



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

브롬화 에폭시 아크릴레이트 합성 및 열변색특성



2017년 02월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

응 용 화 학 공 학 과

신 동 화

工學碩士學位論文

브롬화 에폭시 아크릴레이트 합성 및 열변색특성

指導教授 李元基

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함

2017年 02月

釜慶大學校産業大學院

應用化學工學科

辛東和

辛東和의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2017年 02月



주 심 공학박사 박찬영 (인)

위 원 공학박사 김문호 (인)

위 원 공학박사 이원기 (인)

Contents

Contents.....	i
List of Tables.....	iii
List of Figures.....	iv
Abstract.....	vi
 제 1 장 서론.....	 1
 제 2 장 이론적 배경.....	
2-1. 에폭시 수지.....	3
2-2. 에폭시 원료의 특성.....	5
2-3. 광학 수지 이론.....	10
2-4. 봉지재의 시장현황.....	13
 제 3 장 실험.....	
3-1. 재료.....	18
3-2. 브롬화 에폭시 아크릴레이트의 합성.....	20
3-3. 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지의 중합억제제 및 촉매에 따른 합성.....	24
3-4. 합성물의 선택.....	26

3-5. 열경화 복합체 제조.....	27
3-6. 측정.....	31

제 4 장 결과 및 고찰

4-1. FT-IR 분석.....	33
4-2. 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지 합성물의 점도.....	34
4-3. 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지 합성물의 굴절률.....	36
4-4. 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지합성물의 저장안정성.....	38
4-5. 색상 측정.....	39
4-6. 경화조성물의 점도.....	40
4-7. 경화조성물의 색상.....	42
4-8. 경화물의 색상.....	44
4-9. 열변색 테스트.....	46

제 5 장 결론.....	50
---------------	----

References.....	52
-----------------	----

List of Tables

Table 1. Applications of epoxy composites

Table 2. Properties of epoxy resins(status)

Table 3. Properties of epoxy resins(Taffy/Fusion method)

Table 4. Classification and properties of epoxy resin structures

Table 5. Structures of raw materials for synthesis of epoxy resin

Table 6. Process for acid analysis

Table 7. Compositions for synthesis of brominated epoxy acrylates with TPP as a catalyst

Table 8. Compositions for synthesis of brominated epoxy acrylates with TMAC as a catalyst

Table 9. Compositions for synthesis of brominated epoxy acrylates with ETPPI as a catalyst

Table 10. Compositions of brominated epoxy acrylates with different weights of triphenylphosphite as a thermal stabilizer (SM 10%)

Table 11. Compositions of brominated epoxy acrylates with different weights of triphenylphosphite as a thermal stabilizer (SM 15%)

Table 12. Compositions of brominated epoxy acrylates with different weights of triphenylphosphite as a thermal stabilizer (SM 20%)

List of Figure

- Figure 1. Mechanism of Taffy process.
- Figure 2. Mechanism of Fusion process.
- Figure 3. Classification by structures of epoxy.
- Figure 4. Optical wavelength of specific area.
- Figure 5. Structural sealant.
- Figure 6. LED energy changes by year.
- Figure 7. Reactor for epoxy modification.
- Figure 8. Reaction Mechanism.
- Figure 9. FT-IR spectrum of brominated epoxy acrylates.
- Figure 10. Viscosities of brominated epoxy acrylates with different contents of HQMME.
- Figure 11. Refractive index of brominated epoxy acrylates with different contents of HQMME.
- Figure 12. Gelation times of brominated epoxy acrylates with different contents of HQMME.
- Figure 13. Color of brominated epoxy acrylates with different contents of HQMME.
- Figure 14. Viscosities of curable compounds with different contents of triphenylphosphite (10% SM).
- Figure 15. Viscosities of curable compounds with different contents of triphenylphosphite (15% SM).
- Figure 16. Color of cured brominated epoxy acrylates with different contents of triphenylphosphite (10% SM).

Figure 17. Color of cured brominated epoxy acrylates with different contents of triphenylphosphite (15% SM).

Figure 18. Color of cured brominated epoxy acrylates with different contents of triphenylphosphite (20% SM).

Figure 19. Color of cured samples at 100°C for 1hr (SM 10%).

Figure 20. Color of cured samples at 100°C for 1hr (SM 15%).

Figure 21. Color of cured samples at 100°C for 1hr (SM 20%).

Figure 22. Color of cured samples at 120°C for 1hr (SM 10%).

Figure 23. Color of cured samples at 120°C for 1hr (SM 15%).

Figure 24. Color of cured samples at 120°C for 1hr (SM 20%).

Figure 25. Color of cured samples at 130°C for 1hr (SM 10%).

Figure 26. Color of cured samples at 130°C for 1hr (SM 15%).

Figure 27. Color of cured samples at 140°C for 1hr (SM 10%).

Figure 28. Color of cured samples at 140°C for 1hr (SM 15%).

Synthesis and Thermochromic Property of Brominated Epoxy Acrylates

Dong-hwa Shin

Department of Applied Chemistry and Engineering
Graduate School of Industry, Pukyong National University

Abstract

Polymers with excellent refractive index have been widely used for optical lens and parts in electronic electricity because of its light weight. Among them, a brominated epoxy acrylate shows high refractive index but is discolored during curing process by heating. Since the discoloration has been affected by polymerization inhibitor and reactive monomer, mixtures with different contents of polymerization inhibitor, hydroquinone mono methyl ether and reactive monomer, styrene were cured by heating and their properties, such as refractive index, viscosity, and color, were investigated as a function of composition of both components. Also, thermal discoloration of the cured mixture were analysed as a function of triphenylphosphite content as a thermal stabilizer.

브롬화 에폭시 아크릴레이트 합성 및 열변색특성

1. 서론

에폭시 수지는 내열성, 내약품성, 내용제성, 접착성, 내마모성 등이 우수하고 전기적, 기계적 성질이 우수해서 표면코팅, 전기절연, 적층구조물, 건축, 접착제 등의 여러 분야에 사용되고 있다. 이러한 다양한 용도로 사용되는 에폭시 수지에 이중결합을 갖는 아크릴기를 도입하여 라디칼 반응에 의해 열경화 혹은 광경화에 의한 광학렌즈, 전기전자소재, 접착제, 코팅제, 잉크분야에 많이 사용되고 있다.[2] 열경화 또는 UV경화형 광학렌즈, 전기전자소재, 접착제, 코팅제, 잉크는 크게 세가지 구성성분인 개시제, 반응성 아크릴계 모노머, 아크릴계 올리고머 등으로 구성되어 있는데 그 중에서 아크릴계 올리고머는 주요 수지의 역할을 하며 경화시 물성을 결정하는데 있어서 가장 중요한 요소이다. 아크릴계 올리고머는 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 폴리에스터 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트, 불소 아크릴레이트가 있다. 우레탄 아크릴레이트는 탄성, 유연성, 인장강도, 내황변성 등이 우수해서 다양한 용도로 사용되며, 폴리에스터 아크릴레이트는 점도가 상대적으로 낮고 안료분산성이 우수하다는 장점이 있다. 일반적으로 많이 사용되는 bisphenol A, 브롬화 에폭시 아크릴레이

트는 내약품성과 경도가 우수하고 경화속도가 빠르고 상대적으로 가격이 저렴하다는 장점이 있으나 열이나 빛에 의해 황변하기가 쉽고, 점도가 높다는 단점이 있다. 현재까지 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지는 중합에 따라 색상변화가 0.1~0.4 Gardner까지의 차이를 보이며 이를 이용한 열경화 제조물도 경화 후 큰 차이를 내고 있어 여러 가지 열안정제를 사용한 실험이 진행 중이다. 따라서 본 연구에서는 기존 브롬화 에폭시 아크릴레이트가 가지는 황변성의 단점을 극복하기 위해 황변에 영향을 주는 Hydroquinone Mono Methyl Ether(HQMME)의 투입량을 조절하고, 열변색을 완화해 주는 열안정제인 Triphenylphosphite(TP)를 첨가하여 열적 황변 특성을 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 에폭시 수지

2-1-1. 에폭시수지의 역사

1938년에 스위스의 합성공정에서 부산물이 생성되지 않고 경화후 기계적강도 및 내화학적 그리고 내약품성이 우수한 에폭시(epoxy) 수지에 대하여 특허를 등록하였다. 그 후 유럽에서는 CIBA사가 1946년에 처음으로 에폭시접착제(상품명: Araldite)를 소개하였고 1년후에 미국의 Shell사에서 여러종의 epoxy 수지를 도료용으로 소개하였다. 또한, Shell사는 에폭시의 주성분인 epichlorohydrin(ECH)의 생산설비를 구축하고 있어서 타사보다 경쟁력을 가지고 있는 회사이었고 세계적인 영업망을 통하여 에폭시의 세계시장을 장악하였다. 그리고 CIBA사는 특수 에폭시-경화제 시스템 분야로 개발을 진행하여 오늘날 전기분야에 독보적인 기업이 되었다. 한편, 에폭시의 대량판매를 위해 Shell사는 도료에 사용가능한 변성에폭시 수지를 개발하였다. 아메리카의 UCC사, CIBA사, Dow Chemical사도 에폭시 기본수지를 공급하는 사업으로 시장에 참여하였고, 기본 에폭시수지를 가지고 2차 가공을 하는 회사들이 많이 생겼는데, 3M사, Emerson & Cuming 사, Furane Plastics사, Hysol사, REN Plastics사, Rezolin사 등이 있다.

일본에서는 1949년에 처음으로 CIBA사의 Araldite의 샘플이 시장에 소개된 후 다양한 분야에서 폭 넓게 사용되기 시작하였다. 1950년대에 일본의 전기관련업체가 유럽의 절연설계기술을 도입함으로써 시장이 확대되었

다.

2-1-2. 최종수요공업

에폭시 수지는 첨가제등의 조합에 따라 물성을 달리 할 수 있다. 이런 특성을 잘 활용하면 다양한 물성을 가진 에폭시 수지의 생산이 가능하여 활용범위도 넓힐 수 있다. Table 1은 에폭시복합체의 응용분야를 나타내었는데, 주로 사용되는 분야는 도료, 전기전자소재, 복합소재 등으로 사용되고 있다.

Table 1. Applications of epoxy composites

Epoxy 제품	응용 예
페인트, 코팅	도료-무용제형 기능성 도료, 도료-선박용 페인트 등
전기전자부품	반도체 봉지제, epoxy molding compound(EMC) 등
접착제	반도체용, 디스플레이용, FCCL 등 전기전자용 접착제
복합소재	복합재-풍력발전 블레이드, 우주항공복합체 등
툴링 및 캐스팅	옥외용 스위치기어 몰딩재, 애자, 붓싱용 에폭시 몰딩재 등

2-2. 에폭시 원료특성

▶ 에폭시 수지

에폭시 수지는 다음과 같이 분류할 수 있다. 성상에 의한 분류와 원료에 기인한 구조에 대한 분류 그리고 합성방법에 의한 분류, 마지막으로 구조에 대한 분류로 나눌 수 있다. 성상에 의한 분류는 액상인지 고상인지 성상에 따라 나눈 것으로 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Properties of epoxy resins(status)

성상	특성
액상	순수액상: 100% 순수한 일반 액상 에폭시 반고상: 상온에서 거의 흐르지 않는 고점도 수지 반응성회석형 : 일반에폭시에 경화제와 반응이 가능한 반응성회석제를 혼합 용제회석형 : 점도를 낮추기 위해 액상 또는 고상수지에 휘발성 용제를 혼합
고상	제조방법에 따라 직접법과 간접법 제품이 있음 저분자량 고상은 직접법 및 간접법 모두 이용 고분자량은 간접법에 의해 제조

합성방법에 따른 분류는 직접법(Taffy process, Continuous process)과 간접법(Fusion method, Batch process)으로 나눌 수 있다.

Figure 1과 Figure 2는 에폭시합성을 위한 직접법과 간접법의 반응 메커니즘을 나타내었고 Table 3에는 합성방법에 따른 장단점을 나타내었다.

