

DU-도전학기 결과보고서

과제명	UV 광중합 반응에 의한 고분자 복합재료 합성 및 특성 연구		
참여자	성명	소속	학번
		화학공학과	
지도교수 의견	<p>DU-도전학기 주제는 다공성 유/무기 입자가 고분자 복합재료의 합성 및 특성에 미치는 영향에 대한 고찰이다. 다공성 유기 및 무기 입자들을 각각 사용하여 UV 광중합 반응에 의해 고분자 복합재료를 합성하였으며, 다공성 입자의 종류 및 함량에 따라 고분자 복합재료의 열전도성에 미치는 영향을 이론적 및 실험적 상관 관계를 잘 구현하였다.</p> <p>DU-도전학기 연구결과를 2022년 한국공업화학회 춘계학술대회에서 제1저자로 포스터 발표를 마쳤으며, 이에 본 DU-도전학기 목표를 성공적으로 달성하였다고 판단됩니다.</p> <p>(소속) 화학공학과 (성명)</p>		

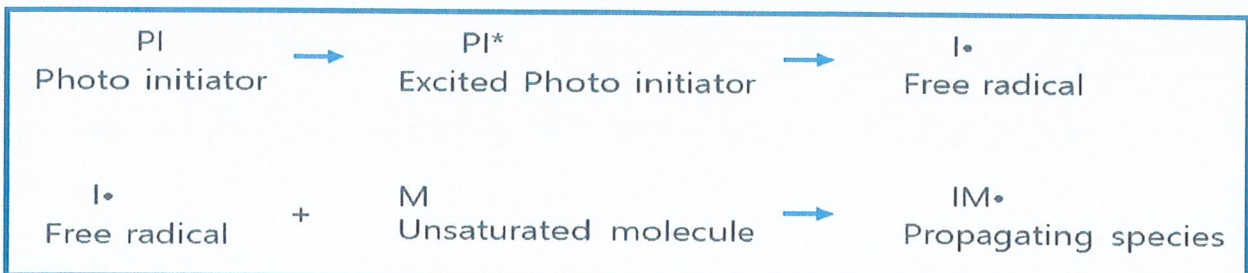
1. 도전 과제 내용

액상에서 고상으로 반응이 매우 빠르게 진행되어 에너지가 절감되며 휘발성의 유기용매를 사용하지 않기 때문에 현대사회가 요구하는 친환경적이면서 에너지를 절약할 수 있는 반응이 UV 광중합 반응이다. 이러한 장점이 있는 반응을 통해 전공과목인 고분자 공학 (1),(2)에서 배우는 고분자 복합재료를 직접 합성해보고, 특성을 연구하고자 한다. 이러한 실험 및 연구를 통해 얻은 데이터를 바탕으로 포스터를 제작하여 제주도에서 개최되는 2022 한국공업화학회 춘계학술대회에서 제1 저자로 포스터 (논문) 발표를 수행하는 것이 도전과제의 최종목표이다.

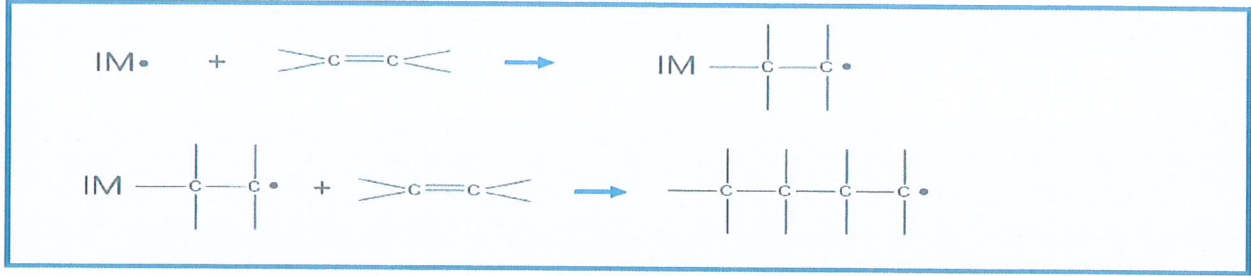
가. 이론적 배경

- 광중합 반응은 빛에 의해 분자 구조 내의 불포화기 성분이 깨지면서 개시가 되는 라디칼 중합이며 이 반응을 통해 고분자 복합재료를 합성할 것이다.

1) initiation: UV 에너지에 의해 광 개시제가 라디칼로 분해되고, 성장 라디칼을 생성



2) propagation: 성장 라디칼이 계속해서 반응



3) termination: 성장 라디칼이 서로 만나 라디칼이 소멸하고 반응이 정지

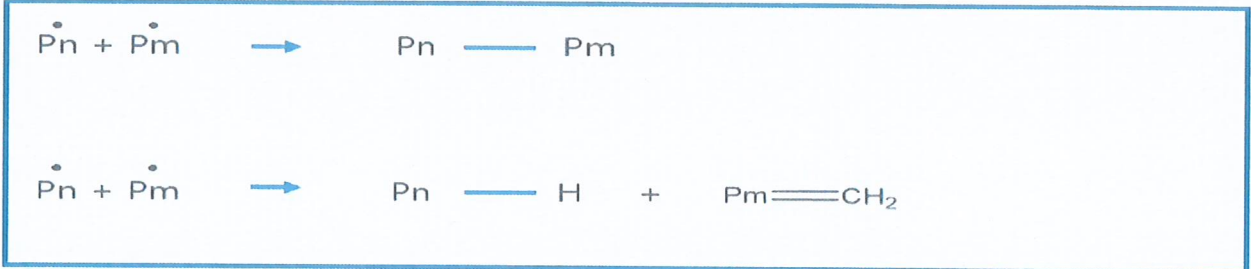


Figure 1. Mechanism of free radical polymerization by photoinitiator

나. 물질

- Oligomer: bisphenol A glycerolate diacrylate (BPAGD) and poly(ethylene glycol) diacrylate (PEG diacrylate)
(가장 많이 첨가되는 물질로 물성을 결정하는 가장 중요한 구성 요소)
- Monomer: tetra hydro furfuryl acrylate (THFA)
(Oligomer와 Photoinitiator를 용해하는 희석제 역할을 하며 점도를 제어)
- Photoinitiator: phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (Irgacure 819)
(UV를 흡수하여 광분해 반응을 통해 라디칼 중합의 개시반응을 일으킴)
- Cross-linking agent: di(trimethylolpropane) tetraacrylate (DTMPTA)
(다관능성(f=4)의 반응성 희석제로 노광시간을 줄여주며 물성을 조절)
- Hollow microspheres : Hollow Glass Microsphere - H32 ,H46
Hollow Organic Microsphere - MFL_100MCA
(속이 비어있고 gas로 채워진 아주 작은 입자, 복합재료의 특성을 변화시키는 역할1)

