

염소로 치환된 아닐린의 친수성 하이드로젤 렌즈로의 응용 및 분석

김동현 · 김태훈[†] · 성아영*

세한대학교 안경광학과

[†]백석대학교 안경광학과

(접수 2014. 6. 24; 게재확정 2014. 7. 31)

Analysis and Application for Hydrogel Lens of Chlorine-Substituted Aniline Group

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

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

[†]Department of Visual Optics, Baekseok University, Chonnan 330-704, Korea

(Received June 24, 2014; Accepted July 31, 2014)

주제어: 클로로아닐린, 습윤성, 자외선차단, 함수율

Key words: Chloroaniline, Wettability, UV-block, Water contents

서 론

최근 시력교정의 목적과 더불어 여가활동의 증가로 인해 안의료용 렌즈의 착용률은 계속해서 증가하고 있다. 이러한 안의료용 렌즈 소재를 위한 중합체의 연구는 기본적인 물성뿐만 아니라 여러 가지 기능성을 추가한 소재가 다양하게 연구되고 있다. 기능성이 첨가된 렌즈 소재 연구는 각막의 산소투과율을 높일 수 있는 고산소투과율 소재에 관한 연구,^{1,2} 착용감 개선을 위한 친수성 소재에 대한 연구,³ 나노 입자를 이용한 항균성 소재에 이르기까지 매우 다양하게 진행되고 있다.^{4,5} 특히, 최근 환경파괴로 인한 자외선에 의한 피해가 심각하게 대두되고 있는 상황에서 자외선 차단성을 지닌 콘택트렌즈 소재에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.⁶⁻⁸

인체의 시각 기관은 피부 조직에 비하여 기능적인 특성에 따라 자외선에 취약한 특징을 가지고 있어 수정체의 혼탁을 도래하는 백내장을 유발시키며 망막에 광선황반변증 등 다양한 안질환을 유발시킨다.^{9,10} 특히 280-315 nm의 파장 영역인 UV-B는 각막 상피의 두께 감소 및 각막 혼탁과 각막 염증을 유발시키며 각막의 상피세포와 기저세포를 파괴하고 상피세포 탈피를 유도하여 각막에 심각한 손상을 야기시킬 수 있어 주의가 필요하다.^{11,12}

시각기관에 영향을 주는 유해한 자외선을 차단하는 방법으로는 자외선 차단 안경을 착용하는 방법이 주로 활용되나 친수성 의료용 렌즈 착용자들은 렌즈를 착용한

상태에서 안경을 다시 착용해야 하는 불편함으로 인해 렌즈 소재 자체가 자외선 차단성을 지닌 것이 매우 중요하다. 그러나 이 같은 자외선 차단성 렌즈 소재의 다양한 연구에도 불구하고 일부 disposable 렌즈를 제외한 대부분의 매일착용 안과용 렌즈는 자외선을 차단하지 못하는 실정이다.

자외선 차단 렌즈 소재를 위해서는 첨가되는 첨가물에 따라 렌즈의 기본 물성이 상이하게 변할 수 있으며, 일부 나노물질은 시간이 지남에 따라 렌즈에서 용출되는 문제가 발생할 수 있기 때문에 주의가 필요하다. 이에 자외선 차단 렌즈 소재 연구에 있어 자외선 차단성 뿐만 아니라 안의료용 렌즈의 기본 물성 평가도 병행되어야 한다. 김등⁸의 연구에 의하면 aniline group은 렌즈의 기본 물성을 만족하면서 자외선 차단성을 지니기 때문에 자외선 차단 하이드로젤 렌즈에 적용하기 적합하다고 하였다. 또한 aniline group은 염료 합성에 활용되는 물질이기 때문에¹³ 착색용 렌즈로도 활용할 수 있는 장점을 지니고 있다.

