

알지네이트와 금속이온이 가교된 다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈의 특성

배주현 · 이현미*[†]

(주)비전사이언스, *대구가톨릭대학교 안경광학과
(2023년 8월 11일 접수, 2023년 9월 22일 수정, 2023년 9월 29일 채택)

Characteristics of Porous Silicone Hydrogel Contact Lens Crosslinked with Alginate and Metal Ions

Ju Hyun Bae and Hyun Mee Lee*[†]

R&D Lab, Vision Science, Daegu, 41053, Korea

*Department of Optometry & Vision Science, Daegu Catholic University, Gyeongsan, 38430, Korea

(Received August 11, 2023; Revised September 22, 2023; Accepted September 29, 2023)

초록: 다공성 콘택트렌즈에 알지네이트와 금속이온을 가교하여 콘택트렌즈의 특성변화를 분석하고자 하였다. 다공성 콘택트렌즈를 제작하고, 상호침투고분자네트워크로 알지네이트를 네트워크하였으며 Na^+ 과 Ca^{2+} 과 같은 금속이온으로 2차적인 네트워크를 진행하였다. 다공성 콘택트렌즈의 함수율, 산소투과도, 광투과도, 습윤성 등 물리적 특성은 비다공성 콘택트렌즈에 비해 월등히 향상되었으나 기계적강도는 매우 감소하였다. 알지네이트가 네트워크되면 함수율, 산소투과도, 습윤성, 기계적 강도가 증가하였으며 단백질 흡착량은 감소하였다. 금속이온이 배위결합된 콘택트렌즈는 Na^+ 이 Ca^{2+} 보다 특성에서 우수함을 보였다. 다공성 콘택트렌즈에 알지네이트와 금속이온을 가교함으로써 콘택트렌즈의 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

Abstract: Cross-linking of porous contact lenses with alginate and metal ions was conducted to analyze the change in the properties of contact lenses. A porous contact lens was fabricated, an alginate was networked by an interpenetrating polymer network (IPN) method, and a secondary network was additionally made with metal ions. Physical properties such as water content, oxygen permeability, light transmittance, and wettability of porous contact lenses were significantly improved compared to non-porous contact lenses, but mechanical strength was greatly reduced. When alginate was networked, the moisture content, oxygen permeability, wettability, and mechanical strength increased, and the amount of protein adsorption decreased. In the contact lens coordinated with metal ions, Na^+ was superior to Ca^{2+} in all properties except for mechanical strength. It was confirmed that the properties of the contact lens were improved by crosslinking alginate and metal ions in the porous contact lens.

Keywords: porous contact lens, alginate, metal ion, double-network, hydrogel.

서 론

하이드로젤 콘택트렌즈는 매우 유연하고 착용감이 우수하다. 하지만 낮은 산소투과성으로 인해 각막의 저산소증, 각막 부종이 생길 수 있고 충혈, 건조안, 각막의 신생혈관과 같은 문제점들을 유발하여 콘택트렌즈 착용 시 불편함을 줄 수 있다.¹ 함수율과 산소투과성이 향상되면 콘택트렌즈를 착용하였을 때 눈에 산소 공급이 원활하게 이루어지고 저산소증, 각막부종과 같은 문제점들을 예방할 수 있다.

하이드로젤 콘택트렌즈의 산소투과성을 높이기 위해 렌즈의 두께를 얇게 제작하거나, methacrylic acid(MAA)와 1-vinyl-2-pyrrolidone(NVP)과 같은 친수성 단량체를 첨가하였지만 한계가 있다.^{2,3} NVP가 첨가한 콘택트렌즈는 함수율은 높아졌지만 탄성이 줄어들고 수분 증발 과다로 각막상피 결손이나 착용감 저하와 같은 문제가 발생할 수 있다. 또한 MAA를 포함한 콘택트렌즈는 함수율은 높지만 렌즈 표면과 내부에 단백질과 지질이 부착되어 렌즈의 변성이 일어날 수 있는 문제점을 갖고 있다. 이러한 문제점 해결과 콘택트렌즈의 우수한 착용감을 유지하면서 동시에 습윤성, 산소투과도가 높은 콘택트렌즈의 연구가 활발히 진행되었다.^{4,5}

실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈는 하이드로젤 콘택트렌즈의 산소투과도를 높이기 위하여 실리콘 고분자를 첨가하여 개발

[†]To whom correspondence should be addressed.
hmlee@cu.ac.kr, ORCID[®], 0000-0001-6668-5864
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

되었다.⁶ 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈는 기존 하이드로젤의 편안한 착용감, 유연함 등의 장점은 유지하면서 동시에 산소 투과성이 월등히 향상되었다. 하지만 소수성 표면으로 인해 습윤성이 낮아지고 착용감이 저하된다. 그리고 단백질, 지방과 같은 침착물의 침착으로 인해 거대 유두 각막증과 같은 안질환을 유발하는 문제점이 제기되었다.^{7,8} 습윤성이 좋은 콘택트렌즈는 단백질 침착이 적으며 착용감과 건조함과 같은 문제점들은 감소된다. 최근에는 고습윤성, 산소투과성은 극대화시키면서 단백질, 지질 등의 침착물들의 흡착을 최소화하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{9,10}

지금까지 개발된 하이드로젤 및 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈는 각기 장·단점을 가지고 있으며 여러 문제점들을 가지고 있다.

