

졸-겔법에 의한 착색이 가능한 하드코팅의 분광 및 표면 특성

유동식 · 김인수 · 하진욱*

경운대학교 안경광학과, *순천향대학교 에너지환경공학과
(2007년 12월 16일 받음, 2008년 1월 10일 수정본 받음)

목적: 플라스틱 렌즈에 착색이 가능한 하드코팅을 실시하고, 이 코팅의 분광 및 표면 특성을 평가하는데 있다. **방법:** 코팅은 TEOS, MTMS과 GPTS를 이용한 졸-겔법으로 실시하였다. 코팅의 광학적 그리고 구조적 특성을 주사 전자현미경, 라만분광, 적외선분광 및 자외선/가시광선분광으로 조사하였다. **결과:** 이 코팅의 착색성은 일반적인 하드코팅에 비해 2배 높았다. 착색 가능한 하드코팅이 적용된 렌즈의 부착성, 내마모성, 내온수성 및 내약품성은 우수하였다. 연필 경도는 5H였으며, 코팅의 표면은 매끄럽고 균일하였다. **결론:** 플라스틱 렌즈에 이 코팅 시스템의 적용으로 착색이 가능한 단단하고 안정된 표면을 부여할 수 있었다.

주제어: 하드코팅, 플라스틱 렌즈, 졸-겔법, 착색성, 분광법

서 론

하드코팅 된 플라스틱 안경렌즈(이하 렌즈로 칭함)에서의 착색은 재질내에 염색 물질이 쉽게 침투되지 않아 하드코팅 전에 착색을 실시하는 경우가 일반적이다. 이 논문은 플라스틱 렌즈의 표면 물성 개선과 더불어 렌즈의 착색 기능을 갖는 하드코팅에 관한 연구이다.

플라스틱 안경렌즈에서 하드코팅은 일반적으로 액상(solution)의 졸-겔법과 기상(gas)의 진공증착법으로 나눈다. 진공증착에 의한 하드코팅은 내마모성은 좋으나 부착력이 약하며, 졸-겔법에 비해 비용이 많이 드는 단점이 있다. 따라서 진공증착법은 주로 하드코팅과 연계하여 반사방지코팅에 주로 이용된다. 졸-겔법 의한 하드코팅은 액상에서 가수분해에 의해 졸의 겔화 과정, 열처리와 건조과정으로 이루어지지만 비용이 적고, 다년간에 걸쳐 기술 축적이 이루어진 방법으로 플라스틱 안경렌즈 생산에서 많이 적용된다^{1,2}.

졸-겔법에 적용되는 화합물들은 가장 오래전부터 알려진 단일 조성의 금속 유기화합물과 최근에는 복합 조성의 ormocer(organically modified ceramic) 또는 ormosil(organically modified silicate)로 알려진 유-무기 하이브리드(organic-inorganic hybrid)로 구성된다. 유-무기 코팅 재료는 Si-O-Si 골격구조(inorganic network former)에 유기 재료가 수식제(organic network modifier)나 형성제(organic

network former)로 작용하여 렌즈 표면의 물성을 변화시키게 된다³⁻⁵. 이 논문에서는 착색이 가능하면서 표면의 물성 개선을 갖는 하드코팅을 위해 단일 조성의 금속 유기 화합물로 tetraethyl orthosilicate(TEOS)와 복합 조성의 화합물인 methyltrimethoxy silane(MTMS), 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTS 또는 GLYMO)을 졸-겔법으로 플라스틱 안경렌즈 표면에 하드코팅을 실시하였다. 착색 기능을 갖는 하드코팅의 분광적 특성은 적외선 흡광 분광법(IR, Infrared spectroscopy)과 라만 분광법(Raman spectroscopy)으로 확인하였으며, 하드코팅된 렌즈의 착색성은 자외선-가시광선 분광광도계(Ultraviolet-Visible spectrophotometer)로 확인하였다. 또한 안경렌즈의 표면 물성은 광투과율, 내마모성, 연필경도, 부착성, 내온수성 및 내약품성으로 평가하였다.

