



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0133016
(43) 공개일자 2018년12월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 83/00 (2006.01) C08G 63/08 (2006.01)
C08G 65/34 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 83/001 (2013.01)
C08G 63/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0069072

(22) 출원일자 2017년06월02일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

오현준

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

김경태

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

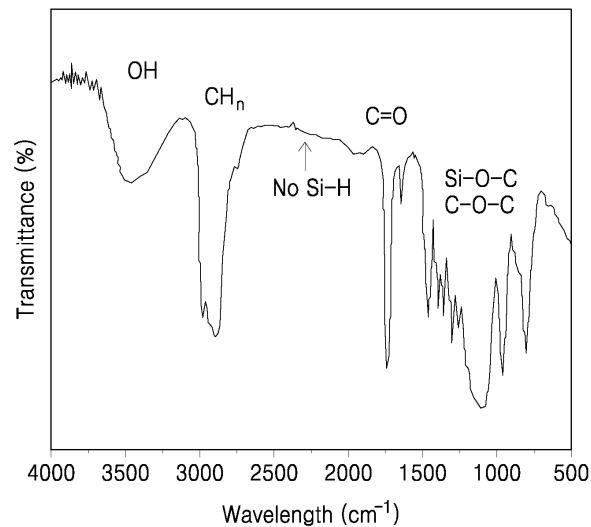
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 나노 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 나노 복합 필름

(57) 요약

나노 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 나노 복합 필름이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 65/34 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
C08J 9/08 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08K 2201/005 (2013.01)

(72) 발명자

김보아

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

김상훈

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

박상일

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

신현정

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

오혜진

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

이정섭

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

최민훈

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

양태경

서울특별시 마포구 백범로 35(신수동)

이희우

서울특별시 마포구 백범로 35(신수동)

조성민

서울특별시 마포구 백범로 35(신수동)

명세서

청구범위

청구항 1

무기 입자;

고분자 매트릭스; 및

폴리올 구조를 포함한 그래프팅 고분자 사슬을 포함하고,

상기 무기 입자와 상기 고분자 매트릭스는 상기 그래프팅 고분자 사슬로 연결된, 나노 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 무기 입자는 실리카(SiO_2) 입자, 티타니아(TiO_2) 입자, 아연 산화물(ZnO_2) 입자, 지르코니아(ZrO_2) 입자, 알루미늄(Al_2O_3) 입자, 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(CNT)인, 나노 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 무기 입자의 평균 입경이 1 nm 내지 100 μm 인, 나노 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고분자 매트릭스 100 중량부당 상기 무기 입자의 함량은 10 중량부 내지 50 중량부인, 나노 복합체.

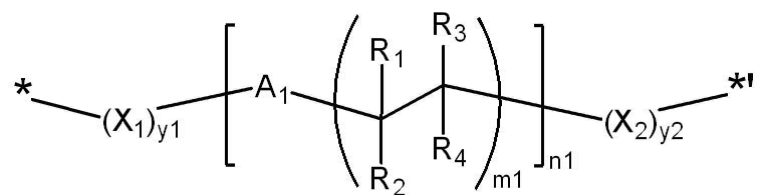
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고분자 매트릭스는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아마이드, 에폭시 수지, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테프탈레이트, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에테르 또는 이들의 임의의 조합을 포함한, 나노 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 그래프팅 고분자 사슬은 하기 화학식 1로 표시된, 나노 복합체:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

A_1 은 $-\text{O}-$ 또는 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 이고,

X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 단일결합, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{O}-$, C_1-C_{20} 알킬렌기, C_3-C_{10} 시클로알킬렌기, C_3-C_{10} 시클로알케닐렌기, C_2-C_{10} 헤테로시클로알킬렌기, C_2-C_{10} 헤테로시클로알케닐렌기, C_6-C_{20} 아릴렌기 및 C_2-C_{20} 헤테로아릴렌기; 및

중수소, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, 히드록실기, 시아노기, 에폭시기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{20} 알킬기, C_1-C_{20} 알콕시기, C_3-C_{10} 시클로알킬기, C_3-C_{10} 시클로알케닐기, C_2-C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_2-C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{20} 아릴기 및 C_2-C_{20} 헤테로아릴기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C_1-C_{20} 알킬렌기, C_3-C_{10} 시클로알킬렌기, C_3-C_{10} 시클로알케닐렌기, C_2-C_{10} 헤테로시클로알킬렌기, C_2-C_{10} 헤테로시클로알케닐렌기, C_6-

C₂₀아릴렌기 및 C₂-C₂₀헤테로아릴렌기; 중에서 선택되고,

y₁은 1 내지 5의 정수이고,

y₁이 2 이상인 경우에 X₁의 구조는 서로 동일하거나 상이하고,

y₂는 1 내지 5의 정수이고,

y₂가 2 이상인 경우에 X₂의 구조는 서로 동일하거나 상이하고,

R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, 중수소, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기, C₁-C₂₀알콕시기; 및

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 에폭시기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기, C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고,

m₁은 1 내지 10의 정수이고,

m₁이 2 이상인 경우에, 괄호 안의 구조는 서로 동일하거나 상이하고,

n₁은 1 내지 1,000의 정수이고,

n₁이 2 이상인 경우에, 괄호 안의 구조는 서로 동일하거나 상이하고,

*는 무기 입자와의 결합 사이트이고,

*'는 고분자 매트릭스와의 결합 사이트이다.

청구항 7

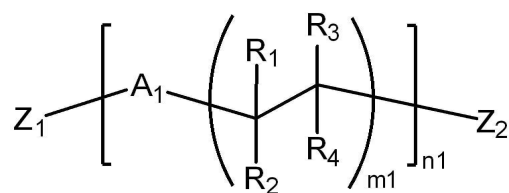
제1항에 있어서, 상기 그래프팅 고분자 사슬은 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리락트산(PLA) 또는 폴리카프로락톤(PCL)인, 나노 복합체.

청구항 8

무기 입자를 하기 화학식 2로 표시되는 그래프팅 고분자 화합물을 반응시켜 하이브리드 나노 입자를 형성하는 제1단계; 및

상기 하이브리드 나노 입자를 고분자 매트릭스와 반응시키는 제2단계;를 포함한, 나노 복합체의 제조 방법:

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

A₁은 -O- 또는 -C(=O)O-이고,

R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, 중수소, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기, C₁-C₂₀알콕시기; 및

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 에폭시기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기, C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고,

m₁은 1 내지 10의 정수이고,

n₁은 1 내지 1000의 정수이고,

Z_1 는 무기 입자와 반응하는 치환기이고,

Z_2 는 고분자 매트릭스와 반응하는 치환기이다.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 Z_1 은 $-O(Q_1)$, $-S(Q_1)$, $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$ 또는 에폭시기이고,

상기 Q_1 , Q_2 및 Q_3 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60} 알킬기, C_2-C_{60} 알케닐기, C_2-C_{60} 알키닐기, C_1-C_{60} 알콕시기, C_3-C_{10} 시클로알킬기, C_1-C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10} 시클로알케닐기, C_1-C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60} 아릴기, C_1-C_{60} 헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, 비페닐기 및 터페닐기 중에서 선택된, 나노 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 Z_2 는 $-O(Q_{21})$, $-S(Q_{21})$, $-N(Q_{21})(Q_{22})$, $-Si(Q_{21})(Q_{22})(Q_{23})$, 이소시아네이트기, 카보네이트기 또는 에폭시기이고,

상기 Q_{21} , Q_{22} 및 Q_{23} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60} 알킬기, C_2-C_{60} 알케닐기, C_2-C_{60} 알키닐기, C_1-C_{60} 알콕시기, C_3-C_{10} 시클로알킬기, C_1-C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10} 시클로알케닐기, C_1-C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60} 아릴기, C_1-C_{60} 헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, 비페닐기 및 터페닐기 중에서 선택된, 나노 복합체의 제조 방법.

