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

Dong-Sik Yu¹, Ji-Ho Lee² and Jin-Wook Ha²*

Abstract The human eye is exposed to UV and visible light. UV light exposure becomes harmful to the eye. Protection for eyes should block all ultraviolet rays. In our study, organic-inorganic hybrid materials have been applied to UV blocking coatings with UV absorbing materials on transparent plastics. The optical properties of UV blocking coatings were investigated in PMMA, CR 39 and PC substrates. In case of all UV absorbers, the transmission of UV light decreases with an increased amount of absorber. Our findings indicate that PMMA significantly reduced the transmission of UV radiation, CR 39 showed moderate decrease, while UV-uncoated PC had some UV blocking properties. Adhesion, hot water resistance and chemical resistance of the UV-coated CR 39 lenses were good. Pencil hardness were 4H. Abrasion resistance were poor.

Key words : Ultraviolet, UV blocking, UV absorber, Coating, Organic-inorganic, Hybrid

1. 서 론

빛은 지구의 생명을 유지하는데 없어서는 안 되는 존재다. 그러나 그 빛이 우리의 몸, 특히 눈에 해롭기도 하다. 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 노출에 대한 위험은 그리스 철학자 크세노폰(Xenophon 434~355 B.C.)의 저서 "패세프로타리아"에 "얼랑원(Anabasis)" 에 대한 언급으로 오래전부터 알려져 왔다[1]. 자외선 노출은 광각막염(photokeratitis), 백내장(cataract), 노인성 황반변성(aged-related macular degeneration) 등과 같은 질환을 유발한다[2,3]. 오늘날 오존층이 떨어져 태양광으로부터의 자외선은 점점 증가하는 추세다. 따라서 눈이 직접 자외선에 노출되지 않게 그늘을 이용하거나 모자 또는 선글라스와 같은 적절한 보호 장구로 눈을 보호하는 것은 중요한 일이다[4,5]. 현대인들은 이에 대한 더 많은 여건을 증가하고, 과거보다 더 많은 자외선 노출 환경에 노출이 되었다. 생활의 편의를 위해 고전압의 인공조명, 형광등의 빛 (fluorescent light), 레이저(laser), 용접아크(welding arc), 고압 램프, 그래픽 아트(graphic art), 각종 전 자제품 및 조사나 연구 장비와 같은 태양광이 아닌 자
외선 환경에 많이 노출되고 있다[6]. 자외선으로부터 시각을 보호하는 수단은 물리적 파장을 차단하는 흡수제나 반사 필터를 이용한 안경 (spectacles), 고글(goggle), 차단막(shield) 또는 헬멧 (helmet) 형태로 가능하다. 1980년대에 이어 있었던 단파장 흡수 유리렌즈는 Corning사의 CPF 511, 527
과 CPF 530 시리즈와 Vauter사의 4006 등이 있으나 주로 가시광선의 청색광을 주로 차단하는 기능이었으며, 최근에는 플라스틱 렌즈가 주로 이루고 있다. 플라스틱과 같은 폴리머 형태의 렌즈는 유리렌즈보다 차단효과가 있고 주로 자외선 차단 목적으로 자외선 흡수체(UV absorber)를 사용하며, 모노메리에 자외선 흡수체를 넣어 플라스틱 렌즈 만드는 body casting(또는 in mass) 방법, 플라스틱 렌즈에 홈작시키는 방법
및 코팅에 의한 방법이 있다. 현재까지 대부분의 플라스틱 생산은 body casting 방법으로 자외선 차단 기능
인 렌즈를 만드는 방법으로 하고 있다. 전통 자외선 차단 렌즈를 플라스틱 렌즈와 유리이나 플라스틱과 같은 재료로 쉽게 적용이 가능하다. 최근의 트렌드에서도 안정적인 중화된 색상 (color-neutral)과 내마모성이 확보된 자외선 차단제
를 플라스틱렌즈에 적용하였다[7].
본 연구는 표면 코팅 기술을 이용한 자외선 차단렌즈
에 관한 연구이며 플라스틱 렌즈의 하드코팅과 동시에
제공함으로써 정제를 단순화하고 효과적인 플라스틱
렌즈 생산을 도모하는데 있다. 이를 위해서 렌즈의
기능성과 부여된 유-무기 하이브리드 하드코팅의 성
능과 배합 및 코팅 조건으로 적용 가능한 자외선 흡수체와 용제를 선정하고 하드코팅과 동시에 자외선 차단
코팅을 실시하여 렌즈의 자외선 차단성과 렌즈의 표면
평가를 실시하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료
유-무기 하이브리드 재료로서 methyltrimethoxysilane(MTMS)은 Lancaster제품, 3-glycidoxypropyl
trimethoxysilane(GPTMS 또는 GLYMO)은 Dow Corning제품, tetraethyl orthosilicate(TEOS)는
Junsei Chemical제품, 에탄올, 염산, 아세톤, 에틸 에테
릴 케톤(MEK)은 탁산화재료제품, 증류수는 탈이온화
된 것을 사용하였다. 자외선 흡수제[8,9]로 2-(2-Hy
droxy-5-methyl phenyl) 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 benzenophene
(UV 531)은 (주)정우화학내달 제품을 사용하였다. 플라스틱 시트로 polymethyl methacrylate(PMMA)와
polycarbonate(PC)는 Atofina Korea, Ltd. 제품을
사용하였고, 플라스틱 렌즈는 굴절률이 1.50인
CR-39렌즈로 직경 72mm, 두께 2.02~2.12mm인 평
면렌즈로 국내산 (주)대명 제품을 사용하였다. 안경렌
즈는 코팅하기 전 에탄올과 탈지면을 이용하여 먼저
자국을 제거한 다음 상온에서 건조한 후 사용하였다.

