



Study of the Physical Properties of HEMA/GDMA Thin Films Coated on an RGP Lens

Moon-Chan Park*

The Faculty of Beauty Health Sciences, Major in Ophthalmic Optics, Shinhan University, Uijeongbu 11644, Korea
(Received November 16, 2018; Revised December 3, 2018; Accepted December 12, 2018)

Purpose: This study was performed to characterize the physical properties of HEMA/GDMA thin films coated on an RGP lens. **Methods:** A lens bar with a diameter of 13 mm and length of 300 mm was flatly cut to a thickness of 3 mm and polished using a grinder. Then, various HEMA/GDMA thin films were coated on the RGP lens and their optical constants measured using VASE. The contact angle and transmittance of the thin film were measured, and its modulus and hardness were determined using a nanoindentation instrument. **Results:** The refractive index of the RGP lens was 1.456 and that of the thin film (sample 1) with HEMA coated on the RGP lens was 1.475. The contact angle of sample 1 was much smaller than that of the RGP lens, and the contact angle was slightly decreased with increasing GDMA concentration in samples 2, 3, and 4. The transmittance change of the RGP lens due to the soft lens coating was largely unchanged. The average elastic modulus and hardness of sample 1 coated with the soft lens were reduced more than those of the RGP lens. For samples 2, 3, and 4, no significant change was observed as a result of composition changes in the soft lens. **Conclusions:** The contact angles of the HEMA/GDMA thin films were smaller than those of the RGP lenses. The HEMA/GDMA thin films showed a smaller contact angle with increasing GDMA concentration and the transmittance of various HEMA/GDMA films were largely unchanged.

Key words: RGP lens, GDMA, Microhardness, Wetting angle

서 론

RGP 콘택트렌즈는 소프트 콘택트렌즈(이하 소프트 렌즈)보다 난시교정에 좋고 산소투과성이 높아 콘택트렌즈 사용에 따른 부작용이 적어 눈 건강에는 좋지만, 렌즈 재질 자체가 딱딱하여 이물감을 강하게 느끼며, 재질이 소수성을 가져 렌즈 표면의 습윤성이 낮아 착용감이 나쁘다. 이와 반대로 HEMA를 기반으로 하는 소프트 렌즈는 재질이 부드럽고 표면이 친수성으로 착용감이 좋은 반면 산소투과성이 좋지 않아 각막 부종 등으로 시력이 저하될 수 있다.^[1]

이러한 RGP 콘택트렌즈와 소프트 렌즈의 장점은 살리고 단점은 보완하기 위해 실리콘 아크릴레이트를 기반으로 하는 RGP 콘택트렌즈 경우, 재질의 습윤성을 높여 렌즈 착용에 대한 이물감을 줄이기 위해 불소화합물을 포함한 RGP 콘택트렌즈가 개발되었고,^[2] RGP 콘택트렌즈에 저온 플라즈마 처리를 하여 렌즈 재질의 습윤성을 높이는 방법이 사용되고 있다.^[3-5]

반면에 HEMA를 기반으로 하는 소프트 렌즈인 경우 산소투과성이 좋지 않지만 silicone rubber를 섞어 산소투과성을 높게 한 silicone hydrogel 렌즈를 개발하였다. 그러나 silicone이 소수성을 나타내므로 silicone hydrogel 렌즈 표면을 저온 플라즈마 처리를 하여 렌즈 표면을 친수성으로 만든다.^[3] 또는 친수기를 갖는 monomer를 plasma를 사용하여 silicone hydrogel 렌즈에 얇게 입히는 플라즈마 중합을 사용한다. 플라즈마 중합은 재료의 전체 특성은 변화시키지 않고 표면 성질만을 개질할 수 있으며, 모재와의 접착력이 매우 우수하며, 필름 코팅은 편향이 없고 가교도가 높다는 장점을 가지고 있다.^[6]

HEMA를 기반으로 하는 소프트 렌즈인 경우 습윤성을 증가시키면 재질의 강도가 떨어지고 침착물이 잘 부착된다는 단점이 있는데, 이를 보완하고 습윤성을 증가시키기 위해 HEMA와 Glycerol dimethacrylate(GDMA)를 섞어 중합을 한 후 접촉각을 측정하여 결과 GDMA를 섞은 결과 접촉각이 감소하였다.^[7]

