

불소 단량체를 이용한 자외선 경화형 내 오존성 코팅 막 제조

이창호 · 이상구* · 김성래** · 이종대†

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
*한국화학연구원 그린화학연구단
305-343 대전광역시 유성구 장동 100
**한국건설생활환경시험연구원
363-883 충북 청원군 오창읍 양청리 654-1
(2011년 11월 11일 접수, 2011년 12월 15일 채택)

Preparation of UV-curable Ozone Resistance Coating Solutions using Fluoromonomer

Chang Ho Lee, Sang Goo Lee*, Sung Rae Kim** and Jong Dae Lee†

Department of Chemical Engineering, 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu Chung-ju, Chungbuk 361-763, Korea

*Division of Green Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Korea Conformity Laboratories, 654-1 Yangcheong-ri, Ochang-eup Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea

(Received 11 November 2011; accepted 15 December 2011)

요 약

불소계 아크릴레이트 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate을 사용한 자외선 경화형 유-무기 하이브리드 코팅 막에 있어서 무기물 및 사용되는 유기 단량체의 종류 및 조성이 내 오존성 및 표면 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 코팅액은 금속 알콕사이드인 tetraethoxysilane(TEOS)와 실란 커플링제인 methacryloyloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)로 구성된 유-무기 혼성 용액에 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate와 자외선 경화를 위한 유기물을 첨가하여 제조되었다. 코팅막은 코팅액을 기재위에 바 코팅 한 후 자외선 경화를 통해 제조되었다. 제조된 코팅 막의 내 오존성은 TEOS의 함량이 증가할수록 내 오존성과 표면경도는 향상되었다. 또한, 불소 함량이 증가할수록 내 오존성은 향상되었지만 표면 경도는 다소 떨어졌다. 우레탄 아크릴레이트를 첨가한 코팅 막은 높은 연필경도를 나타내었다. 코팅 막의 투과도는 TEOS와 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate의 함량에 큰 영향을 받지 않았다. 더욱이, 코팅 막은 90% 이상의 높은 투과도를 나타내었다.

Abstract – The effect of synthesis conditions such as various organic material and composition of organic-inorganic material in ozone resistance and surface characteristic of ultraviolet cured organic-inorganic hybrid coating film has been investigated. Organic-inorganic hybrid coating solution was prepared using tetraethoxysilane (TEOS), silane coupling agent methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS), 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate, and various organic materials with acrylate group, bar-coated on substrates using applicator and densified by UV-curing. It was found that ozone resistance and surface hardness of the coating film was increased with contents of TEOS. It was also found that ozone resistance of coating film was increased with contents of 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate. On the other hand, surface hardness was decreased with increase of 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate. In addition, Surface hardness of coating film was increased with the addition of aliphatic urethane acrylate. It was also found that the transmittance of coating films was not influenced by content of TEOS and 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate. In addition, the coating film exhibited high transmittance of above 90%.

Key words: Fluoropolymer, Ozone Resistance, Sol-gel, UV-curable, Hybrid Coating

1. 서 론

뛰어난 살균력과 빠른 반감기를 나타내는 오존은 식품의 가공 및 저장, 의료요법, 반도체 산화막 제조, 난분해성 물질 처리, 그리고 상

하수도 고도정수처리 등 다양한 분야에서 활발히 사용되고 있다 [1-3]. 하지만 오존의 강한 산화력은 오존 시설의 모체인 철 및 콘크리트 등을 열화시키고 주변 코팅 막을 파괴, 박락시키기 때문에 내 오존성을 갖는 코팅막이 요구된다[3,4]. 기존의 내 오존성 코팅제는 규산질계 또는 무기물과 에폭시를 이용하여 제조하였다. 규산질계와 무기물은 내화학적, 방식성이 약하며 외부 수압에 의

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

한 박리가 쉽게 되는 단점이 있고 에폭시를 이용한 도료는 접착력이 우수하여 수압으로 인한 박리가 쉽게 이루어지지 않으나 오존에 의해 쉽게 산화되어 균열, 박리 침식되는 문제점이 있다[3,5].

불소 소재는 저에너지 표면 특성 및 계면특성이 탁월할 뿐만 아니라 탄소와의 결합에너지가 높아 사슬파괴에 대한 저항력이 강하며 전기음성도가 크고 오존보다 높은 산화 전위를 가지고 있어 오존에 의한 산화가 되지 않는다. 또한 짧은 원자간의 거리로 고분자 간 상호인력이 작아 비점착성, 저표면장력, 저마찰성, 발수성, 발유성 등의 장점이 있어 다양한 용도로 사용되고 있다[6-9].