한편 다공성 하이드로젤은 중합체 내에 많은 기공을 생성 시킴으로써 짧은 시간에 많은 양의 물을 흡수 할 수 있다. 또한 기포형성제의 함량이 많을수록 기공이 많아져서 많은 물을 흡수한다. 기포형성제의 첨가로 인해 형성된 기공들은 서로 열린 채널을 이루면서 공기의 소통을 가능하게 한다.

기포형성제를 첨가한 다공성 하이드로젤은 흡수율과 산소 투과도가 크게 향상된다는 장점이 있으나 기계적 강도가 약해지는 단점이 있다. 이러한 다공성 하이드로젤의 장점을 최대한 유지시키며 단점인 약한 기계적 강도를 보완하기 위해 알지네이트와 같은 다당류나 polyvinyl alcohol(PVA)과 같은 물질을 첨가함으로써 문제점을 보완할 수 있다.^{11,12} 이와 같은 특성을 지닌 다공성 하이드로젤은 약물전달 물질 및 상처 드레싱으로써 의약 및 생체 의학 등 많은 분야에서 사용되고 있다.¹³

해조다당류인 알지네이트는 생체적합성이 우수하며 생분해성, 세포독성의 능력을 갖고 있어 생의학 분야에 널리 사용되고 있다. 알지네이트의 사용으로 습윤성과 기계적 강도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.¹⁴

알지네이트는 Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} 와 같은 다양한 금속이온과 가교되어 egg-box를 이루며 하이드로젤을 형성할 수 있다. egg-box는 알지네이트의 COO와 금속이온이 서로 가교되어 이루어지며 이온간의 결합력이 강해져서 하이드로젤의 기계적 강도를 향상시킨다.¹⁵ 알지네이트와 금속이온의 결합으로 이루어진 하이드로젤은 콘택트렌즈, 조직공학, 약물전달 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.^{16,17}

지금까지 콘택트렌즈에 대한 많은 연구가 진행되었지만 하이드로젤 콘택트렌즈는 비교적 산소투과성이 낮고, 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈는 습윤성이 낮으며 단백질 흡착이 잘되는

등의 문제점을 갖고 있다.

본 연구에서는 기존 콘택트렌즈의 문제점들을 보완하기 위하여 기포형성제인 소듐 카보네이트(Sodium carbornate)를 사용하여 흡수율, 산소투과성, 습윤성이 향상된 다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈를 개발하고자 한다.

다공성 실리콘 하이드로젤에 알지네이트를 상호침투고분자 네트워크(IPN)을 실시하여 천연 해조류인 알지네이트가 가지는 습윤성과 겔성을 강화하고자 한다. 또한 기계적 강도를 강화시키기 위하여 금속이온인 Na^+ , Ca^{2+} 를 가교시켜서 기능을 강화하고자 한다.

제작한 알지네이트와 금속이온이 포함된 다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈의 특성 평가를 위하여 흡수율과 산소투과도, 습윤성, 그리고 기계적 강도 등과 같은 물리적 특성을 파악하고 단백질 흡착량과 콘택트렌즈의 표면을 분석하고자 한다.

실 험

시약. 실리콘 하이드로젤 제작에 사용된 시약은 실리콘 단량체인 3-(trimethoxysilyl)propyl methacryl(TMSPM)과 친수성 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), methacrylic acid(MAA), N,N-dimethylacetamide(DMA), N-Vinyl-2-pyrrolidone(NVP)을 사용하였으며, 소수성 단량체로 styrene을 사용하였다.

교차결합제는 N,N'-methylenebisacrylamide(MBAA)와 ethyleneglycoldimethacrylate(EGDMA)을 사용하였으며, 개시제는 azobisisobutyronitrile(AIBN)을 사용하였다. 다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈의 제작을 위한 기포형성제는 sodium carbornate(SC)를 사용하였다. 본 연구에 사용한 시약 중 HEMA와 AIBN은 JUNSEI(Japan) 제품을 사용하였고, 나머지 모든 시약은 Sigma-aldrich(USA) 제품을 사용하였다.

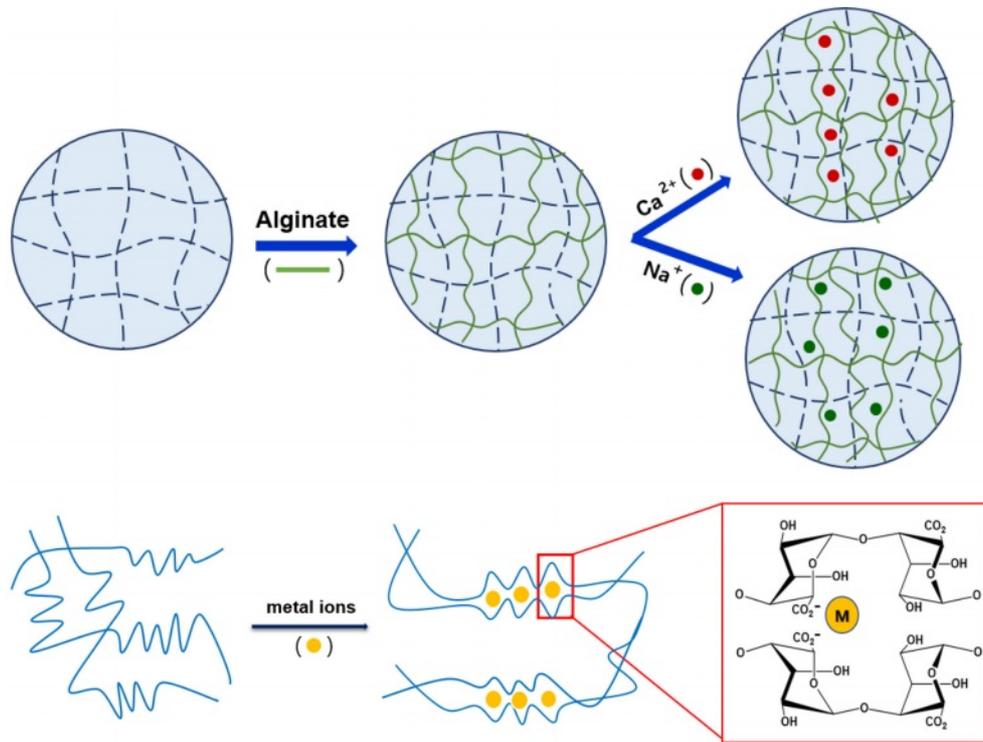
시료제작. 본 연구를 위해 제작한 다공성과 비다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈에 사용된 단량체와 비율은 Table 1에 제시하였다.