재료 및 방법

1. 시약 및 재료

코팅 전구체로 사용되는 실란화합물 methyltrimethoxysilane(MTMS)은 Lancaster제품을, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTS 또는 GLYMO)은 Dow Corning제품을, tetraethyl orthosilicate(TEOS)는 Junsei Chemical제품을, 에탄올, 염산, 아세톤은 덕산화학제품을 이용하였고, 증류수는 탈이온화된 것을 사용하였다. 착색 평가에 사용된 염료는 BPI

Black(BPI #46300, 미국산)을 사용하였다. 코팅용 기제는 플라스틱 렌즈로 굴절률이 1.55인 allyl diglycol carbonate 계열(NK-55)의 소재 국내산 D광학 제품으로 사용하였다. 이 렌즈의 규격은 직경 72 mm, 두께 2.02-2.12 mm인 메니스커스형 평면렌즈이다. 안경렌즈는 코팅하기 전에 에탄올과 탈지면을 이용하여 먼지나 자국을 제거한 다음 상온에서 건조한 후 사용하였다.

2. 실험기기 및 장비

코팅된 렌즈 평가에 사용된 주요기기로 광 투과율 측정기는 UV/VIS spectrophotometer(일본산, Shimadzu 1650PC)로 하였으며, 하드코팅의 분광적 특성은 적외선분광기(일본산, Shimadzu IR 470)와 Raman 스펙트럼(Coherent, Innova 90-5)으로 분석하였다. 렌즈의 착색성은 일정 농도(약 10-15 wt.%), 일정 온도(90)에서 15분간 염색액에 침투 방식으로 착색하여 광 투과효과를 비교하여 평가하였다.

표면의 특성 평가⁶에서 내마모성은 내마모성 측정기(국산, 광학정밀기계)로, 경도는 연필경도 측정기(국산, 삼흥 SH-PT)로 평가하였고, 부착력 평가는 ASTM D 3359 방법으로 평가하였다. 그 외 내온수성과 내약품성을 측정하였다. 표면의 형상은 육안 및 휴대용 확대경(loupe×10, PEAK사, 일산)으로 전체를 관찰하였고, 또한 코팅 표면의 미세구조는 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscopy, Hitachi, Ltd., S-4100)으로 관찰하였다.

3. 하드코팅 조성물의 배합설계

플라스틱 렌즈의 경도나 내마모성 등을 높이는 동시에 렌즈의 착색 기능성을 부여하는 표면 코팅 재료의 구조는 그림 1과 같다.

1) 무기재료의 선택은 하드코팅에서 가수분해와 실리카 형성이 용이한 전구체로서 TEOS로 선정하였다. 2) 유기성 무기재료의 선택은 기제의 표면과의 접착성, 소수성

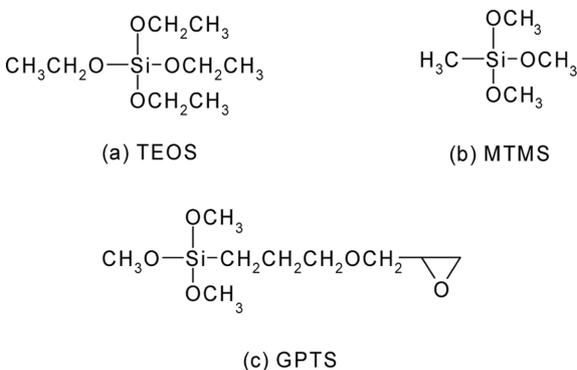


Fig. 1. The molecular structure of hybrid materials.

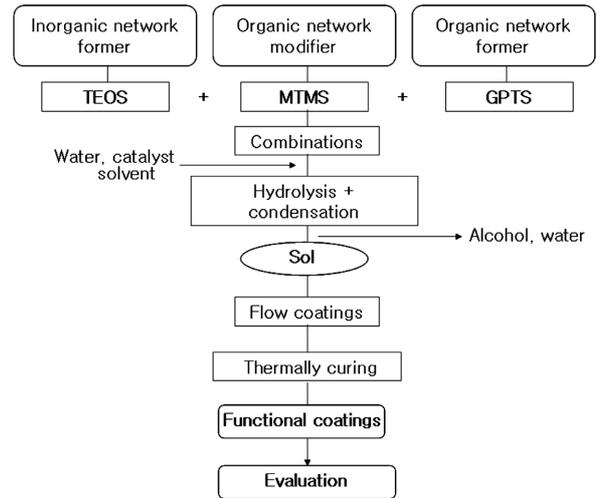


Fig. 2. Schematic overview of hard coatings.

