

자외선 경화형 유기/무기 하이브리드에 의한 하드코팅 특성 향상

한지호 · 김형일^{*,†}

LG화학 기술연구원, *충남대학교 응용화학공학과
(2017년 8월 16일 접수, 2017년 9월 4일 심사, 2017년 9월 6일 채택)

Improvement of Hard Coating Characteristics by UV-curable Organic/Inorganic Hybrids

Ji-Ho Han and Hyung-Il Kim^{*,†}

LG Chem R&D Campus Daejeon, Daejeon 34122, Korea

*Department of Applied Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received August 16, 2017; Revised September 4, 2017; Accepted September 6, 2017)

초 록

투명 플라스틱 소재를 광학용으로 적용하기 위해서는 표면경도 및 내열성과 같은 물성의 개선이 필요하다. 본 연구에서는 이러한 물성의 개선을 위하여 자외선 경화형 유기/무기 하이브리드를 합성하였다. 유기소재 안에 무기 성분이 균일하게 최적상태로 분산되도록 하기 위하여 졸-겔 반응을 기초로 하여 동시에 반응이 진행되도록 하였다. 이러한 졸-겔 반응과 빠른 자외선 경화반응을 적절히 조합하여 우레탄 아크릴레이트 유기소재 안에 무기 성분의 분산성이 향상되도록 하여 투명성이 우수한 코팅층을 형성시킬 수 있었다. 자외선 경화형 유기/무기 하이브리드의 경화도와 코팅 물성을 변화시키기 위하여 다양한 종류의 알콕시 실란을 사용하였다. 이러한 자외선 경화형 유기/무기 하이브리드 코팅에서의 무기 성분의 함량에 따라 표면 경도와 내열성을 조절할 수 있었다.

Abstract

Transparent plastic substrates require an improvement in properties such as surface hardness and thermal stability for optical applications. In this study, UV-curable organic/inorganic hybrids were synthesized to improve those properties. In order to make the optimum dispersion of inorganic component into the organic matrix, an *in situ* synthetic method was applied based on sol-gel reaction. Dispersion of the inorganic component in the organic urethane acrylate matrix was improved by using a proper combination of sol-gel reaction and fast UV-curing resulting in the formation of the transparent coating layer. Various alkoxy silanes were employed to vary both the degree of curing and coating properties of UV-curable organic/inorganic hybrids. UV-cured organic/inorganic hybrid coatings showed an improved surface hardness and thermal resistance depending on the content of inorganic component.

Keywords: organic/inorganic hybrid, UV-curing, hard coating, surface hardness, thermal resistance

1. 서 론

플라스틱 시트는 유리보다 가볍고 가공이 용이해 형태의 제약이 거의 없다는 점과 경제적인 연속 공정에 적합한 소재라는 특징을 가지고 있어 각종 정보 전자 소재에 많이 적용되고 있다. 그러나 유리 기판에 비해 낮은 표면경도, 내마모성, 내스크래치성, 투명성 등의 물성을 향상시켜야 할 필요성을 가지고 있다[1,2]. 따라서 이를 해결하기 위해 플라스틱 시트에 다양한 코팅을 통하여 플라스틱 시트의 물성을 향상시키려는 연구가 진행되었다[3,4]. 코팅막 기술은 크게 무기코팅, 유기/무기 다층코팅 및 유기/무기 하이브리드 코팅으로 크게 나눌 수 있다. 이들 중 코팅제의 설계 및 제조 기술면에서 고분자로 대표되는

유기물질의 경량, 유연성, 가공성, 인성 등의 특성과 세라믹으로 대표되는 무기물질의 경도, 내열성 등의 특성을 조합한 유기/무기 하이브리드가 산업적으로 많은 관심을 받으며 연구되고 있다. 또한 유기/무기 하이브리드는 용액상태로 제조가 가능하기 때문에 다양한 코팅공정의 적용이 가능하여 많은 분야에 활용이 가능하다[5].

