Polym. Korea, Vol. 47, No. 5, pp. 650-659 (2023)
https://doi.org/10.7317/pk.2023.47.5.650

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

고함수율의 셀룰로오스 표면층을 갖는 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈의 제조 및 물성

신동원# · 김미란# · 강민진 · 김영진 · 이현미* · 김기홍* · 한윤수†

대구가톨릭대학교 신소재화학공학부, *대구가톨릭대학교 안경광학과

(2023년 5월 29일 접수, 2023년 7월 12일 수정, 2023년 7월 13일 채택)

Preparation and Physical Properties of a Silicone Hydrogel Contact Lens with a High-water-content Cellulose Surface Layer

Dong-Won Shin#, Miran Kim#, Minjin Kang, Young-Jin Kim, Hyun Mee Lee*, Ki Hong Kim*, and Yoon Soo Han†

School of Advanced Materials and Chemical Engineering, Daegu Catholic University, Gyeongbuk 38430, Korea
**Department of Optometry and Vision Science, Daegu Catholic University, Gyeongbuk 38430, Korea*

(Received May 29, 2023; Revised July 12, 2023; Accepted July 13, 2023)

초록: 광투과율이 97%(550 nm), 산소투과성이 40.78 barrer 및 함수율이 38.4%인 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈를 합성하였으며, 제조된 렌즈의 낮은 함수율을 보완하고 착용성을 높이기 위하여 80% 이상의 함수율을 갖는 sodium carboxymethyl cellulose(SCMC) 가교막을 렌즈표면에 공유결합으로 도입하였다. 가교제인 glutaraldehyde(GA), poly(vinyl alcohol) 및 실리콘 하이드로젤 렌즈를 반응시켜 렌즈 표면에 히드록시기를 다량 생성시킨 후, 이를 GA 가교제 존재 하에서 SCMC와 20-80분간 반응시켰을 때 0.35-2.50 μm 두께의 SCMC 표면층을 형성할 수 있었다. 가교된 SCMC 표면층 형성 전후의 물 접촉각을 측정한 결과 표면층이 없는 렌즈는 90.25°로 나타났으며, SCMC 가교막의 형성에 의해 접촉각이 43.80°로 크게 감소하였다.

Abstract: A silicone hydrogel contact lens (SHCL) with a 97% (550 nm) of optical transmittance, a 40.78 barrer of oxygen permeability and a 38.4% of water content were synthesized, and a crosslinked sodium carboxymethyl cellulose (SCMC) layer with over 80% of water content was covalently grafted on the surface of the synthesized lens to improve wearability. The SHCL was first reacted with poly(vinyl alcohol) (PVA) in the presence of glutaraldehyde (GA) as a crosslinker to introduce hydroxyl groups on the lens surface. The PVA-incorporated SHCL was then reacted with SCMC and GA for 20-80 min to produce SHCL with a 0.35-2.50-μm-thick SCMC surface layer. By incorporating the crosslinked SCMC surface layer, contact angle of the lens was sharply decreased to 43.80° from that (90.25°) of pristine one.

Keywords: silicone hydrogel contact lens, surface layer, water content, sodium carboxymethyl cellulose.

서 론

콘택트렌즈는 사용되는 재질에 따라 하드렌즈와 소프트렌즈로 분류되며, 20세기 중반에 개발된 poly(methyl methacrylate) 재질의 하드 콘택트렌즈는 습윤성(wettability), 함수율(water content) 및 산소투과성(oxygen permeability)이 낮은 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 소프트렌즈가 개발되었고, poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA) 기반의 하이드로젤 렌즈가 사용되고 있다. 그러나, PHEMA 기반의 하이드로젤 렌즈도 낮은 산소투과성으로 인하여 대기 중의 산소를 각막에 충분히 공급하지 못하므로 각막부종 등의 부작용이 야기된다는 것이 많은 임상실험에서 판명되었다. 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈(silicone hydrogel contact lens; SHCL)는 산소투과성을 획기적으로 향상시킨 소프트렌즈로서, 각막에서의 산소분압이 일반 하이드로젤 렌즈에 비해 우수하다는 장점이 있는 반면, 실리콘 소재의 소수성으로 인하여 함수율이 낮은 단점도 동시에 가지고 있다.[1-4] 이러한 낮은 함수율은 눈의 이물감, 자극감, 건조감 같은 안구건조증을 유발할 수 있으며, 눈물에 포함된 지질과 단백질의 침착이 발생될 수도 있다.[5,6] SHCL의 낮은 함수율에 의한 문제점을 해결하기 위하여, 산소플라즈마 처리를 통한 렌즈표면 개질 및

#These authors equally contributed to this work.
†To whom correspondence should be addressed.
yshancu@cu.ac.kr, ORCID 0000-0002-9763-3239
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

렌즈 내부에 polyvinyl pyrrolidone(PVP)와 같은 습윤제를 도입하는 방법이 알려져 있다.[6,7] 산소플라즈마 처리에 의한 고함수율의 친수층을 도입하는 방법의 경우, 복잡한 플라즈마 장비의 사용과 렌즈 이용 중 스크래치에 의한 표면층의 손상 등의 문제점을 가지고 있다. 또한, 내부 습윤제를 사용할 경우 렌즈의 기계적 강도저하, 광투과율의 감소, 렌즈 표면에 지질과 단백질의 침착의 우려가 있다.[7] 이와 같이 산소플라즈마 처리 및 내부 습윤제의 도입시 야기되는 문제점을 해결하기 위하여 SHCL 표면에 고함수율의 친수성 표면층을 형성시키는 연구결과가 발표되고 있다. 즉, 렌즈 코아(core)와 친수성 표면층이 공유결합으로 연결된 구조의 SHCL를 제조하고 그 특성을 평가한 결과가 발표되고 있다. 예로서, hyaluronic acid(HA) 층을 SHCL(상품명: balafilcon A) 표면에 공유결합으로 도입할 경우 수분증발 속도를 현저히 감소시킬 수 있음을 보고하였고, 일반 하이드로젤 렌즈인 PHEMA에 HA층을 도입한 결과 접촉각 및 탈수율이 감소한다는 연구결과가 발표되었다.[5,8] 또한, 본 연구자들은 약 87%의 함수율을 갖는 친수성 공중합체 [poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine-co-2-hydroxyethyl acrylate)]를 SHCL 표면에 공유결합으로 형성할 경우, 렌즈의 물성에 영향을 주지 않으면서 접촉각이 89.6°에서 49.9°로 감소한 연구결과를 발표한 적이 있다.[9] 한편, Maulvi 등은 종래 습윤제로 이용되고 있는 PVP를 자외선 경화방식으로 SHCL 표면에 도입시키고, 이를 이용한 동물실험을 통하여 렌즈착용 중 tear volume을 향상시키는 연구결과를 발표하였다.[10]

셀룰로오스는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연 고분자의 하나로서 태양에너지에 의해 다량 생산되고 있는 소재로서, 강한 수소결합에 의해 물 혹은 유기용매에 대한 용해도가 낮다는 단점이 있지만, 화학적인 개질을 통하여 수용성 및 유용성 셀룰로오스가 개발되어 산업적으로 널리 이용되고 있다.[11] 수용성 셀룰로오스로는 methyl cellulose, hydroxyl propyl cellulose, sodium carboxymethyl cellulose(SCMC) 등이 있으며, SCMC는 식품첨가제로 사용될 정도로 인체에 무해하며, 또한 인체의 눈과 직접 접촉되는 점안액의 주요 구성성분으로서 이용되고 있다.[12]

본 연구에서는 먼저 단량체 혼합비에 따른 렌즈 광투과율, 산소 투과성 및 함수율을 측정하여 최적 SHCL를 제조하기 위한 단량체 조성을 확립하였다. 또한, 확립된 조성으로 제조된 SHCL 표면에 수용성 셀룰로오스인 SCMC를 공유결합으로 도입하기 위한 가교제와 가교반응 조건에 대해 조사하였다.