청구항 11

상기 무기 입자는 실리카(SiO_2) 입자, 티타니아(TiO_2) 입자, 아연 산화물(ZnO_2) 입자, 지르코니아(ZrO_2) 입자, 알루미늄(Al_2O_3) 입자, 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(CNT)인, 나노 복합체의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 무기 입자는 표면에 제1작용기를 포함하고,

상기 제1작용기는 실라놀기, 히드록시기 및 알콕시기 중에서 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 제1작용기가 상기 화학식 2 중 Z_1 과 반응하는, 나노 복합체.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 무기 입자의 평균 입경이 1 nm 내지 100 μm 인, 나노 복합체의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 무기입자 100 중량부당 상기 화학식 2로 표시된 그래프팅 고분자 화합물의 함량은 1 내지 1000 중량부인, 나노 복합체의 제조 방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 고분자 매트릭스는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아마이드, 에폭시 수지, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에테르 또는 이들의 임의의 조합을 포함한, 나노 복합체의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 고분자 매트릭스는 제2작용기를 포함하고,

상기 제2작용기는 이소시아네이트기, 에폭시기, 히드록시기, 아민기 및 카보네이트기 중에서 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 제2작용기가 상기 화학식 2 중 Z_2 와 반응하는, 나노 복합체의 제조 방법.

청구항 17

제8항에 있어서, 상기 고분자 매트릭스 100 중량부당 상기 하이브리드 나노 입자의 함량은 10 중량부 내지 50 중량부인, 나노 복합체의 제조 방법.

청구항 18

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 나노 복합체를 포함한, 나노 복합 필름.

청구항 19

제18항에 있어서, 쇼어(Shore) D 경도가 30 D 내지 60 D인, 나노 복합 필름.

청구항 20

제18항에 있어서, 탄성률이 30 MPa 내지 100 MPa인, 나노 복합 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 나노 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 나노 복합 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라스틱 필름은 얇고 깨지지 않으며 디자인 자유도가 높아 전자 소자 분야, 특히 플렉시블(flexible) 또는 스트레처블(stretchable) 디스플레이 분야에서 매우 유용하다. 그러나, 플라스틱 필름은 고분자가 주재료이기 때문에 기계적 특성이 낮은 단점이 있다.

[0003] 플라스틱 필름, 즉 고분자 필름의 기계적 특성을 향상시키기 위하여 통상적으로 고분자 필름 제조시 고분자 매트릭스에 무기 입자를 도입하는 방법을 사용한다. 그러나, 무기 입자 표면의 친수성기에 의해 입자간 응집이 발생한다는 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 소수성으로 개질된 무기 입자를 고분자 매트릭스에 도입하거나 또는 매트릭스와 상용성(compatibility)이 있는 물질로 무기 입자의 표면을 처리한 후 고분자 매트릭스에 도입하는 기술이 있으나, 이러한 소수성 또는 표면 처리된 무기 입자의 도입량이 증가하는 경우, 여전히 입자간의 응집이 발생한다는 점에서 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 나노 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 나노 복합 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에 따르면, 무기 입자;

[0006] 고분자 매트릭스; 및

[0007] 폴리올 구조를 포함한 그래프팅 고분자 사슬을 포함하고,

[0008] 상기 무기 입자와 상기 고분자 매트릭스는 상기 그래프팅 고분자 사슬로 연결된, 나노 복합체가 제공된다.

[0009] 다른 측면에 따르면, 무기 입자를 하기 화학식 2로 표시되는 그래프팅 고분자 화합물을 반응시켜 하이브리드 나

노 입자(hybrid nanoparticle: HNP)를 형성하는 제1단계; 및

[0010] 상기 하이브리드 나노 입자를 고분자 매트릭스와 반응시키는 제2단계;를 포함한, 나노 복합체의 제조 방법이 제공된다.

[0011] 또 하나의 측면에 따르면, 상기 나노 복합체를 포함한, 나노 복합 필름이 제공된다.

발명의 효과

[0012] 상기 나노 복합체는 무기 입자를 포함하여 고분자 매트릭스의 기계적 물성이 향상되면서, 그래프팅 고분자 사슬이 무기 입자 및 고분자 매트릭스에 연결되어 매트릭스와의 상용성이 향상되며, 또한 그래프팅 고분자 사슬의 길이 조절을 통하여 상용성 조절이 용이하다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 일 구현예에 따라 합성된 PEG 화합물의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 PEGMA의 ^1H -NMR 스펙트럼 및 일 구현예에 따라 합성된 PEG 화합물의 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 일 구현예에 따라 합성된 하이브리드 나노 입자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4 및 도 5는 각각 도 3의 FT-IR 스펙트럼 중 일부를 확대하여 나타낸 것이다.

도 6 및 도 7은 각각 일 구현예에 따라 합성된 하이브리드 나노 입자의 ^{13}C -NMR 스펙트럼 및 ^{29}Si -NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은 일 구현예에 따라 합성된 PEG 화합물과 하이브리드 나노 입자의 열중량 분석(thermogravimetric analysis: TGA) 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 일 구현예에 따라 합성된 하이브리드 나노 입자의 유기 용매 내에서의 크기와, PEG 화합물과 반응시키지 않은 흙 실리카 나노 입자의 유기 용매 내에서의 크기를 각각 측정하여 그 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 일 구현예에 따라 제조된 나노 복합 필름 및 종래의 나노 복합 필름을 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

도 11은 일 구현예에 따라 제조된 나노 복합 필름 및 종래의 필름의 쇼어 경도 및 탄성률을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 일 구현예에 따른 나노 복합체는, 무기 입자;

[0015] 고분자 매트릭스; 및

[0016] 폴리올 구조를 포함한 그래프팅 고분자 사슬을 포함하고,

[0017] 상기 무기 입자와 상기 고분자 매트릭스는 상기 그래프팅 고분자 사슬로 연결된다.

[0018] 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자와 상기 고분자 매트릭스가 상기 그래프팅 고분자 사슬로 "연결"되는 것은, 상기 그래프팅 고분자 사슬 중의 어느 원자가 상기 무기 입자 중의 어느 원자와 화학적으로 결합하고, 상기 그래프팅 고분자 사슬 중의 다른 원자가 상기 고분자 매트릭스 중의 어느 원자와 화학적으로 결합하는 것을 의미할 수 있다.

[0019] 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자는 실리카(SiO_2) 입자, 티타니아(TiO_2) 입자, 아연 산화물(ZnO_2) 입자, 지르코니아(ZrO_2) 입자, 알루미늄(Al_2O_3) 입자, 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(CNT)일 수 있다.

[0020] 예를 들어, 상기 무기 입자는 실리카(SiO_2) 입자일 수 있고, 다만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0021] 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자의 평균 입경이 1 nm 내지 100 μm 인, 예를 들어 10 nm 내지 1 μm 일 수 있다.

[0022] 상기 무기 입자는 상기 그래프팅 고분자 사슬을 통해 고분자 매트릭스 중에 연결되고, 3차원적으로는 상기 고분자 매트릭스 중에 분산되는 형태로서, 상기 고분자 매트릭스의 기계적 물성, 예를 들어 강도, 탄성 등의 특성을

향상시킬 수 있다.

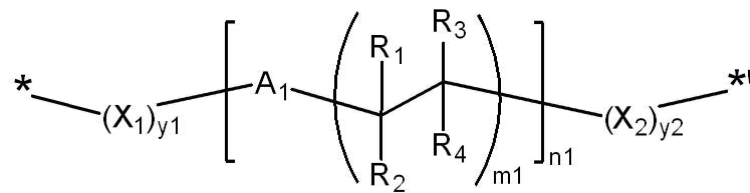
[0023] 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스 100 중량부당 상기 무기 입자의 함량은 10 중량부 내지 50 중량부일 수 있다. 상기 무기 입자의 고분자 매트릭스 내의 함량이 50 중량부 이하인 경우에 상기 고분자 매트릭스 중에 고르게 분포할 수 있고, 10 중량부 이상인 경우에 기계적 물성이 강화된다.

[0024] 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아마이드, 에폭시 수지, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에테르 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스는 폴리우레탄을 포함할 수 있고, 다만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] 본 명세서에서, "폴리올(polyol)"은 고분자의 반복 단위를 나타내는 용어로서, 예를 들어 폴리에테르(polyether), 폴리에스테르(polyester) 등을 포함한다.

