

J. Korean Soc. Aeronaut. Space Sci. 48(12), 945-952(2020) DOI:https://doi.org/10.5139/JKSAS.2020.48.12.945 ISSN 1225-1348(print), 2287-6871(online)

저궤도 우주환경에서 에폭시-실리카 나노 복합소재의 열화거동 분석

장서현¹, 한유수², 황도순³, 정주원³, 김영국⁴

Analyses of Nano Epoxy-Silica Degradation in LEO Space Environment

Seo-Hyun Jang¹, Yusu Han², Do Soon Hwang³, Joo Won Jung³ and Yeong Kook Kim⁴
 Department of Mechanical Engineering, Inha University¹
 Department of Polymer Science and Engineering, Inha University²
 Korea Aerospace Research Institute³

Department of Mechatronics Engineering, Inha University⁴

ABSTRACT

In this study, the effects of Low Earth Orbit(LEO) environments on the degradation behavior of epoxy nano silica composite materials were investigated. The nanocomposite materials containing silica particles in different weight ratios of 10% and 18% were prepared and degraded in a LEO simulator to compare with the neat epoxy cases. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on the degraded nanocomposites and the activation energies were calculated by Friedman method, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method, Kissinger method, and DAEM (Distributed Activation Energy Method) based on the iso-conversional method. As the results, for the neat epoxy sample cases, it was found that the average activation energy was increased as the degradation was progressed. When the nano particles were mixed, however, the energy increased to the 15 environmental test cycles, and decreased afterwards, meaning that the particle mixture contributed adversely to the thermal degradation. Discussions on the results of the different calculation methods were also given.

초 록

이 연구에서는 저궤도 우주 환경(LEO) 조건에서 나노실리카 에폭시 복합소재의 실리카 농도가 재료의 열화 거동에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 실리카 입자를 에폭시 수지에 10%와 18% 두 가지 서로 다른 무게비로 나노복합소재를 제작하여 저궤도 우주 환경 모사장치에서 열화시켰다. 열 화된 나노복합소재를 대상으로 열중량분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)를 수행하였고 등변환 법(Iso-conversional Method)에 기반한 Friedman 방법, Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 방법, Kissinger 방 법, 그리고 DAEM(Distributed Activation Energy Method)으로 활성화에너지를 계산하였다. 그 결 과 나노입자가 섞이지 않은 샘플은 열화가 진행되면서 중가함을 보였다. 그러나 10%와 18%는 열화 싸이클이 15회일 때까지 증가하였으나 그 이후에는 감소하였으며, 따라서 나노 입자가 열화 거동에 부정적인 영향이 있음을 보였다. 또한 활성화에너지 계산에 적용된 방법에 대해 토의하였다.

Key Words : Low Earth Orbit(지구 저궤도), Degradation(열화), Iso-conversional Method(등변환 방법), Activation Energy(활성화에너지)

^{*} Received : June 29, 2020 Revised : October 21, 2020 Accepted : November 6, 2020