유기/무기 하이브리드 재료는 최근 나노기술의 부각과 함께 등장한 새로운 개념의 재료로써 무기 세라믹의 강도, 내열성 및 안정성과 유기 고분자의 경량, 연성, 탄성 및 성형성의 특성이 서로 보완되면서 유기/무기 나노복합체의 합성, 공정, 응용에 이르기까지 다양하게 연구개발되고 있다. 특정한 특성을 갖는 분자구조 요소를 선택하여 분자 내 구조의 변경이 가능하기 때문에 다양한 특성을 갖는 재료의 제조가 가능하여 그에 따른 응용분야는 매우 넓다. 특히, 분자 구조적으로 결합되어 구성상들의 구분이 없는 분자 복합체의 특성상 투명한 재료의 제조가 가능하여 유리와 플라스틱과 같은 투명한 물질의 코팅에 주로 사용되고 있다[6]. 무기 성분의 전구체로 반응성 유기물과 결

† Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Applied Chemical Engineering, Daejeon 34134, Korea
Tel: +82-42-821-6694 e-mail: hkim@cnu.ac.kr

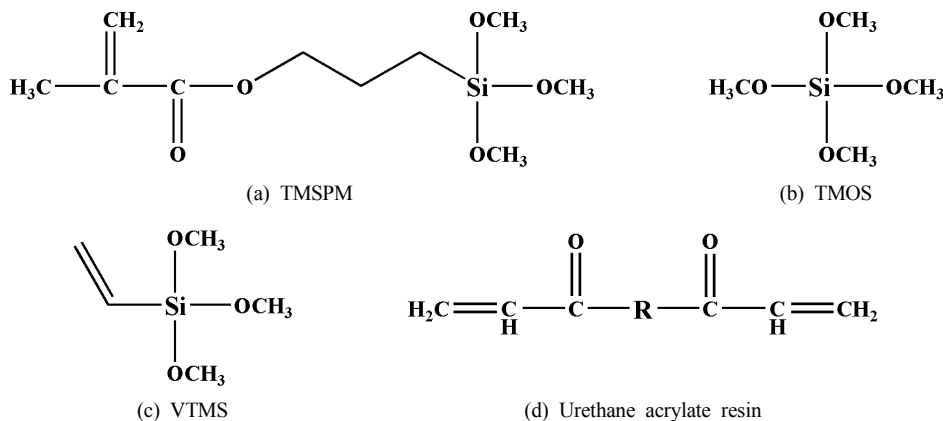


Figure 1. Chemical structures of various alkoxy silanes and urethane acrylate resin : (a) TMSPM, (b) TMOS, (c) VTMS, and (d) urethane acrylate resin.

합된 유기 금속 알콕사이드를 사용하면 가수분해와 축합에 의해서 저온에서 무기 성분의 3차원 망목구조를 형성하게 되고, 또한 유기 성분은 고분자 중합으로 인하여 3차원 망목구조를 형성할 수 있으므로 유기/무기 하이브리드의 제조방법으로 유용한 방법이라 할 수 있다[7]. 그 결과 코팅공정온도를 상대적으로 낮은 상태로 조절할 수 있어서 유기물의 기능성을 손상시키지 않고 무기물의 구조에 도입시킬 수 있어 기능성 발현이 용이하여 각종 접착제, 접착제, 내마모성 코팅, 부식 방지 코팅, 오염방지 코팅, 태양전지, 도료, 각종 고분자 첨가제 등 다양한 응용이 현재 활발하게 이루어지고 있다[8-15].

따라서 본 연구에서는 유기/무기 하이브리드를 합성에 있어 무기 성분 전구체로 유기 성분과의 화학반응이 용이하게 진행될 수 있는 비닐 관능기를 갖는 다양한 실리콘 알콕사이드 전구체를 사용하여 졸-겔 반응과 자외선 경화반응을 이용한 유기/무기 하이브리드의 합성 특성을 조사하였다. 또한 무기 성분의 전구체로 비닐 관능기를 갖는 실리콘 알콕사이드를 사용함으로써 자외선 조사에 의해 빠른 시간 내에 경화가 가능하여 산업적 적용성이 개선된 유기/무기 하이브리드를 합성하고자 하였다. 이렇게 제조된 유기/무기 하이브리드에서 실리콘 알콕사이드의 구조에 따른 실리콘 축합반응과 실리콘 성분의 변화가 유기/무기 하이브리드 하드코팅의 물성에 미치는 영향을 표면특성, 광투과특성, 내열특성 면에서 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

