

Study of Contact Lens Materials with SiO₂ Nanoparticle Additives Using the Sol-Gel Method

Ji-Yeon Hwa^{1,a} and A-Young Sung^{2,b,*}

¹Dept. of Optometry, Vision Science, Daegu Catholic University, Student, Daegu 38430, Korea

²Dept. of Optometry, Vision Science, Daegu Catholic University, Professor, Daegu 38430, Korea

(Received December 7, 2023: Revised December 14, 2023: Accepted December 15, 2023)

Purpose: This study compared and analyzed the physical properties of lenses manufactured by adding SiO₂ nanoparticles synthesized by the Sol-Gel method and investigated their utility as a high-refractive-index contact lens material. **Methods:** SiO₂ nanoparticles were manufactured using the Sol-Gel method, and the physical properties were measured by copolymerizing the synthesized SiO₂ with 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) and N-vinyl-2-pyrrolidone(NVP). **Results:** Measurements of the physical properties yielded a refractive index of 1.4351. In academic writing, we avoid the use of tildes (~) to mean “approximately” or to indicate a range. -1.4554, visible light transmittance of 92.26-95.94%, water content of 30.16-37.05%, contact angle of 58.75-68.85°, and tensile strength of 0.066-0.144 kgf/mm². In the S group, as the addition ratio increased, the refractive index decreased and the water content increased. In the SN group, both the refractive index and water content increased as the addition ratio increased. **Conclusions:** Surface analysis confirmed the synthesis of SiO₂ nanoparticles through scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). In the S and SN groups, wettability increased and decreased, respectively. Therefore, these materials are considered useful for high-water and high-refractive-index contact lenses, respectively.

Key words: SiO₂, Nanoparticles, N-vinyl-2-pyrrolidone, Sol-Gel method

서 론

현재 물리, 화학적 특성으로 다양한 분야에서 여러 가지 공중합체가 널리 사용되고 있으며,^[1-3] 의료용 고분자의 활용은 다양하게 각광 받고 있다. 특히 의료용 고분자 중에 안의료용 고분자는 시력의 약화와 노령인구의 증가로 인해 공중합체를 사용하여 다양한 기능성 고분자 재료에 관한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다.^[4-6] 안의료용 고분자 중에 비중을 많이 차지하는 콘택트렌즈는 각막 (cornea)에 착용하기 때문에 표면의 친수성(surface hydrophilicity)과 생체적합성(biocompatibility)또는 습윤성이 매우 중요하며, 시력교정의 목적을 만족할 수 있는 광 투과율(optical transmittance), 굴절률(refractive index)및 함유율(water content)과 같은 특성이 매우 중요하다. 친수성 콘택트렌즈(hydrogel contact lens)는 굴절률이 증가함에 따라 함유율은 감소 되기 때문에 고 굴절률 재료를 콘택트렌즈에 적용하는데 어려움이 따른다.^[7,8] 이를 보완하기 위한 새로운 접근 방식인 실리카 나노입자를 형성하는 SiO₂ 나노입자는 주로 광학렌즈의 코팅과 같은 Sol-Gel법을

활용한 광학분야, 저온 세라믹 제조분야, 전자재료, 생의학 재료, 나노입자의 합성 등 넓은 범위에 응용되는 합성 기술로써 Sol-Gel법을 통해 TEOS(tetraethyl orthosilicate)에서 합성된 SiO₂(Nanoparticle)를 폴리머에 블렌딩하면 가스 투과성을 증가시킬 수 있다고 보고되어 있다.^[9,10] 또한 Sol-Gel법을 활용하여 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈(silicone hydrogel contact lens)를 제조하였을 때 투명한 렌즈를 얻을 수 있다고 보고되어 있다.^[11] 본 연구는 Sol-Gel 법을 통해 SiO₂ nanoparticle를 합성하였고, HEMA 및 NVP와 같은 친수성 물질의 매트릭스와 함께 고분자 중합을 하였다. 생성된 고분자의 물리적 특성을 측정하여 고 굴절률을 포함한 기능성 콘택트렌즈 재료로서의 그 활용도를 평가하였다.