¹ Graduate Student, ² Undergraduate Student, ³ Senior Researcher, ⁴ Professor

⁴ Corresponding author, E-mail : ykkim@inha.ac.kr

^{© 2020} The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences

Ⅰ.서 론

지구 저궤도에서 비행체는 비행 궤도에 따라 진공, 태양으로부터의 강력한 UV 방사능, 급격한 열 순환, AO(Atomic Oxygen) 등의 극한 환경에 노출되며, 이 환경 내에서 모든 유기물질의 화학적 반응이 촉진된 다[1]. 특히 폴리머 및 폴리머 수지 복합재료는 구조 물의 경량화 및 우수한 광학적, 열적, 전기적, 기계적 특성을 얻을 수 있어 우주 구조물 및 시스템 등에 폭 넓게 사용되고 있는데, 이러한 폴리머 기반의 재료들 은 재료의 특성상 저궤도 환경에 많은 영향을 받는다. 일반적으로 위성의 최고고도가 1000km 이하인 경 우를 저궤도(Low Earth Orbit)라고 보며, 저궤도 환경 에서는 복합재료의 기지재(matrix)로 많이 사용되어지 는 고분자 재료에 치명적인 영향을 줄 수 있는 유해 환경인 고진공, 원자산소, UV, 열 사이클등의 환경적 요인이 있다. 원자산소는 LEO 구간 내에서 이원자산 소의 광분해에 의해 생성된다. 짧은 파장대(<243nm) 를 갖는 태양광선에 의해 이원자산소의 결합(5.12eV) 이 깨지고, 긴 평균자유경로(mean free path)로 원자 산소는 여타 결합을 하지 않은 채로 남아있을 수 있 다. 원자산소는 특히 180~650km의 고도에서 가장 풍 부한 요소로 관측되기에 그 영향이 매우 크다고 볼 수 있다[2]. 또한 지구 대기 밖 비행체는 태양을 직접 적으로 마주하지 않더라도 지구로부터 반사되어오는 태양 자외선의 영향을 끊임없이 받는다. 다수의 유기 결합으로 이루어진 고분자재료는 자외선을 흡수하고 광화학 반응으로 이어질 수 있기 때문에 특히 취약하 다. 그와 더불어 합성 고분자재에 포함되어 있는 불순 물들은 고분자 자체보다 더 많은 양의 자외선을 흡수 하기 때문에 우주 자외선이 특정 재료에 미치는 영향 을 알기 위해서는 관련 실험이 필수적이다[3]. 그리고 비행체는 태양으로부터 지구 그림자 사이를 이동하면 서 상당히 큰 온도변화를 만들어낸다.

우주환경에 사용되는 고분자 재료는 대부분 폴리 이미드를 사용하나, 복합재료에 대한 연구는 제작이 용이한 에폭시를 모재로 주로 사용한다. Gilsang Son 과 Chun-Gon Kim은 저궤도 환경으로부터 비행체의 기반 재료를 보호하기 위해 다층의 탄소나노튜브와 나노실리카 입자가 분산된 에폭시 소재의 물성변화 를 연구하였다[4]. 또한 Agnieszka S., Ian H., Andrew V.의 팀은 저궤도 환경에서 구조적 안정성 을 보일 수 있는 재료를 연구하였다[5]. 뿐만 아니라 Han과 Kim등은 저궤도 우주 환경 조건들을 모사하 여 구조체 재료의 물성 하락에 대한 내구성, 성능, 수명 등을 예측해보는 과정들을 진행하였다[6]. 그리 고 Yagnamurthy 등은 에폭시 계열의 나노 고분자를 이용하여 저궤도에서 AO에 의한 침식작용에 대해 연구하였으며[7], Lv 등은 ZrO₂가 섞인 폴리이미드의 마찰 거동에 대해 연구하였고[8], 최근에는 Lopez등

이 POSS가 포함된 카본 복합재료에 대해 우주환경 의 기계적 물성에 대한 연구를 하였다[9]. 또한 Jin등 은 다중벽 탄소나노튜브가 저궤도 우주 환경에서 고 분자 소재의 열적 기계적 거동에 미치는 영향을 분 석하였다[10].

지금까지 알려진 연구내용은 대부분 우주환경에 의 해 발생하는 침식(erroision)과 그 밖의 기계적 물성에 대한 연구가 대부분이며, 우주환경이 온전히 온도에 의한 열화(thermal degradation)에 어떠한 영향을 미 치는가에 대한 연구는 지금까지 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 저궤도 우주 환경에서 나노 입자가 고분자 재료의 열화에 미치는 영향을 분석하 였다. 에폭시를 모재로 하여 나노 실리카를 서로 다 른 무게비로 섞어, 분자산소, 진공, 자외선 그리고 열 순환 환경을 모사한 장비를 사용해 나노 실리카 복 합소재를 열화시키고 그에 따른 활성화에너지의 변 화에 대해 분석하였다. 활성화에너지 계산을 위해 네 가지 서로 다른 방법을 이용하였으며 그 계산 결과 에 대한 논의도 수행하였다.

Ⅱ.본 론

2.1 Arrhenius Equation

일반적으로 물질의 특성 거동 모델에 대한 반응식 은 다음과 같이 표현된다[11].