현재 사용되고 있는 코팅제는 코팅기판의 기능을 증시킨 열경화형 실리콘 코팅제와 코팅작업성을 증시킨 자외선 경화형이 주류를 이루고 있다[10]. 특히, 자외선 경화형 코팅제는 생산성 및 에너지 절감성이 높고 유기용제의 방출이 적기 때문에 친환경 소재로 사용될 수 있다[11,12]. 자외선 경화형 수지를 살펴보면 아크릴레이트계, 불포화 폴리에스테르계, 머캡탄 올레핀계와 양이온 수지 등이 있다. 다양한 분야에서 많이 사용되는 아크릴 수지는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 관능기를 가진 올리고머이며, 우레탄, 에폭시, 폴리에테르 아크릴레이트 등으로 구분된다[13,14].

최근, 표면 특성은 유지하면서 내구성을 강화시킨 유-무기 하이브리드 코팅 막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[15-17]. 졸-겔법을 통해 제조된 유-무기 하이브리드 코팅제는 무기물인 실리카의 장점인 높은 표면경도와 열안정성 및 쉽게 산화되지 않는 특징을 가지고 있으며 유기물의 유연성과 탄성을 복합적으로 가진 기능성 소재이다. 특히 졸-겔법은 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여 가수분해와 축합을 통하여 저온에서 높은 화학적 균일성을 지닌 생성물을 얻는 공정으로 유기물과 무기물의 중간 단계를 갖는 혼성체 제조가 용이하며 실란 커플링제의 우수한 계면 접착력을 이용하여 박막 제조가 가능한 장점을 가지고 있다[18-20].

본 연구에서는 자외선 경화형 유-무기 하이브리드 내 오존성 코팅 막에 대해 논의할 것이다. 코팅 막은 졸-겔법을 이용하여 금속 알콕사이드인 tetramethoxysilane (TMOS)와 실란 커플링제인 methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS)를 전구물질로 하여 불소관능기를 갖는 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate (3FMA)와 자외선 경화형 다관능 모노머를 첨가하여 코팅액을 제조하고, 자외선 경화하여 제조되었다. 무기물과 불소단량체의 함량비 및 우레탄 및 에폭시 올리고머의 첨가가 코팅 막의 강도, 투명성, 접착력, 내 오존성 등에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 시약

무기물 재료로 tetraethoxysilane (TEOS, 99%, Aldrich)를 사용하였으며, 실란 커플링제로 methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS, 97%, Alfa Aesar)를 사용하였다. 가수분해를 위해 사용된 촉매는 HCl (35%, SAMCHUN)이며, 용매는 toluene, isopropyl alcohol, ethylacetate, ethylcellosolve를 중량비 2:1:1:1로 혼합하여 사용하였다. 불소계 아크릴레이트는 F-TECH의 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate (3FMA) 사용하였으며 올리고머는 미원상사의 epoxy acrylate (E/P) 과 SK-CYTEC의 aliphatic urethane acrylate (U/T)를 사용하였다. 다관능 모노머는 3관능형 아크릴레이트 trimethylolpropanetriacrylate (TMPTA, 99%, Aldrich), 2관능형 아크릴레이트 hexanedioldiacrylate (HDDA, 99%, Aldrich)를 사용하였다. 광개시제 hydroxy dimethyl acetophenone (Darocur®1173, 99%, Ciba), 중감제 triethylamine (TEA, SAMCHUN), 첨가제 BYK307 (BYK Chemie)을 사용하여 실험하였다. 본 실험에 사용된 모든 시약은 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 코팅용액 제조 및 코팅막 제조

코팅용액은 1 mol의 TEOS와 5 mol의 MPTMS를 혼합한 용액에 무기물의 중량에 대한 22 wt% 증류수와 1 wt% HCl, 25 wt%의 혼합된 용매를 첨가하여 상온에서 3 h 동안 교반하여 유-무기 혼합액을 제조하였다. 용매의 경우 도막형성과 평탄화를 용이하게 하기 위해 저비점 용매와 고비점 용매를 혼합하여 사용하였다. 불소단량체인 3FMA를 0~10 wt% 변화시켜 첨가하고 관능형이 다른 2개의 다관능형 모노머를 중량비 50:50으로 넣어 유기물의 중량에 대한 5 wt%의 광개시제와 중감제인 TEA 3 wt%, 젖음성의 향상을 위하여 첨가제인 BYK307 2 wt%를 첨가하여 유기 혼합액을 제조하였다. 제조된 코팅액은 Table 1과 같은 비율로 넣고 6시간 동안 교반하여 자외선 경화형 내 오존성 코팅액을 제조하였다.

