

Poly(Urethane Acrylate) Siloxane Oligomer를 이용한 플라스틱 디스플레이 기판용 UV 하드코팅 용액의 합성

백성균*·장선호*·유성식*·조을룡*^{***†}

^{*†}한국기술교육대학교 응용화학공학부

^{**}한국기술교육대학교 친환경성능화학소재 연구소

A Synthesis of UV Hard Coating Solution for Plastic Display Plate Using Poly(Urethane Acrylate) Siloxane Oligomer

Sung Kyun Back^{*}, Sun Ho Jang^{*}, Seong Sik Yoo^{*} 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 networked nanoparticles were prepared to synthesize hard coating solution by reaction with isophorone diisocyanate(IPDI) of 1, 2, 3, 4 phr. The structures and molecular weights of the synthesized solutions were characterized by IR spectroscopy and gel permeation chromatography, respectively. In the cross-cut test for the adhesion, all the solutions showed good adhesion of 5B regardless of the content of IPDI and film thickness. The addition of 1 phr IPDI resulted in the best pencil hardness. The IPDI combined siloxane hard coating solution showed more flexibility than the siloxane solution. These results will yield the improvement in the siloxane solution using for plastic display plate.

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

1. 서 론

최근에 들어 곡선 형태의 효율적이고 실용적인 디스플레이가 출시되고 있다. 현재 삼성과 LG에서 다음세대 핸드폰의 주력 디자인이 지갑처럼 접을 수 있는 flexible 디스플레이를 적용한 flexible 핸드폰 개발을 앞두고 있다. 하지만 이런 유연성을 가지는 디스플레이는 현재 유리 기판이 아닌 플라스틱 기판을 기반으로 발전되고 있으며, 이러한 투명 플라스틱 중에는 대표적으로 PC, PMMA, CPI(Colorless Polyimide) 등이 있다. 이들의 굴절률은 유리와 비교해도 높은 수치를 보이며, 광 투과율 또한 90% 정도

로 상용성이 크다. 그러나 표면경도가 낮기 때문에 마찰에 의해 긁히기 쉽고, 용제 등에 대한 내성이 나빠서 그대로 사용하면 쉽게 손상되어 투명성이 떨어지는 등의 큰 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 플라스틱 표면에 하드코팅을 하게 되는데 대표적인 자외선 경화용 하드코팅제로는 졸-겔법을 도입한 유·무기 하이브리드 하드 코팅액이 사용되고 있다[1-3]. 하지만 실리카와 실란 커플링제의 조성만으로 우수한 표면 경도 및 유연성을 갖는 하드 코팅액의 제조에는 한계가 있다[4-9]. 이를 보완하기 위하여 기존 실란커플링제와 실리카를 이용하여 나노입자가 IPN(interpenetrating polymer network) 되어진 PUA siloxane oligomer를 제조하였다. 전보[10]에서 이소시아네이트의 종류에 따라 내마모성과 유연성의 변화를

[†]E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

조사하였고 IPDI(isophrone diisocyanate)와 AOI(2-acryloyloxy ethyl diisocyanate)가 가장 우수함을 알게 되었다. 계속되는 연구로 IPDI를 이용하여 최적화된 PUA siloxane oligomer를 제조하기 위하여 IPDI의 반응 몰 비에 대한 합성을 진행하였다. 합성된 PUA siloxane oligomer를 코팅한 도막의 접착력, 경도, 굴곡성, Curl 특성, 내마모성을 측정하여 가장 최적의 IPDI가 첨가된 PUA siloxane oligomer를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

Isophorone diisocyanate(IPDI, Vencorex) 를 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였으며, siloxane(SO)과 디이소시아네이트 반응에 dibutyltin dilaurate(DBTDL, JUNSEI)을 촉매로 사용하였으며, 하이드록시 기를 갖는 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 우레탄 아크릴레이트 합성에 사용하였다. aliphatic urethane acrylate 는 AgiSyn 242(DSM-AGI社), 용매는 methyl isobutyl ketone(MIBK, SAMCHUN) 광개시 제인 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone 은 Ciba Specialty Chemicals 사 IRGACURE 184 를 구입하여 촉매로 사용하였으며, 하이드록시 기를 갖는 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 우레탄 아크릴레이트 합성에 사용하였다. aliphatic urethane acrylate 는 AgiSyn 242(DSM-AGI社), 용매는 methyl isobutyl ketone(MIBK, SAMCHUN) 광개시 제인 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone 은 Ciba Specialty Chemicals 사 IRGACURE 184 를 구입하여 사용하였다.