비다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈 제작은 -3.00D의 굴절력을 가진 콘택트렌즈 몰드(mould)를 사용하여 주형주조법(cast moulding method)으로 80 °C에서 2시간동안 열중합하였다.

다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈는 기포형성제인 sodium carbornate를 10% 수용액으로 제조하여 주어진 비율에 맞추어 비다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈와 동일하게 진행하였다.

Table 1. Components of Non-porous and Porous Hydrogel Contact Lens

	TMSPM	NVP	MAA	DMA	Styrene	HEMA	10% SC
Non-porous sample (R)	10	10	10	10	10	79.4	0
Porous sample (S)	10	10	10	10	10	49.4	30



Scheme 1. Schematic diagram of gelation by adding metal ions to alginate network contact lenses (upper) and formation of “egg-box” structure (bottom).

알지네이트는 천연 해조다당류로 고분자이기 때문에 콘택트렌즈 시료 제작의 초기단계에서는 혼합이 어렵다. 따라서 1차로 제작한 콘택트렌즈에 상호침투고분자네트워크(IPN)방법을 사용하여 알지네이트를 네트워크하였다. IPN은 2%의 알지네이트에 개시제인 AIBN(0.3%)과 교차결합제인 MBAA(0.3%)를 넣은 용액에 콘택트렌즈를 37 °C에서 24시간동안 침지 시켰다.

알지네이트로 네트워크된 콘택트렌즈에 금속이온을 결합시키고자 0.1 M의 NaCl 또는 CaCl₂ 용액에 24시간 동안 침지하였다. 알지네이트가 포함된 콘택트렌즈에 금속이온을 추가함으로써 겔화가 일어나는 과정과 “egg-box” 구조를 Scheme 1에 제시하였다.

이와 같이 제작한 콘택트렌즈 시료들의 명명은 다음과 같은 기호를 사용하여 명명하였다. 즉, 비다공성 시료에는 R, 다공성 시료는 S라는 기호를 사용하였다. 또한 알지네이트로 IPN한 시료는 A를 넣었고, 금속이온인 Na⁺, Ca²⁺를 첨가한 시료는 각각 N과 C를 넣어 명명하였다.

예를 들면 다공성 실리콘 하이드로젤(S)에 알지네이트(A)로 IPN하고 Ca²⁺를 첨가한 시료의 경우 SAC로 명명하였다.

콘택트렌즈의 특성평가. 비다공성 및 다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈의 특성 평가를 위하여 함수율, 산소투과도, 광투과율, 습윤성, 단백질 흡착량 등의 항목을 측정하였다. 표면분석을 제외한 모든 시료는 각 시료당 5개씩 측정하

여 평균한 값으로 나타내었다.

광투과율은 시료를 24시간 수화시킨 후 Cary 60 UV-Vis spectrometer(Agilent, USA)를 사용하여 가시광선 380-780 nm 영역에 대한 광투과율을 측정하였다.

함수율 측정은 ISO 18369-4:2017, Ophthalmic optics-Contact lenses-Part 4: Physicochemical properties of contact lens materials의 중량측정법을 사용하여 측정하였다.

산소전달율은 ISO 18369-4:2017을 기준으로 측정하였다. 시료의 중심 두께는 24시간 동안 수화시킨 후 VL-50 (Mitutoyo, Japan)을 사용하여 측정하였다. 두께를 측정한 시료는 PERMEOMETER_201T(Rehder, USA)로 35 °C, 98% 습도의 항온항습기 내부에서 전류 값을 측정하였다.

접촉각은 sessile drop방법으로 DSA-30(Kruss GMBH, Germany)을 사용하여 측정하였다. 시료는 24시간 동안 수화시킨 후 표면의 수분을 완전히 제거하고 초순수 3 μL를 시료의 표면에 떨어뜨려 생성된 각도를 5초동안 5회 측정하였다.

기계적 강도 측정은 AGS-X 20N(SHIMADZU, Japan)을 사용하였으며 시료 표면의 수분을 제거 후 파단 측정용 지그를 사용하여 시료의 중심이 파단되는 최고값을 측정하였다.

단백질 흡착량은 Cary60 UV-vis(Agilent, USA)를 사용하여 단백질의 흡수파장인 280 nm에서 흡광도 값을 측정하였다.

표면분석은 다공성과 비다공성 콘택트렌즈, 알지네이트와 금속이온이 포함된 콘택트렌즈의 표면을 비교하기 위해서 전

자주사현미경(scanning electron microscope, SEM, S-4800, Hitachi High-Technology, Japan)을 이용하여 분석하였다. 표면분석을 위해 임계점 건조기(critical point drying, CPD)를 이용하여 시료를 건조한 후 20 mA로 60초 동안 금으로 코팅하여 측정하였다.

