

OG POSS의 첨가가 DGEBA/DDM의 열적, 기계적 물성에 미치는 영향

최충현* · 김윤호* · 사라스 쿠마 사티시 쿠마* · 김천곤*†

Thermal and Mechanical Properties of OG POSS Filled DGEBA/DDM

Chunhyeon Choi*, YunHo Kim*, Sarath Kumar Sathish Kumar*, Chun-Gon Kim*†

ABSTRACT: A study on the low Earth orbit (LEO) space environment have been conducted as a use of composites have increased. Among the LEO environmental factors, atomic oxygen is one of the most critical factors because atomic oxygen can react and erode a surface of polymer-based composite materials. POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) materials have been widely studied as an atomic oxygen-resistant nanomaterial. In this study, nanocomposites, which are composed of OG (Octaglycidyl dimethylsilyl) POSS nanomaterials and DGEBA/DDM epoxy, were fabricated to find out its thermal and mechanical properties. FT-IR results showed that the nanocomposites were fully cured and contained OG POSS enough. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry were performed to measure the thermal properties of the nanocomposites. The initial mass loss temperature and char yield were increased through the filling of OG POSS. As the content of OG POSS increased, glass transition temperature tended to increase to 5 wt.% of OG POSS, but the temperature decreased significantly at 10 wt.% of OG POSS. The tensile test results showed that the content of OG POSS did not affect tensile strength and tensile stiffness.

초 록: 복합재료의 우주환경에서의 사용이 증가하면서 복합재료의 우주환경저항성에 대한 연구가 수행되어 왔다. 우주환경 중에서도 원자 산소는 복합재료의 기지재료와 반응하고 표면을 침식하여 이에 대한 보호는 필수적이다. 본 연구에서는 원자 산소 저항성 향상을 위해 연구되고 있는 POSS(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)의 하나인 OG POSS(Octaglycidyl dimethylsilyl POSS)를 DGEBA/DDM 에폭시에 첨가하여 OG POSS/에폭시 나노복합재료를 제작하였고 OG POSS로 인하여 발생하는 열적, 기계적 물성의 변화를 확인하였다. FT-IR 분광기를 통하여 경화도와 나노복합재료 내의 OG POSS를 확인하였다. 나노복합재료의 열물성을 측정하기 위하여 열중량분석과 시차주사열량분석을 수행한 결과, 초기 질량감소온도가 향상되었고 char yield가 증가하였다. OG POSS의 함량이 증가하면서 Tg는 OG POSS 5 wt.%까지 증가하는 추세를 보였지만, 10 wt.%에서 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. OG POSS 나노복합재료에 대하여 수행된 인장시험에서는 OG POSS가 10 wt.% 함유되었을 때까지 에폭시의 인장물성을 유지함을 확인하였다.

Key Words: 다각형 올리고머 실세스퀴옥산(Polyhedral oligomeric silsesquioxane), 나노복합재료(Nanocomposites), 에폭시(Epoxy), 열물성(Thermal properties), 기계적 물성(Mechanical properties)

1. 서 론

복합재료는 높은 비강도와 비강성을 지녀 경량화가 중

요시되는 항공우주산업에서의 사용이 점차 증대되고 있다. 하지만 복합재료는 기존의 금속재료와 달리 우주환경에 취약한 폴리머를 기지재료로 하고 있어 우주환경에 그대로

Received 20 September 2017, received in revised form 26 December 2017, accepted 26 December 2017

*Department of Aerospace Engineering, KAIST

*†Department of Aerospace Engineering, KAIST, Corresponding author (E-mail: cgkim@kaist.ac.kr)

