

Evaluation of Fading Rate of Photochromic Lenses in Domestic Market

Dong-Sik Yu*, Hyun Gug Cho, and Byeong-Yeon Moon

Dept. of Optometry, Kangwon National University, Samcheok 25949, Korea
(Received February 1, 2017; Revised February 20, 2017; Accepted March 30, 2017)

Purpose: This study aimed to evaluate the fading rate and factors affecting the performance of photochromic lenses. **Methods:** Thirty six brands of photochromic lenses were collected from 14 companies in domestic market. Transmittances (T%) of the lenses depending on time were measured within visible wavelength after activated (colored) state by UV irradiation. An UV/VIS spectrometer was used to obtain the transmittance. Fading rates were evaluated by half-life time ($t_{1/2}$), and fading time to the 80% transmittance ($T_{80\%}$). **Results:** The performance of photochromic lenses was better expressed as the difference between colorless and colored state ($\Delta T\%$) than the change of optical density (ΔOD) and optical blocking % ratio (block %). For the $t_{1/2}$ of photochromic lenses, coating method was significantly faster than those of imbibition and casting method (one-way ANOVA, $p=0.001$). For the $T_{80\%}$ of the lens with high index was significantly faster than middle index (student's t-test, $p=0.034$), and the lens with gray color was significantly faster than brown color (student's t-test, $p=0.005$). But the $T_{80\%}$ had no significant correlation with $t_{1/2}$. The photochromic action had a wide variety of 14.9% to 48.9% for $\Delta T\%$, 44 sec to 217 sec for $t_{1/2}$, and 127sec (2' 07") to 3,523 sec (58' 43") for $T_{80\%}$. **Conclusions:** The performance of photochromic lenses based on fading rate had a large difference among brands. Therefore, the manufacture companies should provide consumer and agent with correct photochromic information ($\Delta T\%$, $t_{1/2}$, $T_{80\%}$) in relation to fading rate.

Key words: Photochromic lens, Fading rate, Half-life time, Transmittance, Domestic market

서 론

광변색렌즈는 자외선을 흡수하면 무색 상태에서 유색 상태(color state 또는 activated state)로 변하고, 빛을 차단하면 무색 상태(inactivated state 또는 colorless state)로 되 돌아온다.^[1] 이러한 광변색렌즈는 야외에서 선글라스로, 실내에서는 무색 안경렌즈로 사용할 수 있기 때문에 편리하다. 여름 휴가철이나 야외 활동이 증가하는 시기에 선글라스 수요가 많아지고 이와 더불어 광변색렌즈의 수요도 늘어난다. 이에 광변색렌즈 제조사들은 시장 공략을 위한 저마다의 기술력을 강조해 왔다.^[2] 제조사들이 강조하는 비교 대상의 기술력의 항목은 변색속도(activating rate 또는 darkening rate), 퇴색속도(fading rate), 실내 투명도(transparency) 등이다. 이러한 항목에 대한 제조사들의 평가는 자체 브랜드 제품이 우수하다는 것이다. 그러나 각 제조사 간의 상대적 평가는 찾아보기 힘들고 명확하지 않아 제품별 특성을 찾기 힘들다.

유통되고 있는 광변색렌즈는 대부분 플라스틱 렌즈로 광변색 물질(photochromic dye)^[3]과 플라스틱에 적용시키는 방

식, 즉 캐스팅(casting 또는 in-mass)법,^[4] 침투(imbibition)법,^[5] 코팅(coating)법^[6]에 따라 변색의 특성에서 차이를 보이게 된다. 그러나 유통되는 대부분의 광변색렌즈는 안경 렌즈의 광학적 특성,^[7] 즉 굴절력, 굴절률, 중심 두께, 투과율과 색상에 대한 정보 외에 광변색에 대한 특성을 파악하기 힘들다. 이러한 상황에서 유통되고 있는 수종의 광변색렌즈에 대한 광변색 특성을 비교할 필요가 있다.

지금까지의 광변색렌즈의 변색이나 퇴색에 관한 연구에서 Jeong 등^[8]은 유통되고 있는 광변색렌즈의 변색속도가 60~260 sec이며 자외선의 파장과 렌즈 종류에 따라 다르다고 하였다. Kim 등^[9]은 광변색렌즈의 광감성 평가에서 유색 상태와 무색 상태의 시간 의존성에 관한 식을 제시하였으나 다양한 광변색렌즈 제품에 대한 평가는 하지 않았다. Yu^[10]는 코팅 방법으로 제조한 광변색렌즈의 퇴색속도는 코팅 성분보다 광변색 물질이 갖는 고유의 퇴색속도가 중요하다고 제기하였다. 그러나 현재 유통되고 있는 광변색렌즈는 변색속도보다 느린 퇴색속도를 보인다. 즉 실내에서 무색으로 되돌아가는 속도가 느리다. 이러한 느린 퇴색속도는 광변색렌즈의 일반 안경렌즈나 선글라스 기능

*Corresponding author: Dong-Sik Yu, TEL: +82-33-540-3415, E-mail: yds@kangwon.ac.kr

으로서 장점을 약하게 하는 요인이다. 이러한 관점에서 광변색렌즈는 유통 과정에서 광변색렌즈의 특성, 특히 퇴색 속도에 관한 정보를 제공할 필요가 있을 것이다.

따라서 본 연구의 방향은 국내 유통되는 광변색렌즈를 중심으로 제품별 퇴색속도와 제조 방법, 색상, 굴절률 차이에 따른 퇴색속도를 중심으로 퇴색의 특성을 파악하고자 하였다.

