

## Epoxy-Functionalized Alkoxysilane을 이용한 Organic-Inorganic Nanohybrids 합성과 물성

김보영 · 김주영<sup>†</sup>

강원대학교 신소재공학과

(2014년 5월 13일 접수, 2014년 5월 28일 수정, 2014년 5월 29일 채택)

## Synthesis of Organic-Inorganic Nanohybrids Using Epoxy-Functionalized Alkoxysilane and Their Properties

Bo-Young Kim and Juyoung Kim<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok, Gangwon-do 245-711, S. Korea

(Received May 13, 2014; May 28, 2014; Accepted May 29, 2014)

요 약: 본 연구에서는 aminopropyl trimethoxysilane (APTMS)과 aminopropyl triethoxysilane (APTES)를 비스페놀계 에폭시 수지와 각각 반응시켜서 2가지 종류의 epoxy-functionalized alkoxysilane (EAS)을 합성하였다. 합성된 EAS를 다양한 혼합비로 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane (GPTMS)과 tetraethyl orthosilicate (TEOS)와 혼합하고 hydrolysis-polycondensation 반응을 통해서 졸 상태의 실리카/에폭시 나노 하이브리드 물질을 제조하였다. 제조된 나노 하이브리드 졸은 투명한 노란색이며 다양한 유기 용매와 상용성을 나타내었다. 경화제(TETA와 acrylic acid)와 나노 하이브리드 졸과 반응을 통해서 경화필름이 얻어졌으며, 나노 하이브리드 경화 필름은 순수 에폭시 수지 경화 필름에 비해서 높은 내열성과 기계적 물성을 나타내었다. TEM과 AFM 측정 결과, 나노 크기의 실리카 입자들이 경화된 하이브리드 필름 내에 생성, 분산되어있는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** Two kinds of epoxy-functionalized alkoxysilane (EAS) compounds (EAS-MS and EAS-ES) were successfully synthesized through the reaction between epoxy resin (YD-128) and aminopropyl trimethoxysilane (APTMS) or aminopropyl triethoxysilane (APTES). By the hydrolysis-polycondensation reaction of EAS compounds with 3-Glycidyloxypropyl trimethoxysilane (GPTMS) and Tetraethyl orthosilicate (TEOS), silica/epoxy nanohybrids could be prepared at various compositions of EAS to GPTMS/TEOS. Prepared nanohybrids were yellow transparent and miscible with various organic solvents. By the reaction silica/epoxy nanohybrids with curing agents (TETA or acrylic acid), cured hybrids films could be obtained. These cured films showed higher thermal stability and mechanical property compared to cured neat epoxy resin. TEM and AFM images showed formation of nano-sized silica nanoparticles within cured hybrid films.

**Keywords:** Epoxy resin, Silica, Inorganic/organic Nano hybrids, Sol-gel process

## 1. 서 론

일반적으로 유기 재료나 무기 재료는 각기 다른 장 단점을 나타낸다. 이러한 기존의 재료의 단점을 보완하고 장점을 극대화하여 적용 분야에서 우수한 특성을 나타내는 재료를 만들기 위해 다양한 복합재료들이 연구 개발되고 있다. 초기 복합재료라 하면 유기물과 무기물을 물리적인 공정을 통해 단순히 혼합한 것을 뜻하였지만, 최근 화학적 공정을 통해서 유기물과 무기

물의 상용성 및 무기 충전제의 분산성을 향상시켜 물성을 개선시킨 복합재료가 개발되면서 복합재료에 대한 개념이 새롭게 바뀌고 있다. 특히 나노 공학이 발전하면서 복합재료의 분산상의 크기를 나노 수준 또는 분자레벨로 제어하여 재료에 고기능성을 부여한 복합재료가 개발되면서 기존의 복합재료가 발휘할 수 없던 획기적인 물성을 나타나게 되었다. 이와 같이 무기 충전제와 같은 분산체를 유기물에 분산시킬 때 분산상의 크기를 분자~nm수준으로 균일하게 분산시킴으로써 새로운 시너지 효과를 내어 부가가치를 발전시킨 복합재료를 유/무기 나노하이브리드 재료라 한다[1-4].

<sup>†</sup>Corresponding author: Juyoung Kim (juyoungk@kangwon.ac.kr)

대표적인 유/무기 나노하이브리드 재료 중에 에폭시/실리카 나노하이브리드 물질이 있다. 에폭시 수지는 내열성, 내화학적, 내부식성, 전기절연성, 접착성 등의 물성이 우수하여 고성능 섬유복합재료, 코팅 및 접착제, 봉지제 등의 다양한 전기·전자 부품 재료 등에 널리 사용되고 있다. 하지만 고온 흡습성에 의한 수축 및 변형, 높은 가교밀도로 인한 취성 등의 단점으로 인해 이를 보완하기 위하여 에폭시 수지에 실리카, clay 등과 같은 무기 충전제 및 다양한 첨가제를 첨가하여 기계적 물성, 내열성을 증가시키는 연구가 진행되고 있다[5-6]. 그러나 실리카와 같은 무기 물질은 본질적으로 유기 고분자와 상용성이 없으며, 무기물에도 도입이 가능한 유기물이 적을 뿐만 아니라 이미 형성된 무기물 입자들은 유기물에 효과적인 나노 분산이 매우 어렵다. 때문에 무기 나노 입자의 표면에 유기물을 화학적으로 결합시키거나 분산제를 사용하는 공정이 가장 널리 사용되고 있으며, 이러한 공정에서 실리카를 고분자 내에 분자 및 나노 수준에서 균일하게 분산시키는 것이 중요하다[7-13].