노출될 경우 물성이 크게 저하되는 문제를 안고 있다. 다양한 우주환경 요소 중에서도 원자 산소는 폴리머 기지재료와 반응하여 표면으로부터 침식해 들어가 재료를 크게 손상시킬 수 있어 이에 대한 보호가 필수적이다. 원자 산소로부터 복합재료를 보호하는 가장 보편적인 방법은 코팅이다. Al_2O_3 , SiO_2 , 인듐 주석 산화물(Indium tin oxide) 코팅은 원자 산소에 대한 높은 저항성을 갖는 대표적인 코팅이다. 하지만 코팅에 매우 작은 결함이라도 발생할 경우 원자 산소는 그 결함을 통하여 코팅이 보호하던 복합재료를 침식시키게 되어 결국은 복합재료의 물성 저하가 발생하게 된다[1]. 모든 영역에 걸쳐 코팅이 무결한 것은 불가능하기 때문에 코팅의 결함을 통한 내부 침식 현상을 방지하기 위하여, 원자 산소에 대한 저항성을 갖는 나노소재를 기지재료에 첨가함으로써 복합재료의 기지재료 자체를 강화하는 연구들이 이루어지고 있다. 실란화된 탄소 재료를 첨가한 나노복합재료는 기계적 물성을 향상시키고 동시에 원자산소에 의한 질량 감소를 줄이는 효과가 있음이 확인되었고[2,3], 실리카[4], Al_2O_3 [5]와 같이 코팅재료로서 성능이 확인된 재료의 나노 분말을 레진 내에 함침하여 원자 산소에 대한 저항성을 향상시킨 연구 결과가 보고된 바 있다. 이러한 연구들 중 최근 가장 많은 연구가 되고 있는 나노소재는 POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)다. POSS는 케이지 형태의 $(SiO_{1.5})_n$ 과 유기 기능기들로 이루어져 있어, 나노실리카와 같이 원자 산소에 대한 높은 저항성을 보이며, 폴리머의 원자 산소 저항성을 향상시킬 수 있기 때문에 POSS를 폴리머에 첨가한 다양한 연구들이 수행되었다[6,7]. 하지만 POSS를 활용한 대부분의 연구는 폴리이미드에 대하여 이루어졌고, 복합재료의 대표적인 기지재료로서 우주비행체의 구조물로 널리 활용되고 있는 에폭시에 대하여 수행된 연구는 없다.

POSS는 유기 기능기에 따라 다양한 특성을 갖는다. POSS 중 하나인 OG POSS (Octaglycidyl dimethylsilyl POSS, Fig. 1)는 글리시딜 기능기를 말단에 포함하고 있는 POSS로서, 점성이 낮고 글리시딜 기능기로 인하여 다른 에폭시와의 교반이 용이할뿐만 아니라 일반적인 에폭시와 마찬가지로 경화제와 반응할 수 있어, POSS를 사용한 나노복합재료에서 발생하는 문제 중 하나인 경화 과정 중의 상분리 (polymerization-induced phase separation)[8]가 잘 발생하지 않는 등 다양한 장점을 갖는다. 이러한 OG POSS/에폭시 나노복합재료에 대한 연구는 수행되었으나 OG POSS와 DGEBA/DDM 에폭시 시스템에 대해서는 OG POSS를 하나의 에폭시로 다루어 DGEBA와 포물레이션 된 경우[9]에 한하여 연구되었고 매우 높은 함량의 OG POSS를 사용하였다. 에폭시와 경화제의 양을 고정하고 소량의 OG POSS를 첨가하는 나노파티클의 관점에서 연구는 산무수물계 경화제[10]와 UV 개시제[11]를 경화제로 사용한 경우에 대해서는 연구가 되었으나, 아민계 경화제에 대한 연구는 전무하

여, 아민계 경화제인 DDM을 경화제로 사용한 경우 열적, 기계적 물성에 어떤 영향을 미치는지 확인되지 않았다.

