

유-무기 하이브리드 재료와 자외선 흡수제의 배합에 의한 자외선 차단 코팅

유동식*, 이지호**, 도영웅**, 박성애**, 하진욱**

*경운대학교 안경광학과

**순천향대학교 에너지환경공학과

e-mail: yds@ikw.ac.kr, chejwh@sch.ac.kr

UV Blocking Coatings by Combination of Organic-inorganic Hybrid materials and UV absorbers

Dong-Sik Yu*, Ji-Ho Lee**, Young-Woong Do**, Seong-Ae Park**, Jin-Wook Ha**

*Dept. of Visual Optics, Kyungwoon University

**Energy Environmental Eng., Soonchunhyang University

요 약

눈은 자외선과 가시광선에 노출되어 있다. 눈은 자외선 노출에 해로우므로 모든 자외선으로부터 눈을 보호해야 한다. 본 연구에서는 자외선 차단을 위해 투명 플라스틱에 유-무기 하이브리드 재료와 자외선 흡수제의 배합에 의한 자외선 차단 코팅하였고, PMMA, CR 39 및 PC기재에 적용하여 자외선 차단 효과를 조사하였다. 자외선 흡수제의 양이 증가할수록 자외선의 투과도는 낮았다. PMMA의 경우 자외선 투과도를 현저히 감소시켰으며 CR 39에서도 자외선 차단 효과가 있는 것으로 나타났다. 한편, PC자체에서는 자외선 차단효과가 있는 것으로 평가되었다. CR 39 렌즈의 부착력, 내약품성, 내온수성은 우수하였고, 연필 경도의 경우 4H였으며 내마모성은 좋지 않았다.

1. 서론

태양광은 우리 눈으로 볼 수 있는 가시광선(visible light ray), 파장이 긴 적외선(infrared ray), 파장이 짧은 자외선(UV, ultraviolet ray) 영역으로 나눈다. 자외선은 태양광 중에서 가장 짧은 파장으로 눈에 해롭다. 자외선 노출은 광각막염(photokeratitis), 백내장(cataract), 노인성 황반변성(aged-related macular degeneration) 등과 같은 질환을 유발한다. 오늘날 오존층이 얇아져 태양으로부터의 자외선은 점점 증가하는 추세다. 현대인들은 야외에서 더 많은 여가를 즐기고, 과거보다 더 많은 자외선 노출 환경에 놓이게 되었다.

자외선으로부터 시력을 보호하는 수단은 불필요한 파장을 차단하는 흡수제나 반사 필터를 이용한 안경(spectacle)형태로 가능하다. 플라스틱과 같은 폴리

머 형태의 렌즈는 유리렌즈보다 차단효과가 있지만 자외선의 모든 영역에서 차단효과가 있는 것은 아니며, 차단 효과는 재질에 따라 다양하다. 대부분의 생산자들은 자외선 차단 목적으로 자외선 흡수제(UV absorber)를 사용하며, 모노머에 자외선 흡수제를 넣어 플라스틱 렌즈를 만드는 body casting(또는 in mass)방법으로 자외선 차단 기능의 렌즈를 생산하고 있다.

본 연구는 표면 코팅 기술을 이용한 자외선 차단 렌즈에 관한 연구이며 플라스틱 렌즈의 하드코팅과 동시에 진행함으로써 공정을 단순화하고 효과적인 플라스틱 렌즈 생산을 도모하는데 있다. 이를 위해서 렌즈의 기능성이 부여된 유-무기 하이브리드 하드코팅의 성분과 배합 및 코팅 조건으로 적용 가능한 자외선 흡수제와 용제를 선정하고 하드코팅과 동

시에 자외선 차단 코팅을 실시하여 렌즈의 자외선 차단성과 렌즈의 표면 평가를 실시하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

methyiltrimethoxysilane(MTMS), 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTS 또는 GLYMO), tetraethyl orthosilicate(TEOS)을 유-무기 하이브리드 재료로 사용하였다. 자외선 흡수제로 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole(UV P), 2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl -5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole (UV326), 2-(2'-Hydroxy-5'-tert-octylphenyl)-benzotriazole(UV 329) 및 2-Hydroxy-4-octoxy benzophenone (UV 531)을 사용하였다. 플라스틱 시트로 polymethyl methacrylate(PMMA)와 polycarbonate(PC)을 사용하였다.

2.2 자외선 차단 코팅

코팅 전구체로 사용되는 실란 화합물을 에탄올 용액에 혼합 교반하였다. 한편 일정량의 증류수에 진한 염산을 희석한 용액을 위 혼합액에 천천히 적가하면서 상온에서 교반하였다. 코팅액 제조에 사용된 반응물인 실란계 : 에탄올 : 증류수 : 염산의 몰 비는 1: 4 : 4 : 0.03로 하였다. 실란계로는 GPTS : MTMS: TEOS 의 몰 비는 1 : 1 : 2 로 하였다. 자외선 흡수제를 메틸 에틸 케톤 (MEK)에 녹여 코팅액과 혼합 교반하고 흐름코팅(flow coating)을 하였다.

