

굴절력을 가진 친수성 렌즈의 강도향상을 위한 nanodiamond 고분자

김태훈[†] · 김동현 · 성아영*

대불대학교 안경광학과

[†]백석대학교

(접수 2011. 12. 29; 게재확정 2012. 1. 9)

Nanodiamond Polymer for Strength Improvement of Hydrogel Lens with Refractive Power

Tae-Hun Kim[†], Dong-Hyun Kim and A-Young Sung*

Department of Ophthalmic Optics, Daebul University, Jeonnam, 526-702, Korea. *E-mail: say@db.ac.kr

[†]Department of Visual Optics, Baekseok University, Chungnam, Korea

(Received December 29, 2011; Accepted January 9, 2012)

주제어: 나노다이아몬드, 내구성, 인장강도, 분광투과율

Keywords: Nanodiamond, Durability, Tensile strength, Spectral transmittance

서 론

나노구조 물질은 독특한 전기적, 자기적, 광학적 및 공학적 응용성 등의 특성을 나타내어 21세기 들어 산업용, 의료용 분야에서 매우 폭넓게 사용되고 있다. 또한 최근 나노물질들의 독특한 특성을 콘택트렌즈 고분자에 적용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 은, 금, 백금 나노 물질들은 항균성의 특성을 지니고 있기 때문에 의료용으로 사용함에 있어 그 유용성이 매우 크다. 현재 은, 금, 백금 나노 물질들의 특성을 항균성 중심으로 콘택트렌즈에 적용하려는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.¹⁻³ 콘택트렌즈는 많은 신경세포와 다양한 형태의 섬유로 구성되어 있으며, 높은 습도와 적절한 온도의 환경으로 신체조직 중 균에 쉽게 노출되어 있는 조직인 각막에 착용되기 때문에 나노물질이 가진 항균성은 매우 유용하게 활용될 수 있다. 또한 ZnO 및 SiNc[silicon 2,3-naphthalocyanine bis(trihexylsilyloxy)]와 같은 나노 물질들은 자외선 및 적외선을 흡수하기 때문에 자외선 차단 안의료용 고분자로 활용하는 연구가 진행되고 있으며,⁴ silicon nanopowder를 이용한 콘택트렌즈의 표면의 특성을 변화시키는 연구도 진행되고 있다. 그러나 나노 물질을 활용한 항균성 콘택트렌즈 소재 연구와 자외선 차단 콘택트렌즈 소재 연구는 비교적 활발하게 진행되고 있으나 나노 물질로 발생하는 물리적 특성에 대한 변화나 표면 특성에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 나노 물질 중 sp³ 결합을 이루는 고

결정성 나노 입자인 나노다이아몬드는 투명도, 고강도, 화학적 안정성, 열전도성 등의 특징을 가지고 있어 도금, 고분자 복합재, lapping 또는 연마재 등으로 사용되고 있다.^{5,6} 또한 나노다이아몬드는 고분자에 사용되어 강도를 높일 수 있는 특징을 지닌다.

콘택트렌즈의 재질은 민감한 각막에 직접 접촉하기 때문에 매끄럽고 얇은 표면을 지녀야 하며, 좋은 착용감을 위해 이물감이 최소화되어야 한다. 이를 위해 렌즈의 설계에 있어 렌즈의 두께를 최소화하는 방법이 사용되나 두께의 감소는 내구성의 약화로 인해 렌즈의 파손이 쉽게 발생된다. 일반적으로 인장강도는 렌즈의 내구성과 가장 밀접한 관련이 있는 요소로써 인장강도의 증가는 내구성을 증가시켜 렌즈의 두께를 더욱 얇게 만들어 이물감을 줄여 착용감을 개선 할 수 있고 산소투과율을 높일 수 있다. 이를 위해 다양한 물질들을 첨가하여 콘택트렌즈의 내구성을 향상시키려는 연구가 진행되고 있으나^{7,8} 함수율의 감소로 인한 단점을 가지고 있다.