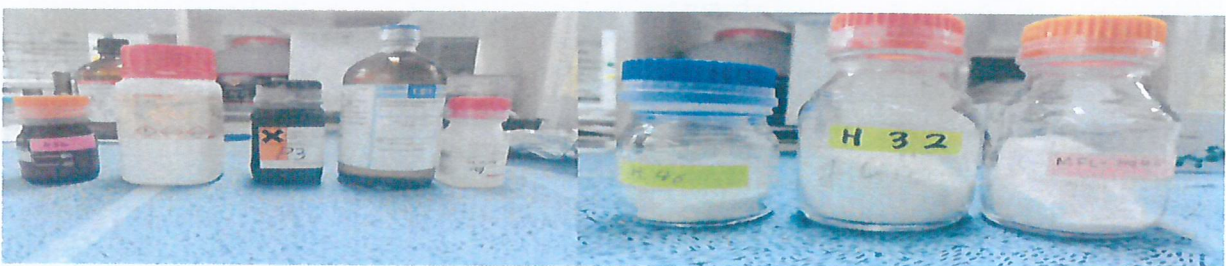


Figure 2. 광중합 반응에 사용한 물질

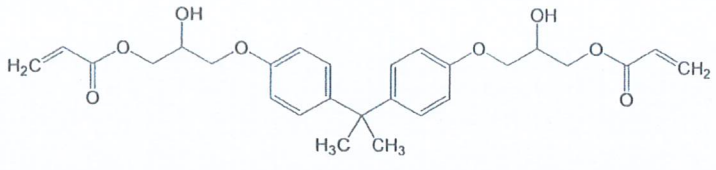
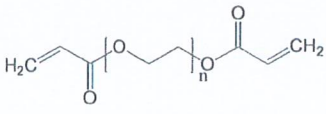
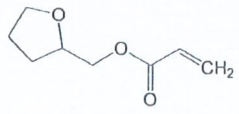
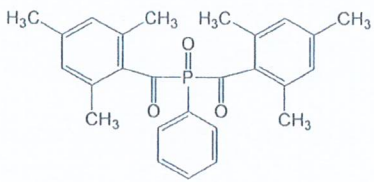
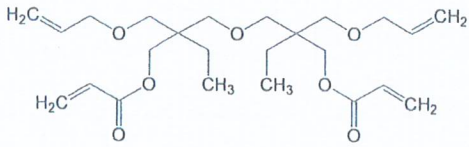
BPAGD	
	
PEG diacrylate	THFA
	
Irgacure 819	DTMPTA
	

Figure 3. Chemical structures

다. 실리콘 몰드 제작

- 1) 반응기에 실리콘과 경화제를 10대1 질량 비율로 투입
- 2) 경화제가 잘 분산되도록 골고루 섞어줌
- 3) 테플론 몰드에 casting
- 4) 저온에 방치하여 기포제거
- 5) 60℃ 온도에서 하루 동안 경화
- 6) 경화 확인 및 제작 완료

라. 고분자 복합재료 합성

- 갈색 바이알 준비 (빛 차단을 위해, 흰 바이알에 알루미늄 포일을 감아서 사용하기도 함)
- Oligomer와 monomer는 4대1의 비율
- Oligomer와 monomer의 질량 합이 100wt%라고 할 때, 개시제는 1wt% 질량만큼 투입
- 가교제는 5wt% 투입
- 보강제는 특성 비교를 위해 함유량(Volume%)을 달리하여 첨가

Oigomer (g)	Monomer (g)	Photo initiator (g)	Cross-linker (g)	Reinforceme nt (volume%) BPAGD	Reinforceme nt (volume%) PEGDA
8	2	0.1	0.5	0	0
8	2	0.1	0.5	15	30
8	2	0.1	0.5	30	40
8	2	0.1	0.5	40	50
8	2	0.1	0.5	50	60

Figure 4. Composition of UV Curable Resins

- 1) 갈색 바이알에 monomer와 광 개시제 투입.
- 2) 10~30 min 동안 완전히 용해될 때까지 stirring
- 3) 완전히 용해된 용액에 oligomer, 가교제, 보강제 투입.
- 4) 90min 동안 stirring
- 5) 암실에 하루 동안 방치 (교반 과정에서 기포가 생기므로 기포제거를 위한 과정)
- 6) 실리콘 몰드에 제작한 수지를 casting
- 7) 2min 동안 뒤집어 주며 골고루 노광 (자외선에 노출)

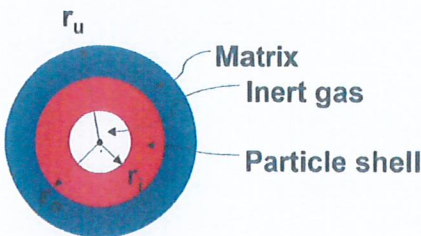
마. 분석 및 측정

• 열 중량 분석(ThermoGravimetric Analysis; TGA)

- 온도변화에 따른 시료의 무게 변화를 측정하여 분석하는 방법 결과로 나타난 온도, 무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열 변화 상태를 알고 정성 및 정량 분석을 가능하게 한다.

• 열전도도 분석(Thermal Conductivity Analysis; TCA)

- 센서를 통해 부착된 복합재료의 열전도도를 측정.



$$k_e = \left[\frac{1 + \Omega V}{1 - \Omega V} \right] K_p \quad \Omega = \left(\frac{r-1}{r+2} \right) \quad r = 2 \left(\frac{k_g}{k_p} \right) \left(\frac{1 - r_i^3}{2 + r_i^3} \right) \quad \eta = r_i / r_o$$

r_i and r_o : internal and outer radius of particle
 r_u : radius of selected unit cell
 V : volume fraction of particle
 k_p : thermal conductivity of matrix
 K_g : thermal conductivity of particle shell
 K_e : thermal conductivity of a composite

- 위의 식을 활용하여 이론적인 열전도도를 분석.
- 고분자 복합재료의 측정된 열전도도와 이론적으로 예측된 열전도도를 비교.

- 주사전자현미경(Scanning Electronic Microscope)
 - 백금 코팅된 복합재료를 120배율 확대하여 입자의 고른 분포를 확인.
- 가교 밀도 측정
 - 가교제의 양을 서로 달리하여 제작한 고분자 Base 소재의 가교 밀도를 분석.
- Porosity 측정
 - 입자가 골고루 잘 분산되었는지 측정하고, 이론적인 volume%와 측정된 volume%가 어느 정도 일치하는지 분석.

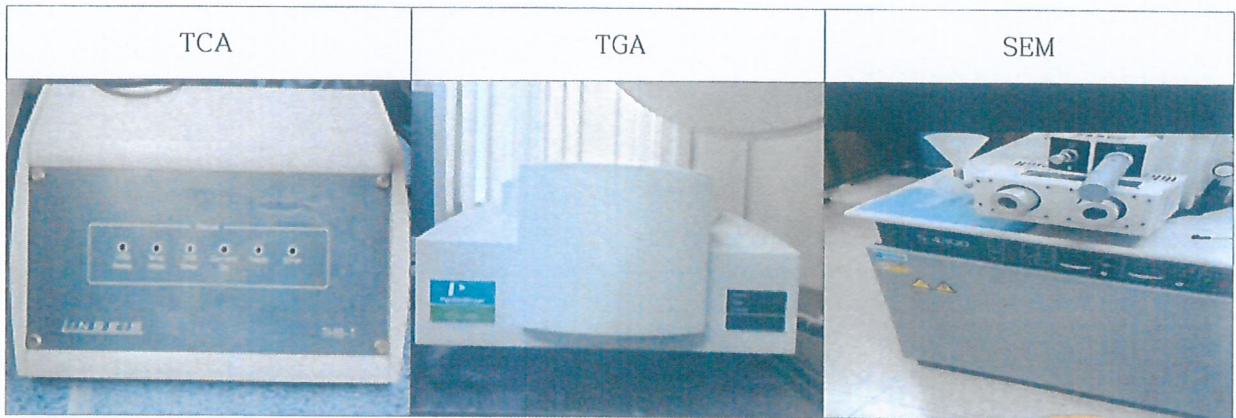


Figure 5. 분석 및 측정 기기

2. 도전 과제 수행 결과 및 성과

가. 고분자 복합재료 합성

고분자 복합재료의 모양을 잡아줄 실리콘 몰드를 제작하였다. 총 32개의 고분자 복합재료를 만들어야 하므로 충분한 양의 실리콘 몰드를 제작하였다. 성공적으로 제작된 실리콘 몰드를 활용하여 총 32개의 고분자 복합재료를 합성하였다.

