creative commons
COMMONS DEED

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

dCollection

공학석사 학위논문

지르코니아 담지 할로이사이트 나노튜브를 충전제로 이용한 에폭시 복합체의 기계적, 열적 특성에 관한 연구

2018년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

김 수 현

공 학 석 사 학 위 논 문

지르코니아 담지 할로이사이트 나노튜브를 충전제로 이용한 에폭시 복합체의 기계적, 열적 특성에 관한 연구

지 도 교 수 손 민 영

이 논문을 공학학위논문으로 제출함.

2018년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

김 수 현

김수현의 공학석사 학위논문을 인준함.

2018년 02월

위 원 장 이학박사 문 명 준 (인)

위 원 공학박사 이 근 대 (인)

위 원 공학박사 손 민 영 (인)

CONTENTS

Contents····· i

List of Figures····· iv

List of Tables····· vi

Abstract····· vii

제 1 장. 서론····· 1

제 2 장. 이론적 배경····· 3

2-1. 에폭시 수지(Epoxy resin)····· 3

2-1-1. 에폭시 수지 개요····· 3

2-2. 경화제····· 7

2-2-1. 경화제 투입량 계산법····· 7

2-2-2. 에폭시 수지와 경화제의 반응 메커니즘····· 8

2-3. 충전제 (Filler)····· 10

2-4. Halloysite nanotube (HNTs)····· 12

2-5. Zirconium····· 14

제 3 장. 실험 ····15

3-1. 재료 및 시약 ····15

3-2. 실험장치 및 합성방법 ····15

3-2-1. HNTs 표면개질 방법 ····15

3-2-2. 에폭시 복합체 blending ····16

3-3. Zr/HNT 물성 분석 ····20

3-3-1. 표면 분석 ····20

3-3-2. Morphology 표면 분석 ····20

3-4. 에폭시 복합체 물성 평가 ····20

3-4-1. 열적 특성 ····20

3-4-2. 기계적 강도 ····21

제 4 장. 결과 ····24

4-1. Zr/HNT 물성 분석 ····24

4-1-1. 표면 및 화학적 특성 ····24

4-1-1-1. FE-TEM, EDS ····24

4-1-1-2. HNTs 표면위 ZrO_2분산 및 산화상태 확인 ····28

4-2. 에폭시 복합체 물성 ····31

4-2-1. 2 wt.% Zr/HNT 함량에 따른 물성 ····31

4-2-1-1. 열적 특성 ····31

4-2-1-2. 기계적 특성 ····38

4-2-2. ZrO_2 함량에 따른 물성 ·····42
4-2-2-1. 열적 특성 ·····42
4-2-2-2. 기계적 특성 ·····48

제 5 장. 결론 ·····51

참 고 문 헌 ·····53

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

List of Figures

Figure 1. Two main categories of epoxy resin ·····5
Figure 2. Reaction mechanism of DGEBA ·····6
Figure 3. Curing mechanism between epoxy resin and curing agent·····9
Figure 4. Images of flexural strength specimen·····22
Figure 5. Images of tensile strength specimen·····23
Figure 6. TEM images of (a) HNT, (b) 2 wt.% Zr/HNT, (c) 4 wt.% Zr/HNT and (d) 6 wt.%. Zr/HNT.·····25
Figure 7. TEM EDS of (a) HNT, (b) 2 wt.% Zr/HNT, (c) 4 wt.% Zr/HNT and (d) 6 wt.%. Zr/HNT.·····26
Figure 8. X-ray diffraction patterns of (a) HNT, (b) 2 wt.% Zr/HNT, (c) 4 wt.% Zr/HNT and (d) 6 wt.%. Zr/HNT.·····29
Figure 9. X-ray photoelectron spectra of 2, 4, and 6 wt.% Zr/HNT.30
Figure 10. DSC data for epoxy resin and epoxy composites.·····33
Figure 11. Dimensional change curves of epoxy composites with (a) HNT and (b) Zr/HNT fillers with different filler contents.·····35
Figure 12. CTE of epoxy composites with different fillers and filler contents.·····37
Figure 13. The flexural strength of cured epoxy composites.·····39
Figure 14. The flexural strength of HNT and Zr/HNT(filler content: 10 wt.%).·····40

Figure 15. The tensile strength of cured epoxy composites.·····41
Figure 16. DSC data for epoxy resin and epoxy composites.·····43
Figure 17. Dimensional change of epoxy composites with neat epoxy, HNT, 2, 4, and 6 wt.% Zr/HNT.·····45
Figure 18. Coefficient of thermal expansion (CTE) of epoxy composite (CTEs of each composition were calculated from the linear sections of the curves in the range of 60-120 ℃).·····47
Figure 19. Flexural strength of nanocomposites with neat epoxy, HNT, 2, 4, and 6 wt.% Zr/HNT (filler content: 10 wt,%).·····49
Figure 20. Tensile strength of nanocomposites with neat epoxy, HNT, 2, 4, and 6 wt.% Zr/HNT (filler content: 10 wt.%).·····50

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

List of Tables

Table 1. Composition of epoxy composites·····18

Table 2. Composition of epoxy composites with different wt.%·····19

Table 3. Element composition of HNT, and 2, 4, 6 wt.% Zr/HNT using TEM-EDS·····27

Table 4. Curing temperature (T_{cure}) of each composite calculated from T_{peak} and T_{onset}·····34

Table 5. Thermal properties of epoxy composites with different fillers and filler contents from TMA analysis·····36

Table 6. Curing temperature (T_{cure}) of each composite calculated from T_{peak} and T_{onset} from DSC analysis·····44

Table 7. Thermal properties of epoxy composites with neat epoxy, HNT, and 2, 4, 6 wt.% Zr/HNT·····46

Studies on mechanical and thermal properties of epoxy composites containing zirconia impregnated halloysite nanotube filler

Su Hyun Kim

Department of Industrial Chemistry, The Graduate School.

Pukyong National University

Abstract

Epoxy resins are widely used in various industrial fields due to their low cost, good workability, heat resistance, and good mechanical strength. However, they suffer from brittleness, an issue that must be addressed for further applications. Among them, halloysite nanotubes (HNTs) have high thermal and mechanical properties due to the geometric structure of the nanotubes and are widely used as fillers for improving the properties. However, when it is added to epoxy resin, the improvement of dispersibility is not significant. In order to improve the mechanical and thermal properties due to the interaction of zirconia with epoxy resin, we loaded HNTs with zirconia.

In this study, zirconia was impregnated on HNT with different loadings using zirconyl chloride octahydrate as a precursor. Mechanical strengths and thermal strengths of epoxy composites with these fillers were investigated. Zirconia impregnated HNTs (Zr/HNT) were characterized by X-ray

photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and tunneling electron microscopy (TEM). Hardening condition of epoxy composites were discovered using differential scanning calorimetry (DSC). Thermal strength of epoxy composites were studied by thermomechanical analysis (TMA). Mechanical strengths of epoxy composites were studied by universal testing machine (UTM). Such as flexural strength and tensile strength were investigated using UTM.

Mechanical and thermal strength of epoxy composite with Zr/HNT were improved comparing to those of epoxy composite with HNT. They were also increased as the zirconia loading on HNT was increased.

1. 서론

에폭시 수지는 주로 경화제 및 경화촉진제와의 경화반응을 통해 선상으로 3차원 망상구조를 이루게 된다. 에폭시 수지는 열경화성 수지로써 높은 접착력, 기계적 강도 그리고 용매 저항성 때문에 항공우주산업에서 구조용 재료, 전기산업에서 회로판이나 전기 절연체, 접착제, 코팅과 같은 많은 분야에서 높은 성능의 복합제 제조에 널리 사용되고 있다[1-5]. 하지만 경화과정 및 경화 후 냉각과정 중 부피가 감소하면서 응력이 발생하여 외력이 가해지면 취성재료의 파괴거동을 나타낸다. 취성재료는 충격이나 진동에 약하다는 단점이 있다 [6, 7]. 이를 보완하기 위해 CNTs (carbon nanotubes), graphene, graphene oxide 와 같은 무기 나노필러를 사용하는 연구가 진행되어왔다 [8-10].
최근에는 HNT를 필러로써 polymer 에 첨가제로 사용하여 복합체의 기계적, 열적 물성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. HNT는 나노튜브 구조로 자연적으로 발생 되는 자연 퇴적물 aluminosilicate 의 종류로 CNT와 유사하며 풍부하고 상대적으로 싸고 자연친화적인 무기물이다. HNT는 표면처리 이후에 에폭시 복합체의 기계적 특성을 향상시키는 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 HNT 표면 개질이 없을 경우 HNT 의 분산과 응력전달이 낮아 기계적 강도의 증가 폭을 감소 시킨다. 그러므로 적절한 HNT의 표면처리는 nanocomposite의 특성을 향상시킬 중요한 역할을 한다 [7, 11-20].
ZrO_2는 우수한 마모성, 고강도, 높은 파괴 인성, 높은 경도 및 우수한 내화학성 그리고 열 저항성으로 잘 알려져 있다 [21, 22]. 또한 취성을 극복하기 위한 세라믹 재료로 잘 알려져 있다 [24]. ZrO_2 nanoparticle은 내구력과 강도를 증가시키기 위해 polymer nanocomposite에서 필러로

써 사용된다. ZrO_2 nanoparticle은 향상된 성능을 가진 복합체를 제조하기 위해 고분자 필러로 사용하기에 매력적이다 [23]. 따라서 HNTs 표면위에 Zr을 담지시켰다.