이에 본 연구는 콘택트렌즈의 내구성을 증가시키기 위해 인체 내에서도 변하지 않는 특성과 무해한 특성을 지녀 인공망막이나 약물 운송 장치 등의 바이오 의료장치에 사용되는^{9,10} 나노다이아몬드를 첨가한 콘택트렌즈를 제조하고 인장강도 등의 물리적 특성을 평가하였다. 또한 함수율, 굴절률, 광투과율 등의 물리광학적 특성을 평가하여 나노다이아몬드를 첨가한 콘택트렌즈의 적용성을 알아보았다.

실 험

시약 및 재료

실험에 사용한 나노다이아몬드는 Aldrich사의 diamond nanopowder (particle size <10 nm)를 사용하였다. 하이드로젤 콘택트렌즈의 재료로 사용된 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate), MMA(methyl methacrylate)와 AIBN(azobisisobutyronitrile)은 JUNSEI사 제품을 사용하였으며, 4-vinylanisole, NVP(n-vinyl pyrrolidone)와 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)는 모두 Aldrich사 제품을 정제 없이 사용하였다.

고분자 중합

본 연구에 사용된 하이드로젤 콘택트렌즈 재료를 공중합하기 위해 HEMA, NVP, MMA와 가교제인 EGDMA, 개시제인 AIBN을 기본 조합으로 하여 reference를 중합하였다. 또한 위의 조합을 기본으로 하여 4-vinylanisole을 각각 1%에서 10%까지 농도를 다양화시킨 후 약 30분 동안 교반하였다. 또한 이 조합에 nanodiamond 1%를 첨가한 후 ultrasonic benchtop cleaner (branson 2510)에서 약 1시간 동안 분산시켜 ND 조합을 중합하였다. 배합한 재료는 콘택트렌즈에 사용되는 mould에 넣고 열중합 방식을 사용하여 중합하였다. 열중합을 위해 vacuum oven을 사용하였으며, 일정한 비율로 배합된 monomer를 콘택트렌즈 몰드에 주입시키고 80 °C~100 °C에서 2시간 동안 중합하였다. 실험에 사용된 콘택트렌즈는 최소 검사 24시간 전에 표준 식염수 용액에 보관하고 검사 온도(상온)에서 최소한 2시간 동안 유지하여 평형을 이루게 하였다. 또한 각각의 조합에 대해 총 5개의 sample을 제조한 후 물리적, 광학적 특성을 측정하여 평균값을 사용하였다. 실험에 사용한 각 조합의 배합비를 Table 1에 나타내었다.

측정기기 및 분석

함수율 및 굴절률 측정은 ISO 18369-4:2006을 기준으로 하였으며, 함수율은 gravimetric method를 사용하여 측정하였다. 굴절률 측정은 ABBE refractometer(ATAGO NAR IT, Japan)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 측정하였다. 분광투과율은 spectral transmittance meter (TOPCON TM-2, Japan)를 사용하여 측정하였으며, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율을 백분율로 표시하여 나타내었다. 산소투과도 측정은 ISO 18369-4:2006를 기준으로 polarographic method를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 측정기기는 Rehder single-chamber system인 Rehder Development Company의 O₂ permeometer model 20IT를 사용하였으며, 온도를 일정하게 유지하기 위한 발열상자 (heated box)로는 General Incubator(LIB-030M, Labtech, Korea)를 사용하였다. 콘택트렌즈의 중심 두께의 측정은 Rehder Development Company의 Electronic Thickness Gauge (ET-3)를 사용하였다. 또한 고분자 중합체에 포함된 나노입자의 분석은 원자힘 현미경(XE-100, Parks System)을 사용하여 분석되었으며, 중합체의 표면 분석은 FE-SEM (JSM-7500F+EDS, Oxford)이 사용되었다.

결과 및 고찰

고분자 중합 및 제조

Nanodiamond를 첨가하지 않은 조합의 경우, 옅은 회색의 투명한 렌즈가 제조되었다. 또한 제조된 렌즈를 표준 식염수 용액에서 24시간 수화시킨 결과 유연하고 부드러운 특성을 나타내었다. 또한 nanodiamond 및 4-vinylanisole을 함께 첨가한 조합은 전체적으로 모든 조합에서 유연하고 부드러운 특성을 나타내었으나 4-vinylanisole의 비율이 증가할수록 유연성은 감소하는 것으로 나타내었다. 원자