[0026] 일 구현예에 따르면, 상기 그래프팅 고분자 사슬은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0027] <화학식 1>



[0028]

[0029] 상기 화학식 1 중, A₁은 -O- 또는 -C(=O)O-이다.

[0030] 상기 화학식 1 중, X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 단일결합, -C(=O)-, -O-, C₁-C₂₀알킬렌기, C₃-C₁₀시클로알킬렌기, C₃-C₁₀시클로알케닐렌기, C₂-C₁₀헤테로시클로알킬렌기, C₂-C₁₀헤테로시클로알케닐렌기, C₆-C₂₀아릴렌기 및 C₂-C₂₀헤테로아릴렌기; 및

[0031] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 에폭시기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₂-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₂-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₂₀아릴기 및 C₂-C₂₀헤테로아릴기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₁-C₂₀알킬렌기, C₃-C₁₀시클로알킬렌기, C₃-C₁₀시클로알케닐렌기, C₂-C₁₀헤테로시클로알킬렌기, C₂-C₁₀헤테로시클로알케닐렌기, C₆-C₂₀아릴렌기 및 C₂-C₂₀헤테로아릴렌기; 중에서 선택될 수 있다.

[0032] 일 구현예에 따르면, 상기 X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 단일결합, -C(=O)-, -O- 및 C₁-C₂₀알킬렌기; 및

[0033] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 에폭시기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된 C₁-C₂₀알킬렌기; 중에서 선택될 수 있다.

[0034] 예를 들어, 상기 X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로, -C(=O)- 및 -O- 중에서 선택될 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.

[0035] 상기 화학식 1 중, y₁은 1 내지 5의 정수이고, 상기 y₁이 2 이상인 경우에 X₁의 구조는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0036] 상기 화학식 1 중, y₂는 1 내지 5의 정수이고, 상기 y₂가 2 이상인 경우에 X₂의 구조는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0037] 상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, 중수소, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기, C₁-C₂₀알콕시기; 및

[0038] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 에폭시기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알

키랄기, C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택될 수 있다.

[0039] 상기 화학식 1 중, m1은 1 내지 10의 정수이고, 상기 m1이 2 이상인 경우에, 괄호 안의 구조는 서로 동일하거나 상이하고,

[0040] 상기 화학식 1 중, n1은 1 내지 1,000의 정수이고, 상기 n1이 2 이상인 경우에, 괄호 안의 구조는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0041] 일 구현예에 따르면, 상기 n1은 50 내지 500의 정수일 수 있다.

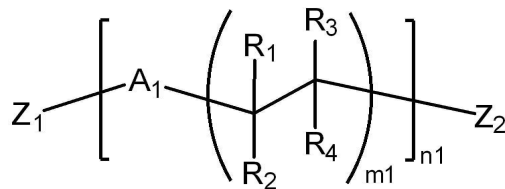
[0042] 상기 화학식 1 중, *는 무기 입자와의 결합 사이트이고, *'는 고분자 매트릭스와의 결합 사이트이다.

[0043] 일 구현예에 따르면, 상기 그래프팅 고분자 사슬은 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리락트산(PLA) 또는 폴리카프로락톤(PCL)일 수 있고, 다만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 일 구현예에 따르면, 상기 나노 복합체의 제조 방법은 무기 입자를 하기 화학식 2로 표시되는 그래프팅 고분자 화합물을 반응시켜 하이브리드 나노 입자를 형성하는 제1단계; 및

[0045] 상기 하이브리드 나노 입자를 고분자 매트릭스와 반응시키는 제2단계;를 포함한다:

[0046] <화학식 2>



[0047]

[0048] 상기 화학식 2 중, A1은 -O- 또는 -C(=O)-이고,

[0049] 상기 화학식 2 중, R1 내지 R4는 서로 독립적으로 수소, 중수소, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기, C₁-C₂₀알콕시기; 및

[0050] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 에폭시기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기, C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고,

[0051] 상기 화학식 2 중, m1은 1 내지 10의 정수이고,

[0052] 상기 화학식 2 중, n1은 1 내지 1000의 정수이고,

[0053] 상기 화학식 2 중, Z1는 무기 입자와 반응하는 치환기이다.

[0054] 일 구현예에 따르면, 상기 Z1은 -O(Q1), -S(Q1), -Si(Q1)(Q2)(Q3) 또는 에폭시기이고,

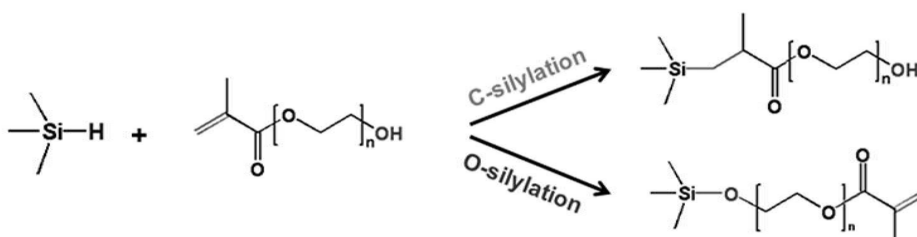
[0055] 상기 Q1, Q2 및 Q3은 서로 독립적으로 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, C₁-C₆₀알콕시기, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, 비페닐기 및 터페닐기 중에서 선택될 수 있다.

[0056] 예를 들어, 상기 Z1은 -Si(Q11)(Q12)(Q13)이고,

[0057] 상기 Q11, Q12 및 Q13은 서로 독립적으로 C₁₋₂₀알킬기 또는 C₁₋₂₀알콕시기일 수 있고, 다만 이에 한정되는 것은 아니다.

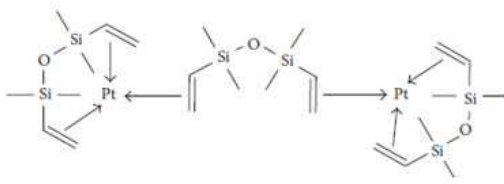
[0058] 또 다른 예를 들어, 상기 Z1은 -OH, -Si(OC₂H₅)₃, 또는 에폭시기일 수 있다.

- [0059] 상기 화학식 2 중, Z_2 는 고분자 매트릭스와 반응하는 치환기이다.
- [0060] 일 구현예에 있어서, 상기 Z_2 는 $-O(Q_{21})$, $-S(Q_{21})$, $-N(Q_{21})(Q_{22})$, $-Si(Q_{21})(Q_{22})(Q_{23})$, 이소시아네이트기, 카보네이트기 또는 에폭시기이고,
- [0061] 상기 Q_{21} , Q_{22} 및 Q_{23} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60} 알킬기, C_2-C_{60} 알케닐기, C_2-C_{60} 알키닐기, C_1-C_{60} 알콕시기, C_3-C_{10} 시클로알킬기, C_1-C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10} 시클로알케닐기, C_1-C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60} 아릴기, C_1-C_{60} 헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, 비페닐기 및 터페닐기 중에서 선택될 수 있다.
- [0062] 예를 들어, 상기 Z_1 은 $-Si(Q_{31})(Q_{32})(Q_{33})$ 이고,
- [0063] 상기 Q_{31} , Q_{32} 및 Q_{33} 은 서로 독립적으로 C_{1-20} 알킬기 또는 C_{1-20} 알콕시기일 수 있고, 다만 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 또 다른 예를 들어, 상기 Z_2 는 $-OH$, $-Si(OH)_3$ 또는 에폭시기일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.
- [0065] 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자는 실리카(SiO_2) 입자, 티타니아(TiO_2) 입자, 아연 산화물(ZnO_2) 입자, 지르코니아(ZrO_2) 입자, 알루미늄(Al_2O_3) 입자, 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(CNT)일 수 있다.
- [0066] 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자는 표면에 제1작용기(first functional group)를 포함하고, 상기 제1작용기는 실라놀기, 히드록시기 및 알콕시기 중에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 상기 제1작용기가 상기 화학식 2 중 Z_1 과 반응할 수 있다.
- [0067] 예를 들어, 상기 무기 입자가 실리카 입자이고, 상기 무기 입자는 표면에 실라놀기를 포함하고, 상기 실라놀기가 상기 화학식 2 중 Z_1 과 반응할 수 있으며, 다만 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 예를 들어, 상기 무기 입자 표면에 포함된 실라놀기가, 상기 화학식 2 중 Z_1 과 반응하고, 상기 Z_1 은 $-Si(OC_2H_5)_3$ 일 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 무기 입자에 대한 전술한 설명이 상기 나노 복합체의 제조 방법에서 사용되는 무기 입자에 대하여서도 적용될 수 있다.
- [0070] 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자 100 중량부당 상기 화학식 2로 표시된 그래프팅 고분자 화합물의 함량은 1 내지 1000 중량부일 수 있다. 상기 그래프팅 고분자 화합물의 함량이 상기 범위를 만족할 경우에, 무기 입자에 대한 그래프팅 고분자 화합물의 그래프팅이 보다 효과적으로 일어날 수 있다..
- [0071] 일 구현예에 따르면, 상기 제1단계 중 상기 무기 입자와 하기 화학식 2로 표시되는 그래프팅 고분자 화합물은 반응은 졸-겔(sol-gel) 반응일 수 있다.
- [0072] 다른 구현예에 따르면, 상기 제1단계 중 상기 무기 입자와 하기 화학식 2로 표시되는 그래프팅 고분자 화합물은 백금 촉매 하에 반응할 수 있다. 상기 백금 촉매는 예를 들어 H_2PtCl_6 , PtO_2 , $Pt(dvs)$, $Pt(dcp)$ 등일 수 있다.
- [0073] 상기 제1단계의 반응은 예를 들어, 하기 <반응식 1>과 같이 C-실릴화(C-silylation) 및 O-실릴화(O-silylation)의 두 가지 반응 경로로 진행할 수 있다.
- [0074] <반응식 1>