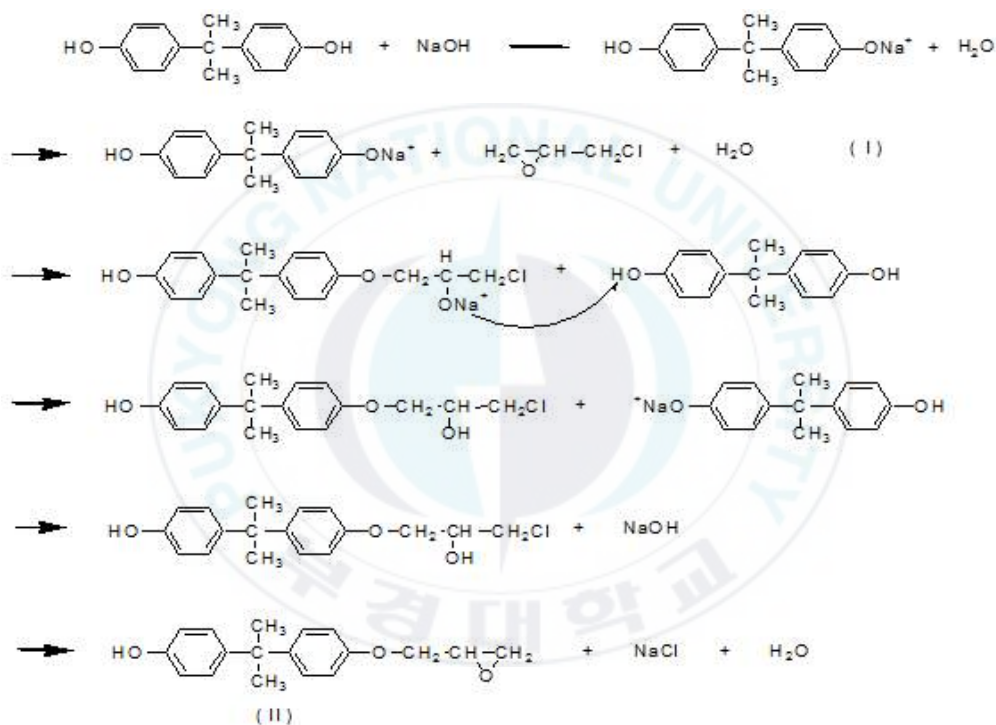


Figure 1. Mechanism of Taffy process.

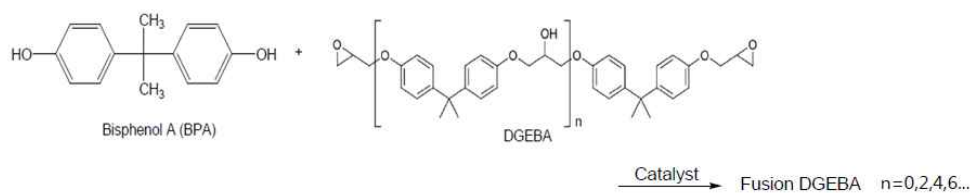


Figure 2. Mechanism of Fusion process.

Table 3. Properties of epoxy resins(Taffy/Fusion method)

특성	직접법 수지	간접법 수지
Resin viscosity	저	고
Heat resistance	좋음	상대적으로 나쁨
Product plasticity	고	저
Chemical resistance	제조법에 관계없이 불순물 정도에 따라 변화	

마지막으로 Figure 3과 같이 구조에 따라 Biphenyl A형, 노볼락(Novolac)형, Bisphenol F형, 난연형, 알콜형 등으로 나눌 수 있다.

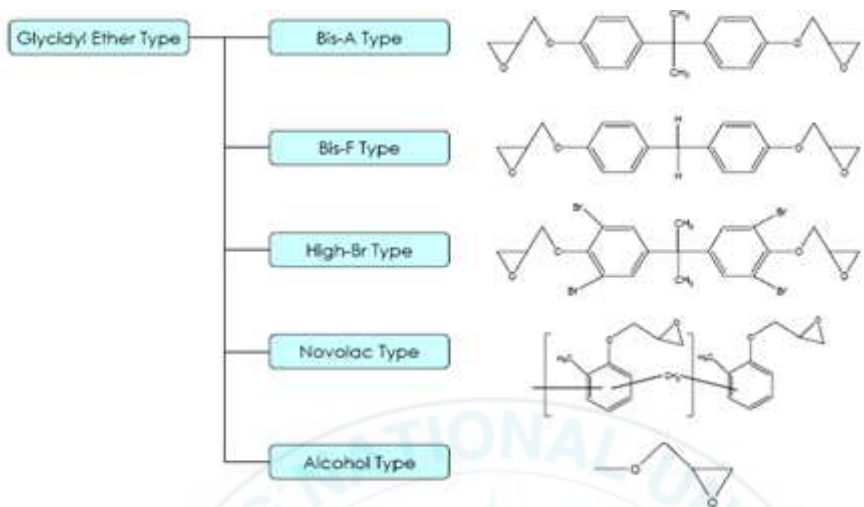


Figure 3. Classification by structures of epoxy.

구조에 따른 분류로 구별되는 에폭시수지의 특징을 Table 4에 나타내었다.[1-2]

Table 4. Classification and properties of epoxy resin structures

분류	특징
Bisphenol A형 에폭시	중합도가 올라갈수록 체인이 길어지게 되어 내충격성이나 가소성은 우수해지지만 단단하지 못하고 중합도가 낮을수록 단단하나 내충격성이나 유연성이 감소함 휘어짐에 강한 제품: 체인이 긴 제품을 사용 유리
노볼락(Novolac)형 에폭시	가격이 비쌈(일반수지에 비해) 관능기가 많아 가교밀도가 높음 내약품성, 내마모성, 접착성능 등이 뛰어남 기계부품, 전기전자부품, 복합소재용 수지로 사용
Bisphenol F형 에폭시	저점도, 고반응성, 우수한 내화학적, 내식성을 가짐 주형, 중방식, 바닥재 등에 사용
난연형	난연성을 얻기 위하여 에폭시 수지에 브로미네이트 한 것으로 요즘 환경규제 때문에 규제 대상 품목임
알콜형	반응성희석제로 저점도가 낮고 냄새가 나는 편임

이러한 에폭시 수지들은 강도 및 접착성이 우수하여 플라스틱안경렌즈 및 봉지제 등의 광학, 전자사업에 도입되었으며, 중굴절용(굴절률 1.5~1.56)인 BPA계 에폭시를 아크릴화하여 사용되었고, 고굴절용(굴절률 1.6~1.7)으로는 브롬화 에폭시를 아크릴화하여 사용되고 있다.

2-3. 광학수지 이론

광이란 천연광원으로써 태양을 일컬으며, 이는 지구상에 존재하는 모든 동식물의 생명 활동을 유지해주는 근본으로써, 파장이 짧은 자외선에서부터 가시광선 그리고 파장이 긴 적외선이 있는데 인간의 눈에 지각되는 영역으로, 380 nm ~ 780 nm 범위의 파장까지 물질파로 이를 가시광선이라 한다. 빛의 종류는 다음 Figure 4와 같이 전파영역, 광학영역, 광선영역으로 분류할 수 있다.

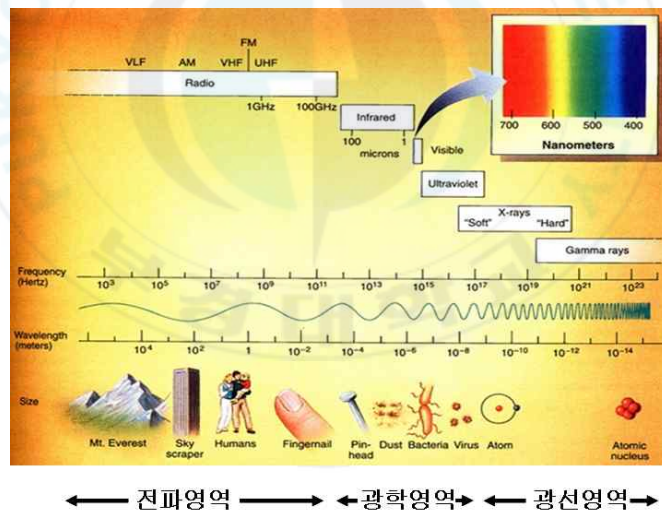


Figure 4. Optical wavelength of specific area.

광학산업이란 빛을 만들고 제어하며 활용하는 것과 관련된 광소재, 부품, 기기 및 시스템 산업을 일컬으며, 광학소재는 자연광이나 특정파장의 빛을 굴절, 전송, 집중, 분산시키며 제어된 빛을 이용하여 용도에 맞게 활용 및 응용할 수 있는 소재를 말하며, 광소재 산업은 지속적인 고도성장이 예상되는, 지식 기반의 선진형 산업으로써 자원의 제약이 없는 고부가가치의 21세기형 친환경 산업이다.

광학용 유기 소재 산업은 최근들어 급격히 개발되고 있으며, 미래 지향적인 산업으로 발전하리라 생각되며, 특히 광역학 치료용 유기소재(주로 porphyrin organic compound), 유기 반도체 발광 소재(Organic Light Emitting Diodes), 조명용 유기 소재, 안경용 광유기 소재 등이 활발히 개발되고 있다.

안경용 광유기 소재에서 고굴절률 광학렌즈는 특정한 파장의 빛 에너지에 반응하여 특정 파장의 빛을 흡수제어 할 수 있는 소재로써, 안경 산업, 의료기기산업, 전자재료산업, 광산업 등, 최근 수요가 폭발적으로 증가하고 있으나 국내에서는 전량 외국 선진사로부터 고가로 수입되고 있으며, 시급히 수입대체 기술을 개발할 필요성이 있다.

유기광학렌즈는 고굴절이면서도 비중이 낮아 가볍고 내충격성, 내열성, 성형성, 염색성, 광투과성, 아베수 등의 광학특성도 우수하여 다양한 광학제조분야에서 유용하게 이용될 수 있으며, 특히 높은 도수에서도 렌즈의 가장자리 두께를 얇게 할 수 있고 동시에 경량성이므로 높은 도수의 안경렌즈 제조에 유용하게 사용되어질 수 있다. 미래 의료기기 산업은 인간사회와 환경과의 조화를 중요시하는 방향으로 나아갈 전망이며 인구 고령화,

생활수준 향상에 따라 급속도로 성장할 것으로 예상되므로 첨단 미래 산업, 의료기기의 네트워크화 및 유비쿼터스화, IT, Nano, MEMS, Bio 등 신기술 출현에 따른 의료기기 응용범위가 확대될 것으로 판단된다. 안경 산업은 노동 집약적 소규모 기업형 산업이며, 다품종 소량 생산과 높은 기술적 파급 효과를 갖고 있으며, 수출 위주의 성장 잠재력이 큰 산업으로 유통의 생산 지배와 수입 안경의 국내 시장 잠식이 심화되고 있다.

광학용 유기 소재는 안경 산업, 의료기기 산업, 전자재료 산업, 광산업에 필수적인 소재로 안과용 렌즈, 콘택트 렌즈, 햇빛 차단 안경, 필터 사진기, 사진 용구의 광학 장치 또는 다른 광학및 관측 장치들, 판넬링 장식용품, 전시부품, 광학적 표시에 의한 정보 저장용 장치에 응용이 가능하여 많은 파급효과를 가져올 수 있다.[3-4]

2-4. 봉지재의 시장현황

발광다이오드(Light Emitting Diodes, LED)는 기존 발광원에 비해 높은 에너지 효율, 장수명, 고속응답 등의 장점을 가져 휴대전화기, LCD 백라이트를 넘어 일반조명에까지 상용화되어 오늘날 전자산업을 이끌고 있다. LED의 패키지에는 하우징, 칩, 봉지재 그리고 방열성 부품 등이 있고 봉지재가 LED 칩을 덮고 있다. 백색 LED의 고휘도 및 고출력화로 인해 종전의 내열성이 부족한 에폭시는 실리콘 재료로 대체되고 있다. 이 재료는 소수의 세계적 대기업이 기술을 독점하고 시장을 좌우하고 있다.

