해 전체적으로 소수성의 특성을 나타낸 것으로 판단된다. 2-Fluoro-5-methyaniline을 비율별로 첨가한 2F5A 조합의 평균 함수율은 2F5A-3이 36.96%, 2F5A-5가 36.29%, 2F5A-10이 37.15%, 2F5A-15가 37.00%, 그리고 2F5A-20이 37.48%를 나타냈다. 모든 조합에서 Ref.와 비슷한 함수율을 나타내었으며, 각 조합별로 차이를 나타내지 않아 2-fluoro-5-methyaniline의 첨가는 함수율에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 또한 3-Fluoro-5-methyaniline을 비율별로 첨가한 3F5A 조합의 평균 함수율은 3F5A-3이 39.06%, 3F5A-5가 40.07%, 3F5A-10이 41.37%, 3F5A-15가 42.30%, 그리고 3F5A-20이 42.81%를 나타냈다. 모든 조합에서 Ref.와 비교하여 높은 함수율을 나타내었으며, 3-fluoro-5-methyaniline 첨가 비율이 증가할수록 함수율의 증가가 다소 나타났으나 일정 비율이 지나면 더 이상 함수율을 상승시키지 않는 것으로 나타났다. 각 조합의 함수율 측정 결과를 *Table* 2에 나타내었으며, 각 조합의 함수율 비교 그래프를 *Fig*. 3에 나타내었다.

굴절률: 제조된 hydrogel 렌즈의 굴절률을 측정한 결과, 2-fluoro-5-methyaniline, 3-fluoro-5-methyaniline 및 3-vinylaniline을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 굴절률은 1.4347로 나타났으며, 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈와 비슷한 수치를 나타냈다. 3-Vinylaniline을 비율별로 첨가한 VA조합의 평균 굴절률은 VA-3이 1.4512, VA-5가 1.4651, VA-10이 1.4822, VA-15가 1.4924, 그리고 VA-20이 1.5124를 나타냈다. 전체적으로 3-vinylaniline의 비율이 증가할수록 굴절률은 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 굴절률이 높은 콘택트렌즈 재료와 비교하였을 때는 상대적으로 높지 않은 굴절률을 나타내었으며, 이 같은 결과는 전체적인 함수율의 감소로 인한 굴절률의 증가로 생긴 결과로 판단된다. 2-Fluoro-5-methyaniline을 비율별로 첨가한 2F5A 조합의 평균 굴절률은 2F5A-3이 1.4370, 2F5A-5가 1.4360, 2F5A-10이 1.4357, 2F5A-15가 1.4370, 또한 2F5A-20의 경우 1.4370을 나타냈다. 모든 조합에서 Ref.와 비슷한 굴절률을 나타내었으며, 함수율과 비슷한 경향을 나타내었다. 또한 3-Fluoro-5-methyaniline을 비율별로 첨가한 3F5A 조합의 평균 굴절률은 3F5A-3이 1.4296, 3F5A-5가 1.4264, 3F5A-10이 1.4211, 3F5A-15가 1.4181, 그리고 3F5A-20이 1.4124를 나타냈다. 3-Fluoro-5-methyaniline 첨가 비율이 증가할수록 굴절률은 다소 감소하였으나 이는 다른 조합과 마찬가지로 함

***Table* 2.** Water content of samples

Sample	$^{***}m_{dry}$	$^{**}m_{hydrated}$	$^{***}m_{H_2O}$
Ref.	0.0515	0.0820	37.19
VA-3	0.0627	0.0947	33.89
VA-5	0.0555	0.0825	32.70
VA-10	0.0550	0.0754	27.06
VA-15	0.0542	0.0698	22.35
VA-20	0.0554	0.0678	18.29
2F5A-3	0.0476	0.0755	36.96
2F5A-5	0.0487	0.0763	36.29
2F5A-10	0.0434	0.0690	37.15
2F5A-15	0.0419	0.0665	37.00
2F5A-20	0.0398	0.0637	37.48
3F5A-3	0.0440	0.0723	39.06
3F5A-5	0.0405	0.0676	40.07
3F5A-10	0.0379	0.0646	41.37
3F5A-15	0.0381	0.0661	42.30
3F5A-20	0.0374	0.0654	42.81