Table 1. Percent compositions of samples

Unit: %

	HEMA	MMA	NVP	EGDMA	4-vinylanisole	nanodiamond
Ref.	93.90	0.94	4.69	0.47	-	-
Ref_ND	93.80	0.94	4.69	0.47	-	0.1
4VA-1	92.92	0.93	4.65	0.47	0.93	-
4VA-3	91.22	0.91	4.57	0.46	2.74	-
4VA-5	89.59	0.90	4.48	0.45	4.48	-
4VA-7	88.01	0.88	4.41	0.44	6.17	-
4VA-10	85.74	0.86	4.29	0.43	8.58	-
4VA-1_ND	92.82	0.93	4.65	0.47	0.93	0.1
4VA-3_ND	91.12	0.91	4.57	0.46	2.74	0.1
4VA-5_ND	89.49	0.90	4.48	0.45	4.48	0.1
4VA-7_ND	87.91	0.88	4.41	0.44	6.17	0.1
4VA-10_ND	85.64	0.86	4.29	0.43	8.58	0.1

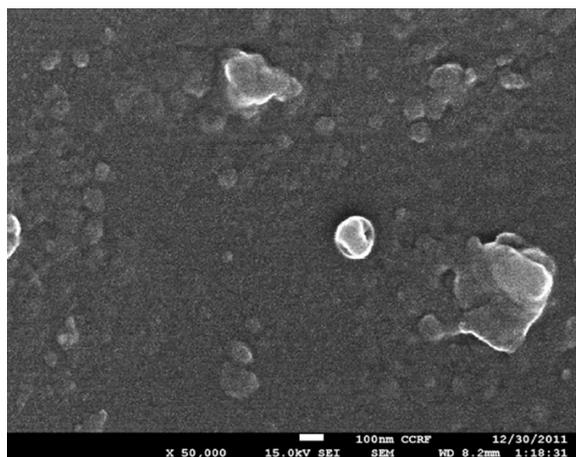


Fig. 1. SEM image of contact lens sample (Ref._ND).

힘 현미경(Atomic Force Microscope) 및 SEM을 사용하여 표면 상태 및 나노입자를 분석한 결과 Ref._ND의 경우 약 5~10 nm 크기의 입자가 고르게 분포되어 있는 것으로 나타나 nanodiamond가 안정적으로 고분자 안에 분포되어 있는 것을 확인하였다. 제조된 콘택트렌즈의 SEM 및 원자힘 현미경 분석 결과를 Fig. 1과 2에 각각 나타내었다.

물리적 특성

함수율 및 굴절률: 제조된 hydrogel 렌즈의 함수율을 측정된 결과, nanodiamond와 4-vinylanisole을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 함수율은 38.97%로 나타났다. 이는 일반적인

친수성 하이드로젤 콘택트렌즈와 비슷한 함수율 값을 나타낸다. Ref. 조합에 4-vinylanisole을 비율별로 첨가한 VA 조합의 평균 함수율은 VA-1이 37.53%, VA-3이 35.11%, VA-5가 32.84%, VA-7이 30.86%, 그리고 VA-10이 27.97%를 나타냈다. 전체적으로 4-vinylanisole의 비율이 증가할수록 함수율은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 Ref. 조합 및 VA 조합에 nanodiamond를 첨가한 조합에서는 Ref._ND가 38.12, VA-1_ND가 37.29%, VA-3_ND는 34.69%, VA-5_ND가 32.20%, VA-7_ND는 30.05%, 그리고 VA-10_ND는 27.80%를 나타냈다. Nanodiamond가 첨가되지 않은 조합보다 전체적으로 낮은 값을 나타내었으나 nanodiamond의 첨가가 함수율에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

제조된 hydrogel 렌즈의 굴절률을 측정된 결과, nanodiamond 및 4-vinylanisole을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 굴절률은 1.4338로 나타났다. 이는 일반적인 친수성 하이드로젤 콘택트렌즈와 비슷한 굴절률 값을 의미한다. Ref. 조합에 4-vinylanisole을 비율별로 첨가한 VA조합의 평균 굴절률은 전체적으로 1.4418~1.4810으로 측정되었으며, 4-vinylanisole의 비율이 증가할수록 굴절률은 증가하는 경향을 보였다. 이는 렌즈의 함수율의 감소로 인한 결과로 판단된다. 또한 Ref. 조합 및 VA 조합에 nanodiamond를 첨가한 조합에서는 Ref._ND가 1.4332로 측정되었으며, VA_ND 조합의 평균 굴절률은 전체적으로 1.4404~1.4812로 측정되었다. 함수율과 마찬가지로 nanodiamond의 첨가가 굴절률에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 각 조합의 함수율 및 굴절률 측정 결과를 Table 2에 나타내었다.

