가지형 폴리오가노실록산 합성 및 코팅 특성 연구

유석화 · 강호종†💿

단국대학교 고분자공학과 (2018년 3월 6일 접수, 2018년 3월 14일 수정, 2018년 3월 19일 채택)

Synthesis and Coating Characteristics of Branched Polyorganosiloxane

Seok Hwa Yoo and Ho-Jong Kang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 06002, Korea (Received March 6, 2018; Revised March 14, 2018; Accepted March 19, 2018)

초록: 가지형 폴리오가노실록산을 제조하기 위하여 vinyl terminated poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane(VPVMS)에 monohydride terminated polydimethylsiloxane(H-PDMS)을 Pt 촉매 존재 하에 hydrosilylation시켜 branched vinyl terminated poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane(BVPVMS)을 합성하였다. Hydrosilylation은 VPVMS 분자량에 관계없 이 VPVMS에 함유된 비닐기 양이 많을수록 빨리 진행되는 반면 수율은 VPVMS 분자량이 증가될수록, 비닐기 함 량이 많을수록 감소함을 알 수 있었다. 제조된 BVPVMS를 아크릴레이트 하드 코팅제에 첨가한 결과, BVPVMS 분 자량이 클수록, 가지가 많이 존재할수록 아크릴레이트와 BVPVMS에 존재하는 비닐기의 광경화에 의하여 광학 특 성에 큰 감소 없이 연필 경도가 증가되며 코팅 표면 소수성이 증가됨을 확인하였다.

Abstract: Branched vinyl terminated poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane (BVPVMS) was synthesized by the hydrosilylation of vinyl terminated poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane (VPVMS) with monohydride terminated polydimethylsiloxane (H-PDMS) using platinum divinyltetramethyldisiloxane as a catalyst. Vinyl content in VPVMS has a significant effect on the hydrosilylation, while the molecular weight of VPVMS has little. Yield of BVPVMS decreased with increasing molecular weight and vinyl content in VPVMS. When BVPVMS having high molecular weight applied to acrylate hard coating material, the pencil hardness increased while maintaining reasonable optical property. In addition, the surface of acrylate coating appeared to be hydrophobic surface characteristic as well.

Keywords: branched vinyl terminated poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane, hydrosilylation, pencil hardness, hydro-phobicity.

서 론

하드 코팅제로 사용되는 아크릴레이트 코팅액은 우수한 내 마모성, 광학적 특성 등을 가지고 있지만 최근 디스플레이에 요구되는 고경도 하드 코팅 소재로는 제한성이 있으며 코팅 된 필름은 유연성이 좋지 않아 특히 유연 디스플레이 적용에 는 단점을 가지고 있다.¹² 이를 보완하기 위해서 유기재료의 우수한 유연성과 성형성, 무기재료의 내마모성과 투명성을 모 두 갖는 유무기 하이브리드 복합재료를 코팅제로 사용하는 방법이 사용되고 있다.³⁴ 하지만, 이러한 방법은 표면 고경도 를 얻을 수는 있으나 무기물 특성에 의하여 오히려 휨성이 떨어지는 문제점을 보여준다. 이를 극복하기 위해서 최근 유 연성을 가지면서 표면 경도는 유지하는 실리콘 화합물이 첨 가된 하드 코팅액에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.^{5,6}

하드 코팅 첨가제로 사용되는 실리콘 화합물은 주 골격이 무기 성분인 실록산(Si-O-Si) 결합으로 되어 있어 유기 고분 자에 비해 내열성, 내한성, 내마모성, 내화학성, 내후성, 높은 전기절연성 등의 우수한 특성을 가지며 주 골격에 두 가지의 유기 치환기를 도입하여 분자 사이의 가교 결합을 감소시킴 으로써 유연성과 가공성을 동시에 항상시킨 분자구조 형태를 가지고 있다. 이들 유기 치환체의 종류에 따라 다양한 변성 실리콘화합물의⁷⁻¹⁰ 제조가 가능하며 두 치환체 모두 메틸 그 룹으로 이루어진 polydimethylsiloxane(PDMS)이 가장 널리 사용되는 실리콘 화합물이다. 하드 코팅 분야에서는 치환체에 비닐 그룹을 갖는 poly(vinylmethyl-methyl)siloxane(PVMS)을 적용하여 아크릴레이트 코팅제와 광 가교를 유발시켜 실리콘 이 갖는 유연성과 아크릴레이트의 우수한 표면 경도를 동시 에 구현하는 연구가 진행되고 있다.^{11,12} 이 경우 실리콘이 갖