이 논문에서는 에폭시의 기계적 물성과 열적 특성을 향상시키기 위해 필러의 응집 현상을 줄이면서, 충전제로써 좋은 성능을 보인 HNT와의 상호작용을 위해 HNT 표면에 ZrO_2를 담지 하였고 또한 ZrO_2의 wt.%를 달리하여 분산, 담지하였다. 그리고 담지한 Zr/HNT를 에폭시 수지에 첨가하여 복합체를 제조하였다. 기계적 강도를 측정하기 위하여 만능재료시험기 (UTM) 을 이용하여 flexure strength, tensile strength를 측정하였고 열적 특성을 측정하기 위하여 TMA와 DSC를 측정하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2. 이론적 배경

2-1. 에폭시 수지

2-1-1. 에폭시 수지 개요

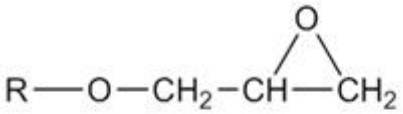
에폭시 수지는 1930년대 스위스의 Pierre Castan과 미국의 S. O. Green에 의해서 처음 합성되었다. 1947년 미국의 Shell사에서 도료용 에폭시 수지를 개발하였고 이 후 에폭시 수지의 우수한 특성 때문에 세계적으로 유명한 기업들이 산업에 참여하였다. 국내에서는 1970년대에 에폭시 수지의 산업이 시작되었다 [25].

에폭시 수지란 한 분자에 두 개 이상의 에폭시기를 포함한 화합물로 에폭시 그룹의 반응을 통하여 열경화성 수지를 형성할 수 있는 고분자이다 [26]. 에폭시 수지는 경화제 및 경화촉진제의 존재 하에서 실온 혹은 가열하면 가교(cross-linking)를 통해 3차원 구조(three-dimensional network structure)를 형성하게 된다 [27]. 에폭시 수지는 높은 기계적 강도, 접착성, 용매 저항성을 가지고 있을 뿐만 아니라 에폭시 수지와 경화제의 다양한 조합을 통하여 접착제, 코팅, 주물 등에 다양하게 사용되고 전기, 항공우주, 자동차, 건설 산업 등 넓은 범위에서 많이 사용된다 [28].

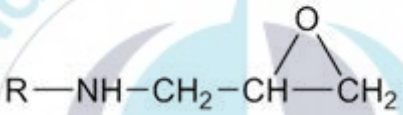
에폭시 수지 중 산업분야에 가장 많이 사용되는 에폭시 수지는 Glycidyl ether계와 glycidyl amine계 에폭시 수지이고 각각의 구조를 그림1에 나타내었다. Glycidyl ether계 에폭시 수지는 페놀 또는 알코올과 에피클로로하이드린의 축합중합에 의해서 합성되고 대표적인 예로는 비스페놀 A와 에피클로로하이드린의 축합중합에 의해 합성(그림 2)되는

bisphenol A epoxy resin (DGEBA)가 있다 [29]. 비스페놀 A형 에폭시 수지는 열경화성 수지이고 다양한 경화제나 촉매와 반응하여 우수한 물성을 지닌 경화물을 제작할 수 있다. 에폭시 경화물은 접착력, 내식성, 전기적 특성이 우수한 장점이 있으나 열안정성과 인성(toughness)이 높지 않고 내습성, 내후성이 좋지 못한 단점이 있다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교



Glycidyl ether epoxy resins



Glycidyl amine epoxy resins

Figure 1. Two main categories of epoxy resin.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

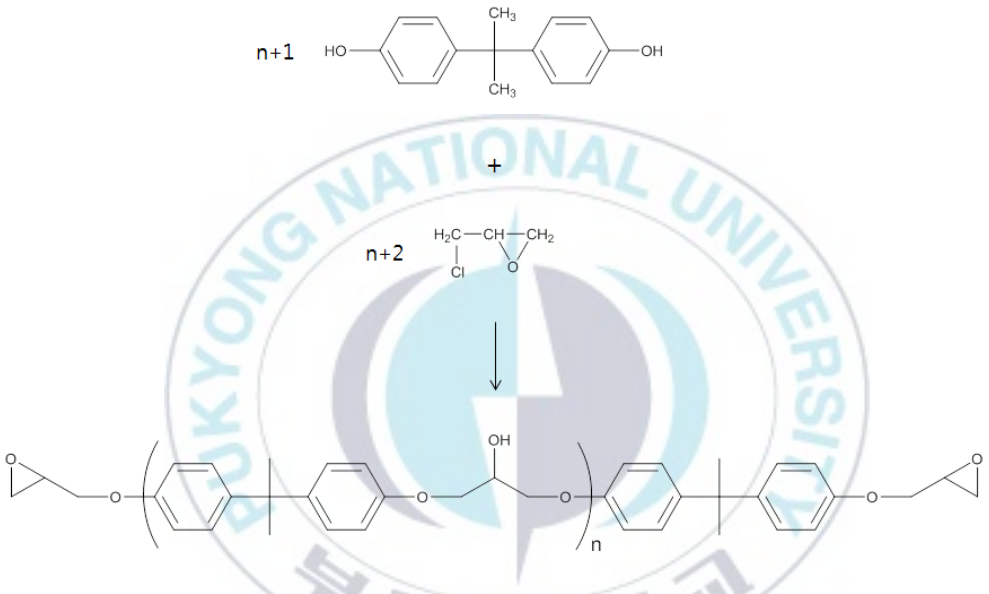


Figure 2. Reaction mechanism of DGEBA.

2-2. 경화제

경화제는 에폭시 수지와 반응하여 3차원 망상 구조를 이루게 하고 그 안에 강한 분자구조를 형성한다. 사용하는 경화제의 종류에 따라 에폭시 복합체의 경화조건, 경화제 양, 발열량 등이 달라지고 에폭시 복합체의 물성 또한 달라진다. 따라서 에폭시 복합체의 물성을 결정하는데 경화제의 선택이 많은 영향을 미친다 [30].

2-2-1. 경화제 투입량 계산법

경화제의 양에 따라 에폭시 수지의 물성이 달라지기 때문에 정확한 양을 투입하여야한다. 활성 수소 유형의 경화제의 경우 경화제의 활성 수소 하나 당 하나의 에폭시기와 반응하는 것으로 계산한다. 아민 경화제 투입량은 아래의 식에 의해 계산한다 [31].

$$w(\textit{The mass fraction of the desired amine curing agent with } 100 \textit{ part mas of resin})\%$$
$$= \frac{\textit{Amine equivalent}}{\textit{Epoxy equivalent}} \times 100 \textit{ parts by mass Resin}$$
$$= \frac{\textit{Molecular mass of amines} \times 100 \textit{parts by mass Resin}}{\textit{The number of active hydrogen atomes in a amine molecule} \times \textit{Epoxy equivalent}}$$

Low-molecular-weight polyamine 경화제의 계산식은 아래와 같다.

$$w\% = \frac{56100}{\textit{Amine value} \times f_n} \times \textit{Epoxy value}$$

2-2-2. 에폭시 수지와 경화제의 반응 메커니즘

에폭시기는 아민, 산, 무수물 등의 작용기와 반응하여 선형 고분자, 가지형 고분자, 가교 고분자와 같은 을 형성한다. 대표적인 에폭시 수지인 비스페놀 A형 에폭시와 아민 경화제의 반응 메커니즘을 그림 3에 나타내었다 [32].

