

졸-겔법에 의한 안경렌즈의 열경화형 유-무기 하이브리드 코팅

유동식*, 이지호**, 도영웅**, 박성애**, 하진욱**

*경운대학교 안경광학과

**순천향대학교 에너지환경공학과

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

Thermally Curable Organic-inorganic Hybrid Coatings on Ophthalmic Lenses by the Sol-Gel Method

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

코팅은 플라스틱의 표면의 물성과 렌즈의 광학적 성능을 높이기 위해 필요하다. Allyl diglycol carbonate계열 렌즈 표면의 물성과 광학적 성능을 개선하기 위하여 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTS), methyltrimethoxysilane(MTMS) 및 tetraethyl orthosilicate(TEOS)의 몰 비를 변화시켜 유-무기 하이브리드 재료로 사용하였다. Sol-gel 공정에 의한 flow코팅하여, 140°C에서 4시간 경화하였다. 코팅 렌즈는 투과율, 부착력, 연필경도, 내마모성, 내온수성 및 내약품성을 평가하였고 GPTS, MTMS 및 TEOS의 몰 비가 각각 1: 1: 2일 때 가장 우수한 것으로 나타났다.

1. 서 론

안경렌즈(시력보정용 안경렌즈 또는 렌즈)로 이용되는 광학유리는 1790년 스위스의 P. L. Quinand가 flint유리를 처음으로 만들었고 1885년 Ernest Abbe와 Otto Schott가 굴절률이 높고 분산이 적은 새로운 광학유리를 제조하였으며, 현재 대표적인 제조사는 Pilkington, Corning, Scott, Pittsburg Plaste Glass(PPG) 및 Toray 등을 들 수 있다. 광학 플라스틱은 1936년 polymethyl methacrylate(PMMA)인 Igard렌즈의 시작으로 1940년대 Columbia Southern Chemical사에 의해 개발된 allyl diglycol carbonate인 CR-39(columbia resin 39)이후 Hoya의 Teslaid에 이르기까지 다양한 형태의 원료로 렌즈가 만들어지고 있다[1].

플라스틱 렌즈의 이점은 자외선 흡수(UV absorp

tion), 낮은 파손율(low brittleness), 낮은 비중(low density), 취급 용이성(easy usage) 및 착색성(easy tinting) 등이지만 연성으로 인한 표면의 경도가 약한 결점이 있다. 이를 보완하기 위해 착용시의 내구성(wear resistance)을 높이는 하드코팅이나 반사율을 줄이기 위한 반사방지코팅이 필요하다[2].

안경렌즈에서 하드코팅은 액상의 졸-겔법과 기상법의 진공증착법으로 나눈다. 졸-겔법은 널리 사용되고 있고 액상에서 가수분해에 의해 졸의 겔화 과정을 거쳐 열처리와 건조과정이 필요하다. 진공증착법은 전자빔을 이용한 고진공 코팅으로 SiO₂를 기화시켜 코팅하는 방법으로 비용이 많이 드는 단점은 있지만 하드코팅과 연계하여 반사방지코팅이 가능한 것과 내마모성이 우수하다. 이외에 플라즈마 중합반응 공정으로 플라스틱 렌즈에 하드 코팅하는 방법도 있으며 이 방법은 실란과 같은 모노머를 아르곤 플

라즈마로 활성화시켜 Si라디칼이 산소와 결합하여 SiO₂로 전환 되면서 코팅된다. 이 방법은 상대적으로 비용이 많이 드는 단점은 있으나 넓은 영역에 걸쳐 코팅의 굴절률 조절이 가능하고 고굴절에서 나타나는 광학적 간섭을 줄이거나 제거할 수 있다. 또한 안경렌즈의 하드코팅의 경화방법에 따라 진공증착형, 열경화형, 자외선경화 및 흡수경화로 나눌 수 있으며 진공증착에 의한 하드코팅은 내마모성이 좋으나 플라스틱 렌즈에서는 부착력이 약하다. 열경화는 대량생산에 유리하고 하드코팅 후 착색이 가능한 경우도 있으나 적은 양의 생산에는 부적합하다. 자외선 경화는 내마모성이 약하나 작은 공간에서 적용이 가능하다. 흡수경화는 내마모성이 극히 약하고 수명이 짧은 문제점이 있다. 안경렌즈의 대량생산에서는 대다수가 비용이 적고 다년간에 걸쳐 기술 축적이 이루어진 졸-겔법에 의한 열경화나 자외선 경화형으로 dip 또는 spin공정으로 하고 있는 실정이다[3, 4].