결과 및 토론

알지네이트와 금속이온이 가교된 다공성 콘택트렌즈의 물리적 특성. 광투과율(Transmittance): 비다공성(R)과 다공성(S) 콘택트렌즈를 비롯하여 알지네이트와 금속이온이 네트워크된 콘택트렌즈에 대한 광투과율을 Figure 1에 나타내었다.

알지네이트에 의한 네트워크와 금속이온의 첨가 유무에 상관없이 모든 시료의 가시광선 광투과율은 90% 이상이다. 알지네이트로 IPN된 렌즈에 Na⁺ 이온을 첨가한 SAN의 광투과율이 93.9%로 가장 높게 나타났다.

알지네이트의 네트워크 유무, 금속이온의 결합, 그리고 금속이온의 종류는 광투과율에 영향을 거의 미치지 않는다는 것을 확인 할 수 있었다.

함수율(Water Content). 알지네이트와 금속이온이 가교된

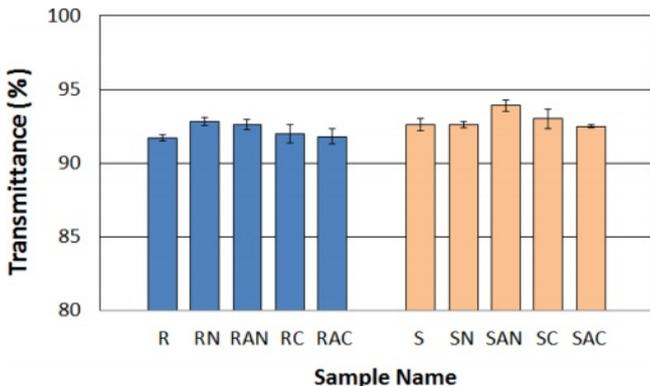


Figure 1. Transmittance of porous and non-porous hydrogel contact lens with alginate and metal ions.

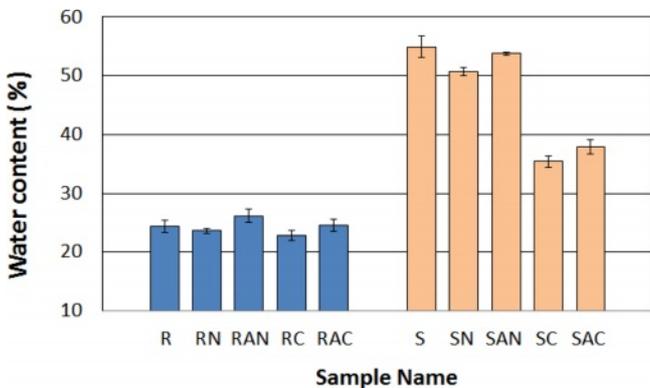


Figure 2. Water contents of porous and non-porous hydrogel contact lens with alginate and metal ions.

다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈의 함수율은 Figure 2에 나타내었다.

다공성과 비다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈의 함수율을 비교하면 다공성 시료의 함수율이 매우 높게 나타났다.

Na⁺가 가교된 비다공성(RN)과 다공성(SN) 시료의 함수율을 비교하면 SN의 함수율은 50.73%로 RN의 함수율인 23.60%에 비해 114% 향상되었다. 또한 알지네이트로 네트워크한 후 Na⁺를 가교시킨 시료인 RAN와 SAN의 함수율은 각각 26.19, 53.77%로 SAN의 함수율이 RAN의 함수율보다 약 105% 향상되었다.

Ca²⁺가 가교된 SC, RC의 함수율은 각각 35.41, 22.85%로 다공성 시료의 함수율이 약 54.96% 높았다. 또한 알지네이트로 IPN한 후 Ca²⁺를 가교시킨 SAC의 함수율은 37.83%로서 RAC의 24.53% 보다 54.21%로 향상되었다. 이로서 콘택트렌즈에 네트워크된 알지네이트는 함수율을 향상시켰다. 이와 같은 현상은 알지네이트가 가지는 하이드록시기가 콘택트렌즈의 함수율 향상에 기여함을 알 수 있었다.

금속이온의 종류에 따른 함수율의 변화를 비교해보면, 비다공성인 경우에는 별 영향을 받지 않으나 다공성 시료에서는 차이가 많이 발생하였다. 특히 Na⁺이온이 Ca²⁺이온 보다 함수율 향상에 더 많은 기여를 하였다.

산소투과율(Oxygen Transmissibility). 다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈의 산소투과율은 Figure 3에 나타내었다.

비다공성 시료인 R과 다공성 시료인 S의 산소투과율은 8.28 ((cm/mL·O₂)/(sec·mL·mmHg)·10⁻⁹, Dk/t), 26.58 Dk/t 각각 나타나서 거품형성제를 사용한 렌즈가 207% 더 높게 나타났다.

Na⁺ 이온이 포함된 비다공성의 SN은 23.98 Dk/t로 RN의 6.55 Dk/t에 비해 266% 향상되었다. 알지네이트로 IPN한 후 Na⁺를 가교한 시료인 RAN, SAN의 산소투과도는 9.12 Dk/t, 30.21 Dk/t로 각각 나타나서 SAN이 RAN 보다 산소투과율이 231% 더 높았다.

