반도체디스플레이기술학회지 제16권 제1호(2017년 3월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 16, No. 1. March 2017.

# 플라스틱 디스플레이 기판용UV 하드 코팅 용액의 합성

백성균[*]·장선호[*]·조을룡[*,**†]
[*†]한국기술교육대학교 응용화학공학부
[**]한국기술교육대학교 친환경성능화학소재 연구소

# Synthesis of Hard Coating Solution for Plastic Display Plate

**Sung Kyun Back[*], Sun Ho Jang[**] and Ur Ryong Cho[*,**†]**
[*†]School of Energy, Materials, Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education
[**] Research Center Eco-friendly & High-Performance Chemical Materials,
Korea University of Technology Education

**ABSTRACT**

Poly(urethane acrylate) siloxane oligomers with Interpenetrating polymer netwoked nanoparticles were prepared to synthesize hard coating solution by reaction with diisocyanates. The diisocyanate combined siloxane hard coating solution showed more flexibility than the siloxane solution. In addition, diisocyanate resulted in improvement of curl property and surface hardness in the siloxane solution. Of the used diisocyanates, isophorone diisocyanate and acryloyloxy ethyl diisocyanate were good for UV hard coating solution. This effect will decrease brittleness in the siloxane solution using for plastic display plate.

**Key Words** : siloxane, UV hard coating solution, diisocyanate, plastic display plate

## 1. 서 론

1950년대 후반부터 본격적으로 발전된 코팅 레진 시장은 현재 거의 모든 엔지니어링 분야와 과학 전반에 걸쳐 응용되고 있다. 코팅 레진 시장의 성장은 주로 개발 도상 국가들의 경제 성장과 산업 성장, 산업기반 투자 증가, 엄격한 환경규제와 구매력 증가에 의해 이루어질 것이다. 친환경 제품의 사용은 지난 10년 이래 코팅산업의 가장 중요한 경향 중 하나이며, 이는 코팅 레진 중 휘발성 유기화합물 배출 감축과 관련된 엄격한 EU 규제 영향을 크게 받았다. 제품의 수요는 용매 기반 코팅에서 수계 기반 코팅, 분말 코팅, 고형물 함량이 높은 코팅, UV 경화 코팅과 같은 친환경 제품으로 이동하였다[1]. 외장, 피착제 보호 및 물성 강화 등의 목적으로 널리 사용되는 최근의 코팅 응용 기술은 그 적용 방법이 점점 복잡하고 다양해지고 있으며, 코팅 공정도 생산 원가 절감과 대량 생산 등의 이유로 빠르게 변화하고 있다. 이런 이유로 기술적인 측면에 대한 연구나 경제적인 측면에 대한 코팅 기술의 개발이나 새로운 코팅 기술에 대한 요구가 전례 없이 매우 큰 상태이다[2,3].

최근 들어 곡선형태의 효율적이고 실용적인 디스플레이가 출시되고 있다. 또한 멀지 않은 시간에 접히는 디스플레이가 등장할 것으로 기대된다. 하지만 이런 유연성을 가지는 디스플레이는 현재 유리 기판이 아닌 플라스틱 기판을 기반으로 발전하고 있으며 이러한 투명 플라스틱 중에는 대표적으로 PC, PMMA, CPI(Colorless Polyimide) 등이 있다.

그러나 표면경도가 낮기 때문에 마찰에 의해 긁히기 쉽고, 용제 등에 대한 큰 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 플라스틱 표면에 하드코팅을 하게 된다. 이러한 하드 코팅액은 졸-겔법을 도입한 유·무기 하이브리드 하드 코팅액이 사용되고 있다[4-6]. 현재 상업화

†E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

되어 있는 대부분의 무기 입자를 함유한 코팅 조성액은 유기 바인더를 함께 사용하거나 실란 커플링제를 사용하여 유기 용매에 분산시켜 사용하고 있다[7-9].