졸-겔법에 적용되는 화합물들은 가장 오래전부터 알려진 단일 조성의 금속 유기화합물과 최근에는 복합 조성의 ormoer(organically modified ceramic) 또는 ormosil(organically modified silicate)로 알려진 유-무기 하이브리드로 구성된다. 유-무기 코팅 재료는 Si-O-Si 골격구조에 유기재료가 수식제로 작용하여 렌즈 표면의 물성을 변화시키게 된다. 졸-겔 반응에 영향을 주는 요소들은 용매, 농도, pH, 온도와 시간, 촉매의 종류, 물의 양 등에 영향을 받는다 [5]. 이 논문은 단일 조성의 금속 유기 화합물인 tetraethyl orthosilicate(TEOS)와 복합 조성의 화합물인 methyltrimethoxysilane(MTMS), 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTS 또는 GLYMO)을 산 촉매에서 배합비율을 변화시켜 졸-겔법으로 플라스틱 안경렌즈 표면에 유-무기 하이브리드 코팅을 실시하였고 안경렌즈의 표면 물성은 투명성, 내마모성, 연필경도, 부착성, 내온수성 및 내약품성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

코팅 전구체로 사용되는 실란 화합물 시약으로는 tetraethyl orthosilicate(TEOS)은 Junsei Chemical제품, methyltrimethoxysilane(MTMS)은 Lancaster제품, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTS 또는 GLYMO)은 Dow Corning제품을 사용하였으며 에탄

올과 염산은 Duksan Chemical제품을, 증류수는 deionized수를 사용하였다. 플라스틱 렌즈는 allyl diglycol carbonate계열의 NK-55소재로 굴절률 1.55, 직경 72mm, 두께 2.02-2.12mm인 평면렌즈로 국내 D사 제품을 사용하였다. 안경렌즈는 코팅하기 전에 탄올과 탈지면을 이용하여 먼지나 자국을 제거한 다음 상온에서 건조한 후 사용하였다.

2.2 코팅액 제조 및 열경화 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.

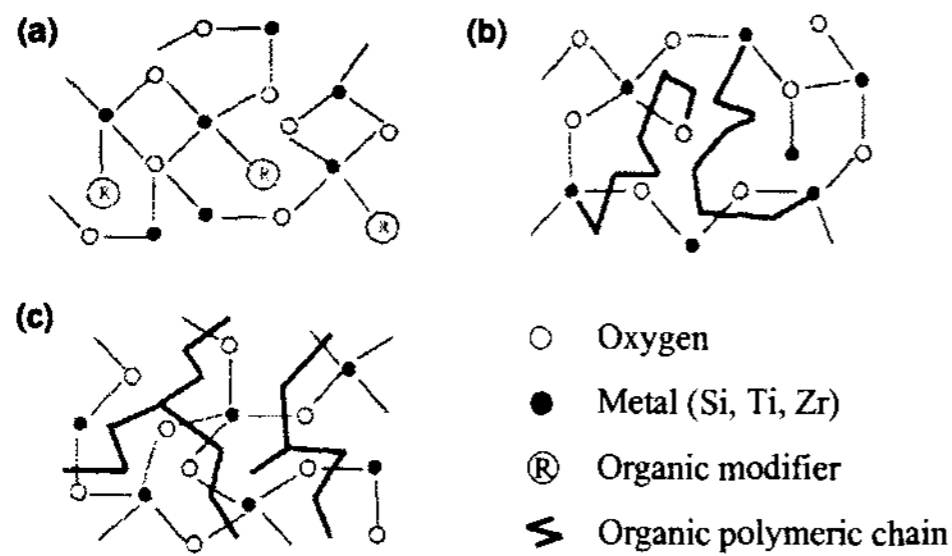
코팅에 앞서 에탄올 용액으로 세척 건조한 렌즈에 코팅용액을 스포이트(sput)로 상단에서 아래로 흐르게 하여 코팅하는 방식(flow coating)으로 실시하였다. 코팅된 렌즈는 상온에서 30분 안치시킨 다음 80°C에서 30분간 예비경화를 하고 140°C에서 4시간 경화하였다.