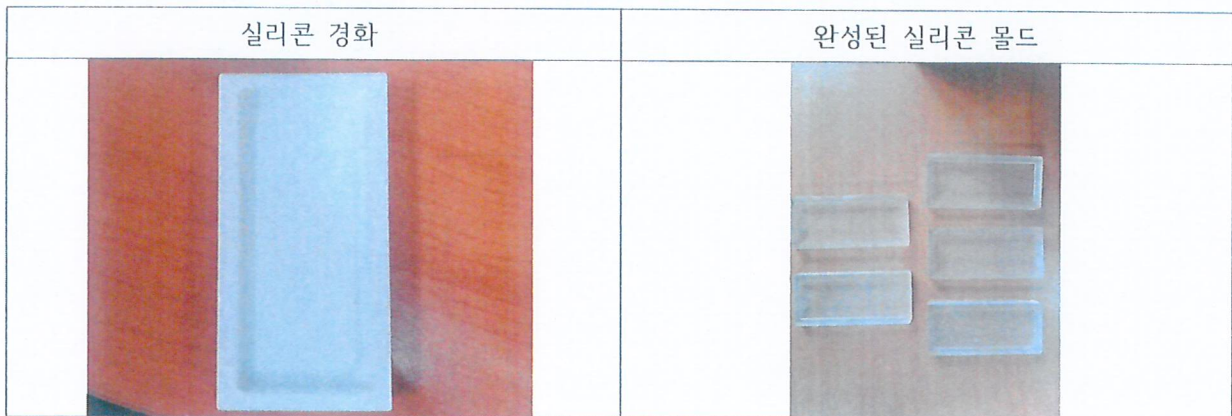


Figure 5. 실리콘 몰드 제작

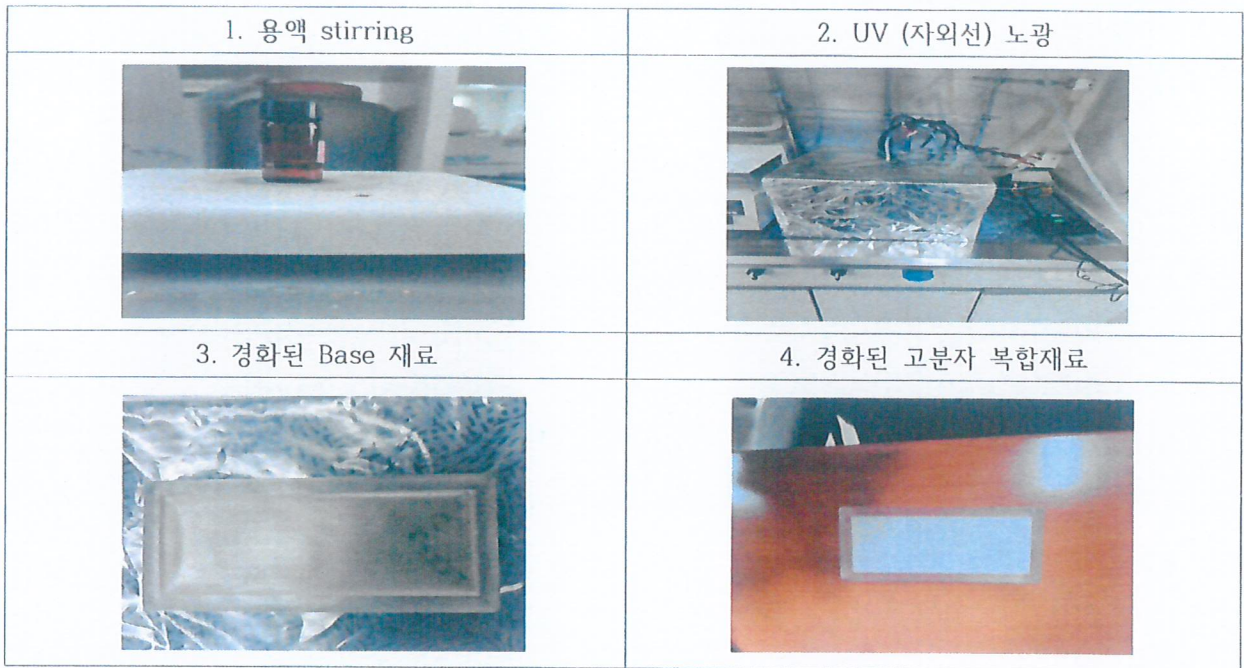


Figure 6. 고분자 복합재료 합성 과정

나. 분석 및 측정

• 가교 밀도 측정

가교제 첨가량 증가에 따라 가교 밀도가 선형적으로 증가함을 확인하였다. 이를 통해 고분자 복합재료가 성공적으로 합성되었음을 확인하였고 노광시간을 줄일 수 있었다.

$$Q = 1 + \left(\frac{W_2}{W_1} - 1\right) \frac{\rho_p}{\rho_s}$$

$$\chi = \beta_1 + \frac{V_0}{RT} (\delta_p - \delta_s)^2$$

$$d = \frac{1}{2M_c} = -\frac{\ln(1 - v_1) + v_1 + \chi v_1^2}{2\rho_p V_0 (v_1^{1/3} - \frac{v_1}{2})}$$

W_1 = weight before swelling V_0 = molar volume of solvent
 W_2 = weight after swelling β_1 = lattice constant (0.34)
 ρ_p = density of composite R = gas constant
 ρ_s = density of solvent T = absolute temperature
 d = crosslinking density δ_p = solubility parameter of polymer
 M_c = average molecular weight between the crosslinking points δ_s = solubility parameter of solvent
 χ = polymer-solvent interaction parameter
 $v_1 = 1/Q$

Figure 7. 가교 밀도를 구하는 식

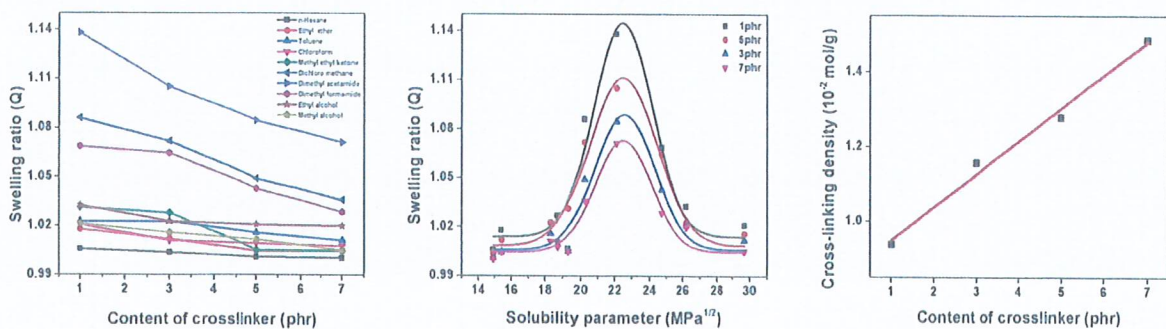


Figure 8. Epoxy acrylate 복합재료의 가교 밀도

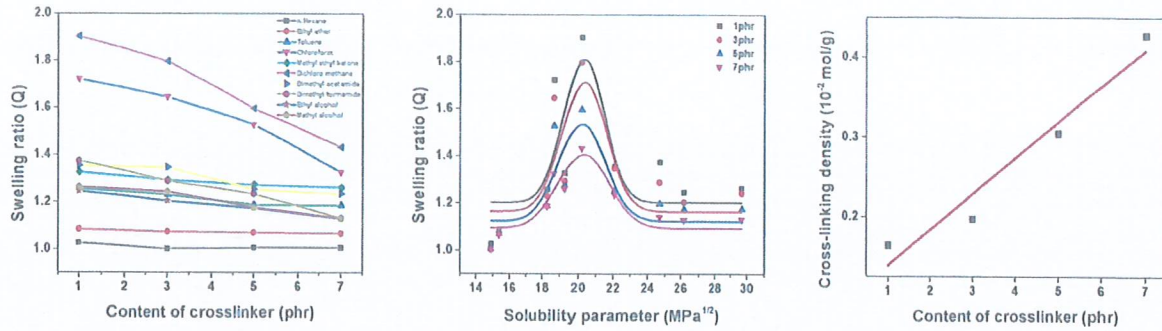


Figure 9. Polyester acrylate 복합재료의 가교 밀도

• Porosity 측정

Figure 11. 식을 통해 Porosity를 측정하였으며 이론적으로 첨가한 volume% 와 측정된 volume% 값이 2~3%의 오차범위 이내로 측정되었음을 통해 고분자 복합재료 속에 입자가 골고루 분포되어있음을 확인했다. 또한, 고분자 복합재료의 합성이 성공적임을 다시 한번 확인하였다.