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \tag{1}$$

여기서 k는 반응상수(rate constant)이며 전환값 (conversion rate) α는 시간에 따른 변화를 나타내는 물리적 양으로 정의된다. 본 논문에서는 온도에 따른 무게의 변화로 α를 설정하였고, 다음의 식에 따라 계산하였다.

$$\alpha = \frac{W(t) - W_f}{W_i - W_f} \tag{2}$$

W_i, W(t) 그리고 W_f는 각각 시편의 초기 질량, t 시간 경과에 따른 질량, 열화 실험 후 잔여 질량을 의미한다. 만약 반응 상수 k를 무게와 무게 변화율의 선형 비례상수로 가정하면, 식 (1)은 다음과 같이 나 타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{3}$$

비례상수 k는 아레니우스 모델을 적용하면, 식 (4) 로 표시된다.

$$k = Aexp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4}$$

A: 반응속도정수(min⁻¹)

R: Universal gas constant(1.987cal/mol K) T: 절대온도(K)

따라서 식 (4)를 (3)에 대입하면 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Af(\alpha)) - E/RT$$
(5)

식 (5)에서 반응 역학을 나타내는 함수 *f*(α)는 실 험 데이터의 거동 현상을 바탕으로 추정된다[12].

2.2 역학반응해석 (Kinetic Analysis)

고체상태의 역학 반응 해석은 다양하고 복잡한 단 계를 거쳐 수행되므로 하나의 해석 모델로 정립하기 에 어려움이 있다. 때문에 여러 승온률에 대한 실험 값에 기반하여 해석하는 model-free 방식의 등변환법 (Isoconversional method)을 사용하는 것이 유리하다 [7-10].

본 논문에서는 등변환법에 의해 정립된 Friedman, Flynn-Wall-Ozawa(FWO), Kissinger, 그리고 DAEM 방법에 기초하여 활성화에너지를 구했다. Friedman 방법과 Flynn-Wall-Ozawa 방법은 대표적인 등변환 법 중 하나로 각각 미분, 적분의 형태를 보인다[13]. Kissinger 방법은 미분 형태의 model-free 방법으로 다양한 승온률 β_i 에 대한 정점온도(Peak Temperature, T_n)를 기반으로 활성화에너지를 계산한다. 다만 재료의 반응함수가 1차일 때 적용된다는 한계를 가 지고 있다[14,15]. DAEM은 역학반응이 무수히 많은 다중 단계를 거쳐 일어날 때, 전체 반응 내 활성화에 너지의 변화를 고려하여 계산하는 방법이다. Vand 에 의해 처음 제시되었으며 다양한 반응이 Gaussian 분포로 발생한다고 가정한다[16]. 각각의 방법들에 대한 식과 활성화에너지 계산 방법은 아래 Table 1 에 정리하였다.

Table 1. The used Kinetic method for calculation of activation energy in the study

Method	Equation	Activation Energy
Friedman	$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT}$	$\ln\!\left(\!\beta \frac{d\alpha}{dT}\!\right)\!vs.\frac{1}{T}$
FWO	$\ln\beta = \frac{\ln AE}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT}$	$\ln\beta vs. \frac{1}{T}$
Kissinger	$\ln\!\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) \!\!= \! -\frac{E}{R}\!\left(\frac{1}{T_p}\right) \!\!+ \!\ln\!\left(\frac{RA}{E}\right)$	$\ln\!\left(\!\frac{\beta}{T_p^2}\!\right)\!vs.\frac{1}{T_p}$
DAEM	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{kR}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT}$	$\ln\!\left(\frac{\beta}{T^2}\right)\!vs.\frac{1}{T}$

2.3 실험

2.3.1 시편 제작

이 연구에서는 메틸에틸케톤(Methyl ethyl ketone) 에 용해되어있는 평균 직경 12nm의 실리카 나노입자 (MEK-ST, Nissan Chemical)를 이용하였다. MEK-ST 의 상세 물성은 Table 2에 기재되어 있다. 고분자 기 지재료는 낮은 점도의 액체 수지인 EPON Resin 862 (Bisphenol F diglycidyl ether)를 사용했고, EpiCure-W (diethylamino toluene)로 경화시켰다. Yagnamurthy 등은 동일한 재료에 대해 우주환경에서의 침식 거동 에 대한 연구 결과를 발표하였다[7].