2.3 코팅평가

코팅된 안경렌즈의 평가에서 투과율측정에서 UV/VIS spectrophotometer(일본산, SHIMADZU 1650), 내마모성은 내마모성 측정기(한국산, K사)로, 경도는 연필경도 측정기(한국산, S사)를 사용하였고 코팅두께의 측정은 초음파 multi-layer 코팅 두께 측정기(미국산, Defelsko, positector® 100)로 하였다. 부착력 평가는 ASTM D 3359 방법으로 코팅의 박리정도에 따라 박리가 없다면 5B, 5%미만은 4B, 5-15%는 3B, 15-35%는 2B, 35-65%는 1B, 65%초과는 0B로 평가하였고, 내마모성 평가는 steel wool에 의한 육안 관찰로 긁힘이나 흠이 없다면 1등급, 긁힘이 3개 이상이면 2등급, 그 외는 3등급으로 구분하여 평가하였으며 연필경도 측정은 KS M ISO 15184 기준하여 평가 하였다. 내온수성 평가는 코팅된 렌즈를 95-100°C에서 15분 동안 증류수 침수시킨 후 코팅 층의 거품, 균열, 벗겨짐을 평가하였고, 내약품성에 대한 평가는 내약품성 평가는 도료 등의 평가방법을 적용하여 아세톤 또는 에탄올로 적신 천으로 50회 문지르는 방법으로 안경렌즈 코팅을 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

하이브리드 코팅제는 유-무기 복합형의 구조를 가지고 있으며 sol-gel 공정을 이용하여 제조한다. 유-무기 복합형 기능성 물질의 구조 모델은 재료의 첨가에 따라 그림 1과 같은 형식으로 구분할 수 있다. alkoxysilane을 이용한 sol-gel 공정을 살펴보면 가수분해와 축합중합반응으로 이루어진다[6, 7].



- (a) 유기재료가 무기재료의 네트워크 구조의 수식제(modifier)로 작용하는 경우
- (b) 무기재료와 유기재료가 네트워크를 이루면서 둘 사이에 화학결합이 존재하는 경우
- (c) 무기재료와 유기재료가 네트워크를 이루지만 둘 사이에 화학결합이 없는 경우

그림 1. 유-무기 복합형의 구조 모델

표 1. 코팅액의 배합과 졸-겔 코팅 조건

시료 NO.	실란의 몰 비 GPTS:MTMS:TEOS	가수분해 조건	경화 조건
1	1 : 0 : 0	상온, 16h	1) 예비경화 80°C, 30min 2) 본 경화 140°C, 4h
2	0 : 1 : 0	상온, 3h*	
3	0 : 0 : 1	상온, 2h	
4	1 : 1 : 0	상온, 16h	
5	0 : 1 : 1	상온, 3h	
6	1 : 0 : 1	상온, 16h	
7	1 : 1 : 1	상온, 16h	
8	2 : 1 : 1	상온, 16h	
9	1 : 2 : 1	상온, 16h	
10	1 : 1 : 2	상온, 16h	

* 가수분해단계에서 현탁 현상 나타남.

안경렌즈에 적합한 하드코팅의 조건을 찾기 위하여 실란 화합물로 GPTS, MTMS 및 TEOS를 단일 또는 복합으로 배합하고 sol-gel 공정을 이용하여 광학용 플라스틱렌즈에 적합한 유-무기 하이브리드 코팅액을 제조하였다. 여기에 사용된 실란의 몰 비, 가수분해 조건 및 경화 조건은 표 1과 같다. 실란의 가수분해는 산 촉매에서 alkoxide나 alkyl group을 고려하여 TEOS의 경우 가수분해는 상온에서 2시간, MTMS는 상온에서 3시간, GPTS는 상온에서 16시간 실시하였다[8, 9, 10].

3.1 단일성분의 하드코팅

표 1의 시료 NO. 1-3은 각각의 실란계 (GPTS, MTMS 및 TEOS), 에탄올, H₂O 및 산의 몰 비를 1: 4 : 4 : 0.03로하고 안경렌즈에 코팅하여 평가한 결과 표 2와 같다.