[†]To whom correspondence should be addressed. hjkang@dankook.ac.kr, ORCiD[®]0000-0003-3706-2616 ©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

는 탄성적인 성질에 의하여 휨성이 증가되며 실리콘과 아크 릴레이트의 가교에 의하여 표면 경도 또한 증가됨을 확인할 수 있다. 하지만, 유무기 하이브리드 코팅제와 같은 고경도 표면을 얻기에는 그 한계점이 있어 이에 대한 추가적인 연구 가 요구되고 있다.

본 연구에서는 아크릴레이트 하드 코팅 첨가제로 가지형 poly(vinylmethyl-methyl)siloxane을 적용시키기 위하여 vinyl terminated poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane(VPVMS)을 hydrosilylation시켜 branched vinyl terminated poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane (BVPVMS)을 합성하고 이를 아크 릴레이트 코팅제와 혼합하여 표면 경도, 광학 특성 그리고 표 면 특성과 같은 물성 변화를 확인하여 보았다.

실 험

재료. VPVMS 중합에 필요한 단량체로 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetra siloxane(D₄^{vi,me})을 end capping agent로 1,3-divinyltetramethyldisiloxane(VMS), BVPVMS 합 성에 필요한 분자량이 1000인 monohydride terminated polydimethyl siloxane(H-PDMS)을 Gelest사에서 구입하여 사용하 였다. VPVMS와 BVPVMS 합성에 필요한 촉매는 다미폴리 켑에서 공급받은 potassium trimethylsilanolate와 Aldrich사의 platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution을 각각 사용하였다. 합성 후 중화제는 Aldrich사의 tris(2-chloroethyl) phosphate를 구입하여 사용하였다.

본 연구에서 사용된 아크릴레이트 하드 코팅액은 미원사의 M600(dipentaerythritol hexaacrylate)를 MEK(methyl ethyl ketone)에 50 wt% 용액으로 만든 후 합성된 다양한 폴리오가 노실록산을 5 wt% 첨가하고 광 개시제로 Ciba사의 Irgacure

184(1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone)을 1 wt%, leveling agent는 BYK사의 BYK-UV3570을 0.2 wt% 첨가하여 제조 하였다.

Vinyl Terminated Poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane (VPVMS)의 중합 및 Branched Vinyl Terminated Poly (vinylmethyl-dimethyl)siloxane(BVPVMS)의 합성. VPVMS 의 중합은 Kang의 방법을¹³ 참조하여 제조하였다. 250 mL 3 구 플라스크에 교반기, 온도계, 환류 냉각기 및 질소 유입구 를 장착하여 VMS 1 mole 당 D₄^{vime}를 0.25-5.0 mole로 변화 시켜 VPVMS 분자량을 조절하였으며 촉매를 반응물 대비 0.3 wt%를 가해준 뒤 120 °C, 질소 기류 하에 2시간 동안 반 응시켰다. 그 후 중화제인 tris(2-chloroethyl) phosphate를 촉 매 대비 6.0 wt%를 첨가하여 중화하였고 생성물을 감압 진공 증류시켜 미반응물을 제거하여 분자량이 다른 vinyl terminated poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane(VPVMS)을 제조하였다.

BVPVMS의 합성은 환류 냉각기, 질소 유입구, 온도계, 교 반기를 설치한 250 mL 3구 플라스크에 합성된 VPVMS에 monohydride terminated polydimethylsiloxane(H-PDMS)을 VPVMS에 포함된 비닐기의 2-100% 비율에 따라 첨가하고 촉매를 반응물 대비 0.6 wt%, 톨루엔을 반응물의 5배 넣어준 뒤 70°C, 질소 기류 하에 72시간 동안 반응시켰다. 반응 후 감 압 진공 증발기로 진공 증류시켜 톨루엔을 제거하여 branched vinyl terminated poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane을 제조 하였다. Figure 1에 VPVMS와 BVPVMS의 합성 모식도를 나타내었다.