[0075]

[0076] 일 구현예에 따르면, 상기 백금 촉매를 사용함으로써 하기와 같이 선택적인 구조를 형성함으로써, 상기 <반응식 1>에 나타난 두 가지 반응 경로 중 C-실릴화 반응이 진행될 수 있다.



[0077]

[0078] 다만, 전술한 반응 경로에 대한 설명은 발명의 이해를 돕기 위한 것이며, 이론에 의하여 본 발명의 범위가 제한되지 않는다.

[0079] 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아마이드, 에폭시 수지, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에테르 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0080] 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 제2작용기(second functional group)를 포함하고, 상기 제2작용기는 이소시아네이트기, 에폭시기, 히드록시기, 아민기 및 카보네이트기 중에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 상기 제2작용기가 상기 화학식 2 중 Z_2 와 반응할 수 있다.

[0081] 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스가 폴리우레탄이고, 상기 고분자 매트릭스는 이소시아네이트기를 포함하고, 상기 이소시아네이트기가 상기 화학식 2 중 Z_2 와 반응할 수 있으며, 다만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스에 포함된 이소시아네이트기가, 상기 화학식 2 중 Z_2 와 반응하고, 상기 Z_2 는 -OH일 수 있다.

[0083] 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스 100 중량부당 상기 하이브리드 나노 입자의 함량은 10 중량부 내지 50 중량부일 수 있다. 상기 하이브리드 나노 입자의 고분자 매트릭스 내의 함량이 50 중량부 이하인 경우에 상기 고분자 매트릭스 중에 고르게 분포할 수 있고, 10 중량부 이상인 경우에 기계적 물성이 강화된다.

[0084] 일 구현예에 따르면, 상기 나노 복합체를 포함한 나노 복합 필름이 제공된다.

[0085] 일 구현예에 따르면, 상기 나노 복합 필름의 쇼어(Shore) D 경도는 30 D 내지 60 D, 예를 들어 32 D 내지 42 D일 수 있다.

[0086] 다른 구현예에 따르면, 상기 나노 복합 필름의 쇼어(Shore) A 경도는 80 D 내지 120 D, 예를 들어 82 D 내지 102 D일 수 있다.

[0087] 일 구현예에 따르면, 상기 나노 복합 필름의 탄성률이 30 MPa 내지 100 MPa, 예를 들어 35 MPa 내지 30 MPa일 수 있다.

[0088] 본 명세서 중 C_1-C_{60} 알킬기는, 탄소수 1 내지 60의 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, ter-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_1-C_{60} 알킬렌기는 상기 C_1-C_{60} 알킬기와 동일한 구조를 갖는 2가(divalent) 그룹을 의미한다.

[0089] 본 명세서 중 C_2-C_{60} 알케닐기는, 상기 C_2-C_{60} 알킬기의 중간 또는 말단에 하나 이상의 탄소 이중 결합을 포함한 탄화수소 그룹을 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_2-C_{60} 알케닐렌기는 상기 C_2-C_{60} 알케닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.

[0090] 본 명세서 중 C_2-C_{60} 알키닐기는, 상기 C_2-C_{60} 알킬기의 중간 또는 말단에 하나 이상의 탄소 삼중 결합을 포함한 탄화수소 그룹을 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 에티닐기, 프로필닐기, 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_2-C_{60} 알키닐렌기는 상기 C_2-C_{60} 알키닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.

[0091] 본 명세서 중 C_1-C_{60} 알콕시기는, $-OA_{101}$ (여기서, A_{101} 은 상기 C_1-C_{60} 알킬기임)의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기 등이 포함된다.

- [0092] 본 명세서 중 C_3 - C_{10} 시클로알킬기는, 탄소수 3 내지 10의 1가 포화 탄화수소 모노시클릭 그룹을 의미하며, 이의 구체예에는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헥틸기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_3 - C_{10} 시클로알킬렌기는 상기 C_3 - C_{10} 시클로알킬기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0093] 본 명세서 중 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기는, N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함한 탄소수 1 내지 10의 1가 모노시클릭 그룹을 의미하며, 이의 구체예에는 1,2,3,4-옥사트리아졸리딘기(1,2,3,4-oxatriazolidinyl), 테트라히드로푸라닐기(tetrahydrofuranyl), 테트라히드로티오펜기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬렌기는 상기 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0094] 본 명세서 중 C_3 - C_{10} 시클로알케닐기는 탄소수 3 내지 10의 1가 모노시클릭 그룹으로서, 고리 내에 적어도 하나의 이중 결합을 가지나, 방향족성(aromaticity)을 갖지 않는 그룹을 의미하며, 이의 구체예에는 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헥테닐기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_3 - C_{10} 시클로알케닐렌기는 상기 C_3 - C_{10} 시클로알케닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0095] 본 명세서 중 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기는 N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함한 탄소수 1 내지 10의 1가 모노시클릭 그룹으로서, 고리 내에 적어도 하나의 이중 결합을 갖는다. 상기 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기의 구체예에는, 4,5-디히드로-1,2,3,4-옥사트리아졸일기, 2,3-디히드로푸라닐기, 2,3-디히드로티오펜기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐렌기는 상기 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0096] 본 명세서 중 C_6 - C_{60} 아릴기는 탄소수 6 내지 60개의 카보시클릭 방향족 시스템을 갖는 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, C_6 - C_{60} 아릴렌기는 탄소수 6 내지 60개의 카보시클릭 방향족 시스템을 갖는 2가(divalent) 그룹을 의미한다. 상기 C_6 - C_{60} 아릴기의 구체예에는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기 등을 포함된다. 상기 C_6 - C_{60} 아릴기 및 C_6 - C_{60} 아릴렌기가 2 이상의 고리를 포함할 경우, 상기 2 이상의 고리들은 서로 축합될 수 있다.
- [0097] 본 명세서 중 C_1 - C_{60} 헤테로아릴기는 N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함하고 탄소수 1 내지 60개의 헤테로시클릭 방향족 시스템을 갖는 1가 그룹을 의미하고, C_1 - C_{60} 헤테로아릴렌기는 N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함하고 탄소수 1 내지 60개의 헤테로시클릭 방향족 시스템을 갖는 2가 그룹을 의미한다. 상기 C_1 - C_{60} 헤테로아릴기의 구체예에는, 피리디닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 피리다지닐기, 트리아지닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기 등이 포함된다. 상기 C_1 - C_{60} 헤테로아릴기 및 C_1 - C_{60} 헤테로아릴렌기가 2 이상의 고리를 포함할 경우, 2 이상의 고리들은 서로 축합될 수 있다.
- [0098] 본 명세서 중 C_6 - C_{60} 아릴옥시기는 $-OA_{102}$ (여기서, A_{102} 는 상기 C_6 - C_{60} 아릴기임)를 가리키고, 상기 C_6 - C_{60} 아릴티오기(arylthio)는 $-SA_{103}$ (여기서, A_{103} 은 상기 C_6 - C_{60} 아릴기임)를 가리킨다.
- [0099] 본 명세서 중 1가 비-방향족 축합다환 그룹(non-aromatic condensed polycyclic group)은 2 이상의 고리가 서로 축합되어 있고, 고리 형성 원자로서 탄소만을 포함하고, 분자 전체가 비-방향족성(non-aromaticity)을 갖는 1가 그룹(예를 들면, 탄소수 8 내지 60을 가짐)을 의미한다. 상기 1가 비-방향족 축합다환 그룹의 구체예에는, 플루오레닐기 등이 포함된다. 본 명세서 중 2가 비-방향족 축합다환 그룹은 상기 1가 비-방향족 축합다환 그룹과 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0100] 본 명세서 중 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹(non-aromatic condensed heteropolycyclic group)은 2 이상의 고리가 서로 축합되어 있고, 고리 형성 원자로서 탄소 외에 N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하고, 분자 전체가 비-방향족성을 갖는 1가 그룹(예를 들면, 탄소수 1 내지 60을 가짐)을 의미한다. 상기 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹의 구체예에는, 카바졸일기 등이 포함된다. 본 명세서 중 2가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹은 상기 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹과 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.