표 2. 단일 성분의 하드코팅 평가

항목	투과율	부착력	연필경도	내마모성
시료	380-780nm	cross-cut	1kg하중	400g하중
1	79.84%	5B	5H	3등급
2	62.36%	5B	5H	3등급
3	82.84%	5B	5H	3등급
항목	내약품성	내온수성	코팅두께	외관검사
시료	아세톤, 에탄올	95-100°C	초음파측정	육안 및 확대경
1	양호	양호	10µm	얼룩현상
2	불량	양호	9µm	불투명
3	양호	양호	9µm	잔금

일반적으로 코팅되지 않은 안경렌즈의 경우 소재에 따라 투과율이 고굴절(n=1.8)유리의 경우 84.9%로 가장 낮고, 플라스틱인 CR-39(n=1.498)인 경우 92.4%로 가장 높다[11]. 그림 2는 단일성분의 하드코팅 렌즈에서 나타난 투과율이다. 380-780nm의 가시광선 영역에서 평균 투과율은 62.36%에서 82.84%로 나타나 단일성분의 하드코팅이 투과율 감소를 가져오는 현상을 보였다. 특히 MTMS로 코팅된 시료 2의 경우 육안 관찰에서도 불투명하였다. TEOS로 코팅된 시료 3의 경우는 투과율 82.84%로 상대적으로 높게 보였으나 잔금(crack)현상이 나타났다.

