

콘택트 렌즈 재료 Contact Lens Materials

주 동 준*

1. 서 론

근자에 이르러 국내에서 기능성 고분자물질 특히 의료용 고분자 재료에¹ 대한 관심이 높아져가고 있으며 또한 그에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 인공관절, 심장판막, 혈관, 수술용 봉합사 등 수많은 인공의료용 고분자 물질들과 마찬가지로 콘택트 렌즈²(이하 '렌즈'라 칭함)에 사용되는 재료들도 렌즈로서의 여러가지 요구조건을 충족시켜야 함은 물론이다. 이러한 조건들에는 재료의 기계적 강도, 생체 내에서의 허용성, 독성 등이 포함된다.

이들 외에도 렌즈용 재료는 렌즈로서 지녀야 할 몇가지 독특한 조건이 있다. 즉, 재료의 투명도, 굴절율, 표면 친수성, 기체 투과성, 사용의 용이함 등이다.

특히 콘택트 렌즈는 다른 대부분의 인공 의료용 재료와는 달리 전문 의료인이 아닌 일반 사용자가 매일 취급을 해야하는 관계로 착용자가 일상 사용에 소요되는 제반조치를 얼마나 용이하게 할 수 있는가는 더욱 중요한 고려 사항이 된다.

콘택트 렌즈 재료의 발달을 잠시 역사적으로 살펴본다면 대체로 1940년대 이전에는 유리가 쓰여졌고, 1940년대에 이르러 비로소 고분자 물질의 polymethylmethacrylate (PMMA)가 렌즈 재료로 이용되기 시작했다. 잘 알려진 바와 같이 PMMA는 좋은 기계적 성질과 투명도를 지니고 있으며, 생체 내에서 화학적으로 비활성

이고 또 당시에 존재하던 연마법에 의하여 용이하게 렌즈로 제조할 수 있었다. 그러나 어느 면으로 살펴보더라도 PMMA는 콘택트 렌즈로의 이용을 염두에 두고 고의적으로 개발된 재료는 아니었으며 따라서 여러가지 개선되어야 할 성질도 지니고 있었다. 1960년대에 이르러 hydrogel이 콘택트 렌즈의 제조에 이용이 되면서 PMMA와 관계되는 몇가지의 단점을 제거하였고 이에 따라 렌즈 착용자의 수도 급격히 증가하게 되었다. 연성 콘택트 렌즈의 재료인 이들 hydrogel들은 PMMA와 비교할 때 우수한 기체 투과성, 높은 표면친수성과 그에 따른 안락한 착용감 등으로 높은 인기를 모으게 되었다.

그러나 사용상의 불편, 경성 재료에 비해 떨어지는 상의 명확도, 인체 대사물질의 표면침착 등은 hydrogel들이 근원적으로 지녀야 할 수밖에 없는 치명적인 단점이라고 말할 수 있겠다.

이들 hydrogel은 아직도 콘택트 렌즈 재료의 주종을 이루고 있으나 최근에 이르러 기체를 투과시키는 경성 물질이 개발되어 점차 시장을 넓혀가고 있다. 주로 silicone인 이 재료들은 과거의 PMMA와 달리 우수한 산소 투과성을 지니고 있으며, hydrogel에서 볼 수 있었던 단점을 많이 제거하였으나 표면친수성의 문제는 아직도 해결되어야 할 과제로 남아 있다. per-fluorinated hydrocarbon도 그의 우수한 산소 투과성과 화학적인 불활성으로 인하여 최근 경성 콘택트 렌즈의 재료로 개발되고 있으나 그의

* 경희대학교 문리대 화학과 (Dong Joon Choo, Department of Chemistry Kyung-Hee University)

상업적 개발이전에 해결되어야 할 몇가지 문제점이 있는 것으로 생각된다.

2. 콘택트 렌즈의 재료

2-1. Hydrogels

현재 가장 널리 사용되고 있는 렌즈의 재료이다. 최초로 개발된 그리고 아직까지도 가장 많이 사용되는 hydrogel은 1960년대에 체코슬로바키아에서 Wichterle과 그의 공동연구자에 의하여 개발된³ poly(2-hydroxyethyl methacrylate) [poly(HEMA) 또는 HEMA]이다.