실 험

시약. 3-[Tris(trimethylsiloxy)silyl]propyl methacrylate (contains MEHQ+HQ as stabilizer, 98%, TMSMA)와 SCMC(average M_w~90000 g/mol)는 Sigma-Aldrich(USA)사의 제품을 이용하였으며, *N*,*N*-dimethylacrylamide(above 99.5%, DMA), 2-hydroxyethyl methacrylate(above 96%, HEMA), *N*-vinyl-2-pyrrolidinone(above 99%, NVP) 및 sulfuric acid(H_2SO_4)(95%)는 대정화금㈜(Korea)의 제품을 구매하여 사용하였다. Ethylene glycol dimethacrylate(98%, stab. with 100 ppm 4-methoxyphenol)(EGDM)와 glutaraldehyde(50% aqueous solution, GA, 이하 제시되는 GA의 사용량은 50% 수용액 상태의 함량임) 및 poly(vinyl alcohol)(86-89% hydrolyzed, average M_w = 57000-66000 g/mol, PVA)은 Alfa Aesar(USA)사의 제품을 이용하였다. Benzoyl peroxide(wetted with ca. 25% Water, BPO)와 divinylsulfone(DVS)은 Tokyo Chemical Industry(Japan)사의 제품을 이용하였다. Sodium hydroxide와 phosphate-buffered saline(pH = 7.4, PBS) 용액은 각각 덕산약품공업㈜와 Thermo Fisher Scientific(USA)사의 제품을 이용하였다. 이상의 SHCL의 합성 및 표면 친수층 형성에 이용된 시약은 별도 정제없이 그대로 사용하였다.

SHCL의 합성. 실옥산계 단량체(TMSMA), 친수성 단량체(HEMA, NVP 및 DMA), 가교제(EGDMA)를 혼합하고, 라디칼 개시제 (BPO)를 가한 후 1시간 교반시켜 SHCL 제조를 위한 단량체 용액을 제조하였다. 이때 단량체 혼합비를 최적화하기 위하여 Table 1과 같이 소수성인 TMSMA와 친수성인 HEMA의 혼합비를 달리하여 중합용액을 제조하였다. 이 용액(80 μL)을 polypropylene 재질의 몰드에 주입한 후 100 ℃에서 120분 동안 벌크 공중합(bulk copolymerization) 반응을 진행시켰다. 반응 완료 후 몰드의 온도가 상온으로 떨어지면 이를 증류수에 1시간 침적시켰다. 그 후 몰드로부터 렌즈를 회수하였으며, 이를 PBS 용액에 12시간 침적시켜 SHCL를 제조하였다. 이상의 단량체 용액을 이용한 SHCL 합성반응식을 Figure 1에 나타내었다.

함수율 측정용 SCMC 가교 필름의 제조. SHCL 표면에

Table 1. Monomer Compositions for Fabrication of SHCLs with Different Content of Hydrophobic TMSMA and Hydrophilic HEMA

Content of TMSMA (wt%)	TMSMA (g)	HEMA (g)	NVP (g)	DMA (g)	EGDMA (g)	BPO (g)
20	2.4	4.8	3.0	1.8	0.06	0.174
30	3.6	3.6	3.0	1.8	0.06	0.174
40	4.8	2.4	3.0	1.8	0.06	0.174
50	6.0	1.2	3.0	1.8	0.06	0.174

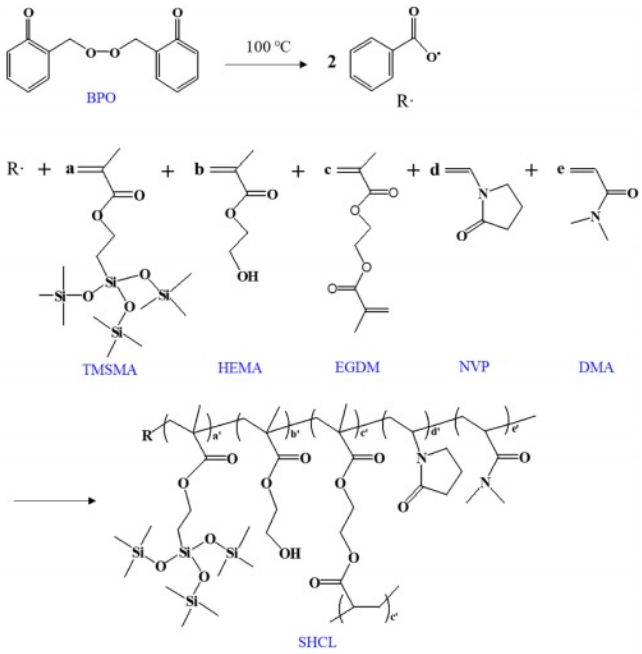

Figure 1. Synthetic scheme of SHCL using TMSMA, HEMA, NVP, and DMA.

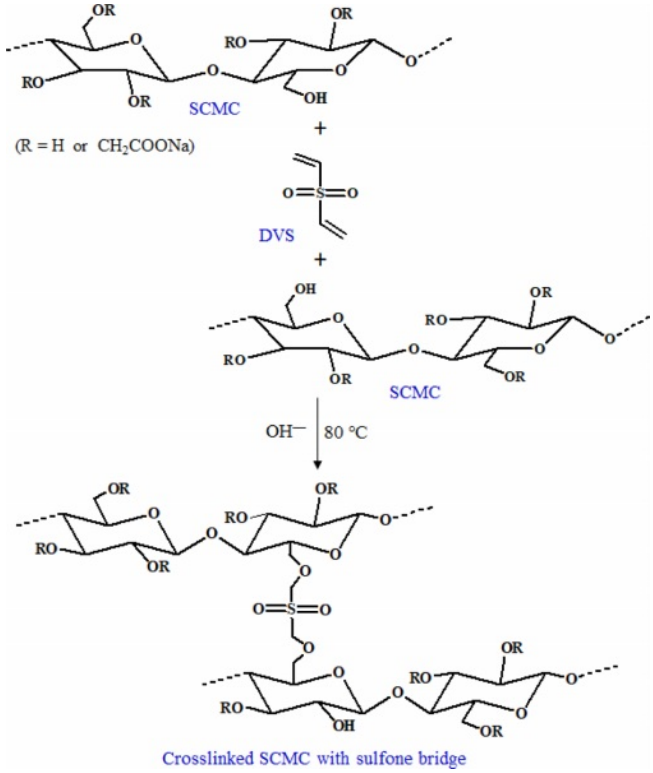

Figure 2. Crosslinking reaction scheme of SCMC using DVS as a crosslinker.

SCMC를 도입할 경우, 눈물 혹은 렌즈 세척/저장 용액에 용해되지 않도록 하기 위해서는 SCMC의 화학적 가교가 필요하다. 먼저, 가교제로서 DVS를 사용하여 SCMC의 가교필름을 제조하였다. SCMC 0.41 g을 증류수 20 g에 가하여 용해시키고, 이 용액에 NaOH 수용액(10 M) 1.2 g 및 가교제인 DVS를 가하여 반응용액을 제조하였다. 이때 SCMC:DVS의 무게비를 1:0.5, 1:0.75, 1:1, 1:1.25의 비율로 변화시켰다. 각각의 용액을 3개의 페트리 디쉬(petri dish)에 나누어 담고, 밀폐된 80 ℃ 오븐에서 4.5시간 방치시켜 SCMC 가교반응을 진행시키면 가교반응이 진행됨과 동시에 용매인 증류수가 증발하면서 필름이 형성된다. 반응완료 후 얻어진 필름은 과량의 증류수로 세정하여 미반응물을 제거한 후 50 ℃에서 진공건조하여 DVS로 가교된 SCMC 필름을 제조하였다. 이상의 DVS 가교제에 의한 SCMC의 가교반응식을 Figure 2에 제시하였다.