[0101] 이하, 하기 실시예들은 본 발명의 범위를 제한하지 않고 본 발명을 예시한다.

[0102] [실시예]

[0103] **실시예 1: 하이브리드 나노 입자의 제조**

[0104] 1) 그래프팅 고분자 화합물의 합성

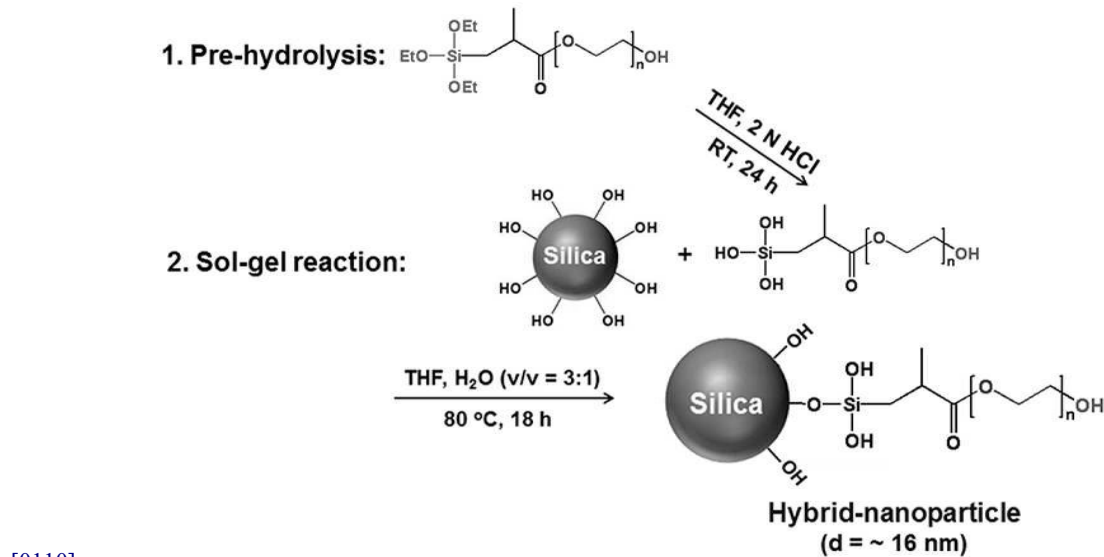


[0106] 트리에톡시실란(triethoxysilane)과 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트 (PEGMA, 500 g/mol)을 1:1의 몰비로 무수 톨루엔에 녹여 혼합용액을 제조하였다. 촉매인 Karstedt's catalyst [PT(dvs), 2 wt% in xylene]을 0.2 ml 도입하여 상온에서 30분간 교반시킨 후, 80℃로 승온시켜 12시간 동안 수소규소화반응 (hydrosilylation)을 진행하였다.

[0107] 반응 종결 후 활성 탄소(activated carbon)을 이용하여 2시간 동안 상온에서 교반하여 촉매를 흡착시키고 실리카 겔 및 셀라이트로 이루어진 칼럼을 이용하여 여과하였다. 8시간 동안 60℃에서 감압하여 용매를 제거하여 그래프팅 고분자 화합물인 PEG 화합물을 얻었다. 상기 PEG 화합물의 구조를 FT-IR 분광법 및 ¹H-NMR 분광법으로 확인하였다.

[0108] 합성된 PEG 화합물의 FT-IR 스펙트럼을 도 1에 나타내었다. 또한, 반응물인 PEGMA의 ¹H-NMR 스펙트럼 및 합성된 PEG 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

[0109] 2) 하이브리드 나노 입자의 합성



[0110] 흙 실리카(Fumed silica) 나노 입자(입경 7nm, 6g, Sigma-Aldrich社)를 테트라하이드로퓨란(THF, Sigma-Aldrich社)과 증류수의 혼합 용매(v/v = 3:1) 100 ml에 24시간 동안 초음파 분산하여 고르게 분산시켰다.

[0111] 상기 합성된 PEG 화합물 18g을 2N 염산 수용액을 이용하여 미리 가수분해시킨 후 흙 실리카 나노 입자 분산 용매에 도입하였다. 80℃에서 18시간 동안 교반하여 sol-gel 반응을 시킨 후, 용해도가 낮은 용매인 디에틸 에테르를 과량 도입하여 형성되는 침전물을 여과하고 80℃에서 1시간 동안 건조시켰다.

[0112] 건조된 침전물을 다시 톨루엔과 에탄올로 세척하여 잔여 PEG를 제거한 후 80℃에서 12시간 건조하여 하이브리드 나노 입자를 얻었다.

[0113] **실시예 2: 하이브리드 나노 입자의 합성 확인**

[0114] 상기 하이브리드 나노 입자의 구조를 FT-IR 분광법 및 NMR 분광법으로 확인하였다.

[0116] 합성된 하이브리드 나노 입자의 FT-IR 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 도 3의 FT-IR 스펙트럼 중 일부를 확대하여 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0117] 또한, 합성된 하이브리드 나노 입자의 ^{13}C -NMR 스펙트럼 및 ^{29}Si -NMR 스펙트럼을 각각 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0118] 도 6을 참조하여, PEG 화합물의 구조가 하이브리드 나노 입자에서도 유지되는 것을 확인하였다. 또한, 도 7을 참조하여, "T"로 표시되는 구조가 형성되어, PEG 화합물과 흡 실리카 나노 입자의 실라놀기 사이에 sol-gel 반응이 일어나 화학적 결합이 생성된 것을 확인하였다.

[0119] **실시예 3: 하이브리드 나노 입자의 열중량분석 및 그래프팅 밀도 평가**

[0120] 상기 합성된 PEG 화합물과 하이브리드 나노 입자의 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8을 참조하여, 하기 <수식 1>에 따라 그래프팅 밀도를 계산하였다.