(hydrophobic) 및 기공(pore)을 부여하기 위해 공동 전구체(co-precursor)로 MTMS를 선정하였다. 3) 유기 망목구조의 재료는 TEOS, MTMS와 잘 결합하고 공극의 크기가 큰 유기 망목구조를 부여하여 착색 물질과 같은 기능성 물질이 보다 효과적으로 도입되도록 유기작용기(organofunctional group)를 갖는 GPTS를 선택하였다.

착색과 같은 기능성 코팅은 그림 2와 같이 무기 망목구조의 형성제와 유기 망목구조의 수식제 및 형성제 역할을 하는 전구체를 산 촉매하에서 가수분해와 축합반응으로 졸을 형성시킨 다음, flow 코팅으로 wet 필름을 형성시킨 후 열경화하였다.

4. 하드코팅

코팅 전구체로 사용되는 실란 화합물 0.1 mole을 에탄올 0.4 mole에 혼합하여 30분간 실온에서 교반하였다. 한편 0.4 mole의 탈이온화된 증류수와 0.003 mole의 진한 염산을 희석한 용액을 위 용액에 천천히 적가하면서 상온에서 교반하였다. 이 때 발열되므로 온도가 35를 넘지 않도록 하였으며 이 혼합물을 상온에서 교반하여 코팅액을 제조하였다. 코팅액 제조에 사용된 화합물로 실란계 : 에탄올 : 증류수 : 염산의 몰 비는 1 : 4 : 4 : 0.03로 하였다. 실란계 화합물은 GPTS, MTMS 및 TEOS의 몰 비를 1에서 2로 배합하여 코팅액을 제조하였다^{7,8}. 코팅에 앞서 코팅할 기제를 에탄올로 적신 면봉으로 이물질을 제거하고 상온에서 15분간 건조한 다음, 위에서 제조된 코팅액을 스프이트(sput)로 상단에서 아래로 45도 각을 유지하면서 코팅액이 흐르도록 흐름코팅(flow coating)을 하였다. 코팅된 렌즈는 상온에서 30분 안치시킨 다음 80°C에서 30분간 예비경화를 하고 140°C에서 4시간 경화하였다.

결과 및 고찰

1. 하드코팅의 분광분석

GPTS, MTMS 및 TEOS의 몰비를 1 : 1 : 2로 하고, 졸-겔법에 의한 하드코팅 전의 졸 상태와 하드코팅 후의 IR 특성은 그림 3, 4와 같으며, 주요 피크에 대한 데이터는 표 1로 나타내었다.

코팅 전의 졸 상태의 IR 특성^{9,10}에서 -SiOH의 O-H 진동이 3380 cm⁻¹에서 매우 강한 흡수대를 보였고 열경화에 의한 하드코팅이 진행됨에 따라 피크의 세기는 줄어드는 현상을 볼 수 있다. 이는 졸 상태에서는 가수분해 상태의 OH나 에탄올 용매 상태의 OH가 공존하다가 경화 과정에서 -SiOH가 -Si-O-Si-OH로 중합반응이 진행되며 또한 에탄올 용매가 증발되는 현상으로 나타난 것으로 볼 수 있다.

졸 상태에서는 -SiOH의 OH 변형진동에 의해 1650 cm⁻¹ 영역에서 뚜렷한 흡수대를 보이고 있으나 경화 과정에서는 이 영역에서 아주 미약한 흔적을 보이거나 흡수대가 나타나지 않았다. -CH₃의 C-H 변형진동은 경화하기 전의 경우 1275 cm⁻¹에서, 경화 과정에서는 1270 cm⁻¹에서 졸