유기/무기 하이브리드를 합성하기 위한 출발물질로 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (TMSPM, $H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, Acros Organics), vinyltrimethoxysilane (VTMS, $H_2C=CHSi(OCH_3)_3$, Aldrich), tetramethylorthosilicate (TMOS, $Si(OCH_3)_4$, Aldrich)를 사용하였다. 가수분해 및 축합반응 촉매로 염산(HCl, Samchun Chem.)을 사용하였고, 용매로는 무수 에탄올(C_2H_5OH , Aldrich)을 사용하였다. 유기/무기 하이브리드의 유기물질로는 우레탄 아크릴레이트(Miramer PU-240, Miwon Specialty Chemical)를 사용하였다. 자외선 경화를 위한 광개시제로는 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184, Ciba Specialty Chemicals)을 사용하였다. 그리고 하드코팅의 투명 플라스틱 기재로는 1 mm 두께의 polymethyl methacrylate (PMMA) 시트를 사용하였으며, 기재와 코팅층의 접착력 향상을 위하여 trimethylpropane triacrylate

(TMPTA, Miwon Specialty Chemical)를 유기/무기 하이브리드의 성분 중 하나로 사용하였다. 주요 화합물의 구조를 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 유기/무기 하이브리드 합성

유기/무기 하이브리드의 출발물질로 사용한 TMSPM, TMOS, VTMS 세 종류의 알콕시 실란을 자외선 경화 반응이 가능한 비닐 관능기의 함량 및 반응성에 변화를 줄 수 있도록 TMSPM/TMOS, VTMS/TMOS, TMSPM/VTMS의 세 종류의 조합으로 구성하고 각각의 조합에서 각 성분의 조성을 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100의 다섯 종류로 변화시켜 다양한 유기/무기 하이브리드를 합성하였다. 이러한 합성과정에서 사용한 알콕시 실란의 종류에만 차이가 있고 나머지 합성방법은 동일하게 유지하였다. 먼저 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 유기 바인더로 사용될 Miramer PU-240을 무기 혼합물의 이론적 수득량 만큼 투입한 후, TMSPM과 TMOS를 함량별로 투입하고 무수 에탄올을 알콕시 실란의 알콕시 물수와 동량으로 투입하였다. 위의 혼합물에 탈이온수를 알콕시 실란의 알콕시 물수와 동량으로 투입하였고, 염산을 적하시켜 pH를 1로 맞추어 준 후, 25 °C에서 3 h 동안 가수분해 시켰다. 이어서 65 °C에서 15 h 동안 축합반응을 시킨 후 감압증류를 이용하여 반응물 내 용존 에탄올을 제거하였고, 얻어진 생성물에 하드코팅 시 플라스틱 기재와의 접착력 향상을 위한 TMPTA를 생성물 대비 15 phr 첨가하고, 자외선 경화를 위한 광개시제인 Irgacure를 3 phr 첨가하였다.

2.3. 하드코팅층 형성

합성된 유기/무기 하이브리드를 바코터를 이용하여 PMMA 시트 위에 코팅하였다. 바코터는 R.D.S사의 No.26 (59.4 μm)을 사용하였다. 유기/무기 하이브리드가 코팅된 PMMA 시트를 이형지로 덮은 상태에서 60 °C에서 2 min간 보온시킨 후, 고압 수은램프 광원을 이용하여 코팅층에 1000 mJ/cm²의 자외선을 조사하였다. 이러한 자외선 경화반응을 통해 30 ± 1.5 μm 두께의 유기/무기 하이브리드 코팅층을 가진 PMMA-유기/무기 하이브리드 하드코팅 광학복합시트를 제조하였다.

2.4. 유기/무기 하이브리드 하드코팅층의 물성 분석

알콕시 실란의 축합반응, 광경화반응, 반응기의 변화 등을 조사하기 위하여 Thermo Scientific사의 Model Nicolet iS5 FT-IR spectrometer를 사용하였다. 합성된 유기/무기 하이브리드의 적외선 분광분석을 위