HEMA를 비롯한 기타 hydrogel 물질들로서 얻어낼 수 있는 여러가지 성질들의 범위는 대단히 넓어서 hydrogel의 출현과 더불어 비로소 콘택트 렌즈의 재료는 우리의 요구에 따라 제반성질들을 조정하여 개발할 수 있게 되었다. 더구나 hydrogel의 제조에 사용되는 단량체들은 대부분 서로 공중합을 할 수 있고 여러 단량체들의 종류와 성분비에 따른 조성의 가능성은 무궁무진하다고 할 수 있겠다. 현재 사용되고 있거나 특허가 주어진 hydrogel 단량체들은 다음과 같다.

- 2-hydroxyethyl acrylate and methacrylate
- 2- and 3-hydroxypropyl acrylate and methacrylate
- acrylic and methacrylic acids
- acrylamide and N-substituted acrylamides
- methacrylamide and N-substituted methacrylamides
- N-vinyl pyrrolidone and N-vinyl lactams
- glycidyl acrylate and methacrylate
- 2-aminoethyl acrylate and methacrylate

이들 단량체들은 여러가지 조성비로써 서로 공중합을 시킬 수도 있고 또는 다음과 같은 소수성(hydrophobic) 단량체와도 공중합을 시킬 수 있다;

- methyl, ethyl, or propyl acrylate or methacrylate
- methoxyethyl or ethoxyethyl acrylate or methacrylate

○ styrene or substituted styrenes.

위에서 보는 바와 같이 hydrogel을 형성하는 모든 단량체들은 그 분자 내에 -OH, -COOH, -NH₂, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-CNH}_2$ 등과 같은 친수성 기능기를 하나 이상 가지고 있다. 그 이외에도 근래에 이르러 설펜산 음이온, 베타인 구조, 아미노산, 당류, 폴리 에테르 등 다양한 친수성 기능기를 포함하는 단량체의 콘택트 렌즈 재료로서의 이용에도 관심이 높아지고 있다⁴. 연성 렌즈의 재료에 사용되는 cross-linker로서는 ethyleneglycol dimethacrylate (EGDM 또는 EGDMA)가 가장 대표적이다. 대체로 1% 미만이 첨가되는 cross-linker에는 또 다음과 같은 화합물들이 있다;

- ethyleneglycol diacrylate (EGDA)
- propyleneglycol diacrylate 또는 dimethacrylate
- divinylethylene urea
- polyethyleneglycol diacrylate 또는 dimethacrylate.

연성 렌즈 재료에서 기계적인 성질과 함수율 등은 사용되는 cross-linker의 종류와 양에 따라 매우 민감하게 변화하므로 cross-linker의 양을 정확히 제어한다는 것은 렌즈 재료의 제작에 필수적인 요건이 된다.

2-2. Synthetic Elastomers

여러가지 성질이 hydrogel과 다음 절에서 언급된 thermoplastic과의 중간에 위치하는 이 재료는 처음 보기에는 콘택트 렌즈의 재료로서는 이상적인 성질을 지니고 있는 듯이 보인다. 그러나 불행히도 이 물질들은 본질적으로 hydrophobic 하기 때문에 콘택트 렌즈에 필수적인 표면 친수성을 부여하기 위해서는 렌즈의 표면 처리가 필수적이다. 따라서 효과가 반영구적으로 지속되는 표면 친수제에 대한 연구도 활발히 진행되고 있으나 이 문제에 대한 만족할 만한 해결책이 개발되기 전에는 synthetic elastomer들의 콘택트 렌즈에의 광범위한 응용은 힘이 들 것으로 생각된다. 이 부류에 속하는 물질들은

다음과 같다;

- ethylene propylene terpolymer (EPT)
 - poly (dimethyl siloxane) 의 acrylate, methacrylate 유도체
 - perfluorohydrocarbon 또는 이들의 acrylate, methacrylate 유도체
- 최근에 이르러 특히 silicone 과 perfluoro 화합물 단량체와 compatible 한 표면 친수제의 개발에 힘입어 우수한 산소투과성을 지니는 이 물질

Table 1. 콘택트렌즈의 재료 및 주요 성질(현재 시판중).