제조된 코팅액은 어플리케이터(micrometer applicator)를 이용하여 유리 기재위에 적하된 자외선 경화형 코팅 용액을 코팅한 후, 주광장이 365 nm를 갖는 UV 조사기(LZ-UM101, Lichtzen)를 사용하여 500 mJ/cm²로 경화하였으며 무기물의 네트워크를 성장시키기 위하여 80 °C에서 6시간 동안 건조시켜 일정한 두께로 코팅 막을 형성하였다.

2-3. 코팅막 물성 측정

표면경도는 연필강도 측정기(CT-PC2, Coretech)에 9H-6B의 강도를 갖는 측정용 연필을 45°로 끼우고 1 kg의 하중을 가해 일정한 속

Table 1. Formulations of UV curable hybrid coating solution

Sample name	Organic Matrix					Photo initiator (nm)
	Oligomer (wt%)		Fluoro polymer (wt%)	Monom (wt%)		
	U/T	E/P	3FMA	HDDA	TMPTA	
INORG 80	-	-	10	45	45	Drocur 1173
	36	-	10	27	27	
	-	36	10	27	27	
INORG 50	-	-	10	45	45	
	-	-	4	48	48	
	-	-	0	50	50	
INORG 0	-	-	10	45	45	

도로 밀어 측정 하였으며 접착력 측정은 ASTM D 3359-B에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter 로 1 mm 간격으로 100개의 정방향을 만들고, 그 위에 3M 테이프를 부착하여 수회 잡아당겨 표면을 평가하였다. 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

코팅 필름의 투과도는 UV-Visible spectrophotometer (UV-1601, Shimadzu)를 사용하여 상온에서 측정하였으며 내 오존성은 산화가 적으면서 중량이 많이 나가 순환수조에서 유동이 없는 알루미늄 기재를 사용하여 코팅하였으며 오존농도 0~30 ppm, 온도 5~60 °C 조절이 가능한 내 오존성 테스트장치를 이용하여 서울시 상수도 사업 본부와 수자원공사의 내 오존 도로 평가기준인 5 ppm 200시간 보다 가압조건인 10 ppm인 25 °C 수중에서 168시간(1주일) 동안 보관하여 측정하고 FT-IR (AVATAR 360, Thermo Nicolet)을 통해 구조의 변화를 확인하였다.

코팅막 두께는 Thickness Gage (547-401, Mitutoyo)를 이용하여 측정하였고, 열안정성은 운반 가스를 N₂로 사용하여 10 °C/min의 승온 속도로 TGA (SDT2960, TA Instruments)를 분석하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. 코팅용액 제조

졸-겔 공정은 금속 알콕사이드의 가수 분해와 축합반응을 통하여 저온에서 액상으로 제조되어 균일한 박막을 제조할 수 있으며 복잡한 형태의 성형체를 낮은 온도에서 쉽게 제조할 수 있는 특징을 갖고 있다. 실란 커플링제는 물질간의 계면개질, 접착향상 및 가공을 원활하게 해주는 역할을 하며 가수분해와 축합반응을 통해 무기물에 도입을 할 수 있다[15,16].

본 연구에서 무기물과 유기물의 특성을 모두 나타내는 하이브리드 타입의 코팅제를 제조하기 위해 졸-겔 공정을 이용하여 실란 커플링제를 도입하여 코팅제를 제조하였다. 금속 알콕사이드인 TEOS와 실란커플링제인 MPTMS를 가수분해와 축합반응을 통하여 무기물을 제조하여 쉽게 유기물을 도입할 수 있도록 제조하였다. 제조된 코팅제는 유리 시편에 15 µm로 코팅하여 자외선 경화를 통해 제조하였으며 코팅 막의 열적 특성을 알아 본 결과 Fig. 1와 같이 무기물