상태보다 다소 약한 흡수를 보였다. 졸 상태에서 O-Si-O와 Si-OH의 신축운동에 의한 흡수가 각각 1085와 1050 cm⁻¹에서 강한 피크가 나타났으며, 경화 과정에서는 1100-1040 cm⁻¹에서 폭넓은 밴드를 보였다. 그 외 졸 상태의 흡수는 905 cm⁻¹에서 에폭시드에 의한 흡수와 880 cm⁻¹에서 에탄올 용매에 의한 흡수를 보였다. 경화과정에서 905 cm⁻¹에서 흡수대는 보다 높은 온도와 보다 긴 시간 동안 세기가 감소하는 경향을 보였고, 780 cm⁻¹에서는 세기가 증가하는 현상을 보였다. 이는 강한 경화 조건에서는 에폭시드에 의한 고리 신축운동이 약한 것으로 볼 때 보다 높은 열에 에폭시드 분해가 일어나 905 cm⁻¹에서 흡수가 약한 것으로 판단되며 한편 축합반응에서 Si-O-Si 흡수대는 780 cm⁻¹에서 보다 강한 것으로 생각된다.

하드코팅에서의 경화현상을 Raman 스펙트럼 분석하였다. 분석은 Ar⁺ laser로 10 mW로 하여 코팅필름 상태에서 확인하였다. 그림 5에서 보는 바와 같이 475 cm⁻¹에서 피크는 Si-O-Si 굽힘운동¹¹에 의한 것으로 보이며, -Si-(O-CH₃) 그룹이 특징적으로 나타내는 피크영역 600에서 650 cm⁻¹에서 피크가 없는 것으로 보아 실란전구체가 가수분해단계를 거쳐 중합축합반응이 일어남을 확인할 수 있었다. 2914 cm⁻¹ 영역에서의 피크는 CH, CH₂, CH₃의 신축진동에 의해 나타나며, 1417, 1458 및 1479 cm⁻¹ 영역에서의 피크는 CH, CH₂, CH₃의 비대칭 굽힘운동에 의해 나타

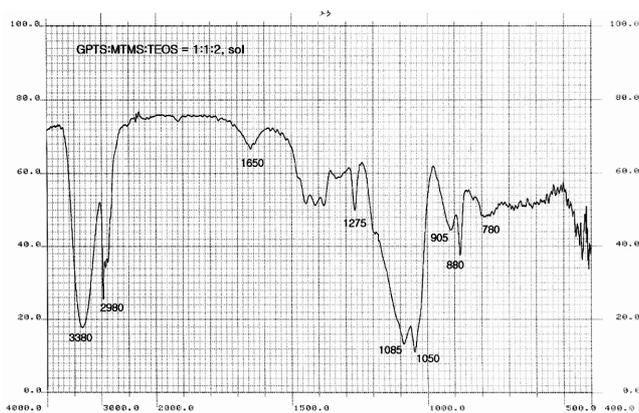


Fig. 3. IR spectra of GPTS : MTMS : TEOS = 1 : 1 : 2 sol.

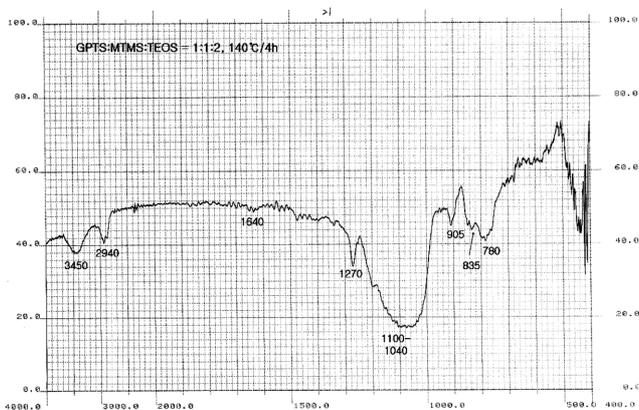


Fig. 4. IR spectra of GPTS : MTMS : TEOS = 1 : 1 : 2 coating at 140°C for 4 h.