EXP. No	Particle content (vol%)					
	Type	w_m .%	ρ_c	ρ_m	Theoretical	Measured
BPAGD-Base-0	-	-	-	1.050	-	-
BPAGD-H32-1	H32	0.953	0.936	-	15	15.053
BPAGD-H32-2	H32	0.894	0.808	-	30	31.218
BPAGD-H32-3	H32	0.844	0.732	-	40	41.145
BPAGD-H32-4	H32	0.783	0.681	-	50	49.194
BPAGD-H46-1	H46	0.934	0.941	-	15	16.233
BPAGD-H46-2	H46	0.854	0.871	-	30	29.13
BPAGD-H46-3	H46	0.790	0.822	-	40	38.146
BPAGD-H46-4	H46	0.715	0.724	-	50	50.677
BPAGD-MFL-1	MFL	0.982	0.899	-	15	15.889
BPAGD-MFL-2	MFL	0.957	0.753	-	30	31.369
BPAGD-MFL-3	MFL	0.935	0.676	-	40	39.826
BPAGD-MFL-4	MFL	0.906	0.587	-	50	49.397

EXP. No	Particle content (vol%)					
	Type	w_m .%	ρ_c	ρ_m	Theoretical	Measured
PEGDA-Base-0	-	-	-	1.110	-	-
PEGDA-H32-1	H32	0.891	0.843	-	30	32.313
PEGDA-H32-2	H32	0.840	0.756	-	40	42.765
PEGDA-H32-3	H32	0.778	0.672	-	50	52.938
PEGDA-H32-4	H32	0.700	0.610	-	60	61.528
PEGDA-H46-1	H46	0.850	0.884	-	30	32.255
PEGDA-H46-2	H46	0.785	0.811	-	40	42.659
PEGDA-H46-3	H46	0.709	0.773	-	50	50.639
PEGDA-H46-4	H46	0.619	0.667	-	60	62.807
PEGDA-MFL-1	MFL	0.956	0.813	-	30	29.949
PEGDA-MFL-2	MFL	0.933	0.734	-	40	38.289
PEGDA-MFL-3	MFL	0.903	0.612	-	50	50.199
PEGDA-MFL-4	MFL	0.861	0.492	-	60	61.838

Figure 10. 고분자 복합재료의 Porosity

$$vol_m.\% = 1 - w_m.\% \frac{\rho_c}{\rho_m}$$

$w_m.\%$ = polymer matrix weight percent of the composite sample

ρ_c = density of the composite

ρ_m = density of matrix

Figure 11. 실제 volume%를 측정하는 식

• 주사전자현미경(Scanning Electronic Microscope)

첨가한 입자가 골고루 분산되었는지 확인하고 입자의 형태가 잘 유지되고 있는지 분석하기 위해 SEM 기기를 활용하였다. 120배율 확대하여 촬영한 후 분석하였다. 이를 통해 고분자 복합재료에 입자가 골고루 잘 분산되었음을 확인하였다. 또한, volume% 증가에 따라 입자의 수가 더욱 많이 증가하는 경향성을 분석할 수 있었으며 입자의 모양도 대부분 잘 유지되어 있음을 확인했다.

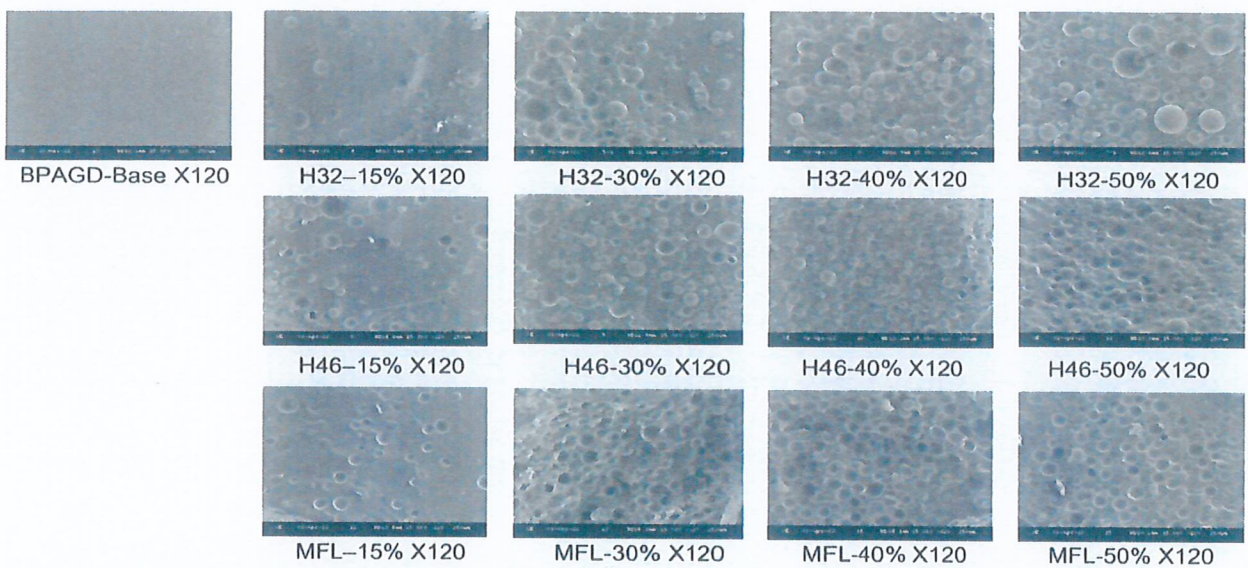


Figure 12. FE - SEM Results of Epoxy acrylate Series

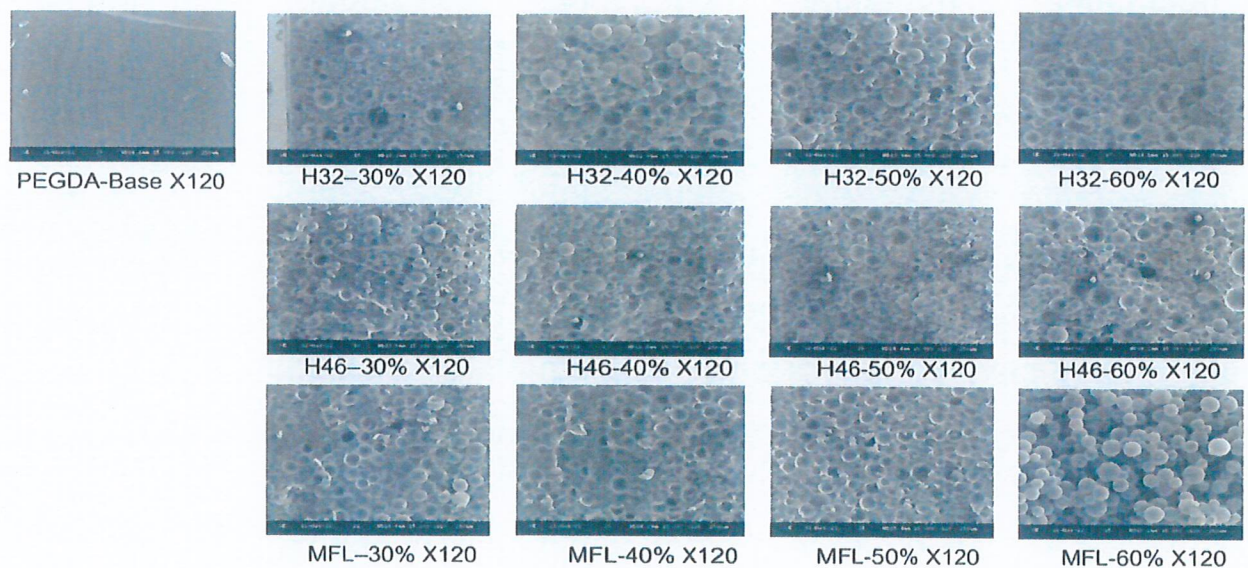


Figure 13. FE - SEM Results of Epoxy acrylate Series

• 열 중량 분석(ThermoGravimetric Analysis; TGA)