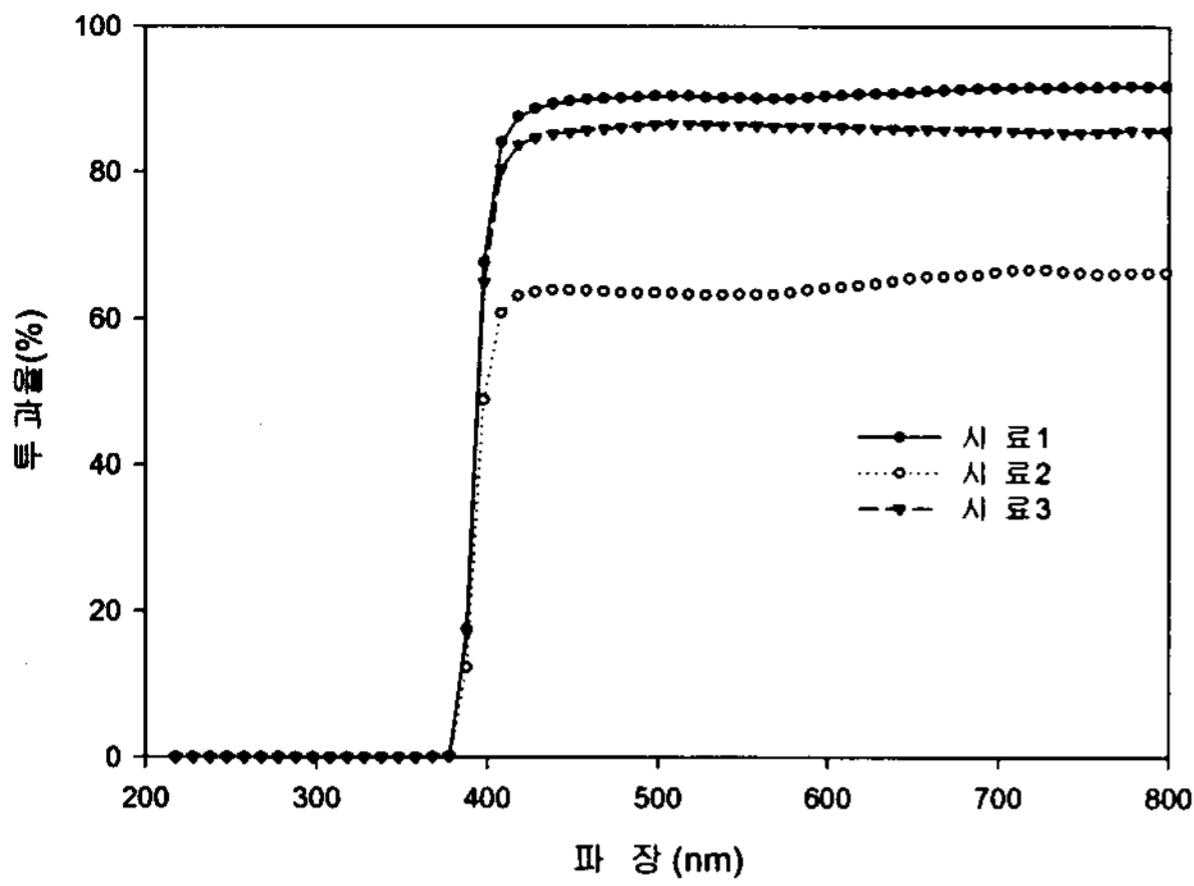


그림 2. 단일성분 하드코팅 렌즈의 투과율

GPTS성분의 시료 2는 투명도는 유지되나 표면에 부분적 반점현상을 보였다. ASTM D 3359 부착력 평가방법에서 최상의 등급인 5B로 우수하였고 연필경도시험에서는 코팅되지 않은 렌즈가 3H에 비하여 모두 5H로 하드코팅에 의해 크게 개선되었다. steel wool에 의한 내마모성 평가에서는 가장 낮은 3등급으로 나타났고 심지어 시료 2의 경우 평가과정 중에 코팅막이 벗겨짐을 볼 수 있고 내약품성 평가에서도 나쁜 결과를 보였다. 내온수성과 내약품성의 평가시험에서는 시료 1, 2 모두 양호하는 것으로 판단되었다. 하드코팅은 반사방지막코팅(anti-reflecting coating)정도의 두께는 아니지만 안경렌즈에서 방사방지코팅에서 광학적 간섭이 없는 정도의 두께가 유지되는 $1/4\lambda$ 의 10~20배인 0.5-10 μ m이면 좋은 조건의 코팅액으로 보고 있다[12]. 이런 기준으로 볼 때 단일성분에서 코팅된 렌즈의 두께는 9-10 μ m로 플로우 코팅에 적절한 것으로 평가된다.

3.2 복합성분의 하드코팅

표 2의 시료 NO. 4-10은 실란계(GPTS, MTMS 및 TEOS의 몰 비) 혼합물, 에탄올, H₂O 및 산의 몰비를 1: 4 : 4 : 0.03로 하고 안경렌즈에 코팅하여 평가한 결과 표 3과 같다.

표 3. 복합성분의 하드코팅 평가

시료	항목	투과율	부착력	연필경도	내마모성
		380-780nm	cross-cut	1kg하중	400g하중
4		86.63%	5B	5H	3등급
5		82.86%	5B	5H	2등급
6		86.48%	5B	5H	3등급
7		86.88%	5B	5H	3등급

8	86.90%	5B	5H	3등급	
9	87.64%	5B	5H	2등급	
10	86.76%	5B	5H	1등급	
시료	항목	내약품성	내온수성	코팅두께	외관검사
		아세톤, 에탄올	95-100℃	초음파측정	육안 및 확대경
4	양호	양호	9 μ m	얼룩현상	
5	양호	양호	10 μ m	큰 잔금	
6	양호	양호	8 μ m	양호	
7	양호	양호	9 μ m	얼룩현상	
8	양호	양호	9 μ m	잔금	
9	양호	양호	10 μ m	잔금	
10	양호	양호	10 μ m	양호	