Table 1. IR spectra data of sol and hard coatings on molar ratio of GPTS : MTMS : TEOS = 1 : 1 : 2

Structure units			
Sol		Hard coatings	
3380 (vs)	OH vibration	3450 (m)	SiOH, OH vibration
1650 (w)	OH deformation	1640 not detectable	OH, deformation
1275 (m)	CH deformation	1270 (m)	-CH ₃ , CH deformation
1085 (s)	O-Si-O stretching	1100-1040 (br)	Si-O-Si, asymmetric stretching
1050 (s)	Si-OH stretching	905 (w)	epoxide, asymmetric ring stretching
905 (m)	epoxide ring stretching	835	-SiCH ₂ -, CH symmetric bending
880 (m)	ethanol	780 (m)	Si-O-Si, symmetric stretching

Peak intensity; s = strong, m = medium, w = weak, br = broad

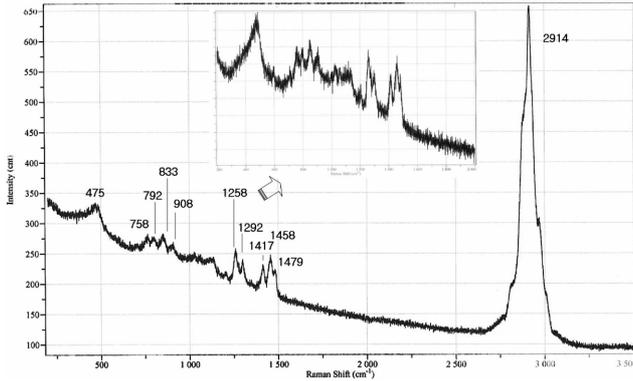


Fig. 5. Raman spectrum of GPTS : MTMS : TEOS = 1 : 1 : 2 coatings.

난 것으로 이 피크들은 코팅 후에 유기실란화합물 구조를 유지하고 있는 것으로 해석된다.

2. 착색성 평가

일반적으로 플라스틱 렌즈에서 하드코팅되지 않은 렌즈의 경우 착색성이 좋으나 하드 코팅된 플라스틱 렌즈의 경우 재질내로 염색 물질이 침투되지 않아 착색성이 떨어진다. 본 논문에서 플라스틱렌즈의 표면 경도의 향상 목적의 졸-겔법에 의한 하드코팅의 착색성을 평가하였다. 하드코팅된 렌즈와 코팅되지 않은 렌즈를 일정 농도(약 10-15 wt.%), 일정 온도(90°C)에서 15분간 염색액에 침투 방식으로 착색하여 광 차단효과를 비교하여 착색성을 평가한 결과 그림 6과 표 2로 나타내었다.

투과도 측정에 의해 광 차단 효과를 상대비교하여 보면 유-무기 하이브리드 코팅에 의한 착색성은 코팅하지 않은 렌즈의 70% 수준으로 평가되나, 일반적으로 하드코팅 처리된 렌즈에 비해 착색성이 약 2배 정도 좋은 것으로 나타났다. 이러한 착색성은 유색렌즈를 제조할 때 하드코팅

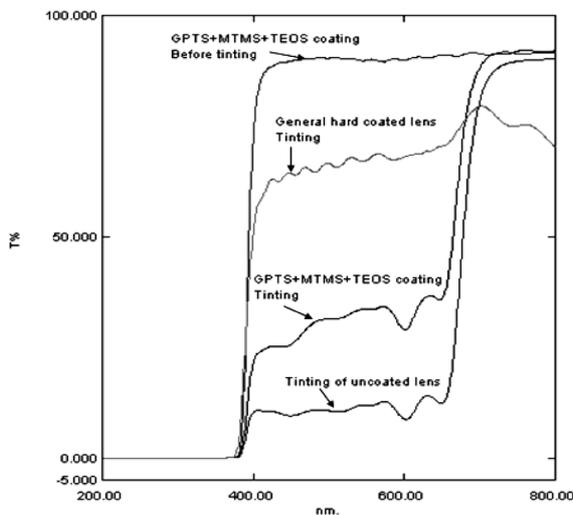


Fig. 6. Tint ability of hard coating and uncoating lenses.