아민계 경화제를 사용할 경우 아민기가 친핵체로써 작용한다. 경화제의 아민기가 에폭시 수지의 에폭시기의 고리를 열어 결합을 하고 아민기가 3개 이상인 경우에는 중합체 사슬 사이를 가교(cross-linking) 결합하여 3차원 구조의 네트워크를 형성한다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

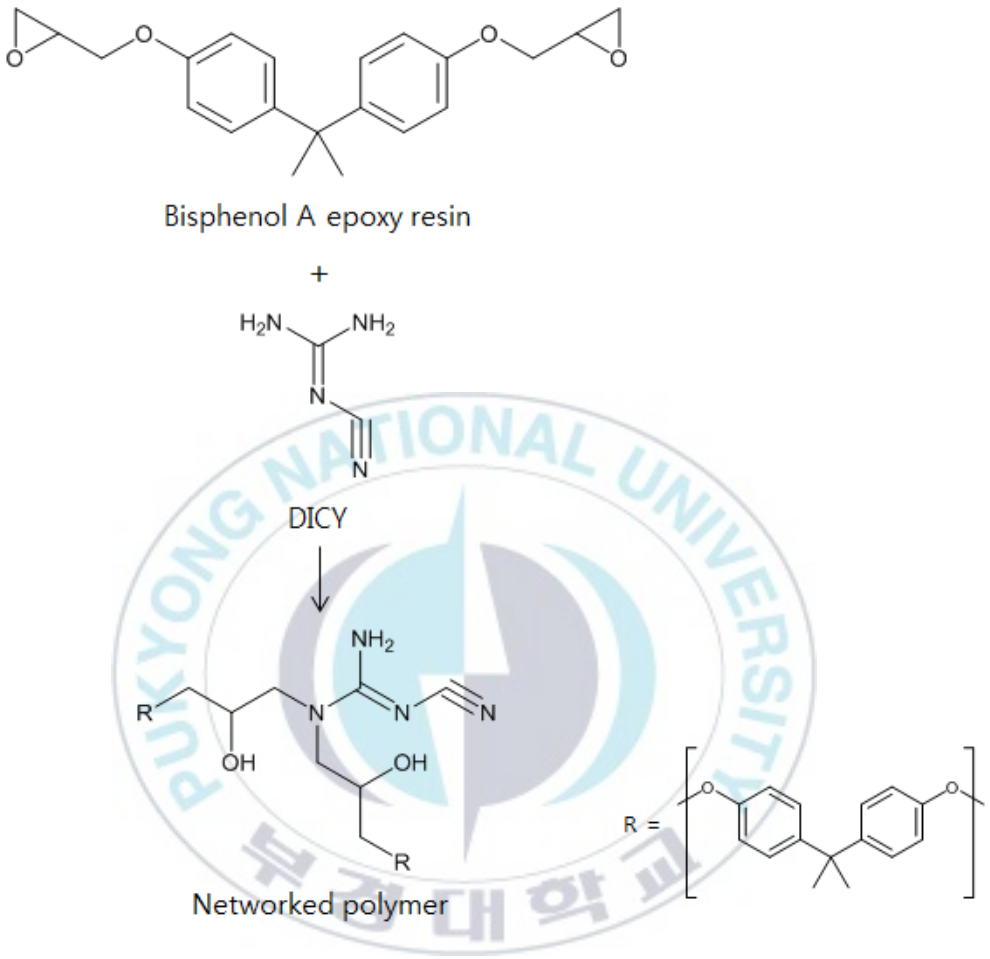


Figure 3. Curing mechanism between epoxy resin and curing agent.

2-3. 충전제

가교도가 높은 에폭시 수지는 유리전이온도가 높고 내 화학성이 좋은 특성을 지니고 있다. 하지만 구조 내의 가교 밀도가 높아 취성을 가지고 있어서 몇몇 분야의 산업에 적용하는데 제한이 있다. 이를 개선하기 위해서 에폭시 수지에 여러 가지 충전제를 첨가하여 사용한다.

무기 입자로 halloysite nanotube (HNT), silica, carbon nanotube (CNT), copper oxide 등이 있다 [26, 33]. 실리카 입자의 경우에는 에폭시 수지의 유리전이온도를 높이고 열안정성을 향상시킨다 [34, 35]. 또한 실리카 입자를 에폭시 수지에 도입시키면 피로특성이 좋아지고 인장강도가 증가한다 [36]. 순수 실리카 입자는 에폭시 수지 네트워크 사이의 공간에 들어가서 성능을 향상시키고 표면 개질된 실리카 입자는 에폭시 수지의 네트워크에 연결되어 성능을 향상시킨다. 아미노기를 개질한 실리카 입자를 사용하면 실리카 표면의 아미노기와 에폭시 수지가 반응하게 되고 에폭시 수지 네트워크와 연결되게 된다. 아미노기로 개질된 실리카 입자를 에폭시 수지에 적용시키면 굴곡강도, 충격강도를 향상시킬 수 있다 [37].

CNT는 외력이 가해졌을 때 CNT의 튜브 구조가 탄력적인 변형을 가능하게 하고 완충작용을 함으로써 좋은 인성(toughness)을 보인다. 또한 CNT는 축 방향으로 비트는 힘이 가해졌을 때 바로 부서지지 않는다 [38]. 이러한 성질을 가진 CNT가 에폭시 수지에 분산되면 연신율(elingation)과 인장강도, 영률(Young's modulus)을 증가시킨다. CNT는 그 자체로도 뛰어난 성능을 발휘하지만 표면에 작용기를 도입하여 에폭시 수지에 분산시키면 더 좋은 성능을 가질 수 있다. 산과 아민기를 CNT의 표면에 개질하면 인장강도와 연신율을 더 많이 향상시킬 수 있

다 [39, 40].

모든 시스템 중에서 공통적 인 요소는 매트릭스와 필러 계면 사이에 상 경계가 존재한다는 것이다. 이 계면 층은 필러 표면에 결합 된 매트릭스 사슬의 흡착 층을 훨씬 넘어서 연장되며, 결합 된 표면으로부터의 거리에 따라 변한다. interphase의 구조는 matrix와 filler의 구조와 다르며, 이 계면 형태는 입자로 채워진 나노 복합체의 보강 정도를 결정한다 [26].

2-4. Halloysite nanotubes (HNTs)

HNTs는 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 화학식을 가지는 자연 퇴적물 aluminosilicate의 종류로써 화학적으로 kaolin과 유사하다. 1826 년에 처음으로 기술되었고 벨기에의 지질 학자 Omalius d′ Halloy의 이름을 따서 명명되었다. 그 주요 구성 요소는 알루미늄 (20.90 %), 실리콘 (21.76 %) 및 수소 (1.56 %)이다. HNTs는 대게 hallow tubular structure 를 가졌다 [41].

HNTs의 길이는 각각 1-15㎛ 로 각각 다르고 내부 지름은 10-30㎚, 외부 지름은 50-70㎚이다. 원형 안쪽 표면의 특성이 Al_2O_3 와 관련 있는 반면에 HNTs 의 가장 바깥쪽의 표면의 화학적 특성은 SiO_2의 특성과 유사하다. 두 가지 일반적인 형태가 있다. 수화 될 때, 점토는 층의 간격이 1 nm이고, 탈수 된 경우 (메타 할로이 사이트) 간격은 0.7 nm이다. 다른 나노사이즈 무기 필러에 비해 자연적으로 발생된 HNTs는 쉽게 사용이 가능하고 경제성이 우수하다. 더 중요한 것은 독특한 결정 구조가 CNT와 닮았다는 것이다 [11-17]. 따라서, HNTs 입자는 나노 스케일의 관형 구조 및 MMT와 같은 다른 층상 점토 광물과의 유사성으로 인하여 값 비싼 CNT에 저렴한 대체물을 제공 할 가능성이 있다. HNTs와 matrix의 Interfacial reaction이 연구되고 있다. 최근 HNTs 입자는 고유 튜브모양 때문에 에폭시의 새로운 형태의 첨가제로 연구되어 왔고 열팽창 계수(CTE)와 모듈러스와 같은 나노 복합체의 향상된 특성이 보고되었다. 최근에, HNTs를 포함하는 에폭시 나노 복합체를 연구한 결과, 굴곡 탄성 계수, 강도 및 열 안정성을 유지하면서 충격 강도를 현저히 증가시킬 수 있었다. 현재 연구에서, HNTs 에 의해 변형 된 에폭시의 파괴 거동을 특성화하여 이러한 에폭시 나노 복합체의 강화 메

커니즘을 연구하고 있다.

HNTs는 나노 크기, 높은 L / D 비율, 표면의 OH 그룹 밀도 등의 특성으로 인해 저렴하고 풍부하게 증착 된 점토로써 HNTs에 대한 관심이 점점 높아지고 있다. 지금까지 HNTs는 나노 리액터 또는 나노 템플릿 오염 물질 제거 및 제어 또는 지속 방출에 널리 사용되어 왔다. 최근 연구에서 HNTs가 도입 된 고분자 나노 복합 재료에 초점을 맞추고 있다. 연구 결과에 따르면 나노 복합체는 뛰어난 기계적 성능, 훨씬 높은 난연성 및 열적 안정성, CTE 감소 등과 같은 향상된 특성을 나타낸다. 따라서 HNTs는 독특한 구조의 특성으로 기능성 소재로써 유망한 전망을 가지고 있다 [14].

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2-5. Zirconium oxide

지르코늄은 광택이 없고 회백색이며 연성이 뛰어난 금속으로 실온에서는 견고하지만 낮은 순도에서는 부서지기 쉽다 [42]. 분말 형태로 지르코늄은 가연성이 높지만 고체 형태는 발화하기 쉽다. 지르코늄은 알칼리, 산, 소금물 및 다른 약제에 의한 부식에 매우 강한 특징을 보이지만 특히 불소가 존재할 때 지르코늄은 염산 및 황산에서 용해된다고 보고되었다 [43].

지르코늄의 융점은 1855 ℃ (3371 °F)이고, 끓는점은 4371 ℃ (7900 °F)이다. 지르코늄은 Pauling 규모로 1.33의 전기 음성도를 가진다. 알려진 전기 음성도를 가진 d- 블록 내의 원소 중 지르코늄은 하프늄, 이트륨, 란탄 및 악티늄에 이어 다섯 번째로 낮은 전기 음성도를 갖고있다.