재료 및 방법

1. 고분자 중합

1) Sol-Gel 법을 활용한 SiO₂ nanoparticle 합성

SiO₂ nanoparticle은 TEOS의 가수분해 및 축합 반응인 Sol-Gel법으로 제조하였다.^[12,13] Tetraethyl orthosilicate

*Corresponding author: A-Young Sung, TEL: +82-53-359-6790, E-mail: say123sg@hanmail.net

Authors ORCID: ^ahttps://orcid.org/0009-0009-1483-2557, ^bhttps://orcid.org/0000-0002-9441-919X

(TEOS), hydrochloric acid(HCL), Ethanol의 경우 모두 Aldrich 사에서 구입하여 사용하였다. SiO₂ 나노입자 합성을 위해 삼각플라스크에 2 mL의 Ethanol, 1 mL의 TEOS, 4 mL의 증류수 및 0.1 mL의 HCl를 넣고 반응온도를 50°C를 유지하였으며, 1시간 30분 동안 교반한 후 합성하였다.

2) SiO₂ nanoparticle를 포함한 콘택트렌즈 제조

HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate), EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate), AIBN(azobisisobutyronitrile), NVP(N-vinyl-pyrrolidone)은 모두 Aldrich 사에서 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈는 캐스트 몰드법(cast mould)을 사용하여 렌즈를 제조하였다. 친수성 콘택트렌즈의 주재료인 HEMA, 교차결합제인 EGDMA, 개시제인 AIBN를 기본 조합으로, 합성된 SiO₂ nanoparticle을 각각 1~10%의 비율로 첨가하여 S그룹으로 명명하였다. 또한 HEMA, EGDMA, AIBN 및 친수성 모노머인 NVP를 기본 조합으로 합성된 SiO₂ nanoparticle을 1~10%의 비율로 각각 첨가하여 SN그룹으로 명명하였다. 공중합하여 배합된 모노머를 콘택트렌즈 몰드에 주입시키고 100°C에서 1시간 열중합 한 후 각각의 콘택트렌즈는 0.9%의 염화나트륨(NaCl) 생리 식염수에 24시간 수화시켰다. SiO₂ 나노입자를 제조된 콘택트렌즈에 첨가하였을 때 투명성과 내구성을 위해 광투과율, 굴절률, 흡수율 등의 물리적 특성을 평가하였다. 실험에 사용된 Sample, S그룹은 비율별로 각각 Ref-S, S1, S5, S7, S10로 각각 명명하였으며, SN그룹은 비율에 따라 Ref-SN, SN1, SN5, SN7, SN10로 각각 명명하였다. 실험에 사용한 콘택트렌즈의 배합비를 나타내었다(Table 1).

2. 사용 기기 및 분석

제조된 렌즈의 굴절률은 ABBE Refractometer(NAR-1T)를 사용하여 수화된 상태의 콘택트렌즈를 표면에 있는

Table 1. Percent compositions of polymers(Unit: %)

Sample	NVP	HEMA	EGDMA	AIBN	SiO ₂	
Ref-S	-	98.81	0.99	0.20	-	
S1	-	97.84	0.98	0.20	0.10	
S-group	S5	-	94.11	0.94	0.19	0.48
	S7	-	92.35	0.92	0.18	0.65
	S10	-	89.83	0.90	0.18	0.91
Ref-SN	9.09	89.83	0.90	0.18	-	
SN1	9.00	88.94	0.89	0.18	0.10	
SN5	8.66	85.55	0.86	0.17	0.48	
SN7	8.50	83.95	0.84	0.17	0.65	
SN10	8.26	81.66	0.82	0.16	0.91	

물기를 제거한 상태에서 측정하였다. 광투과율의 경우 Optical Transmittance(Cary 60)를 사용하였으며, UV-B, UV-A 및 Vis. 영역에 대해 백분율로 표시하여 그 투과율을 나타내었다. 흡수율 측정은 microwave oven을 사용하여 중량측정법을 통해 측정하였으며, 렌즈 표면의 접촉각은 Contact Angle Instrument(DSA30)를 사용하여 습윤성을 분석하였다. 또한 렌즈의 내구성 평가를 위한 인장강도는 인장시험기(AGS-X 20N)를 사용하여 렌즈의 수분을 제거한 상태에서 측정하였다. 모든 시험은 시료를 각각 5회 반복 측정하여 평균 값으로 나타내었다.