이에 본 연구는 염색에 필요한 합성염료로서 널리 사용되고 있으며 자외선 차단에 효과적인 aniline group 중 염소로 치환된 2-클로로아닐린, 3-클로로아닐린, 그리고 4-클로로아닐린을 첨가제로 사용하여 비울별로 첨가한 후 친수성 하이드로젤 렌즈를 제조하였으며 제조된 안의료용 렌즈의 물리적 특성(함수율, 굴절률, 접촉각)과 광학적 특성(가시광선투과율, 자외선투과율)을 각각 측정하고 비교 분석하였다.

실 험

시약 및 재료

본 실험에 사용된 안 의료용 친수성 렌즈의 재료로 사용한 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)와 MMA (methyl methacrylate) 및 개시제로 사용한 AIBN (azobisisobutyronitrile) 은 JUNSEI사 제품을 사용하였으며 NVP (n-vinyl-2-pyrrolidone) 는 Acros사의 제품을 사용하였다. 교차 결합제인 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)와 첨가제로 사용된 클로로 아닐린 물질들은 모두 Aldrich사 제품을 사용하였다. 본 실험에 사용한 주요 첨가제의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

고분자 중합 및 제조

실험에 사용된 고분자의 중합을 위한 재료는 HEMA, NVP, MMA 및 가교제인 EGDMA 와 개시제인 AIBN을 기본 조합으로 하여 배합하였으며, 또한 이를 기본 배합으로 하여 첨가제인 2-클로로아닐린, 3-클로로아닐린, 4-클로로아닐린을 각각 1-10%의 비율로 첨가하여 다시 배합하였다. 배합된 각각의 조합을 오븐을 통한 열중합 방식을 사용하여 80-100 °C에서 1시간 이상 열중합하였다. 실험에 사용된 친수성 하이드로젤 렌즈의 성형방법으로는 안의 료용 렌즈를 위한 mould를 사용하여 제조하였으며, 모든 조합은 총 5개의 시료를 제조한 후 실험하여 평균값을 나타내었다. 제조된 각각의 친수성 하이드로젤 렌즈 시료는 상온에서 0.9%의 염화나트륨 생리 식염수에 24시간 이상 수화시킨 후 물리적, 광학적 특성을 측정 및 평가 하였다. 본 실험에 사용한 친수성 하이드로젤 렌즈 시료의 배합 비를 Table 1에 정리하여 나타내었다.

측정기기 및 분석

본 실험에 사용된 친수성 하이드로젤 렌즈 시료는 상온에서 최소 24시간 전에 표준 식염수 용액에 보관한 상태에서 물성을 측정하였다. 또한 측정의 신뢰도를 확보하기 위해 각 조합에 5개의 시료를 제조한 후 각각 물성을 측정하여 그 평균값을 기록하였으며, 렌즈 표면의 물기를 제거한

후 물리적 및 광학적 특성을 측정하였다.

제조된 친수성 하이드로젤 렌즈의 흡수율은 ISO 18369-4: 2006 기준을 참고하여 gravimetric method를 사용하여 측정 하였으며, 분광투과율은 spectral transmittance meter (TOPCON TM-2, Japan)를 사용하여, UV-B, UV-A 그리고 가시광선 영역의 투과율을 각각 측정한 후 백분율로 표시하여 나타내었다. 또한 굴절률은 ISO 18369-4:2006 기준을 참고하여 ABBE refractometer (ATAGO NAR 1T, Japan)를 사용하여 굴절률을 측정하였다. 또한 렌즈의 습윤성 평가는 sessile drop 방식의 contact angle meter (P-MiNi, S.E.O, Korea)를 사용하여 접촉 각을 측정하여 평가하였다.