고분자 복합재료의 온도 증가에 따른 상태변화에 대한 데이터를 얻었으며 이를 통해 2차 가공하여 열분해 온도와 잔류량에 관한 2차 데이터를 정리하였다. Epoxy acrylate 복합재료가 Polyester acrylate 복합재료보다 10°C 높은 온도에서 열분해가 일어난다는 것을 알 수 있었으며 Epoxy acrylate의 내열성이 우수하다는 것을 분석을 통해 알아냈다. 또한, 입자의 첨가에 따라 잔류량이 증가하는 것을 보아 입자가 첨가될수록 내열성이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 유기 입자 첨가에서는 잔류량이 약 10%인 것을 보아 유기 입자 첨가 시에는 입자의 내열성이 낮은 거의 모두 타버린다는 것을 알 수 있었다.

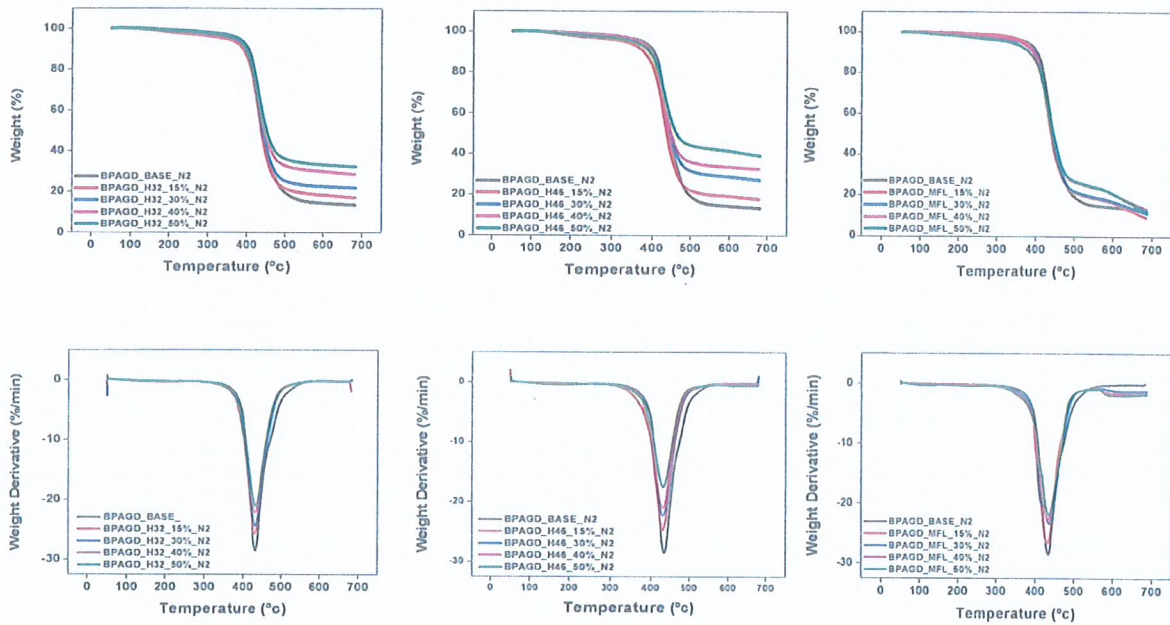


Figure 14. TGA Results of Epoxy acrylate Series

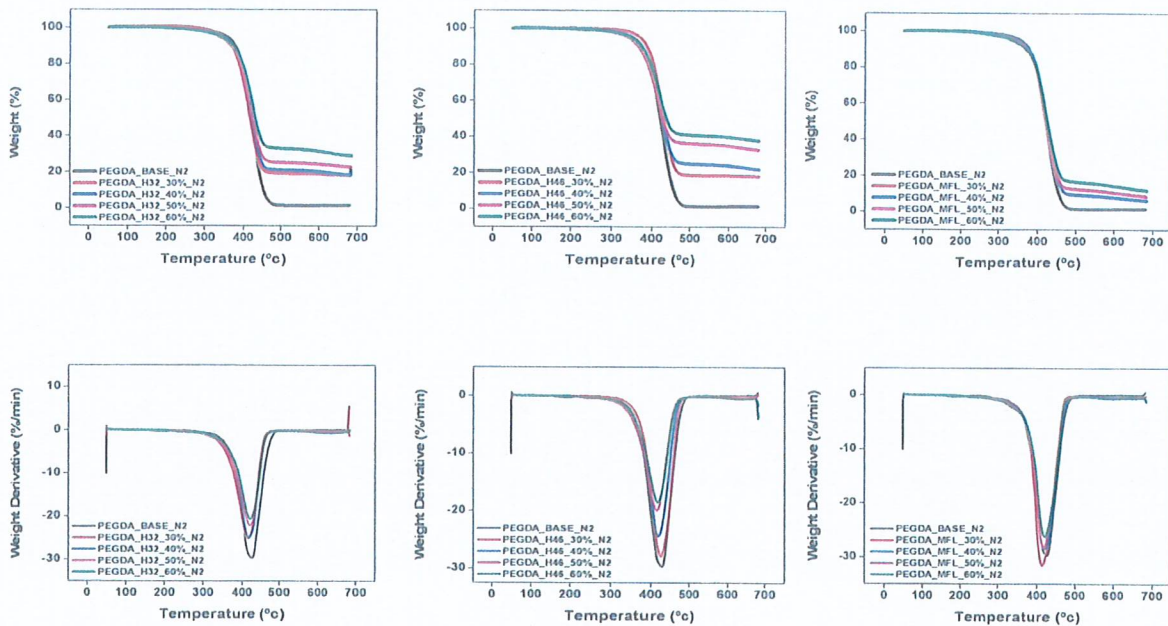


Figure 15. TGA Results of Polyester acrylate Series

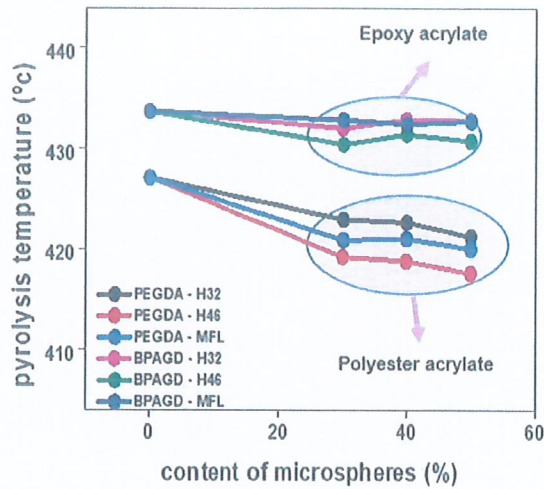


Figure 16. 2차 DATA - 열분해온도

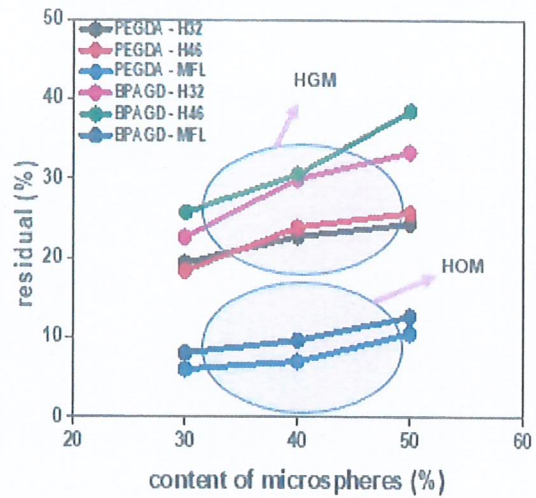


Figure 17. 2차 DATA - 잔류량

• 열전도도 분석(Thermal Conductivity Analysis; TCA)