재 료	합수율	산소투과성 $\times 10^{-11} \text{ ml cm} / \text{cm}^2 \text{ sec mmHg}$
HEMA	40.0	7.3
Terpolymer of HEMA NVP, MMA	42.5	N. A.
Terpolymer of HEMA NVP, MMA	42.5	N. A.
HEMA	29.6	5.85
Amide-amino copolymer with tert-amines	60.0 75.0	13.9 34.9
HEMA copolymer	30.0	3.0 (25°C)
HEMA copolymer	35.0	N. A.
HEMA + NVP	45.0	N. A.
HEMA + acrylamide	45.0	N. A.
HEMA	38.6	7.3
HEMA	72.0	26.9
HEMA	38.6	8.0
HEMA	29.6	5.85
Terpolymer of HEMA, NVP, MA	74.0	34.3
Terpolymer with VP + PMMA	55.0	13.0
Terpolymer with VP + PMMA	68.0	30.5
Copolymer of VP + PMMA	80.0	48.6
HEMA	38.6	8.0
PVP + HEMA	55.0	
Silicone	××	79.8
Silicone	××	69.0

들의 렌즈에의 이용이 급격히 증가하고 있다. hydrogel 과 비교할 때 우수한 기계적인 성질, 사용의 간편함(이들은 물을 포함하지 않으므로 세균, 물질흡착의 문제가 hydrogel 만큼 심각하지 않다) 및 우수한 상의 선명도 (visual acuity) 등의 이유로 silicone 의 기체 투과성 렌즈에의 이용은 앞으로도 계속 증가될 전망이다.

2-3. Thermoplastics

양호한 기계적 성질과 선명함 (optical clarity) 및 제조의 용이함 등의 이유로 PMMA 를 비롯한 많은 thermoplastic 이 콘택트렌즈 제조에 사용되어 왔다. 그러나 이 물질들이 가지는 경직성 (렌즈 착용시 불편감을 유발하는 요인 중의 하나) 과 산소에 대한 불투과성 때문에 현재는 많이 이용되지 않고 있다. 몇가지 주요 콘택트렌즈의 재료, 합수율, 산소 투과성 등의 성질이 Table 1에 실려 있다.

3. 콘택트 렌즈 재료의 성질

어떤 재료가 콘택트 렌즈에 사용될 때 고려되어야 할 몇가지 주요한 성질은 다음과 같다;

- 밀 도
- 굴 절 률
- 광학적 투명도
- 사용시간, 주위의 pH 및 toxicity 에 대한 형태안정도 (dimensional stability)
- 표면 친수성
- 합 수 율
- 기계적 성질; tensile strength, tear strength, modulus 등
- 기체투과성; 산소 및 탄산가스
- Biocompatibility
- 독 성
- 화학적 안정도
- 사용상에서의 용이성

여러 성질의 상대적인 중요도는 렌즈가 일일 착용형인지 또는 연속착용형인가에 따라 달라진다. 또 밀도나 굴절률 같은 성질은 렌즈용 물질 중에서는 비교적 크게 변화하지 않으므로

어떤 물질의 렌즈 재료로서의 가치는 밀도나 굴절률에 크게 영향을 받지 않는다.

마찬가지로 온도에 따른 형태 안정도는 렌즈 형태의 변화가 가역적으로 일어나는 한 크게 중요하지 않다. 이 문제는 렌즈의 열소독 과정에서 중요한 의미를 지니게 된다. 그러나 렌즈 재료의 시간에 따른 형태안정도는 매우 중요하다고 하겠다.