한편, GA를 반응성 가교제로 이용한 반응 조건은 다음과 같다. SCMC 1.0 g을 증류수 20 g에 가하여 용해시키고, 이 용액에 촉매인 H_2SO_4 (95%) 0.1 g 및 가교제 GA를 가하여 반응용액을 제조하였다. 이때 가교제 함량에 따른 함수율 변화를 측정하기 위하여 GA의 함량을 0.02-0.18 g으로 변화시켰다. 이상의 반응용액 일부를 취하여 테프론 재질의 몰드에 담고, 밀폐된 70 ℃ 오븐에서 3시간 방치시켜 SCMC 가교반응을 진행시키면 가교반응이 진행됨과 동시에 용매인 증류수가 증발하면서 필름이 형성된다. 반응완료 후 얻어진 필름은 과량의 증류수로 세정하여 미반응물과 촉매를 제거한 후 50 ℃에서 진공건조하여 GA로 가교된 SCMC 필름을 제조하였다. 이상과 같이 GA 가교제에 의한 SCMC의 가교반응식을 Figure 3에 제시하였으며, 이때 사용된 반응용액의 조성(SCMC-1)을 Table 2에 나타내었다. 또한, 렌즈 표면에 SCMC 표면층 형성에 이용된 반응용액의 조성(SCMC-2, SCMC-3)도 Table 2에 함께 나타내었다.

PVA를 이용한 SHCL 표면개질. 렌즈 표면에 히드록시기(hydroxy group)를 도입하기 위한 반응용액의 조성(PVA-1~4)은 Table 3과 같다. 먼저, PVA 수용액을 제조한 후 가교제인 GA와 촉매인 H_2SO_4를 첨가하였고, 이 용액에 렌즈를 침적시켜 일정시간 반응시키면 렌즈표면에 PVA가 분자수준으로 도입된다.

Table 2. Compositions for Crosslinking Reaction of SCMC Using GA as a Crosslinker (unit: g)

Reaction solutions	H_2O	SCMC	GA	H_2SO_4
SCMC-1 (for measurement of water content)	20	1.0	0.02-0.18	0.10
SCMC-2 (for formation of surface layer)	20	1.0	0.10	0.10
SCMC-3 (for formation of surface layer)	20	1.0	0.05	0.01

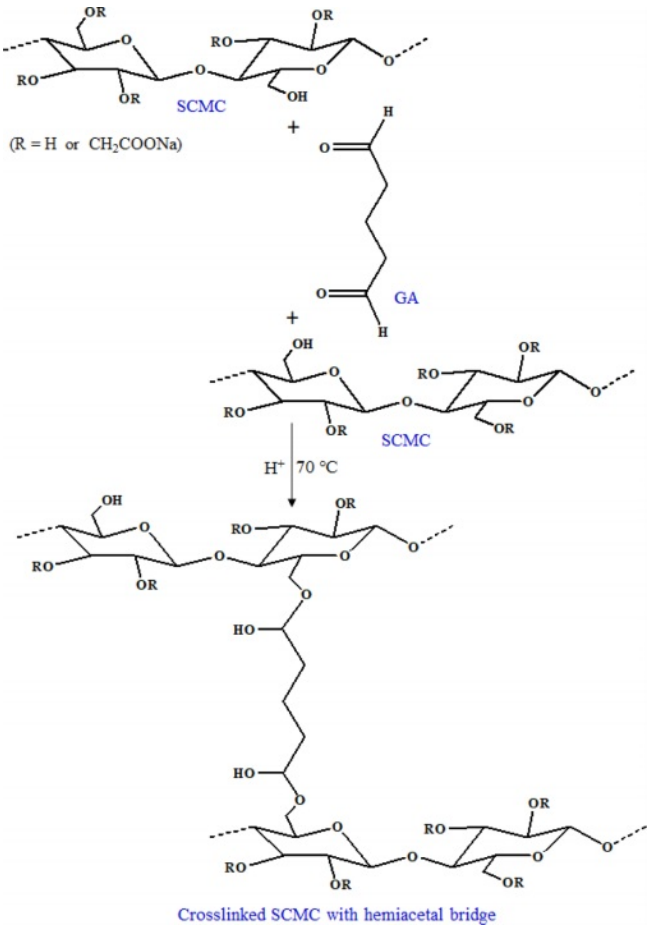

Figure 3. Crosslinking reaction scheme of SCMC using GA as a crosslinker.

Table 3. Compositions for Incorporating Hydroxyl Groups on the Surface of SHCL Using GA as a Crosslinker (unit: g)

Reaction solutions	H_2O	PVA	GA	H_2SO_4
PVA-1	20	1.4	0.05	0.01
PVA-2	20	1.4	0.10	0.01
PVA-3	20	1.4	0.20	0.01
PVA-4	20	1.4	0.30	0.01

분석 및 측정. 합성된 SHCL의 광투과율은 Evolution™ 201 UV-Visible Spectrophotometer(Thermo Scientific, USA)를 이용하여 측정하였으며, 폴라로그래피(polarography) 방법에 의한 산소투과성은 O_2 Permeometer(201T, Createch/Rehder Dev. Co., USA)를 이용하여 35 ℃에서 95% 이상의 상대습도 하에서 측정하였다. 가교제인 GA를 이용한 SCMC의 가교반응 진행여부를 확인하기 위하여 Bruker사의 FTIR Spectrometer(Alpha-II)를 이용하여 ATR(attenuated total reflectance) 법으로 평가하였다. 렌즈의 단면 이미지는 field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM, S-4800, Hitachi High-Technology, Japan)를 이용하여 관찰하였으며, 렌즈 표면의 물 접촉각 측정은 drop shape analyzer(DSA30, KRÜSS GmbH, Germany)를 이용하였다.

결과 및 토론

TMSMA/HEMA 혼합비에 따른 SHCL의 물성변화. 소수성 단량체인 TMSMA와 친수성 단량체인 HEMA의 혼합비에 따른 SHCL의 광투과율, 산소투과율 및 함수율(water content)을 측정하였다. 가시광선 영역의 광투과율 측정결과를 Figure 4에 제시하였으며, TMSMA와 HEMA의 혼합비와 무관하게 550 nm 광파장에 대해 96-98%의 광투과율을 나타내었다. 이와 같이 TMSMA와 HEMA의 혼합비에 따른 광투과율은 거의 동일한 값을 보였다.

인체의 각막에는 혈관이 존재하지 않기 때문에 필요한 산소는 대기로부터 공급받아야 하며, 렌즈 착용에 의해 산소공급이 원활하지 못할 경우 다양한 부작용이 유발될 수 있다.[13] 따라서, 렌즈는 우수한 산소투과율[Dk, barrer = 10^{-11} ($cm^2 \cdot sec^{-1}$) ($mLO_2 \cdot mL^{-1} \cdot mmHg^{-1}$)]이 요구되며, 다음의 식 (1)로부터 구할 수 있다.[9,14,15] 여기서 t, I, I_d, pO_2 및 A_{ca}는 각각 렌즈 두께(thickness; cm), 산소 센서로부터 얻어진 전류(current; A), 암전류(dark current; A), 측정에 사용된 산소의 분압(partial pressure of oxygen; mmHg) 및 산소 센서에서 캐소드측 면적(area of cathode face; cm^2)을 의미한다. Figure 5에 제시된 바와 같이 TMSMA의 함량이 20, 30, 40 및 50 wt%로 증가함에 따라 산소투과율이 24.02, 28.09, 31.81 및 40.78 barrer로 측정되었고, 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

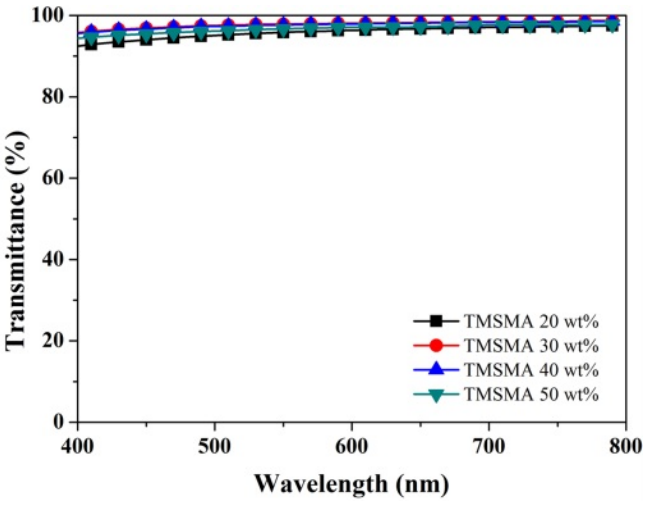

Figure 4. Transmittance spectra of SHCLs with different content of TMSMA and HEMA.