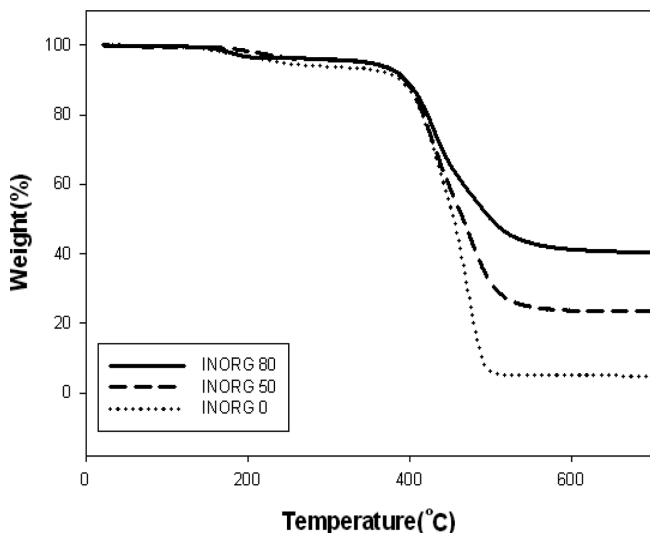


Fig. 1. TGA thermogram of coating film prepared with different organic contents.

의 함량이 증가할수록 잔존 실리카가 증가해 열안정성이 증가하는 것으로 보인다.

3-2. 무기물의 함량 변화에 따른 내 오존성 코팅막의 특성

제조된 코팅용액은 Table 1에 나타내었으며, 코팅용액의 명명은 INORG를 공통으로 뒤에 무기물의 함량을 숫자로 표시하였으며, 사용된 모노머는 약자로 표시하였다. 불소 단량체를 10 wt%로 하여 무기물의 함량만을 변화시켜 알루미늄 시편에 코팅 오존 농도가 10 ppm인 수중에서 168시간 동안 담가 내 오존성을 평가하여 코팅막의 변화를 육안으로 확인한 결과 Fig. 2와 같이 무기물의 함량이 많은 80 wt%일 때 알루미늄 기재와의 접착력이 낮아 표면에서 쉽게 박리되어 시편 표면이 산화되었으며 무기물의 함량이 50 wt% 이하일 때 알루미늄 시편과의 접착력이 좋고 불소 단량체를 10 wt% 포함하고 있어 시편의 표면이 산화되지 않은 것으로 보인다. 반면 Fig. 3에서의 오존 테스트 후 FT-IR 분석 한 결과 오존 분해에 의해 생성되는 OH기가 유기물의 함량이 증가할수록 피크의 세기가 커지는 것을 볼 수 있다. 이것은 유기물과 오존이 반응하여 생성된 OH 라디칼이 오존의 분해 반응을 촉진시키고 다시 유기물과 반응하여 OH 라디칼을 생성시키는 연쇄 반응에 의해 증가하는 것으로 무기물의 함량이 증가할수록 내 오존성이 향상되는 것으로 볼 수 있다[21,22].

무기물의 함량이 증가할수록 알루미늄 시편과의 접착력이 좋지 않아 오존테스트 중 코팅 막이 박리가 이루어져 시편 표면에 산화가 된 것으로 실질적으로 코팅 막은 무기물의 함량이 증가할수록 산화가 쉽게 일어나지 않은 것으로 판단된다.

Table 2와 같이 유리시편에서 무기물의 함량이 증가할수록 연필강

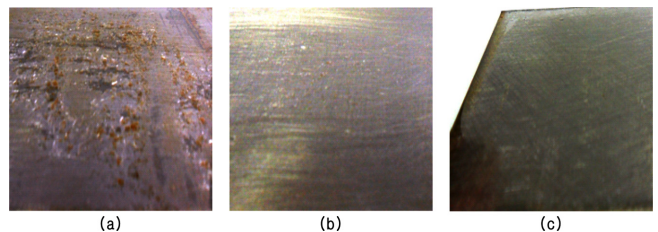


Fig. 2. Ozone resistance test of coating film with different inorganic contents ((a) INORG 80, (b) INORG 50, (c) INORG 0).