따라서 현재는 무기물 입자를 유기물 내에서 성장시키는 공정이나 화학적으로 결합시키는 공정이 연구 개발되고 있으며, 가장 대표적인 방법에는 *In-situ*법, 졸-겔(sol-gel)법이 있다. 1) *In situ* 법은 실리카에 중합이 가능한 단량체를 분산시킨 후 중합시키는 방법으로, 취급이 용이하고, 공정 속도가 빠르고, 제품의 성능이 우수한 장점이 있다. 2) sol-gel법은 반응기 속에서 전구체의 가수분해와 축합 반응을 통해 무기물(실리카) 입자 제조, 분산, 가교를 통해 무기 망목 구조체를 형성하는 화학적 공정으로, 분자단위 전구체 사용에 의한 미세구조 조절가능, 저온 공정이라는 장점이 있다. 이러한 sol-gel 공정은 금속 알콕사이드(alkoxide)와 실란올(silanol)과 같은 히드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 유기물을 물을 사용하지 않고 축합 반응만으로 sol-gel반응시키는 비가수 sol-gel 공정과 반응성 유기 고분자의 말단에 유기 알콕사이드를 결합한 후 물과 촉매의 존재 하에 sol-gel 반응을 시키는 가수 sol-gel 공정이 있다. 가수 sol-gel 반응은 hydrolysis와 condensation 과정이 동시에 이루어지기 때문에 전체적인 sol-gel 반응을 제어하기가 매우 어렵고, 물을 사용하는 공정이므로 잔존하고 있는 실란올 그룹 때문에 재료의 전기 및 광통신 응용 측면에 있어서 제한된다[14-18].

본 연구에서는 무기물 입자인 실리카 입자가 나노 크기로 분산된 에폭시/실리카 나노 복합물질 제조를 통한 에폭시 수지의 내열성 및 기계적 물성을 향상시키기 위한 새로운 공정을 제안하기 위해서, 새로운 형태의 hydrolysis-polycondensation반응을 수행할 수 있는 알콕시 실란(alkoxysilane)기와 polyaddition반응을 수행할 수 있는 새로운 형태의 3관능성 실란 화합물인 ep-

oxy-functionalized alkoxysilane (EAS)을 제조하고 이를 이용해서 새로운 형태의 실리카/에폭시 나노 하이브리드 졸을 제조하였다. 또한 일반적인 sol-gel 공정과는 달리, 반응물인 물의 사용량을 최소한 조건에서, 합성된 3관능성 실란 화합물(EAS-ES, EAS-MS)과 4관능 유기 알콕시 실란 화합물과 3관능 유기 알콕시 실란 화합물들과 공중합을 통하여서 새로운 에폭시/실리카 나노하이브리드 졸을 제조하였다. 제조된 유/무기 나노하이브리드 졸을 경화제를 사용하여서 추가적인 sol-gel 공정을 통해서 경화물을 제조하고, 경화물의 물성에 EAS의 관능기 종류와 첨가량, 4관능 유기 알콕시 실란 화합물과 3관능 유기 알콕시 실란 화합물들과의 반응 몰비가 미치는 영향을 조사하였으며, 경화물에서의 실리카 분산성 및 구조, 내열성, 기계적 특성 등을 알아보기 위하여 SEM, Cry-TEM, AFM과 같은 전자현미경 및 TGA, DMA를 이용하여 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

에폭시 수지는 분자량이 374 g/mol이고, 에폭시 당량(epoxide equivalent weight)이 186 g/mol인 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA YD-128; Kukdo)를 사용하였다. 유기 알콕시 실란 화합물은 tetraethoxysilane (TEOS; Aldrich)를, 유-무기상의 결합력을 증가시키기 위한 실란 커플링제로는 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GPTMS; Aldrich)를 사용하였다. 반응용매는 아세톤(acetone; Aldrich)을, 산촉매는 염산(hydrochloride acid; HCl)을 사용하였다. 에폭시 수지 및 하이브리드 물질의 경화를 위하여 아민계 경화제로서 활성 수소를 갖는 중부가형의 저점도 액체인 triethylenetetramine (TETA; Aldrich)와 아크릴산(acrylic acid (AA; Aldrich)을 사용하였다. 실리카/에폭시 나노하이브리드 물질을 제조하기 위해 사용된 시약은 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 사용된 알콕시 실란 화합물들의 화학적 구조 및 분자량은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 에폭시 수지가 결합된 3관능성 실란 화합물(EAS)의 합성