결과 및 고찰

1. Sol-Gel 법을 활용한 콘택트렌즈 제조

Sol-Gel법으로 SiO₂를 합성하여 고분자를 중합한 결과, 투명한 콘택트렌즈가 제조되었으며, 제조된 렌즈의 형상 및 SiO₂ 합성을 확인하기 위한 SEM-EDS 결과를 각각 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 SEM을 통하여 나노입자의 유무를 관찰한 결과, A는 SiO₂ nanoparticle의 미세구조가 확인되었으며, EDS를 활용하여 측정한 결과, B는 Si(41.22%)와 O(52.43%) 원소 외에 C(6.34%) 원소가 나타났다. Fig. 2를 통해 Sol-Gel법으로 A.Ref-SN, B.SN1, C.SN5, D.SN7, E.SN10의 SN그룹 렌즈가 투명하게 제조되었음을 확인하였다.

2. 광투과율(optical transmittance)

제조된 렌즈의 광 투과율을 측정한 결과, SiO₂ 나노입자의 비율이 증가할수록 S그룹의 평균 광투과율은 UV-B는 74.27~69.87%, UV-A는 93.75~89.68% 그리고 Vis.영역의 결과는 95.94~92.26%으로 각각 나타났다. SiO₂ 나노입자의 비율이 1~10%로 점점 증가할수록 SN그룹의 평균 광

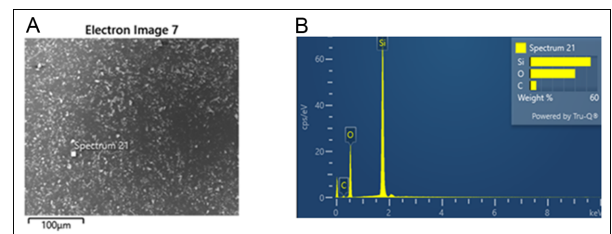


Fig. 1. SEM-EDS of samples. A. SEM, B. EDS

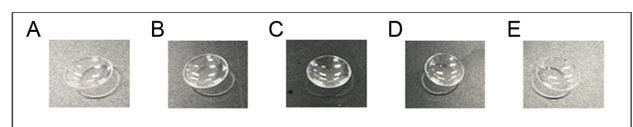


Fig. 2. Hydrated contact lens samples. A. Ref-SN, B. SN1, C. SN5, D. SN7, E. SN10

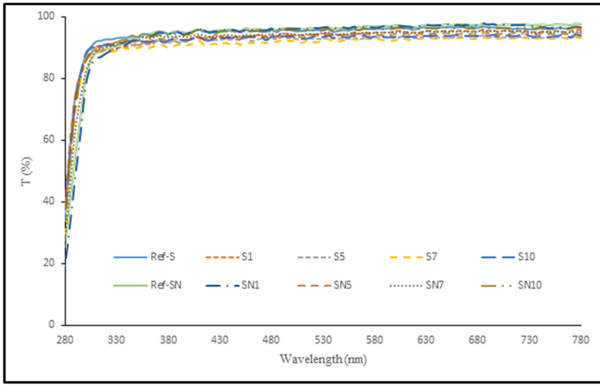


Fig. 3. Optical transmittance of samples.

투과율은 UV-B는 73.92~55.04%로 나타났으며 UV-A는 92.75~89.07%, Vis.의 측정결과는 95.79~92.62%으로 각각 나타났다. SN그룹이 S그룹에 비해 UV-B영역의 자외선을 효과적으로 차단하는 것으로 나타났으며, 가시광선 영역에서는 모든 조합이 90% 이상으로 나타나 콘택트렌즈의 투명성을 확인하였다. 각 그룹별 광투과율 측정결과를 나타내었다(Fig. 3).