2.2 자외선 차단 코팅
코팅 전채제로 사용되는 실란 화합물을 염산을 용
액에 혼합 교반하였다. 한편 일정량의 중류수에 첨
한 염산을 희석한 용액을 위 혼합액에 첨가하여 상온
에서 교반하였다. 코팅액 재료에 사용된 반응물인
실란계 : 염산 : 중류수 : 염산의 용 비는 1 : 4 : 4
: 0.03로 하였다. 실란계제는 GPTMS : MTMS : TEO
의 용 비는 1 : 1 : 2 로 하였다[10, 11].
한편, 자외선 흡수체를 MEK에 녹여 코팅액과 혼합
교반하였다. 코팅액에 앞서 코팅한 기재를 에탄올로 면봉
을 이용하여 이 물질을 제거하고 상온에서 15분간 건조
한 다음 스폰지 스프리트(sput)로 상정리 아래로 45도 각을 유지하면서 코팅액이 흐르도록 롤코팅을 하였다. 코팅
된 렌즈는 상온에서 30분 안치시간 다음 80℃에서 30
분간 예열화학을 하고 140℃에서 4시간 변화하였다.
코팅과정은 그림 1과 같다.

![그림 1. UV차단 코팅 공정](image)

2.3 코팅평가
코팅된 안경렌즈의 평가로서 투과율측정은 UV/VIS
spectrophotometer(일본산, SHIMADZU 1650), 내마모성은 내마모성 측정기(한국산, K사)로, 경도는 연필 경도 측정기(한국산, S사)를 사용하였다. 부착력 평가는 ASTM D 3359 방법으로 코팅의 박리 정도에 따라 박리가 없다면 5B, 5%미만은 4B, 5-15%는 3B, 15-35%는 2B, 35-65%는 1B, 65%초과는 OB로 평가 하였다. 내마모성 평가는 steel wool에 의한 방법으로 렌즈의 면에 400g하중과 7회 왕복 움직인 다음 육안 관찰로 금형이나 흔적이 없다면 1등급, 금형이 3개 이상은 2등급, 그 외는 3등급으로 구분하여 평가하였으며, 연필경도 측정은 KS M ISO 15184 기준하여 렌즈 표면에 1Kg의 하중과 5회 왕복 후 평가하였다. 내온수성 평가는 코팅된 렌즈를 95-100℃의 온도로 중류수 첨수시간 후 코팅 층의 거품, 굴절, 빗겨짐을 평가하였고, 내압시험에 대한 평가는 도로 등의 평가방법을 적용하여 아세톤 또는 에탄올로 적신 천으로 50회 묻히는 방법으로 하였다.