Figure 18, 19의 모델을 이용하여 고분자 복합재료의 열전도도를 예측하였고 실제 측정된 열전도도가 어느 정도 일치하는지 알아보았다. 예측된 열전도도는 실제 측정값과 거의 일치하였으며 유기 입자 첨가 복합재료에서 Epoxy acrylate의 경우 Maxwell Eucken 1 model, Polyester acrylate의 경우 Maxwell Eucken 1 model과 Paralell model의 경향성을 나타냈다. 무기 입자 첨가 복합재료는 Felske 모델의 열전도도와 거의 근사했다. 이를 통해 다양한 고분자 복합재료의 입자 첨가에 따른 열전도도 감소 경향을 측정하지 않고도 근사하게 예측할 수 있다는 성과를 얻었다. 또한, 다공성 입자 내부의 기체가 차 있는 공간을 통해 복합재료의 열전도도가 감소하여 단열성이 증가한다는 것을 알 수 있었다.

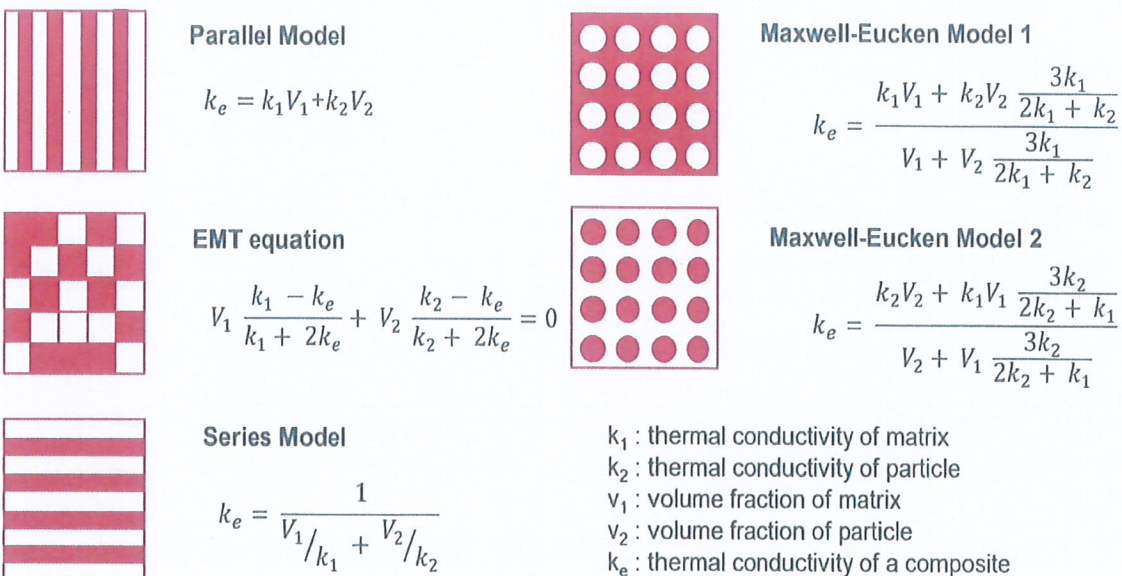
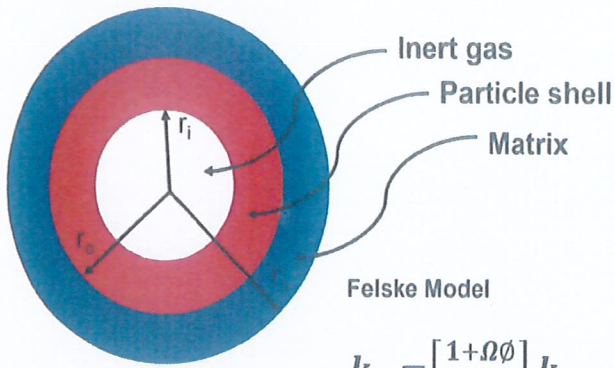


Figure 18. Polymer/HOM 복합재료의 열전도도 예측 모델



r_i : internal radius of particle
 r_o : outer radius of particle
 r_u : radius of selected unit cell
 ϕ : volume fraction of particle
 k_p : thermal conductivity of matrix
 K_g : thermal conductivity of particle shell
 K_e : thermal conductivity of a composite

$$k_e = \left[\frac{1 + \Omega\phi}{1 - \Omega\phi} \right] k_p \quad \Omega = \left(\frac{r-1}{r+2} \right) \quad r = 2 \left(\frac{k_g}{k_p} \right) \left(\frac{1-n^3}{2+n^3} \right) \quad \eta = r_i/r_o$$

Figure 19. Polymer/HGM 복합재료의 열전도도 예측 모델

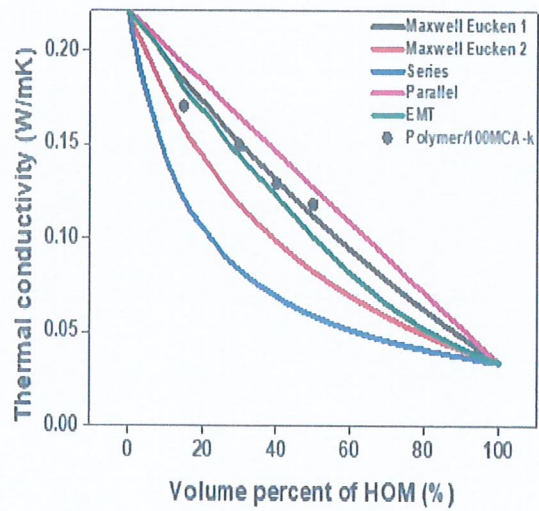
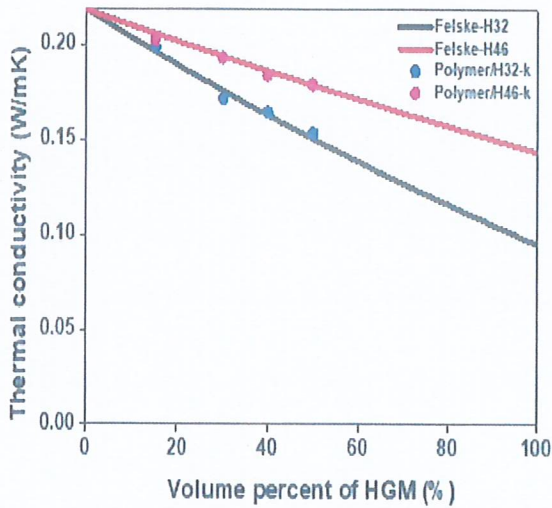


Figure 20. Epoxy acrylate 복합재료의 열전도도

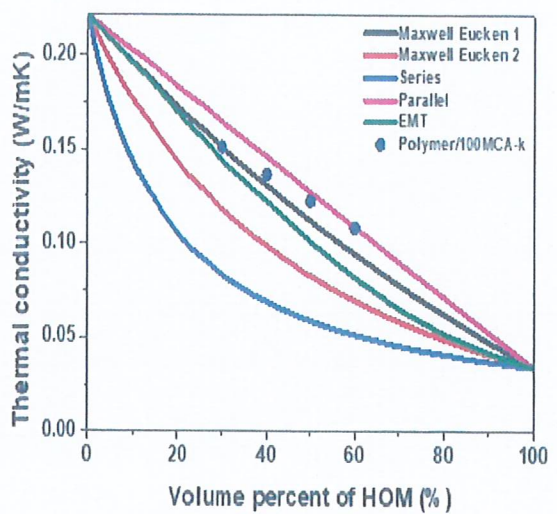
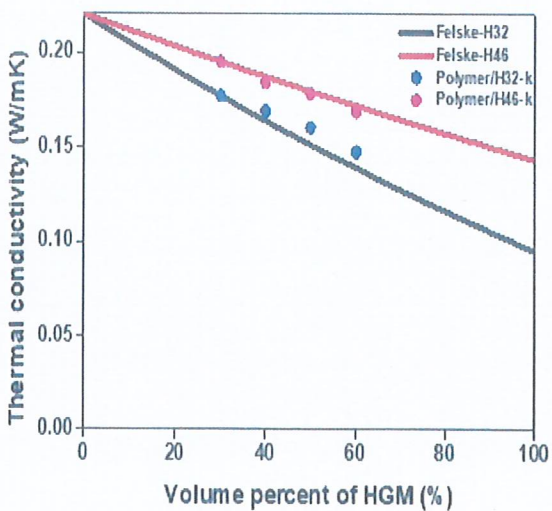


Figure 21. Polyester acrylate 복합재료의 열전도도

다. 학회 포스터 발표

2022.5.11.(수)-5.13(금)에 제주도에서 개최되는 2022 한국공업화학회 춘계 학술대회에 참가하여 포스터 (논문) 발표를 진행하였다.