이에 본 연구는 RGP 렌즈와 소프트 렌즈의 장점만을

*Corresponding author: Moon-Chan Park, TEL: +82-32-870-3432, E-mail: mcpark@shinhan.ac.kr

살리고 간단하게 만들 수 있는 RGP 렌즈 위에 소프트 렌즈의 중합을 통해 얇은 막을 코팅했다. 소프트 렌즈의 얇은 막은 HEMA에 GDMA를 섞어 중합한 후 굴절률, 접촉각, 투과율, 탄성률, 경도를 구해 RGP 렌즈와 HEMA만 코팅했을 때와 HEMA와 GDMA를 비율로 섞었을 때 물성을 비교해 보았다.

대상 및 방법

RGP 렌즈를 만들기 위해 tris(trimethylsiloxy) silane, MA, MMA를 사용하고 교차결합제로 EDMA를, 개시제 AIBN을 사용하여 중합하여 지름 13 mm이고 길이 300 mm의 봉 형태를 만든 다음 두께 3 mm버튼 형태로 잘랐다. 접촉각을 정확하게 측정하기 위해 표면을 연마기를 이용하여 평면으로 연마하였다.

RGP 렌즈 위에 소프트 렌즈 박막을 코팅하기 위해 HEMA, EDMA, AIBN, GDMA을 일정한 비율로 혼합한 액체에 RGP 렌즈를 20분 정도 담근 후 빼내어 80°C로 2시간 열 중합시켰다. RGP 렌즈 위에 소프트 렌즈 성분 배합 비율은 처음에는 GDMA를 넣지않고 HEMA와 EDMA만 혼합하였고 비율은 95%:5%로 하였다. 그 후 GDMA를 5% 첨가시키고 EDMA는 5% 그대로 해서 HEMA:EDMA:GDMA의 비율은 90%:5%:5%로 하였다. 그 다음 GDMA를 10%, 15%로 하고 HEMA는 85%, 80%로 해서 HEMA와 EDMA와 GDMA의 비율은 85%:5%:10%와 80%:5%:15%로 했으며 Table 1과 같다. 이 때 개시제는 AIBN를 사용하였다. 또한 RGP 렌즈와 같이 실리콘 웨이퍼를 담갔는데, 이는 박막의 두께를 측정하기 위해서이다.

RGP 렌즈 위에 소프트 렌즈 박막의 굴절률과 두께를 측정하기 위해 가변입사각 분광 타원계(variable angle spectroscopic ellipsometer; VASE, J.A. Woollam Co., Inc., USA)를 이용하였다. Curve fitting에 의하여 푸리에 계수인 α 와 β 를 구하여 소프트 렌즈 박막의 두께와 굴절률(238 nm에서 1033 nm까지의 파장영역)을 계산할 수 있었다.

RGP 렌즈 위에 소프트 렌즈의 광투과율은 Transmittance Meter(TM-1, Topcon, Japan)을 이용하여 280 nm에서 780 nm 파장 영역의 스펙트럼을 관찰하였다. 또한 RGP 렌즈

Table 1. Chemical composition of the soft lens thin films on the RGP lenses

Sample #	HEMA (%)	EDMA (%)	GDMA (%)
1	95	5	0
2	90	5	5
3	85	5	10
4	80	5	15

위에 소프트 렌즈 표면의 접촉각을 측정하였으며, 접촉각은 디지털카메라와 스마트앱을 이용하여 측정하였다.

박막의 탄성계수와 경도를 측정하기 위해 다이아몬드 압자를 시편 표면에 눌러 생기는 압입 깊이와 하중으로부터 알 수 있는 nanoindentation 장비를 사용하였다.