실란커플링제로서는 3-(trimethoxysilyl)propylmetha-crylate (MPTMS), (3glycidyloxypropyl)trimethoxysilane(GPTSM), vinyltriethoxysilane(VTES), Aminopropyltri-ethoxysilane(APS) 등 여러 가지를 사용하며 무기물인 실리카와 유기물의 플라스틱 기판 사이의 접착력을 향상시키는 연구가 활발히 진행 중이다[10-13]. 그러나 유기바인더를 사용할 경우에 유기물의 함량이 늘어남에 따라 표면 경도가 떨어지고 유기물 함량을 줄이면 분산이 어려워 코팅액으로 사용할 수 없는 단점이 있으며, 실리카와 실란 커플링제의 조성만으로 우수한 표면 경도 및 유연성을 갖는 하드 코팅액의 제조에는 한계가 있어 왔다[9-13]. 물을 베이스로 한 silica sol의 경우엔 acrylate monomer와 같은 유기물과 상용성이 떨어져 상 분리 현상이 일어난다. 이것을 보완하고자 본 연구에서는 methanol based silica sol을 제조하였으며 실란 커플링제를 사용하여 새로운 나노입자가 IPN(interpenetrating polymer network) 되어진 siloxane를 제조하였다. 이후 PUA (polyurethane acrylate)와 합성하여 PUA siloxane oligomer를 제조하였다. 이는 UV-thermal dual 경화를 실시하고 이는 acrylate monomer를 이용하여 UV 조사로 의해 형성된 organic network에 좀 더 높은 표면 경도와 내마모성을 유도하기 위해 다시 열경화를 통하여 inorganic network를 형성시켜 보다 높은 표면 경도를 갖도록 하였다.

본 연구에서는 나노 입자 상태의 silica와 실란 커플링제를 이용하여 나노입자가 IPN 되어진 siloxane을 제조하고 이에 유연성을 부여하기 위하여 PUA를 도입하여 새로운 하이브리드 하드코팅 용액인 나노입자가 IPN되어진 PUA siloxane oligomer 고경도/유연 하드코팅 용액을 제조하였다.

하드 코팅용액의 구조분석, 분자량 측정 후 코팅막의 접착력, 경도, 굴곡성, Curl test, 내마모성을 평가하여 사용된 디이소시아네이트에 따른 물성의 우열을 비교하였다. 또한 연구결과를 전보에 게재한 전자제품 제조용 친환경 점착제 및 디스플레이 패널의 패턴 형성 연구내용과 종합적으로 비교하여 보았다[14-15].

## 2. 실 험

### 2.1 시약 및 재료

1,6-Hexamethylene diisocyanate(HDI, Vencorex), isophorone diisocyanate(IPDI, Vencorex), toluene diisoc-yanate(TDI,Basf), 4,4-methylene diisocynate(MDI, Basf), 2-acryloyloxy ethyl diisocyanate (AOI, Basf)를 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였으며, siloxane(SO)과 디이소시아네이트반응에서 dibutyin diaurate (DBTDL, JUNSEI)을 촉매로 사용하였으며, 하이드록시기를 갖는 2-hydroxylethyl methacrylate (HEMA)를 우레탄 아크릴레이트 합성에 사용하였다. aliphatic urethane acrylate는 AgiSyn242(DSM-AGI 社), 용매 methyl isobutyl ketone(MIBK, SAMCH-UN) 광개시제 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone은 Ciba Specialty Chemicals 사IRGACURE 184 를 구입하여 사용하였다.

### 2.2 합성

#### 2.2.1 나노입자가 Interpenetrating Polymer Network(IPN) 된 Siloxane의 합성

나노입자가 IPN 되어진 siloxane을 합성하기 위하여 colloidal silica (SNOWTEX®, ST-O)을 용매 치환하고 이 silica를 실란 커플링제인(3-trimethoxysilyl) propylmethacrylate(MPTMS), methyltrimethoxysilane(MTMS), (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTS M) 등을 사용하여 표면 개질을 진행하고 이를 가수분해 반응과 축합반응을 통하여 siloxane을 합성하였다. Fig. 1은 이러한 합성 과정을 보여 주고 있다.