가장 일반적인 산화물은 지르코니아로도 알려진 ZrO_2이다. 이 흰색의 투명한 고체는 탁월한 파괴 인성과 내 화학성을 가지고 있으며, 특히 입방체 형태로 존재한다. ZrO_2는 우수한 마모성, 고강도, 높은 파괴 인성, 높은 경도 및 우수한 내화학성 그리고 열 저항성으로 잘 알려져 있다 [21, 22]. 이러한 특성 때문에 지르코니아는 일반적인 다이아몬드 대체물이기는하지만 열차폐 코팅으로 유용하게 적용할 수 있다 [44, 45]. 또한 ZrO_2는 연삭 휠과 사포 (sandpaper)와 같은 일부 연마재의 구성 요소이고 도가니, 야금 용광로 및 내화물로 사용된다.

3. 실험

3-1. 재료 및 시약

Halloysite nanotube(HNT)는 Dragonite HP (Applied Minerals) 제품을 사용하였으며 Zr의 전구체는 Zirconyl chloride octahydrate (시그마알드리치사)를 사용하였다. 에폭시 수지는 에폭시 당량이 187 g/eq인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, EPIKOTE 828, 모멘티브사)를 사용하였으며, 경화제는 상온에서 고체상태이고 에폭시 수지와 상온에서 반응하지 않는 dicyandiamide (DICY, DICYANEX 1400F, 에어프로덕츠사)를 사용하였다. 또한 에폭시 수지와 경화제의 반응 활성화를 위한 반응 촉진제로 우레아 유도체인 1,1-dimethyl-3-phenyl urea (AMICURE UR 7/10, 에어프로덕츠사)를 사용하였다.

3-2. 실험장치 및 제조방법

3-2-1. HNT 표면개질 방법

Zr/HNT 는 습식 함침법으로 제조하였다. 2차 증류수에 Zirconyl chloride octahydrate을 충분히 용해시킨 뒤 HNT를 투입하여 3-4 시간 동안 교반 하였다. 90 ℃ 오븐에서 하루 동안 건조한 뒤 230 ℃ 에서 1 시간, 500 ℃ 에서 6시간 소성하였다. ZrO_2를 담지한 HNT를 Zr/HNT로 표기하였으며 HNT 중량대비로 하여 2, 4, 6 wt.% ZrO_2를 담지하였다.

3-2-2. 에폭시 복합체 blending

에폭시 수지의 굴곡강도 및 인장강도를 측정하기 위해 에폭시 조성물을 배합하였으며 조성은 표 1과 표 2에 나타내었다. 에폭시 복합체의 경화제 양은 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$w\% = \frac{Amine\ equivalent}{Epoxy\ equivalent} \times 100\ parts\ by\ mass\ Resin$$

$$= \frac{Molecular\ mass\ of\ amines \times 100\ parts\ by\ mass\ Resin}{The\ number\ of\ active\ hydrogen\ atomes\ in\ a\ amine\ molecule \times Epoxy\ equivalent}$$

본 연구에서 사용한 DICY 경화제의 분자량은 84.08 g/mol, 활성 수소는 4개가 존재하고 에폭시 수지로 사용된 EPIKOTE 828의 당량가는 187 g/eq이므로 DICY 경화제의 투입량은 아래와 같다.

$$wt\% = \frac{84.08 \times 100}{4 \times 187} = 11.24$$

에폭시 수지와 경화제의 당량비는 1:1로 고정하여 혼합하였으며 에폭시 수지 100 phr을 기준으로 경화제를 11.24 phr 첨가하였으며 에폭시 조성물의 혼합은 아래와 같이 진행하였다. 먼저 에폭시수지와 에폭시 수지에 대비 함량에 따른 2, 4, 6 wt.%의 Zr/HNT를 3-roll-mill 장비를 이용하여 잘 분산시킨다. 그리고 에폭시와 HNT의 혼합물을 반응기에서 80 ℃의 진공에서 400 rpm으로 30분간 교반하여 기포제거 후, 경화제와 촉진제를 첨가하여 400 rpm으로 30분간 교반하였다. 그리고 굴곡강도와

인장강도의 시편제작을 위해 금형 몰드에 이형제를 도포하고 120 ℃ 오븐에 넣어 예열해둔 금형 몰드에 배합한 에폭시 배합물을 붓고 170 ℃에서 30분, 190 ℃에서 2시간동안 경화하여 고분자 복합체를 제조하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Table 1. Composition of epoxy composites

Filler content [wt.%]		0	2.5	5	7.5	10	12.5	15
Binder	EPIKOTE 828	100	100	100	100	100	100	100
	DICY	11.24	11.24	11.24	11.24	11.24	11.24	11.24
	12DMI	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
Filler	Zr/HNT (2 wt.%)	0	5.71	11.72	18.06	24.76	31.85	54.50

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 2. Composition of epoxy composites with different filler contents

Zr content (wt.%)		2	4	6
Binder	EPIKOTE 828	100	100	100
	DICY	11.24	11.24	11.24
	12DMI	0.21	0.21	0.21
Filler	Zr/HNT	24.76	24.76	24.76

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

3-3. Zr/HNT 물성 분석

3-3-1. 표면 분석

HNT 위에 ZrO_2의 분산 및 담지 여부를 확인하기 위해 Field Emission Transmission Electron Microscope (FE-TEM, JEM-2100F), X-ray diffraction (XRD, Rigaku Ultima IV) 분석을 수행하였다. Zr/HNT 에서 zirconium oxide의 산화 상태를 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, AXIS NOVA, Kratos)를 사용하여 측정하였다.

3-3-2. Morphology 표면 분석

HNT와 Zr/HNT의 크기와 입자의 형태를 Field Emission Transmission Electron Microscope (FE-TEM, JEM-2100F)을 통해서 확인하였다.

3-4. 에폭시 복합체 물성 평가

3-4-1. 열적 특성

에폭시 조성물의 반응성을 Differential Scanning Calorimeter (DSC, TA Instrument, Model-Q2000)를 이용하여 분석하였다. 질소 분위기에서 25 - 250℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 측정하였다. 그리고 TMA분석에서 시험편은 시편 연마기를 이용하여 5 mm × 5 mm × 3 mm (길이 × 폭 × 두께)의 크기로 제조하였고, 측정 온도 범위는 질소 분위기 하에서 2 ℃/min으로 300℃까지 승온 시켜 측정하였다.

3-4-2. 기계적 강도

에폭시 복합체의 기계적 강도인 굴곡강도와 인장강도는 universaltestingmachine (UTM, 5982, Instron)를 사용하여 측정하였다. 굴곡강도 시험편은 아래 그림 4과 같이 ASTM D790M 규격인 맞추어 60 mm × 25 mm × 3 mm (길이 × 폭 × 두께)의 크기로 제작하였고 인장강도 시험편 또한 아래 그림 5와 같이 ASTM D 638 규격인 150 mm × 13 mm × 3 mm (길이 × 폭 × 두께)의 크기로 제작하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

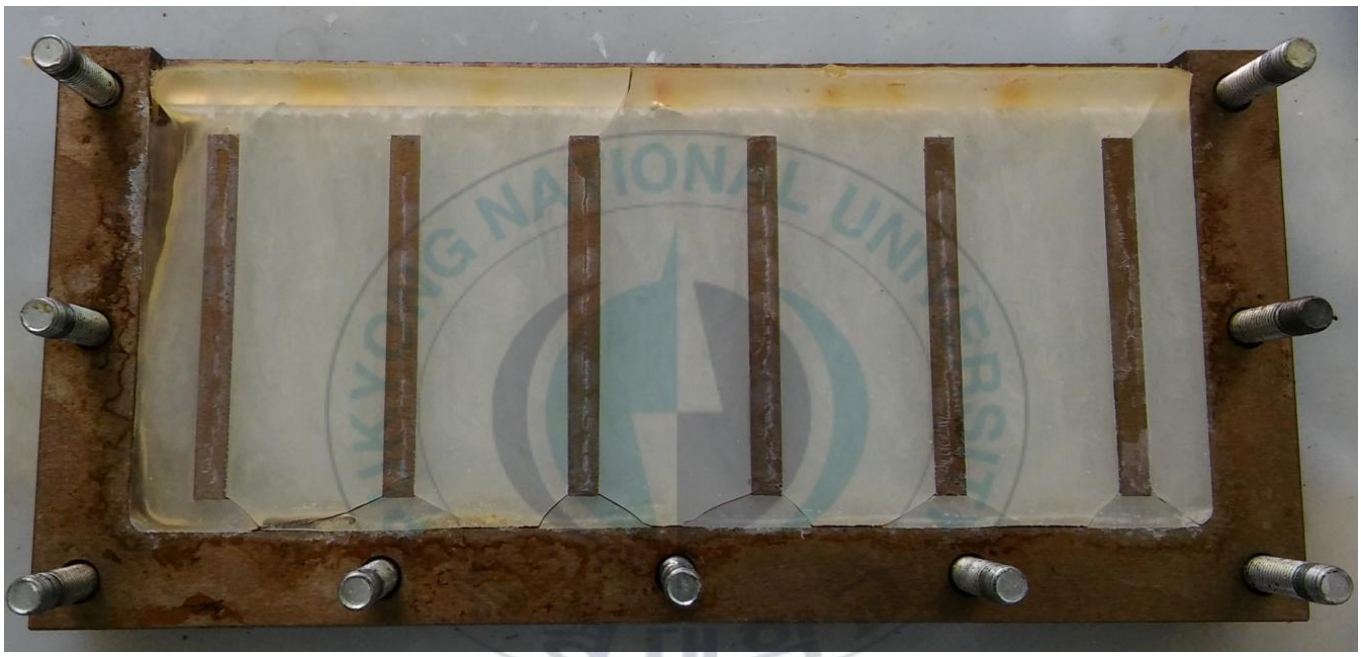


Figure 4. Images of flexural strength specimen.