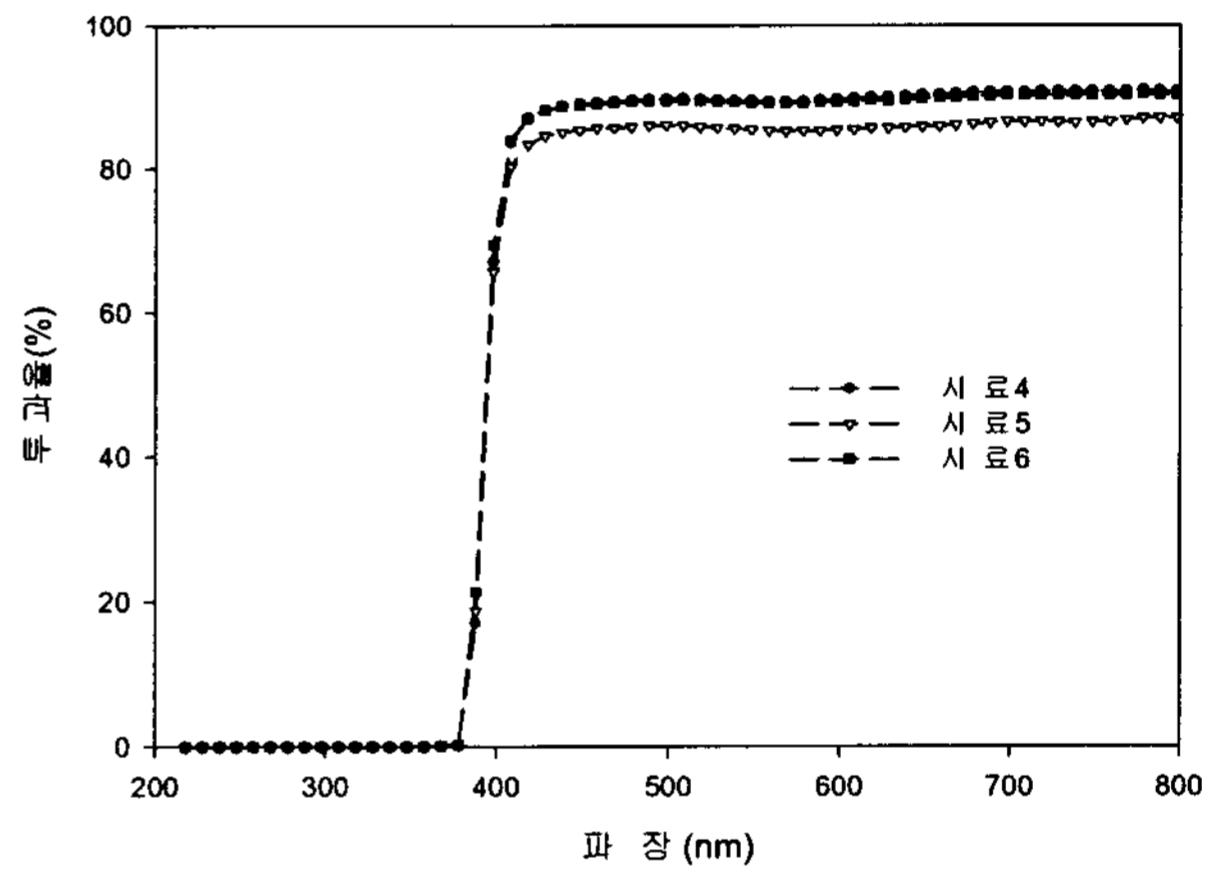


그림 3. 복합성분 하드코팅 렌즈의 투과율(시료 4, 5, 6)