대상 및 방법

1. 평가 대상

국내에 유통되는 렌즈 중심으로 14개 사 36개 광변색렌즈를 수집하였으며 제품별 명세서는 Table 1과 같다. 색상은 회색과 갈색 렌즈가 각각 19개와 17개, 중굴절 렌즈 22개와 고굴절 렌즈 14개, 렌즈 중심 두께는 1.92~2.53 mm, 광변색렌즈의 제조법은 캐스팅 12개, 침투법 10개 및 코팅법 14개 제품으로 구성되었다.

2. 평가 방법

1) 투과율 측정

광변색렌즈의 투과율(transmittance, T)는 UV/Vis 분광광도계(X-ma 2000, Human, Korea)를 사용하여 1 nm간격으로 380~780 nm까지 측정하였고, 흡광도(absorbance, A)는 일반적으로 알려진 투과율과의 관계식, 즉 $A=2-\log(T)$ 으로 환산하여 사용하였다.

2) 퇴색속도 결정

광변색렌즈의 퇴색속도를 결정하기 위해 광변색 전, 광변색 후 0, 120, 240, 640 sec 간격으로 투과율을 측정하였다. 광변색렌즈는 변색렌즈 테스터기(Quick, Nadokorea, Korea) 안에서 12초 간 10회 펄스(pulse)를 가한 후 퇴색 과정을 평가하였다.

반감기(half-life time) 결정은 무색으로 퇴색되는 과정이 분자내의 폐환(closed ring) 과정이며 비가역 단분자형 1차 반응^[11,12]으로 다음 반응속도에 의해 반감기를 평가하였다.^[10,13]

$$-\ln \frac{A_t - A}{A_0 - A} = kt \quad (1)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

여기서 A_t 는 t 시간의 흡광도(absorbance after t), A_0 는 초기 흡광도(absorbance in activated state), A 는 완전 폐환된 흡광도(absorbance in colorless state), k 는 속도상수(rate constant)이고, t 는 반응시간이다. 따라서 반감기는 속도상수가 결정되면 식 (2)에 의해 결정된다.

퇴색속도는 가시광선 영역에서 최대 흡광도를 갖는 파

Table 1. Specification of photochromic lenses with plano used in the study

Photochromic lens [†]	Index	CT, mm	Manufacture process
SWG5 gray	1.56	2.09	Casting
SWG5 brown	1.56	2.09	Casting
NKT5 gray	1.5	1.98	Imbibition
NKT5 brown	1.5	1.92	Imbibition
RDP5 gray	1.54	2.06	Casting
RDP5 brown	1.54	2.07	Casting
CVS5 gray	1.56	2.43	Casting
CVS5 brown	1.56	2.45	Casting
JAP5 gray	1.56	2.44	Casting
JAP5 brown	1.56	2.50	Casting
DMP5 gray	1.55	2.52	Casting
DMP5 brown	1.55	2.53	Casting
DMT5 gray	1.5	2.51	Imbibition
DMT5 brown	1.5	2.50	Imbibition
DMT6 gray	1.6	2.26	Imbibition
DMT6 brown	1.6	2.36	Imbibition
CMT6 gray	1.6	1.97	Imbibition
CMT6 brown	1.6	1.98	Imbibition
TOA5 gray	1.56	2.13	Imbibition
YJG6 gray	1.6	2.00	Casting
YJG6 brown	1.6	2.00	Casting
OTS6 gray	1.6	1.98	Coating
OTS6 brown	1.6	2.03	Coating
HYS5 gray	1.5	2.25	Coating
HYS5 brown	1.5	2.30	Coating
HYS6 gray	1.6	2.04	Coating
HYS6 brown	1.6	2.19	Coating
CZP5 gray	1.5	2.17	Coating
CZP5 brown	1.5	2.12	Coating
CZP6 gray	1.6	2.16	Coating
CZP6 brown	1.6	2.26	Coating
SMS5 gray	1.5	2.06	Coating
SMS5 brown	1.5	2.04	Coating
SMS6 gray	1.6	2.04	Coating
SMS6 brown	1.6	2.06	Coating
Glass gray	1.52	2.47	Casting

[†]The first two characters mean initials of company names and the next one character indicates initials of brand names, a digit number indicate 5 for middle index and 6 for high index, the next words show colors of photochromic lenses. Index: middle index for 1.5-1.56 and high index for 1.6, CT: center thickness.