합성 VPVMS와 BVPVMS 분석. 합성 실록산의 구조분석 을 위하여 Jeol 400 MHz ¹H NMR을 이용하여 CDCl₃ (chloroform-d)에 합성 VPVMS와 BVPVMS를 용해시켜 ¹H NMR 분석 시료로 사용하였다. 적외선 분광 분석은 KBr



Figure 1. Schematics of synthesis of VPVMS and BVPMVS.

폴리머, 제42권 제3호, 2018년

window에 실록산을 도포하여 Thermo Scientific사의 Nicolet iS10를 이용하여 수행하였다. 합성 VPVMS와 BVPVMS의 평균 분자량 측정은 TOSOH사의 HLC-8320 GPC를 이용하 였다. 톨루엔에 시료를 2000~3000 ppm의 농도로 용해시켜 2 mL vial에 필터링한 후 25 ℃, 유속 1 mL/min으로 주입하 여 측정하였다. 얻어진 합성 실록산과 미반응물의 GPC chromatogram의 면적으로부터 합성 VPVMS와 BVPVMS의 분자량과 수율을 계산하였다.

VPVMS와 BVPVMS 함유 코팅막 제조 및 특성 분석. 제 조된 VPVMS와 BVPVMS를 포함한 아크릴레이트 코팅액 을 PET 필름(SKC, 100 µm) 위에 wire bar(#9)로 도포하여 20 µm의 두께로 코팅하였다. 그 후 80 ℃ 환류 건조기에 1분 간 건조하여 용매를 제거하고 진용사 UV Curing System을 이용하여 광량 383 mW/cm², 벨트 속도는 3 m/min로 광경화 하여 코팅 두께 10 µm인 코팅 필름을 제조하였다.

표면 경도 측정은 Coretech사 연필경도계로 KS M ISO 15184 방법을 이용하여 측정하였다. Mitsubishi사 연필의 끝 을 90°로 마모시켜 500 g의 추를 위에 올려놓고 코팅 막의 표 면을 긁어 scratch가 생기지 않는 가장 높은 연필의 경도를 측정하였다. 투과도 측정은 Perkin Elmer사의 Lambda 950을 이용하여 측정하였다. 380~800 nm사이의 파장에서 코팅막의 투과도를 측정하였다. 헤이즈는 ASTM D1003-97의 방법으 로 적분구를 이용하여 측정하였다. 접촉각 측정은 Surface Electro Optics사의 contact angle 측정기(Phoenix 300)를 이용 하여 증류수 방울을 떨어뜨리고 카메라를 통해 접촉각을 측 정하였다.

결과 및 토론

Figure 2에 합성 VPVMS와 BVPVMS의 'H NMR spectrum 을 나타내었다. VPVMS의 경우(Figure 2(a)) 5.6~6.2 ppm에 서 siloxane에 결합된 비닐(Si-CH=CH₂)과 0~0.2 ppm 부근의 메틸(Si-CH₃)의 H 피크를 확인하여 VPVMS 합성이 잘 되었 음을 확인하였다. BVPVMS의 경우(Figure 2(b)), 반응 전 5.6~6.2 ppm에서 siloxane에 결합된 비닐(Si-CH=CH₂)의 H 피 크의 감소와 4.7 ppm 부근의 H-PDMS의 H 피크가 반응 시 간에 따라 감소하여 사라지는 것을 확인하여 합성이 잘 되었 음을 확인하였다.

Figure 3에 VPVMS와 BVPVMS의 FTIR spectrum을 나타 내었다. VPVMS의 경우(Figure 3(a)), 1085~1020 cm⁻¹에서 Si-O-Si 흡수 피크가 798와 1259 cm⁻¹에서 Si-CH₃ 피크가 나 타났으며, 1615-1590 cm⁻¹에서 비닐(Si-CH=CH₂) 피크가 958 과 3056 cm⁻¹에서 C-H(Si-CH=CH₂) 피크를 확인하여 VPVMS 의 합성이 잘 되었음을 알 수 있었다. BVPVMS의 경우 (Figure 3(b)), 1615-1590 cm⁻¹에서 비닐(Si-CH=CH₂) 피크가 958와 3056 cm⁻¹에서 C-H(Si-CH=CH₂) 피크가 반응이 진행



Figure 2. ¹H NMR spectrum of (a) VPVMS; (b) BVPVMS.