2.2 합성

2.2.1 나노입자가 interpenetrating polymer network(IPN) 된 siloxane 의 합성

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

2.2.2 나노입자가 IPN 되어진 PUA siloxane oligomer 의 합성

나노입자가 IPN되어진 siloxane를 사용하여, 각각 디이소시아네이트로 IPDI를 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.

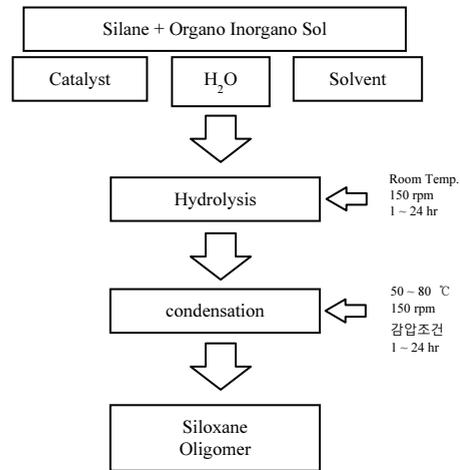


Fig. 1. The synthesis process of siloxane oligomer.

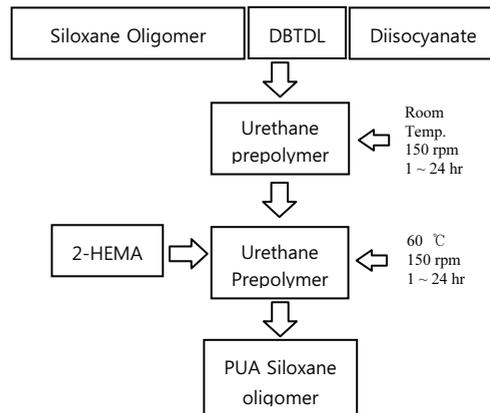


Fig. 2. The synthesis process of PUA siloxane oligomer.

2.2.3 Siloxane 과 IPDI 의 반응 몰 비에 따른 합성

Table 1의 합성 시간과 같이 4 구 플라스크에 나노입자가 IPN 되어진 siloxane 을 넣은 후, 반응기 내부 온도를 65 °C로 가열하고 IPDI 반응 몰 비로 dropping하여 완전 혼합한다. 그리고 DBTDL 촉매를 siloxane과 디이소시아네이트 반응물 총량의 0.02 wt% 로 넣고 혼합하여, 발열 안정화 후 반응기 내부온도를 65 °C로 하여 약 4시간 동안 반응을 진행시킨다. 반응물의 온도를 60 °C로 냉각하여 2-HEMA를 넣고 약 2 시간 동안 반응을 진행시킨다. 상기의 모든 합성 공정은 질소 분위기에서 하게 된다.

Table 1. The Mole Ratio of Silicone and IPDI for Synthesis

	SO-IPDI 1	SO-IPDI 2	SO-IPDI 3	SO-IPDI 4
Siloxane(SO)	1	1	1	1
IPDI	1	2	3	4
DBTDL	Siloxane-다이소시아네이트 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 242 를 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 Mole Ratio of IPDI for Synthesis

	코팅제 sample				
	UV-Siloxane	UV-SO-IPDI 1	UV-SO-IPDI 2	UV-SO-IPDI 3	UV-SO-IPDI 4
Siloxane (SO)	100	-	-	-	-
SO-IPDI 1	-	100	-	-	-
SO-IPDI 2	-	-	100	-	-
SO-IPDI 3	-	-	-	100	-
SO-IPDI 4	-	-	-	-	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

2.4 측정방법 및 사용기기

2.4.1 PUA siloxane oligomer 의 FT-IR 측정

우레탄 아크릴레이트 올리고머의 형성을 확인하기 위해 FT-IR Perkin elmer spectrum 100을 사용하였으며 주파수 영

역은 650-4000 cm⁻¹의 범위에서 측정을 하였으며, 해상도는 0.2cm⁻¹, 그리고 scan수는 16회로 하였다.

2.4.2 PUA siloxane oligomer 의 GPC 측정

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

2.4.3 Coating

배합된 코팅액을 188 μm PET(SK PET, PRISM용, T7610B)에 바(bar) 코팅을 bar No. (#10, #22, #34, #42)에 따라 도막두께를 조절하여 코팅을 하고 (주)JMC. 자외선 컨베어 경화기를 사용하여 광량 300 mJ/cm²을 이용하여 경화시켰다. 수은램프를 사용하였으며 광원은 2.0Kw이다.