YD-128을 아세톤에 용해시키고, 이후 APTES 또는 APTMS를 첨가하고 상온에서 12 h 동안 반응하여서 에폭시 수지의 에폭시기와 sol-gel 반응이 가능한 에톡시 실란기 및 메톡시 실란기를 가지고 있는 일종의 유/무기 하이브리드 형태의 3관능성 실란 화합물인 EAS를 제조하였다. EAS는 2가지 종류이며, 에톡시 실란기가 도입된 EAS는 EAS-ES, 메톡시 실란기가 도입된 EAS는 EAS-MS라고 명명하였다. 예상되는 화학구조는

**Table 1.** Chemical Structures of Silane Compounds Used in the Study

Materials	Chemical Structure	M.W. <sup>1)</sup> (g/mol)
GPTMS <sup>2)</sup>		236.34
TEOS <sup>3)</sup>		208.33
APTES <sup>4)</sup>		221.37
APTMS <sup>5)</sup>		179.29

1) Molecular Weight

2) (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane

3) Tetraethyl orthosilicate

4) Aminopropyl triethoxysilane

5) Aminopropyl trimethoxysilane

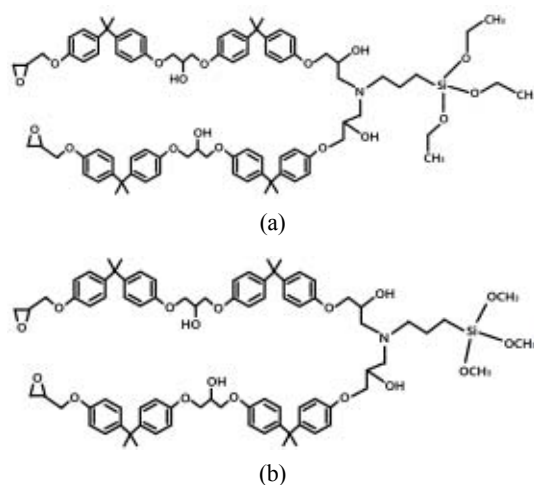
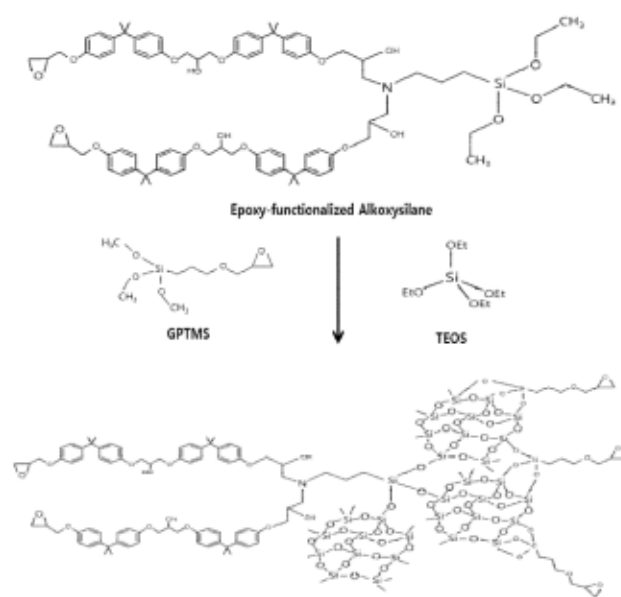
**Table 2.** Composition of Epoxy/Silica Nanohybrids

Sample Name	Units : g		
	EAS	GPTMS	TEOS
ES 20-10		1	9
ES 20-20	20	2	18
ES 20-30		3	27
ES 20-40		4	36
MS 19-10		1	9
MS 19-20	19	2	18
MS 19-30		3	27
MS 19-40		4	36

Figure 1에 나타내었다.

### 2.3. 에폭시/실리카 나노하이브리드의 제조

에폭시/실리카 나노하이브리드의 제조를 위해 알콕시 실란기가 결합된 3관능성 실란 화합물(EAS-ES, EAS-MS)을 사용하였다. 250 mL 3구 유리반응기에, 유기성분을 구성하는 EAS와 일정량의 아세톤과 혼합하고 용해시켜서 균일한 용액을 제조하고, 여기에 4관능성 유기 알콕시 실란 화합물인 TEOS와 3관능성 유기 알콕시 실란 화합물인 GPTMS를 다양한 혼합비로 첨가한 후, 반응

**Figure 1.** Structure of epoxy-functionalized alkoxy silane (a) EAS-ES, (b) EAS-MS.**Figure 2.** Schematic presentation for epoxy/silica nanohybrids synthesized by the reaction between EAS-ES and mixture of GPTMS and TEOS.

용액의 pH 1-1.5 정도가 되도록 산 촉매인 HCl을 첨가한 다음 60°C 정도의 온도에서 48 h 교반 반응시켜서 제조하였다. 기존의 sol-gel 반응과는 달리 최소한의 산 촉매를 사용하여 반응을 수행하였으며, 결과적으로 에폭시 수지에 실리카가 화학적으로 결합된 형태의 나노 하이브리드 물질을 다양한 조성으로 제조하였다. EAS-ES를 이용하여서 제조되는 나노 하이브리드 물질의 예상되는 화학구조와 조성을 Figure 2와 Table 2에 각각 나타내었다.