됨에 따라 감소하고 사라지는 것을 확인하여 합성이 잘 되었 음을 확인하였다.

서로 다른 분자량(600-10000)으로 합성된 VPVMS를 사용 하여 각 VPVMS에 존재하는 비닐기 대비 H-PDMS의 H 비 를 2~100%까지 넣어 반응시킨 BVPVMS의 ¹H NMR spectrum으로부터 반응 시간에 따라 감소한 H-PDMS H 피 크(4.7 ppm) 크기의 백분율을 Figure 4에 나타내었다. 그림에 서 보는 바와 같이 사용 VPVMS 분자량에 관계없이 가해진 H-PDMS의 H 피크가 완전히 사라지는 즉, H-PDMS가 VPVMS의 비닐과 모두 반응하는데 72시간이 소요됨을 알 수 있었다. 또한 VPVMS의 반응 가능한 비닐에 따라 첨가한 H-PDMS의 양이 많아질수록 피크 감소가 짧은 시간에 일어남 즉, H-PDMS와 VPVMS의 반응이 빨리 일어남을 알 수 있 었다. 이러한 결과는 H-PDMS와 VPVMS의 반응 시 충분한 용매를 사용하여 사슬 엉킴(entanglement)을 최소화하여 VPVMS의 분자량이 반응에 미치는 영향이 최소화되었음을 의미하며 H-PDMS를 많이 넣어 줄수록 hydrosilylation 반응 가능한 H site가 증가하기 때문에 반응이 빨리 일어났음을 알 수 있다. 이러한 실험 결과로부터 VPVMS와 H-PDMS를 72

100

80

60

40

ΔΙ_{4.7ppm} (%)



Figure 3. FTIR spectrum of (a) VPVMS; (b) BVPVMS.

시간 동안 반응시키면 첨가된 H-PDMS 양에 의하여 아크릴 레이트 코팅제와 광가교할 수 있는 BVPVMS에 존재하는 비 닐기 수를 조절할 수 있으며 동시에 가지로 결합된 PDMS의 수와 BVPVMS 분자량을 함께 조절할 수 있음을 알 수 있다. Figure 5에 Figure 4에서 GPC로 측정된 합성된 BVPVMS 분자량과 수득률의 측정 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응된 H-PDMS의 양이 증가될수록 즉, 첨가된 H-PDMS가 더 많이 VPVMS 비닐기와 반응할수록 VPVMS 주사슬에 가지가 많이 생성되어 분자량이 증가하였으며 반응 가능한 site의 증가에 의하여 수득률 또한 증가됨을 알 수 있 다. 하지만, Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 hydrosilylation에 사용한 VPVMS 분자량이 증가됨에 따라 BVPVMS의 수득 률이 낮아짐을 알 수 있다. VPVMS의 분자량이 증가하면 반 응 가능한 비닐기의 수가 증가하여 수득률이 증가할 것으로



Branched vinyl (%)

▲ 5 ■ 10

2

Figure 4. Effect the vinyl content in VPVMS on the hydrosilylation of VPVMS having various molecular weight : (a) 600; (b) 3000; (c) 10000.

예측되었으나 이와 반대되는 결과를 얻은 이유는 합성된 VPVMS에 존재하는 미반응 단량체 혹은 올리고머 때문으로 유추된다. 평형 중합에 D₄^{vi,me} 단량체를 사용하여 분자량이



Figure 5. Effect of molecular weight and vinyl content in VPVMS on (a) molecular weight of BVPVMS; (b) yield of BVPVMS.

3000인 VPVMS를 제조하면 Figure 6에서 보는 바와 같이 수 득률은 95%로 미반응 단량체 혹은 올리고머가 5% 정도 존 재한다. 그림에서 보는 바와 같이 합성 VPVMS의 분자량이 증가될수록 이러한 미반응 단량체 혹은 올리고머의 양이 증 가하게 된다. 본 연구에서 hydrosilylation에서 사용한 합성 VPVMS는 이러한 미반응물의 제거가 용의하지 않아 미반응 물이 포함된 상태로 BVPVMS 합성에 사용하였다. 따라서 VPVMS의 분자량이 증가할수록 미반응물과 H-PDMS의 반 응이 증가하여 합성된 BVPVMS의 수득률은 낮아지는 것을 알 수 있다.