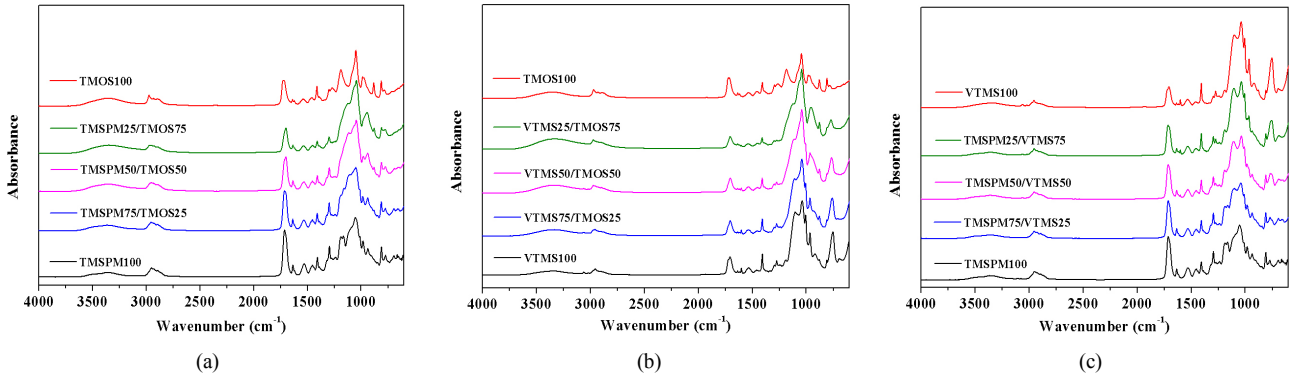


Figure 2. FT-IR spectra of various organic/inorganic hybrids : (a) TMSPM/TMOS organic/inorganic hybrid, (b) VTMS/TMOS organic/inorganic hybrid, and (c) TMSPM/VTMS organic/inorganic hybrid.

해 iD5 diamond ATR accessory를 사용하여 600~4000 cm^{-1} 의 파장범위에서 분석하였다.

유기/무기 하이브리드 하드코팅층의 표면경도를 조사하기 위하여 산업체에서 널리 사용하고 있는 연필경도 측정을 하였다. 연필경도 시험방법은 6B~B, F, HB 및 1H~9H 등의 경도를 지닌 연필(Mitsubishi, Japan)을 90°로 세워 끝을 사포로 갈아 연필심의 끝부분이 반듯하게 되도록 한 후, 연필에 1 kg의 하중이 가해진 상태에서 하드코팅층 표면에 45°의 각도로 기울여 일정한 속도로 마찰할 때 하드코팅층 표면에 스크래치를 나타내는 연필경도를 측정하는 ASTM D3363의 방법이다.

또한 하드코팅층 표면의 정확한 경도를 측정하기 위하여 MTS Nano Instrument Innovation Center사의 Model Nano Indenter[®] XP를 사용하였다. 이 시험기는 압입 깊이에 따른 물성을 얻을 수 있으므로 박막/기재 구조물에서 두께가 1 μm 이상의 박막에서 기재의 영향없이 박막 물성을 측정하는데 많이 사용된다[16]. Nano Indenter 측정 실험은 상온에서 수행되었으며 시험 접근 속도는 10 nm/s, 압입 최대 깊이는 1500 nm로 설정하였다.

기재와 코팅층 간의 밀착력을 측정하는 방법은 여러 가지가 있으나 산업적으로는 실질적 적용의 문제와 측정의 편이성 때문에 압입시험법, 테이프 시험법, 연필 강도 시험법, 스크래치 시험법 등이 널리 사용되고 있다. 그중 가장 널리 사용되는 테이프 시험법을 이용하여 밀착력을 측정하였다. 코팅층에 가로, 세로 2 mm 간격의 격자를 만든 후, 그 위에 3M 테이프를 부착한 후, 180° 방향으로 테이프를 떼어낸 후 코팅층에 남아있는 눈의 수를 기준으로 밀착력을 측정하였다.

유기/무기 하이브리드 코팅층의 내열특성을 측정하기 위해서 Mettler-Toledo사의 Model TGA/DSC/1600 LF를 이용하였다. 질소분위기에서 승온 속도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 부터 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하면서 중량의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기/무기 하이브리드 합성반응 분석

우레탄 아크릴레이트와 알콕시 실란의 혼합물을 반응하여 제조한 유기/무기 하이브리드에 대해서 FT-IR 분석을 하여 알콕시 실란의 유기 관능기 구조, 혼합 비율, 축합 반응에 의해 제조된 유기/무기 하이브리드의 최종반응 구조를 확인하였다. Figure 2에 나타난 바와 같이 TMSPM을 사용한 축합반응 시 하이브리드 내에 형성되는 실리카의