결과 및 고찰

1. RGP 렌즈와 RGP 렌즈 위에 HEMA/EDMA 박막의 굴절률과 두께

먼저 RGP 렌즈의 굴절률을 VASE를 이용하여 구하고, 그 후 RGP 렌즈 위에 HEMA와 EDMA를 얇게 코팅한 (sample 1)박막의 굴절률을 구해 비교하고자 하였다. 타원계로 검광자의 회전에 따른 각 방위각에 대한 빛의 세기를 측정하고, Fig. 1과 같이 curve fitting에 의하여 푸리에 계수인 α 와 β 를 구하면, 이로부터 RGP 렌즈와 HEMA/EDMA 박막(sample 1)의 굴절률과 두께를 계산할 수 있다.

RGP 렌즈의 굴절률을 타원계로 측정한 결과 Fig. 2와 같이 헬름 d선을 기준으로 한 굴절률은 1.456이며, 수소 F선과 C선의 굴절률은 각각 1.462, 1.453이므로 아베수는 45.916이다. RGP 렌즈 위에 HEMA/EDMA 박막(sample 1)의 굴절률과 두께는 타원계로 계산한 결과 Table 2과 같

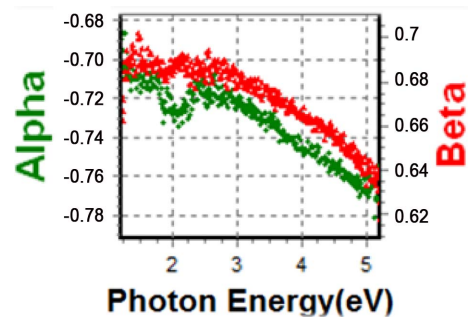


Fig. 1. Curve fitting of the VASE ellipsometer for the RGP contact lens.

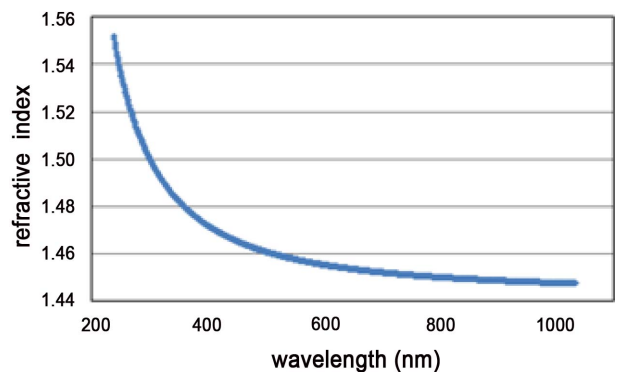


Fig. 2. Refractive index of the RGP contact lens from curve fitting of the VASE ellipsometer.

Table 2. Refractive index and thickness of the HEMA/EDMA film (sample 1) on the RGP contact lens, as determined by curve fitting of the VASE ellipsometer

Refractive index	1.472
Layer thickness	27 nm

이 굴절률은 1.475이고 두께는 27 nm이다.

RGP 렌즈의 굴절률 1.456이고 RGP 렌즈 위에 HEMA/EDMA 박막(sample 1)의 굴절률이 1.475로, RGP 렌즈와 sample 1과의 굴절률의 차이가 0.019(1.3%)이므로 RGP 렌즈와 HEMA/EDMA 박막 사이에 반사가 문제가 되지 않을 거라 여겨진다. 그 외 sample 2, sample 3, sample 4의 굴절률은 GDMA가 5%, 10%, 15%만큼 첨가되기 때문에 sample 1의 굴절률과 약간의 차이가 있어 RGP 렌즈와 HEMA와 EDMA를 얇게 코팅한 박막 사이에서 반사는 문제가 되지 않으리라 여겨진다.

2. RGP 렌즈와 RGP 렌즈 위에 HEMA/EDMA 박막의 접촉각

Fig. 3은 RGP lens 위에 소프트 렌즈를 코팅하지 않았을 때의 접촉각과 그 위에 소프트 렌즈를 얇게 코팅했을 때의 접촉각을 나타낸 것이다. (a)는 소프트 렌즈를 코팅하지 않았을 때 RGP 렌즈 표면의 접촉각으로 89.0°를 가리킨다. (b), (c), (d), (e)는 그 위에 소프트 렌즈를 얇게 코팅했을 때의 접촉각을 나타낸 것으로 Table 1에서 sample 1, 2, 3, 4일 때 접촉각을 나타낸 것으로 49.9°, 45.6°, 39.1°, 35.2°를 나타내며, 이를 그래프로 나타낸 것이 Fig. 4이다. 소프트 렌즈를 코팅을 하지 않았을 때 RGP 렌즈 표면의 접촉각이 89.0°에서 소프트 렌즈 코팅한 sample 1에서 49.9°로 39.1°만큼 줄었다. 이는 렌즈 표면이 RGP 렌즈인 하드 렌즈에서 HEMA/EDMA인 소프트 렌즈로 바뀌므로 렌즈 표면이 소수성에서 친수성으로 바뀌었기 때문이다. 그 후 sample 2과 sample 3, sample 4에서 45.6°,