위의 재료를 토대로 실험에 사용될 나노복합재료 시편들을 제작하였다. 각각 0, 10, 18%의 실리카 함 량을 갖도록 설계하였고 그 계산식은 식 (6)과 같다.

$$wt\% = \frac{m_{silica}}{m_{epoxy} + m_{epicure}} \times 100$$
(6)

Figure 1은 나노 입자의 분포를 확인하기 위해 TEM으로 촬영한 사진이다. 보는 바와 같이 나노입 자가 고르게 분산되어있음을 확인할 수 있다.

2.3.2 열중량분석기(Thermal gravimetric analyzer)

열중량 분석을 위해 TGA (NETZSCH TG 209 F3) 장비를 이용하여 2.5~25℃min⁻¹의 승온률을 설정하여 질소 기체 하에서 시료를 열화시키며 이에 따른 질 량감소를 측정하였다. 결과 데이터는 활성화에너지 계산에 이용되었다.

2.3.3 저궤도 우주 환경 모사장비

저궤도 우주환경을 모사한 장비를 사용하여 나노 실리카 복합소재를 우주 환경에서 열화시키기 위해 우주 환경 모사 시험장비를 (카이스트 항공우주공학

Table 2. MEK-ST Properties

	particle size	SiO2	Viscosity	Specific Gravity
MEK -ST	10-15 (nm)	30–31 (%)	<5(mPa.s)	0.98-1.02



Fig. 1. Nano Epoxy TEM photo a)10%, b)18%

과 복합재료 연구실 소유) 사용하였다. 본 실험에서 는 9×10⁻⁶torr까지 진공압력을 가하였고 6.13×10¹⁵ atoms/cm² • s 원자산소 플루언스가 조사되도록 하 였다. 또한 할로겐 램프를 이용하여 280~445nm 파장 대의 UV를 가하여 태양 및 지구로부터 반사되어오 는 자외선을 모사하였다. 변화 온도와 주기 싸이클은 인공위성의 용도와 궤도에 따라 모두 다르고, 비행궤 도와 환경에 따라 최대 온도범위가 -170℃~160℃로 제시되어 있다[1]. 그러나 이 온도가 모든 조건에 적 용한다고 볼 수 없고, 또한 이 연구에서 사용되는 실 험 장비의 한계와 열화 주기 싸이클에 필요한 시간 을 고려하여 -75℃~100℃ 열 순환 싸이클을 110분 주기마다 반복하였다. 이 온도 범위는 저궤도에서의 일반적 환경과 일치하지 않을 수 있으나, 이 연구의 목적인 나노 입자 영향에 대한 분석을 위한 기본실험 를 위해서는 크게 벋어나지 않는다고 판단하였다. 해 당 실험은 최소 0사이클부터 최대 30싸이클까지 수행 되었으며 본 논문에서는 5싸이클 단위로 열화된 시편 들을 편의상 0번부터 (0싸이클) 6번까지로 (30싸이클) 표기하였으며. Fig. 2는 LEO 열화과정을 거친 0, 10, 18% 시편들이다. 보는 바와 같이 열화에 의해 시편 색깔이 점차 진하게 변해가는 것을 확인할 수 있다.

2.4 결과 및 토론

2.4.1 활성화에너지 계산

Figure 3은 0% 시편의 열중량분석(TGA) 실험결과 이다. 승온률이 높을수록 재료의 무게 감소구간이 더 높은 온도에서 발생한다. 10%와 18% 시편 역시 마 찬가지로 같은 승온률을 이용하여 TGA 실험을 실시 하였으며, Fig. 3과 유사한 거동을 보였다.