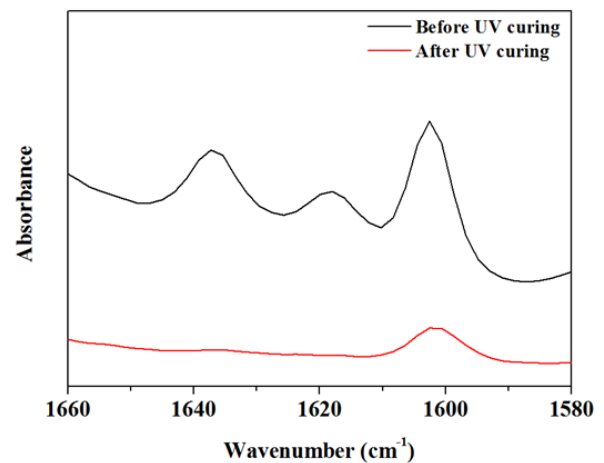


Figure 3. FT-IR spectra of C=C double bond of TMSPM 50/VTMS 50 organic/inorganic hybrid before and after UV-curing.

methacrylate 관능기의 C=C 결합은 1637 cm^{-1} 에서 또 C=O 결합은 1720 cm^{-1} 에서 IR 흡수 피크가 나타남을 확인하였다. VTMS를 사용한 축합반응 시 하이브리드 내에 형성되는 실리카의 vinyl 관능기의 C=C 결합은 1610 cm^{-1} 에서 IR 흡수 피크가 나타남을 확인하였다. TMSPM 및 VTMS의 함량이 증가함에 따라 각각의 특성 피크인 methacrylate C=C 결합(1637 cm^{-1}) 및 C=O 결합(1720 cm^{-1})에 의한 IR 흡수 피크와 vinyl C=C 결합(1610 cm^{-1})에 의한 IR 흡수 피크가 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 1020~1120 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수 피크는 실리카 망목구조(Si-O-Si)의 asymmetric stretching 흡수 밴드를 나타낸다[17]. 이를 통해 알콕시 실란의 가수분해 및 축합 반응에 의해 Si-O-Si 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

합성된 무기 성분인 실리카는 TMSPM에 존재하는 methacrylate 관능기와 VTMS에 존재하는 vinyl 관능기가 유기/무기 하이브리드 내에서 자외선 경화반응에서의 가교제로 작용하여 유기/무기 하이브리드의 가교도를 증가시켜 하이브리드 코팅층의 표면 경도를 증가시키게 된다[18]. 자외선 경화반응은 유기/무기 하이브리드 화학 구조중 라디칼에 의한 C=C 결합 간의 반응으로 설명할 수 있다. Methacrylate 관능기의 C=C 결합 및 vinyl 관능기의 C=C 결합의 자외선 경화 반응성 차이를 살펴보기 위해 두 가지 관능기가 모두 포함된 TMSPM 50/VTMS 50의 자외선 경화 반응 전 및 후의 IR 스펙트럼을 비교하여 Figure 3에 나타

Table 1. Surface Hardness of Various Organic/Inorganic Hybrid Hard Coatings

Sample	Pencil hardness (H)	Nanoindentation hardness (MPa)
TMSPM 100	5	211
TMOS 100	-	280
VTMS 100	3	165
TMSPM 75/TMOS 25	6	223
TMSPM 50/TMOS 50	7	245
TMSPM 25/TMOS 75	6	266
VTMS 75/TMOS 25	5	189
VTMS 50/TMOS 50	5	252
VTMS 25/TMOS 75	3	269
TMSPM 75/VTMS 25	6	227
TMSPM 50/VTMS 50	5	226
TMSPM 25/VTMS 75	5	234

내었다. 그 결과 자외선 경화반응 후 1637 cm⁻¹에서 확인되는 IR 흡수 피이크는 거의 감소하였으나 1610 cm⁻¹에서 확인되는 IR 흡수 피이크는 충분히 감소하지 않음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 알콕시 실란을 사용하여 합성하는 유기/무기 하이브리드 시스템에서는 vinyl 관능기의 C=C 결합보다는 methacrylate 관능기의 C=C 결합이 자외선 경화반응 특성이 우수하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 유기/무기 하이브리드 하드코팅의 표면경도 분석