결과 및 고찰

물리적 특성 평가

제조된 친수성 하이드로젤 렌즈의 흡수율을 측정한 결과, 클로로아닐린을 첨가하지 않은 Ref.의 평균 흡수율은 36.27%로 측정되었다. Ref. 조합에 2-클로로아닐린을 비율 별로 첨가한 조합의 평균 흡수율은 2CA_1의 경우 36.59%, 2CA_3 36.54%, 2CA_5 36.74% 그리고 2CA_7 36.21%, 2CA_10의 경우 36.55%로 나타났다. Ref. 조합에 3-클로로아닐린을 비율별로 첨가한 조합의 평균 흡수율은 34.89-36.30%의 분포로 나타났으며, 4-클로로아닐린을 비율별로 첨가한 조합의 평균 흡수율은 4CA_1은 36.06%, 4CA_3은 35.91%, 4CA_5는 35.04%, 4CA_7은 34.60% 그리고 4CA_10은 34.84%로 측정되었다. 3-클로로아닐린과 4-클로로아닐린의 경우 첨가량에 따라 흡수율이 다소 감소하는 경향을 나타내었지만 2-클로로아닐린의 경우 모든 조합에서 Ref.와 큰 차이를 보이지 않아 흡수율에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이는 3-클로로아닐린, 4-클로로아닐린의 경우 분자 내에서의 작용기 간의 결합반응이 작아 모노머 안의 친수성기와 반응하기 때문에 상대적으로 물과의 반응이 낮아지는 것으로 판단된다. 각 조합의 흡수율 변화 비교 그래프를 Fig. 2에 나타내었다.

각 조합의 굴절률을 측정된 결과, 클로로아닐린을 첨가

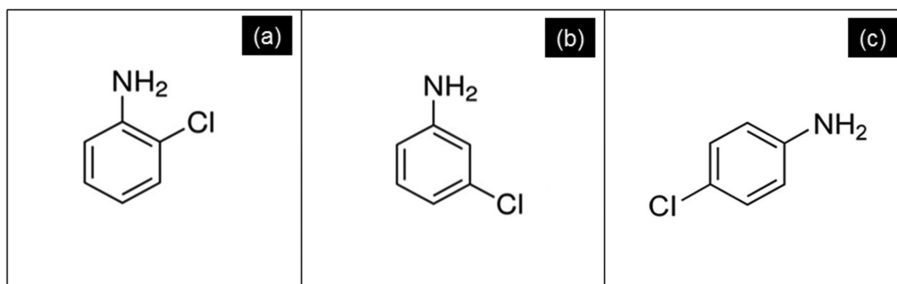
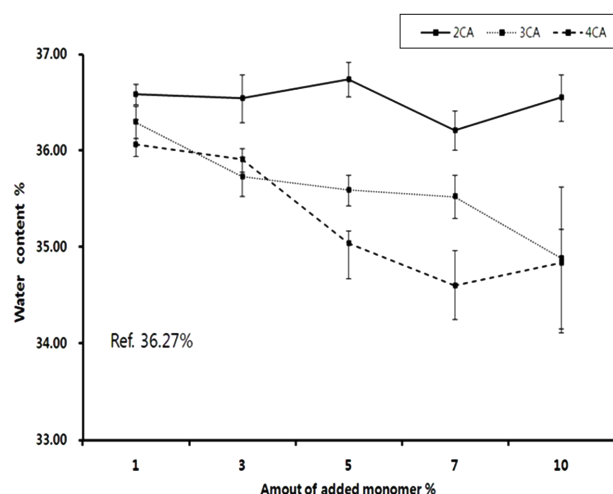


Figure 1. Structures of additives (a: 2-chloroaniline, b: 3-chloroaniline, c: 4-chloroaniline).