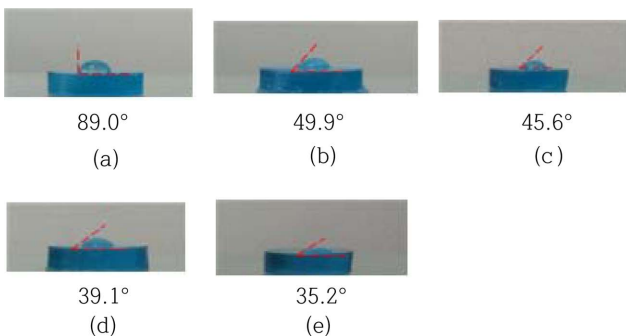


Fig. 3. Contact angles (a) without the soft lens thin film, (b) for sample 1, (c) for sample 2, (d) for sample 3, and (e) for sample 4 with soft lens thin films on the RGP lenses.

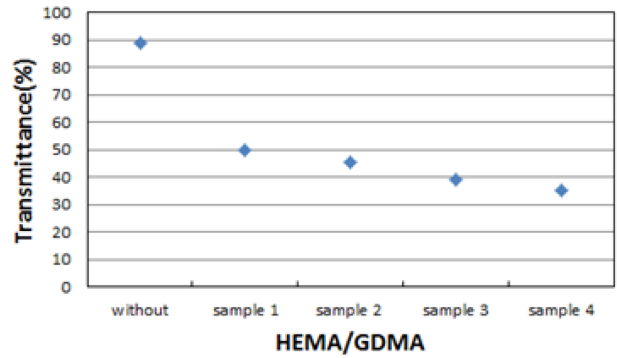


Fig. 4. Contact angles without the soft lens and for samples 1, 2, 3, and 4 with soft lens thin films on the RGP lenses.

39.1°, 35.2°로 접촉각이 감소하는 것은 소프트 렌즈의 GDMA 성분이 조금씩 증가하기 때문이라고 여겨진다.

3. RGP 렌즈와 RGP 렌즈 위에 HEMA/EDMA 박막의 투과율

Fig. 5은 소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈와 소프트 렌즈를 코팅한 RGP 렌즈 중 sample 1에 관한 파장에 대한 투과율로 가시광선, 자외선 A, 자외선 B에 대한 투과율이 나타내었고 오른쪽에는 CIE 좌표를 나타낸 것이다. 소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈의 가시광선의 투과율과 소프트 렌즈를 코팅한 RGP 렌즈 중 sample 1에 관한 가시광선의 투과율은 68%로 같고, 자외선 A 경우는 64%에서 61%로 떨어지고, 자외선 B의 경우 35%에서 33%로 떨어졌다. CIE x좌표는 0.276에서 0.278로, y좌표는 0.317에서 0.319로 거의 색변화가 없었다. 여기에서 가시광선의 투과율이 90% 이상이 아니고 68%로 나타나는 것은 시료의 두께가 3 mm로 두꺼우며 장파장 영역에서 흡수가 있기 때문이다. 실제 두께 0.15 mm처럼 얇게 한다면 90% 이상의 투과율을 나타낼 것이다.

