

이미다졸계 정전기 방지 코팅의 광학렌즈에의 응용 연구

김재영* · 김혁중* · 노혜란***†

*서울과학기술대학교 안경광학과, **서울과학기술대학교 의공학·바이오소재 프로그램
(2018년 10월 8일 접수, 2018년 10월 13일 수정, 2018년 11월 12일 채택)

Application of Imidazole-based Antistatic Coating on Optical Lens

Jaeyong Kim*, Hyeok Jung Kim*, and Hyeran Noh***†

*Department of Optometry, Seoul National University of Science and Technology,
138 Gongneung gil, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

**Convergence Institute of Biomedical Engineering & Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology,
138 Gongneung gil, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea.

(Received October 8, 2018; Revised October 13, 2018; Accepted November 12, 2018)

초록: 광학렌즈용 정전기 방지 코팅은 대전방지 기능 외에도 적합한 광학적, 기계적 물성을 보유하고 있어야 한다. 본 연구에서는, 이미다졸계 코팅액을 제조하고, 이를 투명 기관 표면에 중합하여 정전기 방지 코팅을 제조하고자 하였다. 제조된 코팅은 우수한 부착력과 가시광선 투과율을 보였으며, 유기용매 및 온수, 비눗물에 안정성을 보였다. 이미다졸 농도가 증가함에 따라 대전되는 정전기의 양이 감소하였으며, 2% 이상의 구간에서는 30-50% 습도환경에서 우수한 대전방지능을 보였다. 또한 적은 양의 이미다졸을 첨가하는 것만으로도 일반적인 습도환경에서 대전된 정전기가 약 2초의 반감기를 보이면서 빠르게 감쇠하였다. 이러한 대전 방지 기능은 이미다졸이 4% 이상이었을 때, 8주 이상 유지되는 것으로 확인되었다. 이미다졸을 포함하는 아크릴레이트 코팅은 뛰어난 내구성의 대전 방지기능을 나타냈으며 광학적 특성도 우수하여 여러 광학용 재질에 응용될 수 있을 것으로 보인다.

Abstract: Several aspects in optical quality and mechanical resistance have been considered in development of optical coating. In this study, imidazole-based anti-static solution was copolymerized on surfaces of optical lenses. The coated lenses showed high quality of optical properties and resistance to organic solvents, surfactants, and warm water. Electrostatic potentials on the coating membrane decreased with increasing composition of imidazole, while more than 2% imidazole coats showed considerable anti-static capability in 30-50% humidity conditions. Furthermore, short half-life of electrostatic potentials, approximately 2 sec, was observed in the groups of 1% imidazole coat in the ambient humidity condition. This anti-static function had been retained for more than 8 weeks, when 4% of imidazole was composed in coating solutions. The present imidazole-based acrylate polymer coating exhibited durability, comparable anti-statics capability, and optical property. Thus, it is expected to facilitate the functionalization of various optical materials.

Keywords: anti-static coating, optical lens, imidazole, anti-dust coating, electrostatic potential.

서 론

플라스틱은 유리 렌즈의 내충격성이 약한 물리적 단점을 보완하는 광학 렌즈의 대체재로 활용되고 있다. 그러나 절연체의 특성상, 마찰이나 접촉에 의한 표면에 정전기가 발생되기 쉬운 단점이 있다.¹ 대전 현상에 의해 흡착된 미세물질은 렌즈의 광 투과도를 저하시키며, 사용되는 환경에 따라서는