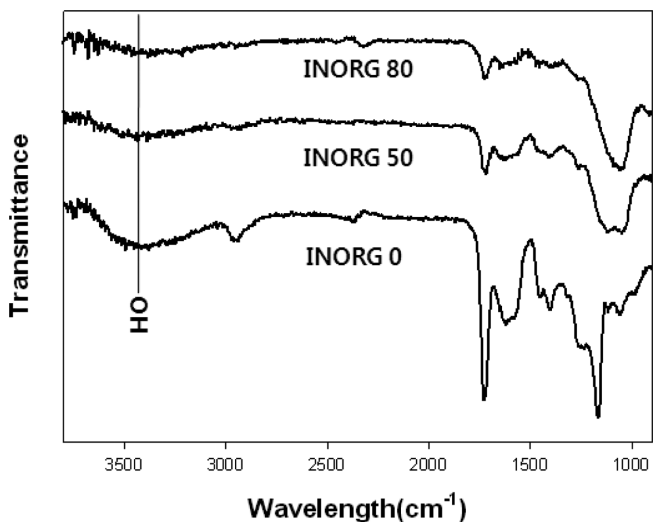
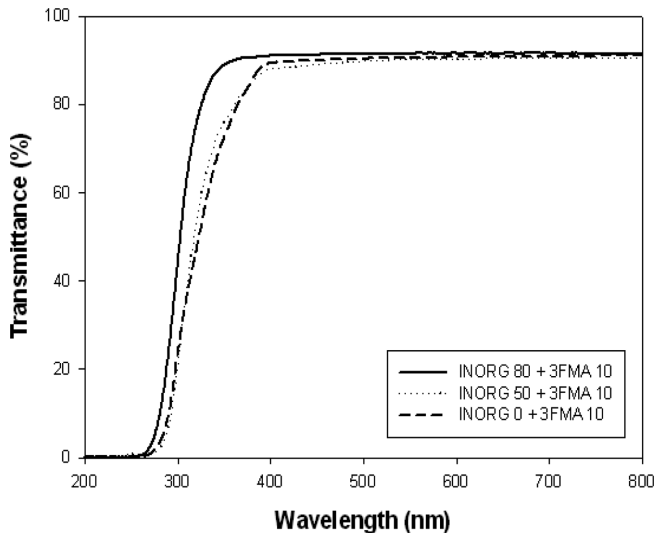


Fig. 3. FT-IR spectrum of ozone resistance coating film prepared with different inorganic contents.

Table 2. Properties of coating film prepared from coating solution with different inorganic contents

Sample	Pencil Hardness	Adhesion
INORG 80	4H	5B
INORG 50	B	0B
INORG 0	3B	0B

**Fig. 4. Transmittance of coating films with different inorganic contents.**

도가 증가하였으며 알루미늄과의 접착력이 매우 낮아 유리 기체에 코팅하여 접착력을 확인한 결과 주성분이 실리카를 이루고 있어 무기물의 함량이 높을수록 5B 높은 접착력을 나타내었다. 투과도는 Fig. 4와 같이 무기물의 함량에 상관없이 가시광선 영역에서 모두 90% 이상으로 높게 나타내었다.

3-2. 불소 함량에 따른 내 오존성 코팅 막의 특성

불소 단량체의 함량이 코팅 막의 표면 특성과 내 오존성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 알루미늄 판에 접착력이 높은 무기물의 함량이 50 wt%을 기준으로 불소 단량체의 함량을 변화시켜 코팅 막의 표면 특성과 내 오존 특성을 조사하였다. Fig. 5은 코팅용액을 알루미늄 시편에 코팅시켜 오존농도 10 ppm의 수증에서 168시간 동안 보관하여 내 오존성을 육안으로 확인한 결과로 불소 고분자의 함량이 10 wt%으로 가장 클 때 코팅막이 박리되지 않았으며 FT-IR로 구조를 분석한 결과 Fig. 6와 같이 오존 분해에 의해 생기는 3450 cm^{-1} 의 OH 기 피크가 감소하고 있는 것으로 보아 오존 보다 높은 산화 전위 에너지를 가진 불소 단량체의 함량이 증가함에 따라 오존성이 향상되는 것으로 판단된다.