3. 굴절률(refractive index)

렌즈의 굴절률을 측정한 결과, SiO₂ 나노입자가 포함되지 않은 Ref-S는 1.4346, Ref-SN는 1.4324으로 각각 나타났다. S그룹은 SiO₂ 나노입자의 비율이 증가할수록 1.4351~1.4340으로 나타나 굴절률이 감소하였으며, SN그룹은 SiO₂ 나노입자의 비율이 증가할수록 1.4436~1.4554으로 나타나 굴절률이 증가하였다. 일반적으로 친수성 모노머가 첨가된 하이드로겔 렌즈는 굴절률은 감소하고 함유율이 증가하는 것으로 나타나지만 본 연구에서 사용된 친수성 모노머인 NVP를 첨가한 SN그룹의 물성은 다소 상반되는 현상을 나타내었다. 이는 Sol-Gel 법으로 인해 낮은 온도를 이용하여 겔화를 가속화하고, 겔화 시간을 증가시켜 물질이 온도, 압력, 외부 자기장 등 일정한 외적 조

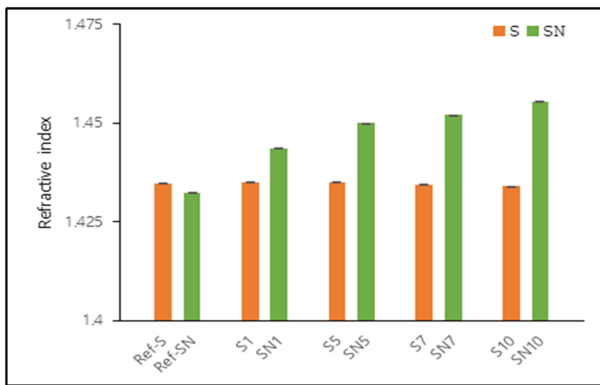


Fig. 4. Refractive index of samples.

건에 따라 한 상(phase)에서 다른 상으로 바뀌는 현상인 상전이로 인한 물성 변화가 일어난 것으로 판단된다.^[14] S 그룹과 SN그룹의 굴절률에 관한 비교 그래프를 나타내었다(Fig. 4).

4. 함유율(water content)

렌즈의 함유율을 측정한 결과, Ref-S의 평균 함유율은 36.70%, Ref-SN의 평균 함유율은 39.72%으로 각각 나타났다. SiO₂ 나노입자를 비율별로 첨가한 S그룹의 평균 함유율은 35.15~37.05%로 나타나 SiO₂ 나노입자의 비율이 증가할수록 함유율이 증가였다. 또한, SN그룹은 33.56~30.16%로 나타나 SiO₂ 나노입자의 비율이 증가할수록 함유율이 감소하였다. SN그룹이 S그룹에 비해 함유율이 낮은 것으로 나타났으며, 굴절률 결과와는 반비례 관계를 나타냈다. 각 그룹의 함유율 측정결과를 그래프로 각각 나타내었다(Fig. 5).

5. 습윤성(wettability)

제조된 콘택트렌즈의 습윤성을 확인하기 위해 접촉각을 측정한 결과, Ref-S는 62.5°, Ref-NVP는 58.0°으로 각각 나타났다. 하이드로겔 소재에 SiO₂ 나노입자의 비율별로 첨가한 S그룹은 64.8°~58.7°으로 나타나 습윤성이 증가하는 특성을 나타내었다. 반면 일반적인 친수성 모노머는 습윤성이 증가하는 특성을 나타내지만 SN그룹은 67.1°~68.8°으로 나타나 습윤성이 감소하는 특성을 나타내어 함유율의 결과와 비례하는 것으로 나타났다. 접촉각 측정결과 그래프 및 측정 이미지를 나타내었다(Fig. 6,7).

6. 인장강도(tensile strength)

제조된 렌즈의 인장강도를 측정한 결과, Ref-S는 0.146 kgf/mm², Ref-SN 0.063 kgf/mm²로 각각 측정되었다. SiO₂ 나노입자의 비율별로 첨가한 S그룹은 0.067~0.144 kgf/mm²로 측정되었으며, SN그룹은 0.066~0.121 kgf/mm²로 측정

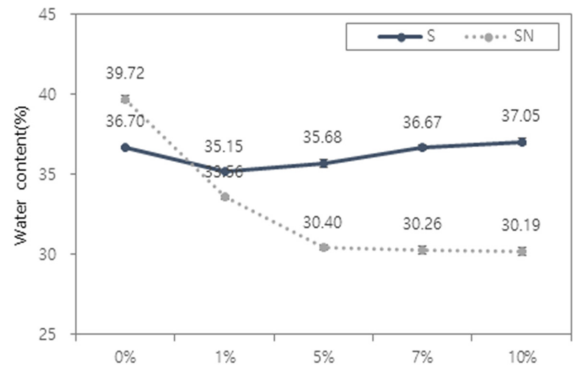


Fig. 5. Water contents of samples.