Ca²⁺이 첨가된 시료인 SC의 산소투과도는 12.47 Dk/t로 RC의 5.89 Dk/t보다 높다. 알지네이트로 IPN하고 Ca²⁺로 가교된

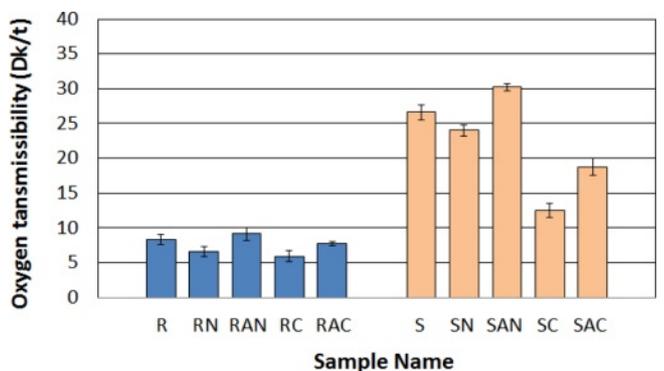


Figure 3. Oxygen transmissibility of porous and non-porous hydrogel contact lens with alginate and metal ions.

RAC와 SAC의 산소투과도는 각각 7.69 Dk/t, 18.75 Dk/t로 각각 나타났다.

알지네이트와 금속이온이 다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈의 산소투과율에 미치는 영향을 살펴보면, 금속이온이 추가되면 산소투과율이 낮아졌다. Na⁺보다는 Ca²⁺이 산소투과율을 저하에 더 많은 영향을 미쳤다. 한편 알지네이트가 네트워크된 렌즈는 그렇지 않은 렌즈에 비해 산소투과율이 향상시켰다. 특히 알지네이트와 Na⁺이 결합된 SAN시료의 산소투과율은 가장 높았다.

Na⁺ 이온은 Ca²⁺이온보다 이온 크기가 작기 때문에 금속이온과 알지네이트의 카르복시기가 가교된 결합길이보다 더 길어서 결합력이 약해지며 금속이온 주변의 공간 크기가 더 커진다고 알려져있다.¹⁸

또한 산소투과율의 차이는 이온의 크기 뿐만 아니라 이온의 하전에도 영향을 받는다. 알지네이트는 카르복시기를 가지고 있어서 음의 하전을 띠고 있으며 양의 하전을 띠는 금속이온과의 결합으로 겔화가 일어난다. 이때 +2의 하전을 띠는 칼슘이온은 두 가닥의 알지네이트에 있는 카르복시기와 “egg-box”를 이루는 반면에 +1의 하전을 띠는 나트륨은 “egg-box”를 이루지 못하고 한 가닥의 알지네이트에 결합을 이루게 됨으로써 결합력이 약하다. 따라서 Na⁺이온이 결합된 시료들은 Ca²⁺이온이 결합된 시료들에 비해 느슨한 결합을 이루게 됨으로써 산소투과성이 낮아진 것으로 판단된다.

습윤성(Wettability). 다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈에 알지네이트와 금속이온이 가교됨에 따른 습윤성을 알아보기 위해 접촉각을 측정하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

접촉각은 콘택트렌즈의 습윤성을 나타내는 지표로서 값이 작을수록 습윤성이 좋음을 나타낸다.

RN과 SN의 접촉각은 각각 55.7°, 47.9°로 SN의 접촉각이 RN보다 14% 낮다. 또한 알지네이트와 Na⁺가 가교된 RAN, SAN의 접촉각은 각각 52.4°, 43.3°로 SAN의 접촉각이 RAN

보다 21.01% 낮게 나타났다. 알지네이트와 금속이온이 결합되어도 다공성 콘택트렌즈는 비다공성 렌즈에 비해 습윤성이 더 좋았다.

금속이온의 종류에 따른 접촉각을 비교하면, 다공성 SN과 SC는 비다공성 RN과 RC보다 접촉각이 낮다. 또한 다공성 중에서도 SN이 SC보다 많이 낮게 나타남으로써 Na⁺ 이온이 가교된 콘택트렌즈의 습윤성이 좋았다.

알지네이트로 네트워크된 다공성 콘택트렌즈에서 금속이온의 결합이 접촉각에 미치는 영향을 살펴보면, 43.3°의 SAN은 55.8°의 SAC에 비해 매우 낮은 값을 나타내서 습윤성이 훨씬 좋음을 알 수 있다. 따라서 알지네이트의 네트워크 여부와 상관없이 금속이온을 가교하였을 경우 Na⁺ 이온이 Ca²⁺ 이온보다 습윤성 향상에 더 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 금속이온의 크기에 따른 배위결합길이의 차이 때문에 발생하는 것으로 판단된다.

기계적 강도(Breaking Strength). 다공성 하이드로젤 콘택트렌즈는 내부의 기공으로 인해 기계적 강도가 낮아서 관리의 어려움이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 알지네이트와 금속이온을 도입하여 기계적 강도의 변화를 알아보았다. 기계적 강도를 시험하기 위하여 콘택트렌즈의 파단강도를 측정하였으며, 그 값을 Figure 5에 나타내었다.

시료 R, S의 파단강도는 각각 0.67, 0.17 kgf/mm²로 나타나 다공성 하이드로젤인 경우에 파단강도가 매우 낮음을 확인하였다.

다공성 콘택트렌즈에 금속이온을 결합시킨 SN과 SC는 S에 비해 거의 강도 변화가 없었다.