Figure 5. Images of tensile strength specimen.

4. 결과

4-1. Zr/HNT 물성 분석

4-1-1. 표면 및 화학적 특성

4-1-1-1. FE-TEM, EDS

Zr/HNT 의 표면분석을 위해 측정한 TEM 분석 결과를 그림 6에 나타내었다. TEM image 상 HNT와 Zr/HNT는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 ZrO_2가 bulk 상태 혹은 결정 상태로 존재하지 않고 HNT 표면에 잘 분산되었기 때문이라고 판단된다. 또한 ZrO_2 담지 이후 지르코늄의 존재를 확인하기 위한 TEM EDS 결과를 그림 7과 표 3에 나타내었다. EDS를 통해 Zr의 존재를 확인 할 수 있었으며 Zr 담지량이 미량이기 때문에 EDS 결과에서도 미량으로 나타났다. 표 3에서 알 수 있듯이 Zr의 wt.%가 증가할수록 담지량이 조금씩 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

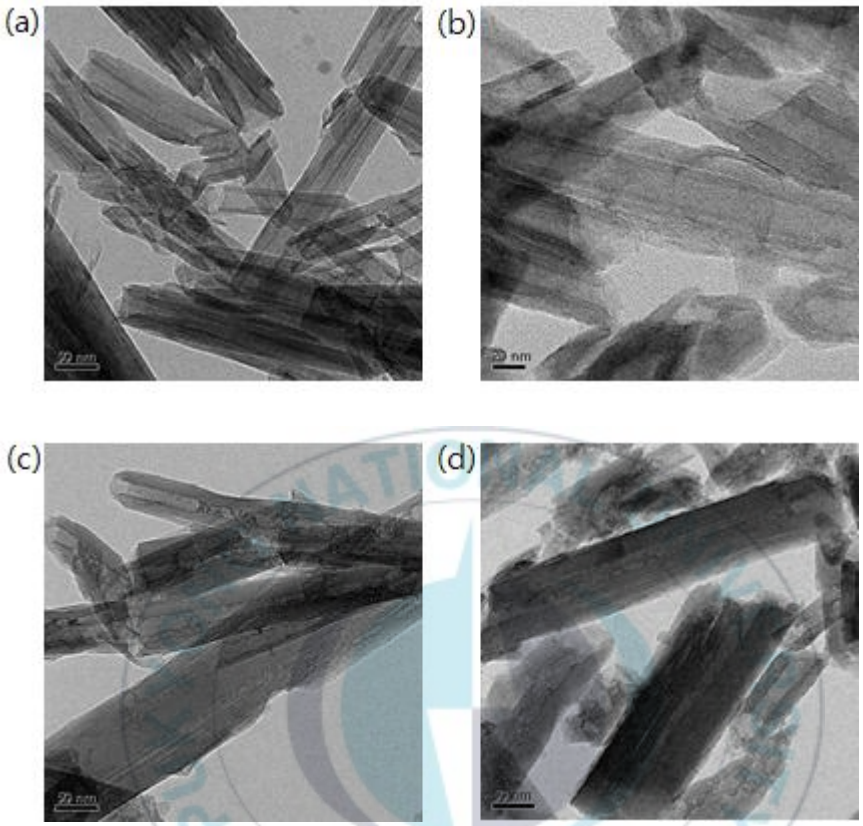


Figure 6. TEM images of (a) HNT, (b) 2 wt.% Zr/HNT, (c) 4 wt.% Zr/HNT and (d) 6 wt.%. Zr/HNT.

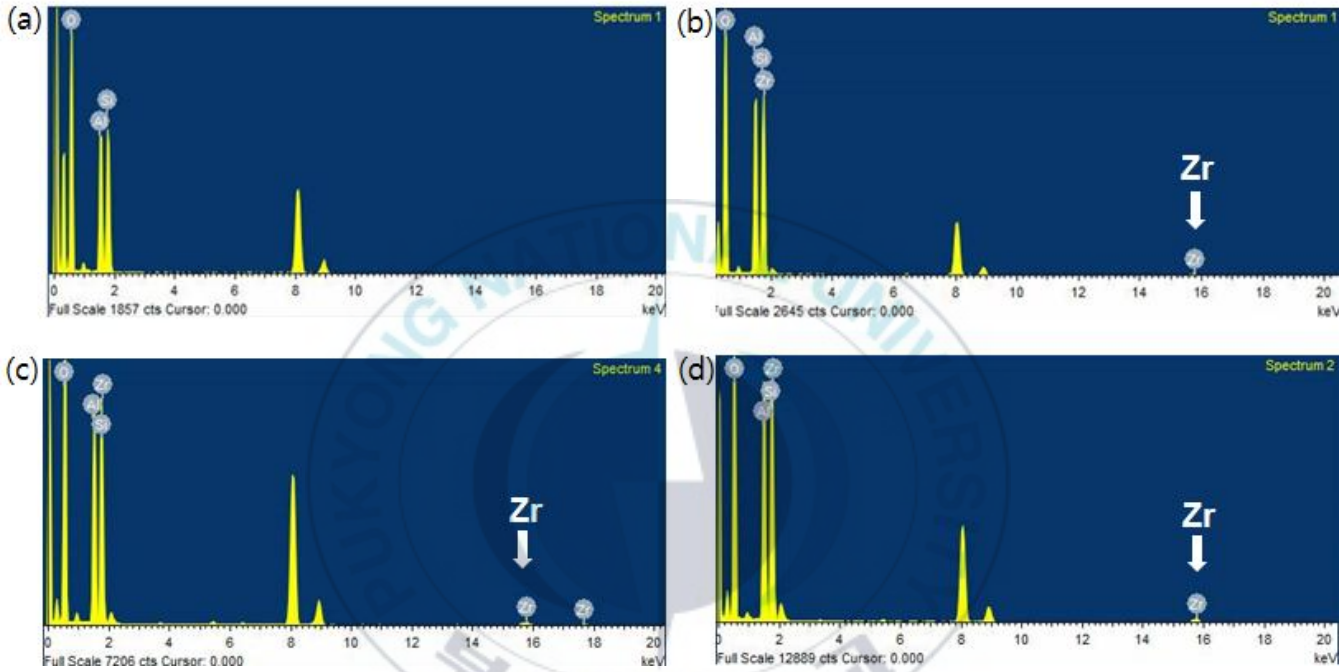


Figure 7. TEM EDS spectrums of (a) HNT, (b) 2 wt.% Zr/HNT, (c) 4 wt.% Zr/HNT and (d) 6 wt.%. Zr/HNT.

Table 3. Element composition of HNT, and 2, 4, 6 wt.% Zr/HNT using TEM-EDS

Sample	O (wt.%)	Al (wt.%)	Si (wt.%)	Zr (wt.%)
HNT	54.76	22.22	23.01	-
2 wt.% Zr/HNT	50.95	22.50	23.75	2.80
4 wt.% Zr/HNT	50.57	22.17	22.83	4.43
6 wt.% Zr/HNT	50.63	21.75	22.55	5.06

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

4-1-1-2. HNT 표면위 ZrO_2 분산 및 산화상태 확인

ZrO_2의 분산도와 결정 형성 여부를 확인하기 위해 아무런 처리가 되지 않은 HNT와 각각 2 wt.%, 4 wt.%, 6 wt.% 함량의 Zr/HNT를 XRD (Rigaku Ultima IV)를 통해 분석하고 그림 8에 나타내었다.

그림 8 에서 아무런 처리를 하지 않은 HNT와 Zr/HNT의 XRD 결과가 유사하다는 것을 확인할 수 있다. 이는 XRD결과에서 ZrO_2 결정 피크가 나타나지 않았기 때문에 HNT표면위에서 결정을 이루거나 뭉쳐져 있지 않고 ZrO_2가 HNT표면에 잘 분산되었음을 의미한다.