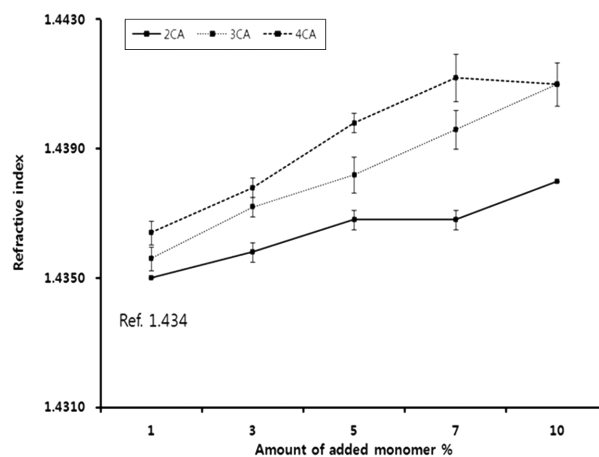
Table 1. Percent compositions of samples

Unit: %

	HEMA	MMA	NVP	EGDMA	2CA ⁺	3CA ⁺⁺	4CA ⁺⁺⁺
Ref.	93.90	0.94	4.69	0.47	—	—	—
2CA_1	93.02	0.93	4.65	0.47	0.93	—	—
2CA_3	91.32	0.91	4.57	0.46	2.74	—	—
2CA_5	89.69	0.90	4.48	0.45	4.48	—	—
2CA_7	88.11	0.88	4.41	0.44	6.17	—	—
2CA_10	85.84	0.86	4.29	0.43	8.58	—	—
3CA_1	93.02	0.93	4.65	0.47	—	0.93	—
3CA_3	91.32	0.91	4.57	0.46	—	2.74	—
3CA_5	89.69	0.90	4.48	0.45	—	4.48	—
3CA_7	88.11	0.88	4.41	0.44	—	6.17	—
3CA_10	85.84	0.86	4.29	0.43	—	8.58	—
4CA_1	93.02	0.93	4.65	0.47	—	—	0.93
4CA_3	91.32	0.91	4.57	0.46	—	—	2.74
4CA_5	89.69	0.90	4.48	0.45	—	—	4.48
4CA_7	88.11	0.88	4.41	0.44	—	—	6.17
4CA_10	85.84	0.86	4.29	0.43	—	—	8.58

2CA⁺: 2-chloroaniline3CA⁺⁺: 3-chloroaniline4CA⁺⁺⁺: 4-chloroaniline**Figure 2.** Effect of 2-,3-,4-chloroaniline on water content of samples.

하지 않은 Ref.의 평균 굴절률은 1.4340을 나타내었다. Ref. 조합에 2-클로로아닐린을 첨가한 2CA_1은 1.4350, 2CA_3은 1.4358, 2CA_5는 1.4368, 2CA_7은 1.4368, 그리고 2CA_10은 1.4380으로 각각 나타났다. 또한 3-클로로아닐린을 첨가한 조합의 평균 굴절률은 1.4356–1.4410의 분포로 나타났으며, 4-클로로아닐린을 첨가한 4CA_1은 1.4364, CA_3은 1.4378, 4CA_5는 1.4398, 4CA_7은 1.4412 그리고 4CA_10은 1.4410으로 각각 나타났다. 클로로아닐린을 첨가한 모든 조합에서 첨가량이 증가할수록 굴절률이 증가하는 경향으로 나타났으며, 특히 2-클로로아닐린을 첨가한 조합보다 3-클로

**Figure 3.** Effect of 2-,3-,4-chloroaniline on refractive index of samples.

로아닐린과 4-클로로아닐린을 첨가한 조합이 높은 굴절률을 나타냈다. 이는 함수율의 감소로 인한 굴절률의 증가로 판단된다. 각 조합의 굴절률 변화 비교 그래프를 Fig. 3에 나타내었다.