Fig. 6은 소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈와 소

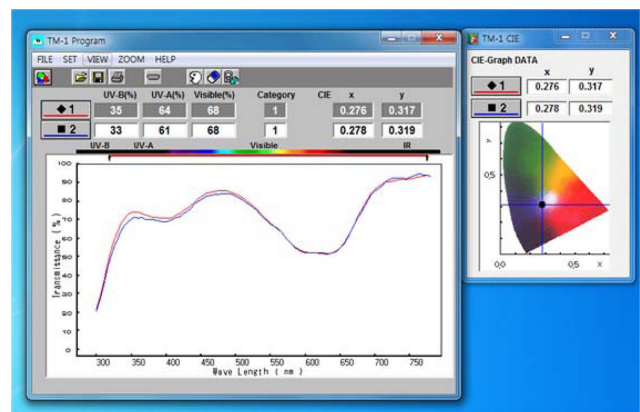


Fig. 5. Transmittance spectra without and with coating soft lens (sample 1) on the RGP lenses.

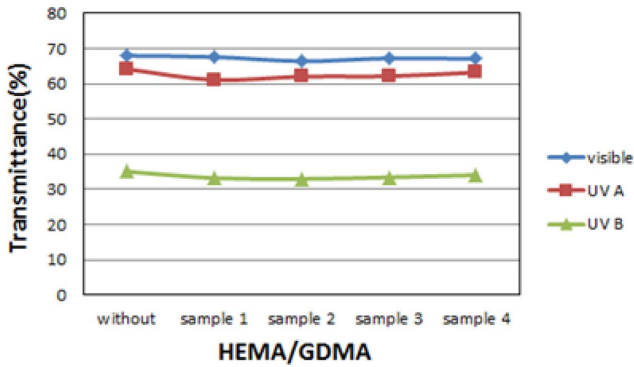


Fig. 6. Transmittance without and with coating soft lenses (samples 1, 2, 3, and 4) on the RGP lenses.

프트 렌즈를 코팅한 RGP 렌즈 중 sample 1, 2, 3, 4에 관한 파장에 대한 투과율로 가시광선, 자외선 A, 자외선 B에 대한 투과율을 나타내었다. 청색은 소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈와 소프트 렌즈를 코팅한 RGP 렌즈 중 sample 1, 2, 3, 4에 관한 파장에 대한 가시광선 투과율이고, 적색은 자외선 A에 관한 투과율이고, 녹색 그래프는 자외선 B에 대한 투과율을 나타낸다. 소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈와 소프트 렌즈를 코팅한 RGP 렌즈 중 sample 1, 2, 3, 4에 관한 가시광선, 자외선 A, 자외선 B의 투과율은 변화가 크지 않아 소프트 렌즈 코팅에 의한 RGP 렌즈의 투과율 변화는 거의 없는 것을 알 수 있었다.

4. RGP 렌즈와 RGP 렌즈 위에 HEMA/EDMA 박막의 탄성계수와 경도

RGP 렌즈와 RGP 렌즈 위에 소프트 렌즈를 코팅한 sample 1, 2, 3, 4에 대한 탄성계수와 경도 측정을 위해 nanoindentation 방법을 사용하였다. 이 방법은 다이아몬드 압자를 μN (또는 mN)의 미세하중으로 박막시편 표면에 눌렀을 때 생기는 반발력과 압입 깊이를 측정 후, 이를 압

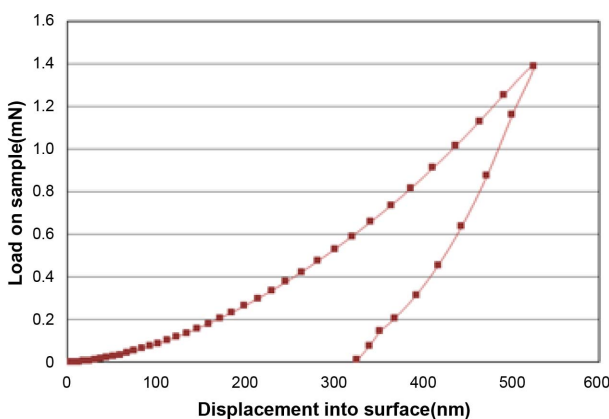


Fig. 7. Nanoindentation loading and unloading vs. depth curves on the surface of the RGP lens.

Table 3. Average modulus and hardness on the surface of the RGP lens without and with coating soft lens (samples 1, 2, 3, and 4)

	Average Modulus (GPa)	Average Hardness (GPa)
Without	5.1	0.26
Sample 1	2.9	0.07
Sample 2	3.6	0.06
Sample 3	3.2	0.05
Sample 4	3.2	0.06

흔 면적으로 계산하여 탄성계수와 경도를 구한다.