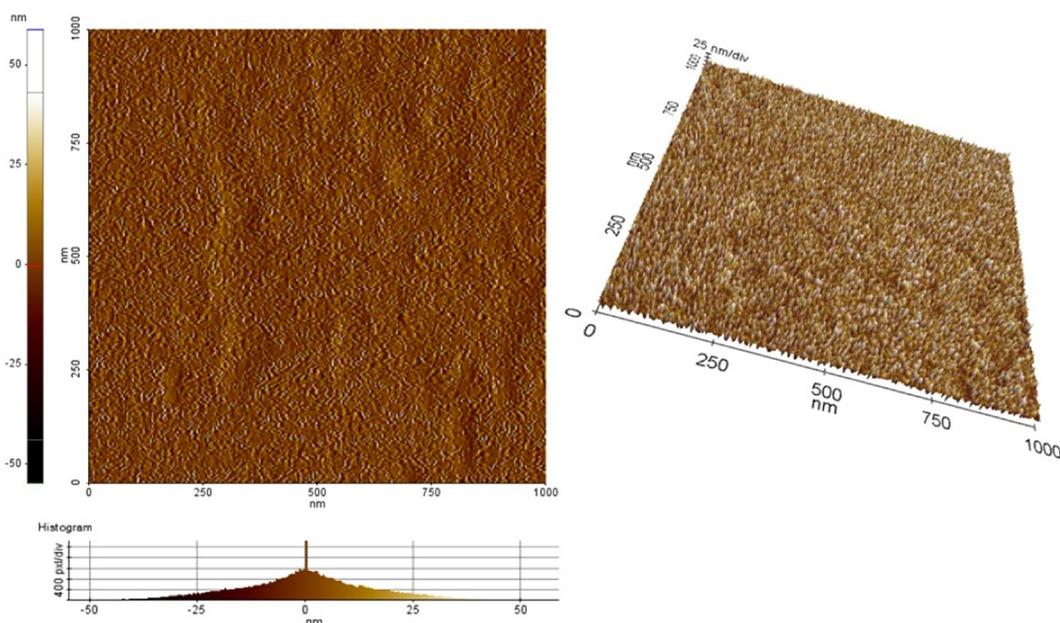


Fig. 2. Surface analysis of macromolecule by AFM images (Ref._ND).

Table 2. Water content and refractive index of samples

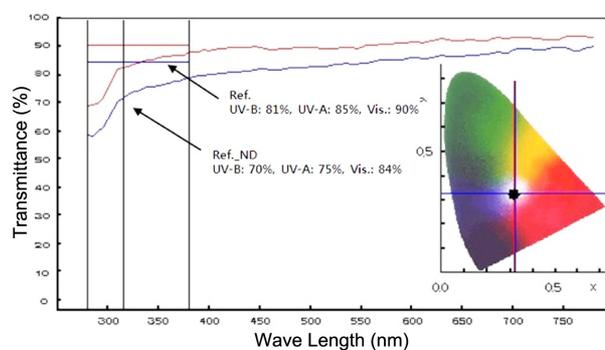
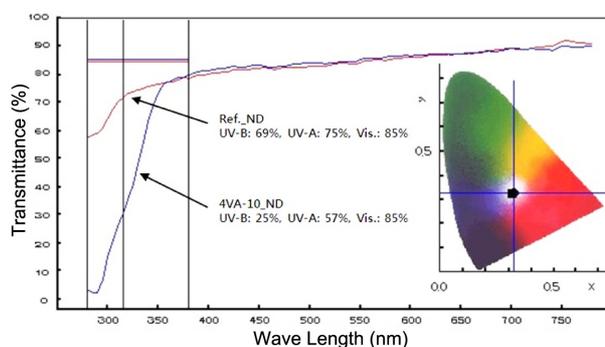
Sample	Water content (%)	Refractive index
Ref.	38.97	1.4338
Ref._ND	38.12	1.4332
4VA-1	37.53	1.4418
4VA-3	35.11	1.4530
4VA-5	32.84	1.4640
4VA-7	30.86	1.4722
4VA-10	27.97	1.4810
4VA-1_ND	37.29	1.4404
4VA-3_ND	34.69	1.4530
4VA-5_ND	32.20	1.4640
4VA-7_ND	30.05	1.4710
4VA-10_ND	27.80	1.4812