PMMA 시트 위에 무기 성분이 포함되지 않은 유기 성분인 우레탄 아크릴레이트만을 단독으로 코팅하여 제조된 광학복합시트의 연필경도는 3H로 나타났다. 하지만 다양한 알콕시 실란을 사용한 유기/무기 하이브리드를 코팅한 광학복합 시트는 Table 1에 나타낸 것처럼 훨씬 향상된 연필경도를 나타내었다. 사용한 알콕시 실란의 종류에 대해서는 TMOS의 함량이 증가할수록 표면경도가 증가함을 확인할 수 있었다. 하지만 TMOS의 함량이 75% 이상이 되면 코팅층 구성성분 중 PMMA 기재와의 화학적 친화성을 갖는 유기 관능기의 함량이 상대적으로 부족하여 기재와의 계면접착력이 현저히 감소하여 연필 경도 측정 과정에서 코팅층이 박리되는 현상을 보여 하드코팅제로 적합하지 않았다. TMSPM/VTMS를 이용한 유기/무기 하이브리드 코팅에서는 VTMS의 함유량이 증가할수록 코팅층의 표면 경도가 감소하였는데 이는 VTMS의 자외선 경화 반응성이 TMSPM 보다 낮아 유기/무기 하이브리드의 경화도가 충분히 이루어지지 않았기 때문이었다[19,20].

Nanoindentor를 이용한 표면나노특성 분석 결과 무기 성분이 포함되지 않은 유기 성분인 우레탄 아크릴레이트만을 단독으로 코팅하여 제조된 광학복합시트의 표면 경도가 200 MPa로 나타났다. 반면 다양한 알콕시 실란을 사용한 유기/무기 하이브리드를 코팅한 광학복합 시트는 Table 1에 나타낸 것처럼 훨씬 향상된 표면경도를 나타내었다. Nanoindentor를 이용하여 다양한 알콕시 실란 조합으로 제조된 유기/무기 하이브리드 코팅층의 표면경도를 측정한 결과, 사용한 TMOS, TMSPM, VTMS의 함량 변화에 따른 표면경도의 변화는 연필경도와 유사한 변화 특성을 나타내었다.

3.3. 유기/무기 하이브리드 하드코팅의 계면밀착력 분석

제조된 광학복합시트의 유기/무기 하이브리드 코팅층과 PMMA 기재사이의 계면밀착력은 표면경도 뿐만 아니라 최종 제품의 상품성에

Table 2. Tape Adhesion Test Results of Various Organic/Inorganic Hybrid Hard Coatings

Sample	Adhesion (remained/pristine)
TMSPM 100	100/100
TMOS 100	0/100
VTMS 100	50/100
TMSPM 75/TMOS 25	100/100
TMSPM 50/TMOS 50	50/100
TMSPM 25/TMOS 75	10/100
VTMS 75/TMOS 25	50/100
VTMS 50/TMOS 50	30/100
VTMS 25/TMOS 75	10/100
TMSPM 75/VTMS 25	100/100
TMSPM 50/VTMS 50	100/100
TMSPM 25/VTMS 75	80/100

도 많은 영향을 미치는 중요한 인자이다. 코팅층과 기재간의 밀착성이 우수하지 못하면 유기/무기 하이브리드 코팅층 자체의 표면경도가 우수하게 발현되더라도 기재에 대한 보호층으로서의 기능을 상실하게 된다. 제조된 광학복합시트의 코팅층과 기재간의 밀착성을 측정하기 위하여 테이프 시험법을 실시하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

코팅층과 기재의 밀착성은 유기/무기 하이브리드 코팅층 내의 무기 성분인 실리카 함량이 어느 수준 이상으로 증가하게 되면 크게 약화되었다. 이러한 현상은 유기/무기 하이브리드에서 TMOS의 함량이 증가하거나 또는 TMSPM 보다 상대적으로 유기 성분의 함량이 적은 VTMS의 조성이 증가할수록 계면밀착력이 감소하는 것이 확인되었다. 그 결과 TMOS 또는 VTMS만 첨가된 유기/무기 하이브리드에서는 코팅층의 계면밀착력이 현저하게 약해진 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 유기/무기 하이브리드에서 무기 성분인 실리카의 함량이 30% 이하로 유지되는 경우에 유기/무기 하이브리드 하드코팅이 우수한 계면밀착력을 유지할 수 있음을 확인하였다.