렌즈 재료의 기계적인 성질을 측정하는데 나타나는 문제점은 실험실에서 측정되는 성질들이 실제 사용 조건하에서의 성질을 정확히 반영하기가 어렵다는 점이다. tensile이나 tear strength는 렌즈 취급시 나타나는 성질과, 또 modulus는 착용시의 쾌적감, 불쾌감과 어느정도 관련이 있으나 정확한 상관관계는 실험실에서만은 예측하기가 어려운 실정이다. 소위 '이

상 콘택트 렌즈(ideal contact lens)'가 갖추어야 할 성질에 대하여도 연구가 되어 있으나⁵ 렌즈 종류의 다양함(일일 또는 연속착용, 경성, 연성 등)으로 미루어 볼 때 어느 한가지 재료가 모든 만족한 성질을 갖게 되기는 힘들 것으로 보여진다. 참고로 렌즈에 쓰이는 대표적인 몇가지 물질과 사람의 각막이 가지는 여러가지 성질을 Table 2에 수록하였다.

이제 렌즈 재료의 몇가지 중요한 성질에 대하여 개별적으로 살펴보기로 하자.

4. Modulus

일반적으로 플라스틱에 대하여 이야기 하는 modulus 외에 콘택트 렌즈 재료에 있어서 modulus는 착용자의 쾌적감 및 렌즈의 visual performance와 밀접한 관계가 있으며 이들의 상관

Table 2. 대표적 재료의 성질

	P MMA	Silicone	Poly HEMA	각 막
Density(g cm ⁻³)	1.18	1.10	1.16	1.03
Refractive index	1.49	1.43	1.43	1.37
Dimensional stability with respect to:				
Time	양 호	양 호	양 호	
Temperature				
pH				
Toxicity				
Surface wettability				
Critical surface tension (dyne cm ⁻¹)	39	25	≈ 50	≈ 30
Equilibrium water contact angle(°)	65~70	≈ 96	≈ 20	≈ 47
Water content (%)	≈ 0.5	≈ 0	≈ 39	≈ 8
Tensile strength(dyne cm ⁻²)	≈ 50×10 ⁷	≈ 10×10 ⁷	≈ 0.5×10 ⁷	≈ 5×10 ⁷
Rigidity modulus(dyne cm ⁻²)	≈ 1×10 ¹⁰	≈ 8×10 ⁷	≈ 5×10 ⁷	≈ 10×10 ⁷
Tear strength(g mm ⁻¹)	Strong but brittle	≈ 2000	≈ 10	≈ 1500
Oxygen permeability(0.1mm thick sample)				
Pg(cc(STP)mm cm ⁻² sec ⁻¹ cm Hg ⁻¹)	≈ 1×10 ¹⁰	≈ 5000×10 ¹⁰	—	—
Pd(cc(STP)mm cm ⁻² sec ⁻¹ cm Hg ⁻¹)	≈ 1×10 ⁻¹⁰	≈ 1500×10 ⁻¹⁰	75×10 ⁻¹⁰	≈ 300×10 ⁻¹⁰

관계를 나타내는 재미있는 그림이 Fig. 1에 실려 있다.

아래 그림에서 A 부분은 flexible thermoplastic에 해당되며 C 부분은 낮은 modulus 값을 지니는 고함수율의 hydrogel에 해당하는 지역이다. 또 이 그림은 착용자의 쾌적감과 visual performance 사이의 균형을 취하기가 어려우며 소위 'semi-rigid' 렌즈의 제작이 용이하지 않음을 보여주고 있다. 또 modulus와 관련되어 poly (HEMA)의 눈꺼풀이 내리는 압력 ($\approx 2.6 \times 10^4$ dynes/cm²) 하에서의 변형과 회복이 Fig. 2에 실려 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 poly (HEMA)는 상당히 좋은 변형 회복 성질을 지니

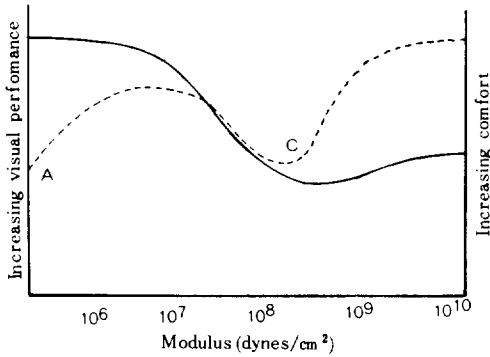


Fig. 1. 착용감과 Modulus의 일반 관계.