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 가능해야 하며, 하드코팅 공정과 함께 작용 가능한 용제도와 자외선 흡수가 적정 농도에서도 일어나야 한다. 코팅의 방식이 아닌 모노미 형태로 현재 일반 플라스틱에 적용되는 자외선 흡수제 중에서 선택하였다. 이로 기준으로 벤조트리아졸제의 UV P, UV 326, UV 329와 벤조페놀제인 UV 531을 선택하였고 이 물질들에 대해 광학적 흡수상태를 그림 2로 나타내었다.

그림 2. 0,003 wt. % 에탄올 용액에서의 자외선 흡수 제 UV P, UV 326, UV 329, UV 531의 흡광도.
UV P는 벤조트리아졸제로서 336nm에서 가장 강한 흡수세를 보이며 290-340nm에서 많은 자외선을 흡수 하였다. UV 326는 348nm에서 가장 강한 흡수세를 나타내며 대부분이 250-350nm에서 자외선 흡수하였다. UV 329는 또한 벤조트리아졸제로 386nm에서 가장 흡수세가 좋으며 대체적으로 240-340nm에서 자외선 흡수가 일어나는 것으로 나타났다. UV531은 위의 벤 조트리아졸제보다 달리 289nm에서 흡수가 일어나며 흡수세가 강하지 않은 특징을 보였다. 사용된 자외선 흡수제의 피크는 UV 531을 제외하고는 거의 유사한 패턴이며 UV 326, UV 329, UV P, UV 531순으로 장파장에서 단파장 흡수가 나타내는 것을 볼 수 있다. 자외선 흡수제를 코팅에 적용하려면 용해에 대한 용해는 물론 코팅액에 대한 용해도가 있어야 한다. 자외선 흡수제가 코팅액에 대한 용해도를 측정한 결과 1% 미만으로 코팅액에 녹지 않아서 사용할 수가 없었 다. 따라서 자외선 흡수제에 대한 용해효과를 높이기 위해 MER를 사용하였다. UV 329와 531은 MER에 대한 용해도는 5% 이상으로 높았으나 UV P와 UV 326은 그 이하로 용해도가 좋지 못했다. 특히 UV 326은 코팅액 혼합시 쉽게 결정이 생성되는 관계로 자외선 흡수제로 선택하여 부적합하였다. 따라서 이 결과로 볼 때 자외선 차단 코팅액의 농도는 5% 이상은 용해도 문제로 인한 코팅이 어려울 것으로 보아 5% 미만에서 자외선 차단 렌즈 효과를 살펴보았다.

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 시트에 안정적으로 UV 흡수제가 들어 있을 수 있으므로 이를 확인하거나 자외선 효과를 알 수 없는 자외선 영역에서의 흡수가 일어나는 경우 자외선 코팅과 하지 않을 목적으로 툴로드를 측정하였다. 우선 코팅되지 않은 PMMA와 PC 시트에 대한 툴로도 측정은 그림 3과 같다.

그림 3. PMMA와 PC 시트의 툴로도.
측정에서 PC 시트의 경우 자체만으로도 380nm보다 짧은 파장에서는 자외선을 대부분 차단하는 것으로 보여 별도의 자외선 차단이 필요 없는 것으로 보였다. PMMA의 경우 380~250nm에서 자외선의 흡수가 적어 자외선 차단 처리가 필요한 것으로 판단되어 유무기 하이브리드 코팅에 의한 자외선 차단효과를 살펴보았다. 우선 자외선 흡수제를 MEK에 녹여 용액을 만들고 여기에 하드 코팅액을 혼합하여 자외선 흡수제가 0%, 0.5%, 4% 들어 있는 코팅액을 제조한 다음 흐름 코팅(flow coating)에 의해 코팅하고 80℃에서 예비 가열을 거쳐 140℃에서 열경화한 다음 자외선 차단 효과를 비교하였다. 400~780nm를 투과도를 100%로 기준하고 자외선을 I.C.N.I.R.P.기준(The Internatinal Commission on Non-Ionising Radiation Protection)에 의한 UV-A, UV-B, UV-C로 나누어 차단효과를 비교하여 그림 4, 5와 표 1로 나타낸다.