분광투과율: 각 sample의 분광투과율을 측정된 결과, nanodiamond 및 4-vinylanisole을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 가시광선 투과율은 90.90%, UV-B는 81.0%, UV-A는 85.0%를 나타냈다. 전체적으로 모든 영역에서 투과율이 높았으며, 자외선을 차단하지는 못하는 것으로 나타났다. 4-Vinylanisole을 비율별로 첨가한 VA조합의 평균 가시광선 투과율은 89.2~91.6%로 매우 높게 측정되었으며, UV-B영역의 평균 투과율은 조합별로 25.6~78.0%, UV-A영역의 평균 투과율은 61.8~86.2%의 범위로 측정되었다. 전체적으로 자외선의 영역 중 UV-B영역의 투과율의 감소가 컸으며, UV-A영역의 경우도 일정부분 투과율의 감소를 나타내었다. 또한 4-vinylanisole의 비율이 증가함에 따라 자외선 영역의 투과율이 감소하는 경향을 나타내어 4-vinylanisole이 일정부분 자외선 차단성을 지닌 것으로 판단된다.

Ref. 조합에 nanodiamond를 첨가한 조합인 Ref._ND 조합의 가시광선 투과율은 84.3%를 나타내어 nanodiamond의 첨가가 가시광선 투과율을 다소 감소시키는 것으로 나타났다. 또한 UV-B는 68.8%, UV-A는 74.8%를 나타내어 Ref. 조합에 비해 투과율이 전체적으로 낮게 측정되었다. VA조합에 nanodiamond를 첨가한 조합인 VA_ND 조합의 평균 가시광선 투과율은 84.8~85.8%로 측정되었으며, UV-B영역의 평균 투과율은 조합별로 25.0~68.4%, UV-A영역의 평균 투과율은 58.2~76.8%의 범위로 측정되었다. 전체적으로 4-vinylanisole의 비율이 증가함에 따라 자외선 영역의 투과율이 감소하는 경향을 나타내었으며 VA 조합에 비해 낮은 투과율을 나타내어 nanodiamond의 첨가가 전체적인 투과율 감소에 영향을 준 것으로 나타났으나 자외선의 투과율 감소는 nanodiamond에 비해 4-vinylanisole의 영향이 큰 것으로 판단된다. 전체적인 분광투과율 측정 결과를 Table 3에 나타냈으며, 각 조합의 분

Table 3. Spectral transmittance of samples

Sample	Unit: %		
	UV-B	UV-A	Vis.
Ref.	81.0	85.0	90.0
Ref._ND	68.8	74.8	84.3
4VA-1	78.0	86.2	91.6
4VA-3	67.2	82.2	90.8
4VA-5	52.6	77.0	91.0
4VA-7	41.6	70.8	89.6
4VA-10	25.6	61.8	89.2
4VA-1_ND	68.4	76.8	85.4
4VA-3_ND	58.2	73.2	85.8
4VA-5_ND	43.2	66.0	85.0
4VA-7_ND	37.6	64.6	84.8
4VA-10_ND	25.0	58.2	86.0

**Fig. 3.** Spectral transmittance of samples (Ref. and Ref._ND).**Fig. 4.** Spectral transmittance of samples (Ref._ND and 4VA-10_ND).

광투과율 측정 그래프를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

산소침투율: 모든 조합의 산소투과율(Dk/t)은 $1.79\text{--}3.14 \times 10^9$ (cm/sec)(mlO₂/ml×mmHg)의 범위로 측정되었다. 이는 일반적인 하이드로젤 콘택트렌즈에 비해 낮은 수치이나 굴절력을 가입하기 위한 절삭 작업 전의 콘택트렌즈이기 때문에 두께가 두꺼워 상대적으로 낮은 산소투과율(Dk/t)을 나타낸 것으로 판단된다.