Table 2. Spectroscopic data for photochromic lenses in visible range

Photochromic lens [†]	λ_{\max}	T_{\max}	ΔOD	Transmittance in 380-780 nm range				
				Colorless state %	Colored state %	$\Delta T\%$	PF [‡]	Block %
SWG5 gray	598	90.0	0.272	83.6	60.7	22.9	1.377	27.4
SWG5 brown	502	89.1	0.232	86.5	64.3	22.2	1.345	25.7
NKT5 gray	590	94.1	0.498	86.9	51.0	35.9	1.704	41.3
NKT5 brown	580	95.3	0.385	88.0	55.9	32.1	1.574	36.5
RDP5 gray	596	94.0	0.234	84.5	61.5	23.0	1.374	27.2
RDP5 brown	572	94.6	0.219	85.2	62.0	23.2	1.374	27.2
CVS5 gray	610	88.0	0.231	80.4	61.0	19.4	1.318	24.1
CVS5 brown	601	94.3	0.197	85.0	60.8	24.2	1.398	28.5
JAP5 gray	587	93.7	0.345	88.1	59.4	28.7	1.483	32.6
JAP5 brown	484	80.3	0.176	83.3	68.4	14.9	1.218	17.9
DMP5 gray	591	96.4	0.332	88.1	59.7	28.4	1.476	32.2
DMP5 brown	584	95.2	0.226	88.1	64.1	24.0	1.374	27.2
DMT5 gray	596	93.6	0.631	86.2	41.6	44.6	2.072	51.7
DMT5 brown	570	94.3	0.565	88.2	47.9	40.3	1.841	45.7
DMT6 gray	593	93.7	0.586	85.3	42.3	43.0	2.017	50.4
DMT6 brown	569	93.4	0.534	85.7	48.3	37.4	1.774	43.6
CMT6 gray	597	94.7	0.691	86.2	37.6	48.6	2.293	56.4
CMT6 brown	442	93.3	0.747	88.2	44.2	44.0	1.995	49.9
TOA5 gray	583	89.4	0.557	84.2	48.5	35.7	1.736	42.4
YJG6 gray	596	91.3	0.348	85.9	57.6	28.3	1.491	32.9
YJG6 brown	444	92.5	0.301	89.0	65.0	24.0	1.369	27.0
OTS6 gray	579	92.2	0.482	84.2	51.9	32.3	1.622	38.4
OTS6 brown	582	92.0	0.290	84.3	60.5	23.8	1.393	28.2
HYS5 gray	595	91.5	0.685	85.3	39.4	45.9	2.165	53.8
HYS5 brown	462	89.7	0.614	86.5	45.9	40.6	1.885	46.9
HYS6 gray	598	91.8	0.630	84.2	40.7	43.5	2.069	51.7
HYS6 brown	577	93.3	0.535	86.4	47.2	39.2	1.831	45.4
CZP5 gray	582	93.4	0.609	86.1	46.9	39.2	1.836	45.5
CZP5 brown	575	93.0	0.407	86.4	54.3	32.1	1.591	37.2
CZP6 gray	586	92.3	0.410	84.9	55.8	29.1	1.522	34.3
CZP6 brown	584	91.8	0.254	84.9	63.6	21.3	1.335	25.1
SMS5 gray	597	92.2	0.611	85.1	40.9	44.2	2.081	51.9
SMS5 brown	568	92.6	0.624	86.4	45.1	41.3	1.916	47.8
SMS6 gray	599	90.9	0.669	83.8	37.8	46.0	2.217	54.9
SMS6 brown	570	90.7	0.568	84.5	46.4	38.1	1.821	45.1
Glass gray	643	98.5	0.213	92.4	57.0	35.4	1.621	38.3
Mean \pm SD		92.4 ± 3.0	0.442 ± 0.177	85.9 ± 2.1	52.6 ± 9.0	33.2 ± 9.2	1.681 ± 0.300	38.7 ± 10.6
r		$\Delta OD:\Delta T\%=0.940$, $\Delta OD:PF=0.940$, $\Delta T\%:PF=0.981$, $\Delta T\%:Block\%=0.997$, $Block\%:PF=0.989$, $Block\%:\Delta OD=0.951$ ($p<0.001$ for all paired t-test)						

[†]The first two characters mean initials of company names and the next one character indicates initials of brand names, a digit number indicate 5 for middle index and 6 for high index, the next words show colors of photochromic lenses. [‡]Photochromic factor was calculated as ratio of the colorless state to the colored state in transmittances. SD: standard deviation, λ_{\max} : wavelength of maximum absorbance, T_{\max} : maximum transmittance at λ_{\max} , ΔOD : change of optical density, $\Delta T\%$: difference between colorless and colored state, Block %: optical blocking % ratio of $\Delta T\%$ to colorless state $T\%$. r: Pearson's correlation coefficient.

장(λ_{\max}) 기준의 반감기($t_{1/2}$)와 380~780 nm의 평균 흡광도^[14]를 기준한 반감기($t_{m1/2}$)로 결정하였다.

3) 자료 분석

자료 분석은 SPSS(Ver.21 for window)를 이용하여 기술 통계, 평균비교 및 상관관계 분석을 실시하였다. 모든 분석에서 신뢰구간은 95%하였고 유의확률(p)<0.05일 때 통계적으로 유의한 차이를 보이는 것으로 판단하였다.

결과 및 고찰

1. 광변색렌즈의 광학적 성능

14개 사 36개 제품의 광변색렌즈에 대한 광학적 변화의 특성은 Table 2와 같다.

λ_{\max} 는 가시광선 영역(380~780 nm)에서 변색 전과 후의 투과율 차이가 최대값인 파장을 말하며, λ_{\max} 가 2개 이상인 경우 단파장으로 결정하였고 변곡이 일어나는 지점으로 하였다. λ_{\max} 에서 최고의 투과율을 T_{\max} 라 하였다. 본 연구에서 변색렌즈 테스트기에 의한 활성화된 유색 상태의 투과율은 380~780 nm에서 37.6%~68.4%, λ_{\max} 에서 5.5%~40.0%이다. 이는 Renzi-Hammond 등^[15]의 광변색렌즈가 시각에 미치는 영향 연구에서 크세논(xenon) 광을 이용하여 활성화된 유색 상태의 투과율 63%~71%보다 낮다. 이러한 낮은 투과율은 광변색렌즈의 퇴색속도 평가 시 높은 활성화 상태에서 평가되었다는 의미이다. 그러나 조사 대상에 대한 광변색렌즈의 활성화된 상태, 즉 정상상태 투과율(steady state transmittance)은 본 연구에서 확인하지 않았다. 무색과 유색 상태의 투과율은 가시광선 영역의 평균 투과율이며, 이들 두 투과율 차이를 $\Delta T\%$ 라 하였으며 이는 변색의 폭이 크다는 의미이다. 광밀도 변화(change in optical density, ΔOD)^[16]는 광변색 후 일정한 시간의 경과에서 투과율의 변화를 $\Delta OD = \log_{10}(\text{colorless state } T\%) - \log_{10}(\text{colored state } T\%)$ 로 나타낸다. ΔOD 가 높을수록 색의 밀도가 높은 것으로 유색 상태와 무색 상태의 차이가 확실하여 명확한 변색효과를 볼 수 있다는 의미로 해석된다. 광변색 인자(photochromic factor, PF)^[17]는 유색 상태 대한 무색 상태의 투과율의 비율을 말하며, 광변색 반응의 동적 범위(dynamic range of photochromic reaction)를 나타낸다. PF는 광밀도와 유사하나 시간 경과에 따른 변화를 고려하지 않은 차이점을 갖고 있다. 광변색렌즈의 선글라스 기능으로서 광 차단율(block %)은 무색 상태의 투과율에 대한 가시광선 영역에서 광차단율($\Delta T\%$)을 나타낸 것이다.