합성된 VPVMS와 BVPVMS 5 wt%를 아크릴레이트 코팅 액에 첨가하여 하드 코팅액을 제조하고 이를 PET 필름 위에 일정한 두께로 도포한 후 자외선 경화로 코팅막을 얻어 표면 경도를 측정한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 실록산 화합물

Figure 6. Effect of molecular weight of VPVMS on the residue of unreacted monomer or oligomers.

Figure 7. Pencil hardness of acrylate coated PET films: (a) effect of VPVMS and BVPVMS as an additive; (b) effect of the degree of branching in BVPVMS.

Polymer(Korea), Vol. 42, No. 3, 2018

의 첨가 없이 아크릴레이트(M600)만으로 코팅한 표면은 1H 표면 경도를 나타내는 반면, 비닐기를 함유한 VPVMS를 첨 가한 경우 VPVMS의 분자량에 관계없이 2H로 표면 경도가 증가되었음을 알 수 있었다. 이는 경화 반응 시 VPVMS에 존재하는 비닐기가 아크릴레이트 경화에 참여하여 표면 경도 를 증가시켰음을 의미한다. BVPVMS의 경우, 분자량이 작은 경우, 가지의 양이 많더라도 VPVMS 첨가 결과 2H 이상으 로는 표면 경도 증가에 영향을 주지 못한 반면 분자량이 큰 경우, 가지의 수가 VPVMS 전체 비닐기의 20% 이상일 때 형성된 가지에 의하여 표면 경도가 3H로 증가하여 BVPVMS 가 경도 증가에 영향을 주는 것을 확인하였다. 가지형 고분 자는 사슬 엉킴이 작고 같은 분자량의 경우 사슬의 길이가 짧아 상대적으로 가교도가 더 높을 것으로 예상되고 그 결 과, 표면 경도가 증가되는 것으로 예측된다.

Figure 8과 Figure 9에 VPVMS와 BVPVMS를 첨가한 코

100 M600 80 Transmittance (%) 60 40 Mw of VPVMS **—** 600 20 3000 - 10000 0 0 20 40 60 80 100 Branched vinyl (%) (a) 100 M60 80 **Transmittance** (%) 60 40 Mw of BVPVMS - 7000 20 100000 150000 0 0 20 40 60 80 100 Branched vinyl (%)

팅막의 투과도와 헤이즈를 측정하여 나타내었다. 그림에서 보 는 바와 같이 아크릴레이트 코팅 막과 VPVMS와 BVPVMS 를 첨가한 코팅막의 투과도는 모두 90% 정도로 큰 변화가 없었다. 아울러 이들의 분자량이 증가하거나 가지의 수가 변 화되어도 투과도에는 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다. 하 지만 헤이즈의 경우, 가지형 BVPVMS가 비닐기만 함유한 VPVMS에 비하여 헤이즈가 증가됨을 알 수 있다. 이는 사용 한 아크릴레이트와 실록산의 굴절률 차이, 두 물질의 상용성 문제 또는 상 분리 현상에 의한 산란이 원인이라고 생각한 다. 하지만, 같은 분자량에서는 가지의 수가 증가될수록, 즉, BVPVMS 주사슬의 길이가 짧아 질수록 헤이즈가 낮아지는 것을 확인하였다. BVPVMS의 첨가에 의한 헤이즈의 증가는 이들 코팅제를 광학 필름용으로 사용하는데 문제점을 야기시

Figure 8. Effect of polyorganosiloxane on the transmittance of acrylate coated PET films: (a) molecular weight of used VPVMS; (b) degree of branching in BVPVMS.

(b)

Figure 9. Effect of polyorganosiloxane on the haze of acrylate coated PET films: (a) molecular weight of used VPVMS; (b) degree of branching in BVPVMS.

Figure 10. Effect of polyorganosiloxane on the contact angle of acrylate coated PET films: (a) molecular weight of used VPVMS; (b) degree of branching in BVPVMS.

키며 따라서 이에 대한 개선책이 필요할 것으로 판단된다.