2.3 코팅평가

코팅된 안경렌즈의 평가에서 투과율 측정은 UV/VIS spectrophotometer(일본산, SHIMADZU 1650), 내마모성, 부착성, 내온수성 및 내약품성도 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자외선 흡수제와 특성 평가

자외선 차단 기능을 갖는 플라스틱 렌즈는 자외선 흡수제의 선택이 우선 결정되어야 한다. 그 선택 기준으로 플라스틱 렌즈에 적용 가능하여야 하며, 하드코팅 공정과 함께 적용 가능한 용해도와 자외선 흡수가 적정 농도에서도 일어나야 한다. 이 기준으로 벤조트리아졸계의 UV P, UV 326, UV 329와 벤조페논계인 UV 531을 선택하였다. UV P는 벤조트리아졸계로서

336nm에서 가장 강한 흡수대를 보이며 290-340nm에서 많은 자외선을 흡수하였다. UV 326는 348nm에서 가장 강한 흡수대를 나타내며 대부분이 250-350nm에서 자외선 흡수하였다. UV 329 또한 벤조트리아졸계로 336nm에서 가장 흡수대가 좋으며 대체적으로 240-340nm에서 자외선 흡수가 일어나는 것으로 나타났다. UV531은 위의 벤조트리아졸계열과 달리 289nm에서 흡수가 일어났다. UV 326은 코팅액과 혼합시 쉽게 결정이 생성되는 관계로 자외선 흡수제로 선택으로 부적합하였다.

3.2 플라스틱 시트의 자외선 차단 효과

자외선 차단 코팅으로 우선 PMMA와 PC 플라스틱 시트에 적용하였다. 자외선 차단제로는 UV P, UV 329, UV 531 등을 사용하였다. 우선 두 종류의 시트에는 안정제로 UV 흡수제가 들어 있을 수 있으므로 이를 확인하거나 자외선 효과를 알 수 없는 자외선 영역에서의 흡수가 일어나는 경우 자외선 코팅을 하지 않을 목적으로 투과도를 측정하였다. 우선 코팅되지 않은 PMMA와 PC 시트에 대한 투과도 측정에서 PC 시트의 경우 자체만으로도 380nm보다 짧은 파장에서는 자외선을 대부분 차단되는 것으로 보여 별도의 자외선 차단이 필요 없는 것으로 보였다. PMMA의 경우 380-250nm에서 자외선의 흡수가 적어 자외선 차단 처리가 필요한 것으로 판단되어 자외선 흡수제가 0%, 0.5%, 4% 함량으로 유-무기 하이브리드 코팅한 다음 자외선 차단효과를 살펴보았다. 400-780nm를 투과도를 100%로 기준하고 자외선을 I.C.N.I.R.P.기준(The International Commission on Non-Ionising Radiation Protection)에 의한 UV-A, UV-B, UV-C로 나누어 차단효과를 비교하여 그림 1, 그림2와 표 1로 나타낸다.

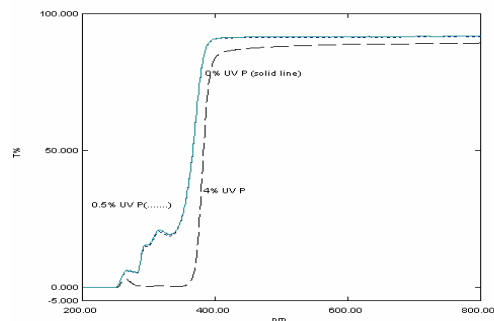


그림 1. 자외선 흡수제 UV P가 코팅된 PMMA 시트의 투과도.

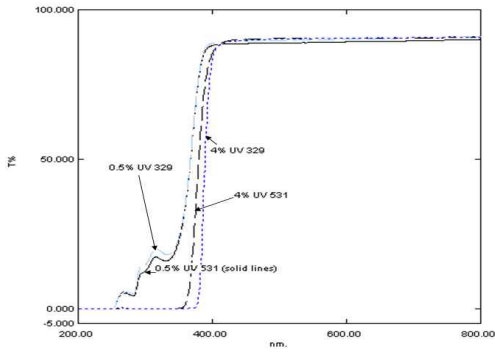


그림 2. 자외선 흡수제 UV 329와 UV 531이 코팅된 PMMA 시트의 투과도.