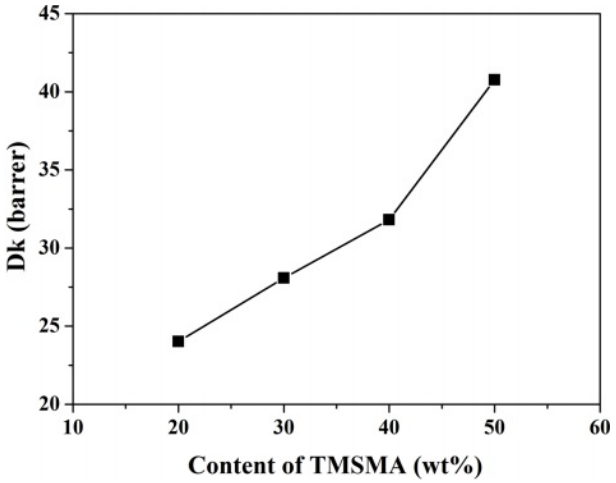

Figure 5. Oxygen permeability of SHCLs with different content of TMSMA and HEMA.

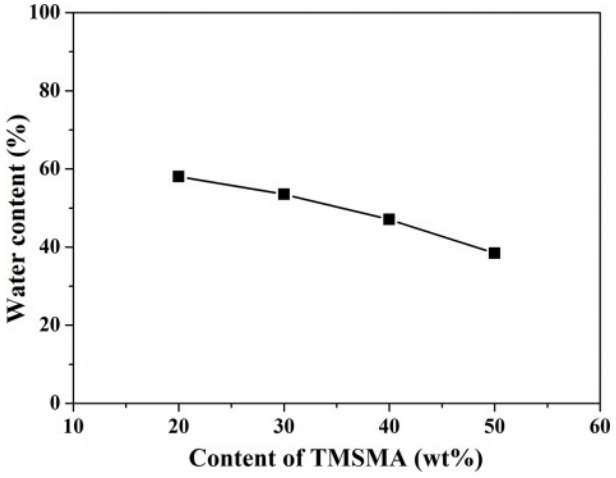

Figure 6. Variations in water content with different content of TMSMA and HEMA.

$$\frac{Dk}{t}=\frac{I-I_d}{pO_2\cdot A_{ca}}\left(5.803\times10^{-2}\frac{\mathrm{mL}O_2}{A\cdot\sec}\right) \quad (1)$$

합성된 SHCL의 함수율은 PBS 용액에 의한 수화(hydration) 전후의 무게와 식 (2)를 이용하여 계산하였으며, 그 결과를 Figure 6에 제시하였다. 여기서 W_{wet} 및 W_{dry}는 각각 PBS 용액에 의해 수화된 렌즈의 무게 및 수분이 건조된 렌즈의 무게를 의미한다.[9,13] 소수성인 TMSMA의 함량이 증가함에 따라 렌즈의 함수율이 감소함을 확인할 수 있었다. 즉, TMSMA의 함량이 20에서 50 wt%로 증가될 때, 렌즈의 함수율은 58.0에서 38.4%로 감소하였다.

이상과 같이 소수성의 TMSMA와 친수성인 HEMA의 혼합비에 따른 SHCL의 광투과율, 산소투과성 및 함수율 평가 결과를 Table 4에 제시하였다. 콘택트렌즈는 우수한 산소투과성과 함수율이 동시에 요구되지만, 단량체 조성변화에 의해서는 두 요구조건을 모두 만족시킬 수 없음을 알 수 있었다. 이와 같이 산소투과율이 가장 높은 렌즈에 고함수율의 표면층 형성이 필요함을 알 수 있었다.

Table 4. Transmittance, Oxygen Permeability and Water Content of SHCLs with Different Content of TMSMA and HEMA

Content of TMSMA (wt%)	Transmittance at 550 nm (%)	Oxygen permeability (barrer)	Water content (%)
20	95.8	24.02	58.0
30	97.6	28.09	53.5
40	97.6	31.81	47.1
50	96.7	40.78	38.4

$$\text{Water content (\%)}=\frac{W_{wet}-W_{dry}}{W_{wet}}\times100 \quad (2)$$

DVS로 가교된 SCMC 필름의 함수율 및 렌즈 표면층으로의 적용성. 가교제로서 DVS를 이용하여 SCMC 가교필름을 제조하였으며, 이 필름의 함수율을 측정하였다. 즉, PBS 용액을 이용한 수화(hydration) 전후의 SCMC 가교필름 무게와 식 (2)를 이용하여 함수율을 계산하였다. SCMC:DVS의 혼합비가 1:0.5인 경우는 반응완료 후 증류수를 이용한 세정과정에서 모두 용해되는 것으로 보아, 가교반응이 진행되지 않았거나 가교밀도가 매우 낮은 것으로 판단된다. SCMC 대비 DVS의 혼합비가 75 wt%(1:0.75) 이상인 경우에는 Figure 2와 같이 DVS 가교제에 의한 Oxa-Michal addition이[16-18] 진행되어 세정과정에서 SCMC의 용해가 일어나지 않았고 함수율 측정이 가능하였다. 얻어진 가교 필름의 함수율은 85-86%로 높은 값을 보였으며, 가교제인 DVS의 함량을 증가시켜도 함수율은 거의 일정한 값을 유지하였다. 이로부터 SCMC 대비 DVS의 함량이 75 wt% 이상에서는 SCMC의 가교밀도의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다.

이상과 같이 고함수율(85-86%)의 가교 SCMC 층을 SHCL의 표면에 공유결합으로 형성시키기 위해서는 SCMC와 SHCL 간의 화학결합이 이루어져야 한다. 즉, DVS를 매개체로 하여 SHCL와 SCMC 간의 Oxa-Michal addition(Figure 2) 반응과 동시에 SCMC 분자들 간의 가교결합 반응이 진행될 경우 가교된 SCMC 표면층을 갖는 SHCL의 제조가 가능하다. 이를 위하여, 실험부에 제시된 조성으로 SCMC 수용액, DVS 가교제(SCMC:DVS=1:0.75), NaOH 수용액 및 SHCL를 반응 플라스크에 순차적으로 첨가한 후, 80 ℃ 중탕하에서 교반시켰다. 이때 사용된 렌즈는 산소투과율이 가장 높은 SHCL 즉, TMSMA 함량이 50%인 단량체 조성으로 제조된 SHCL(이하 $SHCL_{50}$ 이라 칭함)를 이용하였다. 그러나, 반응이 진행되는 과정에서 $SHCL_{50}$가 반응용매인 증류수에 모두 용해되는 문

제가 발생하였다. 이는 DVS를 이용한 Oxa-Michal addition이 강알칼리 조건(pH ~12)에서[16-18] 진행되기 때문에 나타난 현상이라고 판단된다. 즉, $SHCL_{50}$에 포함된 ester bond (-CO-O-)가 강알칼리 존재 하에서 saponification 반응이 진행되어 alcohol과 carboxylic acid 기로 바뀌게 되며, 이들은 모두 반응용매인 증류수에 가용성 물질이므로 결국 $SHCL_{50}$가 용매에 모두 용해된 것으로 판단하였다.[19,20] 이상과 같이 DVS를 이용하여 SCMC 가교필름의 제조는 가능하였으나, 이러한 가교필름과 $SHCL_{50}$ 간의 화학결합은 불가한 것으로 확인되었다.