2-4-1. LED용 봉지재 역할 및 봉지재료 소개

세계적 에너지 절감 추세 및 화합물 반도체 기술발전에 따른 응용 고급화는 LED의 산업화를 빠르게 발전시키고 있다. 1993년 GaN 기반 청색 LED가 Nichia사에 의해 개발되고 1997년 황색(YAG) 형광체 사용에 의한 백색 LED 개발로 LED는 휴대전화, LCD 백라이트 그리고 일반 조명까지 상용화가 급진전되고 있다.

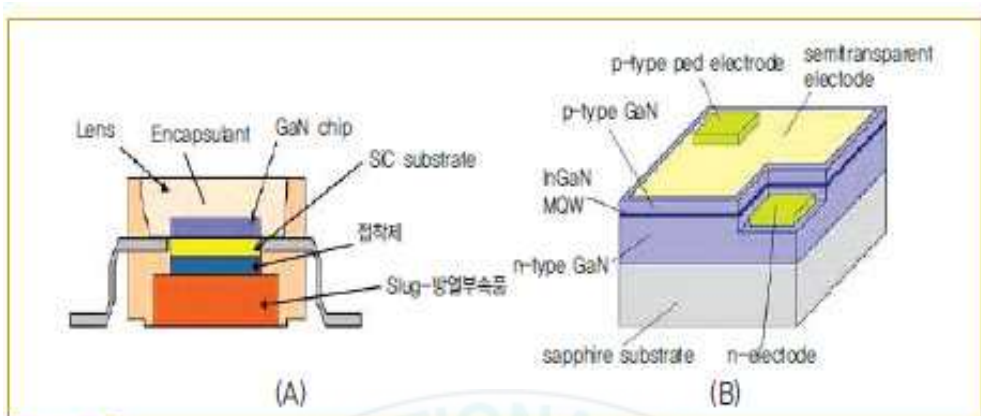


Figure 5. Structural sealant.

LED는 Figure 5처럼 발광 실현을 위해 패키지가 필요하며, 기계적 보호용 하우징, LED 칩, 형광체, 접착제, 봉지재, 방열성 부품 등으로 구성되어 있는데 봉지재가 LED 칩을 싸고 있다. 칩 발생 광에너지 중 약 15%만이 광으로 출력되고 나머지는 봉지재 등에서 흡수된다. 최근 고휘도 및 고출력화용 LED는 고온 작동으로 봉지재의 내열성을 요구한다. 고에너지의 단파장 빛에 의한 황변 저항이 커야하며 흡습 및 열팽창계수가 적어야 한다.

LED 광이 칩 밖으로 발산되기 위해 칩과의 계면에서 전반사가 없도록 봉지재 굴절률은 칩 굴절률보다 높아야 한다. 패키지의 방열판 등 열관리 설계개선에 한계가 있어 봉지재는 열전도성이 높아야 한다. 낮은 내열성과 단파장에서 황변되며 흡습성이 높은 종래의 에폭시 수지는 저출력에 사용되며 더 높은 출력의 백색광에는 실리콘 재료로 대체되고 있다. 압력

/습기에 대해서는 세라믹 또는 금속의 기밀봉지가 좋으나 양산에 부적합하다.

2-4-2. LED용 봉지재 기술추세 및 개발현황

세계 각국의 LED 기술수준은 Figure 6과 같이 선진 기술보유 회사와 우리나라와의 기술격차가 크다. LED 기술에는 광반도체 기술, 열관리 기술도 중요하지만 봉지재의 역할이 매우 크다. 에폭시 수지는 절연성, 및 투명성이 양호하며 기판과 접착력이 강하며 처방이 쉬우며, 저출력 LED 봉지재로 장기간 사용되어 왔다. 그러나 에폭시 수지 중 자외선 흡수가 가능한 방향족 고리가 있어 고출력 LED 경우, 황변현상이 쉬워 투과도가 떨어져 광 추출능력이 저하된다. 앞으로 생산표준이 될 표면실장 응용에서 무연, 납땜, 리플로우, 작업 온도 260℃에서 안정성이 과제이다.



Figure 6. LED energy changes by year.

2-4-3. LED 봉지재의 시장분석

에폭시 수지의 내열성과 화학적 안정성 개선을 위한 대책에는 방향족 고리의 비스페놀 A형을 지환식(사이클로 알리파틱) 에폭시로 대체하는 기술이 일반적이다. 특히 불순물과 경화 후 에폭시 잔존량을 줄여 실리콘 봉지재와 대등한 휘도 유지율을 보인 일본 다이셀화학공업의 예가 있다. 또는 내열성 실리콘 수지를 분자 내 또는 블렌딩하여 안정성을 높이는 기술 등이 있다.

한편, 실리콘 재료는 폴리디메틸실록산 구조가 대부분인데 메틸기 함유로 내열성은 강해 150℃ 근처까지 내열 황변성을 가져 LCD 백라이트 등에서 고휘도 LED 봉지재의 주류가 되었다. 그러나 굴절률이 낮아 페닐고리를 도입하여야 하는데 점도, 내열성 그리고 가스차단성 등을 고려하여 두 기 사이의 최적비를 찾아야 한다. 실리콘 재료의 약점인 기계적 강도 및 접착성 부족이 있다. 전극 등을 부식시키는 가스차단성 부족에는 페닐 실리콘 도입 등이 연구되고 있으나 내열성이 떨어져 해결이 필요하다.

세계 시장에서는 LED의 고휘도 고출력, 고연색성 요구가 강해져 방열기술 향상과 내열성 봉지재 재료의 향상, 형광체/도포방법 등의 연구가 장수명과 고품질화를 도모한다.

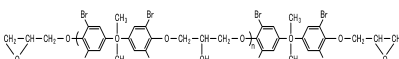
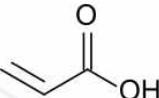
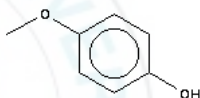
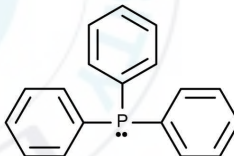
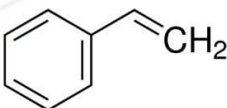
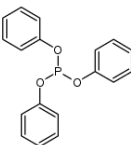
매출액 관련된 자료는 LED 소자를 몰딩하는 수지 재료 가운데 실리콘계 봉지재를 대상으로 했고 봉지재 그레이드 및 렌즈 성형재 그레이드가 포함되었다. LED용 봉지재는 적외광·가시광선 LED 패키지에 사용되는 에폭시계도 있지만, 백색 LED와 같은 고휘도 LED 패키지에는 내열성, 내광성, 내황변성이 뛰어난 실리콘계가 사용되고 있다. 2009년 이후, LCD TV의 백라이트 광원이 LED로 이행함에 따라, 실리콘계 봉지재 시장도 급속히 확대되었다. 2010년도 실리콘계 봉지재의 매출액은 전년대비 2.5배인 307억엔이 되었다.[5] 백라이트 광원의 LED화 진행에 더해 LED 조명의 보급도 향후 확대 요인으로 생각할 수 있다. 한편, 백색 LED 패키지의 생산 증가에 의해 봉지재도 저가격화가 진행되는 것 외에 백라이트 광원의 감소도 있어, 성장은 서서히 둔화될 전망이다. 2015년의 시장은 442억엔으로 예측되었다. Dow Corning과 Shin-Etsu社가 국내 시장의 80% 이상을 차지하고 있다. 내수시장이 약 500억원으로 추정되기도 한다.

3. 실험

3-1. 재료

브롬화 에폭시 아크릴레이트와 복합체는 다음과 같은 재료를 사용하여 제조하였다. 에폭시 수지는 브롬화 에폭시 수지로 국도화학에서 나오는 당량이 400 ± 20 g/eq이고, 상온에서 고형이며, 연화점이 70°C 인 YDB-400을 사용하였다. Acrylic acid(AA)는 LG화학에서 나오는 제품을 사용하였고, 합성촉매로 사용되는 triphenyl phosphine(TPP)은 Hokko Chemical 제품을 사용하였으며, 중합억제제로 사용되는 hydroquinone mono methyl ether(HQMME)는 Sigma-aldrich 제품을 사용하였다. 또, 열안정제인 triphenyl phosphite(TP)는 삼전화학제품을 사용하였고, Table 5에 구조를 나타내었다.

Table 5. Structures of raw materials for synthesis of epoxy resin

Function	Chemical	Structure
Epoxy	Brominated epoxy resin	
Acid	Acrylic acid(AA)	
Polymerization inhibitor	Hydroquinone mono methyl ether(HQMME)	
Catalyst	Triphenylphosphine (TPP)	
Diluent	Styrene monomer(SM)	
Additive	Triphenylphosphite (TP)	

3-2. 브롬화 에폭시 아크릴레이트의 합성

4구 플라스크에 브롬화 epoxy resin과 acrylic acid를 반응 몰 비로 투입한 뒤 중합억제제인 HQMME를 가열시 Acrylic acid의 자체 중합을 방지하기 위하여 0~100ppm 투입 후 플라스크 내부 온도를 70℃로 승온하여 혼합용해 한다. 반응 촉매인 triphenyl phosphine(TPP), Ethyltriphenylphosphonium Iodide(ETPPI), Tetramethylammonium Chloride(TMAC)를 7000 ppm 합성 시 각각 첨가하였다. 이때 급격한 발열반응이 일어나므로 촉매 투입 후 승온에 특별한 주의가 요구되며 사고방지를 위하여 냉각수 및 비점 높은 용제를 준비하여 만일의 사고를 대비한다. 발열이 멈춘 다음, 95~100 ℃를 유지하면서 산가가 2 mgKOH/g에 도달하면 반응을 종결한 후, 반응기 내부온도를 80 ℃로 낮추고 합성한 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지의 고형분이 각 80, 85, 90%가 되도록 SM를 첨가하였다. 이 단계에서 SM이 온도에 의해 자체중합이 일어날 수 있으므로 온도조절에 세심한 주의가 필요로 한다.

Table 6은 산가 분석방법을 나타내었고, Table 7 ~ 15에는 촉매와 희석제 농도를 달리한 반응 조성비를 나타내었고 Figure 8에는 반응 메커니즘을 나타내었다.

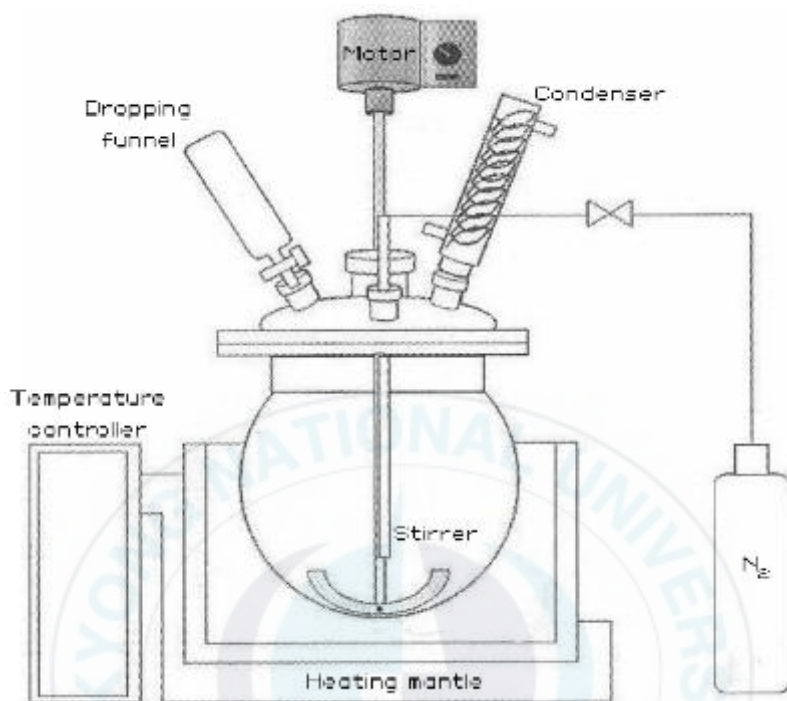


Figure 7. Reactor for epoxy modification.