소량의 유도된 정전기에 의해서 위험한 상황이 초래될 수도 있어 렌즈 표면의 대전 방지처리가 필수적이다.^{2,3}

일반적으로 대전현상을 저해할 수 있는 외부적 요인으로 가습,⁴ 대전물체의 차폐⁵ 등이 있고, 내부적으로는 전도성 고분자, 금속입자 등을 이용한 대전방지 표면 코팅⁶⁻⁸ 등을 적용할 수 있다. Ha 등은⁹ 알킬기를 가진 친수성 4차 암모늄염을 이용하여, 환경 친화적이고 반영구적인 수용성 대전방지제를 개발하였다. Poly(vinyl chloride)(PVC) 바닥재를 대상으로 시험하였을 때, 개발된 대전방지제는 효과적인 대전방지와 오염방지 효과를 나타냈다. 이와 비슷한 사례로서, Hwang 등은¹⁰ 친수성 관능기를 지니는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene

†To whom correspondence should be addressed.
hrnoh@snut.ac.kr, ORCID[®]0000-0003-2123-4036
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

oxide)를 활용하여, 대전 방지 코팅용액을 개발하였다. 대전 방지를 위한 금속 재료로서, 인듐 나노 입자(indium tin oxide: In_2O_3)를 이용하여 표면저항을 대폭 감소($10^8 \sim 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$)하기도 하였다.¹¹ 또는 지르코늄 나노 입자(zirconium-*n*-propoxide)를 포함하는 아크릴레이트 성분의 코팅액을 이용하여 효과적인 정전기 대전 방지 및 광학 매체 전체의 강도를 높인 다기능성 코팅이 제조되기도 하였다.¹² 이 외에도, ATO-(CeO_2 - TiO_2) 파우더 같은 금속 나노 입자와¹³ 탄소 또는 탄소 나노 튜브(multi-walled carbon nanotube)^{14,15} 등을 이용하여 우수한 정전기 방지 효과와 내구성을 지니는 코팅이 개발되고 있으나, 가격이 비싸고, 공정이 까다로우며, 투명성이 요구되는 재질에는 응용되기 어렵다는 단점이 있다. 특히 광학용 플라스틱에 적용되기 위해서는 광 투과율이 90% 이상이어야 하지만, 탄소 나노 튜브나 금속 나노 입자를 포함하는 정전기 방지 코팅 막의 경우, 재질의 특성상 광 투과율이 낮거나 장기간 사용시 코팅의 변색이 발생할 수 있어 광학용으로는 적합하지 않다.¹⁶

한편, 이온성 용액인 계면활성제를 이용한 대전방지 코팅은 코팅 표면의 이온성과 흡습성을 증가시켜서 마찰에 의해 축전된 전하를 소멸시킨다.^{17,18} 이러한 대전방지 기능성 고분자에 사용되는 계면활성제 중에는 양이온성 암모늄계의 cetyltrimethylammonium bromide¹⁹ 또는 음이온성 설포네이트계의 sodium dodecyl sulfonate와 sodium *p*-toluenesulfonate,²⁰ 양쪽성의 poly(ether-block-amide),²¹ calcium imidazolium carboxylates²² 등이 있다. 계면활성제 기반의 코팅 용액은 플라스틱뿐만 아니라 나무와 같은 천연 고분자 표면에도 적용이 가능하여 넓은 범위의 재질 표면에 효과적인 대전방지 기능을 부여할 수 있다.²³ 또한 비용이 저렴하고 제조공정이 간단하며, 변색이 잘 생기지 않고, 친환경적이라는 장점이 있지만, 세정 혹은 마찰 등에 의해서 코팅 막이 손실되어 그 기능을 잃기가 쉬운 단점이 있다.^{22,24}

본 연구에서는 이미다졸계의 극성 고분자를 사용하여 광 투과율과 내구성이 우수하고, 건조한 환경에서도 효과적인 계면활성제 기반의 광학렌즈용 대전방지 코팅 용액을 제조하고 그 특성을 분석하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. Methyl ethyl ketone(Kanto Chemical), 1-allyl-3-methylimidazolium chloride($\geq 97.0\%$, HPLC, Sigma-Aldrich), bisphenol A glycerolate(1 glycerol/phenol) diacrylate (Sigma-Aldrich), 1,6-hexanediol diacrylate(technical grade, 80%, Sigma-Aldrich), glycerol propoxylate(IPO/OH) triacrylate (Sigma-Aldrich), benzophenone($\geq 99\%$, FCC, Sigma-Aldrich), 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(99%, Sigma-Aldrich)가 사용되었다.