알지네이트로 IPN한 후 Ca²⁺ 이온을 가교시킨 시료 SAC는 다공성 콘택트렌즈 중에서는 파단강도가 가장 높았으며 S에 비해 41% 향상되었다. 그리고 Ca²⁺ 이온이 가교되면 Na⁺ 이온보다 알지네이트의 네트워크 여부에 상관없이 파단강도가 더 높았다.

금속 양이온은 적절한 리간드와 배위결합을 형성하여 기계적 강도를 향상시키며 고강도 하이드로젤을 만들기 위한 물

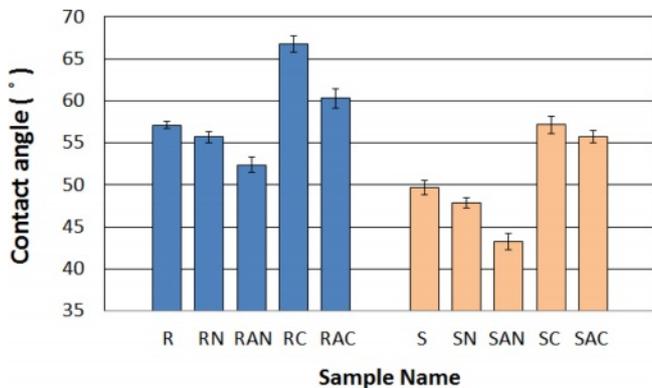


Figure 4. Contact angle of porous and non-porous hydrogel contact lens with alginate and metal ions.

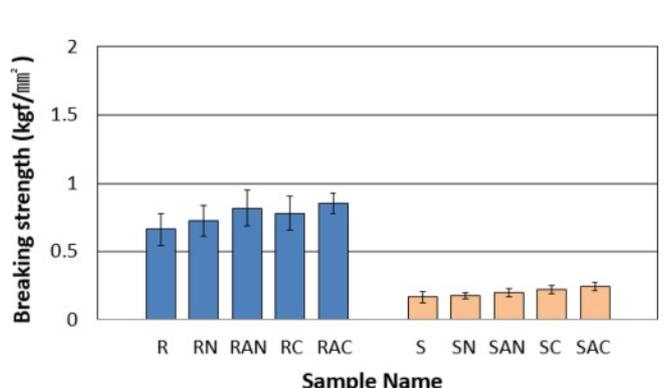


Figure 5. Breaking strength of porous and non-porous hydrogel contact lens with alginate and metal ions.

리적 가교점으로 작용하며 주로 사용되는 금속 양이온은 Na^+ , Ca^{2+} 등으로 알려져 있다. 알지네이트의 경우, 카르복시기와 금속이온이 서로 가교되면 egg-box를 이루게 되고 결과적으로 이온 사이의 결합력이 강해져 하이드로젤의 강도와 인장이 향상된다는 기존 연구와 일치하였다.¹⁹

하지만 본 연구에서 알지네이트와 금속이온은 다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈의 기계적 강도 향상에 많은 영향을 주지는 못하였다.

알지네이트와 금속이온이 가교된 다공성 콘택트렌즈의 단백질 흡착. 콘택트렌즈 표면에 부착된 단백질은 렌즈를 착용하였을 때 착용감과 산소투과도를 저하시키고 안질환을 유발하여 우리 눈에 큰 영향을 미치게 한다.

알지네이트와 금속이온의 결합으로 인한 콘택트렌즈의 단백질 흡착량의 변화를 알아보았으며 단백질 흡착량의 측정 결과는 Figure 6에 나타내었다.

다공성 콘택트렌즈(S)의 단백질 흡착량은 3.88 mg/g로 비다공성 콘택트렌즈(R)의 단백질 흡착량 6.08 mg/g보다 36.13% 감소하였다.

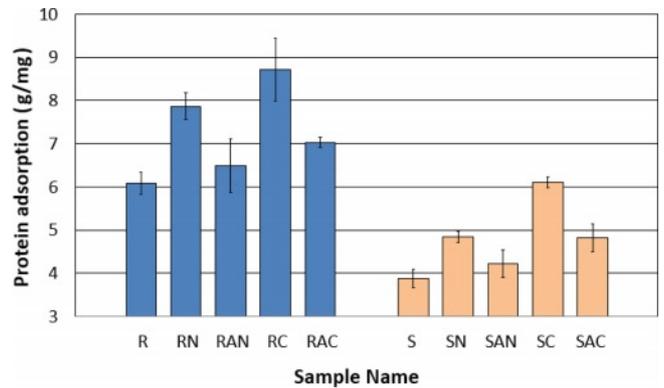


Figure 6. Protein adsorption of porous and non-porous hydrogel contact lens with alginate and metal ions.

Na^+ 가 첨가된 RN와 SN의 단백질 흡착량은 7.86 mg/g과 4.84 mg/g로 각각 나타났으며 이온이 첨가되기 전에 비해 단백질 흡착량이 증가되었다.