제조된 친수성 하이드로젤 렌즈의 흡윤성을 평가하기 위하여 각 시료 표면의 접촉각 측정 결과, Ref.의 접촉각의 평균값은 56.00°로 측정되었다. 그리고 2-클로로아닐린을 첨가한 2CA 그룹의 접촉각은 59.52°에서 70.24°로 측정되었으며, 첨가량에 따라 접촉각이 증가하는 경향을 나타내었다. 3-클로로아닐린 및 4-클로로아닐린을 첨가한 조합에서는 59.41–71.91°, 61.39–73.77°로 측정되었으며 첨가량

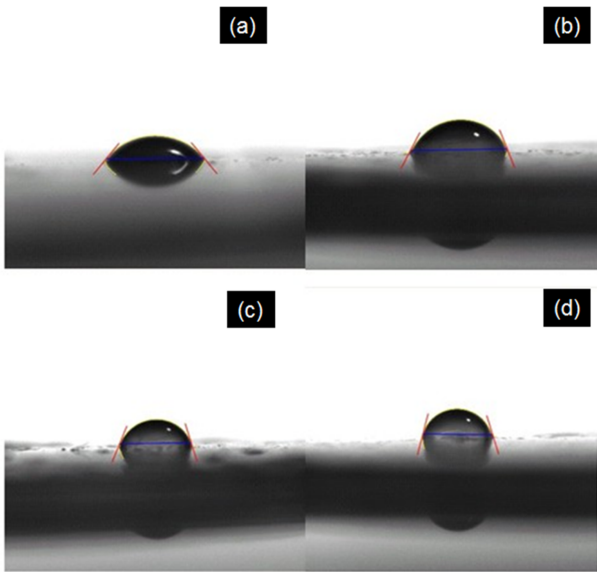


Figure 4. Contact angle of ophthalmic lens samples (a: Ref., b: 2CA_7, c: 3CA_7, d: 4CA_10).

Table 2. Water content and refractive index of samples

Sample	* w_{H_2O} (%)	Refractive index	Contactangle (°)
Ref.	36.27	1.4340	56.00
2CA_1	36.59	1.4350	59.52
2CA_3	36.54	1.4358	63.13
2CA_5	36.74	1.4368	65.14
2CA_7	36.21	1.4368	65.78
2CA_10	36.55	1.4380	70.24
3CA_1	36.30	1.4356	59.41
3CA_3	35.73	1.4372	61.09
3CA_5	35.59	1.4382	65.25
3CA_7	35.52	1.4396	69.46
3CA_10	34.89	1.4410	71.91
4CA_1	36.06	1.4364	61.39
4CA_3	35.91	1.4378	63.15
4CA_5	35.04	1.4398	68.99
4CA_7	34.60	1.4412	71.32
4CA_10	34.84	1.4410	73.77

이 증가함에 따라 접촉각이 증가하는 경향을 나타내었다. 전체적으로 클로로아닐린의 첨가량이 증가할수록 접촉각이 증가하는 것으로 나타났으며 함수율 감소와 비교하였을 때 함수율 감소에 비하여 접촉각의 증가량이 더 높은 것으로 측정되어 클로로아닐린의 첨가가 렌즈 표면의 습윤성에 영향을 준 것으로 판단된다. 각 조합의 접촉각 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 각 조합의 물리적 특성을 Table 2에 정리하여 나타내었다.