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-cut 시험 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 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

코팅박리정도	ASTM 등급	ISO 등급
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 (기베이 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 앞으로 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 Mandrel Bend Test (ASTM D522)를 실시하였다. Mandrel Bend Test 기로는 KP-M-5500 (기베이 상사)를 사용하였다. Mandrel(원통형 봉)을 지름 6, 10, 20, 30, 40 mm를 준비하여 코팅시편을 Mandrel에 끼워 구부린 후 물질의 도막이 시편으로부터 분리되거나 파괴되는 지점이 관찰될 때까지 테스트 한다.

2.4.7 Curl 시험

시편을 100 mm×100 mm 로 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. IPDI의 반응 몰 비에 대한 외관은 큰 차이가 없었다. 고형분은 IPDI의 반응 몰 비가 증가할수록 증가한다. 이는 반응 몰 비의 증가로 고형분 함량이 높아지기 때문이다. 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 IPDI Mole Ratio

구분	시료명	외관	고형분 (%)	수분 (%)
IPDI mole ratio	IPDI 1	clear liquid	56.45	1.6195
	IPDI 2	clear liquid	63.67	1.4565
	IPDI 3	clear liquid	70.22	1.3763
	IPDI 4	clear liquid	71.39	1.2436

3.2 FT-IR 측정

Fig. 4에서 IPDI의 몰 비에 따른 PUA siloxane을 FTIR을 이용하여 구조를 확인하였다. 3400 cm⁻¹ 부근에서는 -OH 피크를 확인하였고, 2270 cm⁻¹ 부근에서는 -NCO 피크가 사라진 것은 이소시아네이트가 모두 반응에 참여했다는 것을 알 수 있다. 또한 우레탄 결합에 의한 N-H 피크는 2950 cm⁻¹, C=O 피크는 1720 cm⁻¹, C-NH 피크는 1530 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 보아 합성이 완결되었음을 확인할 수 있었다.

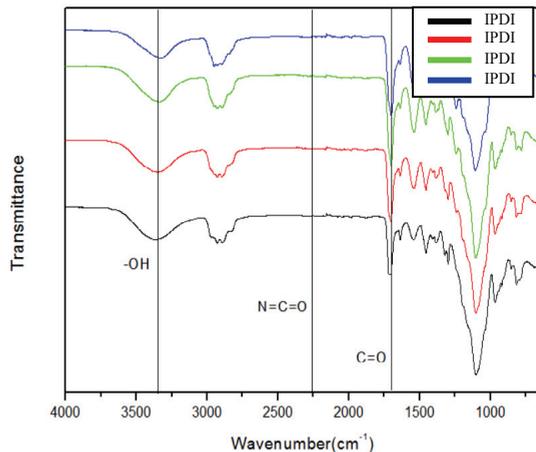


Fig. 4. The FT-IR spectra with IPDI mole ratio.

3.3 분자량 측정

Table 4는 IPDI 몰 비에 따른 분자량을 나타내고 있다. IPDI의 반응 몰 비에 따른 분자량의 차이는 크지 않았다. 수평균분자량의 경우 몰 비가 3 mole 이상에서 감소하는 것을 확인하였고 이는 3 mole 이상에서는 IPDI가 반응에 참여하여 분자량이 증가하여야 하는데 그러지 못하고 잔류 IPDI로 인하여 수평균분자량이 감소한다고 볼 수 있다.

Table 4. The Molecular Weight of Siloxane Oligomer with IPDI Mole Ratio

sample	분자량 (g/mol)		
	수평균분자량 (M _n)	중량평균분자량(M _w)	Z 평균분자량 (M _z)
IPDI 1	483.74	810.89	1221.6
IPDI 2	483.24	766.95	1111.1
IPDI 3	467.99	716.59	993.97
IPDI 4	463.36	693.20	952.87

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 IPDI Mole Ratio

시료	UV-SO-IPDI 1		UV-SO-IPDI 2		UV-SO-IPDI 3		UV-SO-IPDI 4	
	도막 두께 (μm)	5	12	5	12	5	12	5
접착력 (B)	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B

3.5 코팅막의 연필강도 측정

Fig 5에서처럼 IPDI의 몰 비를 증가시켜서 측정한 결과는 IPDI의 증가에 따라 오히려 연필강도만 하락시키는 문제를 야기시켰다. 이는 siloxane과 diisocyanate 의 반응에 참여하지 못한 diisocyanate가 미 반응물로 존재하고 이것이 불순물로 작용해서 연필강도가 기존보다 낮게 측정된 것으로 보인다.

3.6 코팅막의 굴곡성 측정

Table 6은 IPDI 몰 비에 따른 굴곡성의 결과를 보여 주고 있다. IPDI 몰 비를 증가시키에 따라 굴곡성이 증가하면서 연필강도와 마찬가지로 오히려 IPDI의 미반응물의 증가로 인한 불순물의 증가로 물성을 떨어지게 만드는 결과를 보였다.