Table 6. Process for acid analysis

검사이론	수지중에 유리 지방산의 잔량, 시료 1g 중의 유리지방산을 중화 시키는데 요하는 KOH의 mg을 나타낸다.
필요장비 및 시약	① 0.1N-KOH Methanol 표준액 : KOH(시약1급) 6.4 g을 물50 ml에 녹여 Methanol을 가하여 1l로 한다. ② 중성 혼합용제(Toluene : Butanol = 2 : 1) : 시약1급(부피비로 혼합한다.) ③ Phenol Pthalenie 지시약(1% Ethanol용액)
산가검사	① 시료의 1~2g을 200ml 삼각Flask에 정칭하여 중성 혼합용제 50ml를 가한 뒤 용해한다. ② Phenol Pthaleine을 지시약으로 하여 0.1N-KOH Methanol 용액으로 적정한다. ③ 15초이상 미홍색으로 유지되는 점을 종점으로 한다.
계산	산가(mg KOH/g) = $0.1 * F * V * 56.1 / W$ F : 0.1N-KOH Methanol 용액의 Factor V : 0.1N-KOH Methanol 용액의 적정량(ml) W : 시료의 채취량(g)

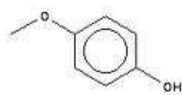
R-C(=O)-O-CH2-CH(CH3)-[O-C6H3(Br)-C(CH3)2-C6H3(Br)-O-CH2-CH(CH3)]_n-O-

Figure 8. Reaction Mechanism.

3-3 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지의 중합억제제 및 촉매에 따른 합성

브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지를 합성할 때 색상변화에 영향을 미치는 중합억제제인 HQMME의 투입량을 0~200ppm으로 투입량을 조절하고 합성 촉매인 triphenyl phosphine(TPP), ethyltriphenylphosphonium iodide(ETPPI), tetramethylammonium chloride(TMAC)를 7000 ppm을 반응 시 각 각 투입하여 합성을 진행 하였다.

Table 7. Compositions for synthesis of brominated epoxy acrylates with TPP as a catalyst

Sample code	Composition of prepolymer(g)				Diluent(wt%)
	YDB-400	AA	HQMME	TPP	
PEA-1	760	138	0.00	2.55	SM(10), SM(15), or SM(20)
PEA-2	760	138	0.01	2.55	
PEA-3	760	138	0.05	2.55	
PEA-4	760	138	0.10	2.55	
PEA-5	760	138	0.20	2.55	

Table 8. Compositions for synthesis of brominated epoxy acrylates with TMAC as a catalyst

Sample code	Composition of prepolymer(g)				Diluent(wt%)
	YDB-400	AA	HQM ME	TMAC	
PEA-6	760	138	0.00	2.55	SM(10), SM(15), or SM(20)
PEA-7	760	138	0.01	2.55	
PEA-8	760	138	0.05	2.55	
PEA-9	760	138	0.10	2.55	
PEA-10	760	138	0.20	2.55	

Table 9. Compositions for synthesis of brominated epoxy acrylates with ETPPI as a catalyst

Sample code	Composition of prepolymer(g)				Diluent(wt%)
	YDB-400	AA	HQMME	ETPPI	
PEA-11	760	138	0.00	2.55	SM(10), SM(15), or SM(20)
PEA-12	760	138	0.01	2.55	
PEA-13	760	138	0.05	2.55	
PEA-14	760	138	0.10	2.55	
PEA-15	760	138	0.20	2.55	

3-4 합성물의 선택

3-2에서 합성한 합성물 중 촉매인 Tetramethylammonium Chloride(TMAC)의 빠른 반응성으로 반응온도 조절이 어려워 Gel화가 되는 문제가 있으며 Ethyltriphenylphosphonium Iodin(ETPPI)은 반응성이 떨어져 반응시간이 길어지며 합성 중 변색이 발생하는 문제가 발생하였다. 따라서 반응시간과 변색, 발열 시 안정화시키는데 가장 적합한 Triphenyl phosphine(TPP)을 사용하여 합성 시 문제가 없는지 재현성 테스트를 진행하였으며 2차에 걸친 재현성 합성 시 유사한 굴절률, 색상, 점도의 결과를 얻어 TPP를 사용하여 합성한 합성물을 열경화 복합체 제조에 사용하였다.

3-5. 열경화 복합체 제조

합성된 브롬화 에폭시 아크릴레이트 중 PEA-1, PEA-2, PEA-3, PEA-4, PEA-5, PEA-1.1, PEA-2.1, PEA-3.1, PEA-4.1, PEA-5.1, PEA-1.2, PEA-2.2, PEA-3.2, PEA-4.2, PEA-5.2를 선정하여 Table 10~12에 나와 있는 조성비에 따라 Triphenyl phosphite(TP)를 0~4000ppm을 첨가 후 1시간 동안 혼합한 뒤 열 개시제인 V-65를 투입하여 20분 교반하여 100℃에서 1시간 경화하였다.[6-17]



Table 10. Compositions of brominated epoxy acrylates with different weights of triphenylphosphite as a thermal stabilizer (SM 10%)

Sample code	Formulation ratio							
	PEA-1	PEA-2	PEA-3	PEA-4	PEA-5	SM	TP	V-65
PEA-1-B1	70					30	0	0.1
PEA-1-B2	70					30	0.1	0.1
PEA-1-B3	70					30	0.2	0.1
PEA-1-B4	70					30	0.3	0.1
PEA-1-B5	70					30	0.4	0.1
PEA-2-B1		70				30	0	0.1
PEA-2-B2		70				30	0.1	0.1
PEA-2-B3		70				30	0.2	0.1
PEA-2-B4		70				30	0.3	0.1
PEA-2-B5		70	70			30	0.4	0.1
PEA-3-B1			70			30	0	0.1
PEA-3-B2			70			30	0.1	0.1
PEA-3-B3			70			30	0.2	0.1
PEA-3-B4			70			30	0.3	0.1
PEA-3-B5			70			30	0.4	0.1
PEA-4-B1				70		30	0	0.1
PEA-4-B2				70		30	0.1	0.1
PEA-4-B3				70		30	0.2	0.1
PEA-4-B4				70		30	0.3	0.1
PEA-4-B5				70		30	0.4	0.1
PEA-5-B1					70	30	0	0.1
PEA-5-B2					70	30	0.1	0.1
PEA-5-B3					70	30	0.2	0.1
PEA-5-B4					70	30	0.3	0.1
PEA-5-B5					70	30	0.4	0.1

Table 11. Compositions of brominated epoxy acrylates with different weights of triphenylphosphite as a thermal stabilizer (SM 15%)

Sample code	Formulation ratio							
	PEA- 1.1	PEA- 2.1	PEA- 3.1	PEA- 4.1	PEA- 5.1	SM	TP	V-65
PEA-1.1-B1	70					30	0	0.1
PEA-1.1-B2	70					30	0.1	0.1
PEA-1.1-B3	70					30	0.2	0.1
PEA-1.1-B4	70					30	0.3	0.1
PEA-1.1-B5	70					30	0.4	0.1
PEA-2.1-B1		70				30	0	0.1
PEA-2.1-B2		70				30	0.1	0.1
PEA-2.1-B3		70				30	0.2	0.1
PEA-2.1-B4		70				30	0.3	0.1
PEA-2.1-B5		70	70			30	0.4	0.1
PEA-3.1-B1			70			30	0	0.1
PEA-3.1-B2			70			30	0.1	0.1
PEA-3.1-B3			70			30	0.2	0.1
PEA-3.1-B4			70			30	0.3	0.1
PEA-3.1-B5			70			30	0.4	0.1
PEA-4.1-B1				70		30	0	0.1
PEA-4.1-B2				70		30	0.1	0.1
PEA-4.1-B3				70		30	0.2	0.1
PEA-4.1-B4				70		30	0.3	0.1
PEA-4.1-B5				70		30	0.4	0.1
PEA-5.1-B1					70	30	0	0.1
PEA-5.1-B2					70	30	0.1	0.1
PEA-5.1-B3					70	30	0.2	0.1
PEA-5.1-B4					70	30	0.3	0.1
PEA-5.1-B5					70	30	0.4	0.1

Table 12. Compositions of brominated epoxy acrylates with different weights of triphenylphosphite as a thermal stabilizer (SM 20%)

Sample code	Formulation ratio							
	PEA- 1.2	PEA- 2.2	PEA- 3.2	PEA- 4.2	PEA- 5.2	SM	TP	V-65
PEA-1.2-B1	70					30	0	0.1
PEA-1.2-B2	70					30	0.1	0.1
PEA-1.2-B3	70					30	0.2	0.1
PEA-1.2-B4	70					30	0.3	0.1
PEA-1.2-B5	70					30	0.4	0.1
PEA-2.2-B1		70				30	0	0.1
PEA-2.2-B2		70				30	0.1	0.1
PEA-2.2-B3		70				30	0.2	0.1
PEA-2.2-B4		70				30	0.3	0.1
PEA-2.2-B5		70	70			30	0.4	0.1
PEA-3.2-B1			70			30	0	0.1
PEA-3.2-B2			70			30	0.1	0.1
PEA-3.2-B3			70			30	0.2	0.1
PEA-3.2-B4			70			30	0.3	0.1
PEA-3.2-B5			70			30	0.4	0.1
PEA-4.2-B1				70		30	0	0.1
PEA-4.2-B2				70		30	0.1	0.1
PEA-4.2-B3				70		30	0.2	0.1
PEA-4.2-B4				70		30	0.3	0.1
PEA-4.2-B5				70		30	0.4	0.1
PEA-5.2-B1					70	30	0	0.1
PEA-5.2-B2					70	30	0.1	0.1
PEA-5.2-B3					70	30	0.2	0.1
PEA-5.2-B4					70	30	0.3	0.1
PEA-5.2-B5					70	30	0.4	0.1

3-6. 측정

▶ FT-IR 측정

브롬화 에폭시 아크릴레이트 반응 시 에폭시 및 아크릴릭 산이 소멸되는 것을 확인하기 위하여 IR 스펙트럼을 관찰하였다. 이때 사용한 FT-IR은 Agilent(USA)사의 CARY-630 모델을 사용하였다.

▶ 점도 측정

합성된 브롬화 에폭시 아크릴레이트의 SM 함량분 10%, 15%, 20%의 점도를 측정하고 경화 조성물은 브롬화 에폭시 아크릴레이트 70%, SM 30%를 혼합하여 Triphenyl phosphite 각 0~4000ppm, V-65 1000ppm 투입 후 20분 교반하여 BROOKFIELD(U.S.A)사의 RVT모형을 사용하여 점도를 측정하였다.

▶ 저장안정성 측정

60℃오븐에 보관하여 1일 간격으로 겔화 진행 여부를 확인하였다.

▶ 색상 측정

합성된 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지 및 복합체 경화물의 색상을 측정하기 위하여 NIPPON DENSHOKU (JAPAN)사의 COH-400모형을 사용하였다.

▶ 굴절률 측정

합성된 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지 및 복합체 경화물의 굴절률을 측정하기 위하여 ATAGO사(JPN)의 NAR-1T LIQUID모형을 사용하였다.

▶ 열변색 테스트

오븐을 이용하여 100℃부터 130℃까지 각각 1시간에서 4시간 까지 열을 가하여 경화된 시편의 변색유무를 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. FT-IR 분석

브롬화 에폭시 아크릴레이트의 합성 여부를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 Figure 9에 나타내었다. Acrylate의 C=O bond가 1720 cm^{-1} 과 2700 cm^{-1} 나타나 있고 불포화 acrylate에 기인하는 peak가 1637 cm^{-1} 에서 나타나 있으므로 합성 중 불포화 결합에서 반응이 일어나지 않고 epoxy acrylate가 합성 되었음을 확인 하였다.