Table 4. Oxygen permeability and thickness of samples

Sample	Central thickness (mm)	Current (nA)	Oxygen transmissibility (Dk/t) ⁺	Oxygen permeability (Dk) ⁺⁺
Ref.	0.448	1.02	3.0195	13.4482
Ref._ND	0.432	1.06	3.1383	13.6339
4VA-1	0.427	0.94	2.7819	11.9668
4VA-3	0.420	0.87	2.5839	10.4194
4VA-5	0.393	0.81	2.2572	8.8627
4VA-7	0.369	0.75	2.2275	8.3096
4VA-10	0.422	0.52	1.7969	7.6301
4VA-1_ND	0.408	0.98	2.9106	11.7861
4VA-3_ND	0.421	0.74	2.4799	10.2916
4VA-5_ND	0.400	0.72	2.1235	8.5148
4VA-7_ND	0.388	0.74	2.1087	8.1621
4VA-10_ND	0.402	0.67	1.9751	7.8019

⁺Dk/t : $\times 10^{-9}(\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml}\times\text{mmHg})$

⁺⁺Dk : $\times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml}\times\text{mmHg})$

재질의 고유한 특성인 산소침투율(Dk)은 nanodiamond 및 4-vinylisole이 포함되지 않은 Ref.가 $13.4482 \times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml}\times\text{mmHg})$ 로 측정되었다. 또한 Ref. 조합에 nanodiamond를 첨가한 조합인 Ref._ND 조합의 산소침투율은 $13.6339 \times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml}\times\text{mmHg})$ 로 측정되어 nanodiamond의 첨가가 함수율의 경우와 마찬가지로 산소침투율에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 또한 4-vinylisole을 비율별로 첨가한 조합에서는 전체적으로 $7.6301 \sim 11.9668 \times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml}\times\text{mmHg})$ 로 측정되었으며, 4-vinylisole의 첨가 비율이 증가할수록 산소침투율은 감소하는 경향을 보였다. 이는 함수율의 감소로 인한 결과로 판단된다. 또한 4VA 조합에 nanodiamond를 첨가한 4VA_ND 조합의 경우, 산소침투율이 $7.8019 \sim 11.7861 \times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec})(\text{mlO}_2/\text{ml}\times\text{mmHg})$ 로 측정되었다. 전체적으로 4VA 조합과 비슷한 경향을 보였으며, nanodiamond의 첨가가 산소침투율에 큰 영향을 주지 않았다. 각 조합의 중심두께와 산소투과율 및 산소침투율을 Table 4에 나타내었다.

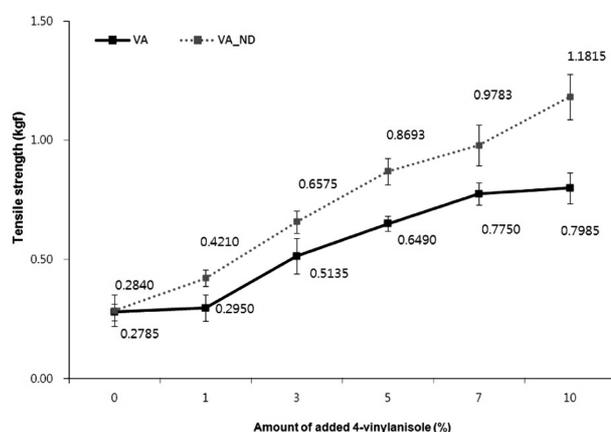


Fig. 5. Changes of tensile strength of samples.