본 연구에서는 원자 산소에 저항성을 갖는 것으로 알려진 POSS의 하나인 OG POSS를 DGEBA/DDM 에폭시에 첨가하여 나노복합재료를 제작하고 OG POSS로 인하여 발생하는 열적, 기계적 물성의 변화를 확인하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

본 연구에서는 에폭시와 경화제로서 가장 보편적인 에폭시와 경화제이며 POSS/에폭시 나노복합재 연구에서도 가장 많이 사용되고 있는 DGEBA (Diglycidyl ether of Bisphenol A)와 DDM (4,4'-Diaminodiphenylmethane)를 에폭시와 경화제로 사용하였다. DGEBA는 국도화학의 YD-128 (E.E.W=186 g/eq)을 사용하였고, DDM은 Shuang-Bang Industrial Corp.의 ISOCROSS MDA를 사용하였다. OG POSS는 Hybrid Plastics 사로부터 구입하여 사용하였다.

2.2 시편 제작

OG POSS 나노재료를 1, 5, 10 wt.% 첨가한 OG POSS/에폭시 (DGEBA/DDM) 나노복합재료와 OG POSS가 첨가하지

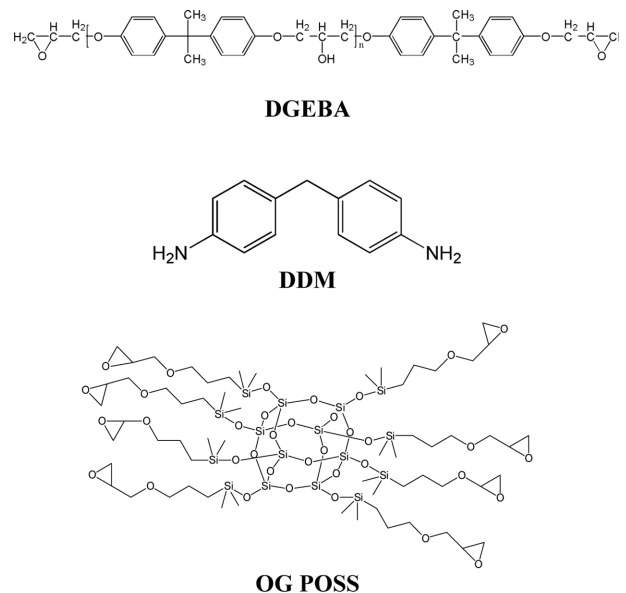


Fig. 1. Structure of DGEBA, DDM and OG POSS

Table 1. Compositions of OG POSS nanocomposites

	DDM	OG POSS		
		1 wt.%	5 wt.%	10 wt.%
Phr*	26.52	1.28	6.66	14.06

*Phr: Parts per hundred resin by weight

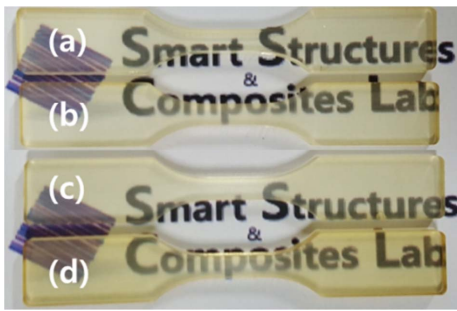


Fig. 2. Prepared specimens (a) neat epoxy, (b) 1 wt.%, (c) 5 wt.% and (d) 10 wt.% of OG POSS nanocomposites

얇은 에폭시를 제작하였고 각 나노복합재료의 재료 구성은 Table 1과 같다. 시편 제작 과정은 다음과 같다. 먼저 DGEBA에 당량비를 고려하여 DDM을 첨가한 후, OG POSS를 첨가하여 혼합액을 만들었다. 각 재료가 DGEBA 내에 충분히 용해되고 분산될 수 있도록 75°C에서 15분간 1500 RPM으로 교반을 시행하였다. 그 후 진공 하에서 탈포 처리하였고, 미리 승온된 알루미늄 몰드에 옮겨 90°C에서 24시간 경화한 후 150°C에서 1시간 동안 후경화하였다. 본 연구에서 수행한 교반 과정은 15분이라는 짧은 시간과 간단한 장비만을 요구하여 긴 시간과 복잡한 과정을 요구하는 기존의 다른 나노소재 연구와 큰 차이를 보인다.