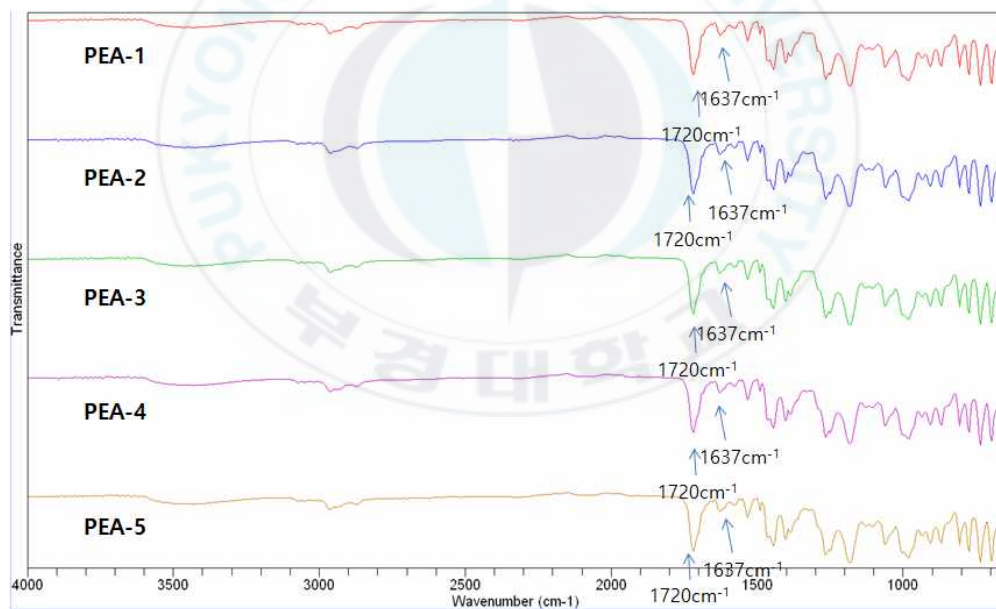


Figure 9. FT-IR spectrum of brominated epoxy acrylates.

4-2. 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지 합성물의 점도

합성된 브롬화 에폭시 아크릴레이트의 점도를 측정하기 위해 이용한 BROOKFIELD(U.S.A)사의 RVT모델은 측정하려는 유체에 spindle을 담그고 일정한 속도로 회전시킬 때 발생하는 torque값을 측정하는 형태이다. 합성품 및 열경화 복합체의 점도는 작업성에 큰 영향을 미치므로 매우 중요한 인자라고 할 수 있다. 점도의 측정은 합성 직후 500 ml 샘플을 채취한 다음 냉각한 뒤 25℃에서 측정하였다. Figure 11에 나타난 바와 같이 중합억제제투입량에 따라 SM 10%의 합성물은 70400~71200cps, SM 15%의 합성물은 30800 ~ 31600cps, SM 20%의 합성물은 13000~13600cps로 점도가 유사하게 나타남을 확인함으로써 합성 중 acrylic acid의 자체중합이 일어나지 않음을 확인하였다.

이러한 결과는 100℃를 반응온도로 합성 시 중합억제제(HQMME)의 투입량은 acrylic acid의 중합과 관련성이 적은 것으로 판단된다.[18-24]

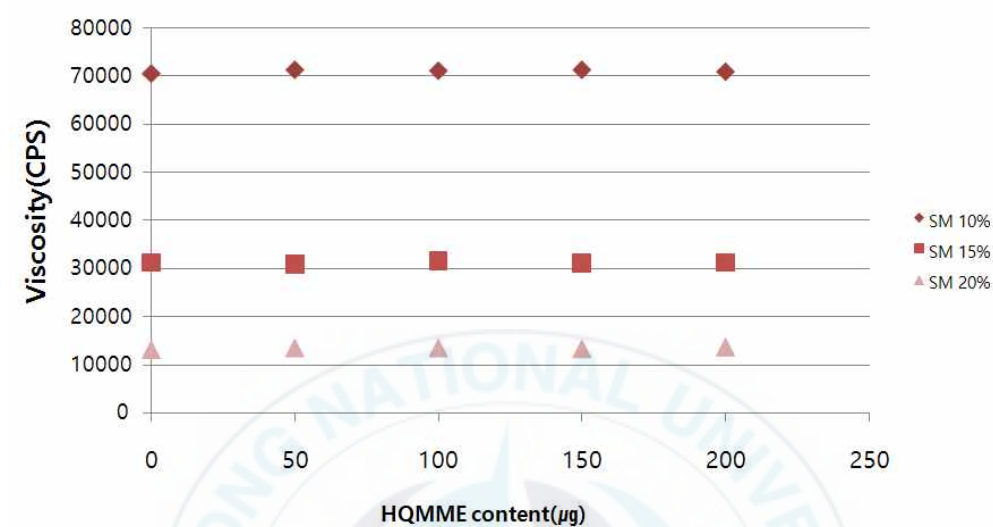


Figure 10. Viscosities of brominated epoxy acrylates with different contents of HQMME.

4-3. 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지 합성물의 굴절률

합성된 브롬화 에폭시 아크릴레이트의 굴절률을 측정하기 위해 ATAGO사(JPN)의 NAR-1T LIQUID모형을 사용하였으며 굴절률은 경화물의 두께를 결정하며 굴절률이 높을수록 두께를 얇게 할 수 있어 제품의 경량화를 위한 매우 중요한 인자라고 할 수 있다. Figure 12에 나타난 바와 같이 중합억제제 투입량과 관계없이 굴절률이 1.594로 일정하게 나온 것을 확인 할 수 있었으며, 이러한 결과는 100℃를 반응온도로 합성 시 중합억제제(HQMME)의 투입량은 합성과는 관계가 적은 것으로 판단된다.

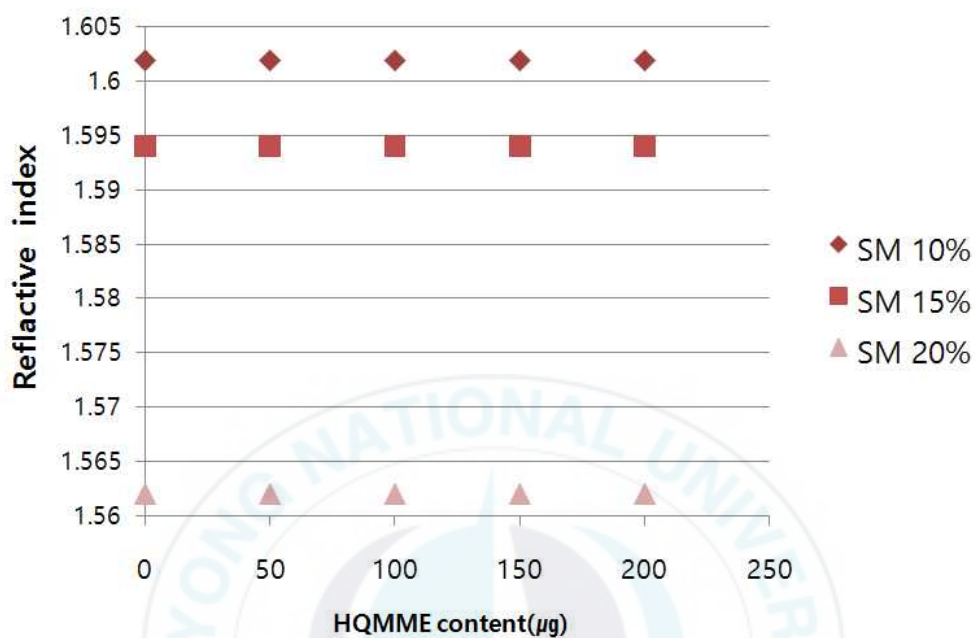


Figure 11. Refractive index of brominated epoxy acrylates with different contents of HQMME.

4-4. 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지 합성물의 저장안정성

브롬화 에폭시 아크릴레이트 합성 시 중합억제제(HQMME) 투입량에 따른 저장성을 확인하기 위하여 60℃ 오븐에서 시간경과에 따른 겔화여부를 확인하여 결과를 Figure 13에 나타내었다. SM함량과 관계없이 HQMME의 투입량이 증가함에 따라 저장안정성이 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 SM함량이 낮을수록 저장안정성이 월등히 향상됨을 보였다. 이러한 결과로부터 중합억제제가 저장안정성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

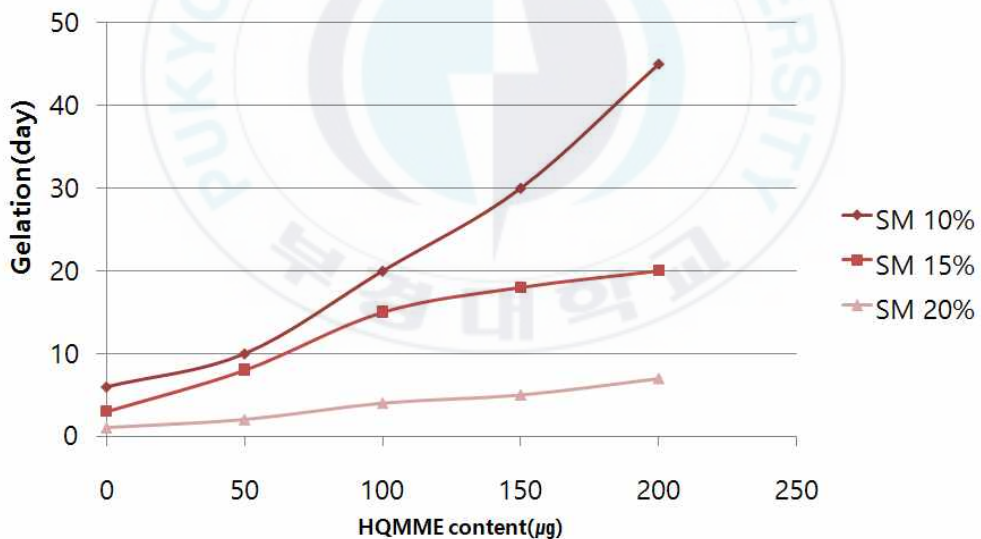


Figure 12. Gelation times of brominated epoxy acrylates with different contents of HQMME.

4-5. 색상 측정

합성된 브롬화 에폭시 아크릴레이트의 색상을 측정하기 위해 NIPPON DENSHOKU (JAPAN)사의 COH-400모형을 사용하였으며 색상은 제품으로서의 가치유무를 좌우하는 매우 중요한 인자라고 할 수 있다. Figure 14에 나타난 바와 같이 중합억제제 투입량과 관계없이 0.17~0.21 Gardner로 거의 유사하게 나온 것을 확인 할 수 있었으며, 이러한 결과는 100℃를 반응온도로 중합 할 때 중합억제제의 투입량은 중합도 등에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 보여진다.

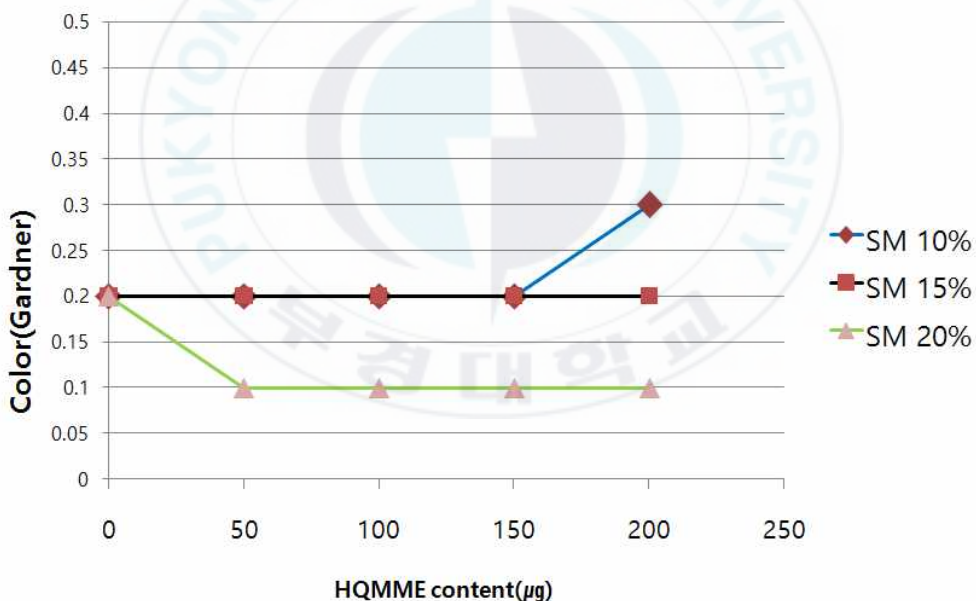


Figure 13. Color of brominated epoxy acrylates with different contents of HQMME.