XPS 분석에서는 ZrO_2의 담지 여부와 ZrO_2형태로 산화가 이루어 졌는지 확인하기 위해, 제조된 Zr/HNT를 XPS(AXIS NOVA, Kratos)를 통해 분석 후 그림 9으로 나타내었다. 그림 9의 XPS 분석을 통해 ZrO_2가 생성된 것을 확인할 수 있다. 그림 9에서 확인할 수 있듯이 두 개의 Peak 가 관찰되었고 JCPD 데이터베이스를 기반으로 peak를 분석하였다. 먼저 182.4 Ev의 binding energy는 $Zr3d_{5/2}$을 나타내고, 180.0 eV의 binding energy는 Zrsub-oxides의 $Zr3d_{5/2}$을 나타낸다. 따라서 HNT표면위에 zirconium oxides 의 산화 상태는 대부분 ZrO보다는 ZrO_2라는 것을 알 수 있다.

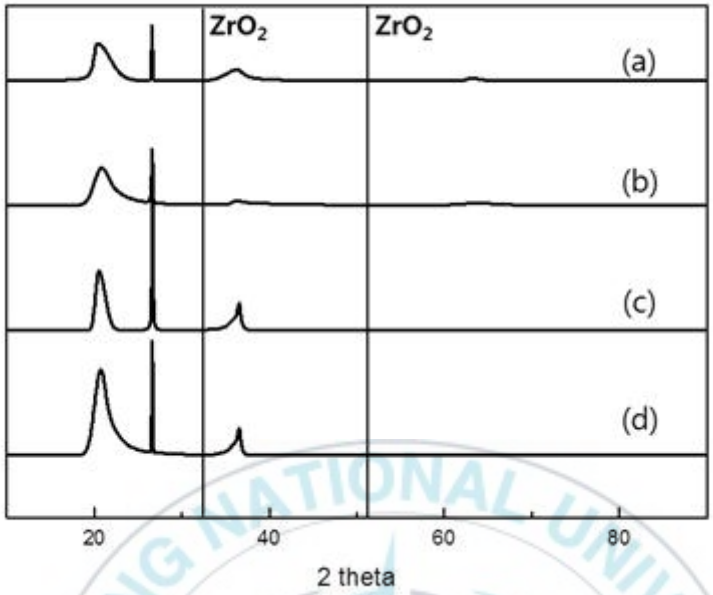


Figure 8. X-ray diffraction patterns of (a) HNT, (b) 2 wt.% Zr/HNT, (c) 4 wt.% Zr/HNT and (d) 6 wt.%. Zr/HNT.

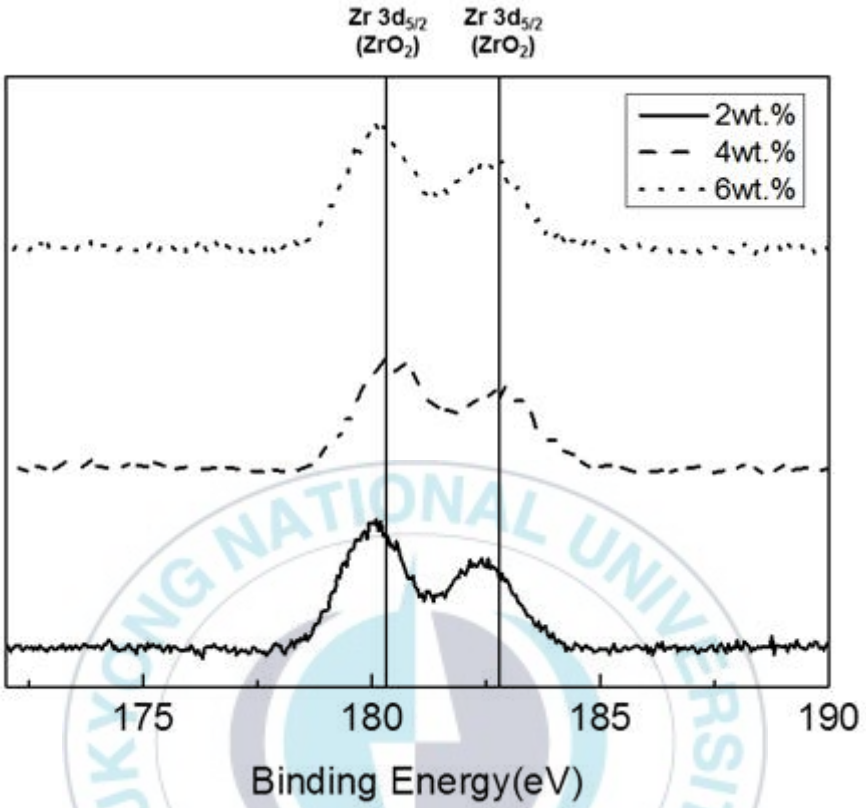


Figure 9. X-ray photoelectron spectra of 2, 4, and 6 wt.% Zr/HNT.

4-2. 에폭시 복합체 물성

4-2-1. 2 wt.% Zr/HNT 함량에 따른 물성

4-2-1-1. 열적 특성

Zr/HNT (2 wt.%)를 분산시켜 제조한 에폭시 복합체의 열적 특성을 DSC, TMA를 이용하여 분석하였다. DSC 분석에서 first heating은 25 ℃에서 300℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 실시하였고 second heating을 25 ℃에서 300 ℃까지 10 ℃/min 의 승온 속도로 측정하여 남아있는 열량을 확인하였다. 경화조건을 설정하는데 필요한 T_{peak}, T_{onset} 그리고 T_{cure}는 표 4 에 나타내었고 DSC 결과는 그림 10에 나타내었다. DSC curve에서 확인 할 수 있듯이 170 ℃ 부근에서 T_{peak} 가 측정 되었다. DSC 결과를 통해 170 ℃에서 30 min, 190 ℃에서 2 h 후경화로 경화조건을 설정하였다.

TMA분석에서 시험편은 시편 연마기를 이용하여 5 mm × 5 mm × 3 mm (길이 × 폭 × 두께)의 크기로 제조하였고, 측정 온도 범위는 질소 분위기 하에서 2 ℃/min으로 300℃까지 승온 시켜 측정하였다. TMA결과 binder, HNT 그리고 2 wt.%로 담지한 Zr/HNT의 함량별로 제조한 에폭시 복합체의 CTE값을 그림 11에 나타내었다. T_g와 T_g 전 후의 CTE값을 표 5에 나타내었으며 TMA 결과는 그림 12에 나타내었다. 그림 12에서 확인할 수 있듯이 T_g 전 기울기 (a_1) 에서 HNT를 넣지 않은 binder의 CTE 값보다 HNT 를 10 wt.% 함량으로 넣은 복합체 CTE 값이 감소하였으며 Zr/HNT를 10 wt.%함량으로 넣은 복합체의 CTE값이 더 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 HNT가 binder 안의 자유체적을 감소시킬 뿐만 아니라 HNT와 Epoxy resin 사이의 상호작용이 HNT 주위의 Epoxy matrix의 유동성을 감소시킴으로 CTE값이 감

소한다고 볼 수 있다 [46, 47]. 또한 Zr/HNT를 10 wt.%함량으로 넣은 에폭시 복합체의 CTE값이 감소하는 것으로 보아 Zr/HNT의 10 wt.% 함량으로 넣은 에폭시 복합체의 열안정성이 향상되었다는 것을 알 수 있다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

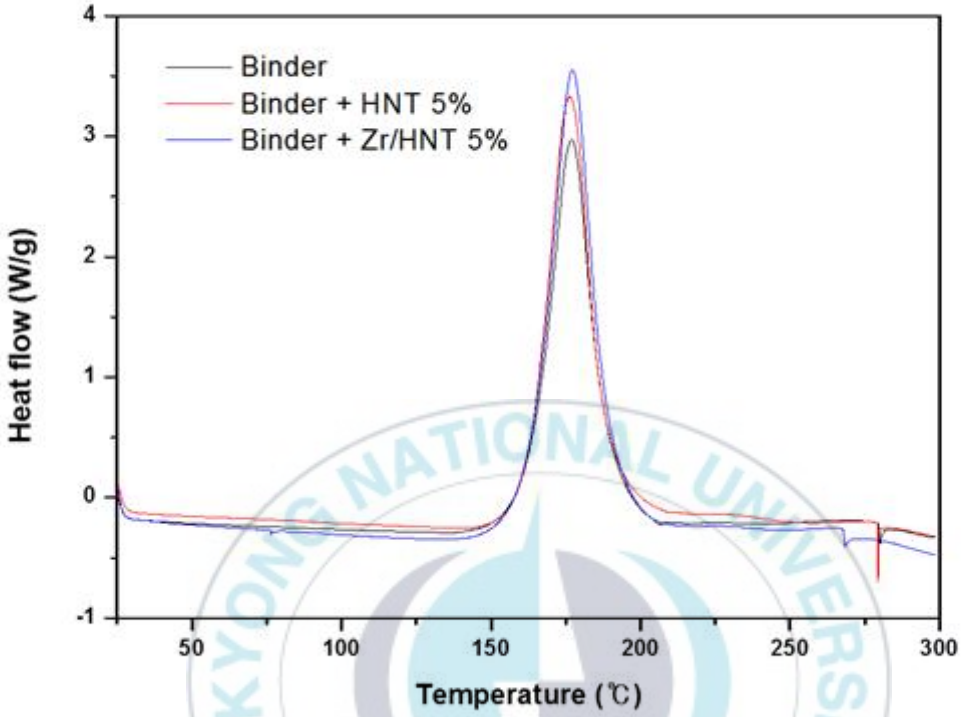


Figure 10. DSC data for epoxy resin and epoxy composites.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Table 4. Curing temperature (T_{cure})of each epoxy composite calculated from T_{peak} and T_{onset}