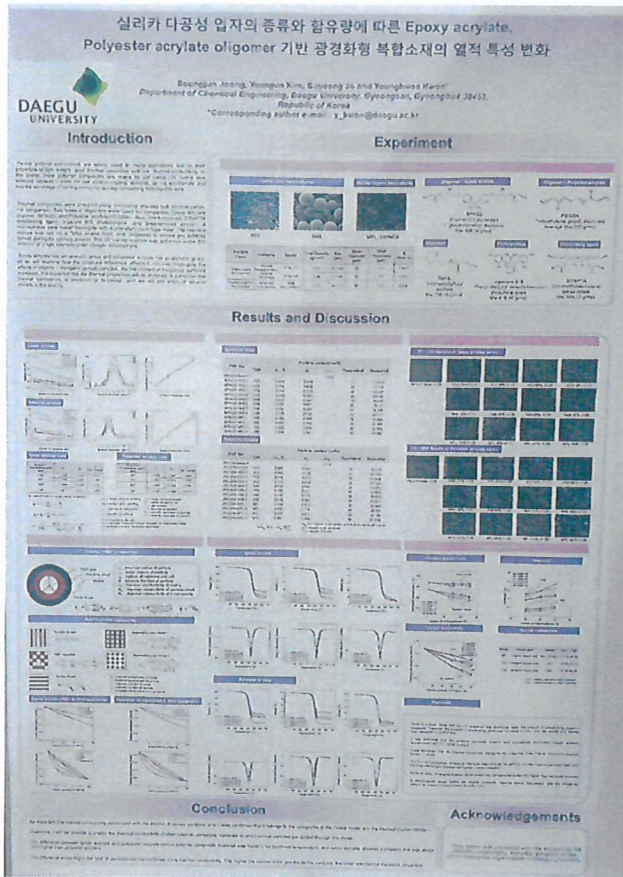


Figure 22. 제작한 포스터

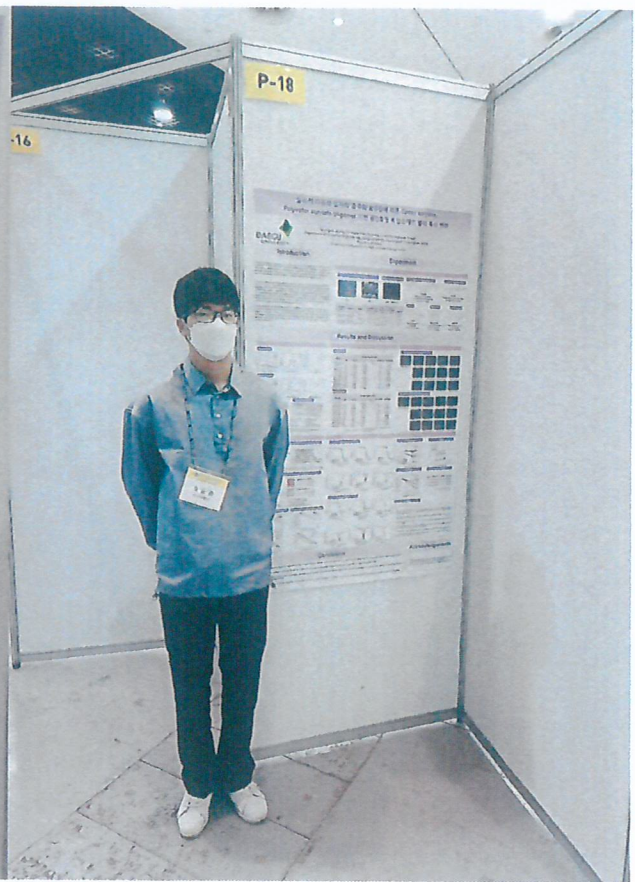


Figure 23. 학회 포스터 발표

라. 성과

- UV 광중합 반응을 통해 고분자 복합재료를 성공적으로 제작
- 가교 밀도 분석, Porosity 측정, SEM 촬영을 통해 고분자 복합재료의 성공적인 제작을 확인
- TGA 기기를 사용하여 열분해 온도 및 잔류량에 관한 열적 특성을 평가
- 실제 측정되는 열전도도 값을 다양한 모델 식을 통해 예측
- 다양한 고분자 복합재료의 열전도도 감소 경향을 예측할 수 있게 됨
- 다공성 입자 첨가를 통해 콘크리트와 석고보드보다 우수한 단열 성능의 복합재료 제작
- 2022 한국공업화학회 춘계 학술대회에서 포스터 (논문) 발표를 성공적으로 수행

3. 자기 평가

- 도전 학기를 통해 고분자 복합재료 합성이라는 실험을 처음 진행하게 되었으며 긴장도 되고 익숙하지 않아 실수도 많이 하였다. 초기에는 많은 어려움이 있었지만 포기하지 않고 진행한 결과 실험의 기술과 연구에 대한 능력이 향상되었다. 또한, 계획대로 실험이 진행되지 않고 문제점이 발생하여 당황하기도 하였지만, 교수님과의 면담과 전공 지식의 활용 및 논문 참고를 통해 다양한 아이디어를 생각해내어 문제점을 해결하기도 하였다. DU도전학기 과제 수행을 통해 성장하는 본인의 모습을 느낄 수 있었다.
- 실험에 생각보다 많은 시간을 소요하게 되어 촉박한 시간 속에서 다른 강의의 공부와 과제를 병행하며 학기를 보내게 되었다. 시간의 압박이 분명 있었지만, DU도전학기 과제를 충실히 이행하기 위해 노력하였고 그 결과 시간을 효율적으로 사용하는 방법을 나름대로 터득하게 되었다. 이를 통해 주어진 시간을 최대한 활용하였으며, 결국 달성하고자 하는 목표를 이룰 수 있었으며 연구를 성공적으로 마치게 되었다.
- 고분자 복합재료 합성과 특성 연구라는 DU도전학기 과제를 통해 본인의 부족한 부분을 알 수 있어서 보완할 수 있는 계기가 되었다고 생각한다. 기기를 다루는 기술과 전공적인 지식에 대해 부족함을 느끼게 되었으며, 이를 보완하여 다음에는 더욱 깊이 있는 연구를 진행하고자 하는 목표를 다지게 되었다.

4. 최종 결과물

- 한국 생명공학연구원 국가연구 안전관리본부에서 주관한 연구실 안전교육 수료증 3부

제1호-2022-0000001호

수료증

성 명 :
 이수과정 : 2022 보건 환경
 이수기간 : 2022년 01월 03일~2022년 06월 30일
 교육 인정시간 : 1시간

위 사람은 과학기술정보통신부에서 주최하고 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부에서 주관한 2022 보건환경을 수료하였으므로 이 증서를 수여합니다.