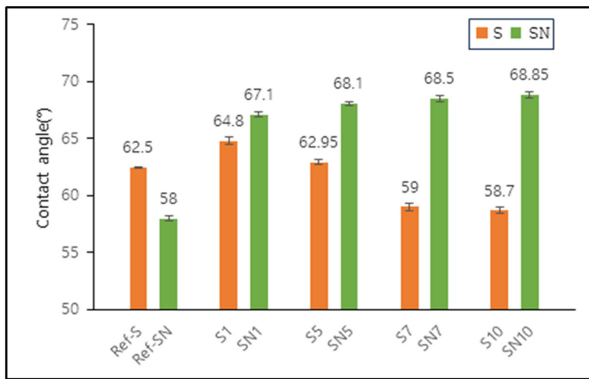


Fig. 6. Contact angles of samples.

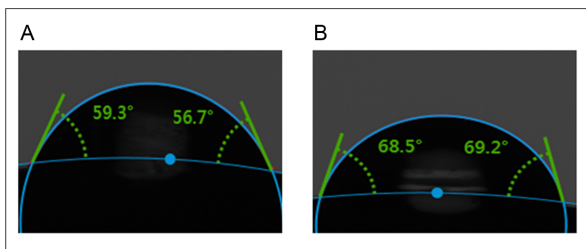


Fig. 7. Contact-angle images of samples. A. S10, B. SN10

되었다. 두 조합 모두 SiO_2 의 첨가율이 증가할수록 렌즈의 인장강도가 증가하는 것으로 나타났다.

결론

본 연구에서는 Sol-Gel 공정을 통해 SiO_2 nanoparticle을 합성하였으며, SEM-EDS를 통해 SiO_2 합성을 확인하였다. 합성된 SiO_2 nanoparticle를 HEMA 및 NVP에 각각 공중합하여 물리적 특성을 측정된 결과, S그룹은 첨가율이 증가할수록 굴절률이 감소되었으며, 흡수율은 증가, 습윤성을 향상되는 것으로 나타났다. 그러나 일반적인 친수성 NVP 모노머의 물성과 달리 SN그룹에서는 첨가제의 양이 증가할수록 굴절률은 증가하고, 흡수율은 다소 감소하였으며 UV-B영역에서의 자외선차단과 가시광선 영역에서 투과율이 90% 이상으로 나타나 투명한 렌즈로 만들 수 있는 기능성 콘택트렌즈 재료로서의 활용도를 볼 수 있었다. 이는 친수성 렌즈의 제조공정에 긍정적인 영향을 줄 수 있으며 고 흡수 및 고 굴절률 콘택트렌즈의 소재로 유용하게 사용될 것으로 판단된다.

References

[1] Soloukhin VA, Posthumus W, Brokken-Zijp JCM, et al. Mechanical properties of silica-(meth)acrylate hybrid

coatings on polycarbonate substrate. *Polymer*. 2002;43(23): 6169-6181. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00542-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00542-6)