광학적 특성 평가

제조된 친수성 하이드로젤 렌즈의 분광투과율을 측정 한 결과, Ref. 조합의 평균 자외선 투과율의 경우, UV-B 83.4%, UV-A 88.2%를 각각 나타내었으며 가시광선 투과율은 89.0%로 측정되어 일반적인 하이드로젤 안의료용 렌즈의 투과율과 비슷한 수치를 나타내었다. Ref.에 2-클로로아닐린을 첨가한 조합의 평균 분광투과율을 측정 한 결과, UV-B의 투과율의 경우 2CA_1 62.6%, 2CA_3 30.6%, 2CA_5 23.2%, 2CA_7 23.2% 그리고 2CA_10은 18.8%로 각각 측정 되었으며 UV-A의 투과율은 2CA_1 85.2%, 2CA_3 80.0%, 2CA_5 78.2%, 2CA_7 78.6% 그리고 2CA_10은 76.4%의 투과율을 각각 나타내었다. 3-클로로아닐린을 첨가한 조합의 UV-B 투과율의 경우 3CA_1 45.8%, 3CA_3 19.8%, 3CA_5 16.6%, 3CA_7 11.4% 그리고 3CA_10은 11.2%로 각각 측정 되었으며, UV-A의 투과율은 3CA_1 80.2%, 3CA_3 72.4%, 3CA_5 72.0%, 3CA_7 69.0% 그리고 3CA_10은 67.4%로 각각 측정되었다. 4-클로로아닐린을 첨가한 조합인 4CA 조합의 UV-B 투과율 측정결과 4CA_1 27.0%, 4CA_3 11.0%, 4CA_5 4.6%, 4CA_7 3.6% 또한 4CA_10의 경우는 3.8%로 각각 측정되었으며 UV-A의 투과율은 4CA_1 71.8%, 4CA_3 63.0%, 4CA_5 56.6%, 4CA_7 52.8% 또한 4CA_10의 경우는 52.2%로 각각 측정되었다.

클로로아닐린을 첨가한 모든 조합의 가시광선 투과율을 분석한 결과, 87.6-90.8% 분포의 높은 투과율을 나타내었다. 또한 모든 조합에서 첨가제의 첨가량 증가에 따른 UV-B와 UV-A의 투과율이 점차적으로 낮아지는 것으로 측정 되었으며 첨가량에 따른 가시광선 투과율은 큰 변화를 보이지 않았다. 4-클로로아닐린을 첨가한 경우 2-클로로아

Table 3. Spectral transmittances of samples

Sample	UV-B (%)	UV-A (%)	Vis. (%)
Ref.	83.4	88.2	89.0
2CA_1	62.6	85.2	90.8
2CA_3	30.6	80.0	90.0
2CA_5	23.2	78.2	90.8
2CA_7	23.2	78.6	90.2
2CA_10	18.8	76.4	89.6
3CA_1	45.8	80.2	89.4
3CA_3	19.8	72.4	88.0
3CA_5	16.6	72.0	89.0
3CA_7	11.4	69.0	89.8
3CA_10	11.2	67.4	89.6
4CA_1	27.0	71.8	89.6
4CA_3	11.0	63.0	88.6
4CA_5	4.6	56.6	88.2
4CA_7	3.6	52.8	87.6
4CA_10	3.8	52.2	88.6

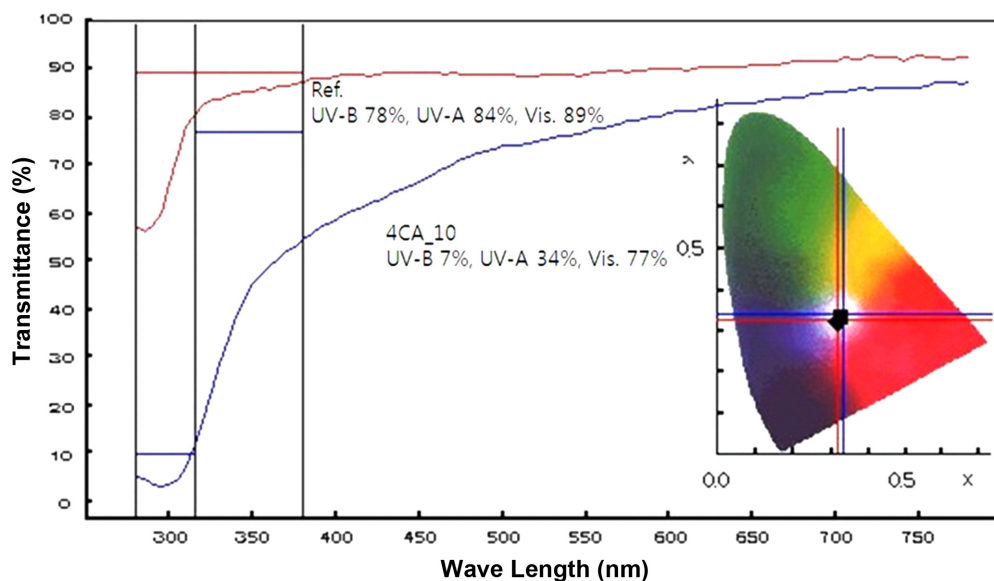


Figure 5. Spectral transmittances diagram of samples (Ref. and 4CA_10).