알지네이트와 금속이온이 결합된 SAN과 SAC는 각각

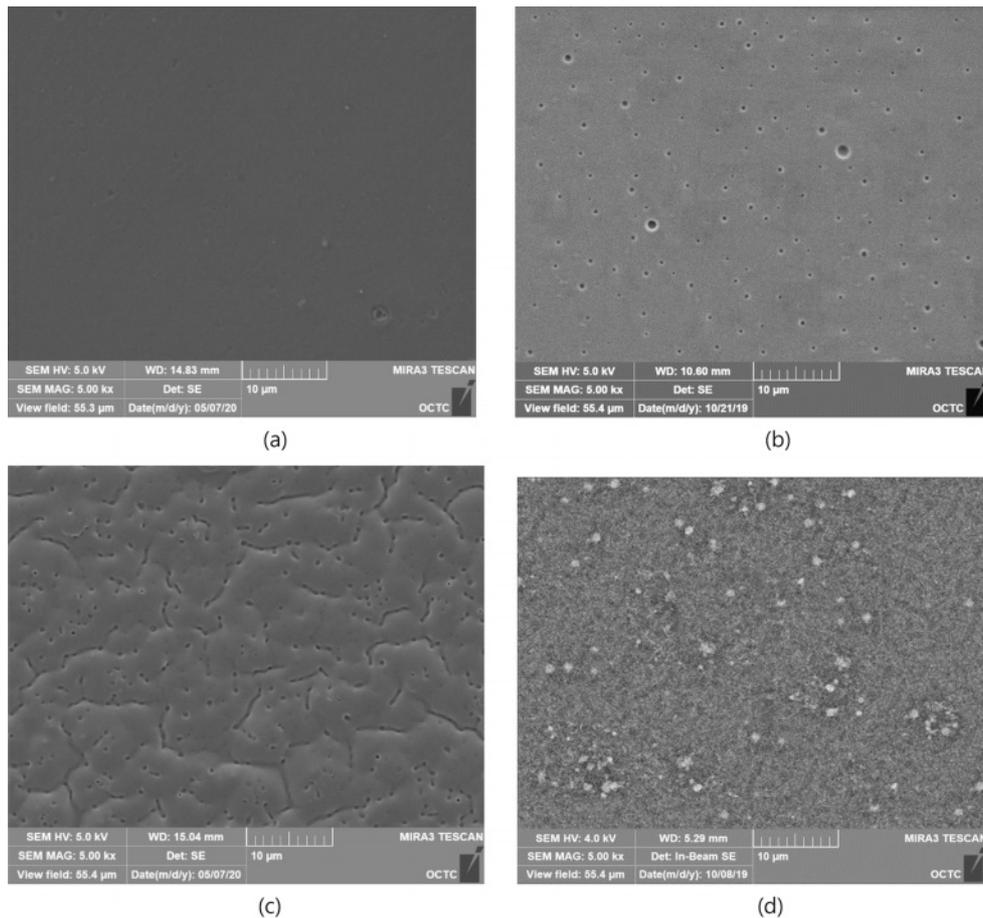


Figure 7. Scanning electron microscope(SEM) of silicon hydrogel contact lens: (a) nonporous contact lens without alginate and metal ion(R); (b) porous contact lens without alginate and metal ion(S); (c) porous contact lens with alginate(SA); (d) porous contact lens with alginate and calcium ion (SAC).

4.22 mg/g와 4.81 mg/g로 나타났으며 Ca^{2+} 이 결합되었을 때 단백질 흡착량이 감소하였다. 그리고 비다공성과 다공성 콘택트렌즈 모든 시료에서 알지네이트가 네트워크 되었을 때에 단백질 흡착량이 감소되었다. 이와 같이 알지네이트가 콘택트렌즈의 단백질 흡착량을 줄인다는 기존 연구와 일치하였다.²⁰

금속이온의 첨가에 따른 단백질 흡착량은 첨가하기 전 보다 더 많이 흡착되었다. 또한 Ca^{2+} 이온을 가교시킨 콘택트렌즈의 단백질 흡착량은 Na^+ 이온이 가교되었을 때 보다 10% 이상 높은 것을 알 수 있었다. 두 금속이온이 결합된 콘택트렌즈에 알지네이트가 네트워크되면 단백질 흡착량이 감소하였다. 이는 본 연구에서 IPN에 사용한 알지네이트가 단백질 흡착 억제 능력을 갖고 있다는 기존 선행연구의 내용과 일치함을 확인할 수 있었다.²¹

알지네이트와 금속이온이 가교된 다공성 콘택트렌즈의 표면분석. 다공성 콘택트렌즈에 알지네이트와 금속이온의 가교 유무에 따른 표면분석을 주사전자현미경으로 하였으며 Figure 7에 나타내었다. 다공성이 아닌 R시료는 표면이 매끈하였으나 다공성 콘택트렌즈인 S는 작은 기공들이 무수히 관찰되었다. 그리고 알지네이트가 가교된 SA는 S에 비해 기공은 보이나 알지네이트의 네트워크로 표면이 매끈하지 못하였다. 알지네이트와 칼슘이온이 가교된 SAC시료는 칼슘이온에 의한 알지네이트가 결합됨으로써 기공의 크기는 작아졌지만 표면은 더 거칠어졌다.

결 론

기포형성제를 첨가한 다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈 제작하였으며 알지네이트와 금속이온을 추가로 가교하여 콘택트렌즈의 특성을 살펴보았다.

콘택트렌즈에서 가장 기본적이며 중요한 특성인 가시광선 투과율은 모두 시료에서 높은 가시광선 투과율을 보였다.

거품형성제를 첨가함으로써 흡수율과 산소투과도, 습윤성 향상과 단백질 흡착 등의 우수한 특성을 보였으며 기계적 강도인 파단강도는 낮아졌다.

콘택트렌즈에 알지네이트를 네트워크함으로써 흡수율, 산소투과도, 습윤성은 더욱 향상되었으며 다공성 하이드로젤의 문제점인 기계적 강도도 다소 강해지는 결과를 얻었다.