코팅 용액의 제조. Bisphenol A glycerolate(1 glycerol/phenol) diacrylate와 1,6-hexanediol diacrylate, glycerol propoxylate(IPO/OH) triacrylate, 1-allyl-3-methylimidazolium chloride가 각각 46와 20, 24-30, 0-6%(wt.)의 농도로 배합되었다. 이미다졸 화합물의 농도를 조절하기 위해, 1-allyl-3-methylimidazolium chloride의 첨가량을 변화시킴에 따라, glycerol propoxylate(IPO/OH) triacrylate의 양을 가감하였다. 용매로서, 1:1 비율로 우선 배합된 benzophenone과 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone이 4%(wt.)의 농도로 첨가되었다. 배합된 용액은 실험용 가열기(MSH-20A, Wids, Korea) 위에서 30분간 교반되었다. 폴리카보네이트 소재의 기판을 사용하였다. 기판 위에 코팅 용액을 3 mL 떨어뜨린 뒤, 스핀 코터(ACE-200, Dongah Trade corp, Korea)를 이용하여 3000 RPM으로 40초 동안 코팅액을 도포하였다. 도포가 완료된 기판을 상온에서 10분간 건조한 뒤, 384 nm 파장의 UV 광원(UVCIRE-60PH, LICHTZEN, Korea)을 이용하여 코팅 용액을 40 초 동안 광 증합하였다.

코팅 막 물성 평가. 알루미늄 기판 위에 정전기 방지 코팅을 한 뒤, 도막 두께 측정기(LAB&TOOLS, Salu Tron D1)를 사용하여 코팅 막의 두께를 측정하였다. 코팅의 광 투과도와 색좌표는 자동 굴절력 계(Topcon, TM-1)를 이용하였으며, 크로스 컷 방법(ASTM D 3359)을 통한 코팅 막의 박리 정도를 측정하였다. 코팅된 기판을 98-100 °C의 증류수에 15분 동안 침수시킨 후 내온수성을 평가하고, 내약품성은 아세톤과 에탄올을 적신 천으로 50회 문지른 후 광 투과율 차이가 90% 이상인 경우 우수로 평가하였다. 각 실험 조건에 노출된 기판에서 코팅 막의 박리가 전혀 없을 경우 5B, 5% 미만일 경우 4B, 5-15%는 3B, 15-35%는 2B, 35-65%는 1B, 그 이상은 0B로 분류하였다.

반감기 측정은 코팅된 폴리카보네이트 기판 표면을 마찰포를 이용하여 일정한 힘으로 30초 동안 마찰한 뒤에, electrostatic fieldmeter(simco-ion, FMX-004)를 이용하여 60초간 코팅 표면에 대전된 정전기를 측정하였다.

결과 및 토론

코팅 막의 물성 평가. 대전방지 코팅의 물성 평가 결과를 Table 1에 나타내었다. 사용된 이미다졸의 농도에서는 부착력, 내 온수성, 내약품성이 일정하게 우수하였으며 두께도 일정하였다. 불균일한 코팅이나 코팅 조성물의 상 분리 현상에 의한 빛의 산란, 코팅 조성물의 상 분리 현상 등은 코팅 매체의 광학적인 특성을 손상시킨다. 대전방지 코팅에 의한 매체의 광학 특성을 평가하기 위하여, 제작된 코팅 막에 첨가된 이미다졸(1-allyl-3-methylimidazolium chloride)의 농도에 따른 광 투과율과 색 좌표 값의 변화를 측정하였다(Table 2). 이미다졸이 첨가되지 않은 아크릴레이트 코팅의 기판은 97%의