GA로 가교된 SCMC 필름의 함수율 및 렌즈 표면층으로의 적용성. 가교제인 GA는 SCMC의 6번 탄소에 결합된 히드록시기(methylol group)와 반응하여 SCMC의 가교가 진행되는 것으로 알려져 있다.[21] 이와 같이 GA에 의한 SCMC의 가교반응 여부를 파악하기 위하여 FTIR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 7에 제시하였다. 이때 SCMC-1의 조성으로 제조된 가교필름을 분석에 이용하였다. SCMC에 존재하는 히드록시기의 신축진동(stretching vibration)에 의한 피크가 3301 cm^{-1}에서 나타났으나, GA로 가교된 SCMC에서는 보다 큰 파수(wavenumber)로 이동된 3382 cm^{-1}에서 나타났다. 또한, 가교된 SCMC의 경우, 히드록시기의 신축진동에 의한 피크세기가 미가교 SCMC 경우보다 낮게 측정되었다. 이와 같이 SCMC가 가교됨에 따라 신축진동 피크 위치가 보다 높은 파수로 이동되고, 피크 세기가 감소하는 이유는 셀룰로오스 분자사이에 가교제인 GA가 존재함으로서 히드록시기 간의 수소결합(intermolecular hydrogen bond)이 감소되었기 때문이다.[22] 그리고, C-O-C 그룹의 신축진동에 의한 피크가 1105 cm^{-1}에서 나타났으며, 가교된 SCMC 필름의 경우 이 피크의 세기가 보다 크게 나타났다. 또한, C-O 그룹의 굽힘진동(bending vibration)에 의한 피크가 893 cm^{-1}에서 나타났으며, 가교 필름의 경우 이 피크의 세기가 보다 크게 나타났다. 이로부터 SCMC는 GA에 의해 가교반응(Figure 3)이 진행됨을 확인할 수 있었다.[21-23] 한편, SCMC 가교 필름의 경우 1727 cm^{-1}에서 새로운 피크가 나타났으며, 이는 알데히드기에 존재하는 C=O 그룹의 신축진동에 기인된 것으로 확인되었다. 즉, 가교제인 GA에 존재하는 2개의 알데히드기 중에서 1개만 SCMC와 반응하고 나머지는 미반응 상태로 존재하였기 때문이다.[24] 실제, 가교된 SCMC 필름을 과량의 증류수로 반복 세정한 후에도 1727 cm^{-1}에서 피크가 사라지지 않음을 확인하였다.

Table 2에 제시된 SCMC-1의 조성을 이용하여 Figure 3과 같이 SCMC 가교필름을 제조하였으며, 이를 이용하여 함수율 측정을 시도하였다. 가교제인 GA의 함량이 0.10 g 이하(0.02-0.08 g)인 경우에는 가교밀도가 낮아서 반응완료 후 증류수를 이용한 세정과정에서 상당부분 유실되어 정확한 함수율 측정이 어려웠다. 가교제 함량이 0.10-0.18 g의 범위에서 제조된 SCMC 가교필름에 대한 함수율 측정결과를 Figure 8에 제시하였으며, 가교제의 함량이 0.10 g일 때 함수율이 약 81%로 가장 높게 나타났으며, GA의 함량이 증가함에 따라 함수율이 선형적으로 감소함을 확인할 수 있었다. 이와 같이 가교제로서 GA를 이용하여 제조된 SCMC 가교필름의 함수율은 가교밀도를 조정할 경우 약 80% 수준까지 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

이상의 SCMC의 가교반응 및 함수율 측정결과를 바탕으로 $SHCL_{50}$ 표면에 SCMC 가교막 형성을 시도하였다. 즉, $SHCL_{50}$ 표면에 존재하는 히드록시기와 GA의 알데히드기(aldehyde group)가 반응하여 헤미아세탈 결합(hemiacetal bond)을 형성함과 동시에 SCMC에 포함된 히드록시기와 GA의 또 다른 알데히드기가 반응하여 헤미아세탈 결합을 형성시킴으로써 $SHCL_{50}$ 표면에 SCMC가 화학결합으로 연결되도록 시도하였다. Table 2의 SCMC-2 조성 즉, SCMC 수용액, GA 가교제,

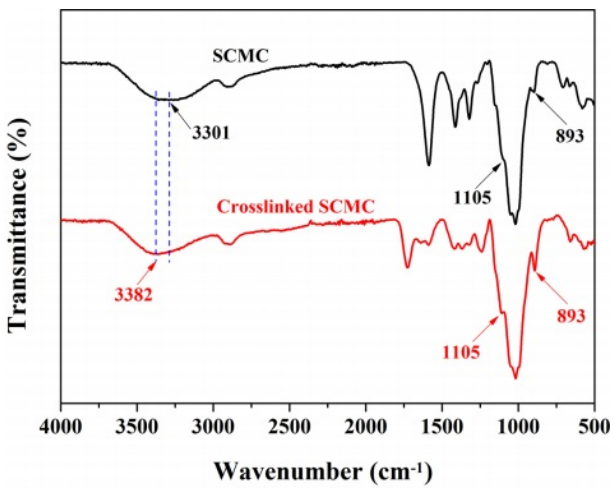

Figure 7. FTIR spectra of pristine and crosslinked SCMC films.

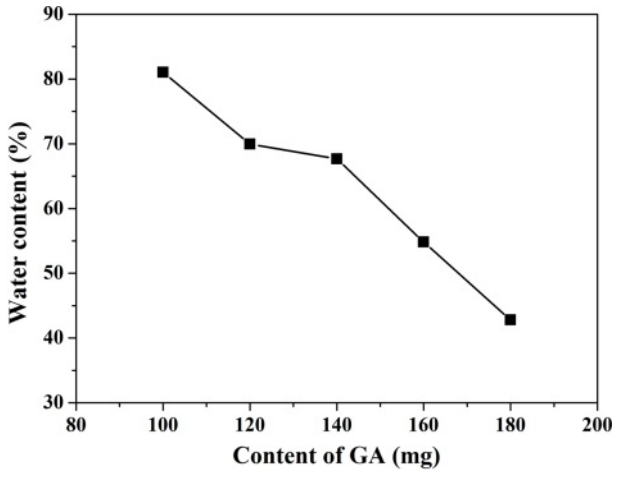

Figure 8. Equilibrium water content of crosslinked SCMCs with different content of GA in reaction solution.

H_2SO_4 및 $SHCL_{50}$를 반응 플라스크에 순차적으로 첨가한 후, 70 ℃ 중탕하에서 3시간 교반하였다. 이때 가교제의 함량은 함수율이 가장 높은 0.10 g으로 고정하였다. 반응이 완료된 $SHCL_{50}$를 과량의 증류수로 세정한 후 진공 건조하여, SEM 이미지 분석을 실시하였다. 그러나, $SHCL_{50}$ 표면에 SCMC 표면층이 형성되지 않았음이 확인되었다. 이와 같이 SCMC 표면층이 형성되지 않은 이유는 $SHCL_{50}$ 표면에 히드록시기의 농도가 매우 낮았기 때문인 것으로 판단하였다. 즉, $SHCL_{50}$의 중합시 사용된 단량체 용액에서 분자내에 히드록시기를 가지는 HEMA의 함량이 단지 10 wt%에 불과하다. 또한, SCMC의 경우 히드록시기의 일부가 sodium carboxymethyl 기로 치환되어 있으므로 GA와 반응할 수 있는 히드록시기의 함량이 제한적이다. 이와 같이 $SHCL_{50}$ 렌즈표면에 존재하는 히드록시기의 농도뿐만 아니라 SCMC에 존재하는 히드록시기의 농도도 동시에 낮기 때문에 표면층이 형성되지 않은 것으로 해석하였다.