알지네이트가 네트워크된 콘택트렌즈에 Na^+ 이온이 결합되면 Ca^{2+} 이온의 결합보다 기계적 강도를 제외한 나머지 모든 특성에서 우수함을 보였다.

다공성 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈에 알지네이트와 금속이온으로 두 번 결합시킴으로써 우수한 기능의 실리콘 하이드로젤 콘택트렌즈를 개발하였다.

감사의 글: 본 연구는 2021년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구 사업(No.

2021R1F1 A106332211)으로 연구되었습니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Nichols, J. J.; Ziegler C.; Mitchell, G. L.; Nichols, K. K. Self-reported Dry Eye Disease Across Refractive Modalities. *Investig. Ophthalmol. Vis. Sci.* **2005**, 46, 1911-1914.
- Lim, D.; Kulkarni, C. L.; Repella, D. A. Hydrophilic Polymers and Contact Lenses Made. Therefrom, European Patent EP0154270B1, 1985.
- Jones, L.; Jones, D.; Houlford, M. Clinical Comparison of Three Polyhexanide-Preserved Multi-Purpose Contact Lens Solutions. *Cont. Lens Anterior Eye* **1997**, 20, 23-30.
- Ko, N. Y.; Lee, K. M.; Lee, H. M. The Effect of Wettability and Protein Adsorption of Contact Lens by Alginate. *J. Kor. Chem. Soc.* **2017**, 61, 352-358.
- Sahabudeen, H.; Machatschek, R.; Lendlein, A. Multifunctionality as Design Principle for Contact Lens Materials. *Multifunct. Mater.* **2021**, 4, 042001.
- Young, M. D.; Benjamin, W. J. Oxygen Permeability of the Hypertransmissible Contact Lenses. *Eye Contact Lens.* **2003**, 29, 17-21.
- Carney, F. P.; Nash, W. L.; Sentell, K. B. The Adsorption of Major Tear Film Lipids *in Vitro* to Various Silicone Hydrogels over Time *Investig. Ophthalmol. Vis. Sci.* **2008**, 49, 120-124.
- Rae, S. T.; Huff, J. W. Studies on Initiation of Silicone Elastomer Lens Adhesion *in Vitro*: Binding Before the Indentation Ring. *CLAO J.* **1991**, 17, 181-186.
- Kusuma, V. A.; Gunawan, G.; Smith, Z. P.; Freeman, B. D. Gas Permeability of Cross-linked Poly(ethylene-oxide) Based on Poly(ethyleneglycol) Dimethacrylate and a Miscible Siloxane Co-monomer. *Polymer* **2010**, 51, 5734-5743.
- Murakami, K.; Aoki, H.; Nakamura, S.; Nakamura, S. I.; Takikawa, M.; Hanzawa, M.; Ishihara, M. Hydrogel Blends of Chitin/Chitosan, Fucooidan and Alginate as Healing-Impaired Wound Dressings. *Biomaterials* **2010**, 31, 83-90.
- Kumar, K. A.; Reddy, M. S.; Manohara, P.; Babu, P. S. A Review on Gastro retentive Superporous Hydrogels and Its Generations. *J. Chem. Pharm. Sci.* **2012**, 5, 78-81.
- Richard, A. G.; Park, H.; Park, K. Pore Structure of Superporous Hydrogels. *Polym. Adv. Technol.* **2000**, 11, 617-625.
- Jishan, A. A.; Arindam, C.; Bhupendra, S. C.; Manish, J.; Himanshu, M. V. A Conceptual Overview on Superporous Hydrogels. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* **2014**, 25, 166-173.
- Woo, C.; Heo, S.; Lee, H. M. Physical Properties of the Hydrogel Using Alginate. *J. Korean Ophthalmic Opt. Soc.* **2015**, 20, 463-469.
- Rowbotham, J. S.; Greenwell H. C. Dyer P. W Opening the Egg Box: NMR Spectroscopic Analysis of the Interactions between s-Block Cations and Kelp Monosaccharides. *Dalton Trans.* **2021**,

- 50, 13246-13255.
16. Boateng, J. S.; Matthews, K. H.; Stevens, H. N.; Eccleston, G. M. Wound Healing Dressings and Drug Delivery Systems: A Review. *J. Pharm. Sci.* **2008**, *97*, 2892-2923.
 17. Drury, J. L.; Dennis, R. G.; Mooney, D. J. The Tensile Properties of Alginate Hydrogels. *Biomaterials* **2004**, *25*, 3187-3199.
 18. Pozuelo, J.; Compañ, V.; González-Méijome, J. M.; González, M.; Mollá, S. Oxygen and Ionic Transport in Hydrogel and Silicone-Hydrogel Contact Lens Materials: An Experimental and Theoretical Study. *J. Membr. Sci.* **2014**, *452*, 62-72.
 19. Yang, C. H.; Wang, M. X.; Haider, H.; Yang, J. H.; Sun, J. Y.; Chen, Y. M.; Zhou, J.; Suo, Z. Strengthening Alginate/Polyacrylamide Hydrogels Using Various Multivalent Cations. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2013**, *5*, 10418-10422.
 20. Ko, N.-Y.; Lee, K. M.; Lee, H. M. The Effect of Wettability and Protein Adsorption of Contact Lens by Alginic Acid. *J. Kor. Chem. Soc.* **2017**, *61*, 352-358.
 21. Ko, N.-Y.; Lee, H. M. Effect of Ionic Natural Polysaccharides on the Functional Enhancement of Porous Hydrogel Contact Lenses. *Polym. Korea.* **2020**, *44*, 625-632.

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