인장강도: 각 sample의 인장강도를 측정한 결과, nanodiamond 및 4-vinylisole을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 인장강도는 0.2785 kgf로 측정되었으며, Ref. 조합에 nanodiamond를 첨가한 조합인 Ref._ND의 평균 인장강도는

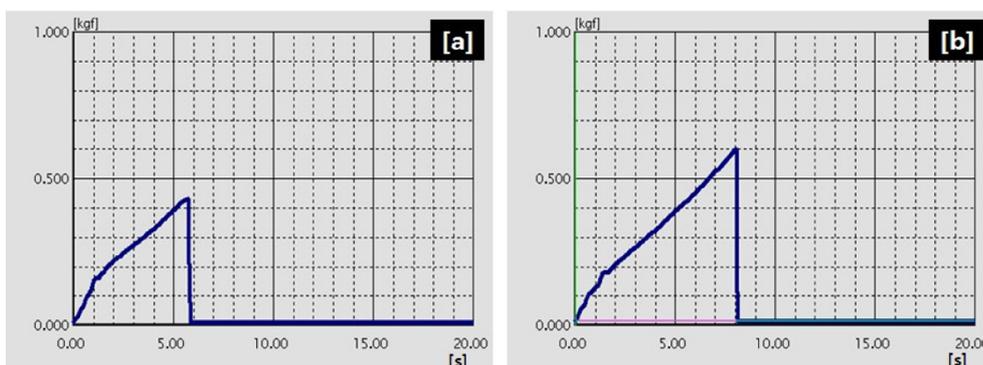


Fig. 6. Tensile strength of samples (a: 4VA-3, b: 4VA-3_ND).

0.2840 kgf로 측정되었다. 두 조합의 경우 nanodiamond를 첨가한 Ref_ND의 평균 인장강도가 더 높게 측정되어 nanodiamond의 첨가가 인장강도를 증가시킨 것으로 판단된다.

또한 4-vinylisole을 비율별로 첨가한 VA조합의 평균 인장강도는 0.2950~0.7985 kgf의 범위로 측정되었으며, 4-vinylisole의 첨가 비율이 증가할수록 인장강도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 인장강도에 큰 영향을 미치는 함수율의 감소로 인한 결과로 판단된다. VA 조합에 nanodiamond를 첨가한 조합인 VA_ND 조합의 평균 인장강도는 0.4210~1.1815 kgf의 범위로 측정되었으며, 마찬가지로 4-vinylisole의 첨가 비율이 증가할수록 인장강도는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 VA 조합과 비교하여 모든 조합에서 상대적으로 높은 인장강도를 나타내었다. VA_ND 조합의 경우 VA 조합과 비교하여 함수율의 감소를 나타내지 않으면서 인장강도를 증가시키는 결과를 볼 때 nanodiamond의 첨가가 인장강도 증가에 영향을 준 것으로 판단된다. 각 조합의 인장강도 변화 그래프를 Fig. 5에 나타내었으며, 각 sample의 인장강도 측정 그래프를 Fig. 6에 각각 나타내었다.

결 론

본 연구는 나노다이아몬드를 첨가한 친수성 콘택트렌즈를 중합하고 인장강도를 비롯한 기본적인 콘택트렌즈 물성을 평가하여 나노다이아몬드를 첨가한 콘택트렌즈의 활용성을 알아보았다. 그 결과, 나노다이아몬드의 첨

가는 함수율 및 굴절률 등과 같은 특성에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났으나 광학적 특성에는 가시광선 및 자외선의 투과율이 다소 감소하는 것으로 나타났다. 또한 인장강도의 경우, 함수율을 감소시키지 않으면서 인장강도를 크게 향상시키는 것으로 나타났다. 이상의 결과를 볼 때, 나노다이아몬드는 내구성이 높은 친수성 렌즈 재료로 유용하게 활용될 것으로 기대된다.

REFERENCES

1. Ye, K. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, 53(5), 542.
2. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, 54(1), 99.
3. Ye, K. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, 54(2), 222.
4. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, 55(4), 723.
5. Chang, I. P.; Hwang, K. C.; Chiang, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15476.
6. Chang, Y. R.; Lee, H. Y.; Chen, K. Chang, C. C.; Tsai, D. S.; Fu, C. C.; Lim, T. S.; Tzeng, Y. K.; Fang, C. Y.; Han, C. C.; Chang H. C.; Fann, W. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 207.
7. Ye, K. H.; Kim, D. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2011**, 13(1), 51.
8. Cho, S. A.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2011**, 13(2), 127.
9. Xing, Y.; Dai, L. *Nanomedicine* **2009**, 4, 207.
10. Zou, Q.; Li, Y. G.; Zou, L. H.; Wang, N. Z. *Materials Characterization* **2009**, 60, 1257.