인장 시험을 통한 기계적 물성 시험 수행하기 위하여 Fig. 2와 같은 ASTM D 638의 V타입의 형상을 따라 제작되었다. 경화된 시편은 시편 전체에 걸쳐 균일하게 투명하였는데, 이러한 투명성은 POSS가 큰 규모의 응집이 발생하지 않았음을 의미한다.

3. 결 과

3.1 FT-IR 분광기를 통한 OG POSS/에폭시의 경화와 OG POSS의 확인

제작된 나노복합재료에 FT-IR 분광기(Thermo Fisher Scientific Instrument, Nicolet iS50)의 ATR(Attenuated Total Reflectance)을 통한 적외선 흡수 스펙트럼 측정을 수행하여 나노복합재료 내의 에폭시 링 기와 Si-O-Si 기의 변화를 확인하였다. 에폭시 링 기가 감소하였음은 경화가 되어 에폭시 링이 열리며 경화제의 활성 수소와 결합하였음을 의미하고, Si-O-Si기는 POSS의 함량을 정성적으로 나타낸다. 시험을 수행한 결과 Fig. 3의 (b)와 같이 전형적인 DGEBA의 스펙트럼이 측정되었고, 성형 전후를 비교하였을 때 DGEBA/DDM과 OG POSS가 포함된 DGEBA/DDM 나노복합재료내의 에폭시 링의(914 cm^{-1}) 피크가 성형과정을 통하여 충분히 감소하여 경화가 되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 3의 (a), (c), (e), (f)와 (b), (d), (e), (f)로 나누어 경화 전 시편과 경화 후 시편을 각각 비교해 보면 OG POSS의 함량이 증가함에

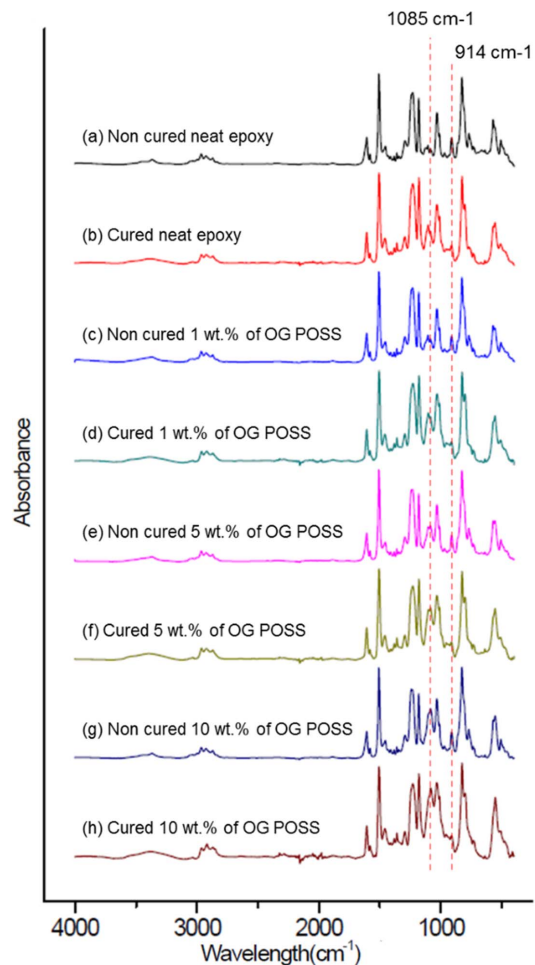


Fig. 3. FT-IR spectra of nanocomposites before and after curing

따라 Si-O-Si에 의하여 발생하는 피크(1085 cm^{-1})가 증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과를 통하여 제작하고자 한 함량에 맞게 OG POSS가 에폭시 내에 적절히 투입되었고, 이러한 경향이 경화 전후로 동일하게 나타나, 경화 과정에서도 OG POSS가 에폭시 내에 보존되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 OG POSS/에폭시의 열물성