**Table 3.** Thermal Cured Epoxy/Silica Nanohybrids Using TETA

Sample Name	EAS	GPTMS	TEOS	Units : g
				TETA (wt%)
EST 20-10	20	1	9	10
EST 20-20		2	18	10
EST 20-30		3	27	10
EST 20-40		4	36	10
MST 19-10	19	1	9	10
MST 19-20		2	18	10
MST 19-30		3	27	10
MST 19-40		4	36	10

#### 2.4. 에폭시/실리카 나노하이브리드를 이용한 에폭시 실리카 나노하이브리드 경화 필름 제조

경화 필름 제조 시 다양한 조성(Table 3, Table 4)으로 에폭시/실리카 나노 하이브리드 물질의 경화제로 TETA와 AA를 순수 에폭시 수지 및 제조된 에폭시/실리카 나노 하이브리드에 10 wt% 첨가 혼합하였다. 이러한 에폭시/실리카 나노 하이브리드 용액은 다양한 조성에서 여러 가지 공정 변수들을 변화시켜 제조하였다.

PET film 및 slide glass에 에폭시/실리카 나노 하이브리드와 TETA가 혼합된 용액 및 에폭시/실리카 나노 하이브리드와 AA가 혼합된 용액을 각각 코팅 후 80°C 진공 오븐에서 4 h 동안 경화시켜서 에폭시/실리카 나노 하이브리드 경화필름을 제작하고 각각의 분석 실험에 사용하였다.

#### 2.5. 에폭시/실리카 나노 하이브리드 경화 필름의 특성 분석

경화된 에폭시/실리카 나노 하이브리드의 유기물 함량과 커플링제의 종류와 함량에 따른 기계적 특성은 연필 경도(pencil hardness test)를 측정하였다. 연필경도는 도막(film of paint)의 경도를 간편하게 측정할 수 있는 방법으로 신속하고 비용이 저렴하며 서로 다른 도막의 연필경도를 비교하는데 유용하다. 연필경도 측정 시 연필을 제조된 도막의 상층으로 향하여 놓고, 약 45° 각도로 연필을 붙잡고 약 1.0 ± 0.5 kg의 하중 하에 일정한 속도로 밀어 실험하였다.

경화된 에폭시/실리카 나노 하이브리드의 열분해 특성을 확인하기 위해 열분석기(thermal analysis system, TAS)를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용된 열분석기는 TA Instruments의 DSC Q2000, SDT Q600를 이용하였다. 시료는 약 5.0 mg으로 질소 분위기에서 실온

**Table 4.** Thermal Cured Epoxy/Silica Nanohybrids Using Acrylic Acid

Sample Name	EAS	GPTMS	TEOS	Units : g
				AA (wt%)
ESA 20-10	20	1	9	10
ESA 20-20		2	18	10
ESA 20-30		3	27	10
ESA 20-40		4	36	10
MSA 19-10	19	1	9	10
MSA 19-20		2	18	10
MSA 19-30		3	27	10
MSA 19-40		4	36	10

(25°C)에서 800°C까지 분당 10°C의 승온 속도로 하여 측정하였다.

에폭시/실리카 나노 하이브리드 경화 필름의 기계적 성질 및 열팽창계수는 동적 점탄성 분석기(dynamic mechanical analyzer, DMA)로 분석하였다. 사용기기는 TA Instruments의 DMA2980를 이용하였다. 시편은 1 cm × 5 cm × 0.1 cm의 크기로 제조하였으며, 0.01 N의 힘을 가하면서 실온(25°C)에서부터 150°C까지 분당 5°C의 승온 속도로 하여 측정하였다.

에폭시/실리카 나노 하이브리드의 경화 필름의 미세 구조를 확인하기 위하여 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM, JSM-5410, JEOL, Japan) 및 원자간력현미경(atomic force microscopy; AFM, Nanoscope IIIa, Veeco, USA), 초저온전자현미경(cryoelectron transmission microscopy (200kV-Field-Emission Gun, Cryo-TEM))을 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 합성된 에폭시/실리카 나노 하이브리드 졸 및 경화 필름들

알콕시 실란 화합물들은 일반적인 hydrolysis-polycondensation반응을 이용한 실리카나 실록산 결합(siloxane bond)을 가지는 화합물들의 합성은 다량의 물이 반응물로 첨가되지만, OLED, 유기반도체 등의 encapsulation용으로 사용하는 경우에는 첨가되는 물이 OLED, 유기반도체의 수명과 성능을 크게 저하시킬 뿐만 아니라 반응 종결 후 물의 제거 과정이 어려우며 제거 과정 중 예상치 못한 부반응 발생의 가능성이 크기 때문에 물의 양을 최소한으로 하여야 한다[17].