평가 대상의 광변색렌즈는 λ_{\max} 가 442~610 nm에서 나타났으며 회색에서 543~610 nm, 갈색에서 442~601 nm였

다. OTS6 gray와 OTS6 brown를 제외하고 동일사 제품에서 회색이 갈색 광변색렌즈보다 긴 파장을 보였다. 이는 Yu 등^[18]이 플로우 코팅(flow coating)으로 제조한 황색, 적색과 검정색 광변색렌즈에서 λ_{\max} 가 각각 416 nm, 490 nm, 593 nm인 것과 유사한 경향을 보였다. T_{\max} 는 80.3(JAP5 brown)~98.5%(Glass gray)로 나타났다. ΔOD 는 0.176(JAP5 brown)~0.747(CMT6 brown)이며, Yu 등^[18]의 플로우 코팅(flow coating)의 광변색렌즈에서의 ΔOD 가 0.051~0.237인 것보다 크다. 유색과 무색의 투과율 차이를 나타내는 $\Delta T\%$ 는 14.9(JAP5 brown)~48.6%(CMT6 gray)였으며, PF는 1.218(JAP5 brown)~2.293(CMT6 gray), 차단율은 17.9%(JAP5 brown)~56.4%(JAP5 brown)였다. ΔOD , $\Delta T\%$, PF 및 block % 간의 상관관계에서 $r=0.940(\Delta OD:\Delta T\%)$ ~0.997($\Delta T\%:\text{block } \%$)로 높게 나타났다($p<0.001$). 상관관계 분석에서 변색의 차이를 보여주는 $\Delta T\%$ 항목과 선글라스 기능으로서 차단율 보여주는 block % 항목이 광변색렌즈의 특성을 잘 나타내었다. 이러한 측면에서 광변색렌즈의 특성은 CMT6 gray와 SMS6 gray에서 잘 나타났다.

2. 광변색렌즈의 퇴색속도 평가

가시광선 영역의 퇴색속도는 평균 투과율^[14,19]과 시감 투과율(luminous transmittance)^[20]로 기준하여 평가할 수 있다. 시감 투과율에 의한 변색속도 평가는 시감 효율함수와 표준 광 D65의 분광분포를 고려해야 하므로 변색렌즈의 색상에 따라 가중치가 다르다. 이와 달리 평균 투과율에 의한 평가는 가중치 없이 보다 간단하고 신속하게 변색속도를 평가할 수 있다.

본 연구에서는 광변색렌즈의 퇴색속도를 λ_{\max} 기준으로 한 반감기($t_{1/2}$)와 가시광선 영역의 평균 투과율 기준으로 한 반감기($t_{m1/2}$)이다. λ_{\max} 기준으로 한 방법은 Keum 등^[21]이 spiropyran 광변색물질의 퇴색속도를 최대 흡광도의 변화를 측정하고 자연로그 함수의 농도와 시간 함수로부터 1차 속도상수를 계산하여 구하는 방법과 같다. 평균 투과율 기준의 방법은 λ_{\max} 대신 가시광선 영역 전체에 걸쳐 광변색의 특성을 나타내는 장점을 갖는다. 이와 같은 방법으로 조사 대상의 광변색렌즈의 반감기 평가 결과는 Table 3과 같다.

$t_{1/2}$ 은 45(CZP6 brown)~195 sec(SWG5 gray), $t_{m1/2}$ 은 44(HYS5 brown)~217 sec(SWG5 gray)로 $t_{1/2}$ 보다 $t_{m1/2}$ 가 넓은 범위의 분포도를 보였다. 이러한 분포의 차이는 $t_{1/2}$ 의 경우 단일 파장을 반영한 것이며, $t_{m1/2}$ 은 가시영역 전체를 반영한 것으로 투과율(흡수도)의 차이에서 나타난 결과로 생각한다. 또한 단일 파장에서는 λ_{\max} 의 위치에 따라 측정 시간의 시차를 고려하지 않은 점이다. 앞으로 이에 관한 추가적인 연구가 필요하다.