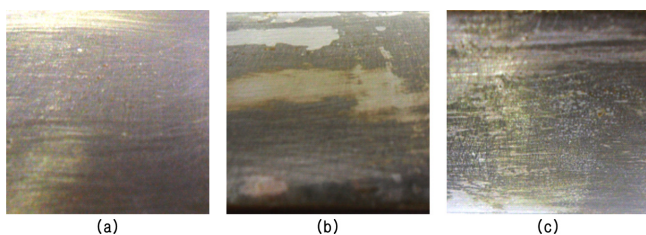
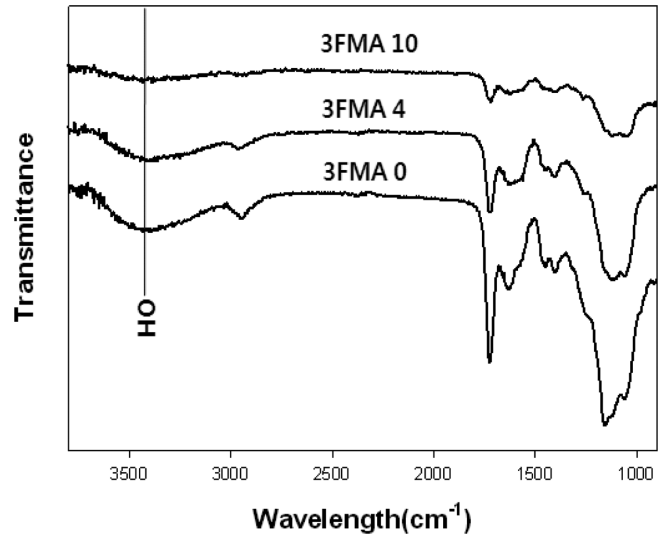
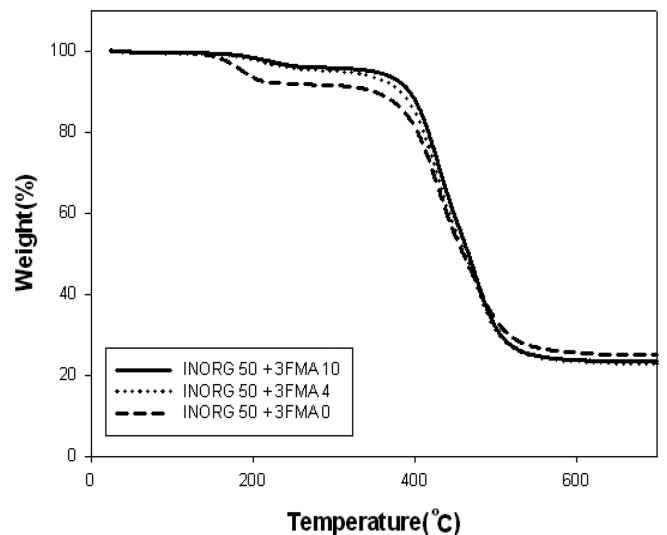
**Fig. 5. Ozone resistance test of coating film with different fluoropolymer contents ((a) 3FMA 10%, (b) 3FMA 4%, (c) 3FMA 0%).****Fig. 6. FT-IR spectrum of ozone resistance coating film prepared with different fluoromonomer contents.****Fig. 7. TGA thermogram of coating film prepared with different fluoromonomer contents.**

Fig. 7은 TGA를 통한 열안전성을 확인한 것으로 불소 단량체가 증가할수록 다관능 모노머의 함량 및 불소이외의 유기물의 함량이 감소하여 300~400 nm에서 열에 의해 소실되는 함량이 증가하며 600 °C 이상에 열안전성이 있는 불소의 함량이 증가할수록 잔존 함량이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

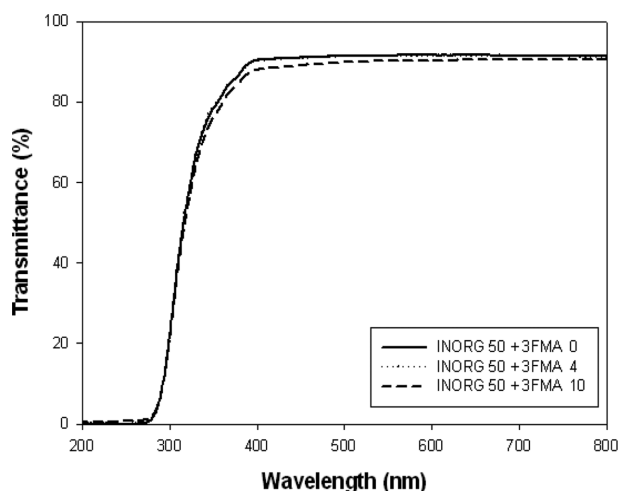
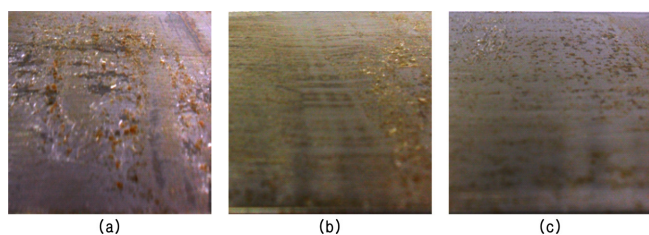
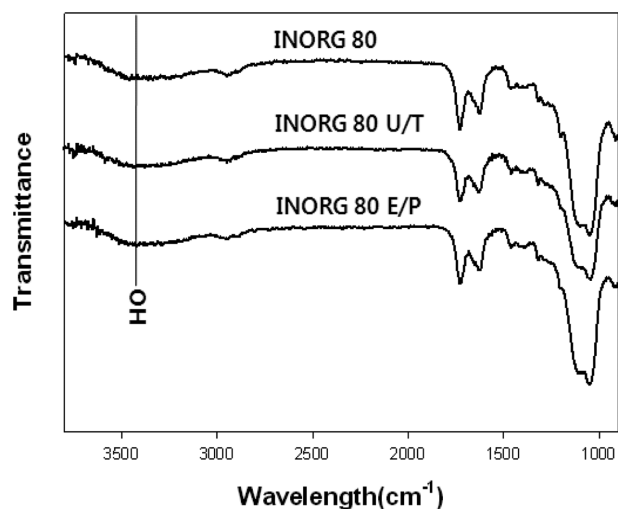
불소 단량체의 함량이 커질수록 코팅제의 모노머의 함량이 줄어들고 가교 밀도가 떨어져 Table 3과 같이 표면 경도가 낮아지는 것을 볼 수 있으며 Fig. 8의 투과도는 불소 단량체의 함량이 증가할수록 1% 미만의 미미한 차이를 보이고 있으나 큰 영향은 없는 것으로 판단된다.