Fig. 7은 RGP 렌즈 표면 깊이에 따른 힘 곡선으로 왼쪽 곡선은 하중 시 곡선이며 오른쪽 곡선은 하중 제거 시 곡선으로, 최대 압입 깊이는 526 nm이고, 하중이 제거될 때의 최종 압입 깊이는 327 nm이다. 이들 수치와 하중 제거 시 곡선 기울기 수치를 통해서 시편의 경도와 탄성계수를 구할 수 있다.

Table 3은 소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈와 소프트 렌즈를 코팅한 sample 1, 2, 3, 4에 대해서 nanoindentation방법에 의해 얻은 힘-변위 곡선으로부터 얻은 평균 탄성계수와 평균 경도를 나타낸 것이다. 평균 탄성계수는 소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈에서 5.1 GPa에서 소프트 렌즈를 코팅한 sample 1에서 2.9 GPa로 반 가까이 줄고, sample 2에서 3.6 GPa, sample 3에서 3.2 GPa, sample 4에서 3.2 GPa로 소프트 렌즈를 코팅한 sample 성분 변화에 따라 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다.

평균 경도는 소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈에서 0.26 GPa에서 소프트 렌즈를 코팅한 sample 1에서 0.07 GPa로 줄고, sample 2에서 0.06 GPa, sample 3에서 0.05 GPa, sample 4에서 0.06 GPa로 평균 경도처럼 소프트 렌즈를 코팅한 sample 성분 변화에 따라 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다.

결론

RGP 렌즈와 소프트 렌즈의 장점만을 살리고 간단하게 만들 수 있는 RGP 렌즈 위에 소프트 렌즈를 중합을 통해 얇은 막을 코팅했다. 소프트 렌즈의 얇은 막은 HEMA에 GDMA를 섞어 중합한 후 굴절률, 접촉각, 투과율, 탄성률, 경도를 구해 RGP 렌즈와 HEMA만 코팅했을 때와 HEMA와 GDMA를 비율로 섞었을 때 물성을 비교해 보았다.

RGP 렌즈의 굴절률 1.456이고 RGP 렌즈 위에 HEMA/

EDMA를 코팅한 박막(sample 1)의 굴절률이 1.475로 굴절률의 차이가 0.019(1.3%)이므로 RGP 렌즈와 HEMA/EDMA를 코팅한 박막 사이에 반사가 문제가 되지 않을 거라고 여겨진다.

소프트 렌즈를 코팅을 하지 않았을 때의 RGP 렌즈 표면의 접촉각이 89.0°에서 소프트 렌즈 코팅한 sample 1에서 49.9°로 39.1°로 줄었다. 이는 렌즈 표면이 RGP 렌즈에서 HEMA/EDMA인 소프트 렌즈로 바뀜으로 렌즈 표면이 소수성에서 친수성으로 바뀌었기 때문이다. 그 후 sample 2과 sample 3, sample 4에서 45.6°, 39.1°, 35.2°로 접촉각이 감소하는 것은 소프트 렌즈의 GDMA 성분이 증가하기 때문이다.

소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈와 소프트 렌즈를 코팅한 RGP 렌즈 중 sample 1, 2, 3, 4에 관한 가시광선, 자외선 A, 자외선 B의 투과율은 변화가 크지 않아 소프트 렌즈 코팅에 의한 RGP 렌즈의 투과율 변화는 거의 없는 것을 알 수 있었다. 평균 탄성계수는 소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈에서 5.1GPa에서 소프트 렌즈를 코팅한 sample 1에서 2.9 GPa로 반 가까이 줄고, sample 2에서 3.6 GPa, sample 3에서 3.2 GPa, sample 4에서 3.2 GPa로 소프트 렌즈를 코팅한 sample 성분 변화에 따라 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 평균 경도는 소프트 렌즈를 코팅하지 않은 RGP 렌즈에서 0.26 GPa에서 소프트 렌즈를 코팅한 sample 1에서 0.07 GPa로 줄고, sample 2에서 0.06 GPa, sample 3에서 0.05 GPa, sample 4에서 0.06 GPa로 평균 경도처럼 소프트 렌즈를 코팅한 sample 성분 변화에 따라 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2018년도 신한대학교 학술연구비 지원으로 연구되었습니다.