이상의 결과로부터 $SHCL_{50}$ 표면에 가교된 SCMC 표면층이 공유결합으로 도입되도록 하기 위해서는 $SHCL_{50}$ 표면과 SCMC 사이에 고농도의 히드록시기를 가지고 있는 전처리층이 필요함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 Figure 9와 같이 PVA를 $SHCL_{50}$과 SCMC 사이에 도입함으로써 이러한 문제를 해결할 수 있었다.[25,26]

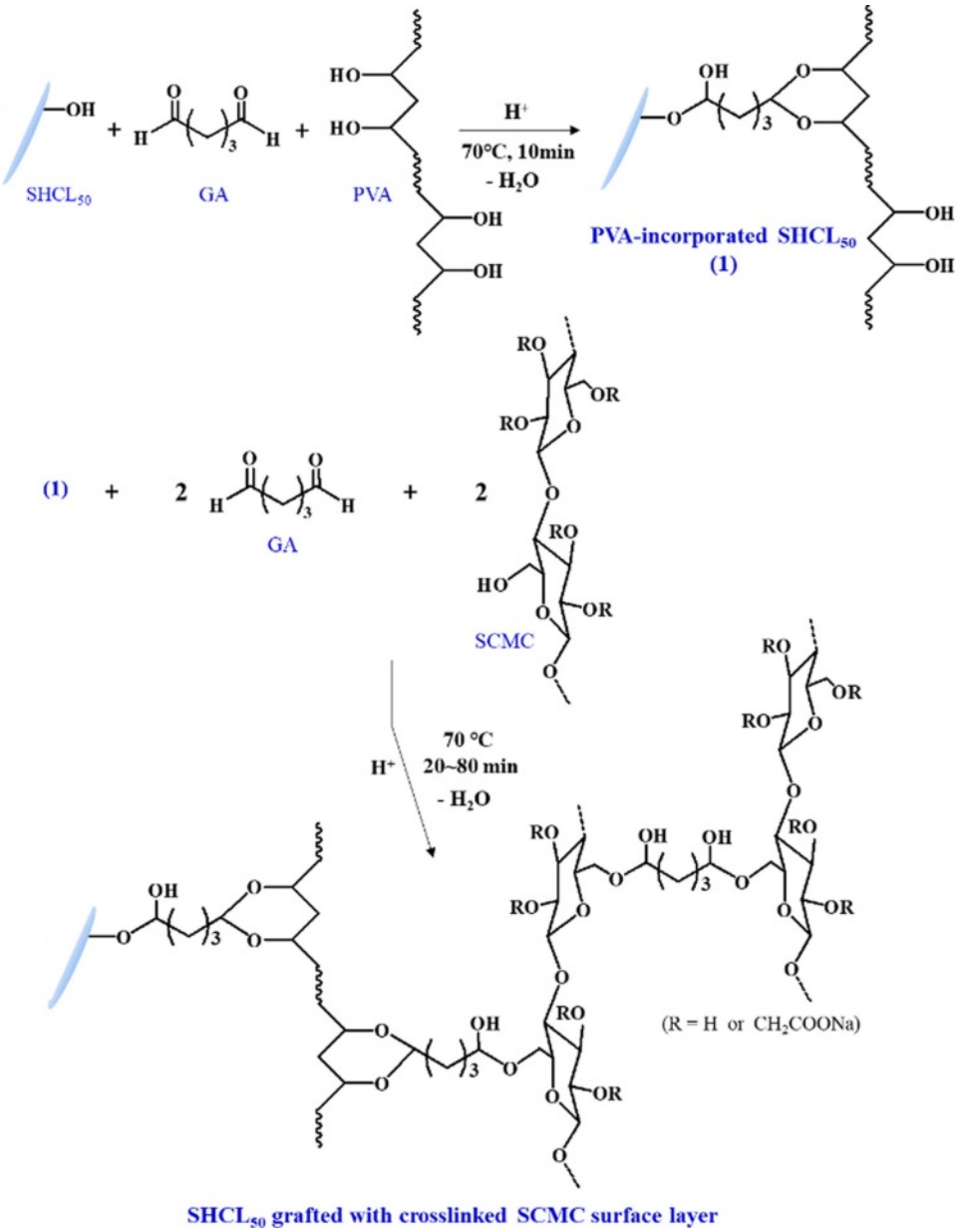

Figure 9. Reaction scheme for preparation of $SHCL_{50}$ grafted with crosslinked SCMC layer by incorporating PVA on the $SHCL_{50}$ surface.

먼저, $SHCL_{50}$ 표면에 PVA 도입을 위한 반응용액의 조성을 결정하였다. Table 3과 같이 PVA-1, 2, 3 및 4의 조성을 제조한 후 이 용액에 $SHCL_{50}$를 가하여 Figure 9와 같이 PVA를 렌즈 표면에 도입시키는 반응을 진행시켰다. 이때, PVA-2, 3 및 4의 조성에서는 PVA와 GA의 가교반응에 의해 겔화가 진행되어 반응용액의 유동성이 완전히 사라졌다. 그러나, PVA-1의 조성을 이용한 경우는 반응시작 후 2시간 경과시까지 겔화가 일어나지 않았으며 반응용액의 유동성이 유지되었다. 즉, PVA-1의 경우 가교제인 GA 함량이 낮아서 렌즈 표면과 PVA간의 반응 및 PVA 분자들 간의 반응이 완만하게 진행되기 때문에 겔화가 일어나지 않았고 반응용액의 유동성이 유지됨을 확인할 수 있었다. 따라서, PVA-1의 조성을 이용하여 $SHCL_{50}$ 표면에 히드록시기를 다량 형성시킨 다음, 이를 SCMC와 반응시켜 SCMC 표면층을 형성시켰으며, 그 과정을 상세히 설명하면 다음과 같다. 반응 플라스크에 PVA 수용액, 촉매인 H_2SO_4, 가교제인 GA 및 $SHCL_{50}$를 순차적으로 첨가한 후, 70 ℃ 중탕하에서 10분간 교반하였다. 반응 완료 후 $SHCL_{50}$를 플라스크로부터 회수한 후, 별도의 정제없이 곧바로 SCMC-2의 조성을 포함하는 반응 플라스크로 이동시키고 3시간 교반시켜 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 $SHCL_{50}$는 과량의 증류수로 세정한 후 진공 건조하였으며, SEM 이미지 분석을 실시하였다. 이상의 과정 즉 $SHCL_{50}$ 표면에 PVA를 화학결합으로 도입한 후, 이를 SCMC와 반응시킬 경우에는 표면층이 형성되었음을 SEM 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 그러나, SCMC 표면층의 두께가 수십 μm로 측정되었으며, 일반적으로 렌즈 두께가 100-150 μm인 것을 감안하면 표면층의 두께가 너무 두꺼운 것으로 확인되었다. 실제 렌즈표면에 도입되는 고 함수율의 표면층은 0.2-1 μm 정도의 두께가 요구되므로 SCMC 표면층의 두께를 현저히 감소시킬 필요가 있었다.[9,27]

$SHCL_{50}$ 상부에 형성되는 SCMC 표면층의 두께를 대폭 감소(1 μm 내외)시키기 위하여 가교제인 GA의 함량, 촉매인 H_2SO_4의 함량 및 반응시간을 변화시키면서 조성을 최적화한 결과, Table 2의 SCMC-3 조성을 이용하였을 때 적정 두께의 SCMC 표면층을 확보할 수 있었다. 즉, PVA-1의 조성(Table 3)으로 $SHCL_{50}$ 표면을 개질($SHCL_{50}$ 표면에 PVA 도입)한 후, 이를 SCMC-3 조성의 용액에 가하여 20-80분간 반응시켰다.