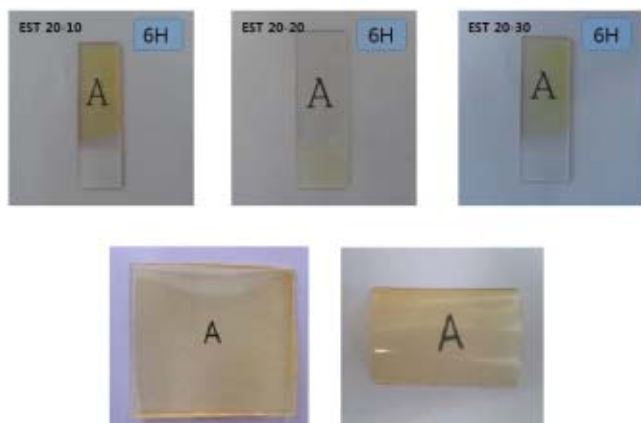


Figure 3. Cured epoxy/silica nanohybrid films.

따라서 본 연구에서 물을 첨가하지 않은 상태에서 반응 중 공기로부터 공급되는 수분만을 이용하여서 hydrolysis-polycondensation 반응을 수행하였다. 대신 실리카나 실록산 결합을 가지는 화합물들을 합성하는 경우보다, 매우 긴 반응시간(72 h)과 높은 온도(60-120°C)에서 반응을 수행하였다. 제조된 에폭시/실리카 나노하이브리드를 용액은 갈색 투명하였으며, 점도는 물보다 다소 높은 정도이며 기울었을 때 쉽게 유동이 가능한 상태이다. 제조된 합성물은 다양한 유기 용매들 (toluene, THF, ethanol, dioxane)에 혼합하였을 때 침전물 및 부유물 없이 투명하여 상용성을 나타내었다.

에폭시/실리카 나노 하이브리드의 구조는 Figure 2에 나타낸 것처럼, EAS-ES와 3관능기인 GPTMS와 4관능기인 TEOS가 반응하여서 hydrolysis-polycondensation 반응을 통해서 다양한 형태의 실록산 결합(-O-Si-O-)을 형성하면서 무기물 성분과 유기물 성분이 화학적으로 결합될 것으로 예상된다[14,15].

TETA와 AA를 에폭시/실리카 나노 하이브리드 졸 용액에 대해 10-40 wt%로 첨가하여서 나노 하이브리드 경화물을 제조한 결과, 거의 유사한 외관과 내열성을 나타내어 첨가량은 10 wt%로 고정시켜서 모든 경화물들을 제조하였다. TETA를 나노 하이브리드 졸 용액에 첨가하고 온도를 상승시키며, 나노 하이브리드에 존재하는 에폭시기는 TETA와 일반적인 에폭시 수지 경화 반응을 통해서 화학적 가교 구조 형성이 예상되며, 이러한 경화 반응이 진행되는 동안, 나노 하이브리드에 잔존하는 실란올기들 간의 반응도 동시에 발생하므로 결과적으로 유기물 가교 구조와 무기물 가교 구조가 동시에 형성되는 것으로 생각된다.

또한 TETA와 마찬가지로, AA를 나노 하이브리드 졸 용액과 혼합하고 온도를 상승시키면, 나노 하이브리드에 존재하는 에폭시기는 AA와 일반적인 에폭시 수지 경화 반응을 통해서 화학적 가교 구조 형성이

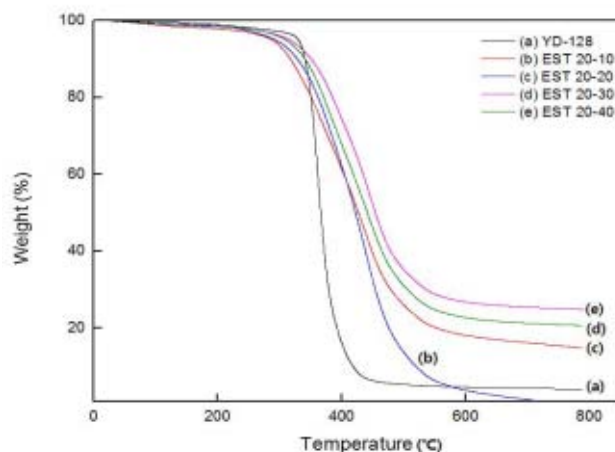


Figure 4. TGA curves of the cured epoxy/silica nanohybrid film using TETA.

예상되며, 이러한 경화 반응이 진행되는 동안, 나노하이브리드에 잔존하는 실란올기들 간의 반응도 동시에 발생하므로 결과적으로 유기물 가교 구조와 무기물 가교 구조가 동시에 형성되는 것으로 생각된다.

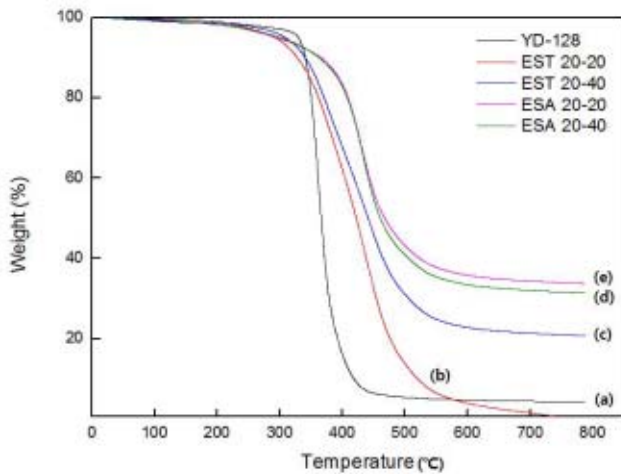
제조된 나노 하이브리드 졸 용액에 TETA 또는 AA를 혼합하고 유리판 표면에 도포하고 80°C에서 경화를 수행한 결과, 조성에 따라서 경화시간이 차이가 있었지만 대부분 4 h 내에 경화가 되었으며, 경화물질은 Figure 3에 나타낸 것처럼, 투명하면서도 매우 견고하였으며, 표면 경도는 연필경도로 모두 6 h 이상을 나타내었다.