Figure 10에 VPVMS와 BVPVMS를 첨가한 코팅막의 접촉 각을 측정하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 아크릴 레이트 코팅막의 경우 접촉각이 71° 정도였으며, VPVMS와 BVPVMS를 첨가했을 때 95까지 증가됨을 확인하였다. 하지 만, VPVMS와 BVPVMS의 분자량의 증가와 가지의 증가에 의해 접촉각이 다소 증가하나 그 증가 폭이 크지 않았음을 알 수 있다. 따라서 접촉각은 분자량과 가지에 크게 영향을 받지 않고 실리콘 자체의 소수성 영향을 받음을 알 수 있다. 실록산은 우수한 소수성을 갖고 있으며 유동성이 큰 특징이 있다. 실록산이 갖는 유동성으로 인해 실록산을 덮고 있는 소 수성인 메틸기가 표면으로 이동하기 때문에 코팅 표면의 접 촉각이 증가하는 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 D₄^{vi, me}과 VMS를 이용하여 VPVMS를 중합 하고 VPVMS의 비닐기와 H-PDMS 반응시켜 BVPVMS를 합성하여 반응 조건에 따른 분자량 및 수득률을 확인하였으 며 이와 함께 합성된 VPVMS와 BVPVMS를 아크릴레이트 하드 코팅제에 첨가하여 PET 필름 위에 코팅막을 형성하여 표면 경도, 광학적 특성, 및 접촉각을 확인하여 다음의 결론 을 얻을 수 있었다.

1. NMR과 FTIR 측정 결과, VPVMS와 BVPVMS이 성공 적으로 합성되었음을 확인하였다.

2. VPVMS과 H-PDMS의 hydrosilylation에 의한 반응속도 는 VPVMS의 분자량에 관계없이 가지 수를 좌우하는 H-PDMS의 함량이 증가될수록 빨라지나 BVPVMS의 수율은 VPVMS의 분자량과 비닐 함량이 증가됨에 따라 감소됨을 알 수 있었다.

3. VPVMS와 BVPVMS 첨가에 의하여 아크릴레이트 코팅 막의 표면 경도는 함유되어 있는 비닐기와 아크릴레이트의 광 경화에 의하여 증가되며 가지가 많이 달린 BVPVMS를 첨가한 표면의 경우 경도가 최대 3H까지 증가함을 알 수 있 었다.

4. VPVMS와 BVPVM를 첨가에 의하여 투과도에는 큰 변 화는 없는 반면, 헤이즈는 BVPVMS의 첨가에 의하여 증가 되나 같은 분자량의 경우 가지 수가 많을수록 헤이즈가 감소 됨을 알 수 있었다.

5. VPVMS와 BVPVMS 첨가에 의하여 아크릴레이트 표면 접촉각이 증가되는 것으로 보아 표면 소수성이 증가됨을 알 수 있으며 가지형 BVPVMS의 소수성 증가가 상대적으로 두 드러짐을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2015년도 단국대학교 대학 연구비 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- J. W. Bae, J. H. Jung, H. S. Wang, S. H. Kim, I. J. Kim, and K. G. Song, *Polym. Korea*, **41**, 361 (2017).
- K. Gigant, U. Posset, G. Schottner, L. Baia, W. Kiefer, and J. Popp, J. Sol-Gel Sci. Tech., 26, 369 (2003).
- 3. K. C. Song and J. J. Choi, Ceramist, 14, 72 (2011).
- J. D. Mackenzie and E. P. Bescher, J. Sol-Gel Sci. Tech., 19, 23 (2000).
- S. H. Hwang, D.W. Kang, and H. J. Kang, *Polym. Korea*, 40, 967 (2016).

- Y. G. Joe, J. W. Lee, J. Y. Kim, and K. D. Suh, *Appl. Chem.*, 2, 616 (1998).
- 7. B. J. Moon and S. H. Hwang, Polym. Korea, 35, 183 (2010).
- 8. J. H. Hong, *UV Curable Coating*, Chosun University publishing department, Korea, 2002.
- 9. Y. C. Kim and B. H. Lee, J. Adhes. Interf., 10, 191(2009).
- B. W. Lee, M. S. Bang, J. W. Hong, D. J. Kim, and H. J. Kim, J. Adhes. Interf., 3, 10 (2002).
- 11. S. W. Han and H. J. Kang, Polym. Korea, 42, 35 (2018).
- 12. S. W. Park, H. J. Kang, and D. W. Kang, *Polym. Korea*, **38**, 138 (2014).
- 13. D. W. Kang and B. C. Lee, Polym. Korea, 28, 143 (2004).