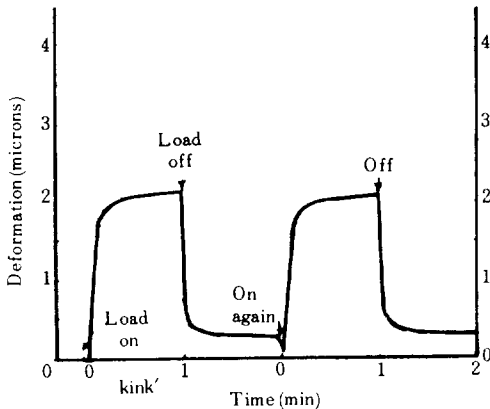


Fig. 2. 눈꺼풀 압력에 의한 poly (HEMA)의 변형과 회복.

고 있다. 이와 같은 hydrogel의 elasticity는, 함수율에 의해 크게 영향을 받지만, 단량체의 구조와 유효 cross-link density로서 조절이 가능하다. 이 경우에 있어서도 그러하나, 대개는 지극히 좋지않은 tear strength를 극복하는 것이 더욱 곤란한 문제로 등장한다.

5. 기체(산소) 투과성

각막의 대사에 미치는 산소의 중요성은 잘 알려져 있으며 이는 본 총설의 범위에 벗어남으로 언급을 생략한다. 콘택트 렌즈 재료의 산소 투과성은 용존 산소 투과계수 Pd로 표시된다.

Fig. 3에는 렌즈 재료로써 허용될 수 있는 최

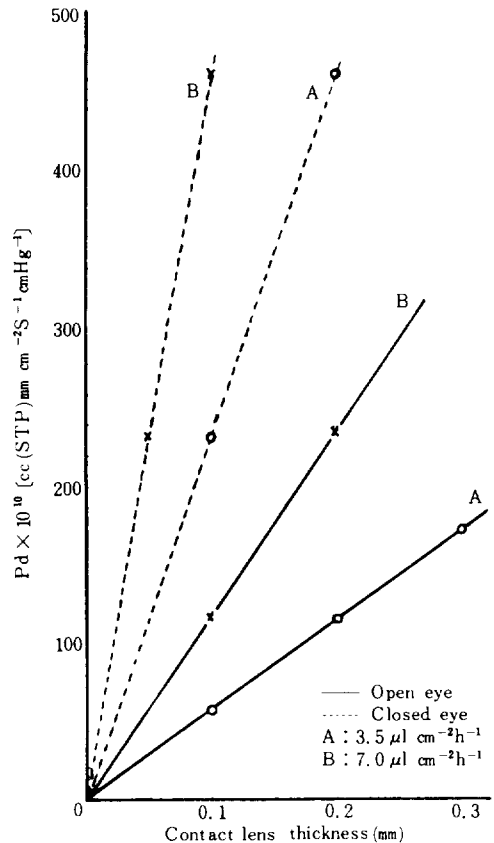


Fig. 3. 소요 O₂ flux를 얻기위한 Pd와 렌즈의 두께와의 관계.

소의 산소 flux ($0.93 \times 10^{-6} \text{ ml (STP) / cm}^2 \cdot \text{sec}$, 또는 $3.5 \times 10^{-6} \ell \text{ (STP) / cm}^2 \cdot \text{sec}$)를 제공할 수 있는 재료의 두께와 용존 산소 투과계수 Pd의 관계가 나타나 있다. hydrogel에서 Pd는 아주 넓은 범위에 걸쳐서 재료의 함수율과 일차적인 관계를 보여주며, 이는 Fig. 4에 나타나 있다.

따라서 렌즈의 산소 투과성을 향상시키기 위해서는 다른 바람직 하지않는 성질이 나타나지 않는다면 함수율을 증가시켜야 한다는 결론에 다다르게 된다.