[0121] <수식 1>

Grafting density ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)

$$\begin{aligned} &= \frac{\left[\frac{\Delta W_{\text{HNP}}}{(100 - \Delta W_{\text{HNP}})} \times 100 - \Delta W_{\text{silica}} \right]}{M_{\text{Spec}} \times 100} \times 10^6 \\ &= \frac{\left[\frac{15.20}{100 - 15.20} \times 100 - 2.10 \right]}{[(664.27 \text{ g/mol} \times (1 - 0.1339)) \times (\sim 390 \text{ m}^2/\text{g}) \times 100]} \times 10^6 \\ &= \sim 0.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2 = \sim 0.42 \text{ 개}/\text{nm}^2 \end{aligned}$$

[0122]

[0123] 상기 <수식 1> 중, ΔW_{HNP} 는 하이브리드 나노 입자의 질량 감소율(weight loss, %)을 나타내고, ΔW_{silica} 는 흡 실리카 나노 입자의 질량 감소율(%)을 나타내고, M 은 PEG의 분자량(664.27 g/mol) 중 열중량분석시 열분해되는 부분의 분자량을 나타내고, S_{spec} 은 흡 실리카의 표면적(Sigma-Aldrich 제공)을 나타낸다.

[0124] **실시예 4: 하이브리드 나노 입자의 입도 분석**

[0125] 유기 용매 내에서의 상기 합성된 하이브리드 나노 입자 및 PEG 화합물과 반응시키지 않은 흡 실리카 나노 입자를 제타 전위 및 입도 분석기를 이용하여 각각 입도 분석하여 도 9에 나타내었다. 상기 입도 분석시, 각각의 입자를 에탄올에 1 wt%로 도입하여 5분간 초음파 분산시킨 서스펜션 용액을, 0.2 μm 필터를 이용하여 여과하고, 제타 전위 및 입도 분석기를 이용하여 각각의 입자의 크기를 측정하였다.

[0126] 도 9를 참조하여, 상기 하이브리드 나노 입자는 기존의 흡 실리카 나노 입자에 비해 유기 용매 내에서 분산성이 향상되어, 응집되지 않고 작은 크기의 입자로서 유기 용매 내에 분산되어 있는 것을 확인하였다.

[0127] **실시예 5: 나노 복합 필름의 제조**

[0128] 폴리우레탄 프리폴리머(PU prepolymer)와 상기 하이브리드 나노 입자를 테트라하이드로퓨란(THF)에 각각 33 wt%로 분산시킨 후, 상기 하이브리드 나노 입자의 도입량이 10 wt%가 되도록 도입하여 상온에서 3시간 동안 교반하였다.

[0129] 코팅기를 이용하여 상기 용액을 이형지에 도포한 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 경화시켜 나노 복합 필름을 제조하였다.

[0130] **실시예 6: 나노 복합 필름의 물성 관찰**

[0131] 상기 나노 복합 필름과, 상기 하이브리드 나노 입자 대신 기존의 흡 실리카 나노 입자를 이용하여 제조한 나노 복합 필름의 물성을 육안으로 관찰하고, 그 사진을 도 10에 나타내었다.

[0132] 도 10을 참조하여, 기존의 흡 실리카 나노 입자를 이용하여 제조한 나노 복합 필름은 입자의 뭉침 현상이 발생하여 필름이 잘 형성되지 않고 표면에 금(crack)이 형성되었으나, 이와 달리 상기 하이브리드 나노 입자를 이용하여 제조한 나노 복합 필름은 상용성 및 반응성이 높아져 필름 내에 보다 고르게 도입되어 균일한 필름이 제조

된 것을 확인하였다.

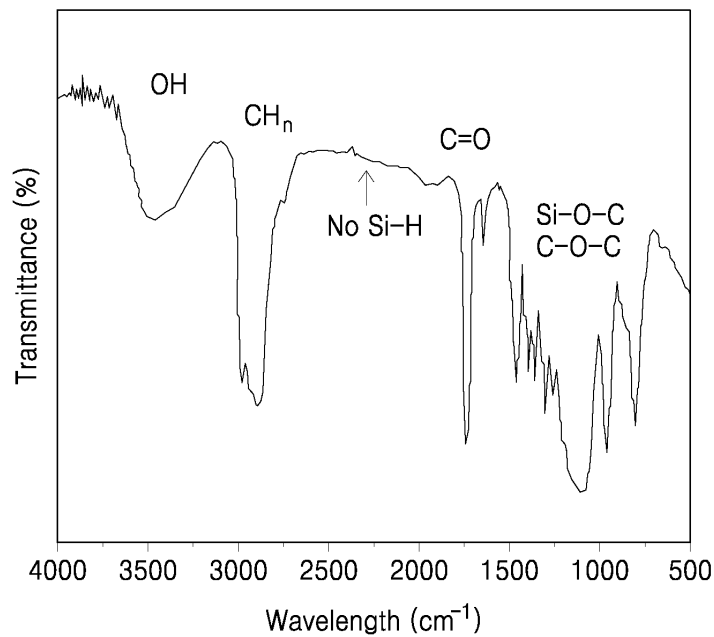
[0133] **실시예 7: 나노 복합 필름의 쇼어 경도 및 탄성률 평가**

[0134] 폴리우레탄 필름, 폴리우레탄에 흙 실리카 입자를 도입하여 제조한 필름, 그리고 폴리우레탄에 상기 하이브리드 나노 입자를 도입하여 제조한 나노 복합 필름 각각에 대하여, ASTM D2240에 따라 쇼어 경도를 측정하고, ASTM D638 및 D882에 따라 탄성률을 측정하여 그 결과를 도 11에 나타내었다.

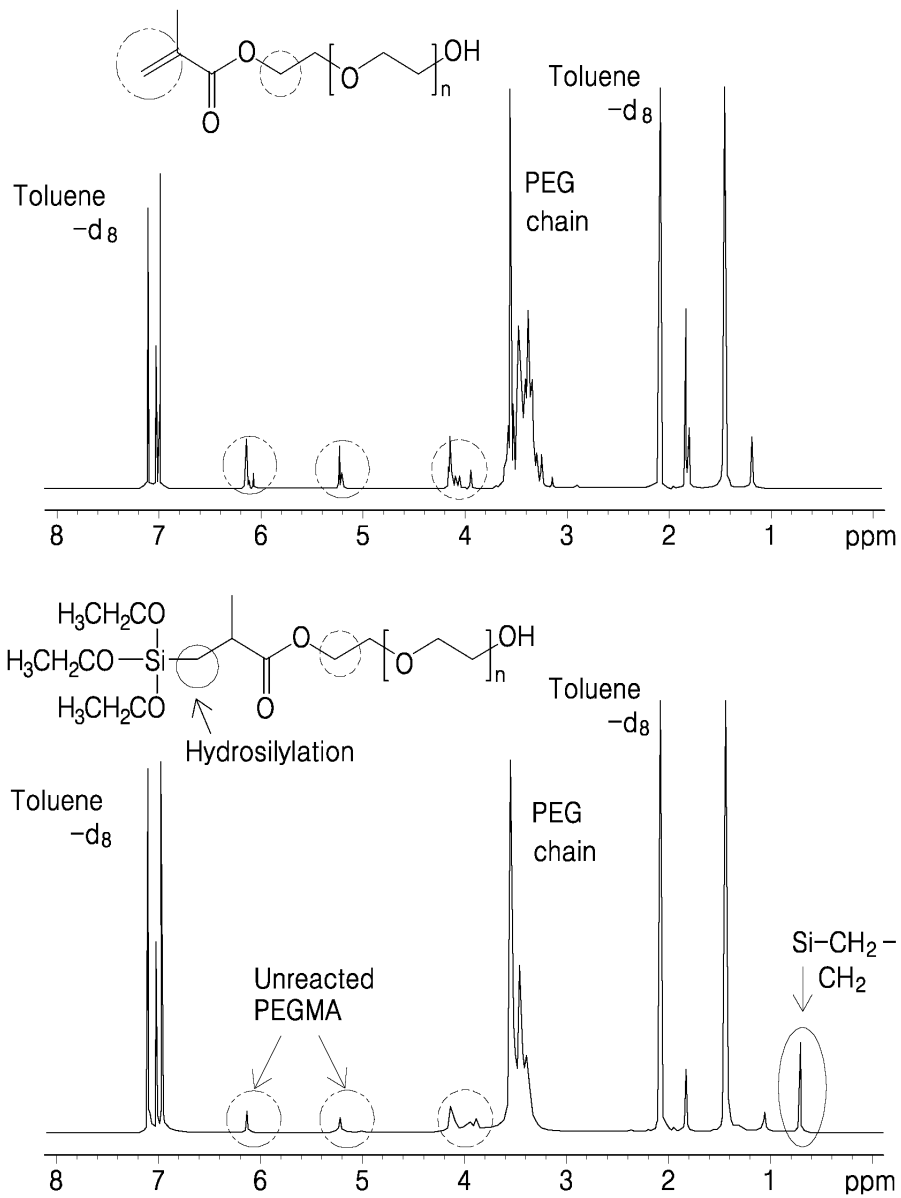
[0135] 도 11을 참조하여, 일 구현예에 따른 폴리우레탄에 하이브리드 나노 입자를 도입하여 제조한 나노 복합 필름은 기존의 재료를 이용한 필름에 비하여 경도 및 탄성률이 향상되는 우수한 물성을 나타내는 것을 확인하였다.