에폭시에 POSS가 첨가될 경우, POSS의 무기물적 특성에 의하여 나노복합재료의 열적 특성이 변화되는 것으로 알려져 있다[11]. 첨가된 POSS의 종류 및 함량에 따라 그 변화가 다르기 때문에 본 연구에서 제작된 OG POSS/에폭시 및 OS/POSS 에폭시의 열적 특성을 열중량분석(Netzsch, TG209 F1 Libra)와 시차주사열량계(Netzsch, DSC 204 F1)를 통하여 측정 및 비교하였다. 25°C에서 1000°C까지 10°C/min의 승온속도 및 질소분위기에서 열중량분석을 통한 중량변화 곡선을 구하였고 이로부터 2, 3, 5 wt.% 감소 온도(T_2 , T_3 , T_5)와 열중량시험 후 남은 시편 중량인 char yield가 측정되었다. 또한 25°C에서 3000°C까지 200°C/min의 승온속도 및 질소분위기에서 시차주사열량계를 통한 유리화

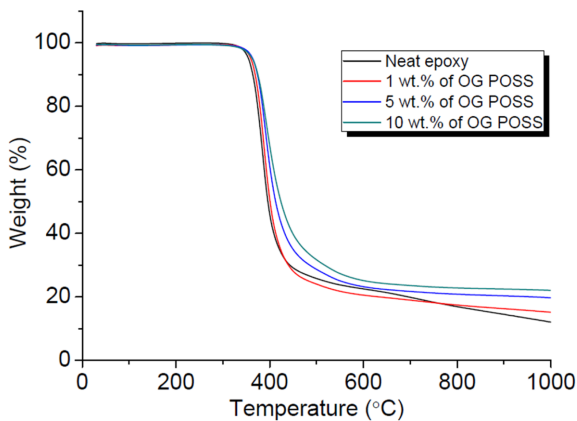


Fig. 4. TGA results of neat epoxy and OG POSS/epoxy nanocomposites

Table 2. Thermal properties of nanocomposites

Samples	Neat epoxy	1 wt. % OG POSS	5 wt. % OG POSS	10 wt.% OG POSS
T ₂ [°C]	341.9	345.5	347.3	342.8
T ₃ [°C]	354.9	359.7	364.0	363.0
T ₅ [°C]	363.9	368.9	373.8	374.8
T _g [°C]	148.0	146.5	156.1	138.9
Char yield [wt.%]	12.10	15.17	19.76	22.08

온도(T_g)를 측정하여 그 결과를 Fig. 4와 Table 2에 정리하였다. 열중량분석 결과로부터 알 수 있듯이 OG POSS의 함량이 증가함에 따라 char yield가 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 OG POSS 뿐만 아니라 대부분의 POSS에서 동일하게 나타나는 현상[10]으로 에폭시 내의 OG POSS가 고온에 의하여 SiO₂를 형성되어 발생한다. 2, 3, 5 wt.% 감소 온도를 비교하면, OG POSS의 함량이 5 wt.%까지 증가함에 따라 2, 3, 5 wt.% 감소 온도가 증가하였으나, 10 wt.%에 도달하면서 감소하였다. 이러한 경향은 유리화온도에서도 유사하게 나타났다. 이러한 현상은 OG POSS의 함량이 증가함에 따라 열물성이 뛰어난 OG POSS에 의하여 열물성이 향상되는 현상과, 함량이 증가함에 따라 OG POSS가 갖는 에폭시 기에 의하여 나노복합재료의 경화도가 낮아지고 이로 인하여 열물성이 저하되는 현상이 동시에 발생하여 실제 복합재료에서는 OG POSS의 함량이 낮은 경우에는 POSS에 의한 열물성 향상을 보인 후 함량이 커지면서 열물성이 하락한 것으로 보인다.