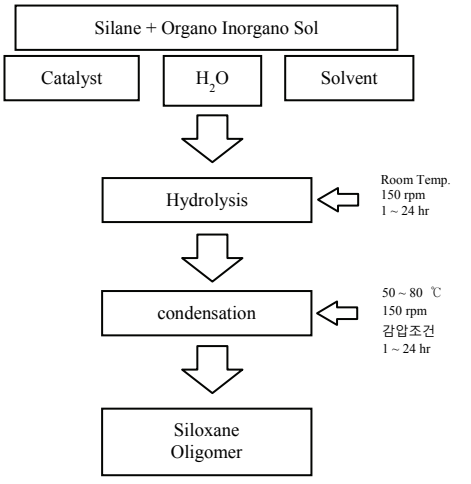



**Fig. 1.** The synthesis process of siloxane oligomer.

#### 2.2.2 나노입자가 IPN 되어진 PUA Siloxane Oligomer의 합성

나노입자가 IPN 되어진 siloxane를 사용하여, 각각 디이소시아네이트로 IPDI, TDI, MDI, HDI를 DBTDL 촉매를 사용하여 우레탄 반응을 시키고, 2-HEMA 를 사용하여 이소시아네이트에 대한 end-capping을 하여 나노입자가 IPN 되어진 PUA siloxane oligomer를 합성하였다. Fig. 2는 이러한 합성 과정을 보여 주고 있다.

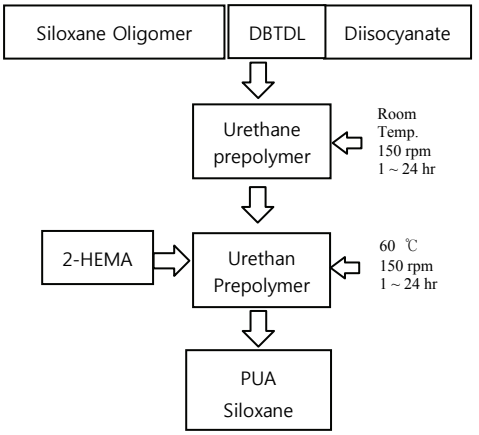



**Fig. 2.** The synthesis process of PUA siloxane oligomer.

#### 2.2.3 디이소시아네이트의 종류에 따른 합성

Table 1의 합성 반응비와 같이 4구 플라스크에 나노입자가 IPN 되어진 siloxane을 넣은 후, 반응기 내부 온도를 65 ℃로 가열하고 디이소시아네이트를 반응 몰 비로 dropping 하여 완전 혼합한다. 그리고 DBTDL 촉매를 siloxane과 디이소시아네이트 반응물 총량의 0.02 wt%로 넣고 혼합하여, 발열 안정화한 후 반응기 내부 온도를 65 ℃로 하여 약 4시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응물의 온도를 60 ℃로 냉각하여 2-HEMA를 넣고 약 2시간 동안 반응을 진행시켰다. 모든 합성공정은 질소 분위기에서 수행하였다.

**Table 1.** The Molar Ratio of Siloxane and Diisocyanate for Synthesis (Unit : mole)

| Sample | SO-IPDI | SO-TDI | SO-MDI | SO-HDI | SO-AOI |
|---|---|---|---|---|---|
| Siloxane(SO) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| IPDI | 2 | - | - | - | - |
| TDI | - | 2 | - | - | - |
| MDI | - | - | 2 | - | - |
| HDI | - | - | - | 2 | - |
| AOI | - | - | - | - | 2 |
| DBTDL | Siloxane-디이소시아네이트 총량의 0.02 wt% | | | | |
| 2-HEMA | 2 | 2 | 2 | 2 | - |

### 2.3 UV 경화형 하드코팅 용액의 제조

합성된 PUA siloxane oligomer를 이용하여 PET film용 UV 경화 하드코팅제를 배합 적용하여 최종 경화 도막의 신뢰성을 평가하고자 한다. UV 경화 코팅제 제조는 Table 2의 배합비로 제조하였다. PUA siloxane oligomer의 변화에 대한 신뢰성을 평가하기 위해 모노머, 개시제 및 첨가제는 동일하게 배합하였다. 반응성 모노머로 다관능 aliphatic urethane acrylate로 AgiSyn 242를 사용하여 경화 속도와 경도 증가를 위해 사용하였으며 MIBK를 이용하여 점도 희석용으로 사용하였다. 그리고 SHIN-ETSU사 KY-1203은 표면 조절제로서 도막의 평활성과 슬립성을 부여하기 위해 사용하였다.