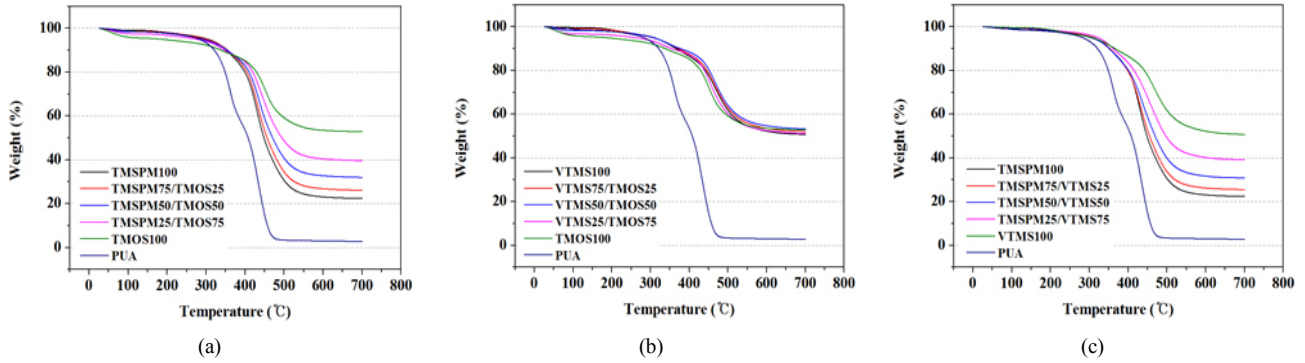


Figure 4. TGA thermograms of (a) TMSPM/TMOS organic/inorganic hybrid, (b) VTMS/TMOS organic/inorganic hybrid, and (c) TMSPM/VTMS organic/inorganic hybrid.

3.4. 유기/무기 하이브리드 하드코팅의 내열성 분석

합성된 유기/무기 하이브리드 코팅의 내열 특성을 열중량분석으로 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었다. 무기 성분이 포함되지 않은 유기 성분인 우레탄 아크릴레이트만을 단독으로 사용한 하드코팅과 비교하면 다양한 유기/무기 하이브리드 코팅의 내열 특성이 현저히 향상되었음을 확인할 수 있었다. 유기/무기 하이브리드 코팅의 열분해 온도가 우레탄 아크릴레이트만을 단독으로 사용한 하드코팅의 열분해 온도 보다 100°C 이상 향상된 것을 확인할 수 있었고, 특히 유기 성분의 함량이 상대적으로 적은 VTMS/TMOS 유기/무기 하이브리드에서는 열분해 온도가 더 크게 증가하였다. 또한, TMOS 또는 VTMS의 함량이 증가할수록 열중량분석 시 분해잔유물 함량이 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 TMSPM에 비해 VTMS가 분자구조상 열에 취약한 유기 성분의 함량이 적으며 TMOS는 분자당 4개의 알콕시 구조로 이루어져 있으므로 Si 원소당 Si-O-Si 네트워크 구조의 밀도가 높아지기 때문에 이로 인한 구조적 특성에 기인하여 매우 향상된 열적 안정성을 나타내었다[21].

4. 결 론

반응 관능기가 서로 다른 다양한 종류의 알콕시 실란을 조합하여 다양한 유기/무기 하이브리드를 합성하였고, 이를 투명 플라스틱 시트에 하드코팅제로 적용하여 광학복합시트를 제조하여 하드코팅층의 표면특성을 조사하였다. 졸-겔 반응을 이용하여 우레탄 아크릴레이트 내에 실리카 성분이 균일하게 분산된 유기/무기 하이브리드를 합성하였고, 이를 PMMA 시트 위에 코팅하고 자외선 경화반응을 통하여 유기/무기 하이브리드 하드코팅층이 형성된 광학복합시트를 제조하였다. 알콕시 실란 중 TMOS 알콕시 실란의 함량이 증가할수록 광학복합시트의 표면경도가 향상되었다. 또한 자외선 경화반응성이 우수한 methacrylate 관능기를 포함하는 TMSPM의 함량이 증가할수록 가교도가 증가하여 광학복합시트의 표면경도가 향상되었다. 하드코팅층과 기재의 계면밀착성은 유기/무기 하이브리드 코팅층 내의 무기 성분인 실리카 함량이 30% 이하로 유지되는 경우에 우수한 계면밀착력을 유지할 수 있었다. 유기/무기 하이브리드에 의해 하드코팅층의 열분해 온도를 우레탄 아크릴레이트만을 단독으로 사용한 하드코팅층의 열분해 온도 보다 100 °C 이상 향상시킬 수 있었다.