Composite	T_{peak}(°C)	T_{onset}(°C)	T_{cure}(°C)
Pristine epoxy	181.22	160.21	170.72
Epoxy + HNT 5 wt.%	178.56	160.55	169.56
Epoxy + Zr/HNT 5 wt.%	176.32	161.17	168.75

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

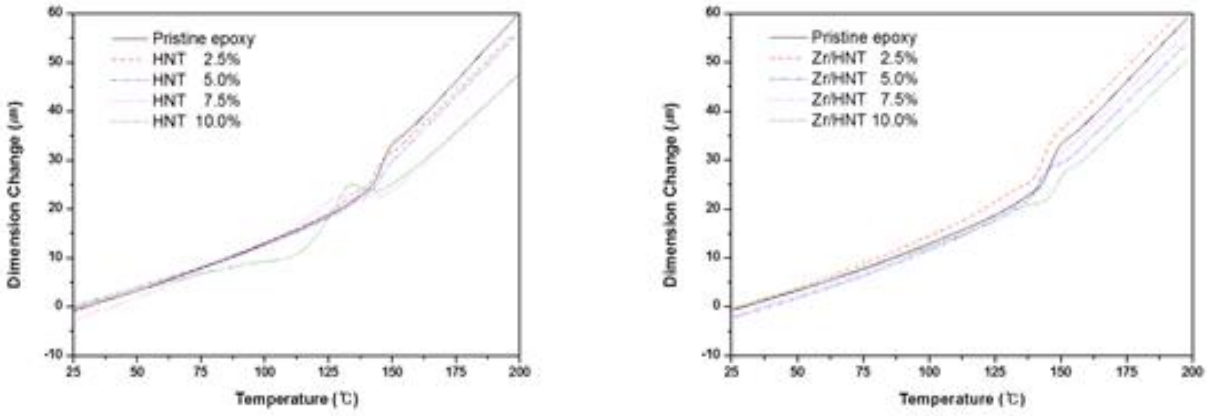


Figure 11. Dimensional change curves of epoxy composites with (a) HNT and (b) Zr/HNT fillers with different filler contents.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Table 5. Thermal properties of epoxy composites with different fillers and filler contents from TMA analysis

Filler content (wt.%)	T_g (°C)		a_1(μm/m °C)		a_2(μm /m °C)		a_2/a_1	
	HNT	Zr/HNT	HNT	Zr/HNT	HNT	Zr/HNT	HNT	Zr/HNT
Pristine	146.14		82.32		184.7		2.24	
2.5	145.33	143.57	74.70	79.29	177.0	176.2	2.37	2.22
5	142.30	141.15	73.00	73.72	169.8	173.8	2.33	2.36
7.5	141.29	144.89	72.18	68.86	183.2	175.5	2.54	2.55
10	134.86	148.42	68.68	60.94	160.7	167.1	2.34	2.74

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

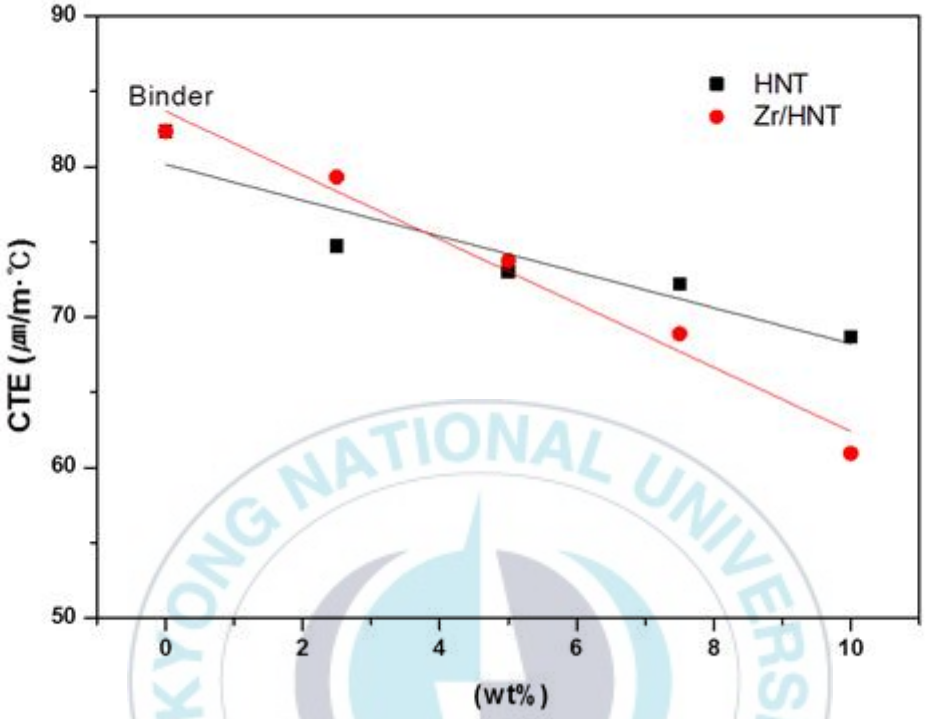


Figure 12. CTE of epoxy composites with different fillers and filler contents.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

4-2-1-2. 기계적 특성

굴곡강도와 인장강도를 측정하기 위하여 UTM을 사용하였다. 2 wt.%로 담지된 Zr/HNT 함량에 따른 에폭시 복합체의 굴곡강도는 그림 13에 나타내었고 10 wt.%함량의 Zr/HNT와 아무런 처리를 하지 않은 HNT의 굴곡강도를 그림 14에 나타내었다. 그림 13에서 확인할 수 있듯이 Zr/HNT의 함량이 10 wt.%일 때 가장 우수한 물성을 가지는 것을 확인 할 수 있다. Zr/HNT 를 필러로 사용하였을 때 굴곡강도가 증가하는 것은 Zr 의 우수한 기계적 특성과 Zr이 epoxy ring opening반응을 촉진시키 때문이다 [48]. 12.5 wt.%에서 굴곡강도가 감소하는 이유는 Zr의 응집현상 때문이다 [23]. 반면에 그림 15에 나타나있는 인장강도는 Zr/HNT의 함량이 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 인장 강도의 감소는 혼합 동안 점도의 급격한 증가로 인한 시스템의 미세 공극의 형성 때문이다 [49].

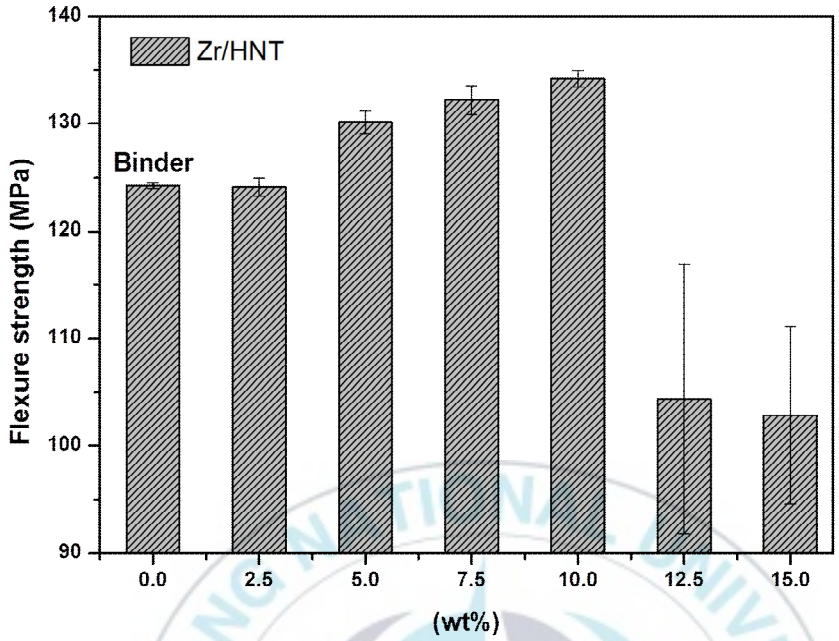


Figure 13. The flexural strength of cured epoxy composites in terms of Zr/HNT contents.

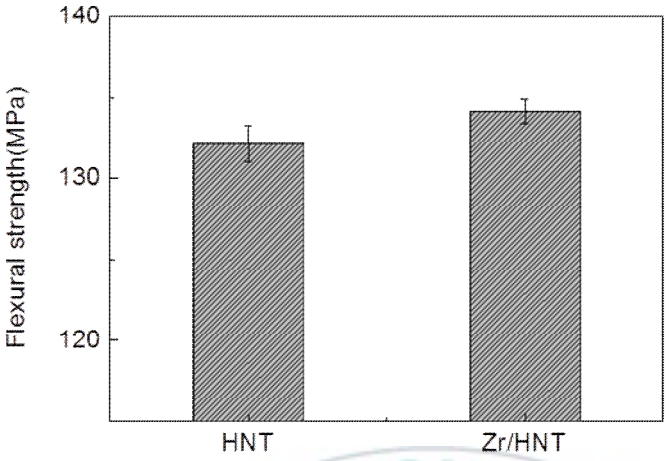


Figure 14. The flexural strength of HNT and Zr/HNT (Filler content: 10 wt.%).