**Table 2.** The Formulation for Hard Coating Solution (Unit : phr)

| Sample | Sample for Coating | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | UV-SO-IPDI | UV-SO-TDI | UV-SO-MDI | UV-SO-HDI | UV-SO-AOI |
| SO-IPDI | 100 | - | - | - | - |
| SO-TDI | - | 100 | - | - | - |
| SO-MDI | - | - | 100 | - | - |
| SO-HDI | - | - | - | 100 | - |
| SO-AOI | - | - | - | - | 100 |
| AgiSyn 242 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| MIBK | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| IRGACURE 184 * | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| KY-1203 ** | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 합계 | 126.5 | 126.5 | 126.5 | 126.5 | 126.5 |

* 광개시제, ** SHIN-ETSU사 표면 조절제

### 2.4 측정 방법 및 사용기기

#### 2.4.1 PUA siloxane oligomer의 FT-IR 측정

우레탄 아크릴레이트 올리고머의 형성을 확인하기 위해 FT-IR Perkin elmer spectrum 100을 사용하였으며 주파수 영역은 650~4000 $cm^{-1}$의 범위에서 측정을 하였으며, 해상도는 0.2 $cm^{-1}$, 그리고 scan수는 16 회로 하였다.

#### 2.4.2 PUA siloxane oligomer의 GPC 측정

PUA siloxane oligomer의 분자량을 확인하기 위하여 다공성 겔을 컬럼에 충진시켜 분자량 차이에 의해 물질을 분리하는 방법을 이용한 GPC(gel permeation chromatography, Agilent tech사의 1200 series)를 사용하였다.

#### 2.4.3 Coating

배합된 코팅액을 188 ㎛ PET(SK PET, PRISM용, T7610B)에 바(bar) 코팅을 bar No. (#10, #22, #34, #42)에 따라 도막두께를 조절하여 코팅을 하고 (주)UMC. 자외선 컨베어 경화기를 사용하여 광량 300 mJ/$cm^2$을 이용하여 경화시켰다. 수은램프를 사용하였으며 광원은 2.0 Kw이다.

#### 2.4.4 접착력 시험: cross-cut

접착력 시험은 기재 표면에 코팅된 코팅 박막의 부착력을 테스트하기 위하여 사용되는 측정 방법이다. 이 시험은 cross-cut 시험 방법을 사용하고 있으며 cross-cut시험 방법은 주로 플라스틱 소재 등의 코팅평가에 주로 적용되고 있다. Fig. 3에 나타난 것처럼 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고 그 위에 테이프(3M tape)를 부착 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈수의개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

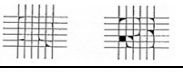
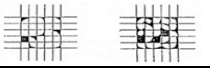
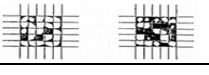
| 코팅박리정도 | | ASTM 등급 | ISO 등급 |
|---|---|---|---|
| % of Area Removed | | | |
| 격자선이 깨끗함 |  | 5B | 0 |
| 5% 미만 | | 4B | 1 |
| 5 ~ 15% |  | 3B | 2 |
| 15 ~ 35% |  | 2B | 3 |
| 35 ~ 65% |  | 1B | 4 |
| 65% 초과 | | 0B | 5 |

**Fig. 3.** The cross-cut adhesion test.

#### 2.4.5 연필 경도 시험

시편 도막의 경도를 측정하기 위해 연필 경도 시험을 하였다. 연필 경도기는 KP-M500M (기배이 상사) 제품을 사용하고 연필은 MITSU-BISHI을 이용하여 연필심을 원기둥 모양으로 약 3 mm 노출시킨 상태에서 심의 끝이 평탄하고 각이 예리하게 되도록 연마한 다음, 연필경도 시험기에 장착하여 하중 1 kg으로 시편 코팅면의 약 45 도 각도로 연필심이 접촉되도록 한다. 시험기를 시편과 평행하게 높이를 맞추고, 균일한 속도로 시험기를 앞쪽으로 10 mm 움직이도록 하며, 시편과 연필심의 위치를 바꾸어 5회 반복 실시한다. 5회 중 1회 이상 스크래치(scratch)가 발생한 연필의 경도를 표시한다.

#### 2.4.6 굴곡성 시험(Mandrel Bend Test)

시편 도막의 유연성을 측정하기 위하여 굴곡성 시험으로 시험으로 Mandrel Bend Test (ASTM D522)를 실시하였다. Mandrel Bend Test 기로는 KP-M-5500 (기배이 상사)를 사용하였다. Mandrel (원통형봉)을 지름 6, 10, 20, 30, 40 mm를 준비하여 코팅시편을 Mandrel에 끼워 구부린 후 물질의 도막이 시편으로부터 분리되거나 파괴되는 지점이 관찰될 때까지 테스트한다.