3.3 OG POSS/에폭시의 인장 물성

OG POSS에 의한 에폭시의 기계적 물성의 변화를 확인하기 위하여 만능인장시험기 Instron 4482를 통한 인장 시험이 수행되었다. 시험은 ASTM D638을 따라 1 mm/min의 인장속도로 수행되었고, 시편 형상은 V타입을 따라 제작

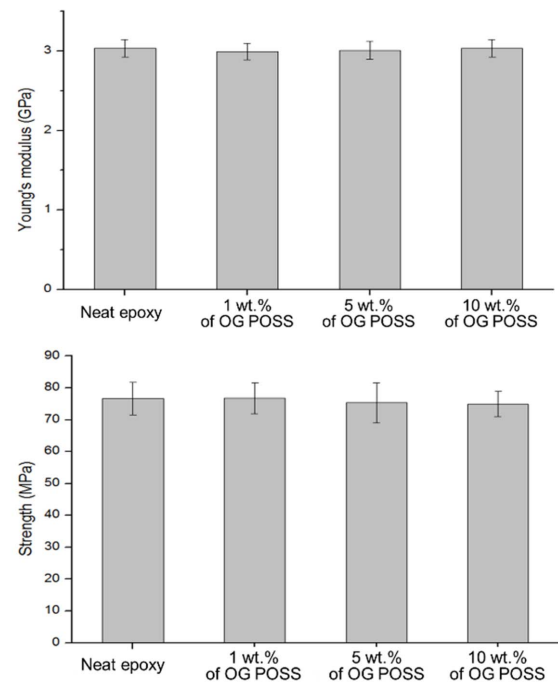


Fig. 5. Tensile test results of neat epoxy and POSS/epoxy nanocomposites

되었다. 각 5개 이상의 시편으로부터 얻어진 인장시험 결과를 Fig. 5에 정리하였다. 인장 시험 결과에서 알 수 있듯이, OG POSS의 첨가는 DGEBA/DDM의 인장 물성에 큰 영향을 끼치지 않음을 확인할 수 있었다. Takala 등의 연구[10]에서는 산무수물계 경화제를 사용하여 OG POSS/에폭시 나노복합재료의 인장 시험을 수행한 결과, 재료의 강도가 OG POSS의 함량이 증가함에 따라 점차 감소하여 9.6 wt.%가 첨가된 경우에는 기존 에폭시에 비하여 약 10% 가량 감소하였다. 이러한 경향과 본 연구 결과를 비교하였을 때, OG POSS는 산무수물계의 경화제와 사용하였을 때 보다 아민계 경화제와 사용하였을 때 기계적 물성을 유지하는 장점을 보이는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 저궤도 우주환경에서 복합재의 폴리머 지지재료의 원자 산소에 대한 저항성 향상을 위해 사용되는 POSS의 DGEBA/DDM 에폭시에의 영향을 확인하기 위하여 OG POSS가 첨가된 DGEBA/DDM 에폭시 나노복합재료를 제작하였고, 이 나노복합재료의 열물성, 기계적 물성을 확인하였다. 나노복합재료의 열물성은 OG POSS의 함량이 5 wt.%에 도달할 때까지 초기 질량감소온도가 향상된 후 감소하였고, char yield는 10 wt.%까지 증가하였다. 기계적 물성에 있어서는 OG POSS를 10 wt.%까지 첨가할 때까지 산무수물계 경화제를 사용한 연구에서 나타난 것과 같은 강

도 저하가 나타나지 않고 에폭시의 인장 물성을 유지하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 OG POSS를 이용할 경우 본 연구에서 확인된 열물성과 기계적물성에 대해서는 물성의 큰 저하없이 첨가할 수 있음을 확인하였다.