Table 3. Properties of coating film prepared from coating solution with different fluoro polymer contents

Sample	Pencil Hardness
3FMA 10	B
3FMA 4	HB
3FMA 0	2H

Table 4. Properties of coating film prepared from coating solution with different oligomer

Sample	Pencil Hardness	Transmittance
INORG 80	4H	90%
INORG 80 U/T	9H	90%
INORG 80 E/P	2H	90%


Fig. 8. Transmittance of coating films with different fluoromonomer contents.

Fig. 9. Ozone resistance test of coating film with different oligomer ((a) INORG 80, (b) INORG 80 U/P, (c) INORG 80 E/P).

Fig. 10. FT-IR spectrum of ozone resistance coating film prepared with different oligomer.

3-3. 올리고머를 첨가한 내 오존성 코팅 막의 특성

Table 4는 무기물의 함량을 80 wt%에 불소 아크릴레이트를 10 wt%로하여 올리고머를 첨가하여 제조된 코팅 막의 특성을 살펴 본 것으로, 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 첨가한 코팅막이 9H로 높은 연필경도를 나타내었다. Fig. 9에서 보이는 것과 같이 무기물의 함량이 많아 박리된 부분이 많으나 올리고머를 첨가한 박막이 접착력이 좋아 넣지 않은 코팅 막 보다 박리 현상이 적은 것으로 보이나 Fig. 10과 같이 FT-IR을 통해 구조를 분석한 결과 OH 기 피크가 동일한 것으로 보아 모노머의 첨가가 내 오존성에 미치는 영향이 미흡하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 불소계 아크릴레이트 3FMA를 사용한 자외선 경화형 유-무기 하이브리드 내 오존성 코팅 막에 대해 논의 하였다. 코팅 막은 금속 알콕사이드인 TEOS와 실란 커플링제인 MPTMS로 구성된 유-무기 혼성 용액에 3FMA와 자외선 경화를 위한 유기물을 첨가하여 제조된 코팅제를 자외선 경화시켜 제조 하였다. 제조된 코팅 막의 내 오존성은 무기물의 함량이 증가할수록 내 오존성과 표면특성이 향상되었으며 알루미늄 시판과의 접착력이 낮아 박리 현상이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 불소 함량이 증가할수록 내 오존성은 향상되었지만 표면 경도는 다소 떨어졌다. 올리고머의 경우, 우레탄 아크릴레이트를 첨가한 코팅 막에서 높은 연필경도를 나타내었다. 투과도는 무기물과 불소 고분자의 함량과 상관없이 높은 투과도를 얻을 수 있었다.

감 사

이 논문은 2010년 국토해양부 건설기술혁신사업의 “내 오존성이 우수한 고도정수처리시설용 방수/방식재 및 시공기술개발(10기술혁신E07)”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, H. S., Yeom, C. M. and Yoon, J. Y., “Current Features of Ozonation Facilities in Domestic Water Treatment Plants,” *Journal of K.W.W.A.*, **15**, 279(2001).
2. Oh, S. K., Kwak, G. S. and Yang, S. D., “A Study on the Surface Deterioration Evaluation of Epoxy Resin Coating as Anticorrosive Material of Concrete Water Tank Using Ozone,” *Journal of the Architectural Institute of Korea*, **19**, 87(2003).
3. Jung, J. M., Kwon, S. W. and Oh, S. K., “A Study on the Evaluation of Field Application for the Waterproofing or Corrosion Proof Construction Method as Coating High Quality Filtration Plant with Ozone Resistance Paint of Phenol Degeneration Polyamine,” *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, **5**, 33(2005).
4. Kwak, K. S., Seo, H. J., Miyauchi, H., Kim, G. Y. and Oh, S. K., “A Study on Suggestion of the Evaluation Method of O₃ Deterioration of Waterproofing and Corrosion Prevention Materials in Concrete Facility for Advanced Water Treatment Using Ozone(O₃) Sterilization,” *Journal of the Architectural Institute of Korea*, **26**, 79(2010).