감 사

본 연구는 충남대학교 2015년 CNU학술연구과제 지원에 의해 수행되었습니다.

References

1. J. Lewis, Material challenge for flexible organic devices, *Mater. Today*, **9**, 38-45 (2006).
2. M. C. Choi, Y. Kim, and C. S. Ha, Polymers for flexible displays: from material selection to device applications, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 581-630 (2008).
3. J. Jang, Displays develop a new flexibility, *Mater. Today*, **9**, 46-52 (2006).
4. A. M. Fogg, G. R. Williams, R. Chester, and D. O'Hare, A novel family of layered double hydroxides, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2369-2371 (2004).
5. J. Zarzycki, Past and present of sol-gel science and technology, *J. Solgel Sci. Technol.*, **8**, 17-22 (1997).
6. J. D. Mackenzie and E. P. Bescher, Physical properties of sol-gel coatings, *J. Solgel Sci. Technol.*, **19**, 23-29 (2000).
7. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Froba, Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3216-3251 (2006).
8. L. Xu, P. Zhao, J. Su, B. Liu, X. Peng, J. Liu, and S. Wang, An ion-induced low-oil-adhesion organic/inorganic hybrid film for stable superoleophobicity in seawater, *Adv. Mater.*, **25**, 606-611 (2013).
9. P. Beili, C. M. Ryu, and H. I. Kim, Improvement of thermal stability of UV curable pressure sensitive adhesive by surface modified silica nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. B*, **178**, 1212-1218 (2013).
10. Y. S. Lin, C. H. Hu, and C. Hsiao, Enhanced scratch resistance of flexible carbon fiber-reinforced polymer composites by low temperature plasma-polymerized organosilicon oxynitride: The effects of nitrogen addition, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 1579-1586 (2011).
11. F. Khelifa, M. E. Druart, Y. Habibi, F. Benard, P. Leclere, M. Olivier, and P. Dubois, Sol-gel incorporation of silica nanofillers for tuning the anti-corrosion protection of acrylate-based coatings, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 900-911 (2013).

12. D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. Leitenburg, and G. Dolcetti, The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route, *J. Catal.*, **178**, 299-308 (1998).
13. M. D. McGehee, Nanostructured organic-inorganic hybrid solar cells, *MRS Bull.*, **34**, 95-100 (2009).
14. T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M. J. Forbess, C. Nguyen, and G. Z. Cao, Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection, *J. Non Cryst. Solids*, **290**, 153-162 (2001).
15. J. F. Lin, W. C. Yen, C. Y. Chang, Y. F. Chen, and W. F. Su, Enhancing organic-inorganic hybrid solar cell efficiency using rod-coil diblock polymer additive, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 665-670 (2013).
16. W. C. Oliver and G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, **7**, 1564-1583 (1992).
17. R. M. Almeida and C. G. Pantano, Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, **68**, 4225-4232 (1990).
18. T. Y. Lee, T. M. Roper, E. S. Jonsson, I. Kudyakov, K. Viswanathan, C. Nason, C. A. Guvmon, and C. E. Hovie, The kinetics of vinyl acrylate photopolymerization, *Polymer*, **44**, 2859-2865 (2003).
19. P. Innocenz, M. O. Abdirashid, and M. Gugliemi, Structure and properties of sol-gel coatings from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane, *J. Solgel Sci. Technol.*, **3**, 47-55 (1994).
20. A. Matsuda, Y. Matsuno, M. Tatsumisago, and T. Minami, Fine patterning and characterization of gel films derived from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2849-2852 (1998).
21. T. Kashiwagi, A. B. Morgan, J. M. Antonucci, M. R. VanLandingham, R. H. Harris, W. H. Awad, and J. R. Shields, Thermal and flammability properties of a silica-poly(methylmethacrylate) nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2072-2078 (2003).