OG POSS는 POSS의 하나로서 OG POSS가 포함하고 있는 (SiO_{1.5})_n의 케이지로 인하여 우주환경저항성을 향상시킬 수 있는 재료이다. 기존에 연구되었던 나노실리카나 카본나노재료와는 달리 에폭시와 매우 쉽게 교반할 수 있다는 장점을 갖고 있어, 이러한 OG POSS가 우주용 재료로서의 적합한지 우주환경모사시험을 수행을 추가적으로 수행할 예정이다.

후 기

본 연구는 한국연구재단을 통해 미래창조과학부의 거대 과학연구개발사업으로부터 지원받아 수행되었습니다(NRF-2016M1A3A4A04908173).

REFERENCES

1. Banks, B.A., Rutledge, S.K., Auer, B.M., and DiFilippo, F., "Atomic Oxygen Undercutting of Defects on SiO₂ Protected Polyimide Solar Array Blankets," NASA Technical Reports, 19910065180, 1990.
2. Jin, S.B., Son, G.S., Kim, Y.H., and Kim, C.G., "Enhanced Durability of Silanized Multi-walled Carbon Nanotube/epoxy Nanocomposites under Simulated Low Earth Orbit Space Environment," *Composites Science and Technology*, Vol. 87, 2013, pp. 224-231.
3. Noh, J.Y., Jin, S.B., and Kim, C.G., "Characteristics of Silane Treated Graphene Filled Nanocomposites Exposed to Low Earth Orbit Space Environment," *Composites Research*, Vol. 28, Issue 3, 2015, pp. 130-135.
4. Wang, X., Zhao, X., Wang, M., and Shen, Z., "An Experimental Study on Improving the Atomic Oxygen Resistance of Epoxy Resin/silica Nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*, Vol. 47, Issue 7, 2007, pp. 1156-1162.
5. Liu, B., Pei, X., Wang, Q., Sun, X., and Wang, T., "Effects of Atomic Oxygen Irradiation on Structural and Tribological Properties of Polyimide/Al₂O₃ Composites," *Surface and Interface Analysis*, Vol. 44, Issue 3, 2012, pp. 372-376.
6. Verker, R., Grossman, E., Gouzman, I., and Eliaz, N., "TriSilanolPhenyl POSS-polyimide Nanocomposites: Structure-properties Relationship," *Composites Science and Technology*, Vol. 69, Issue 13, 2009, pp. 2178-2184.
7. Minton, T.K., Wright, M.E., Tomczak, S.J., Marquez, S.A., Shen, L., Brunsvold, A.L., Cooper, R., Zhang, J., Vij, V., Guenther, A. J., and Petteys, B.J., "Atomic Oxygen Effects on POSS Polyimides in Low Earth Orbit," *ACS applied Materials & Interfaces* Vol. 4, No. 2, 2012, pp. 492-502.
8. Zucchi, I.A., Galante, M.J., Williams, R.J.J., Franchini, E., Galy, J. and Gerard, J.F., "Monofunctional Epoxy-POSS Dispersed in Epoxy-amine Networks: Effect of a Prereaction on the Morphology and Crystallinity of POSS Domains," *Macromolecules* Vol. 40, No. 4, pp. 1274-1282.
9. Choi, J., Harcup, J., Yee, A.F., Zhu, Q., and Laine R.M., "Organic/inorganic Hybrid Composites from Cubic Silsesquioxanes," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123, No. 46, 2001, pp. 11420-11430.
10. Takala, M., Karttunen, M., Pelto, J., Salovaara, P., Munter, T., Honkanen, M., Auletta, T., and Kannus, K., "Thermal, Mechanical and Dielectric Properties of Nanostructured Epoxy-polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Composites," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 15, Issue 5, 2008, pp. 1224-1235.
11. Huang, J.M., Huang, H.J., Wang, Y.X., Chen, W.Y., and Chang, F.C., "Preparation and Characterization of Epoxy/polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Hybrid Nanocomposites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 47, Issue 19, 2009, pp. 1927-1934.