도면

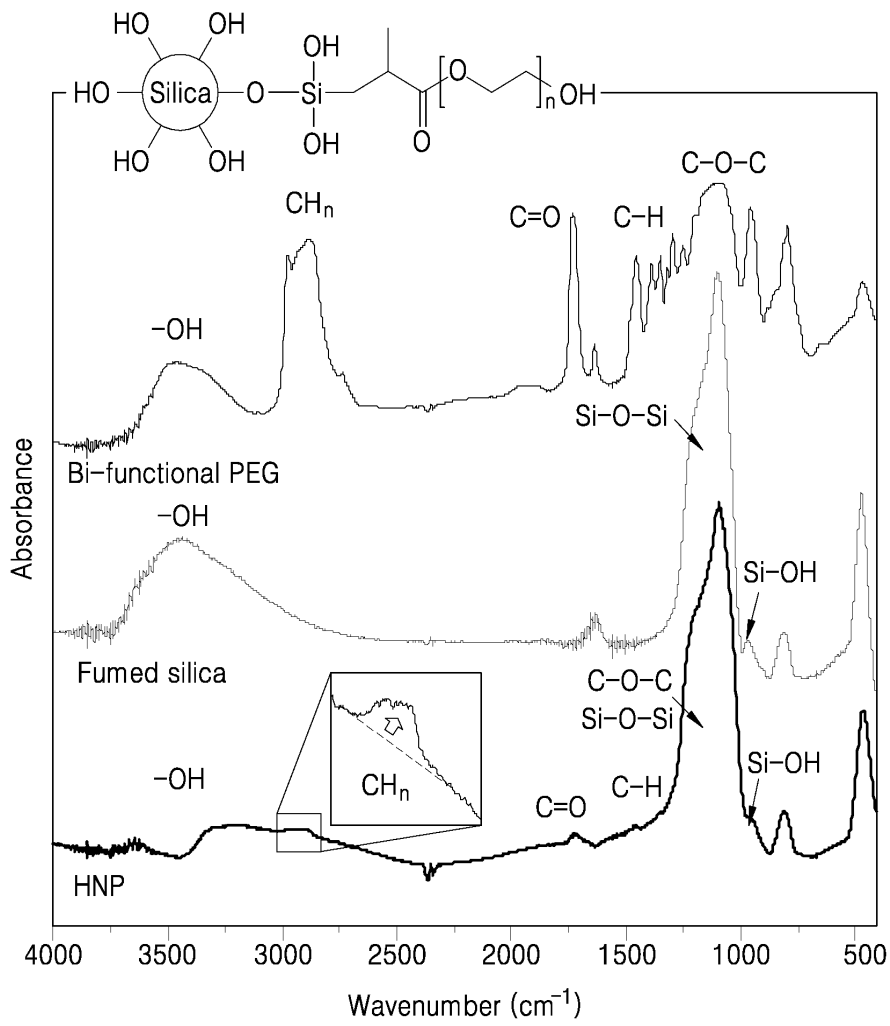
도면1



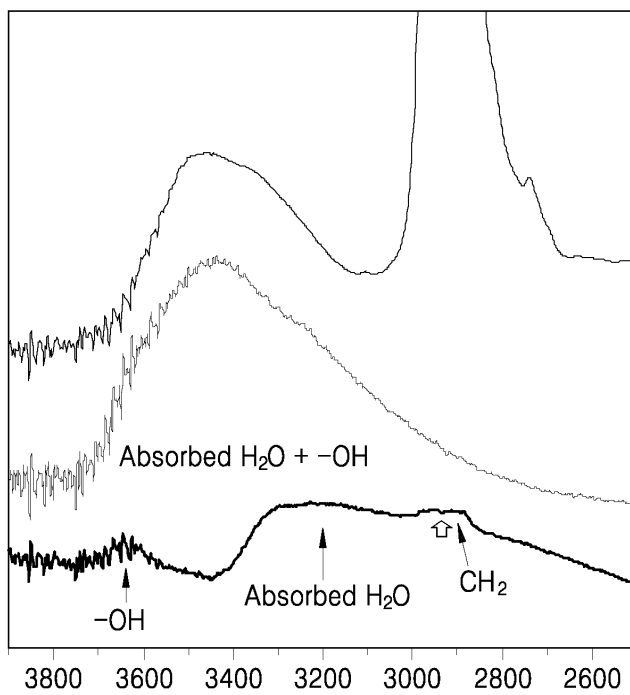
도면2



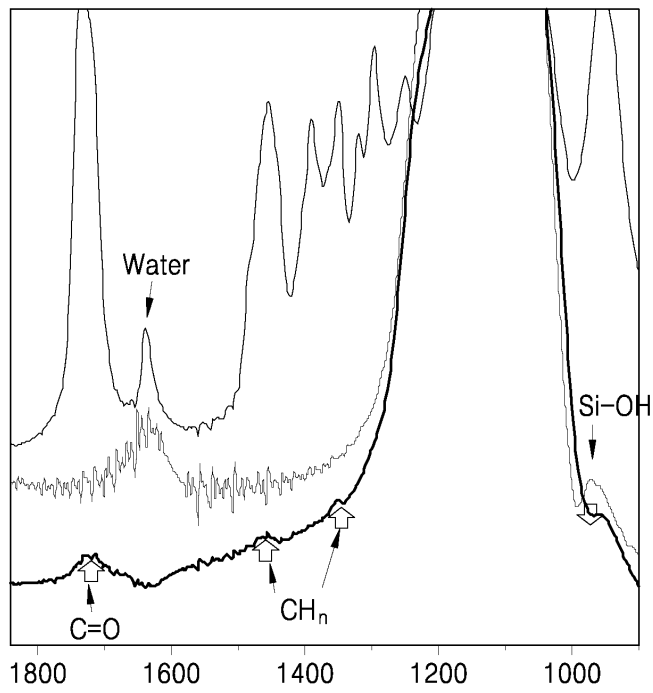
도면3



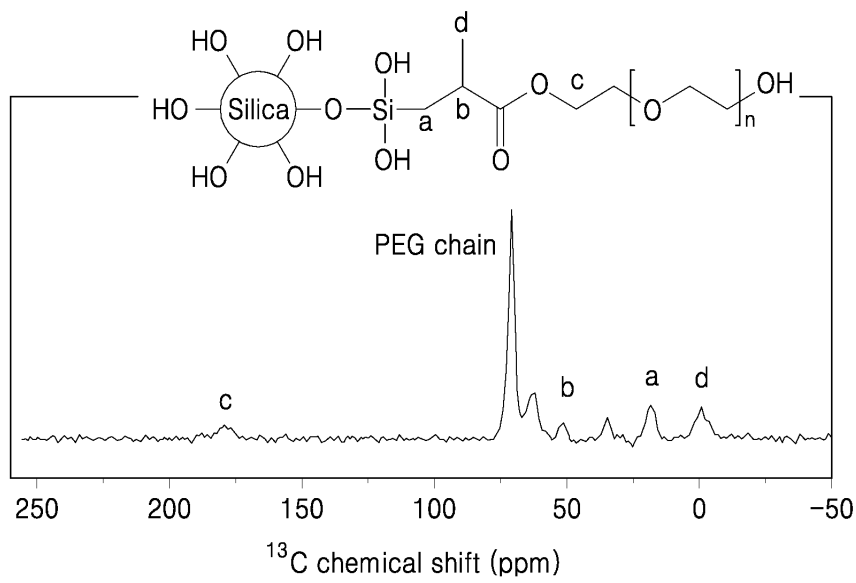
도면4



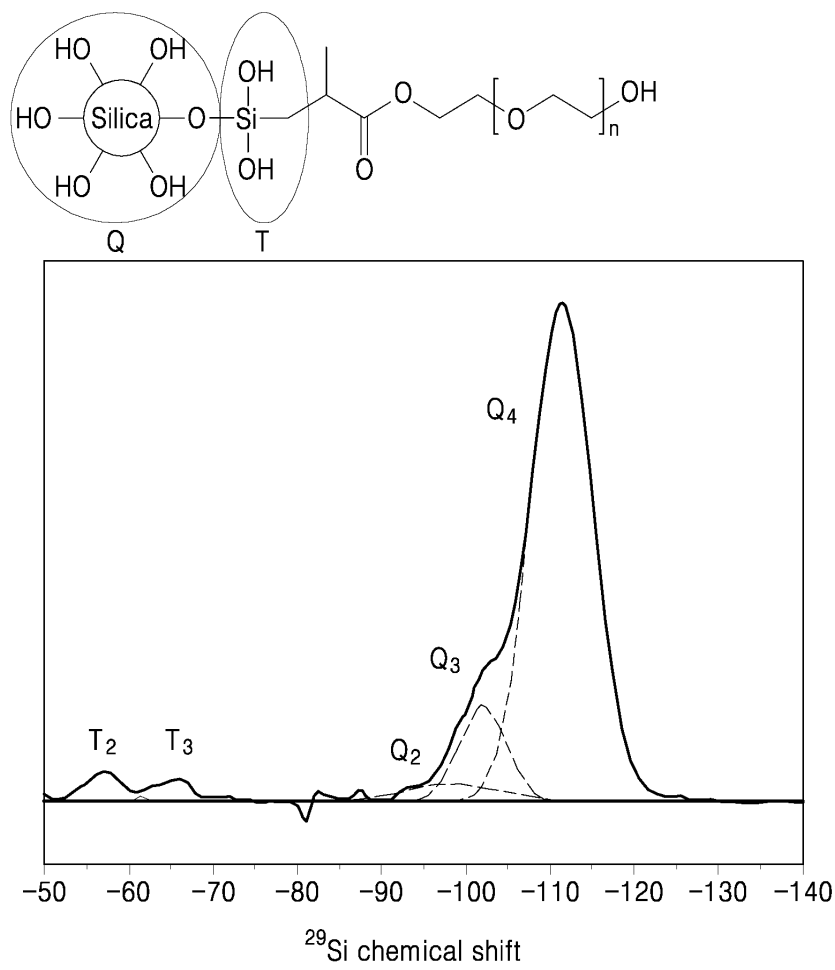
도면5



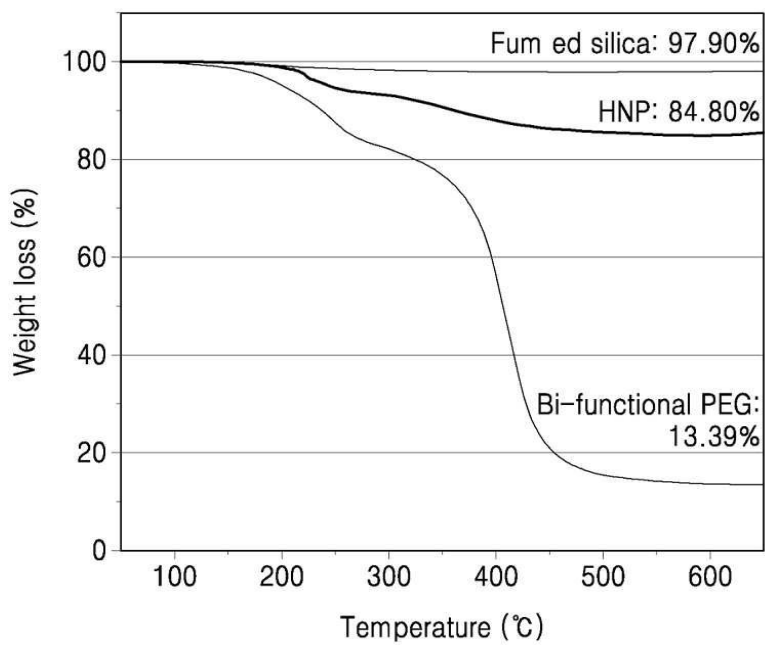
도면6



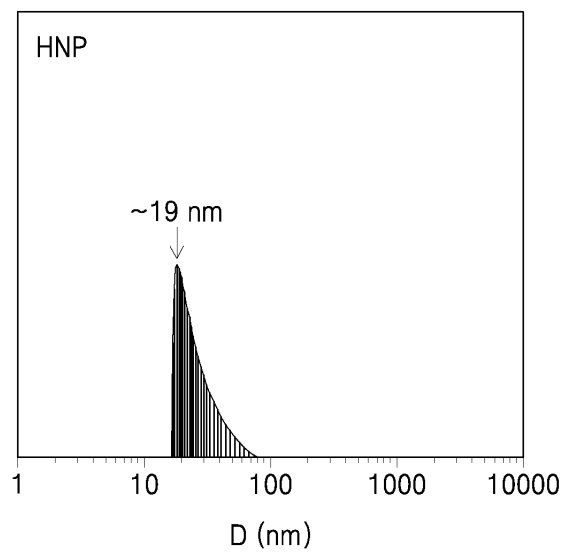
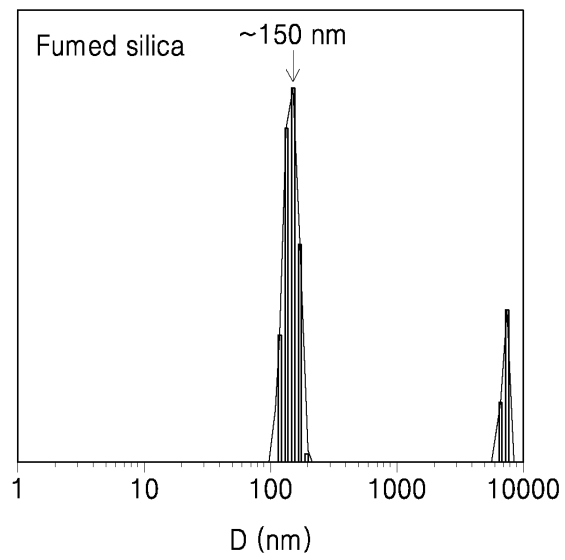