### 3.2. 에폭시/실리카 하이브리드 경화물들의 열분해 거동

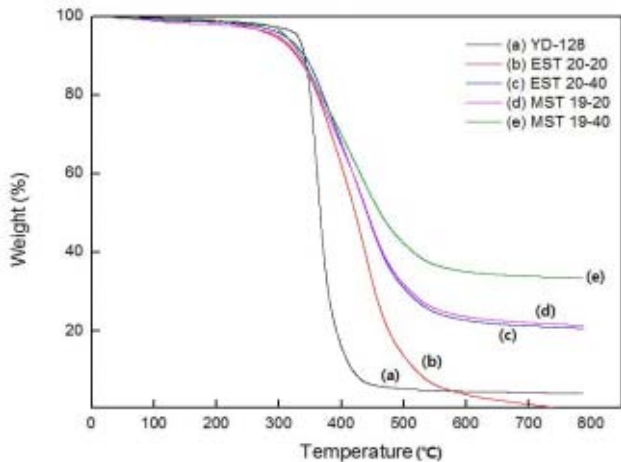
TETA를 경화제로 사용하여서 제조된 나노 하이브리드 경화물들(Table 3 참조)의 열분해 거동을 TGA 측정을 통해서 관찰한 결과, Figure 4에서 나타낸 것처럼, 에폭시 수지 자체와 TETA를 혼합하여서 제조된 경화물은 380°C 부근에서 분해가 시작되어 급격하게 분해가 발생되어서 430°C 부근에서 거의 분해가 된다. 하지만 나노 하이브리드 경화물들은 단순 에폭시 경화물에 비해서 다소 낮은 온도에서 열분해가 시작되지만 상대적으로 천천히 열분해 되어서 600°C 부근까지 열분해가 진행되다가 이후 온도를 800°C까지 상승시켜도 분해가 더 이상 발생하지 않았다. 이는 하이브리드 내에 존재하는 무기물(실리카) 성분 때문에 단순 에폭시 경화물에 비해 높은 내열성을 나타내며, 잔존물이 존재하는 것이라 생각된다.

Figure 4에서 나타낸 ES 20-10, 20-20, 20-30, 20-40에 TETA를 첨가하여서 제조된 나노 하이브리드 경화물들의 열분해 거동을 살펴보면 유기 알콕시 실란 화합물들의 혼합비가 증가함에 따라서 열분해 개시 온도는 증가하며 열분해 속도도 감소하였다. 또한 600°C





**Figure 5.** TGA curves of the cured epoxy/silica nanohybrid films using TETA or acrylic acid.



**Figure 6.** TGA curves of the cured epoxy/silica nanohybrid films.

이상에서 열분해 잔존물의 양도 증가하였다. 이는 유기 알콕시 실란 화합물의 혼합비가 증가함에 따라서 나노 하이브리드 물질에 존재하는 무기물 성분의 양이 증가하고 이로 인해서 하이브리드 물질의 내열성이 증가한다는 것이다. 이 결과를 바탕으로 나노 하이브리드 경화물들에서의 무기물 함량을 추산하면, 20-34 wt%인 것으로 생각된다.

Figure 5는 동일한 유기 알콕시 실란 화합물 혼합비로 제조된 나노 하이브리드 물질의 경화제를 TETA로 사용한 경우와 AA를 사용하여서 제조된 나노 하이브리드 경화물들(Table 4 참조)의 열분해 거동을 비교한 결과이다. AA를 사용하여서 제조된 하이브리드 경화물들이 TETA를 사용하여서 제조된 하이브리드 경화물들보다 더 높은 열분해 개시 온도를 나타내었으며

더 느린 열분해 속도를 나타내었다. 또한 AA를 경화제로 사용한 경화물이 600°C 이상에서 더 많은 양의 열분해 잔존물이 생성되었다.

AA가 경화제로 사용되면, 하이브리드 물질에 존재하는 에폭시와 반응을 통해서 (1) 화학적 더욱 조밀한 구조가 형성될 뿐만 아니라, (2) 친수성이 매우 강한 AA가 경화 반응이 일어나는 과정 중에서 외부로부터 물을 흡수하여서 추가적인 Hydrolysis-polycondensation 반응이 발생하여서 더 조밀하고 완전한 무기물 구조가 생성되는 것으로 생각된다.