#### 2.4.7 Crul 시험

시편을 100 mm×100 mm로 잘라 준비하고 코팅시편을 dry oven에서 하루 동안 annealing을 진행한 후 코팅시편의 휨 높이의 평균을 측정한다.

#### 2.4.8 내마모성 시험

도막의 마모도 측정을 시험하는 방법 중 steel wool 방법으로 rubbing 시험기 (KP-M 260-1)에||steel wool #0000을 사용하여 1 kg의 하중으로 왕복운동을 진행하고 코팅시편 표면에 육안으로 흠집의 유, 무 및 진함으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 기본 물성

외관을 통하여 siloxane oligomer의 상태를 확인하고 코팅액 배합을 위한 고형분을 측정하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 수분은 siloxane의 반응성과 안정성에 큰 영향을 미치므로 확인하였다. 외관을 보면 합성 종료 후 MDI, HDI의 경우 나노입자가 IPN 되어진 siloxane과의 안정성이 떨어져 4시간이 경과 후에는 gelation이 진행되었다. 이는 무기물인 나노입자의 안정성이 떨어지기 때 문에 siloxane의 안정성 또한 떨어졌다. 그리고 TDI의 경우 TDI의 색상이 yellow liquid이기 때문에 색상이 yellow 하였다. 수분의 경우는 4 % 이상에서는 siloxane의 안정성이 급속히 떨어지는 경향을 보이는데 전체적으로 siloxane의 수분은 2% 이하로 수분에 의한 안정성 하락은 막을 수 있었다.

**Table 3.** The Basic Properties of Siloxane Oligomer with Diisocyanate

| 구분 | 시료명 | 외관 | 고형분 (%) | 수분 (%) |
|---|---|---|---|---|
| Siloxane | SO | clear liquid | 61.38 | 1.717 |
| diisocyanate 종류 | SO-IPDI | clear liquid | 63.67 | 1.456 |
| | SO-TDI | clear yellow liquid | 62.26 | 1.488 |
| | SO-MDI | gelation (white) | - | - |
| | SO-HDI | gelation (purple) | - | - |
| | SO-AOI | clear liquid | 47.60 | 1.584 |

### 3.2 FT-IR 측정

Fig. 4에서 기존 siloxane과 IPDI, TDI, AOI의 PUA siloxane을 FT-IR을 통하여 합성된 우레탄 아크릴레이트의 특성 구조를 비교하였다. 3400 $cm^{-1}$ 부근에서는 -OH피크를 확인하였고, 2270 $cm^{-1}$ 부근에서는 -NCO 피크가 사라진 것은 이소시아테이트가 모두 반응에 참여했다는 것을 알 수 있었다.

또한 우레탄 결합에 의한 N-H 피크는 2950 $cm^{-1}$, C=O피크는 1720 $cm^{-1}$, C-NH 피크는 1530 $cm^{-1}$ 부근에서 나타나는 것으로 보아 합성이 완결되었음을 확인할 수 있었다.

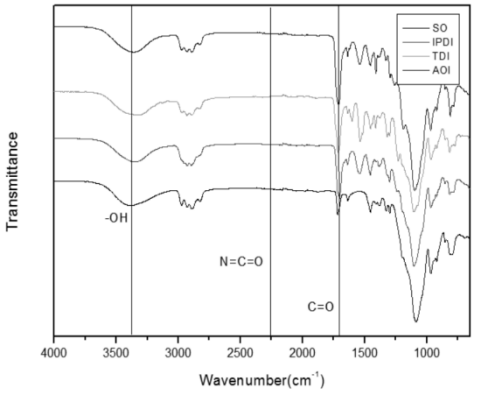



**Fig. 4.** The FT-IR spectra with diisocyanate.

### 3.3 분자량 측정

합성된 siloxane의 분자량을 확인하기 위하여 GPC를 이용하여 측정하였다. 이를 Table 4에 나타내었다. 분자량의 측정을 통하여 디이소시아네이트의 종류에 따른 PUA siloxane oligomer의 분자량 차이를 확인하고 이 분자량이 물성과의 어떠한 연관성을 가지는지 확인하기 위하여 분자량을 측정하였다. 기존 siloxane의 분자량이 더 큰 이유는 siloxane과 siloxane 사이의 결합으로 인하여 분자량이 커지는 것이다. 이에 비해 디이소시아네이트를 첨가하는 것은 siloxane과 디이소시아네이트가 결합을 하고 end apping을 위하여 2-HEMA를 첨가하여 반응을 종결시키기 때문에 축합을 하여도 더 이상 분자량이 커지지 않는 것이다. 디이소시아네이트의 종류에 따른 분자량의 차이는 각각의 디이소시아네이트의 분자량에 의한 차이로 IPDI는 222.3 g/mol, TDI 174.2 g/mol, AOI는 141.2 g/mol로 인하여 분자량의 차이를 나타내었다.