- [2] Diduch K, Wubbenhorst M, Kucharski S. Photocurrent generation of bi-functional carbazole containing polymers. *Synth Met*. 2003;139(2):515-520. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(03\)00352-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00352-7)
- [3] Takase H, Natansohn A, Rochon P. Photocrosslinked surface relief gratings on azobenzene-containing copolymer films. *Polymer*. 2003;44(24):7345-7351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.035>
- [4] Kim TH, Sung AY. Copolymerization and contact lens application of HEMA-substituted polyphosphazene. *J Korean Chem Soc*. 2009;53(3):340-344. DOI: <https://doi.org/10.5012/jkcs.2009.53.3.340>
- [5] Ye KH, Sung AY. Synthesis and application for ophthalmic material of polydimethylsiloxane with methacrylate endgroup. *J Korean Chem Soc*. 2009;53(3):335-339. DOI: <https://doi.org/10.5012/jkcs.2009.53.3.335>
- [6] Kim TH, Kim DE, Sung AY. Study on the functionality and application of natural-polymer with biocompatibility. *J Korean Chem Soc*. 2009;53(5):547-552. DOI: <https://doi.org/10.5012/jkcs.2009.53.5.547>
- [7] Kim TH, Sung AY. Study on the ophthalmic lens materials with high refractive index containing vinylisole. *J Korean Chem Soc*. 2010;54(6):755-760. DOI: <https://doi.org/10.5012/jkcs.2009.53.5.547>
- [8] Song KS, Kim TH, Sung AY. Change of the strength and refractive power of ophthalmic lens with water content of hydrophilic polymer containing HEMA. *J Korean Chem Soc*. 2013;57(2):300-305. DOI: <https://doi.org/10.5012/jkcs.2013.57.2.300>
- [9] Ahn J, Chung WJ, Pinnau I, et al. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *J Membr Sci*. 2008;314(1-2):123-133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.031>
- [10] Ahn J, Chung WJ, Pinnau I, et al. Gas transport behavior of mixed-matrix membranes composed of silica nanoparticles in a polymer of intrinsic microporosity(PIM-1). *J Membr Sci*. 2010;346(2):280-287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.047>
- [11] Jun J, Jeong KS. Physical properties of silicone hydrogel contact lens with chemical structure of silicone monomers. *Korean J Vis Sci*. 2022;24(2):179-187. DOI: <https://doi.org/10.17337/JMBI.2022.24.2.179>
- [12] Kim GD, Lee DA, Moon JW, et al. Synthesis and applications of TEOS/PDMS hybrid material by the sol-gel process. *Appl Organometal Chem*. 1999;13(5):361-372. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199905\)13:5<361::AID-AOC829>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199905)13:5<361::AID-AOC829>3.0.CO;2-P)
- [13] Huang HH, Orlor B, Wikes GL. Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric species into sol-gel glasses. 3. Effect of acid content, tetraethoxysilane content, and molecular weight of poly

(dimethylsiloxane). *Macromolecules*. 1987;20(6):1322-1330.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00172a026>

[14] Ryl A, Owczarz P. Influence of injection application on

the sol-gel phase transition conditions of polysaccharide-

based hydrogels. *Int J Mol Sci*. 2021;22(24):13208. DOI:

<https://doi.org/10.3390/ijms222413208>

Sol-Gel법을 활용하여 합성된 실리콘 나노입자 첨가제를 포함한 콘택트렌즈 재료 연구

화지연¹, 성아영^{2,*}

¹대구가톨릭대학교 대학원 안경광학과, 학생, 대구 38430

²대구가톨릭대학교 안경광학과, 교수, 대구 38430

투고일(2023년 12월 7일), 수정일(2023년 12월 14일), 게재확정일(2023년 12월 15일)

목적: 본 연구는 Sol-Gel 법으로 합성된 SiO₂ 나노입자를 첨가하고 사용하여 제조된 렌즈의 물성을 비교 및 분석하고 고 굴절률 콘택트렌즈 소재로서의 활용도를 알아보려고 하였다. **방법:** SiO₂ 나노입자는 Sol-Gel 법을 활용하여 제조하였으며, 합성된 SiO₂를 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)와 N-vinyl-2-pyrrolidone(NVP)에 공중합 하여 물성을 측정하였다. **결과:** 물리적 특성을 측정한 결과, 굴절률은 1.4351~1.4554, 가시광선 투과율은 92.26~95.94%, 흡수율은 30.16%~37.05%, 접촉각은 58.75°~68.85°, 그리고 인장강도는 0.066~0.144 kgf/mm² 값을 나타내었다. S그룹의 경우, 첨가비율이 증가할수록 굴절률은 감소하고 흡수율은 증가하였으며, SN그룹의 경우, 첨가비율이 증가할수록 굴절률 및 흡수율이 증가되는 결과를 나타내었다. **결론:** SiO₂ 나노입자는 SEM-EDS를 통해 합성을 확인하였다. S그룹의 경우, 습윤성을 증가시키며, SN그룹의 경우, 습윤성이 감소되는 것으로 나타나 각각 고 흡수 및 고 굴절률 콘택트렌즈의 소재로 유용하게 사용될 것으로 판단된다.

주제어 : SiO₂, 나노입자, N-vinyl-2-pyrrolidone, Sol-Gel 방법