Table 3. Fading rate of photochromic lenses according to measurement criteria

Photochromic lens [†]	λ_{\max} criterion			Mean transmittance criterion			$T_{80\%}$ [‡]
	$k_{\lambda_s} \times 10^{-3}$	$t_{\lambda/2}$, sec	R^2	$k_m \times 10^{-3}$	$t_{m/2}$, sec	R^2	sec (min/sec)
SWG5 gray	3.546	195	0.801	3.193	217	0.851	695 (11' 35")
SWG5 brown	3.649	190	0.859	3.882	179	0.870	2344 (39' 40")
NKT5 gray	9.900	70	0.963	9.467	73	0.972	222 (3' 42")
NKT5 brown	8.722	79	0.944	8.155	85	0.946	224 (3' 44")
RDP5 gray	6.054	114	0.934	5.670	122	0.930	207 (3' 27")
RDP5 brown	4.958	140	0.914	4.716	147	0.887	232 (3' 52")
CVS5 gray	5.904	117	0.898	4.555	152	0.914	387 (6' 27")
CVS5 brown	5.105	136	0.850	4.382	158	0.874	155 (2' 35")
JAP5 gray	6.713	103	0.948	6.571	105	0.960	254 (4' 14")
JAP5 brown	7.579	91	0.871	7.744	90	0.870	3523 (58' 43")
DMP5 gray	7.500	92	0.961	6.618	105	0.941	181 (3' 01")
DMP5 brown	8.543	81	0.958	5.789	120	0.867	146 (2' 26")
DMT5 gray	8.459	82	0.986	8.169	85	0.993	253 (4' 13")
DMT5 brown	8.338	83	0.986	7.907	88	0.993	270 (4' 30")
DMT6 gray	8.495	82	0.995	8.401	83	0.999	262 (4' 22")
DMT6 brown	9.993	69	0.986	9.984	69	0.995	225 (3' 45")
CMT6 gray	4.692	148	0.995	4.216	164	0.998	272 (4' 32")
CMT6 brown	6.136	113	0.997	5.426	128	0.999	263 (4' 23")
TOA5 gray	7.771	89	0.975	8.658	80	0.999	209 (3' 29")
YJG6 gray	5.489	126	0.946	5.203	133	0.955	191 (3' 11")
YJG6 brown	4.036	172	0.959	4.633	150	0.980	572 (9' 32")
OTS6 gray	10.677	65	0.984	10.695	65	0.991	162 (2' 42")
OTS6 brown	12.168	57	0.989	9.391	74	0.936	127 (2' 07")
HYS5 gray	9.176	76	0.996	9.019	77	1.000	265 (4' 25")
HYS5 brown	11.162	62	0.998	15.616	44	0.900	275 (4' 35")
HYS6 gray	9.390	74	0.988	9.122	76	0.994	251 (4' 11")
HYS6 brown	9.818	71	0.993	9.630	72	0.999	228 (3' 48")
CZP5 gray	8.600	81	0.986	7.916	88	0.986	160 (2' 40")
CZP5 brown	8.500	82	0.976	7.090	98	0.952	138 (2' 18")
CZP6 gray	11.016	63	0.960	10.705	65	0.962	168 (2' 48")
CZP6 brown	15.414	45	0.999	10.257	68	0.914	137 (2' 17")
SMS5 gray	4.659	149	0.981	4.300	161	0.988	257 (4' 17")
SMS5 brown	5.704	122	0.997	5.198	133	1.000	211 (3' 31")
SMS6 gray	5.360	129	0.997	4.925	141	0.999	261 (4' 21")
SMS6 brown	7.517	92	0.994	7.035	99	0.998	213 (3' 33")
Glass gray	5.245	132	0.905	4.227	164	0.894	233 (3' 53")

[†]The first two characters mean initials of company names and the next one character indicates initials of brand names, a digit number indicate 5 for middle index and 6 for high index, the next words show colors of photochromic lenses. [‡]Fading time until the 80% transmittance at λ_{\max} is reached. λ_{\max} : wavelength of maximum absorbance, k_{λ} and k_m : fading rate constant for each criterion, $t_{\lambda/2}$ and $t_{m/2}$: half-life time 'ln2/k' for each criterion, R^2 : coefficient of determination.

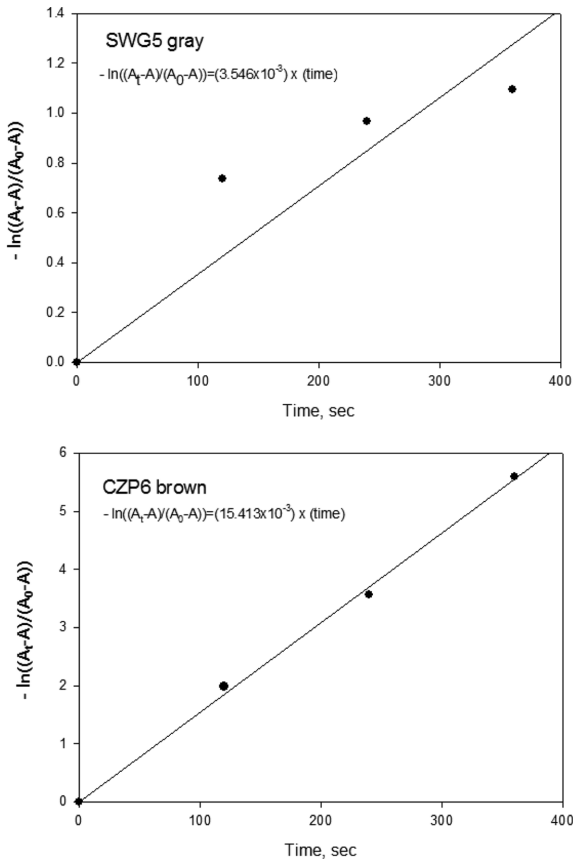


Fig. 1. Determination of rate constant from linear regression of fading time (0, 120, 240, 360 sec) versus absorbance (SWG5 gray: an example with relative low $R^2=0.801$ coefficient of determination, CZP6 brown: another example with relative high $R^2=0.999$ coefficient of determination).

한편, 반감기는 특정 시간과 흡수도(투과율에서 변환) 관계의 선형회귀식(linear regression equation)으로부터 속도상수를 결정하여 구한다. Fig. 1은 반감기 결정 과정의 한 예이다. 여기서 결정계수(R^2)는 상관계수(r)의 제곱으로 결정계수가 높은 것은 퇴색과정이 1차 속도식에 잘 맞는 것으로 반감기의 신뢰도가 높다는 의미이다. R^2 가 $t_{\lambda/2}$ 에서 0.801(SWG gray)~0.999(CZP6 brown)이고, $t_{m/2}$ 에서 0.851(SWG gray)~1.000(HYS5 gray, SMS5 brown)로 나타났다.

또한, 광변색렌즈의 퇴색 과정에서 일정 시간 경과 후의 무색 상태를 λ_{max} 에서 투과율이 80%까지 이르기까지의 시간($T_{80\%}$)으로 측정하였다. 짧게는 JAP5 brown에서 127 sec(2' 07")부터 길게는 JAP5 brown에서 3,523 sec(58' 43")까지 다양하였다.