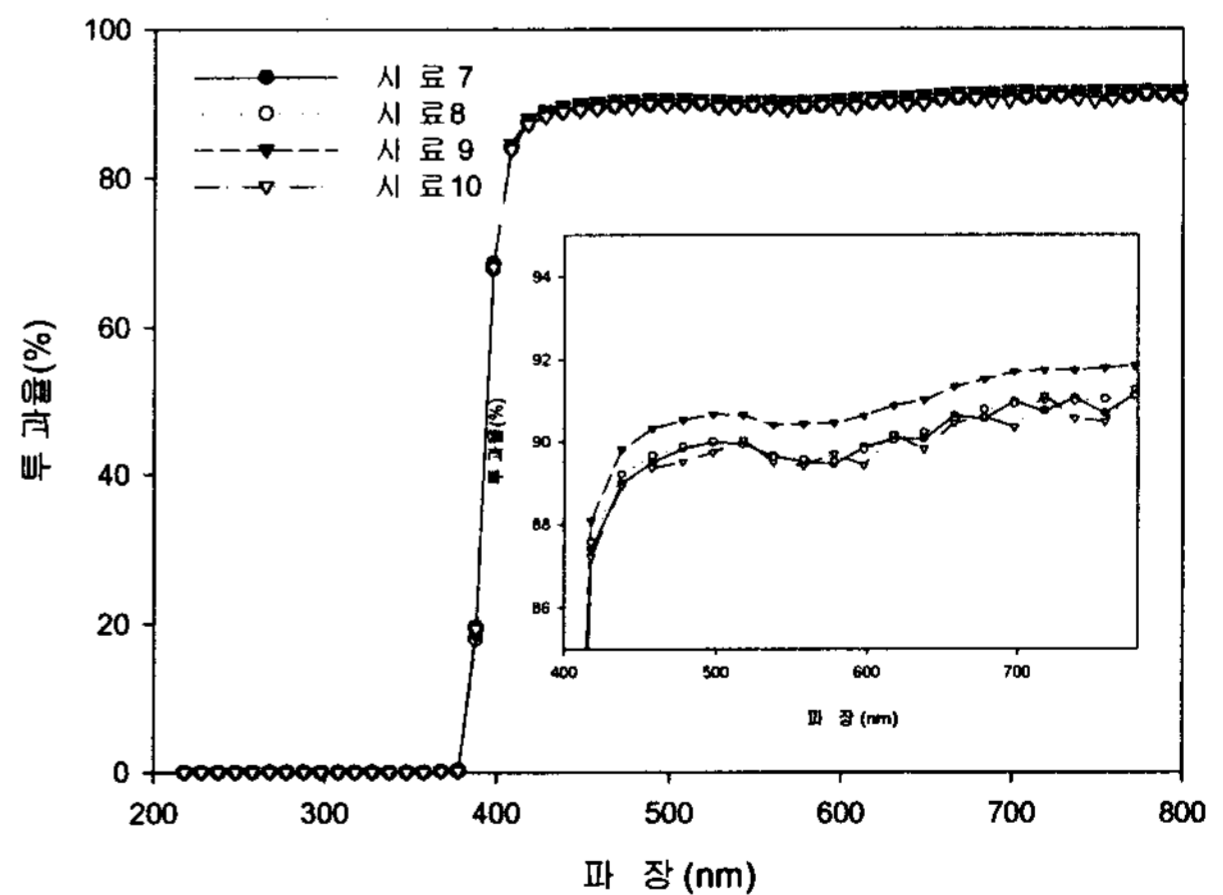


그림 4. 복합성분 하드코팅 렌즈의 투과율(시료 7, 8, 9, 10)

그림 3과 4는 복합성분으로 하드코팅 한 안경렌즈의 가시광선 영역에서 투과율을 측정된 것이다. 투과율은 82.86%에서 87.64%까지 보였으며 평균 85.79%로 단일성분의 하드코팅 투과율 75.01% 보다

높게 나타났다. 복합성분 하드코팅에서 2성분 코팅 GPTS와 MTMS(시료 4), MTMS와 TEOS(시료 5) 및 GPTS와 TEOS(시료 6)의 평균 투과율은 85.32%, 3성분 코팅 GPTS, MTMS 및 TEOS의 몰 비(시료 7, 8, 9, 10)의 평균 투과율은 87.05%로 단일 또는 2성분의 혼합보다 좋은 것으로 나타났다. 부착력은 5B로 복합성분 하드코팅 모두 우수하였고 연필경도는 5H로 코팅하지 않았을 때의 원 렌즈의 3H경도보다 개선됨을 알 수 있었다. 그리고 내마모성 평가에서는 단일 성분에서는 모두 낮은 3등급을 보였으나 혼합성분 하드코팅에서는 시료 10에서는 1등급, 시료 5, 9의 경우는 2등급 나머지 시료 6, 7, 8은 3등급으로 나타났다. 1등급을 보인 시료 10은 GPTS, MTMS 및 TEOS의 몰 비가 1: 1: 2로 SiO₂의 전구체인 TEOS의 함량이 많은 경우에 내마모성이 좋은 것으로 보였다. 시료 4, 5, 6의 두 성분 하드코팅의 내마모성이 결과에서도 TEOS의 함량의 증가가 내마모성을 높이는 결과를 보이지만 외관에서는 잔금현상이 나타났다. 단일성분 및 복합성분 하드코팅의 외관 검사에서는 불투명, 얼룩현상 및 잔금현상이 나타나는 경우가 많았으며 불투명은 MTMS만 사용한 경우(시료 2), 얼룩현상은 GPTS의 비율이 높은 경우(시료 1, 4, 7), 잔금은 TEOS의 비율이 높은 경우(시료 3, 5, 8, 9) 나타나는 것으로 보아 이들 간의 비율조정이 중요할 것으로 판단된다. 내약품성이나 내온수성 평가에서는 모두 좋은 결과를 보였다. 코팅두께 또한 단일성분의 코팅 두께와 같은 9-10 μ m로 안경렌즈에서 차후 방사방지코팅에 적합한 하드코팅 두께(0.5-10 μ m범위)를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