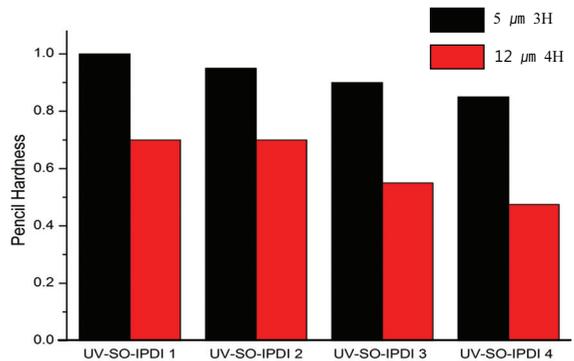


Fig. 5. The pencil hardness with IPDI mole ratio.

Table 6. The Result of Mandrel Bend Test with IPDI Mole Ratio

시료	UV-SO-IPDI 1	UV-SO-IPDI 2	UV-SO-IPDI 3	UV-SO-IPDI 4
5 μm	10mm (30)	10mm (12)	20mm (20)	30mm (1)
12 μm	2mm (9)	20 mm (3)	30 mm (2)	30mm (8)

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.

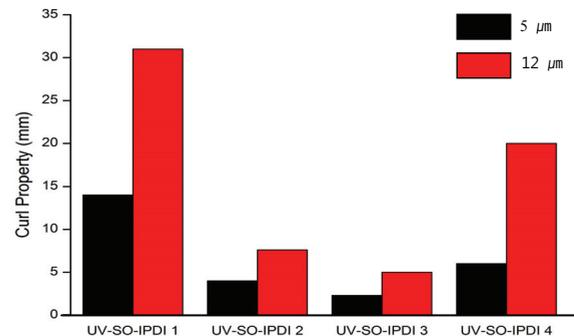


Fig. 6. Curl property with IPDI mole ratio.

3.8 코팅막의 내마모성 측정

Table 7은 내마모성의 경우 기존 siloxane의 경우보다 IPDI가 부가된 고분자 복합물이 더 떨어지는데 이유는 기

존의 siloxane 은 내마모성이 우수한 나노입자가 IPN 되어진 siloxane인데 IPDI가 합성된 경우 무기물의 함량이 기존보다 줄어들어 내마모성이 떨어졌다.

Table 7. The Result of Abrasion Resistant Test with IPDI Mole Ratio

시료	UV-SO-IPDI 1	UV-SO-IPDI 2	UV-SO-IPDI 3	UV-SO-IPDI 4
5 μm	200 회	150 회	80 회	50 회
12 μm	350 회	300 회	150 회	80 회

4. 결론

나노입자가 IPN된 siloxane 을 출발 물질로 하여 DBTDL 촉매를 이용하여 IPDI 몰 비에 따라 우레탄 반응을 하고, 2-HEMA를 사용하여 이소시아네이트에 대한 엔드캡핑(end-capping)을 하여 나노입자가 IPN 되어진 PUA siloxane oligomer를 합성하였다. 합성된 나노입자가 IPN 되어 PUA siloxane oligomer는 diisocyanate 의 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 고정도/유연 UV 경화형 하드코팅 용액을 제조하여 물적 특성을 연구하였다. 이 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 접착력은 도막 두께나 IPDI 몰 비에 상관없이 5B 값을 가져 매우 우수하였으며 이는 UV 하드 코팅 용액이 충분한 acrylate를 가진 것에 기인한다.
2. 연필경도의 경우 IPDI 1 phr에서 도막두께 5 μm 에서 3H(1 kg)의 경도를 12 μm 에서는 4H(0.7 kg)를 나타내었고 IPDI 첨가량이 2, 3, 4 phr로 증가함에 따라 미반응 IPDI에 의해 연필경도 값이 감소하였다.
3. Curl의 경우 IPDI의 첨가에 따라 기존의 siloxane보다 개선되었다.
4. 내마모성의 경우 물성의 개선효과를 보지 못하였다.

참고문헌

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. J. V. Crivello and Z. Mao, "Preparation and Cationic Photopolymerization of Organic-Inorganic Hybrid Matrixes", Chem. Mater., Vol. 9, pp.1562-1569, 1997.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. S. K. Back, S. H. Jang, and U. R. Cho, "Synthesis of Hard coating Solution for Plastic Display Plate", Journal of the Semiconductor & Display Technology., Vol.16, pp. 46-51, 2017.

접수일: 2017년 9월 14일, 심사일: 2017년 9월 22일,
게재확정일: 2017년 9월 25일