도면7



도면8



도면9



도면10

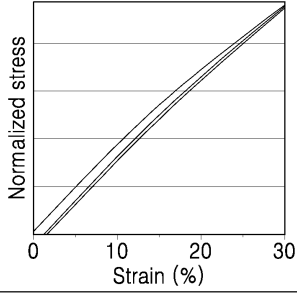
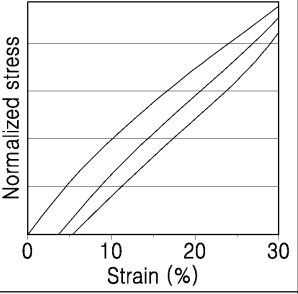
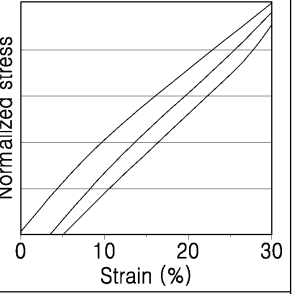


PU/fumed silica 10 wt%



PU/HNP 10 wt%

도면11

평가 항목	PU	PU/fumed silica (10 wt%)	PU/HNP (10 wt%)
S-SD curve			
Shore 경도	D 21.8	D 29.8	D 33.7
	A 77.4	A 81.9	A 83.4
탄성률 (MPa)	9.7	33	37