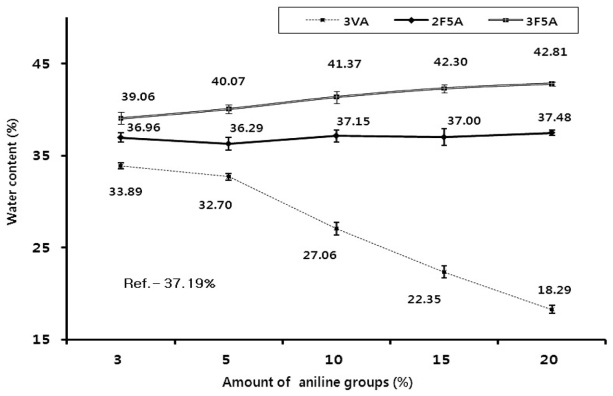


***Fig*. 3.** Effect of aniline groups on water content.

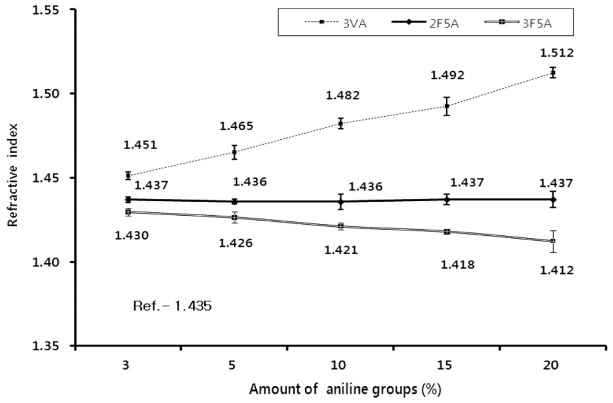


***Fig.* 4.** Effect of aniline groups on refractive index.

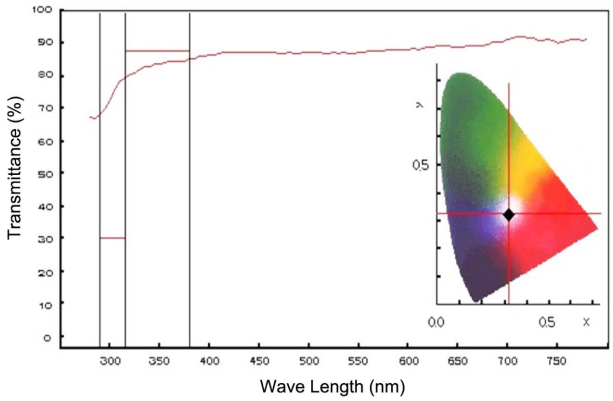


***Fig.* 5.** Optical transmittances of sample (Ref.)

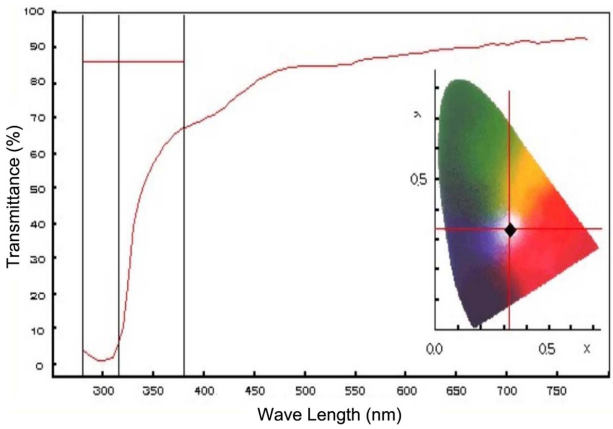


***Fig.* 6.** Optical transmittances of sample (3VA)

수율의 영향으로 인한 결과로 판단된다. 각 조합의 굴절률을 비교한 그래프를 *Fig.* 4에 나타내었다.