Table 1. Characterization of Coating Solution and Coating Membrane

Imidazole concentration (%)	Adhesion	Chemical resistance	Hot-water resistance	Thickness (μm)
0	4B	Good	Good	1.63±0.06
1	4B	Good	Good	1.60±0.17
2	4B	Good	Good	1.60±0.10
3	4B	Good	Good	1.56±0.06
4	4B	Good	Good	1.56±0.15

Table 2. Optical Properties of Coating Membrane with Different Imidazole Concentrations

Imidazole concentration (%)	Visual light transmission (%)	CIE color space	
		CIE-X	CIE-Y
0	97.74±2.52	0.315±0.000	0.334±0.001
1	96.24±1.15	0.315±0.001	0.333±0.001
2	98.50±0.58	0.314±0.001	0.333±0.000
3	99.25±1.00	0.314±0.001	0.334±0.006
4	97.74±1.53	0.315±0.000	0.334±0.006
6	96.24±3.06	0.316±0.001	0.333±0.001

가시광선 투과율을 나타냈다. 이미다졸이 첨가된 경우, 모든 농도 범위에서 96% 이상의 가시광선 투과율을 유지하였다. 또한 CIE 색 좌표 값도 코팅 용액의 이미다졸 농도와는 무관하게 유지되는 것이 나타났다. 이는 첨가된 이미다졸에 의한 코팅 막으로 인한 변색이 미미한 것으로 사료된다.

이미다졸 농도의 적정. 이미다졸의 농도 증가에 따른 코팅의 정전기 대전량을 Figure 1에 나타내었다. 코팅액에 첨가된 이미다졸의 농도가 증가함에 따라서, 표면에 발생하는 정전기 대전량이 감소하였다. 소량의 이미다졸(0.2%)이 첨가되었을 때에도, 대전량은 현저하게 감소하였으며, 1% 이상의 농도에서는 2 kV 이하의 대전량을 나타냈다. 대전전위의 값이 0.5 kV일 때, 표면 저항 값이 10⁹Ω을 나타내며, 이는 대전이 일어나지 않는 전도성 상태를 의미한다. 본 연구에서는 3% 이미다졸이 코팅 용액에 첨가될 때에 대전전위 값이 0.76±0.07 kV를 나타냈다.

습도에 따른 대전 방지 평가. 일정 온도와 여러 습도의 환경에서 평가된 코팅의 정전기 대전 방지 효과를 Figure 2에 나타내었다. 습한 환경에서 코팅 막 표면에 대전되는 정전기의 양이 감소하였는데 70%의 습도 환경에서는, 2%의 적은 양의 이미다졸을 첨가하는 것만으로도 표면 대전이 미미하였다. 90% 이상의 습한 대기에서는 이미다졸이 포함되지 않은 코팅 막에서도 0 kV에 가까운 낮은 대전량이 나타났다. 다소 건조한 30%의 습도에서도 이미다졸을 첨가한 코팅 막에서 정전기 방지 효과가 우수한 것을 알 수 있다.

반감기 평가. 반감기는 기계적 마찰을 가한 후에 초기 발생한 대전압의 값이 시간이 지남에 따라 절반으로 감소하였

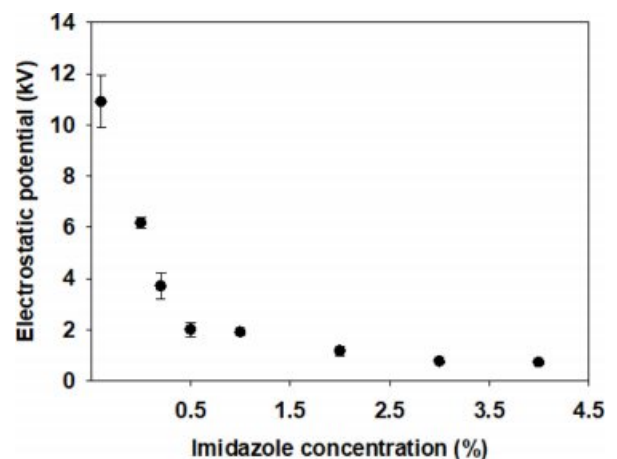


Figure 1. Optimization of imidazole concentration.