표 1. 자외선 흡수제에 따른 PMMA 시트의 투과도

<table>
<thead>
<tr>
<th></th>
<th>UV absorber</th>
<th>UV-A</th>
<th>UV-B</th>
<th>UV-C</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Uncoated PMMA</td>
<td>38.53%</td>
<td>16.05%</td>
<td>1.77%</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>UV P</td>
<td>4%</td>
<td>5.58%</td>
<td>0.37%</td>
<td>0.63%</td>
</tr>
<tr>
<td>0.5%</td>
<td>38.07%</td>
<td>15.53%</td>
<td>1.72%</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>UV 329</td>
<td>4%</td>
<td>0.21%</td>
<td>0.01%</td>
<td>0.05%</td>
</tr>
<tr>
<td>0.5%</td>
<td>36.71%</td>
<td>15.21%</td>
<td>1.67%</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>UV 531</td>
<td>4%</td>
<td>7.07%</td>
<td>0.01%</td>
<td>0.00%</td>
</tr>
<tr>
<td>0.5%</td>
<td>35.15%</td>
<td>12.89%</td>
<td>1.54%</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

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 일반적으로 코팅하는 CR 39 렌즈에 대해 자외선 흡수제를 사용하여 렌즈에 코팅을 실시하고 자외선 차단과 표면물성을 평가하였다. 조선 흡수제 등에서 용해도가 낮고 용액 중 유색을 띄는 UV 326를 제외하였다. 400~780nm를 투과도를 100%로 기준하고 자외선을 UV-A, UV-B 및 UV-C로 나누어 차단 효과를 비교하였으며, 한편 논문의 원인이 되는 청색광 영역 380~400nm에서도 비교하여 그 결과 그림 6과 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 재조 중에 충분한 용해도가 없어 코팅 과정에서 렌즈 표면에 자외선 흡수제가 결정적으로 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 보여 준다.
4. 결론

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

자외선 흡수제에 빌조드리아콜계의 UV P, UV 326, UV 329를, 빌조페놀계로 UV 531을 선정하였다. 흡수제는 사용할 용제에 용해도가 중요하다. 사용되는 용제가 주로 MEK나 아세톤으로 이에 대한 용해도에서는 UV 292의 UV 531이 우수하였다. 광학 렌즈에 적용한 두께 같으며 투명도 또한 중요한 요소이지만, 투명도 측면에서는 UV P와 UV 531이 우수하였다.

흡수제의 외장부 차단효과를 알아보기 위하여 흡수 대별 파장을 조사한 결과 UV 326은 스파크 밖의 영역인 250~350nm에서 UV 531은 240~330nm로 단장방역에서 자외선 흡수가 일어나고 그 외 UV 329, UV P 순으로 단장방역에서 흡수가 일어났다.

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

안경렌즈로 주로 사용되는 플라스틱 렌즈 소재인 CR 39에 대한 자외선 차단 코팅을 실시하였다. 4%의 자외선 흡수제를 배합한 코팅에서 자외선 차단 효과는 특허 UV-A영역에서는 15.32% 투과율에서 0.05%까지 감소하는 것으로 나타나 흡착한 차단 효과를 보이고 있다. 또한 총합량 영역(380~400nm)에서 자외선 흡수제가 처리되지 않은 경우의 투과도는 91.86%였으며, 처리한 경우의 투과도는 31.58%로 낮게 나타나 총합량의 차단효과도 있는 것으로 나타났다.

380~780nm의 가시광선 영역에서의 투과도는 4%
유무기 하이브리드 재료와 자외선 흡수제의 배합에 의한 자외선 차단 코팅

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 가시 광선 영역의 투과율도 높여주는 것으로 판단된다.

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

참고문헌


유 동 식(Dong-Sik Yu) [정회원]

• 1984년 2월 : 동아대학교 화학과 (공학박사)
• 1986년 2월 : 부산대학교 화학과 (이학박사)
• 2005년 ~ 현재 : 순천향대학교 박사과정, 경운대학교 전임강사

이 지 호(Ji-Ho Lee) [준회원]

• 2006년 2월 : 순천향대학교 환경공학과 (공학박사)
• 2006년 ~ 현재 : 순천향대학교 환경공학과 석사과정

하 진 욱(Jin-Wook Ha) [정회원]

• 1986년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학박사)
• 1990년 8월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과 (공학박사)
• 1993년 5월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과 (공학박사)
• 1995년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 환경공학과 부교수

광축매, 기능성 코팅, 대기수질 정화