Table 2. The evaluation of transmittance for tint ability of lenses

Lens	GPTS + MTMS + TEOS = 1 : 1 : 2 coated lens		Hard coated lens	Uncoated lens
	Before tinting	Tinting		
Transmittance 380-780 nm	87.18%	46.00%	67.22%	30.35%
Light-blocking (%) ¹⁾	0%	47.24%	22.90%	65.19%

¹⁾: % = [1-(transmittance of the tinted lens/transmittance of the non-tinted lens)] × 100

전에 렌즈를 착색해야 하는 제약성에서 벗어나 하드코팅이 후에도 착색을 할 수 있어 고정상의 편의를 도모할 수 있을 것으로 기대된다. 이런 결과는 코팅 조성물로 사용되는 GPTS의 구조가 다른 실란전구체보다 분자량이 크고 보다 더 느슨한 그물 구조를 하고 있는 것으로 생각되며, 이러한 느슨한 구조는 기능성 코팅에 필요한 기능성 물질을 함유할 수 있는 공간을 제공하거나 침투 방식에 의한 기능성 물질을 렌즈 내로 침투시키는 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

3. 표면물성 평가

코팅렌즈의 표면물성을 코팅하지 않은 렌즈와 비교한 결과는 표 3과 같다. 코팅된 렌즈의 경우 광투과율과 내약 품성 및 표면의 형상은 코팅하지 않은 상태와 거의 같은 결과를 보였으나 연필경도에서는 3H에서 5H로, 내마모성에서는 3등급에서 1등급으로 향상된 결과를 보였다. 하드코팅 후 착색된 렌즈에서도 표면물성은 하드코팅 렌즈와 동일하게 평가되었다.

코팅된 렌즈의 표면을 SEM에 의해 분석한 결과 그림 7과 같이 나타났다. GPTS, MTMS 및 TEOS의 혼합에 의

Table 3. Surface properties of hard coating and uncoating lenses

Surface properties	Hard coated lens	Hard coating +tinted lens	Uncoated lens
T(%)	87.18%	-	87.26%
Adhesion	5B	5B	-
Pencil hardness	5H	5H	3H
Abrasion	Grade 1	Grade 1	Grade 3
Chemical resistance	Pass	Pass	Pass
Hot water resistance	Pass	Pass	-
Surface appearance	Smooth	Smooth	Smooth

Symbol "-" is not tested

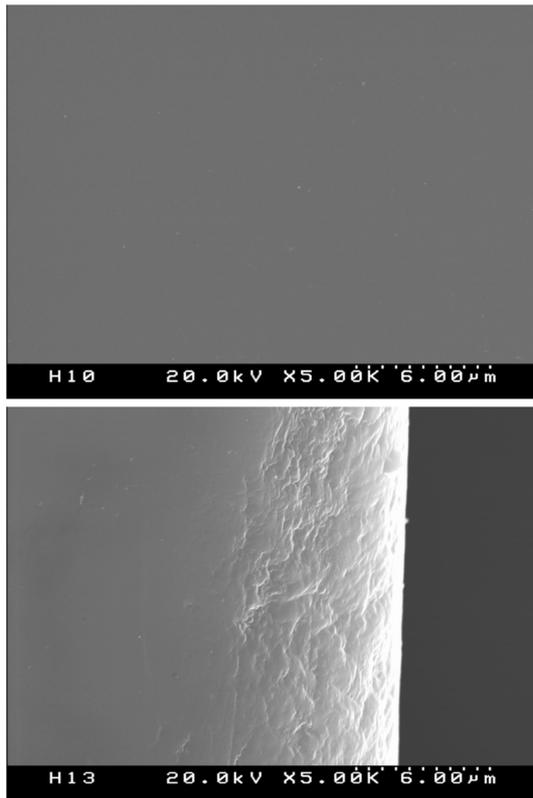


Fig. 7. SEM photographs of hard coating lens (top: surface, bottom = cross-section).

한 코팅에서는 적용된 모든 몰 비에서 코팅 표면이 대체적으로 균일하게 보였으며, 코팅 층의 측면 분석에서 코팅의 경계의 표시가 잘 드러나지 않을 정도로 밀착된 코팅을 확인할 수 있었다.

결 론

졸-겔법에 의한 착색 가능한 하드코팅에 대한 분광 및 표면 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

착색 가능한 하드코팅 재료로서 TEOS, MTMS 및 GPTS와 같은 유-무기하이브리드 물질을 배합하여 졸-겔에 의한 코팅이 가능하였고, 코팅과정에서 나타나는 졸 상태와 경화 상태는 IR와 Raman 분광분석에 의해 SiOH 및 Si-O-Si결합으로 확인되었다.