을 때의 시간을 의미한다. 제조된 코팅 막에 대전된 정전기의 양을 측정하여, 아래 두 식을 통해 감쇠상수와 평균 수명, 그리고 반감기를 도출하였다.²⁵

$$V = V_0 e^{-\lambda t/\tau} \tag{1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \tag{2}$$

여기서, V_0 는 초기 대전된 정전기 포텐셜이고, V 는 시간(t)이 지남에 따라 감쇠된 정전기 포텐셜이다. λ 와 τ 는 각각 감쇠상수와 평균수명을 나타낸다.

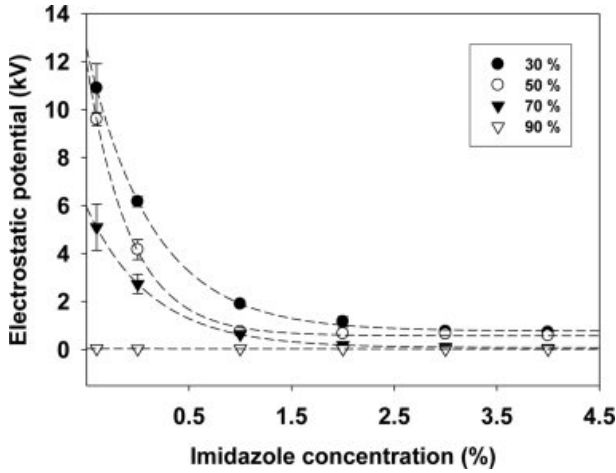


Figure 2. Change of electrostatic potential with the various imidazole concentrations in the regulated humidity conditions.

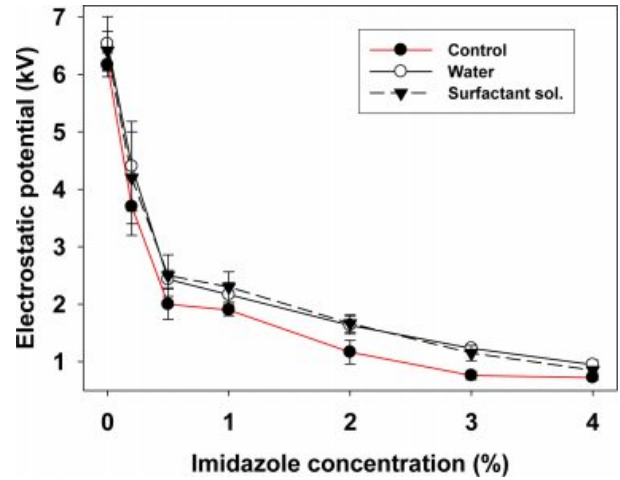


Figure 3. Durability of the imidazole-based antistatic coating membrane against water and surfactant solution.

Table 3에 나타난 것과 같이, 첨가된 이미다졸의 농도가 증가함에 따라서 감쇠상수는 증가하고, 평균 수명과 반감기는 감소하는 추세를 보였다. 이미다졸 농도가 1%에 도달하였을 때, 반감기는 2.80 ± 0.42 로 기존 연구에서 보고된 반감기 값에 근접한 정도를 보였다.^{26,27} 4%의 이미다졸이 포함된 코팅 막의 경우, 대전된 정전기가 빠르게 감쇠하여 감쇠상수 계산이 불가하였다. 이러한 결과는 고분자량의 이미다졸계 계면활성제를 첨가한 대전 방지 코팅 용액이 우수한 대전방지 기능을 가졌음을 시사한다.