**Table 4.** The Molecular Weight of Siloxane Oligomer with Diisocyanate

| sample | 분자량 (g/mol) | | |
|---|---|---|---|
| | 수평균 분자량($M_n$) | 중량평균 분자량($M_w$) | Z 평균 분자량($M_z$) |
| SO | 785.05 | 1054.7 | 1300.4 |
| SO-IPDI | 483.24 | 766.95 | 1111.1 |
| SO-TDI | 586.54 | 1205.3 | 2263.8 |
| SO-AOI | 376.97 | 622.37 | 1082.3 |

### 3.4 코팅막의 접착력 측정

5B는 박리 후 격자선이 깨끗한 경우를 나타내는 것으로 접착력이 아주 우수한 경우에 측정되는 수치이다. Table 5에서 보듯이 접착력 측정 결과 5B로 접착력이 매우 우수하다. 접착력이 부족한 경우는 siloxane의 acrylate기가 부족하거나 유기 바인더가 부족한 경우 발생할 우려가 있다. 나노입자가 IPN 되어진 PUA siloxane oligomer의 경우는 충분한 acrylate기가 존재하여 충분한 접착력을 가졌다.

**Table 5.** The Adhesion of Siloxane Oligomer with Diisocyanate

| 시료 | UV-SO | | UV-SO-IPDI | | UV-SO-TDI | | UV-SO-AOI | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 도막 두께 (㎛) | 5 | 12 | 5 | 12 | 5 | 12 | 5 | 12 |
| 접착력 (B) | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B |

### 3.5 코팅막의 연필강도 측정

Fig. 5에서의 연필 경도는 siloxane의 경우 도막두께 5 ㎛에서 3H(1 kg)의 경도를 나타내고 12 ㎛에서는 4H(0.8 kg)를 나타낸다. 그에 비하여 AOI, IPDI의 경우는 기존 siloxane에

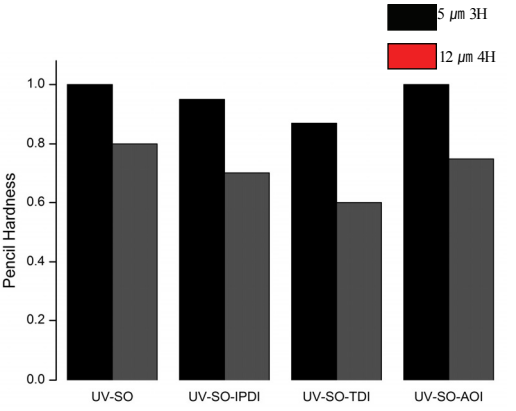



**Fig. 5.** The pencil hardness with diisocyanate.

비하여 조금 부족한 5 ㎛에서 3H(1 kg), 3H(0.95 kg)이고, 12 ㎛에서는 4H(0.75 kg), 4H(0.7 kg)이다. 그 밖에 TDI의 경우는 이보다 조금 떨어진다. MDI, HDI의 경우는 기존 Siloxane과의 안정성 문제가 존재하므로 디이소시아네이트 종류에 따라서는 IPDI와 AOI가 가장 적당한 이소시아네이트로 판단 되어졌다.

### 3.6 코팅막의 굴곡성 측정

Table 6에서 보는 바와 같이 굴곡성의 경우 기존의 siloxane보다 이소시아네이트가 결합되면서 유연해지는 것을 볼 수 있다. 5 ㎛도막의 경우 기존 siloxane의 경우 20 ㎜에서 파괴되는 반면 IPDI,AOI의 경우는 10 ㎜에서 파괴되었다.