표 1. 자외선 흡수제에 따른 PMMA 시트의 투과도

자외선 흡수제	UV-A	UV-B	UV-C
Uncoated PMMA	38.53%	16.05%	1.77%
UV P	4%	4.58%	0.37%
	0.5%	38.07%	15.53%
UV 329	4%	0.21%	0.01%
	0.5%	36.71%	15.21%
UV 531	4%	7.07%	0.01%
	0.5%	35.15%	12.89%

코팅에 의한 자외선 차단 효과는 자외선 흡수제를 0.5% 사용한 경우 차단효과가 거의 없는 반면 4%의 경우 대체적으로 효과가 있으며 특히 UV 329의 경우 모든 자외선 영역에서 차단율이 좋은 것으로 나타났다. UV 531의 경우 근자외선 영역보다 원자외선 영역에서 효과가 두드러짐을 알 수 있었고 이 결과는 자외선 차단제 UV 531이 주로 원자외선 영역에서 흡수가 일어나는 것과 일치하는 결과이다. UV P는 전체적으로 자외선 차단 효과를 보이지만 그 효과가 적다는 것을 알 수 있었다.

3.3 CR-39 렌즈의 자외선 차단 코팅

앞서 실시한 플라스틱 시트 PMMA의 경우 4% 자외선 흡수제에 대하여 자외선 차단 효과가 나타난 것을 토대로 일반 굴절력을 갖는 CR 39 렌즈에 대해 자외선 흡수제를 사용하여 렌즈에 코팅을 실시하고 자외선 차단과 표면물성을 평가하였다. 자외선 흡수제 중에서 용해도가 낮고 용액 중 유색을 띠는 UV 326를 제외하였다. 400-780nm를 투과도를 100%로 기준하고 자외선을 UV-A, UV-B 및 UV-C로 나누어 차단 효과를 비교하였으며, 한편 눈부심의 원인이 되는 청색광 영역 380-400nm에서도 비교하여 그 결과 그림 3과 표 2로

나타내었다.

우선 가시영역(380-780nm)에서의 투과도는 자외선 흡수제를 처리하지 않은 CR 39 렌즈에서 90.8%로 나타난 반면 자외선 흡수제를 사용한 코팅에서는 UV P의 경우 전체의 투과성이 67.44%로 상당히 낮은 것으로 평가되었다. 이는 UV P가 코팅 용액 제조 중에 충분한 용해도가 없어 코팅 과정에서 렌즈 표면에 자외선 흡수제가 결정으로 남아 있기 때문이라 판단된다. 한편 UV 531과 UV 329는 각각 94.2%와 91.22%로 투과성이 1-2%로 높게 나타났으며 이 결과는 자외선 차단을 위한 기능성 코팅 이외에 표면의 반사를 줄여 전체 투과도를 높이는 기능도 있다는 것을 보여준다.

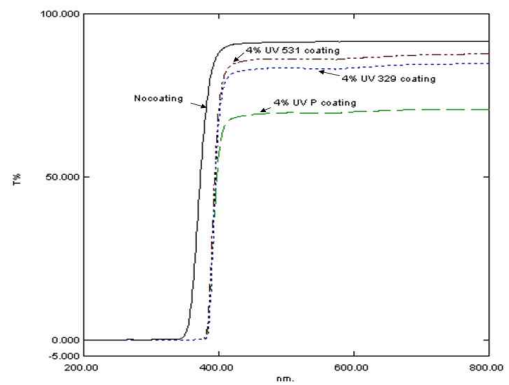


그림 3. 자외선 흡수제 UV P, UV 329, UV 531가 코팅된 CR 39 렌즈의 투과도.

표 2. 자외선 흡수제가 코팅된 CR 39 렌즈의 투과도

자외선 흡수제	380-780nm	380-400nm	UV-A	UV-B	UV-C
No-coating	90.80%	91.86%	15.32%	0.04%	0.01%
4% UV P	67.44%	28.29%	0.04%	0.00%	0.00%
4% UV 329	91.22%	30.20%	0.04%	0.01%	0.00%
4% UV 531	94.62%	36.26%	0.06%	0.01%	0.00%

자외선 흡수제 처리 전의 CR 39 렌즈의 경우 UV B와 UV C 영역에서는 자외선이 대부분 흡수되는 것으로 나타났다. 하지만 UV A의 경우 흡수는 일어나지만 투과도는 15.32% 정도를 보였다. 이 렌즈에 자외선 흡수제 처리는 평균 0.05%까지 자외선 투과율이 떨어져 확실한 자외선 차단 기능을 갖는 것으로 평가된다. 눈부심의 원인이 되는 청색광 영역에서의 광흡수는 자외선 흡수제가 처리되지 않은 CR 39에서 91.86%인데 비해 자외선 흡수제가 처리된 렌즈의 경우 평균 31.58%로 청색광 차단효과가 있는 것으로 판단된다.