코팅 막 내구성 평가. 계면활성제 기반의 정전기 대전 방지 코팅의 경우 세척에 의해 성능이 쉽게 저하되며, 이로 인해 그 수명이 짧다는 단점이 있다.²⁴ 세척에 대한 코팅 막의 내구성을 시험하기 위해, 물과 비눗물이 담긴 40 kHz의 초음파 세척기에서 10분간 세척하였다. 그 결과, 아크릴레이트 코팅 막에 0.2-4.0%의 이미다졸을 첨가했을 때, 이미다졸 농도의 증가에 따라서 정전기 대전방지 기능이 손실되지 않는 것으로 나타났다(Figure 3). 이러한 결과는 제조된 대전방지 코팅이 여러 환경에서 우수한 안정성을 가지는 것을 나타내며, 아크릴레이트 기반의 코팅액을 적용할 수 있는 다양한 목적

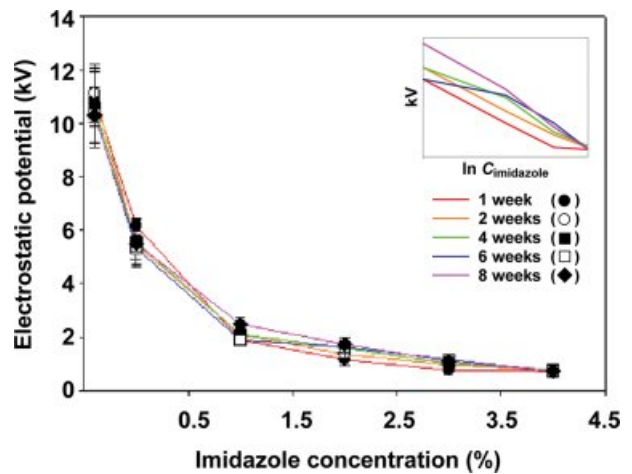


Figure 4. Time duration of imidazole-based antistatic coat membrane.

의 재질 표면에 코팅을 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

Figure 4는 코팅된 폴리카보네이트 기판을 8주 동안 특정 조건(상온, 30%의 습도 조건)에 노출시켰을 때 제조된 코팅

Table 3. Evaluation of Decay Constant and Calculated Half-life of Coat Membranes with Different Imidazole Concentration

Imidazole concentration (%)	Decay constant (λ)	Calculated parameters	
		Mean lifetime (τ , s ⁻¹)	Half life ($T_{1/2}$, s)
Control	0.07±0.00	13.66±0.80	9.47±0.31
0	0.19±0.02	5.19±0.72	3.60±0.25
0.5	0.16±0.01	6.08±0.58	4.21±0.16
1	0.24±0.05	4.04±0.93	2.80±0.42
2	0.28±0.03	3.52±0.43	2.44±0.09
3	0.22±0.02	4.49±0.60	3.12±0.17
4	N/A	N/A	N/A

막의 대전방지 기능의 내구성을 나타낸다. 대기에 노출된 시간이 증가함에 따라, 코팅 면 표면에 대전되는 정전기의 증가량이 미미하였다. 따라서 본 연구에서 제조한 이미다졸과 아크릴레이트를 이용한 대전방지 코팅 막의 대전방지 성능이 8주 동안 효과 적으로 유지되는 것으로 분석된다.