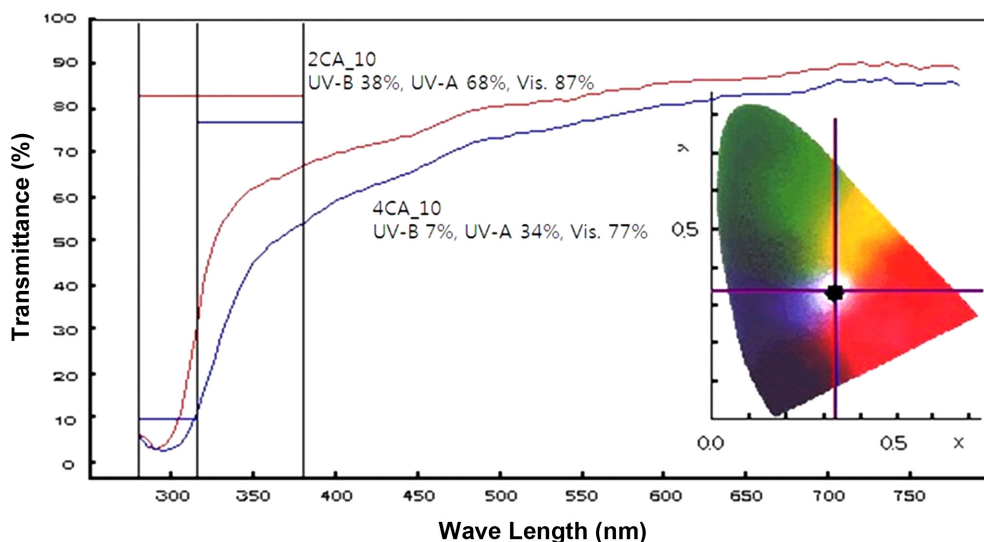


Figure 6. Spectral transmittances diagram of samples (2CA_10 and 4CA_10).

닐린과 3-클로로아닐린보다 UV-B와 UV-A의 차단 효과가 더욱 높게 나타났으며 적은 양으로도 높은 자외선 차단 효과를 나타내었다. 각 조합의 분광투과율 측정결과를 Table 3에 나타내었으며, 각 조합의 대표적인 시료의 분광투과율 그래프를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다.

김 등⁸의 연구에 의하면, 3-vinylaniline을 첨가한 렌즈의 자외선 UV-B의 투과율은 2.0–5.0%로 측정되었으며 UV-A의 투과율은 38.0–49.5%로 측정되었다. 또한 3-fluoro-5-methylaniline을 첨가한 렌즈의 자외선 UV-B의 투과율은 40.0–70.3%로 측정되었으며, UV-A의 투과율은 62.5–82.3%를 나타내었다. 그리고 2-fluoro-5-methylaniline을 첨가한 렌즈의 자외선

UV-B의 투과율은 11.0–40.3%로 측정되었으며 UV-A의 투과율은 35.0–65.0%의 투과율을 나타내었다.