표 3. 자외선 흡수제가 코팅된 CR 39 렌즈의 표면 물성평가

자외선 흡수제	부착력	연필 경도	내마모성	내약품성	내온수성	표면형상
	cross-cut	1kg load	400g load	acetone, ethanol	95-100°C	magnifier ×10
4% UV P	5B	4H	3 grade	pass	pass	opacity
4% UV 329	5B	4H	3 grade	pass	pass	cracks
4% UV 531	5B	4H	3 grade	pass	pass	cracks

CR 렌즈에 자외선 차단 코팅을 하여 표면물성을 평가하였고 그 결과는 표 3과 같다. 평가에서 부착력과 내약품성과 내온수성은 우수하나 외관상 잔금현상, 불투명성 및 줄무늬 현상을 보였으며 흡수제의 함량이 적을수록 표면이 비교적 균일하고 잔금이나 줄무늬 현상이 적었다. 특히 불투명성은 렌즈의 전체 투과도에 영향을 주는 것으로 판단되며 그 결과는 앞서 자외선/가시광선 투과도 측정 결과와 일치됨을 보여준다. 연필 경도나 내마모성은 유-무기 하이브리드 하드코팅에 의한 평가보다 한 단계 낮은 것으로 평가되었다.

4. 결 론

유-무기하이브리드 코팅을 자외선 차단 기능의 렌즈에 적용하기 위하여 자외선 차단제를 선정하고 이에 맞는 렌즈의 선택과 용제의 선택, 코팅조건으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

자외선 흡수제로 벤조트리아졸계의 UV P, UV 326, UV 329를, 벤조페논계로 UV 531을 선정하였다.

흡수제의 파장별 차단효과를 알아보기 위하여 흡수대별 파장을 조사한 결과 UV 326은 장파장 영역인 250-350nm에서 UV 531은 240-330nm로 단파장 영역에서 자외선 흡수가 일어나고 그 외 UV 329, UV P순으로 단파장에서 흡수가 일어났다.

자외선 차단 효과를 보기 위한 렌즈의 소재를 선택하기 위하여 PMMA, PC렌즈 및 CR 39렌즈에 대해 투과도를 측정된 결과 PMMA의 경우 자외선 투과도가 가장 높았고 그 다음은 CR 39였으며, PC 렌즈의 경우 별도의 자외선 차단을 위한 표면 처리가 필요 없는 것으로 판단된다.

안경렌즈로 주로 사용되는 플라스틱 렌즈 소재인 CR 39에 대한 자외선 차단 코팅을 실시하였다. 4%의 자외선 흡수제를 배합한 코팅에서 자외선 차단 효과는 특히 UV-A영역에서는 15.32% 투과율에서 0.05%까지 감소하는 것으로 나타나 확실한 차단 효

과를 보이고 있다. 또한 청색광 영역(380-400nm)에서 자외선 흡수제가 처리되지 않은 경우의 투과도는 91.86%였으며, 처리한 경우의 투과도는 31.58%로 낮게 나타나 청색광의 차단효과도 있는 것으로 나타났다. 380-780nm의 가시광선 영역에서의 투과도는 4% UV531, 4% UV 329, CR 39, 4% UV P가 각각 94.62%, 91.22%, 90.80%, 67.44%로 나타났으며 UV P처리를 제외하고 처리하지 않은 CR 39렌즈보다 높아 자외선 차단 코팅이 자외선 차단 효과는 물론 가시광선 영역의 투과율도 높여주는 것으로 판단된다.

자외선 흡수제가 코팅된 CR 39렌즈의 표면물성을 평가한 결과 부착력, 내약품성 및 내온수성은 모든 자외선 흡수제의 종류와 양에 관계없이 우수하였다. 연필 경도는 4H로 평가되었으며, 한편 내마모성은 모두 나쁜 3등급으로 좋지 않았다. 표면의 균일성은 자외선 흡수제가 UV 531과 UV 329인 경우가 UV P 경우보다 우수하였다.

참고문헌

- [1] Joan E. Roberts, "Ocular phototoxicity", *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 64, pp. 136-143, 2001.
- [2] Diffey BL. "Environmental exposure to UV-B radiation", *Rev Environ Health*, 4(4), pp.317-337, 1993.
- [3] B. Mahltig, H. Böttcher, K. Bauch, U. Dieckmann, R. Nitsche, T. Fritz, "Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers", *Thin Solid Films*, 485, pp. 108-114, 2005.
- [4] 김용근, 박동화, 정정섭, "광흡수단을 제어에 이용한 UV 차단렌즈 개발" *한국안광학회지*, 7(1), pp. 29-34, 2002.
- [5] 유동식, 이지호, 하진욱, "졸-겔법에 의한 안경렌즈의 열경화형 유-무기하이브리드 코팅" *한국산학기술학회*, 7(3), 465-470, 2006.