Figure 6은 EAS에 존재하는 알콕시 실란의 종류에 따른 나노 하이브리드 경화물의 열분해 거동을 관찰한 결과이다. 동일한 유기 실란 화합물 혼합비에서, EAS-MS를 사용하여서 제조된 나노 하이브리드 물질의 경화물이 더 높은 내열성을 나타내었다. 즉 EAS-MS를 사용하여서 제조된 나노 하이브리드 물질의 경화물이 더 높은 열분해 개시 온도를 나타내며 더 느린 열분해 속도를 나타내었으며, 600°C 이상에서 더 많은 양의 열분해 잔존물을 나타내었다. 이러한 결과는 EAS-MS를 사용하는 경우에 더 조밀한 무기물 구조가 형성되었다는 것으로 해석된다.

### 3.3. 에폭시/실리카 하이브리드 경화물들의 동적 점탄성 거동

Figure 7은 순수 에폭시 수지에 실리카 입자를 5 wt% 첨가하고 TETA를 사용하여서 제조된 경화물과 ES 20-10과 TETA를 사용하여서 제조된 경화물의 동적 점탄성 거동을 측정된 결과이다. 나노 하이브리드 경화물이 순수 에폭시 수지에 실리카 입자가 분산된 경화물보다도 더 높은 저장탄성률(storage modulus)을 나타내고 있으며  $\tan \delta$  피크로부터 얻은 유리전이온도를 비교하여도 나노 하이브리드 경화물들이 순수 에폭시 수지 경화물보다 더 높은 유리전이온도를 나타내었다.

따라서 나노 하이브리드 경화물들이 순수 에폭시에 단순히 실리카 입자들이 분산된 경우보다 더 높은 기계적 물성과 유리 전이 온도를 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.4. 에폭시/실리카 나노하이브리드의 미세 구조 분석

나노 하이브리드 경화물의 FE-SEM 및 AFM을 측정된 결과, Figure 8에 나타난 것처럼 10-12 nm 정도의 무기물 입자들이 비교적 균일하게 형성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 전술한 hydrolysis-polycondensation 반응을 통해서 무기물인 실리카 나노 입자들이 형성되고 나노 크기로 유기물들과 결합된 형태의 나노 하이브리드 물질이 형성되었다는 것을 Figures 8, 9을 통해

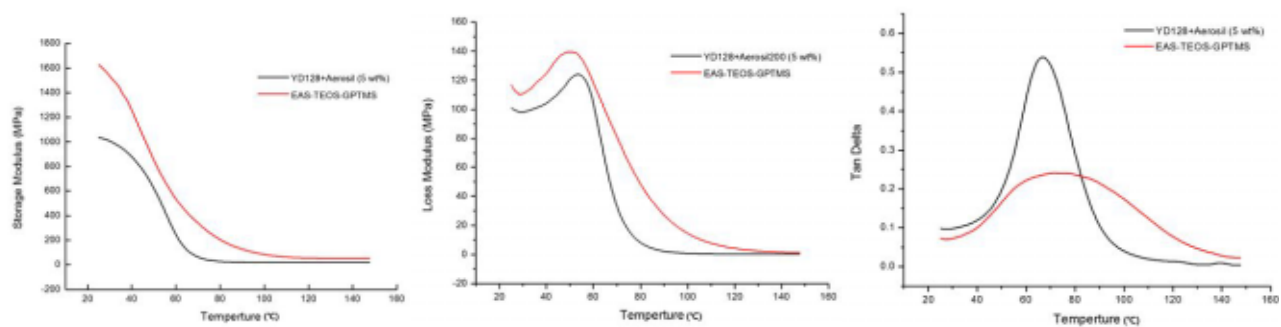


Figure 7. Dynamic viscoelasticity of cured neat epoxy resin and epoxy/silica nanohybrid films.

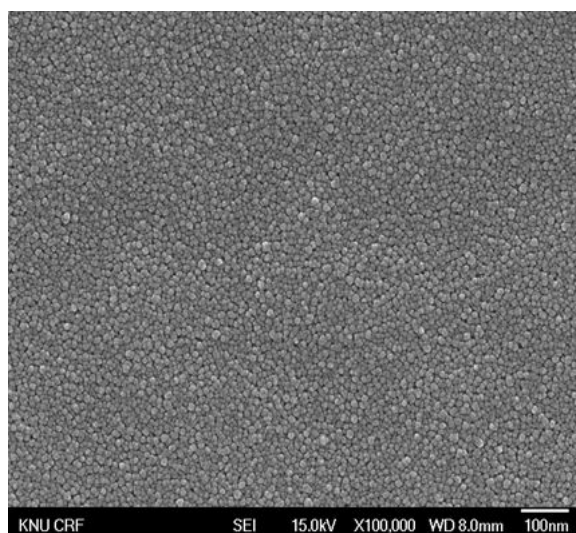


Figure 8. FE-SEM image of cured epoxy/silica nanohybrid film.