위 결과에서 보듯이 반감기와 $T_{80\%}$ 는 광변색렌즈에 따라 차이를 보였다. 이러한 퇴색속도에 영향을 주는 요인을 분석한 결과는 Table 4와 같다.

두 반감기 $t_{\lambda/2}$ 과 $t_{m/2}$ 의 평균은 각각 102 ± 37 sec와 110 ± 40 sec 유의한 차이를 보였다(paired t-test, $p=0.001$). 굴절률이나 색상에 따른 차이는 $t_{\lambda/2}$ 과 $t_{m/2}$ 에서 유의하지 않았으나(student's t-test, $t_{\lambda/2}$: $p=0.783$ 과 0.619 , $t_{m/2}$: $p=0.574$ 와 0.619), $T_{80\%}$ 에서 고굴절이 중굴절 렌즈보다 더 짧은 시간으로 유의성을 보였고(student's t-test, $p=0.034$), 회색 렌즈가 갈색 렌즈보다 빨랐다(student's t-test, $p=0.005$). 제조 방법에 따른 차이는 $t_{\lambda/2}$ 과 $t_{m/2}$ 에서 모두 유의하였고(모두

Table 4. Comparative statistical data of factors influencing on fading rate

		$t_{\lambda/2}$, sec	$t_{m/2}$, sec	$T_{80\%}^{\ddagger}$, sec	r
Index	Middle	108±37	117±42	493±819	
	High	93±38	99±36	238±108	
	Student's t-test	p=0.783 (t=1.118)	p=0.619 (t=1.302)	p=0.034 (t=1.152)	
Color	Gray	105±35	113±43	257±118	
	Brown	99±41	106±38	546±928	
	Student's t-test	p=0.574 (t=0.432)	p=0.524 (t=0.549)	p=0.005 (t=-1.346)	
Manufacture Process	Casting	130±37 ^a	142±35 ^a	702±1038	$t_{\lambda/2} : t_{m/2} = 0.946(p=0.000)$
	Imbibition	91±25 ^b	95±31 ^b	244±24	$t_{m/2} : T_{80\%} = 0.175 (p=0.308)$
	Coating	83±30 ^c	90±33 ^c	394±550	$t_{\lambda/2} : T_{80\%} = 0.277 (p=0.102)$
	one-way ANOVA	p=0.001 F(2,33)=8.089 a > b ≈ c [†]	p=0.001 F(2,33)=9.359 a > b > c [†]	p=0.098 F(2,33)=2.490	
Total (N=36)		102±37	110±40	394±650	
	Paired t-test	p=0.001 (t=-3.653)			

Data are mean±standard deviation (SD). p-values of less than 0.05 indicate statistically significant correlations. [†]The results of Bonferroni Post-hoc. [‡]Fading time until the 80% transmittance at λ_{max} is reached. $t_{\lambda/2}$ and $t_{m/2}$: half-life time 'ln2/k' for each criterion, r: Pearson's correlation coefficient.

Table 5. Comparison of fading rate among photochromic lenses

	$t_{\lambda,1/2}$, sec	Photochromic lens [†]	Factor	$t_{m,1/2}$, sec	Photochromic lens [†]	Factor	$T_{80\%}$ [‡]	Photochromic lens [†]	Factor
Fast	45	CZP6 brown	co h b	44	HYS5 brown	co m b	127	OTS6 brown	co h b
	57	OTS6 brown	co h b	65	CZP6 gray	co h g	137	CZP6 brown	co h b
	62	HYS5 brown	co m b	65	OTS6 gray	co h g	138	CZP5 brown	co m b
	63	CZP6 gray	co h g	68	CZP6 brown	co h b	146	DMP5 brown	ca m b
	65	OTS6 gray	co h g	69	DMT6 brown	im h b	155	CVS5 brown	ca h b
Slow	148	CMT6 gray	im h g	161	SMS5 gray	co m g	387	CVS5 gray	ca m g
	149	SMS5 gray	co m g	164	Glass gray	ca m g	572	YJG6 brown	ca h b
	172	YJG6 brown	ca h b	164	CMT6 gray	im h g	695	SWG5 gray	ca m g
	190	SWG5 brown	ca m b	179	SWG5 brown	ca m b	2344	SWG5 brown	ca m b
	195	SWG5 gray	ca m g	217	SWG5 gray	ca m g	3523	JAP5 brown	ca m b

[†]The first two characters mean initials of company names and the next one character indicates initials of brand names, a digit number indicate 5 for middle index and 6 for high index, the next words show colors of photochromic lenses. [‡]Fading time until the 80% transmittance at λ_{max} is reached. $t_{\lambda,1/2}$ and $t_{m,1/2}$: half-life time 'ln2/k' for each criterion, co: coating, im: imbibition, ca: casting, m: middle index, h: high index, b: brown color, g: gray color.

one-way ANOVA, $p=0.001$) 사후분석에서 $t_{\lambda,1/2}$ 은 코팅법과 칩투법이 캐스팅법보다 짧았으며, $t_{m,1/2}$ 은 코팅법, 칩투법, 캐스팅법 순으로 반감기가 짧았다. $T_{80\%}$ 에서 제조 방법에 따른 차이는 나타나지 않았다(one-way ANOVA, $p=0.098$). $t_{\lambda,1/2}$, $t_{m,1/2}$ 과 $T_{80\%}$ 의 상관관계에서 $t_{\lambda,1/2}$ 과 $t_{m,1/2}$ 에서 상관관계 (r)가 0.946($p=0.000$)으로 높았으나 그 외에서 상관관계는 유의하지 않았다($t_{m,1/2} : T_{80\%} = -0.175$, $p=0.308$; $t_{\lambda,1/2} : T_{80\%} = -0.277$, $p=0.102$). 이러한 상관관계로부터 반감기가 짧을 수록 투과율 80%까지 도달하는 시간도 짧다고 볼 수 없다. 한편, Ouyang 등^[17]은 광변색렌즈 성능 평가에 미치는 요인을 기하학적 구조에 두고 평가한 결과, 렌즈의 커브는 투과율에 영향이 없고, 두께의 경우 1.8 mm 이상에서 최소의 영향을 갖지만 광변색 속도에 영향을 주지 않은 것으로 보고하였다.