단일 조성의 금속 유기 화합물인 tetraethyl orthosilicate(TEOS)와 복합 조성의 화합물인 methyl trimethoxysilane(MTMS), 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTS 또는 GLYMO)을 산 촉매에서 배합비율을 변화시켜 졸-겔법으로 플라스틱 안경렌즈 표면에 유-무기 하이브리드 코팅을 실시하였고 안경렌즈의 표면 물성은 투명성, 내마모성, 연필경도, 부착성, 내온수성 및 내약품성 등을 평가하여 다음과 같은 결론을 유추해 낼 수 있었다.

1. TEOS, MTMS 및 GPTS 단일성분 코팅에서는 가시광선 투과율은 평균 75.01%로 낮게 나타났고

부착력과 내온수성은 모두 양호하였다. 내약품성은 MTMS의 경우를 제외하고 모두 우수하였다. 내마모성은 모두 가장 낮은 3등급으로 평가되었으며 연필경도는 5H, 코팅두께는 9-10 μ m임을 확인하였다.

2. GPTS, MTMS 및 TEOS의 혼합한 복합성분의 코팅에서는 가시광선 영역에서의 2성분 혼합형에서는 85.2%, 3성분 혼합형에서는 87.05%로 높게 평가되었고 부착력은 5B, 내약품성, 내온수성 모두 우수하였고 연필경도는 5H, 코팅두께는 단일성분과 동일한 9-10 μ m로 측정되었다. 내마모성은 1, 2 및 3등급으로 다양하게 나타났으며, 특히 TEOS 성분의 비율이 높은 것이 내마모성에는 좋으나 외관 현상에서는 잔금현상이 나타나기도 하였다.

3. 안경렌즈의 하드코팅에서 코팅 성분별 코팅의 영향을 추론해 볼 때, GPTS는 투명성을 유지하게 하지만 얼룩 현상이 나타나고 MTMS의 비율증가는 투명도를 낮게 하는 경향과 내약품성에 약한 결과를 보이며, TEOS는 내마모성은 향상되나 코팅층의 잔금현상을 초래함을 알 수 있었다.

4. 지금까지 실시한 결과에서 유-무기 하이브리드 코팅에서 최적의 코팅 조건은 GPTS, MTMS 및 TEOS의 몰 비가 1: 1: 2인 경우가 가장 우수하였다.

참고문헌

- [1] Kelvin G. Wakefield, "Bennett's ophthalmic prescription work", Butterworth-Heinemann, London, UK, pp.18-21, 2000.
- [2] F. Samson, "Ophthalmic lens coating", Surface and Coatings Technology, 81, pp.79-86, 1996.
- [3] Mo Jalie, "Ophthalmic lenses & dispensing", Butterworth-Heinemann, London, Oxford, pp.77-96, 1999.
- [4] I. Strawbridge, P. F. James, J. Non-Cryst. Solids, "Thin silica films prepared by dip coating", 82, pp.366-372, 1986.
- [5] J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, 1990.
- [6] H. Schmidt, "Chemistry of material preparation by sol-gel process", J. Non-Cryst. Solids, 100, pp.51-64, 1988.
- [7] J. Wen and G. L. Wilkes, "Organic/inorganic

- hybrid network materials by sol-gel approach", Chem. Mater., 8, pp.1667-1681, 1996.
- [8] Goutam De, Debtosh Kundu, "Silver-nanocluster-doped inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate substrate", J. Non-Cryst. Solids, 288, pp.221-225, 2001.
- [9] A. Venkateswara Rao, Manish M. Kulkarni, D. P. Amalnerkar, Tanay Seth, "Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor", J. Non-Cryst. Solids, 330, pp. 187-195, 2003.
- [10] Tae-Ho Lee, Eun-Seok Kang and Byeong-Soo Bae, "Catalytic effects of aluminum butoxyethoxy in so-gel hybrid hard coating", J. of Sol-Gel Science & Technology, 27, pp.23-29, 2003.
- [11] Peter Wilkinson, "Lens treatments parts 2: anti-reflection", Dispensing Optics, pp.1-3, 2003.
- [12] Peter Wilkinson, "Lens treatments parts 1: anti-scratch and hard coats", Dispensing Optics, pp.1-3, 2002.