**Table 6.** The Result of Mandrel Bend Test with Diisocyanate

| Sample | UV-SO | UV-SO-IPDI | UV-SO-TDI | UV-SO-AOI |
|---|---|---|---|---|
| 5 ㎛ | 2㎜ (11) | 10㎜ (12) | 20 ㎜ (2) | 10㎜ (8) |
| 12 ㎛ | 20㎜ (28) | 20㎜ (3) | 20 ㎜ (4) | 20㎜ (4) |

### 3.7 코팅막의 Curl 특성 측정

Fig. 6은 Curl의 경우 디이소시아네이트가 적용된 경우 기존의 siloxane보다 개선되는 것을 확인할 수 있다. Curl 특성의 개선은 산업 공정에서 필름의 연속 공정에 필요한 특성으로 기존 siloxane보다 개선되었다. 이는 siloxane의 구조가 좀 더 선형으로 길어지면서 수축의 영향이 줄었다고 볼 수 있다.

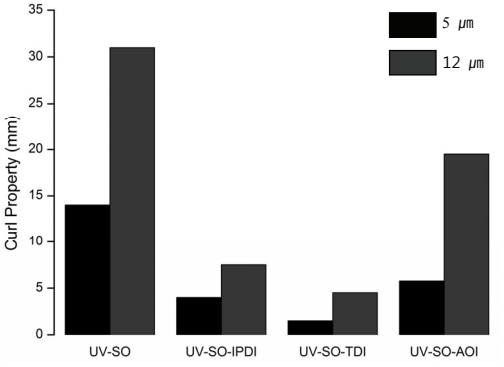



**Fig. 6.** Curl property with diisocyanate.

### 3.8 코팅막의 내마모성 측정

Table 7은 내마모성의 경우 기존 siloxane의 경우보다 디이소시아네이트가 부가된 고분자 복합물이 더 떨어지는데 이유는 기존의 siloxane은 내마모성이 우수한 나노입자가 IPN 되어진 siloxane인데 디이소시아네이트가 합성된 경우 무기물의 함량이 기존보다 줄어들어 내마모성이 떨어졌다.

**Table 7.** The Result of Abrasion Resistant Test with Diisocyanate

| Sample | UV-SO | UV-SO-IPDI | UV-SO-TDI | UV-SO-AOI |
|---|---|---|---|---|
| 5 ㎛ | 500회 | 150회 | 80회 | 150회 |
| 12 ㎛ | 700회 | 300회 | 150회 | 300회 |

## 4. 결 론

나노입자가 IPN되어진 siloxane을 출발 물질로 하여 DBTDL 촉매를 이용하여 여러 종류의 diisocyanate를 반응하여 우레탄 반응을 하고, 2-HEMA 를 사용하여 이소시아네이트에 대한 엔드캡핑(end-capping)을 하여 나노입자가 IPN 되어진 PUA siloxane oligomer를 합성하였다. 합성된 나노입자가 IPN 되어진 PUA siloxane oligomer는 diisocyanate의 합성여부를 판단하기 위하여 FT-IR을 이용하여 2270 $cm^{-1}$ 부근의 N=C=O 피크의 사라짐을 확인하였다. 합성된 나노입자가 IPN 되어진 PUA siloxane oligomer와 다관능 oligomer, 개시제, 첨가제를 이용하여 고경도/유연 UV 경화형 하드코팅 용액을 제조하여 물적 특성을 연구하였다. 이 응용연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연필경도의 경우 기존 siloxane은 도막두께 5 ㎛에서 3H(1 kg)의 경도를 나타내고 12 ㎛에서는 4H(0.8 kg)를 나타내고 AOI, IPDI의 경우는 기존 siloxane에 비하여 조금 부족한 5 ㎛에서 3H(1 kg), 3H(0.95 kg)이고, 12 ㎛에서는 4H(0.75 kg), 4H(0.7 kg)이다.
2. 굴곡성의 경우 기존의 siloxane보다 diisocyanate가 결합되면서 유연해지는 것을 확인했다. 5 ㎛도막의 경우 기존 siloxane의 경우 20 ㎜에서 파괴되는 반면 IPDI, AOI의 경우는 10 ㎜에서 파괴된다. 이를 보아 IPDI와 AOI를 이용하면 유연성의 개선효과를 가질 수 있다.
3. Curl의 경우 diisocyanate가 적용된 경우 기존의 siloxane 보다 개선되는 것을 확인 하였다.
4. 내마모성의 경우 물성의 개선효과를 보지 못하였다.