REFERENCES

- [1] Kim HA, Byun JW, Kim HJ, Jeon IC, Mah KC. The short-term effect and durability of surface plasma treatment of RGP contact lenses. *Korean J Vis Sci.* 2012; 14(4):391-401.
- [2] Gasson A, Morris J. *The contact lens manual: a practical guide to fitting*, 3rd Ed. Butterworth-Heinemann, 2003; 87-88.
- [3] Young R, Tapper T. Contact lenses: plasma surface treatment. *Optician.* 2007;6(7):48-52.
- [4] Yin S, Wang Y, Ren L, Zhao L, Kuang T, Chen H et al. Surface modification of fluorosilicone acrylate RGP contact lens via low-temperature argon plasma. *Appl Surf Sci.* 2008;255(2):483-485.
- [5] Ren L, Yin S, Zhao L, Wang Y, Chen H, Qu J. Study on the surface of fluorosilicone acrylate RGP contact lens treated by low-temperature nitrogen plasma. *Appl Surf Sci.* 2008;255(2):473-476.
- [6] Biederman H, Carney F, Chabreck P, Vogt J, Houriet R, Hofmann H et al. Plasma treatment of solid surfaces for biomedical applications. *Eur Cells Mater.* 2001;2(1):60-62.
- [7] Cho SA, Kim TH, Sung AY. Polymerization and characterization of ophthalmic polymer containing glycerol dimethacrylate with high wettability. *J Korean Chemical Soc.* 2011;55(2):283-289.

RGP 렌즈 위 코팅한 HEMA/GDMA 박막의 물성 연구

박 문 찬*

신한대학교 뷰티헬스사이언스부 안경광학전공, 의정부 11644

투고일(2018년 11월 16일), 수정일(2018년 12월 3일), 게재확정일(2018년 12월 12일)

목적: RGP 렌즈 위에 여러 가지 종류 HEMA/GDMA 박막을 만들고 그의 물리적 성질을 연구하였다. **방법:** 지름이 13 mm이고 길이가 300 mm인 렌즈봉을 3 mm의 두께로 편평하게 자른 후 연마한 후 RGP 렌즈 위에 여러 가지 HEMA/GDMA 박막을 만들었다. RGP 렌즈와 HEMA/GDMA 박막의 광학상수를 VASE를 이용하여 측정하였다. RGP 렌즈와 여러 가지 HEMA/GDMA 박막의 접촉각과 투과율을 측정하였다. 또한 RGP 렌즈와 여러 가지 HEMA/GDMA 박막의 탄성계수와 경도를 nanoindentator를 이용하여 측정하였다. **결과:** RGP 렌즈의 굴절률 1.456이고 RGP 렌즈 위에 HEMA를 코팅한 박막(sample 1)의 굴절률이 1.475이다. sample 1의 접촉각은 RGP 렌즈에 비해 많이 줄고, 그 후 sample 2, sample 3, sample 4에서는 GDMA 농도가 증가함에 따라 접촉각이 조금씩 감소한다. 소프트렌즈 코팅에 의한 RGP 렌즈의 투과율 변화는 거의 없는 것을 알 수 있었다. 평균 탄성계수와 평균 경도는 소프트렌즈를 코팅한 sample 1은 RGP 렌즈보다 많이 줄고, sample 2, 3, 4에서는 소프트 렌즈를 코팅한 sample 성분 변화에 따라 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다. **결론:** HEMA를 코팅한 박막에서는 RGP 렌즈에 비해 접촉각이 많이 작아지고 여러 가지 HEMA/GDMA 박막에서는 GDMA 농도가 커짐에 따라 렌즈 표면의 접촉각이 조금씩 작아지는 것을 알 수 있었고, 여러 가지 HEMA/GDMA 코팅한 박막의 투과율은 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

주제어: RGP 렌즈, GDMA, 미소경도, 접촉각