4-6. 경화조성물의 점도

경화조성물의 점도는 합성수지와 SM의 비율을 7:3으로 하여 Triphenylphosphite를 합성수지와 SM혼합량에 대비하여 각 0, 1000, 2000, 3000, 4000ppm을 투입하고 열 개시제인 V-65를 1000ppm 투입하여 1시간 교반 후 측정하여 결과를 Figure 15에 나타내었다.

Figure 15 합성물의 점도에 따라 60~100cps 차이를 보였으며, 이는 기타 첨가제와 점도는 무관함을 나타냈다.

합성 시 SM의 투입량이 적을수록 점도가 높게 나타났으며 많을수록 점도가 높게 나타났다. 점도는 합성물의 점도와 비례함을 확인하였다.

SM 20% 투입제품의 점도는 ± 20 cps 차이로 거의 유사하여 생략하였다.

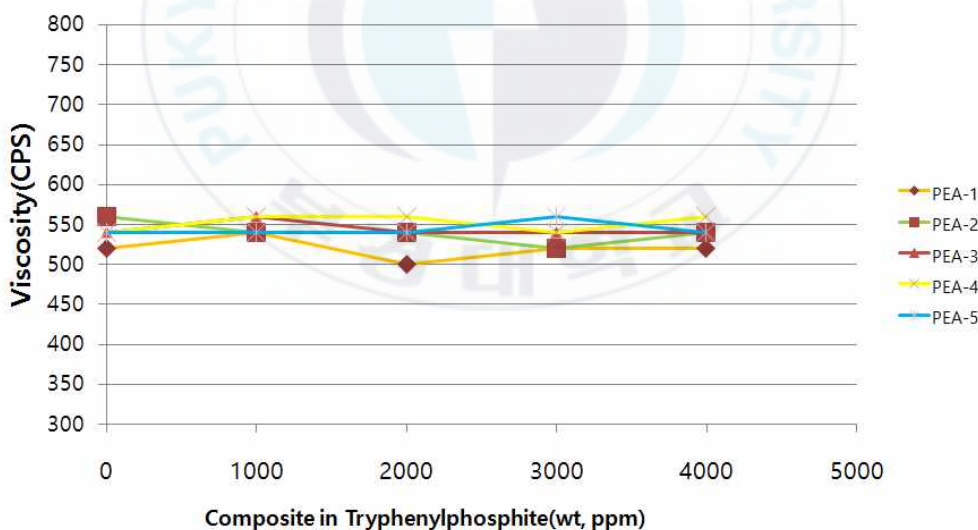


Figure 14. Viscosities of curable compounds with different contents of triphenylphosphite (10% SM).

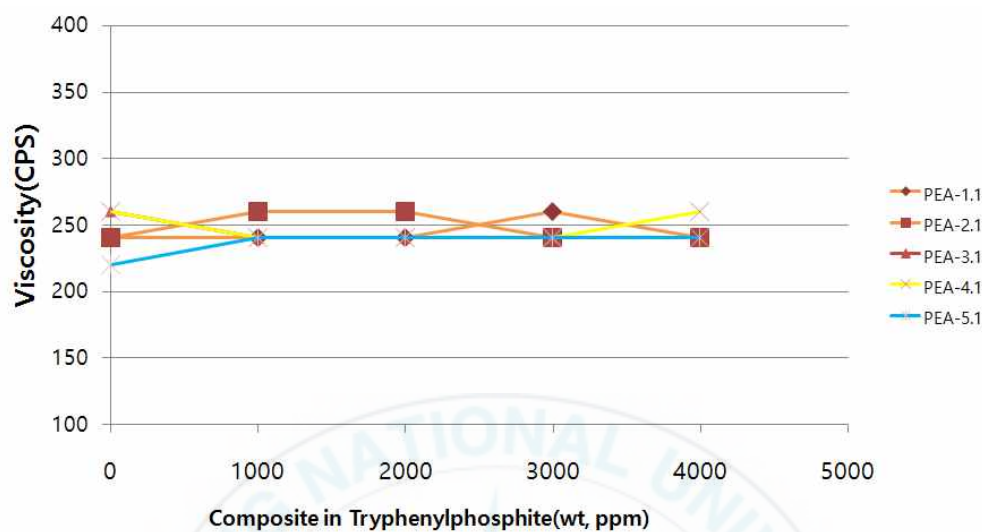


Figure 15. Viscosities of curable compounds with different contents of triphenylphosphite (15% SM).

4-7. 경화조성물의 색상

경화조성물의 점도는 합성수지와 SM의 비율을 7/3에 열중합개시제인 V-65를 1000ppm 혼합한 후 열안정제인 Triphenylphosphite를 각 0, 1000, 2000, 3000, 4000ppm을 투입한 후 1시간 교반 한 후 측정하여 결과를 Figure 17~19에 나타내었다.

그 결과 합성물의 점도에 따라 0.1~0.3G 차이를 보이며 색상이 좋아졌다, 조성물의 경우 색상이 좋은 SM이 추가투입 됨에 따라 색상이 좋아짐을 확인하였으며 이는 단순 블렌딩으로 합성수지의 색상에 비례함을 확인하였다.

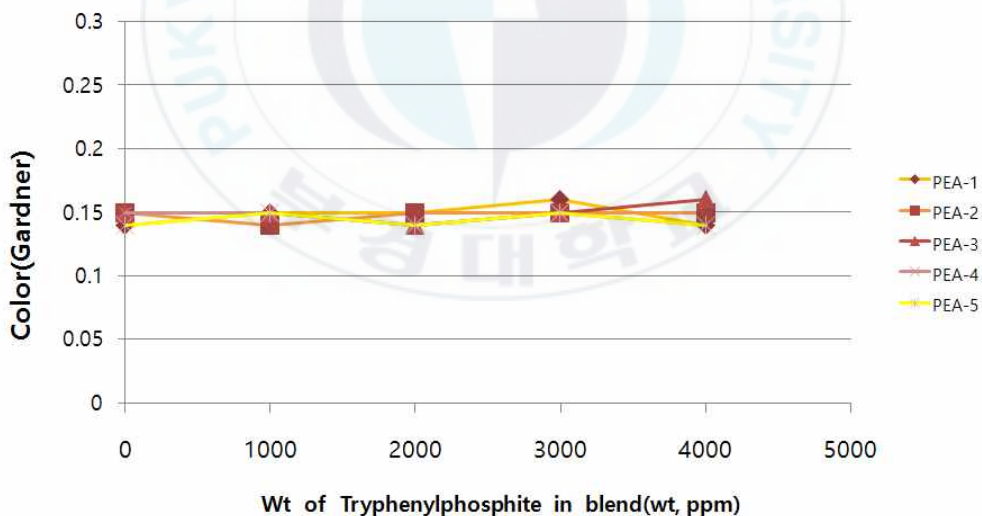


Figure 16. Color of cured brominated epoxy acrylates with different contents of triphenylphosphite. (10% SM)

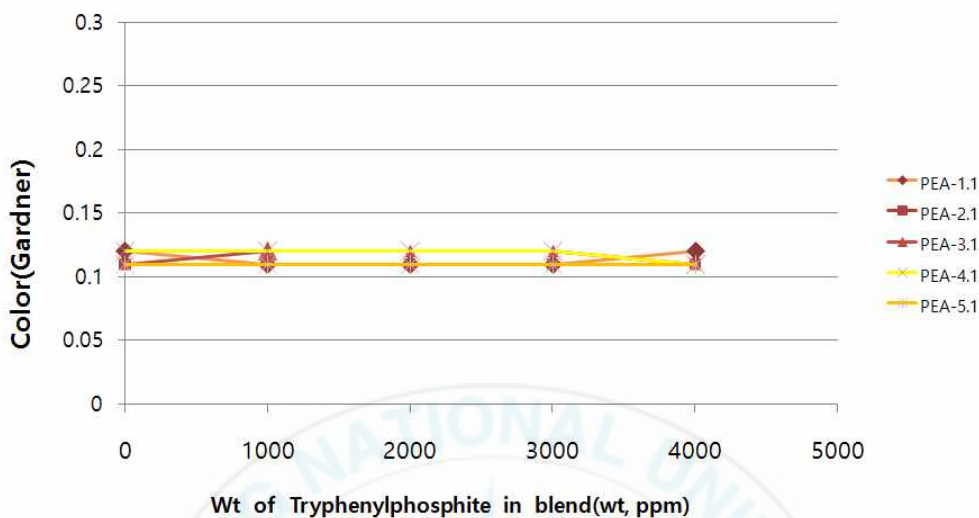


Figure 17. Color of cured brominated epoxy acrylates with different contents of triphenylphosphite. (15% SM)

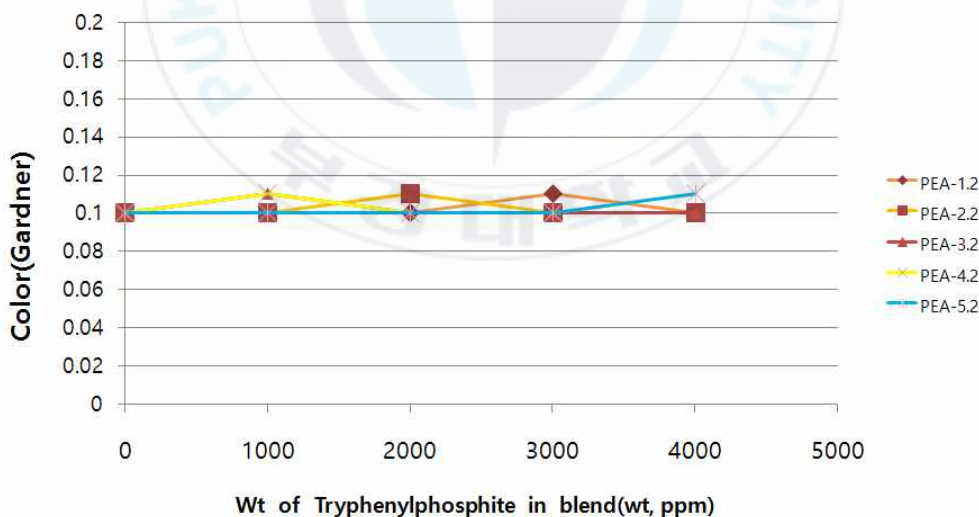


Figure 18. Color of cured brominated epoxy acrylates with different contents of triphenylphosphite. (20% SM)

4-8. 경화물의 색상

경화에 따른 색상변화를 관찰하기 위하여 Triphenylphosphite의 함량을 달리하여 제조된 조성물을 100℃에서 1시간동안 경화한 후 색상 변화를 관찰하였고 결과를 Figure 20~22에 나타내었다.

결과로부터 Triphenylphosphite에 큰 영향을 받지는 않았으나 함량증가에 따라 색상이 조금 향상되는 경향을 보였다. 특히 SM 함량이 증가 할 수록 Triphenylphosphite의 영향이 증가하였고 색상도 향상되었다.

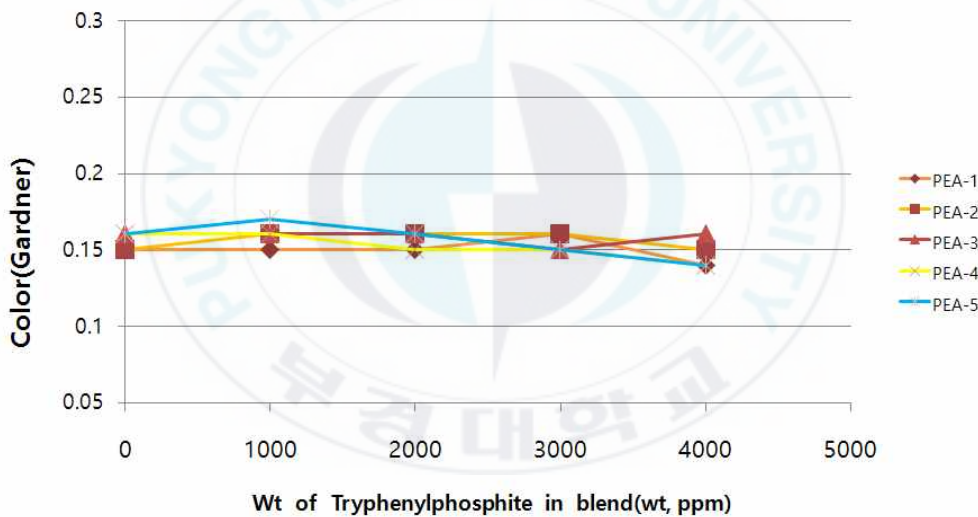


Figure 19. Color of cured samples at 100℃ for 1hr (SM 10%).