최근에 들어 곡선형태의 효율적이고 실용적인 디스플레이가 출시되고 있는 시점에 요구되고 있는 하드코팅용액은 우수한 표면경도 및 유연성을 갖는 하드코팅액이다.

이러한 상업적인 필요성에 의한 본 연구는 기존에 brittle한 siloxane을 개선하기 위하여 유연성을 함유한 diisocyanate

를 이용하여 물성의 변화를 확인하였다. 이는 충분한 개선의 여건을 보여주었다. 다양한 diisocyanate 중 IPDI, AOI 가 나노입자가 IPN된 siloxane과 가장 적합하였다.

## 참고문헌


1. H. S. Do, Y. J. Park, S. M. Kim and H. J. Kim, “Technological Status of Environmental-Friendly Adhesion and Pressure Sensitive Adhesive”, Korean Industrial and Engineering Chemistry, Vol.7, No.4, pp.14-32, 2004.
2. R. E. knight, “Chemistry & Technology of UV &EB Formulation For Coating”, Inks & Paints, Vol.1, pp.162-164, 1991.
3. J. W. Yu and D. S. Kim, “UV Curing and Mechanical Properties of Urethan-Acrylate Resins”, Polymer(Korea, Vol.23, No. 3, pp.376-383, 1999.
4. M. Woutens, D. Wolfs, M Van der linde, J. Hovens, and A. Tinnemans, “Synthesis of a latex with bimodal particle size distribution for coating application using acrylic monomers”, Prog. Org. Coat., Vol.51, pp.312-319, 2004.
5. Y. Y. Yu and W.C. Chen, “Transparent organic–inorganic hybrid thin films prepared from acrylic polymer and aqueous monodispersed colloidal silica”, Mater. Chem. & Phys., Vol.82, pp.388-395, 2003.
6. D. P. Kang, H. Y. Park, M. S. Ahn, and I. H. Myung, “Properties of Sol-Gel Materials Synthesized from Colloidal Silica and Alkoxy Silanes”, Polymer(Korea), Vol.29, pp.242-247, 2005.
7. Soppera, C. Croutxe-barghorn, “Real-time fourier transform infrared study of the free radical ultraviolet-induced polymerization of a bybrid sol-gel”, J. Polym Sci., Vol.41, pp.831-840, 2002.
8. H. Schmidt, “Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surfaces”, J. Non-Crystalline Solid, Vol.178, pp.302-312, 1994.
9. J. V. Crivello and Z. Mao, “Preparation and Cationic Photopolymerization of Organic−Inorganic Hybrid Matrixes”, Chem. Mater.,Vol. 9, pp.1562-1569, 1997.
10. J. Chen, R. Chareonsak, V. Puengpipat, and S. Marturunkal, “Organic/inorganic Composite Materials for Coating Applications”, J. Appl. Polym. Sci., Vol.74, pp.1341-1345, 1999.
11. E. Rubio, J. Almaral, R. Ramirez-Bon, V. Castano, and V. Rodriguez, “Organic–inorganic Hybrid Coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica)”, Opt. Mater., Vol.27, pp.1266-1269, 2005.
12. J. M Urreaga, M. C. Matias, V. Lorenzo, and M. U. de la Orden, “Abrasion Resistance in the Tumble Test of sol–gel Hybrid Coatings for Ophthalmic Plastic lenses”, Mater. Lett., Vol.45, pp.293-297, 2000.
13. D. H. Kim and D. W. Lee, “Scratch Resistant and Transparent UV-Protective Coating on Polycarbonate”, J. Sol-Gel Sci. Tech., Vol.26, pp.783-787, 2003.
14. U. R. Cho, J. H. Oh, and H. J. Jung, “A Study on the synthesis and Properties of Environmental Friendly Pressure Sensitive Adhesive for Manufacturing Electronic Products”, Journal of the Semiconductor & Display Technology., Vol.15, pp.12-15, 2016.
15. M. S. Kim, and U. R. Cho, “A Study on pattern Formation of Ultra Definition Display Panel Applying Phosphoric Acid”, Journal of the Semiconductor & Display Technology., Vol.13, pp. 13-15, 2014.


접수일: 2017년 3월 11일, 심사일: 2017년 3월 20일,
게재확정일: 2017년 3월 26일