이러한 실험결과를 분석하면 3-vinylaniline, 2-fluoro-5-methylaniline 및 3-fluoro-5-methylaniline을 첨가한 모든 친수성 콘택트렌즈에서 첨가량의 증가에 따른 자외선 투과율이 감소하는 경향을 나타내었으며, 3-vinylaniline을 첨가한 조합의 자외선 차단율이 가장 높게 나타났다. Aniline group을 첨가한 친수성 렌즈의 분광투과율에 관한 연구와 각각 비교한 결과, 3-vinylaniline과 4-chloroaniline을 첨가한 렌즈의 자외선 차단율이 가장 높게 나타났으며 첨가량에 따른 자외선 차단율이 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 2-fluoro-

5-methylaniline, 3-fluoro-5-methylaniline, 2-클로로아닐린, 3-클로로아닐린을 각각 첨가한 모든 시료에서 첨가량이 증가 할수록 자외선 차단율이 증가하는 경향을 나타내었다.

결 론

본 연구는 친수성 하이드로젤 안의료용 렌즈 제조를 위해 기본적으로 사용되는 단량체에 2-클로로아닐린과 3-클로로아닐린 그리고 4-클로로아닐린을 각각 비율별로 첨가하여 친수성 렌즈를 제조한 후 광학적 및 물리적 특성을 측정하였다. 제조된 렌즈의 함수율 측정 결과, 3-클로로아닐린 및 4-클로로아닐린의 첨가량에 따라 함수율이 감소하는 경향을 나타내었으며 2-클로로아닐린을 첨가한 조합은 Ref.와 큰 차이를 보이지 않았다. 굴절률의 경우, 클로로아닐린을 첨가한 모든 조합에서 첨가량에 따라 굴절률이 증가하였으며 3-클로로아닐린 및 4-클로로아닐린을 첨가한 조합이 2-클로로아닐린을 첨가한 조합보다 굴절률 증가량이 크게 나타났다. 제조된 렌즈의 습윤성 평가 결과, 모든 조합에서 첨가량 증가에 따라 접촉각이 증가하는 것으로 측정되었다. 각 조합의 광학적 특성을 측정한 결과, 2-클로로아닐린, 3-클로로아닐린 및 4-클로로아닐린을 첨가한 모든 조합에서 Ref. 보다 낮은 자외선 투과율을 보였으며 특히 4-클로로아닐린을 첨가한 조합의 경우 2-클로로아닐린과 3-클로로아닐린을 첨가한 조합보다 낮은 자외선 투과율을 나타내었다. 또한 첨가제의 종류에 따른 자외선 차단율의 차이를 보였으나 전체적으로 첨가량이 증가함에 따라 자외선 차단율이 증가하는 경향을 보였다. 본 실

험 결과 염소로 치환된 aniline계를 첨가한 친수성 하이드로젤 렌즈는 안의료용 렌즈로서의 적합한 물성을 가지면서 자외선 차단기능이 큰 것으로 나타나 자외선 차단 콘택트렌즈 재료로서의 활용도가 높을 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, 53(3), 340.
2. Sung, A. Y.; Kim, T. H. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, 12(7), 5210.
3. Cho, S. A.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, 55(2), 283.
4. Ye, K. H.; Cho, S. H.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, 53(5), 542.
5. Ye, K. H.; Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2009**, 11(4), 307.
6. Kim, T. H.; Sung, A. Y. *Korean J. Vis. Sci.* **2010**, 12(3), 199.
7. Sung, A. Y.; Kim, T. H.; Ye, K. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, 55(1), 98.
8. Kim, T. H.; Cho, S. A.; Sung, A. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2011**, 55(2), 308.
9. Zuclich, J. A. *Health Phys.* **1989**, 56(5), 671.
10. Pathak, M. A.; Fitzpatrick, T. B.; Greiter, F. J.; Kraus, E. W. *J. Dermatol. Surg. Oncol.* **1985**, 11(6), 575.
11. Taylor, H. R.; et al. *Arch Ophthalmol.* **1992**, 110(1), 99.
12. Clark, S. M.; et al. *Acta Ophthalmol.* **1990**, 68, 639.
13. Bosma, G.; Pathmamanoharan, C.; de Hoog, E. H. A.; Kegel, W. K.; van Blaaderen, A.; Lekkerkerker, H. H. W. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 61-62, 25.