결 론

본 연구에서는 아크릴레이트 단량체와 이미다졸계 화합물을 광 중합하여 대전 방지를 위한 광학용 코팅 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 광학재질 표면에서 경화시켰을 때, 이미다졸의 농도가 증가함에 따라서 코팅 막에 대전되는 정전기의 포텐셜의 크기가 0.12 kV까지 감소하였다. 또한 소량의 이미다졸의 첨가만으로도 정전기 대전 방지 효과가 있다는 것을 확인할 수 있었다. 코팅된 폴리카보네이트 기판에서 광 투과율의 저하 및 CIE 색좌표의 이동이 관찰되지 않아, 광학용 대전방지 코팅으로 적용이 가능함을 나타냈다. 또한 이미다졸계 대전방지 코팅 막은 내마모성, 내약품성, 내온수성, 부착력이 우수하였고 반감기 역시 효과적으로 나타났다. 코팅 막의 대전 방지 기능은 8주 이상 유지되어 내구성도 우수하였다. 개발된 이미다졸계 정전기 대전방지 코팅은 안경렌즈와 같은 광학렌즈용 코팅으로 응용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글: 이 논문은 서울과학기술대학교 교내 학술연구비로 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- H. Y. Ma, S. Y. Yang, and S. J. Kim, *Text. Coloration Finish.*, **25**, 37 (2013).
- B. R. Park and J.-W. Ha, *JKAIS*, **11**, 608 (2010).
- J. H. Chung, D. W. Seo, J. H. Koo, Y. C. Lee, B. H. Cho, S. S. Park, K. C. Rew, S. Hong, and J. Kim, *J. Korean Inst. Gas*, **4**, 33 (2000).
- Y. C. Kim, O. H. Kim, Y. M. Kim, H. J. Lee, J. H. Han, and B. H. Lee, *Korean Institute of Information Technology*, pp 479-484 (2014).
- H. Kim and J. Lee, *J. Korean Soc. Railway*, **15**, 550 (2012).
- F. Ying, Y. Cui, G. Xue, H. Qian, A. Li, X. Wang, X. Zhang, and D. Jiang, *Polym. Bull.*, **73**, 2815 (2016).
- N. Al-Dahoudi, H. Bisht, C. Göbber, T. Krajewski, and M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, **392**, 299 (2001).
- C. Qiu, J. Wang, S. Mao, W. Guo, S. Cheng, and Y. Wang, *Polym. Adv. Technol.*, **21**, 651 (2010).
- J.W. Ha, *Appl. Chem.*, **6**, 480 (2002).
- Y. H. Hwang, K. C. Sung, and H. S. Park, *KOCS*, **19**, 1 (2002).
- H. S. Kim, H. K. Kim, Y. B. Kim, and J. W. Hong, *JAIK*, **3**, 22 (2002).
- C.-C. Chang, C.-Y. Hsieh, F.-H. Huang, and L.-P. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42411 (2015).
- S. Wu, Q. Zhao, D. Miao, and Y. Dong, *J. Rare Earths*, **28**, 189 (2010).
- W. Shen, L. Feng, X. Liu, H. Luo, Z. Liu, P. Tong, and W. Zhang, *Prog. Org. Coat.*, **90**, 139 (2016).
- M. Zhang, C. Zhang, Z. Du, H. Li, and W. Zou, *Compos. Sci. Technol.*, **138**, 1 (2017).
- M. R. S. Castro, N. Al-Dahoudi, P. W. Oliveira, and H. K. Schmidt, *J. Nanopart. Res.*, **11**, 801 (2009).
- S. Swarup and C. K. Schoff, *Prog. Org. Coat.*, **23**, 1 (1993).
- J. H. Clint, *Plastics Additives: An A-Z reference*, G. Pritchard, Editor, Springer, Dordrecht, pp 604-612 (1998).
- M. Lu, R. Xie, Z. Liu, Z. Zhao, H. Xu, and Z. Mao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43601 (2016).
- B. Fan, X. Mei, and J. Ouyang, *Macromolecules*, **41**, 5971 (2008).
- G. Wang and B. Xue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2448 (2010).
- Y. Sano, M. Miyamoto, Y. Kimura, and T. Saegusa, *Polym. Bull.*, **6**, 343 (1982).
- I. R. Schmolka, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 110 (1977).
- T. Textor and B. Mahltig, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 1668 (2010).
- B. Choi, M. S. Jeong, and K. S. Lee, *Polym. Degrad. Stab.*, **110**, 225 (2014).
- I. Novák, I. Krupa, and I. Chodák, *Synth. Met.*, **144**, 13 (2004).
- Z. Wang, D. Wang, Y. Fang, and J. Shen, *Fiber Polym.*, **19**, 934 (2018).