경성 콘택트 렌즈에 있어서 산소 투과성은 재료중의 siloxane 성분에 의하여 주어진다. 이 경우 siloxane 성분은 acrylate, methacry-

late, vinyl, allyl 등 중합할 수 있는 기능기를 가진 straight나 branched 또는 cyclic 구조를 가진 화합물들이다. poly(HEMA)가 산소 투과성값 약 $10 \times 10^{-11} \text{ ml (STP) cm / cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$ 를 가진데 비해 polydimethylsiloxane(PDMS)계 재료들이 최대 $500 \times 10^{-11} \text{ ml (STP) cm / cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$ 값을 갖는것을 보면 PDMS계 화합물의 우수한 산소 투과성을 알 수 있다. 그러나 PDMS계 물질들은 두가지 치명적인 결점을 지니고 있는데 지극히 낮은 표면친수성과 eye lipid의 렌즈에의 흡착이 그것이다. 양 끝이 methacryloyl butyl(또는 propyl) 기로 end-capping된 선형 PDMS나 (heptamethylcyclotetrasiloxyl) propyl methacrylate, 또는 dimethyl siloxane과 methyl vinyl siloxane의 공중합체가 이런 재료들의 예가 될 수 있는데 이들에 대해서는 대부분이 특허가 나와 있다. 또 최근 3M社에서는 불소화합물의 콘택트 렌즈에의 이용에 대한 특허도 출원하였으며⁶, 산소 투과성이 지극히 높은 acetylenic silicone 화합물도 개발되었다⁷.

6. 표면 친수성

각막의 전면과 렌즈 사이에 얇은 막의 눈물막이 존재함은 렌즈 재료의 biocompatibility와 착용자의 쾌적감을 결정하는데 주요한 역할을 한다고 알려져 왔고 따라서 렌즈의 표면 친수성은 어떤 재료가 렌즈로써 사용될 수 있는 가능성을 측정할 때 주요한 고려 사항이 된다. 물론 hydrogel 재료에 대하여는 표면 친수성에 관해 고려할 필요가 없음은 명백하다. hydrophobic한 표면을 가진 silicone계 재료나 perfluoro 화합물계 재료의 표면에 친수성을 부여하는 데는 여러 방법이 있겠으나 현재로서는 wetting monomer를 첨가하여 공중합을 시키는 방법이 가장 많이 쓰이고 있다. Wetting monomer로 현재 사용되는 화합물에는 acrylic 또는 methacrylic acids를 비롯한 carboxyl group을 포함하는 중합 가능한 단량체, 중합 가능한 기능

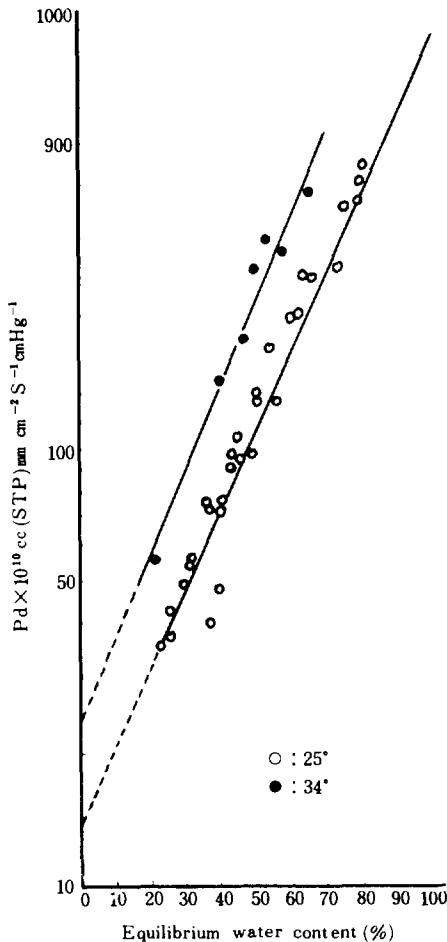


Fig. 4. 함수율과 산소 투과계수(Pd).

기를 포함하는 surfactant들이 있으나 이들은 pre-polymer mixture 상태에서 PDMS 나 per-fluoro 화합물과의 compatibility에 문제가 있다. 따라서 polar group을 비극성 기능기인 tri-methylsilyl group 또는 tert-butyl group 으로 보호하거나 acid anhydride, azlactone 형태로 mask 하여 사용하고 있기도 하다. 이 경우 친수성 기능기는 중합반응 후 간단한 화학반응을, 대개는 가수분해를 거쳐 재생되며 이때 가수분해 생성물은 재료의 안정성에 영향을 미치지 않아야 한다. 이 외에도 HEMA, polyethylene glycol, polyhydroxy alcohol 등도 wetting agent로 사용되고 있으나 만족할만하지 못하다. 모든 경우에 있어서 wetting agent는 공중합을 시켜야 하며, 렌즈의 사용에 따라 이들이 추출되어 나와 렌즈의 성질에 변화를 일으키거나 눈에 화학적인 자극을 가해서는 아니된다.