2022년 03월 25일

한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부



제1호-2022-0000003호

수료증

성 명 :
 이수과정 : 2022 안전관리 기본
 이수기간 : 2022년 01월 03일~2022년 06월 30일
 교육 인정시간 : 2시간

위 사람은 과학기술정보통신부에서 주최하고 한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부에서 주관한 2022 안전관리 기본을 수료하였으므로 이 증서를 수여합니다.

2022년 03월 15일

한국생명공학연구원 국가연구안전관리본부



연구비-연구비-연구비

수료증

성 명 :
이수리명 : 2022 연구실 사교1
이수기간 : 2022년 01월 03일~2022년 06월 30일
교육 인정시간 : 3시간

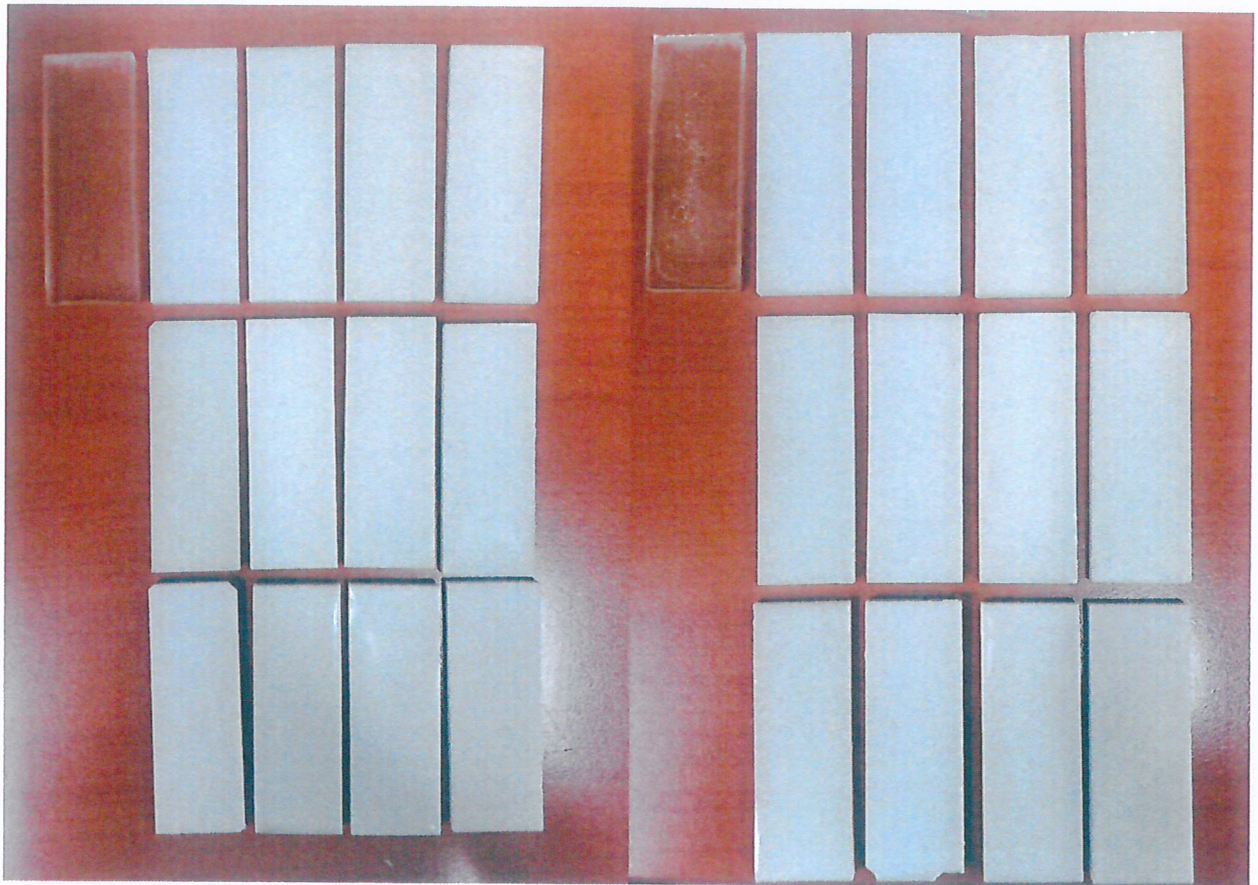
위 사람은 과학기술정보통신부에서 주최하고 한국생명공학연구원 국가연구관전관리본부에서 주관한 2022 연구실 사교1을 수료하였으므로 이 증서를 수여합니다.

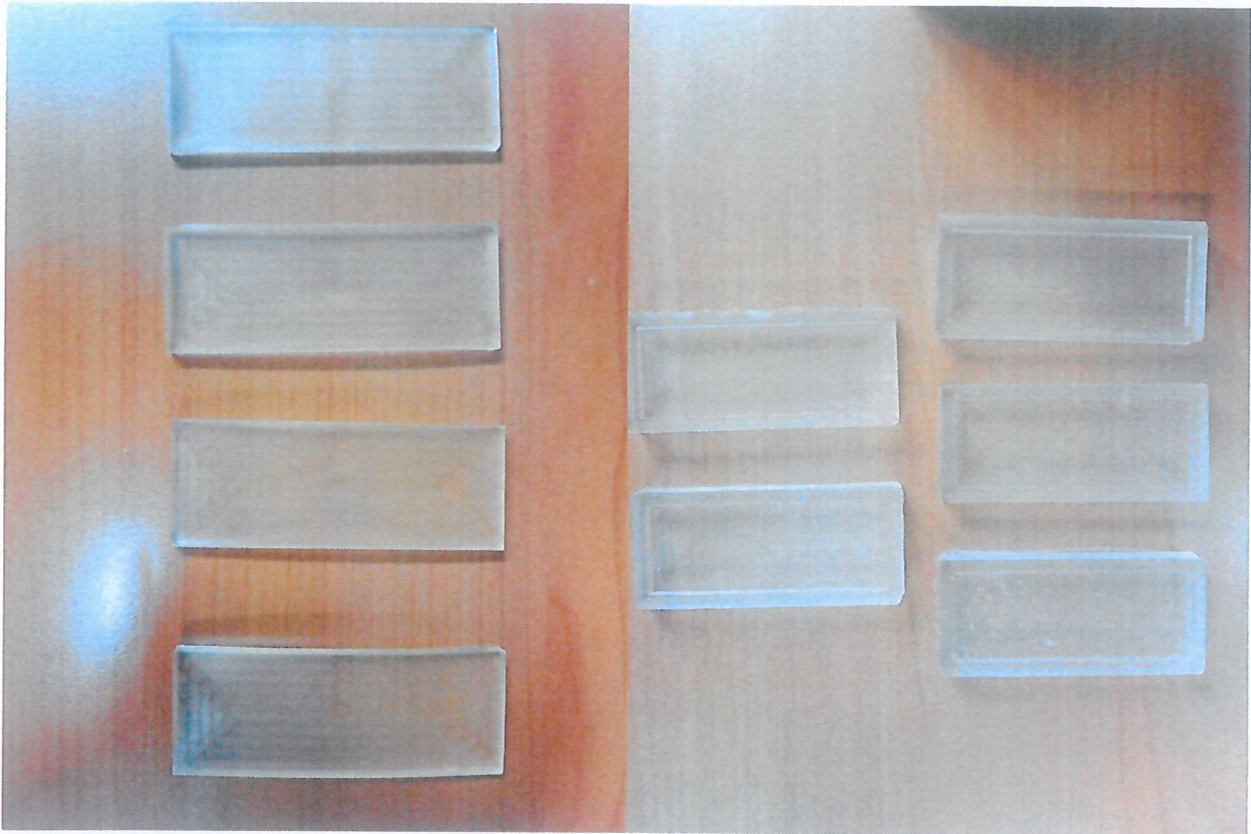
2022년 03월 15일

한국생명공학연구원 국가연구관전관리본부



- 합성한 고분자 복합재료 및 실리콘 몰드





• 포스터