광투과율

각 sample의 광투과율을 측정한 결과, 2-fluoro-5-methyaniline, 3-fluoro-5-methyaniline 및 3-vinylaniline을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 가시광선 투과율은 88.5%, UV-B 78.5%, UV-B 84.5%를 나타냈다. 전체적으로 모든 영역에서 투과율이 높았으며, 자외선을 차단하지는 못하는 것으로 나타났다. 3-Vinylaniline을 비율별로 첨가한 VA조합의 평균 광투과율은 UV-B 2.0~5.5%, UV-A 38.0~49.5%, 가시광선은 84.5~86.5%를 나타냈다. UV-B의 경우, 대부분을 차단하는 것으로 나타났으며, UV-A의 경우도 상당부분 차단 능력이 있는 것으로 나타났다. 가시광선 투과율은 Ref.에 비해 다소 낮은 수치를 나타내었으나 투명도의 저하가 아닌 색상으로 인한 특정 파장의 감소가 전체적인 가시광선의 투과율을 감소시킨 것으로 판단된다. 또한 3-vinylaniline의 비율이 증가함에 따른 투과율의 차이는 나타나지 않았다. Ref. 조합과 VA조합의 전체적인 광투과율 결과를 *Table* 3에 나타냈으며, Ref. 조합과 VA조합의 광투과율 그래프를 *Fig.* 5와 6에 나타내었다.

2-Fluoro-5-methyaniline, 3-fluoro-5-methyaniline을 첨가한 조합의 평균 광투과율을 측정한 결과, 2-fluoro-5-methyaniline를 넣은 2F5A의 조합의 평균 광투과율은 UV-B 40~70.3%, UV-A 62.5~82.3%, 가시광선은 82.5~90.7%를 나타냈다. 자외선 영역에 있어 투과율이 Ref.에 비해 다소 낮게 측정되어 자외선을 일정부분 차단하는 것으로 나타났으나, 효과적으로 자외선을 차단하지는 못하는 것으로 나타났다. 가시광선의 경우 각 비율별로 비교적 큰 차이를 나타냈으며, 이는 렌즈의 색상 차이 때문에 나타난 것으로 판단된다. 또한 2-fluoro-5-methyaniline의 첨가 비율이 증가할수록 자외선의 차단 능력은 증가하는 것으로 나타났다. 3-Fluoro-5-methyaniline를 넣은 조합의 평균 광투과율을 측정한 결과, 3F5A의 조합의 평균 광투과율은 UV-B 11.0~40.3%, UV-A 35.0~65.0%, 가시광선은 81.0~86.0%를 나타냈다. 자외선의 경우 UV-B는 2F5A보다 효과적으로 차단하는 것으로 나타났으며, UV-A의 경우도 투과율이 더 낮아 자외선 차단에 더 효과적인 것으로 판단된다. 또한, 가시광선 투과율의 경우 가장 낮은 수치를 나타내었지만, 제조된 렌즈의 색상에 가장 많은 영향을 받은 것으로 판단된다. 2F5A조합과 3F5A조합의 전체적인 광투과율 결과를 *Table* 4에 나타냈으며, 2F5A조합과 3F5A조합의 광투과율 그래프를 *Fig.* 7과 8에 각각 나타내었다.

***Table* 3.** Optical transmittances of samples (Ref. and VA)

Sample	UV-B	UV-A	Vis.
Ref.	78.5	84.5	88.5
VA-3	5.0	49.5	84.5
VA-5	5.5	50	86.5
VA-10	2.5	40	86.5
VA-15	2.0	39.7	86.0
VA-20	2.0	38.0	85.5

***Table* 4.** Optical transmittances of samples (2F5A and 3F5A)

Sample	UV-B	UV-A	Vis.
2F5A-3	70.3	82.3	90.7
2F5A-5	62.5	78.5	88.5
2F5A-10	58.0	76.0	88.0
2F5A-15	51.0	71.5	87.0
2F5A-20	40.0	62.5	82.5
3F5A-3	40.3	65.0	86.0
3F5A-5	41.3	66.3	88.0
3F5A-10	23.5	50.5	84.5
3F5A-15	16.0	41.0	81.0
3F5A-20	11.0	35.0	81.0