열중량분석 결과로부터 활성화에너지를 계산하기 위해 질량감소구간인 0.2 ≤ α ≤ 0.9의 데이터를 사용 하여 앞서 설명했던 각각의 방법에 대한 활성화에너 지 계산을 진행하였다.

Figure 4는 Friedman 방법에 따른 활성화에너지 계산 과정이다. Table 1에 제시된 대로 $\ln(-d\alpha/dt)v.s 1/T$



Fig. 2. Nano Silica Epoxy samples a)0%, b)10%, c)18%



Fig. 3. Nano Epoxy 0% samples' weight changes depending on the heating rates



Fig. 4. Nano Epoxy 0% Activation energy calculations depending on β for Friedman method

에 따라 그래프가 그려지며, 기울기에 기체상수(R)를 곱한 값이 활성화에너지가 된다. FWO과 DAEM 방법 역시 Table 1에 나타난 식에 의해 유사한 그래프가 얻어지고 그에 따라 활성화에너지를 계산할 수 있다.

반면 Kissinger 방법은 변화율이 최대가 될 때 $(d[d\alpha/dt]/dt=0)$ T_p 를 결정한 후 식 (3)을 변형하여 유도한 모델이다. 이 모델에 대한 자세한 설명은 Blaine 등에 의해 상세히 설명되었다[17]. 따라서 하나의 정확한 T_p 값을 갖는 것이 중요하다. 실험 데이 터를 분석하여 이 요구조건에 성립하는지를 우선적으로 알아보았다.

Figure 7은 10% 시편이 승온률이 20°C/min일 때 반 응속도와 변화율을 나타내는 그래프로 최대반응속도 지점의 온도(*Tp*)가 두 위치에서 나타났으며 (원호로 표시됨) 정확한 하나의 값을 결정하는데 있어서 어려 움이 있다. 따라서 Kissinger 방법은 유효하지 않다고 판단하여 추후 분석에서 제외하였다.



Fig. 5. Nano Epoxy 0% Activation energy calculations depending on β for FWO method







Fig. 7. Nano Epoxy 10% Peak Temperature(T_p) on β =20°C/min for Kissinger method. Two peak points are observed.

Figures 8~10은 0% 시편에 대해 LEO 환경 열화에 따라 각 방법에 의해 계산된 α에 따른 활성화에너지 값의 변화를 나타낸다. 전체적으로 LEO 환경에서 열 화가 진행될수록 (열화 싸이클이 커질수록) 활성화에 너지가 증가하였다. 따라서 열화 진행에 점점 더 저 항하는 것을 알 수 있다. 특히 열화가 진행될수록 열 화 초기(α≥0.8)에 대한 활성화에너지가 크게 증가 함에 따라 초기 열화거동이 향상됨을 알 수 있다. 여 기서 FWO와 DAEM 방법을 통해 계산된 활성화에 너지는 거의 일치하는 경향을 보인다. 이는 활성화에 너지 계산 과정에서 FWO와 DAEM식의 차이에 해 당되는 $-\ln(T^2)$ 항이 β 에 따라 동일한 차이를 가지 기 때문에 두 값은 절댓값만 다르며 기울기에는 변 함이 없어 활성화에너지 값 역시 유사하게 나타난다. Fig. 11은 0% 샘플에 대한 활성화에너지의 평균값을 나타내며, 열화가 진행함에 따라 활성화에너지가 증 가함을 알 수 있다.

동일한 방법으로 10%와 18% 샘플에 대한 열화 데 이터를 이용하여 활성화에너지를 계산하였으며 그 결과에 대한 평균 활성화에너지가 Fig. 12와 Fig. 13 에 각각 나타나 있다.