GA 존재하에서 PVA로 개질된 $SHCL_{50}$와 SCMC 간의 반응시간에 따른 표면층의 두께를 측정하였으며, Figure 10에 제시된 바와 같이 가교된 SCMC 층의 두께가 0.35-2.50 μm로 확인되었다. Figure 10(a)는 PVA-1 반응용액에 $SHCL_{50}$를 가한 후 10분간 반응시켜 제조된 렌즈(Figure 9의 PVA-incorporated $SCHL_{50}$)의 SEM 이미지이며, 10분간의 짧은 반응시간에 의해서는 렌즈 표면에 PVA가 분자수준으로 도입되었을 뿐, 가시적인 표면층(가교 PVA)은 형성되지 않았음을 확인할 수 있었다. Figure 10(b)-(e)는 PVA가 도입된 렌즈(PVA-incorporated $SCHL_{50}$)를 SCMC-3 조성의 용액에 가한 후 각각 20, 40, 60 및 80분간 반응시킨 경우로서, 가교된 SCMC 표면층이 형성됨을 확인할 수 있었다. PVA가 도입된 $SCHL_{50}$와 SCMC 간의 반응시간이 20분일 경우 0.35 μm 두께의 표면층(가교된

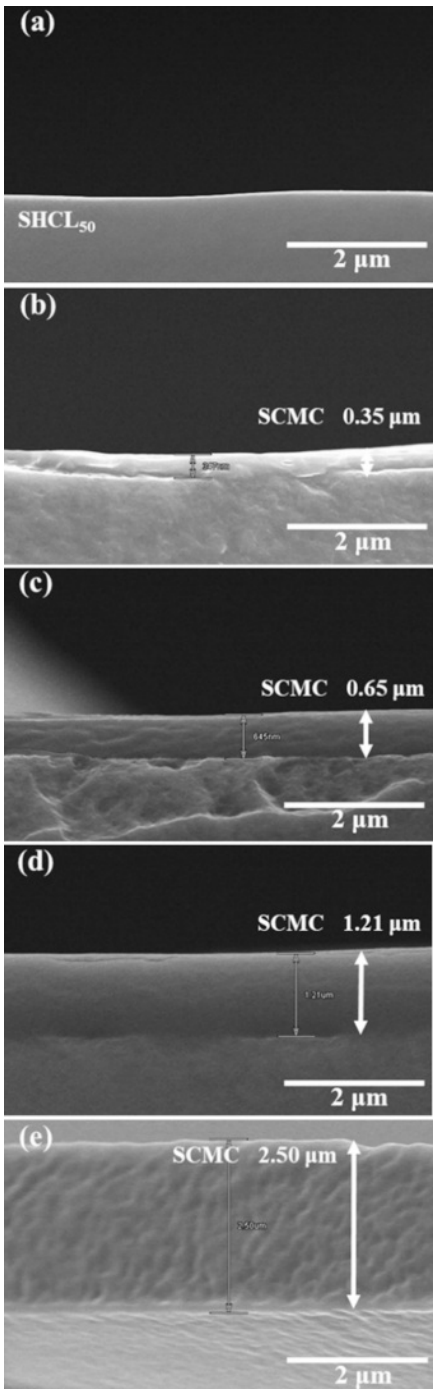

Figure 10. Cross-sectional SEM images of $SHCL_{50}$ without and with crosslinked-SCMC surface layer: (a) 0 min (PVA-incorporated $SHCL_{50}$); (b) 20 min; (c) 40 min; (d) 60 min; (e) 80 min of cross-linking reaction (SCMC-incorporation) time.

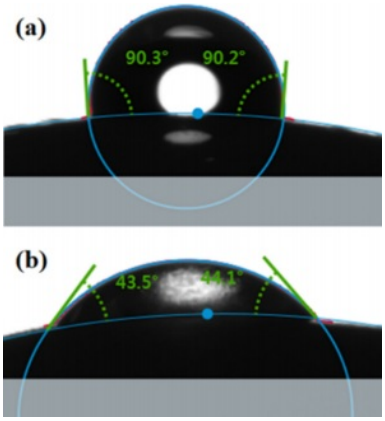

Figure 11. Water drops on (a) bare; (b) SCMC-incorporated $SHCL_{50}$.

SCMC)이 형성되었으며, 반응시간이 40, 60 및 80분으로 증가함에 따라 SCMC 표면층의 두께가 각각 0.65, 1.21 및 2.50 μm로 증가하였다. 이와 같이 $SHCL_{50}$ 표면을 PVA로 개질시켜 다량의 히드록시기를 렌즈표면에 도입할 경우, 이들 히드록시기가 GA를 매개체로 SCMC에 존재하는 히드록시기와 반응이 진행되고, 이어서 SCMC 간의 반응이 진행되어 0.35-2.50 μm 두께의 가교된 SCMC 표면층 형성이 가능함을 확인하였다. 또한, 표면층의 적정 두께가 1 μm 내외임을 감안할 때 SCMC-3의 반응용액 조성을 이용하여 60분간 반응시키는 것이 최적 조건임을 알 수 있었다.

한편, 앞서 언급된 바와 같이 SCMC-2(Table 2)의 조성으로 SCMC 표면층을 형성할 경우, 그 두께가 매우 높게 측정되었으며, 이를 보완하기 위하여 가교제와 촉매의 농도를 대폭 낮춘 SCMC-3의 조성을 이용하였다. 따라서, 실제 $SHCL_{50}$ 표면에 형성된 SCMC는 SCMC-2를 이용한 경우보다 가교밀도가 훨씬 낮을 것이며, 결국 함수율은 SCMC-2에 의한 81%보다 대폭 증가하였을 것으로 판단된다.

$SHCL_{50}$ 상부에 SCMC 표면층 형성여부를 추가적으로 확인하기 위하여 접촉각을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 11에 제시하였다. 표면층이 형성되지 않은 렌즈의 경우 물 접촉각이 90.25°로 측정되었으나 가교된 SCMC 표면층이 1.21 μm 두께로 형성(PVA-incorporated $SCHL_{50}$와 SCMC간의 반응시간 60분)될 경우 접촉각이 43.80°로 크게 감소하였다. 이로부터 고함수율의 SCMC가 $SHCL_{50}$ 표면에 형성되어 있음을 재확인할 수 있었다.

결 론

실옥산계 소수성 단량체인 TMSMA와 친수성 단량체인 HEMA, NVP 및 DMA를 라디칼 개시제(BPO)와 가교제(EGDM) 존재 하에서 벌크중합시켜 SHCL를 제조하였다. 이때, 소수성인 TMSMA와 친수성인 HEMA의 혼합비를 달리하여 SHCL를 제조하였으며, 광투과율, 산소투과성 및 함수율을 측정하였다. 렌즈의 광투과율의 경우 TMSMA/HEMA의 혼합비와 무관하게 고투과율(96-98%@550 nm)이 유지되었다. 실옥산기를 가지는 TMSMA의 함량이 증가함에 따라 렌즈의 산소투과성은 증가하였으나 함수율은 감소하였다. 산소투과성이 가장 우수한 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈($SHCL_{50}$: TMSMA의 함량이 50 wt%)에 있어서, 렌즈 자체의 낮은 함수율을 보완하고 착용성을 높이기 위하여 렌즈 표면에 80% 이상의 함수율을 갖는 SCMC 가교막을 공유결합으로 도입하였다. 먼저, 가교제인 GA와 촉매인 H_2SO_4 존재 하에서 $SHCL_{50}$와 PVA를 반응시켜 렌즈 표면에 PVA를 분자수준으로 도입함으로써 히드록시기를 다량 생성시켰다. 이를 SCMC 반응용액(GA, H_2SO_4 및 SCMC)에 가한 후 70 ℃에서 20-80분간 반응시켰을 때 0.35-2.50 μm 두께의 SCMC 표면층을 형성할 수 있었다. 가교된 SCMC 표면층 두께가 1.21 μm인 렌즈를 이용하여 물 접촉각을 측정한 결과 43.80°로 측정되었으며, 표면층이 없는 렌즈의 접촉각(90.25°)보다 대폭 감소한 값을 보였다. 이와 같이 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈 표면에 고함수율의 셀룰로오스 표면층을 형성시킴으로써 렌즈 착용시 이물감, 자극감, 건조감을 최소화할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 결과물은 2021년도 대구가톨릭대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