5. Kim, S. H., "A Study to Prove the Performance of the Ozone Resistant Paint for the Standards Establishment of the Ozone Contact Facility Waterproof and Anti-corrosion," University of Seoul Master of Engineering Thesis(2010).
6. Lee, S. B., "Technology Trends of Fluoride Materials," Chemical Materials Information Bank Report(2010).
7. Won, J. U., Joen, J. P. and Lee, B. J., "Recent Development of Fluoropolymers," *Polym. Sci. Tech.*, **14**, 206(2003).
8. Hong, Y. T., Lee, J. H. and Kim, Y. S., "Fluoropolymer Films," *Polym. Sci. Tech.*, **13**, 724(2002).
9. Qu, A., Wen, X., Pi, P., Cheng, J. and Yang, Z., "Gradient Distribution of Fluorine on the Film Surface of the Organic-inorganic Hybrid Fluoropolymer," *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, **345**, 18(2009).
10. Samson, F., "Ophthalmic Lens Coating," *Surf. Coat. Technol.*, **81**, 79(1996).
11. Shin, Y. J., Yang, D. H., Oh, M. H., Yoon, Y. S. and Shin, J. S., "Hard Coatings on Polycarbonate Plate by Sol-gel Reactions of Melamine Derivative, Poly(vinyl alcohol), and Silicates," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 238(2009).
12. Jaworek, T., Bankowsky, H., Koniger, R., Reich, W., Schrof, W. and Schwalm, R., "UV-radiation Curing of Waterbased Urethane-acrylate Coatings," *Macromol Symp.*, **159**, 197(2000).
13. Decker, C., T. Nguyen Thi Viet, Decker, D. and Weber-Koehl, E., "UV Radiation Curing of Acrylate/epoxide Systems," *Polym.*, **42**, 5531(2001).
14. Gururaj, T., Subasri, R., Soma Raju, K. R. C. and Padmanabham, G., "Effect of Plasma Pretreatment on Adhesion and Mechanical Properties of UV-Curable Coatings on Plastics," *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 15(2011).
15. Chang, C. H., Lee, S. G. and Lee, J. D., "Preparation and Characterization of Photochromic Organic-inorganic Hybrid Coating Using 1,2-bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene," *Polymer(Korea)*, **36**, 16(2012).
16. Kang, D. P., Park, H. Y., Ahn, M. S., Myung, I. H., Lee, T. J., Choi, J. H. and Kim, H. J., "Properties of Sol-gel Materials Synthesized from Colloidal Silica and Alkoxy Silanes," *Polymer(Korea)*, **29**, 242 (2005).
17. Choia, M. C., Kim, Y. K. and Ha, C. S., "Polymers for Flexible Displays: From Material Selection to Device Applications," *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 581(2008).
18. Sepeur, S., Kunze, N., Werner, B. and Schmidt, H., "UV Curable Hard Coatings on Plastics," *Thin Solid Films*, **351**, 1793(1999).
19. Do, Y. W., Yu, D. S., Lee, J. H., Park, S. A. and Ha, J. W., "Thermally Curable Organic-inorganic Hybrid Coatings on Ophthalmic lenses," *Appl. Chem.*, **11**, 9(2007).
20. Karatas, S., Kizilkaya, C., Kayaman-Apohan, N. and Gungor, A., "Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived UV-Curable Organo-Silica-Titania Hybrid Coatings," *Prog. Org. Coat.*, **60**, 140(2007).
21. Gurol, M. D. and Singer, P. C., "Kinetics of Ozone Decomposition: a Dynamic Approach," *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 377(1982).
22. Cho, M., Kim, H., Cho, S. H. and Woon, J., "Investigation of Ozone Reaction in River Waters Causing Instantaneous Ozone Demand," *Ozone-Sci. Eng.*, **25**, 251(2003).