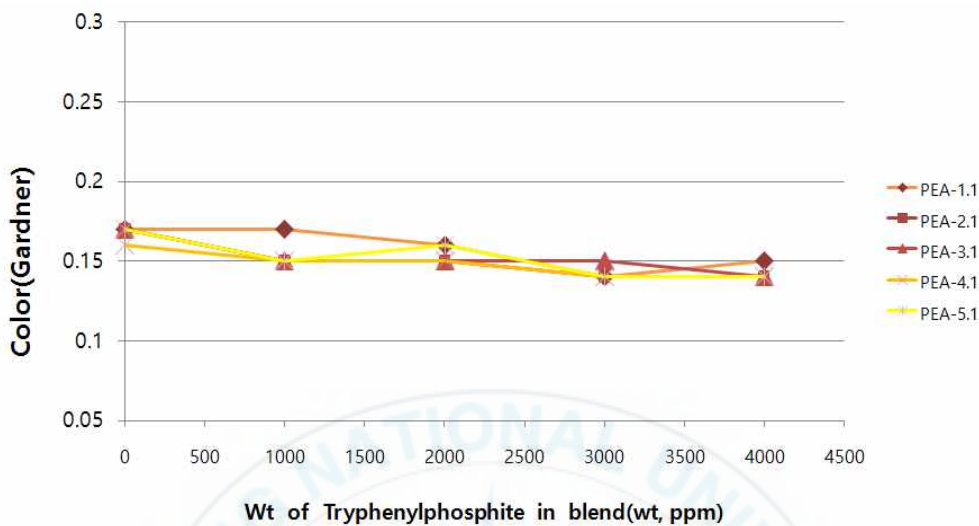


Figure 20. Color of cured samples at 100°C for 1hr (SM 15%).

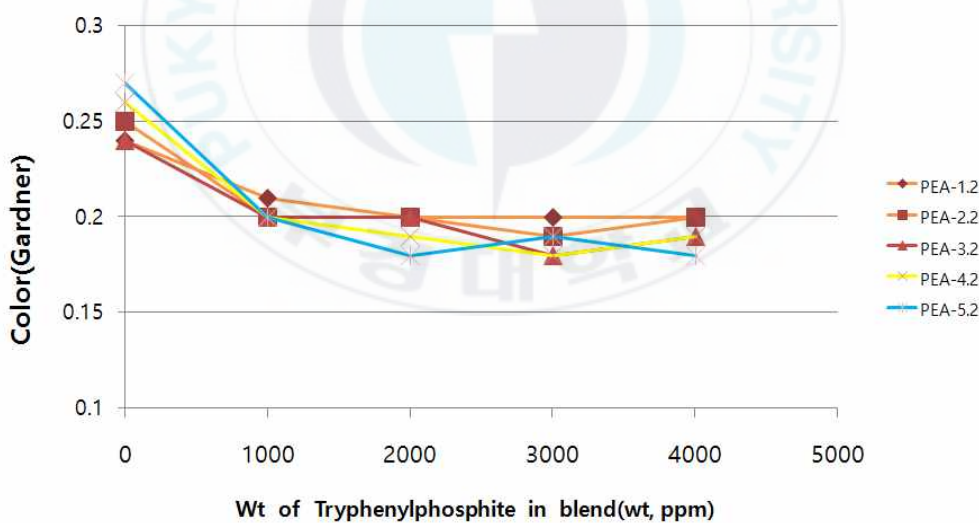


Figure 21. Color of cured samples at 100°C for 1hr (SM 20%).

4-9. 열변색 테스트

합성된 브롬화 에폭시 아크릴레이트의 경화물 색상을 측정하기 위해 Lovibond사의 PFX-i Series 모델을 사용하였으며 열경화 시 변색유무는 매우 중요한 인자라고 할 수 있다. Figure 24~30에 나타난 바와 같이 열안정제인 Triphenylphosphite의 투입량에 따라 열경화 시 색상변화에 차이가 있음을 확인할 수 있었으며, 이는 열안정제가 양과겹질 현상에 의해 열변현상을 막아주는 것으로 판단된다.

SM 함량에 관계없이 거의 유사한 색상변화를 나타내었다. 반면에 중합억제제인 HQMME 함량이 증가할수록 변색이 심하게 나타났다.

또한 경화온도의 증가는 경화 테스트 완료 후 6시간 이상 냉각한 뒤 진행 하였다.

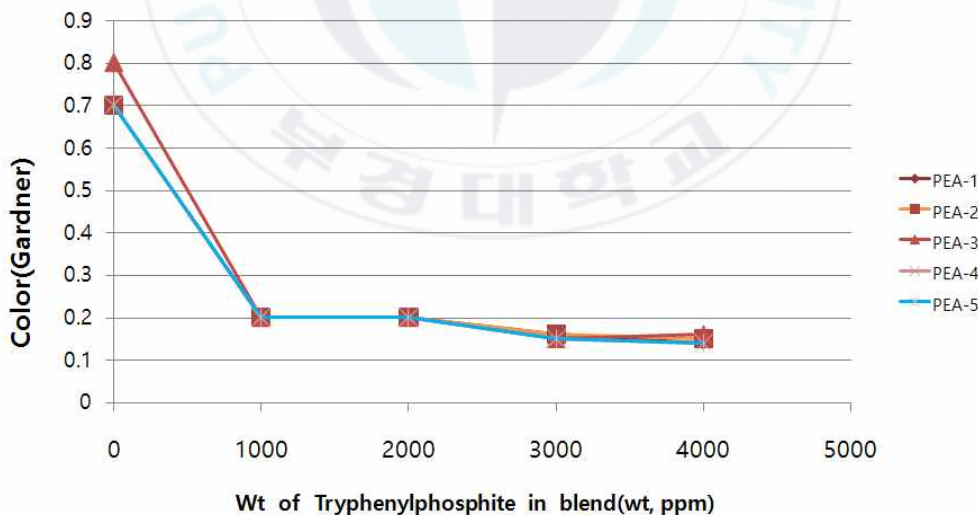


Figure 22. Color of cured samples at 120°C for 1hr (SM 10%).

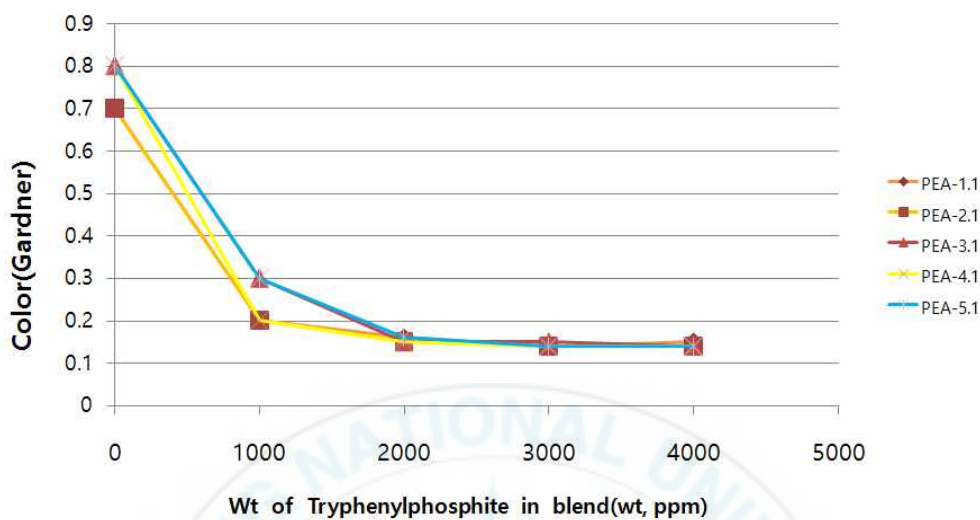


Figure 23. Color of cured samples at 120°C for 1hr (SM 15%).

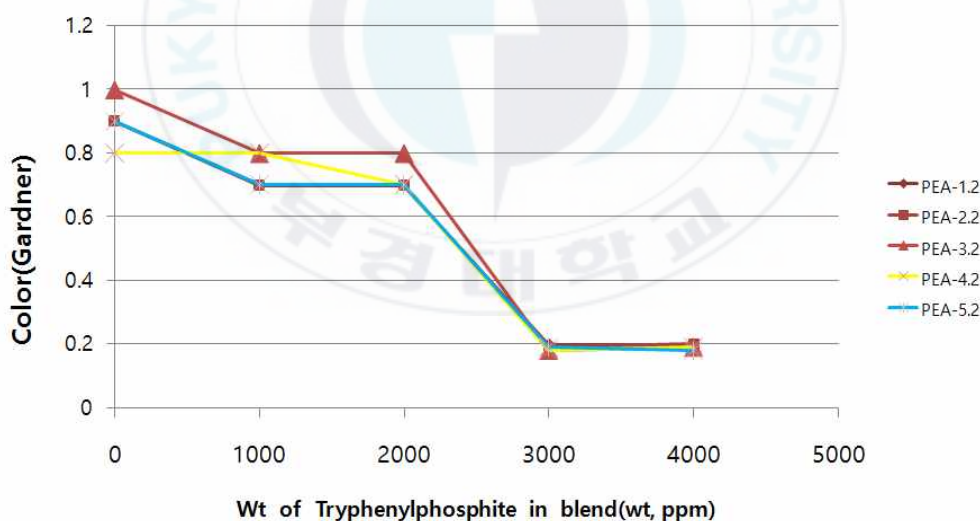


Figure 24. Color of cured samples at 120°C for 1hr (SM 20%).

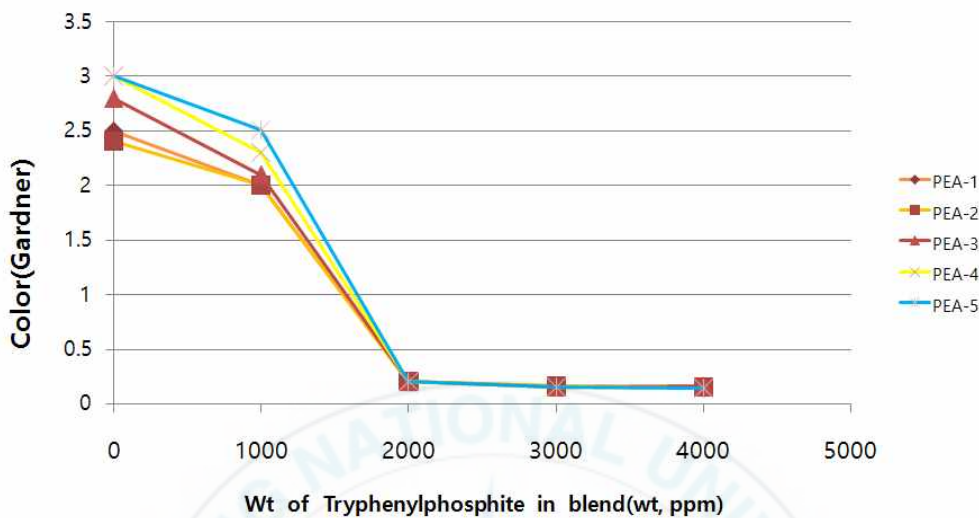


Figure 25. Color of cured samples at 130°C for 1hr (SM 10%).