7. 함 수 율

연성 콘택트 렌즈에서 아마도 가장 중요한 성질 하나를 꼽는다면 함유율이 될 것이다. hydrogel의 평형 함유율(equilibrium water content; EWC)은 다음과 같이 나타내어진다.

$$EWC = \frac{\text{물의 무게}}{\text{수화된 hydrogel의 무게}} \times 100$$

poly(HEMA)의 EWC는 약 39%이다. 이 함유율은 HEMA에 더욱 hydrophilic한 단량체, (NVP, methacrylic acid, methacrylamide 등), 더욱 hydrophobic한 단량체(MMA 등)를 첨가하거나 cross-linking density를 조절함으로써 증감시킬 수 있으며 이 경우에는 렌즈 재료의 기계적인 성질과 산소 투과성의 변화도 수반된다. 또한 최근에는 높은 함유율(따라서 높은 산소 투과성)을 지니면서 기계적인 성질은 poly(HEMA)를 능가하는 여러 재료들이(대개는 amino alcohols, amino acids, monosaccharides의 acrylate나 methacrylate와 HEMA의 copolymer) 개발되기 시작하였다.

8. 결 론

콘택트 렌즈 재료는 다른 의료용 고분자 재료와 마찬가지로 그 재료의 개발과 제조에 첨단기술이 소요되고 높은 부가가치를 지니고 있으며 그 수요는 이제 국민소득의 증가와 더불어 급속히 증가하리라 기대된다. poly(HEMA) 렌즈 한개에 포함된 HEMA의 무게가 약 20mg에 지나지 않고 완성된 제품의 가격을 생각해보면 그 부가가치는 아마도 다른 어떠한 재료를 능가할 것이다.

현재 국내에서도 몇몇 중소 내지는 대규모의 기업에서 경성 및 연성 렌즈들이 제작되고 있으며 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 특히 '80년대 중반에 이르러 기체 투과성 경성 렌즈에의 관심과 수요가 높아가고 있으므로(미국의 경우 1983년도 시장 수요의 약 20%) 이 분야에의 연구가 필요하리라 생각된다. 또 최고의 부가가치를 지니는 특수 렌즈를 즉 intra-ocular lens, 자외선 차단 렌즈 및 미국에서 개발 노력이 시작된 1회용 렌즈들에도 관심을 기울여야 할 것이다. 비록 이들이 기술집약적인 품목들이라도 할지라도 현존하는 국내의 고분자 및 정밀화학 기술은 이들의 개발에 필요한 충분한 수준에 이르렀다고 생각되며 재료의 개발과 함께 제조방법에 대한 연구도 진행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. (a) J. B. Park, 'Biomaterials Science and Engineering', Plenum, New York, 1984.
- (b) B. Sedlacek, C. G. Overberger, and H. F. Mark (Ed.), 'Medical Polymers: Chemical Problems', John Wiley & Sons, New York, 1979.
2. J. Stone and A. J. Phillips (Ed.); 'Contact Lenses' Butterworths

London and Boston, 1980.

3. O. Wichterle and D. Lim, *Nature* **185**, 117 (1960) and Related U. S. Patents; 2,976,576 (1961) and 3,220,960 (1965).
4. (a) M. Ueda, M. Takahashi, and T. Suzukij, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.* **20**, 1139 (1983).
(b) J. E. Mulvoney, R. S. Culter, and R. G. Jensen, *J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed.* **19**, 103 (1981).
5. P. M. Kamath, *Contacto*, **13**(4), 29 (1969).
6. Minnesota Mining and Manufacturing Co., European Patent Application, No. **84**, 406 (1983).
7. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).