1. Musgrave, C. S. A.; Fang, F. Contact Lens Materials: A Materials Science Perspective. *Materials* **2019**, 12, 261.
2. Athreya, P. K.; Bhardwaj, G. K. Contact Lens Materials and Modalities. *Tr. Ophtha. Open Acc. J.* **2018**, 1, 10-14.
3. Guillon, M. Are Silicon Hydrogel Contact Lenses More Comfortable Than Hydrogel Contact Lenses? *Eye Contact Lens* **2013**, 39, 86-92.
4. Kim, E.; Saha, M.; Ehrmann, K. Mechanical Properties of Contact Lens Materials. *Eye Contact Lens* **2018**, 44, S148-S156.
5. Singh, A.; Li, P.; Beachley, V.; McDonnell, P.; Elisseeff, J. H. A Hyaluronic Acid-binding Contact Lens with Enhanced Water Retention. *Contact Lens Anterior Eye* **2015**, 38, 79-84.
6. Santos, L.; Rodrigues, D.; Lira, M.; Oliveira, M. E. C. D. R.; Oliveira, R.; Vilar, E. Y.-P.; Azeredo, J. The Influence of Surface Treatment on Hydrophobicity, Protein Adsorption and Microbial Colonization of Silicone Hydrogel Contact Lenses. *Contact Lens Anterior Eye* **2007**, 30, 183-188.
7. Hough, D. A.; Patel K. D. Plasma Modification of GPH Lenses-An Unexpected Clinical Result. *J. Br. Contact Lens Assoc.* **1986**, 9, 38-40.

8. Korogiannaki, M.; Zhang, J.; Sheardown, H. Surface Modification of Model Hydrogel Contact Lenses with Hyaluronic Acid *via* Thiol-ene “click” Chemistry for Enhancing Surface Characteristics. *J. Biomater. Appl*. **2017**, 32, 446-462.
9. Bae, J. H.; Choi, B.; Kim, Y.-J.; Lee, H. M.; Kim, K. H.; Han, Y. S. Preparation and Physical Properties of a Silicone Hydrogel Contact Lens Grafted with a Phosphorylcholine-Containing Hydrophilic. *Macromol. Res.* **2022**, 30, 446-453.
10. Maulvi, F. A.; Patel, P. J.; Soni, P. D.; Desai, A. R.; Desai, D. T.; Shukla, M. R.; Ranch, K. M.; Shah, S. A.; Shah, D. O. Novel Poly(vinylpyrrolidone)-Coated Silicone Contact Lenses to Improve Tear Volume During Lens Wear: In Vitro and In Vivo Studies. *ACS Omega* **2020**, 5, 18148-18154.
11. Kim, G. Y.; Lee, H. D.; Kim, Y. H. Preparation and Thermoresponsive Properties of 2-Hydroxy-3-butoxypropyl Hydroxyethyl Cellulose and Its Hydrogel Crosslinked with Epichlorohydrin. *Polym. Korea* **2020**, 44, 495-504.
12. Cho, S.-A.; Sung, A.-Y. Influence of Artificial Tear Containing Carboxymethyl Cellulose Component on Physical Properties of Hydrogel Contact lens. *J. Korean Oph. Opt. Soc.* **2013**, 18, 457-463.
13. Ko, N.-Y.; Lee, P. H.; Sung, A.-Y.; Lee, H. M. Study on Characteristic Changes of Contact Lenses According to Interpenetrating Polymer Network Time and Method Using Seaweed Polysaccharide. *Polym. Korea* **2021**, 45, 775-782.
14. Michaud, L.; Worp, E. v. d.; Brazeau, D.; Warde, R.; Giasson, C. J. Predicting Estimates of Oxygen Transmissibility for Scleral Lenses. *Contact Lens Anterior Eye* **2012**, 35, 266-271.
15. Obendorf, D.; Wilhelm M. Determination of Oxygen Permeability/ Transmissibility and Storage of Contact Lenses Using HPLC with Reductive Electrochemical Detection in Combination with a Specifically Designed Sampling Unit. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1374-1381.
16. Shimojo, A. A. M.; Pires, A. M. B.; Lichy R.; Santana, M. H. A. The Performance of Crosslinking with Divinyl Sulfone as Controlled by the Interplay between the Chemical Modification and Conformation of Hyaluronic Acid. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, 26, 506-512.
17. Sannino, A.; Madaghiele, M.; Conversano, F.; Mele, G; Maffezzoli, A.; Netti, P. A.; Ambrosio, L.; Nicolais, L. Cellulose Derivative-Hyaluronic Acid-Based Microporous Hydrogels Cross-Linked through Divinyl Sulfone (DVS) To Modulate Equilibrium Sorption Capacity and Network Stability. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 92-96.
18. Gomez, I.; Alesanco, Y.; Blazquez, J. A.; Vinuales, A.; Colmenares, L. C. Room-Temperature Self-Standing Cellulose-Based Hydrogel Electrolytes for Electrochemical Devices. *Polymers* **2020**, 12, 2686.
19. Yun, J. P.; Park, Y. H.; Lee, S.; Park, K. H.; Lee, C. J. Preparation of Surface-anionized Poly(vinyl alcohol-*co*-methacrylic acid) Hydrogel Beads. *Polym. Korea* **2003**, 27, 159-166.
20. Yang, S. B.; Karim, M. R.; Lee, J.; Yeum, J. H.; Yeasmin, S. Alkaline Treatment Variables to Characterize Poly(Vinyl Alcohol)/ Poly(Vinyl Butyral/Vinyl Alcohol) Blend Films. *Polymers* **2022**, 14, 3916.
21. Gao, M.-H.; Xie, X.; Huang, T.; Zhang, N.; Wang, Y. Glutaraldehyde-assisted Crosslinking in Regenerated Cellulose Films Toward High Dielectric and Mechanical Properties. *Cellulose* **2022**, 29, 8177-8194.
22. Hou, T.; Guo, K.; Wang, Z.; Zhang, X.-F.; Feng, Y.; He, M.; Yao, J. Glutaraldehyde and Polyvinyl Alcohol Crosslinked Cellulose Membranes for Efficient Methyl Orange and Congo Red Removal. *Cellulose* **2019**, 26, 5065-5074.
23. Kharaghani, D.; Dutta, D.; Ho, K. K. K.; Zhang, K.; Kai, W.; Ren, X.; Willcox, M. D. P.; Kim, I. S. Active Loading Graphite/ Hydroxyapatite into the Stable Hydroxyethyl Cellulose Scaffold Nanofibers for Artificial Cornea Application. *Cellulose* **2020**, 27, 3319-3334.
24. Mansur, H. S.; Sadahira, C. M.; Souza, A. N.; Mansur, A. A, P. FTIR Spectroscopy Characterization of Poly(vinyl alcohol) Hydrogel with different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde. *Mater. Sci. Eng. C* **2008**, 28, 539-548.
25. Figueiredo, K. C. S.; Alves, T. L. M.; Borges, C. P. Poly(vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Conditions. *J. Appl. Polym.* Sci. **2009**, 111, 3074-3080.
26. Rudra, E.; Kumar, V.; Kundu, P. P. Acid Catalysed Cross-Linking of Poly Vinyl Alcohol (PVA) by Glutaraldehyde: Effect of Crosslink Density on the Characteristics of PVA Membranes Used in Single Chambered Microbial Fuel Cells. *RSC Adv.* **2015**, 5, 83436-83447.
27. Korogiannaki, M.; Jones, L.; Sheardown, H. Impact of a Hyaluronic Acid-Grafted Layer on the Surface Properties of Model Silicone Hydrogel Contact Lenses. *Langmuir* **2019**, 35, 950-961.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.