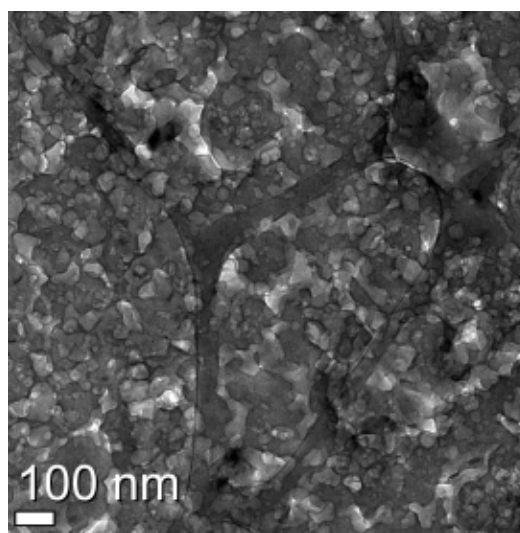


Figure 10. Cryo-TEM image of epoxy/silica nanohybrid before curing.

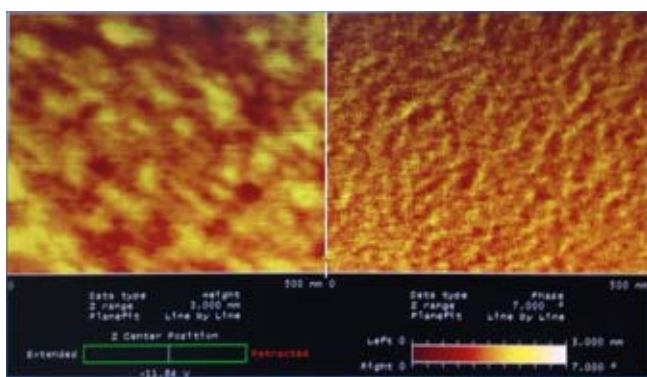


Figure 9. AFM image of cured epoxy/silica nanohybrid film.

확인할 수 있었다.

Figure 10은 경화시키지 않은 하이브리드 물질의 나노 구조를 cryo-TEM으로 측정된 결과로, 10-12 nm 정도의 무기물 입자들이 생성되었으며 나노 크기로 분산되어있음을 나타낸다. 다소 높은 농도로 cryo-TEM

측정을 수행하여서 무기물입자들이 응집되어 있는 것처럼 보이지만 나노 크기의 실리카 입자들이 형성되어서 유기물들과 결합되어 있다는 것은 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

EAS를 2종류로 합성하고, 이를 3관능기의 GPTMS, 4관능기인 TEOS와의 hydrolysis-polycondensation반응을 통해 매우 투명하고 균질한 실리카/에폭시 나노하이브리드 물질을 합성할 수 있었다. 제조된 유/무기 하이브리드 물질은 다양한 용매와 상용성이 높아서 마치 용해된 상태로 보일 정도로 균일한 용액을 제조할 수 있었다.

제조된 실리카/에폭시 나노하이브리드 용액을 두 가지 종류의 경화제를 사용하여서 기존의 에폭시 수지 경화물에 비해서 매우 높은 내열성과 기계적 강도를

나타내는 하이브리드 경화물을 얻을 수 있었다. 또한 SEM, TEM, AFM 등과 같은 전자현미경 관찰법을 통하여 무기물 성분들이 나노 크기로 분산되었다는 것을 확인할 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. M. S. Son, S. W. Han, D. H. Han, Y. K. Kim, J. H. Lim, I. Kim, and C. S. Ha, *Polym. Bull.*, **60**, 713 (2008).
2. K. M. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **20**, 131 (2009).
3. J. H. Ahn, I. Kim, and C. S. Ha, *Polym. Sci. Tech.*, **20**, 141 (2009).
4. T. Scherzer and U. Decker, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 615 (1999).
5. S. J. Park, K. S. Kim, J. R. Lee, B. G. Mim, and Y. K. Kim, *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, **17**, 10 (2004).
6. Y. C. Kim, O. J. Cha, and K. M. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **11**, 168 (2010).
7. D. H. Lee and D. H. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 332 (2009).
8. C. H. Lee and K. M. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **10**, 117 (2009).
9. J. H. Park and S. W. Kim, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **9**, 2726 (2003).
10. J. Y. Kim, S. J. Kim, and J. S. Na, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 514 (2010).
11. S. M. Choi, E. K. Lee, and S. Y. Choi, *Elastomer*, **43**, 147 (2008).
12. K. S. Kim, S. Y. Oh, E. S. Kim, H. C. Shin, and S. J. Park, *Elastomers and Composites*, **45**, 12 (2010).
13. T. W. Yoo, J. S. Woo, J. H. Ji, B. M. Lee, and S. S. Kim, *Biomaterials Research*, **16**, 32 (2012).
14. Z. Hua, W. Shishan, and S. Jian, *Chem. Rev.*, **108**, 3893 (2008).
15. S. Patel, A. Bandyopadhyay, V. Vijayabaskar, and A. K. Bhowmick, *Polymer*, **46**, 8079 (2005).
16. T. Ogoshi, H. Itoh, K. M. Kim, and Y. Chujo, *Macromolecules*, **35**, 334 (2002).
17. J. S. Kim and B. S. Bae, *Ceramist*, **14**, 51 (2011).
18. D. P. Kang, H. Y. Park, M. S. Ahn, I. H. Myung, T. J. Lee, J. H. Choi, and H. J. Kim, *Polymer*, **29**, 242 (2005).