광변색렌즈 36개 제품 중에서 두 반감기와 $T_{80\%}$ 에서 각각의 퇴색속도가 빠른 것 5개 제품과 느린 것 5개 제품을 선정하고 그 요인을 분석한 결과는 Table 5와 Fig. 2와 같다. $t_{\lambda,1/2}$ 은 코팅법, 고굴절에서 빨랐고, 캐스팅법에서 느린 경향을 보였다. $t_{m,1/2}$ 은 코팅법과 고굴절에서 빨랐고, 중굴절과 회색에서 느린 경향을 보였다. $T_{80\%}$ 에서 코팅법과 갈색에서 빨랐고, 캐스팅법, 중굴절에서 느린 경향을 보였다. CZP6 brown와 OTS6 brown이 퇴색속도 빨랐고, SWG5 gray과 SWG5 brown가 속도가 느렸다. Klukowska 등^[22]은 코팅법에 의해 제조한 광변색 물질의 반감기 속도는 코팅에 사용된 하이브리드(hybrid)의 구조, 즉 광변색 물질의 이동성(mobility)이 클수록 빠르다고 하였다. 이러한 해석은 광변색 물질의 구조, 제조 방법, 굴절률에 따른 변색속도의 변화에 적용할 수 있을 것이다. 이를 적용하면 광변

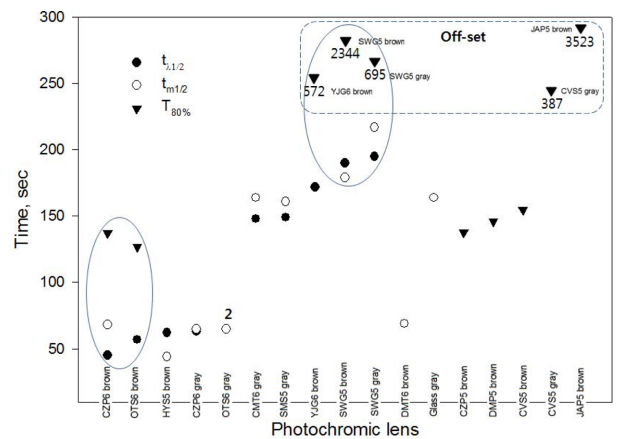


Fig. 2. Photochromic lenses with fast (top 5 lenses) or slow (bottom 5 lenses) fading rate.

색렌즈의 퇴색속도는 코팅법, 칩투법, 캐스팅법의 순으로 빠른 이유를 설명할 수가 있으나 제품별 개별분석에서 고굴절 광변색렌즈가 중굴절보다 빠른 이유는 설명되지 않는다. 그러나 앞서 전체분석의 결과에서 반감기 준한 퇴색속도는 굴절률과 무관한 것으로 확인되었고, 또한 렌즈 재질 내의 칩투법과 캐스팅법보다 표면 위의 코팅된 광변색 렌즈의 퇴색속도가 굴절률과 무관하게 대부분 빠르게 나타났다.

결론

국내 유통되는 광변색렌즈를 중심으로 광학적 성능을 분석한 결과로부터 유색과 무색 상태의 투과율을 기준으로 평가하는 것보다 선글라스 기능과 일반 안경렌즈 기능

을 평가할 수 있는 유색과 무색 상태의 투과율 차이($\Delta T\%$)를 기준으로 평가하는 것이 바람직한 것으로 본다. 그 이유는 $\Delta T\%$ 가 광밀도 변화(ΔOD), 유색 상태에 대한 무색 상태의 투과율의 비율로 나타내는 광변색 인자(PF) 및 광차단율(Block %)과 상관관계가 높고 광변색렌즈 유통에서 누구나 쉽게 알 수 있는 요소이기 때문이다.

반감기 기준으로 광변색렌즈의 퇴색속도를 평가한 결과는 코팅법이 침투법과 캐스팅법보다 빨랐고, 굴절률, 색상에 따른 차이는 없었다. 개별 제품의 퇴색속도를 평가한 결과는 코팅법, 고굴절렌즈, 갈색의 변색렌즈가 빨랐고, 색상에 관계없이 캐스팅법이 느렸다. 또한, 변색 후 무색 상태를 평가하는 항목, 즉 λ_{max} 에서 투과율이 80%에 도달하는 시간($T_{80\%}$)은 회색이 갈색보다 빠른 것으로 나타났다.

국내 유통되고 있는 광변색렌즈의 변색특성, 특히 퇴색 속도에서 변동 범위가 넓었다. 이는 제품에 따라 성능의 차이가 다양하다는 의미이다. 따라서 제조사들은 유통 과정에서 광변색렌즈의 특성, 즉 유무색의 투과율 차이, 반감기 및 특정 투과율에 도달하는 시간을 표기하여 렌즈 취급자와 소비자에게 정확한 정보를 제공해야 할 것이다.

감사의 글

2016년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호-620160151).