Fig. 8. Friedman Activation Energy changes depending on α





Fig. 11. 0% sample averaged activation energy depending on LEO cycles

계산 방법에 따라 평균값의 차이가 있지만, 0%일 때 LEO 환경에서 열화되기 전 순수한 샘플의 초기의 (0싸이클) 에너지 값은 약 50Kcal/mol로 계산되었고 10% 샘플과 18% 샘플인 경우 약 56.7Kcal/mol과 56Kcal/mol이 계산되어 약 10%의 증가를 보였다. 이 는 나노입자가 10% 포함됨에 따라 열화 거동이 개선 되었으나 그 이상 나노 입자가 포함되어도 열화 거동 향상에 기여하지 않으며 어느 임계점이 존재한다는 것을 보여 준다. 또한 0% 샘플에서는 열화가 진행될 수록 활성화에너지가 증가한 결과와 달리(Fig. 11), 10% 샘플과 18% 샘플은 15싸이클 이후에는 활성화 에너지가 오히려 감소함을 보이고 있다. 특히 Fig. 13 에서 Friedman 방법에 의한 계산에 따르면 활성화에 너지가 열화 진행에 따라 계속 줄어듦을 보여준다. 더욱이 15싸이클에서 측정된 에너지 값도 Friedman 방법에 의한 계산결과를 제외하더라도 약 56Kcal/ mol로써 0% 샘플보다 적게 계산됨을 볼 수 있다. 따 라서 이와 같은 결과는 우주환경에 길게 노출됨에 따라 사실상 나노입자가 열화 거동에 부정적인 영향



Fig. 12. 10% sample averaged activation energy depending on LEO cycles



Fig. 13. 18% sample averaged activation energy depending on LEO cycles

을 끼치는 것으로 판단된다. 따라서 입자의 함량을 10% 이상 섞는 것은 재료의 열화 거동 향상에 도움 이 되지 않는 것으로 나타났다. 특히 이 실험에서 재 료가 LEO 환경에 15싸이클 이상 노출될 될 경우에 는 나노 입자를 섞은 샘플이 순수한 에폭시보다 열 화 거동이 나빠질 수 있음을 보여준다.

Ⅲ. 결 론

열화가 진행되기 전 순수한 샘플인 경우에는 10% 의 나노 입자가 함유되면 활성화에너지가 증가하였 고, 따라서 초기 열화 거동이 개선됨을 알 수 있었 다. 그러나 입자의 함량이 18%로 늘어난 경우 함량 10%인 경우와 유사하게 계산됨에 따라 나노입자의 함량이 열화거동 개선에 반드시 비례하지 않음을 알 수 있었다.

반면 LEO 환경에서 열화가 진행됨에 따라 입자가 섞이지 않은 순수한 에폭시 샘플은 활성화에너지가 비례적으로 증가함에 따라 소재 자체가 열화에 강해 지는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 10% 입 자가 섞인 샘플에서도 LEO 환경 싸이클이 15회까지 유사하게 계산되었고 활성화에너지 값이 증가함에 따라 나노 입자에 의한 열화 거동이 강화됨을 보였 으나 그 이상의 열화 싸이클이 진행되면서 활성화에 너지가 오히려 감소하였다. 18% 입자가 섞인 경우에 는 열화 싸이클이 진행되기 전까지는 10% 샘플과 유 사한 활성화에너지가 계산되었으나 열화 싸이클이 진행되면서 그 값이 더욱 작아졌다.

결과적으로 초기부터 15싸이클까지는 10% 나노 복 합소재가 우세한 열화 거동을 보였지만 열화가 계속 됨에 따라 순수한 고분자 소재가 더 우수한 열화 거 동을 보였다. 또한 18% 함량은 오히려 부정적인 영 향을 미치는 것으로 나타났다.

그리고 활성화에너지를 계산하는 이론식에 따라 계산 값의 차이를 보였으며 특히 Kissinger 방법은 재료의 열화 거동이 이론에 부합하지 않아 배제되었 다. 18% 샘플의 경우 Friedman 이론에 의한 계산결 과는 다른 FWO 방법이나 DAEM 결과와 상당한 차 이를 보임에 따라 활성화에너지 계산을 한 가지 방 법으로 유추하는 것은 거동 분석에 바람직하지 않음 을 알 수 있다.

후 기

본 논문은 한국항공우주연구원의 지원을 받아 수 행하였기에 이에 감사의 말씀을 드립니다.

References

1) de Groh, K. K., Banks, B. A. and Demko, R., "Techniques for Measuring Low Earth Orbital Atomic Oxygen Erosion of Polymers," 2002 Symposium and Exhibition sponsored by the Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, Long Beach, CA, May 2002.