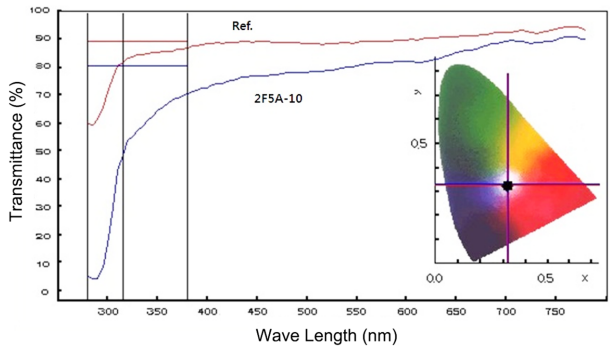


***Fig.* 7.** Optical transmittances of samples (Ref. and 2F5A-10).

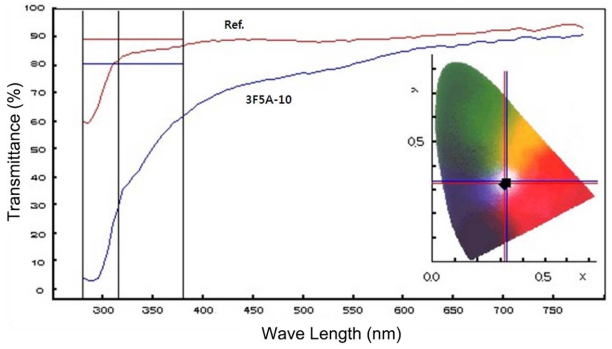


***Fig.* 8.** Optical transmittances of samples (Ref. and 3F5A-10).

결 론

본 연구는 물감의 원료로 사용되며 염료 합성에 널리 활용되는 aniline계 물질인 3-vinlyaniline, 2-fluoro-5-methyaniline, 3-fluoro-5-methyaniline을 친수성 콘택트렌즈 재료로 널리 사용되는 2-hydroxyethyl methacrylate, methyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone 등과 공중합하고, 생성된 고분자의 함수율과 굴절률 및 광투과율을 측정하여 물리적 특성을 비교하고 콘택트렌즈 재료로서의 그 활용도를 알아보았다.

제조된 고분자의 색상은 전체적으로 옅은 적색에서 황갈색의 색깔을 나타내었으며, 첨가 비율에 따라 그 농도가 다르게 나타났다. 함수율의 경우는 3-vinlyaniline의 비율이 증가할수록 함수율의 감소를 나타내었으며, 2-Fluoro-5-methyaniline는 함수율의 큰 변화가 없었다. 또한 3-Fluoro-5-methyaniline를 첨가한 조합에서는 첨가비율이 증가할수록 함수율의 증가가 나타났다. 굴절률은 모든 조합에서 함수율과 반비례 관계를 나타냈다. 광투과율의 경우는 모든 조합에서 높은 가시광선 투과율을 나타내었으며, 자외선 차단 정도는 3-vinlyaniline, 3-fluoro-5-methyaniline, 2-fluoro-5-methyaniline 순으로 높게 나타났다.

본 실험 결과를 통해 aniline계 물질은 친수성 하이드로젤 렌즈의 옅은 색상을 나타낼 수 있으며, 말단기의 특징에 따라 다양한 물리적 특성을 나타내어 사용용도에 맞게 적절한 aniline계 물질을 보다 폭넓게 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement. This research was financially supported by Ministry of Eduction, Science Technology (MEST) and National Research Foundation of Korea (NRF) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation.

REFERENCES

1. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 391.
2. Diduch, K.; Wubbenhorst, R.; Kucharski, S. *Synth. Met.* **2003**, *139*(2), 515.
3. Soloukhin, V. A.; Postumus, W.; Brokken-Zijp, J. C. M.; Loos, J. *Polymer* **2002**, *43*(23), 6169.
4. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(3), 340.
5. Kim, T. H.; Ye, K. H.; Kwon, Y. S.; Sung, A. Y. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2006**, *11*(3), 259.
6. Ye, K. H.; Choi, S. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(5), 542.
7. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54*(1), 99.
8. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54*(2), 222.
9. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54*(4), 487.
10. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54*(6), 755.
11. Young R. W. *Surv. Ophthalmol*, **1998**, *32,* 252.
12. Duke-Elder W. S.; Duke-Elder P. M. *Br. J. Ophthalmol.* **1929**, *13*, 1.
13. Zigman S.; Yulo T.; Schultz J. *Ophthalmic Res.* **1974**, *6*, 259.
14. Kennedy M.; Kim K. H.; Harten B. et al. *Invest Ophthalmol. Vis. Sci*. **1997**, *38*, 2483.
15. Podskochy, A.; Gan, L.; Fagerholm, P. *Cornea* **2000**, *19*, 99.
16. Cai, C. X.; Birk, D. E.; Linsenmayer T. F. *Molecular Biology of the cell* **1998**, *9*, 1037.
17. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2011**, *55*(1), 141.