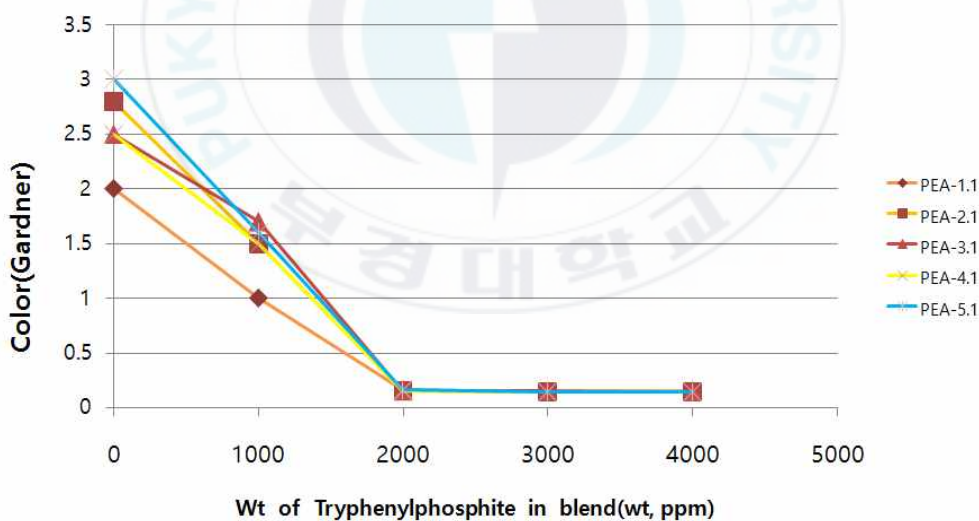


Figure 26. Color of cured samples at 130°C for 1hr (SM 15%).

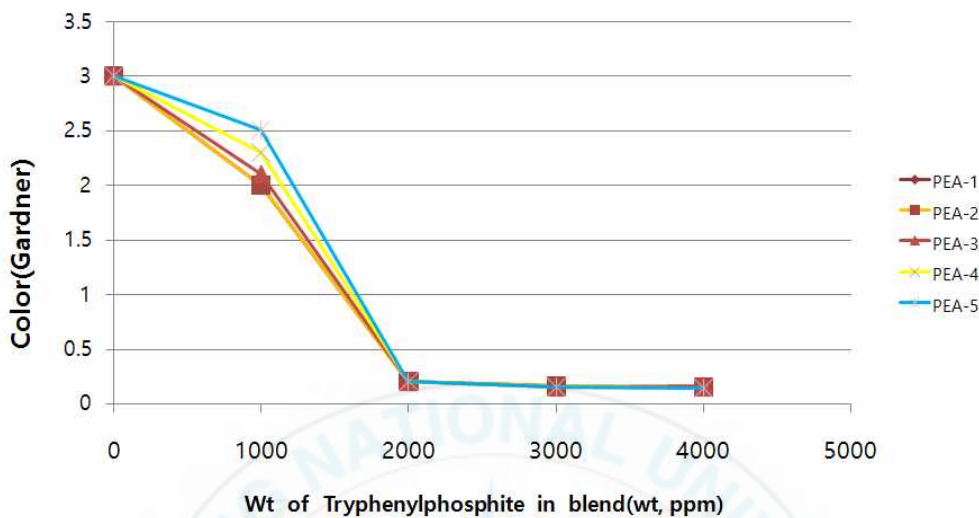


Figure 27. Color of cured samples at 140°C for 1hr (SM 10%).

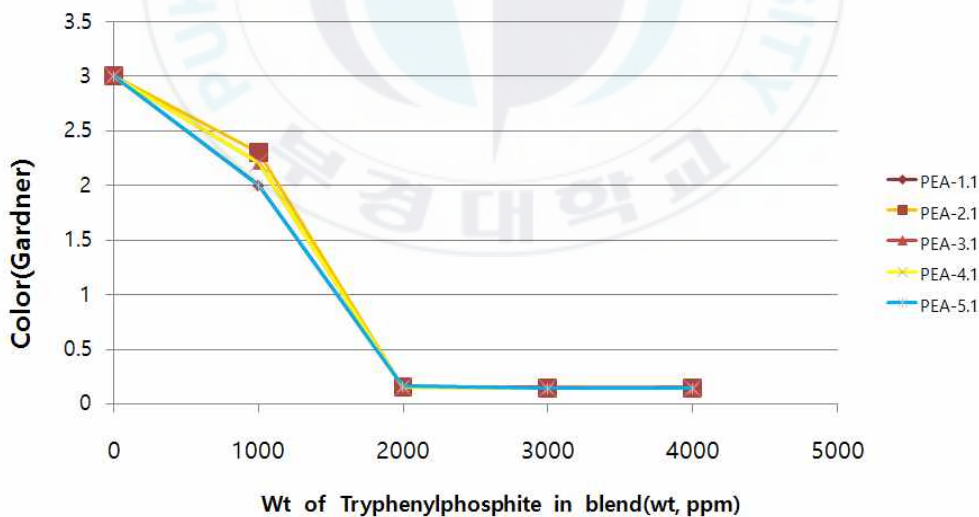


Figure 28. Color of cured samples at 140°C for 1hr (SM 15%).

5. 결론

광학렌즈분야의 고굴절률의 브롬화 에폭시 아크릴레이트 수지의 합성 시 열안정제 및 중합억제제 첨가로 합성물의 색상 및 경화물의 변색성을 본 결과로 아래와 같은 결론을 도출할 수 있었다.

▶ 본 실험중 합성 시 반응온도를 제어하지 못하여 온도가 급격히 상승한 실험이 있었고 그 실험에서 130℃ 이상에서 변색이 진행되었으며, 150℃ 이상에서 겔화가 진행 되었다. 합성 시 반응온도는 130℃를 초과하지 않아야 하며 110℃이하가 적당하다고 판단된다.

▶ 합성시 촉매인 Tetramethylammonium Chloride 반응성이 빨라 발열을 조절하기 어려웠으며 Ethyltriphenylphosphonium Iodin은 반응성이 떨어져 반응시간이 길어지고 합성 중 변색이 발생하는 문제가 있어 사용함에 있어 문제가 발생하였다. 따라서 반응시간과 변색, 발열 시 안정화시키는 데 가장 적합한 중합촉매는 TPP로 나타났다.

▶ 중합억제제인 HQMME는 합성 시 색상 및 열변색에는 영향이 거의 없었으며, 자체 중합에 의한 겔화 즉 저장 안정성에 영향을 미침을 확인하였다.

▶ TP의 투입량에 따라 경화 시간별 색상에 영향을 미침을 확인하였으며, 이는 인계 열안정제인 TP가 양과깍질현상에 의하여 변색을 방지해 준다고 판단된다.

▶ Styrene monomer의 투입량에 따라 저장성 및 변색유무 작업성이 달라짐을 확인하였으며 10%일 때 점도가 높아 작업성이 나빠졌고 20%일 때는 저장안정성이 떨어져 겔화가 빠르게 진행됨에 따라 15%가 가장 적합하다고 판단된다.

▶ Styrene monomer의 투입량 10%,15%에서 TP의 투입량이 2000, 3000, 4000 ppm의 경우 유사한 색상변화를 나타내었고, 작업성 및 색상변화정도를 보아 SM 15%의 합성물에 경화 조성물 제조 시 TP의 투입량이 2000ppm의 조성물이 가장 적합하다고 판단된다.

References

1. 김박윤, 에폭시 수지, 대광서림(2000).
2. 이창훈, 실용에폭시 핸드북(2009).
3. 강현식, 안경재료학(2010).
4. 성풍주, 옵토메트리개론 안경재료학(2010).
5. 산업교육연구소, 신사업의 부품·소재/재료·장비 신기술/시장 및 특허 세미나교재(2009)
6. M. Braithwaite, S. Davidson, R. Holman, C. Lowe, P. K. T. Oldring, M. S. Salim, and C. Wall, Chemistry & tecknology ofUV& EB formulation for coatings, inks & paints, ed. P. K. T. Oldring, SITA Technology, London (1991).
7. 에폭시 아크릴계 광학렌즈용 수지 조성물 및 이를 이용한 광학렌즈의 제조방법(Resin Composition for Optical Lens and Optical Lens Using It) 1020120058655
8. 광학렌즈용 경량성 고굴절 수지 및 이를 이용한 광학렌즈(Resin Composition for Optical Lens Having Light Weight and High Refractive Index, and the Optical Lens Using It) 1009122740000
9. 맑으면서 투명하고 내열성과 내충격성이 뛰어난 광학수지 조성물, 이를 이용한 플라스틱 안경 렌즈 및 그 제조 방법(Optical Resin Composition Having Clear Brightness, High Thermal Resistance and High Impact Resistance, the Plastic Ophthalmic Lens and its Manufacturing Method) 1016375410000
10. 내충격성이 우수한 고굴절 광학렌즈용 수지 조성물, 이를 이용한 고굴절 광학렌즈 및 그 제조 방법(High Refractive Index Optical Resin Composition Having Improved Impact Resistance, High Refractive Index Plastic Optical Lens and Manufacturing Method of the Plastic Optical Lens) 1011422660000

11. 내열성이 우수한 초 고굴절 광학수지 조성물 및 이를 이용한 광학렌즈의 제조방법(Super-High Refractive Index Optical Resin Composition Having High Thermal Resistance and Method of Preparing Optical Lens Using It) 1007043140000
12. 내충격성이 우수한 광학수지 조성물 및 이를 이용한 광학렌즈의 제조방법(Optical Resin Composition Having High Impact and Method of Preparing Optical Lens Using It) 1020150014418
13. 에폭시 아크릴계 광학렌즈용 수지의 주형 중합 방법 및 내부 이형제를 포함한 에폭시 아크릴계 광학렌즈용 수지 조성물(Mold polymerization method for epoxy acryl optical lens and the resin composition containing internal mold release agents) 1012274360000
14. 멀티코팅 후 내열성과 내충격성이 우수한 광학수지 조성물, 이를 이용한 플라스틱 안경 렌즈 및 그 제조 방법(Optical Resin Composition Having Impact Resistance and Heat Resistance of Multi-Layer, the Plastic Ophthalmic Lens and its Manufacturing Method) 1009394510000
15. 에폭시 아크릴계의 고굴절 광학재료용 중합성 조성물 및 에폭시 아크릴계 고굴절 광학재료의 제조방법(Polymerizable composition for epoxy acryl based high refractive optical material and method of preparing the optical material) 1020140061284
16. 에폭시 아크릴계 중굴절 광학렌즈용 수지 조성물 및 그 제조방법(A method of preparing epoxy acryl based optical material) 1020150071170
17. 고굴절 광학재료용 중합성 조성물 및 고굴절 광학재료의 제조방법(Polymerizable composition for high refractive optical material and method of preparing the optical material) 1020150018006
18. 고굴절 광학재료용 중합성 조성물과 이의 광변색성 조성물 및 이들을 이용한 고굴절 광학재료의 제조방법(Polymerizable composition for high refractive optical material and its photochromic composition, and method of preparing the optical material using them) 1020150000842
19. 에폭시 아크릴계 광학재료용 중합성 조성물 및 에폭시 아크릴계 광학재료의 제조방법(Epoxy acryl based polymerizable composition and method of preparing epoxy acryl based optical material) 1020140027891

20. 저장 안정성이 향상된 에폭시 아크릴계 광학재료용 중합성 조성물 및 에폭시 아크릴계 광학재료의 제조방법(Polymerizable composition based on epoxy acryl compounds with improved storage stability and method of preparing optical material based on the epoxy acryl compounds) 1020140027890
21. 에폭시 아크릴계 광학재료의 제조방법(A method of preparing epoxy acryl based optical material) 1020140029275
22. 에폭시 아크릴계 광학재료의 제조방법(A method of preparing epoxy acryl based optical material) 1020140030057
23. 에폭시 아크릴계 광학재료용 중합성 조성물 및 에폭시 아크릴계 광학재료의 제조방법(Epoxy acryl based polymerizable composition and method of preparing epoxy acryl based optical material) 1020140022737
24. 내충격성 및 멀티막의 내열성이 우수한 광학수지 조성물, 이를 이용한 플라스틱 안경 렌즈 및 그 제조 방법(Optical Resin Composition Having Impact Resistance and Heat Resistance of Multi-Layer, the Plastic Ophthalmic Lens and its Manufacturing Method) 1020100102987