2) Stidham, C. S., Stueber, T. J., Banks, B. A., Dever, J. A. and Rutledge, S. K., "Low Earth Orbital Atomic Oxygen Environmental Simulation Facility for Space Materials Evaluation," 38th International SAMPE Symposium and Exhibition, Anaheim, CA, June 1993.

3) Miller, S. K. R. and Banks, B., "Degradation of Spacecraft Materials in the Space Environment," *MRS Bull*, Vol.35, No. 1, 2010, pp. 20~24.

4) Son, G. S. and Kim, C. G., "Protective effect of nanocomposite film from the low earth orbit environment," *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, No. 19, July 2014, pp. 2297~2306.

5) Suliga, A., Hamerton, I. and Viquerat, A., "Cycloaliphatic epoxy-based hybrid nanocomposites reinforced with POSS or nanosilica for improved environmental stability in low Earth orbit," *Composites Part B*, Vol. 138, April 2018, pp. 66~73.

6) Han, J. H., Lee, S. E., Lee, W. J. and Kim, C. G., "Changes of LEO Space Environment Characteristics of Epoxy by Reinforcement of MWNTs," *The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences*, November 2004, pp. 550~553.

7) Yagnamurthy, S., Chen, Q., Chen, C. and Chasiotis, I., "Erosion yield of epoxy-silica nanocomposites at the lower earth orbit environment of the International Space Station," *Journal of Composite Materials*, Vol. 47, No. 1, 2012, pp. 107~117.

8) Lv, M., Wang, Q. H., Wang, T. and Liang, Y., "Effects of atomic oxygen exposure on the tribological performance of ZrO2-reinforced polyimide nanocomposites for low earth orbit space applications," *Composites Part B-Engineering* vol, 77, 2015, pp. 215~222.

9) Rivera Lopez, M. Y., Lambas, J. M., Stacey, J. P., Gamage, S., Suliga, A., Viquerat, A., Scarpa, E. and Hamerton, I., "Development of Cycloaliphatic Epoxy-POSS Nanocomposite Matrices with Enhanced Resistance to Atomic Oxygen," *Molecules*, Vol. 25, No. 7, 2020, p. 1483.

10) Jin, S. B., Son, G. S., Kim, Y. H. and Kim, C. G., "Enhanced durability of silanized multiwalled carbon nanotube/epoxy nanocomposites under simulated low earth orbit space environment," *Composites Science and Technology*, Vol. 87, No. 18, 2013, pp. 224~231.

11) Simon, P., "Isoconversional methods -Fundamentals, meaning and application," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 76, No. 1, 2004, pp. 123~132.

12) Rueda-Ordóñez, Y. J. and Tannous, K., "Isoconversional Kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes," *Bioresource Technology*, Vol. 196, November 2015, pp. 136~144.

13) Venkatesh, M., Ravi, P. and Tewari, S. P., "Isoconversional kinetic analysis of decomposition of nitroimidazoles: Friedman method vs Flynn-Wall-Ozawa Method," *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 117, 2013, pp. 10162~10169. 14) Petru, B. and Adrei, C., "Application of Kissinger, isoconversional and multivariate nonlinear regression methods for evaluation of the mechanism and kinetic parameters of phase transitions of type I collagen," *Thermochimica Acta*, Vol. 565, No. 10, August 2013, pp. 241~252.

15) Henrik, S., "From the Kissinger equation to model-free kinetics: reaction kinetics of thermally initiated solid-state reactions," *ChemTexts*, Vol. 4,

No. 9, August 2018, pp. 4~9.

16) Dhaundiyal, A. and Singh, S. B., "Distributed activation energy modelling for pyrolysis of forest waste using Gaussian distribution," *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B. Natural, Exact, and Applied Sciences*, Vol. 70, No. 2, 2016, pp. 64~70.

17) Blaine, R. and Kissinger, H., "Homer Kissinger and the Kissinger Equation," *Thermo-chemica Acta*, Vol. 540, 2012, pp. 1~6.