REFERENCES

- [1] Jalie M. Ophthalmic lenses and dispensing, 1st Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999;90-93.
- [2] The Korea Optical News. Photochromic lens. 11 June 2015. <http://www.opticnews.co.kr/news/articleView.html?idxno=25213>(22 January 2017).
- [3] Crano JC, Flood T, Knowles D, Kumar A, Van Gemert B. Photochromic compounds: chemistry and application in ophthalmic lenses. *Pure Appl Chem.* 1996;68(7):1395-1398.
- [4] Fang Chen, Hallett Cove. Liquid casting compositions, production processes and photochromic optical elements. U.S. Patent 8576471, 2013.
- [5] Naour-Séné LL. Process of integrating a photochromic substance into an ophthalmic lens and a photochromic lens of organic material. U.S. Patent 4286957, 1981.
- [6] Sakagami T, Machida K, Fujii Y, Arakawa A, Murayama A. Photochromic lens. U.S. Patent 4756973, 1988.
- [7] Yu DS, Moon BY, Son JS. A comparative study of ophthalmic spectacle lenses standards. *J Korean Ophthalmic Opt Soc.* 2004;9(2):397-425.
- [8] Jeong JH, Sim SH. A study of optics and color difference of various photochromic lenses by UV lamp. *Korean J Vis Sic.* 2006;8(2):29-36.
- [9] Kim YG, Seong JS. Photochromic lens development to use nano particle (1): photochromic lens' estimation method and application. *J Korean Ophthalmic Opt Soc.* 2002; 7(2):169-174.
- [10] Yu DS. Evaluation of the fading rate of photochromic lenses by coating. *Korean J. Vis. Sci.* 2015;17(1):1-8.
- [11] Tivadar F, Bojana V. Organic nanoparticulate photochromes. *Current Organic Chemistry.* 2013;17(16):1771-1789.
- [12] Bouas-Laurent H, Dürr H. Organic photochromism. *Pure Appl Chem.* 2001;73(4):639-665.
- [13] Crano JC, Guglielmenti. Organic photochromic and thermochromic compounds volume 1: main photochromic families. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999; 235-236.
- [14] Owczarek G, Gralewicz G, Skuza N, Jurowski P. Light transmission through intraocular lenses with or without yellow chromophore (blue light filter) and its potential influence on functional vision in everyday environmental conditions. *Int J Occup Saf Ergon.* 2016;22(1):66-70.
- [15] Renzi-Hammond LM, Hammond BR. The effects of photochromic lenses on visual performance. *Clin Exp Optom.* 2016;99(6):568-574.
- [16] Guo K, Chen Y. A strategy for the design of photochromic naphthopyrans with large optical density at photosteady state and fast fading speed at ambient temperature in the dark. *J Mater Chem.* 2010;20:4193-4197.
- [17] Ouyang L, Huang H, Tian Y, Peng W, Sun H, Jiang W. Factors affecting the measurement of photochromic lens performance. *Coloration Technology.* 2016;132(3):238-248.
- [18] Yu DS, Moon BY, Ha JW. Preparation and characteristics of photochromic plastic lenses by hard coatings. *J Korea Academia-Industrial cooperation Society.* 2009;10(7):1635-1641.
- [19] ANSI Z80.1-2015: Ophthalmics-prescription spectacle lenses-recommendations.
- [20] ISO 8980-3:2013 Ophthalmic optics-uncut finished spectacle lenses. part 3: transmittance specifications and test methods.
- [21] Keum SR, Hur MS, Kazmaier PM, Buncel E. Thermo- and photochromic dyes: Indolino-benzospiropyran. part 1. UV-VIS spectroscopic studies of 1,3,3-spiro(2 H-1-benzopyran-2,2'-indolines) and the open-chain merocyanine forms; solvatochromism and medium effects on spiro ring formation. *Can J Chem.* 1991;69:1940-1947.
- [22] Klukowska A, Posset U, Schottner G, Jankowska-frydel A, Malatesta V. Photochromic sol-gel derived hybrid polymer coatings: the influence of matrix properties on kinetics and photodegradation. *Materials Science-Poland.* 2004;22(3): 187-199.

국내 유통 광변색렌즈의 퇴색속도 평가

유동식*, 조현국, 문병연

강원대학교 안경광학과, 삼척 25949

투고일(2017년 02월 01일), 수정일(2017년 02월 20일), 게재확정일(2017년 03월 30일)

목적: 광변색렌즈의 성능에 영향을 주는 퇴색속도와 요인들을 평가하고자 하였다. **방법:** 14개 회사로부터 36개 제품의 국내 유통 광변색렌즈를 수집하였고, 자외선 조사로 변색시킨 후 가시광선 영역에서 시간에 따른 투과율을 측정하였다. 투과율은 UV/VIS 분광광도계로 측정하였다. 퇴색속도는 반감기($t_{1/2}$)와 투과율 80%까지 퇴색되는 시간($T_{80\%}$)으로 평가하였다. **결과:** 광변색렌즈의 성능은 광밀도 변화(ΔOD), 광 차단율(block %)보다 투과율 차이($\Delta T\%$)에서 더 잘 드러났다. $t_{1/2}$ 에서 코팅법이 침투법과 캐스팅법보다 빨랐다(one-way ANOVA, $p=0.001$). 광변색렌즈의 $T_{80\%}$ 은 중굴절보다 고굴절에서, 갈색보다 회색에서 유의하게 빨랐다(student's t-test, 각각 $p=0.034$, $p=0.005$). 그러나 $T_{80\%}$ 은 $t_{1/2}$ 와 상관관계는 없었다. 광변색 작용은 $\Delta T\%$ 에서 14.9%~48.9%, $t_{1/2}$ 에서 44 sec~217 sec, $T_{80\%}$ 에서 127sec(2' 07")~3,523 sec(58' 43")로 다양하게 나타났다. **결론:** 퇴색속도에 근거한 광변색렌즈의 성능은 각 제품마다 큰 차이를 보였다. 따라서 제조사들은 퇴색속도와 관련된 정확한 광변색의 정보($\Delta T\%$, $t_{1/2}$, $T_{80\%}$)를 소비자와 취급자에게 제공해야 할 것이다.

주제어: 광변색렌즈, 퇴색속도, 반감기, 투과율, 국내 시장