기능성을 갖도록 한 하드코팅된 렌즈의 착색성은 일반적 하드코팅된 렌즈와 비교시 착색성이 2배 정도 높은 것으로 평가되었다.

코팅된 렌즈의 표면물성은 코팅되지 않은 렌즈에 비해 연필경도가 3H에서 5H로 증가되었고, 또한 내마모성은

코팅 전에 비해 모두 1등급으로 우수하였으며, 그 외 렌즈 표면의 균일성, 부착성, 내약품성 및 내온수성 등 모두 적합한 것으로 평가되었다. 위와 같이 착색의 기능성을 갖는 단단하고 안정된 표면을 갖는 하드코팅이 확인된 바 앞으로 착색성 이외에 자외선 차단, 광변색, 향발산 렌즈와 같은 기능성 부여가 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 교육인적자원부 지방대학혁신역량강화사업인 안경전문인력양성사업단(04-아-C-25)의 지원에 의해 연구되었습니다.

참고문헌

1. Mo Jalie, "Ophthalmic lenses and dispensing", Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, pp. 77-96(1999).
2. Strawbridge I. and James P. F., "Thin silica films prepared by dip coating", J. Non-Cryst. Solids, 82:366-372(1986).
3. Que W., Zhang Q. Y., Chan Y. C., and Kam C. H., "Sol-gel derived hard optical coatings via organic/inorganic composites", Composites Science and Technology, 63:347-351(2003).
4. Schmidt H., "Chemistry of material preparation by sol-gel process", J. Non-Cryst. Solids, 100:51-64(1988).
5. Wen J. and Wilkes G. L., "Organic/inorganic hybrid network materials by sol-gel approach", Chem. Mater., 8: 1667-1681(1996).
6. 유동식, 문병연, 하진욱, "안경렌즈 코팅의 평가 방법에 관한 비교 연구", 한국안광학회지, 11(1):7-15(2005).
7. 유동식, 이지호, 하진욱, "졸-겔법에 의한 안경렌즈의 열경화형 유-무기하이브리드 코팅", 한국산학기술학회, 7(3): 465-470(2006).
8. Goutam De and Debtosh Kundu, "Silver-nanocluster-doped inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate substrate", J. Non-Cryst. Solids, 288:221-225(2001).
9. Tanglumlert W., Prasassarakich P., Supaphol P., and Wongkasemjit S., "Hard-coating materials for poly(methyl methacrylate) from glycidoxypropyltrimethoxysilane-modified silatrane via a sol-gel process", Surface and Coatings Technology, 200(8):2784-2790(2006).
10. Lambert J. B., Shurvell H. F., Lightner D., and Cooks R. G., "Introduction to organic spectroscopy", Macmillan, New York, USA, pp. 133-243(1987).
11. Gnyba M., Keränen M., Kozanecki M., Bogdanowicz R., Kosmowski B. B., and Wroczynski P., "Raman investigation of sol-gel-derived hybrid polymers for optoelectronics", Opto-Electron. Rev., 10(2):137-143(2002).

Spectroscopic and Surface Characteristics of Tintable Hard Coating by Sol-Gel Method

Dong-Sik Yu, In-Su Kim and Jin-Wook Ha*

Department of Visual Optics, Kyungwoon University

*Department of Environmental Engineering, Soonchunhyang University

(Received December 16, 2007; Revised manuscript received January 10, 2008)

Purpose: This study is to prepare tintable hard coatings for plastic lenses and to evaluate spectroscopic and surface characteristic for these coatings. **Methods:** These coatings had been prepared by the sol-gel method using TEOS, MTMS and GPTS. Scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy and UV/VIS spectroscopy have been used to investigate the optical and structural characteristics of the coatings. **Results:** Tint ability of this coating was about 2 times higher than general hard coatings. The lenses applied by tintable hard coatings showed excellent adhesion, abrasion resistance, hot water resistance, and chemical resistance. Pencil hardness was 5H and the surface of coatings was smooth and free of cracks. **Conclusions:** This hard coating system for plastic lenses offered a hard and stable surface that could be tinted.

Key words: hard coating, plastic lens, sol-gel method, tint ability, spectroscopy