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

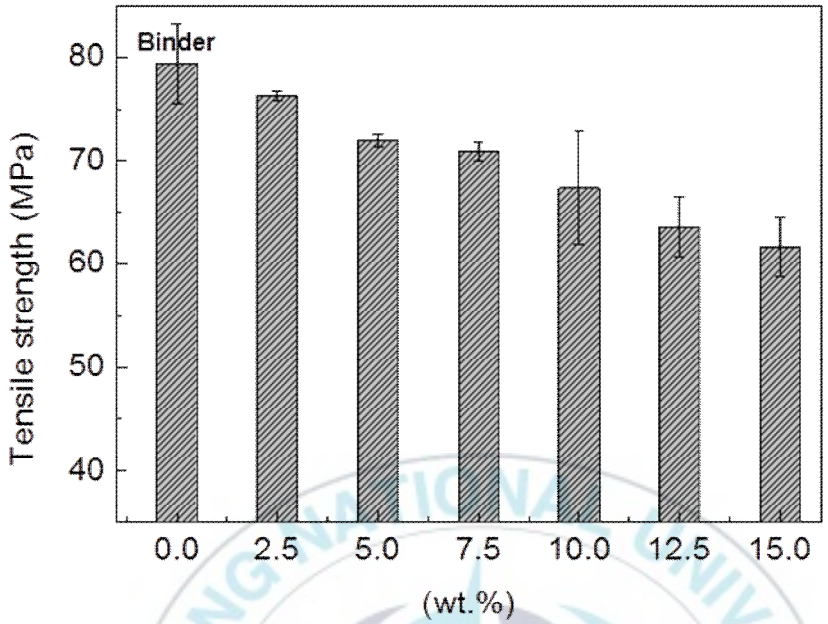


Figure 15. The tensile strength of cured epoxy composites in terms of Zr/HNT contents..

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

4-2-2. ZrO_2함량에 따른 물성

4-2-2-1. 열적 특성

Zr/HNT를 분산시켜 제조한 에폭시 복합체의 열적 특성을 DSC와 TMA를 이용하여 분석하였다. 앞에 Zr/HNT의 함량에 따른 열적 분석 결과 마찬가지로 first heating은 25 ℃에서 300 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 측정하였고 second heating을 25 ℃에서 300 ℃까지 10 ℃/min 의 승온 속도로 측정하여 남아있는 열량을 확인하였다. 경화조건을 설정하는데 필요한 T_{peak}, T_{onset} 그리고 T_{cure}는 표 6에 나타내었고 DSC 결과는 그림 16에 나타내었다. DSC curve에서 확인 할 수 있듯이 170 ℃ 부근에서 T_{peak}가 측정 되었다. 따라서 DSC 결과를 통해 170 ℃에서 30 min, 190 ℃에서 2 h 후경화로 경화 조건을 설정하였다.

TMA분석에서 시험편은 시편 연마기를 이용하여 5 mm × 5 mm × 3 mm (길이 × 폭 × 두께)의 크기로 제조하였고, 측정 온도 범위는 질소 분위기 하에서 2 ℃/min으로 300 ℃까지 승온 시켜 측정하였다. TMA 결과를 바탕으로 binder, HNT 그리고 2, 4, 6 wt.% Zr/HNT의 CTE값을 그림 17에 나타내었다. T_g와 T_g 전 후의 CTE값을 표 7에 나타내었으며 TMA 결과는 그림 18에 나타내었다. 그림 18에서 확인할 수 있듯이 HNT표면에 2 wt.%, 4 wt.%, 6 wt.% 로 Zr 을 담지 시켰을 때 CTE값이 HNT보다 감소하고 wt.%에 따라서는 유사한 것을 확인 할 수 있었는데 이는 Zr의 열적 특성으로 인해 증가하였다고 볼 수 있다. 비슷한 값을 나타내었지만 열적 특성에서는 2 wt.%가 가장 훌륭한 값을 가졌다.

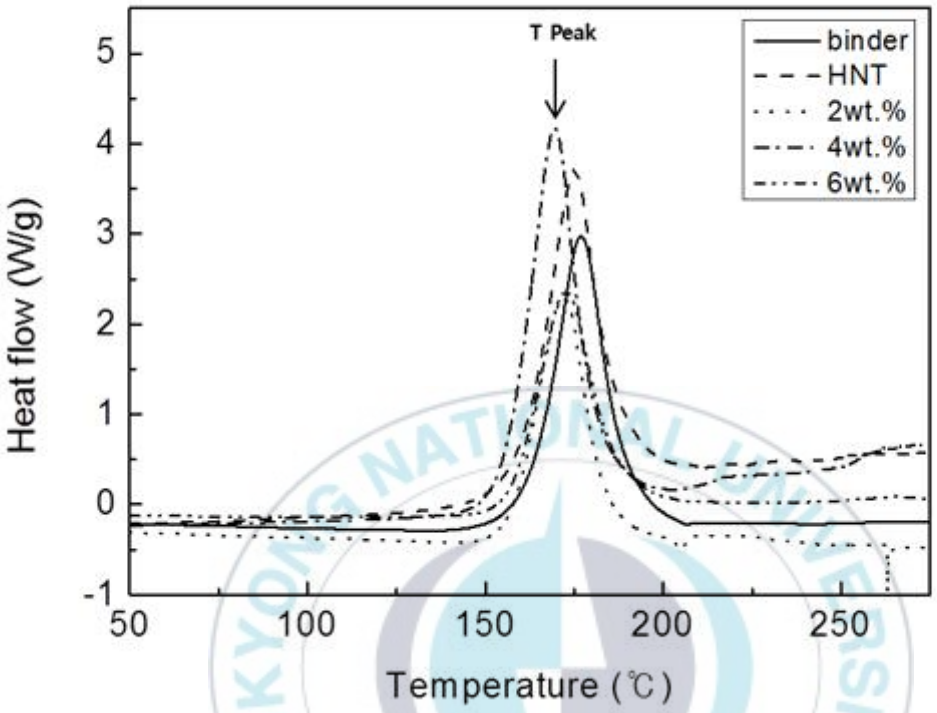


Figure 16. DSC data for epoxy resin and epoxy composites .

Table 6. Curing temperature (T_{cure}) of each composite calculated from T_{peak} and T_{onset} from DSC analysis

Composite	T_{peak} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{cure} (°C)
Pristine epoxy	181.22	160.21	170.72
Epoxy + HNT	175.04	157.14	166.09
Epoxy + 2 wt.% Zr/HNT	172.02	156.92	164.47
Epoxy + 4 wt.% Zr/HNT	169.42	155.58	162.50
Epoxy + 6 wt.% Zr/HNT	172.82	156.85	164.84

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

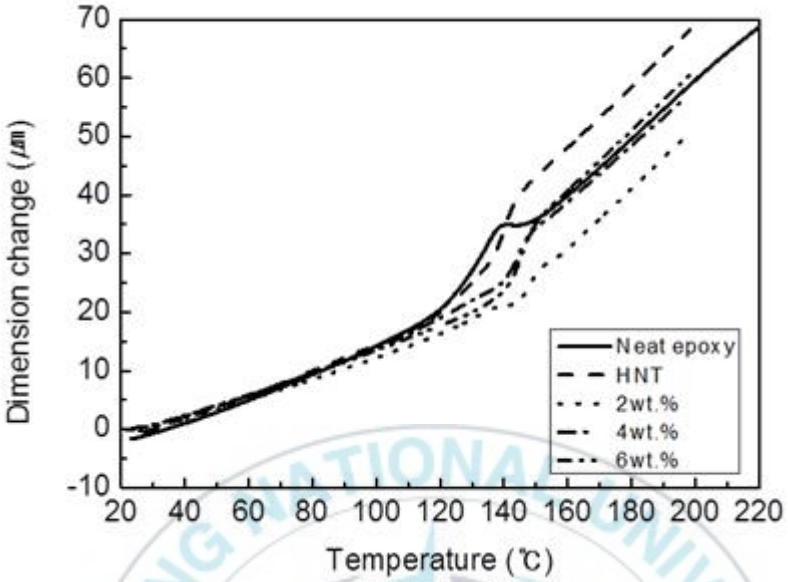


Figure 17. Dimensional change of epoxy composites with neat epoxy, HNT, 2, 4, and 6 wt.% Zr/HNT.

Table 7. Thermal properties of epoxy composites with neat epoxy, HNT, and 2, 4, 6 wt.% Zr/HNT

Composite	Below T_g	T_g(℃)	Above T_g
Neat epoxy	75.86	133.48	164.6
HNT	72.59	140.21	171.2
2 wt.% Zr/HNT	60.64	148.25	167.1
4 wt.% Zr/HNT	63.95	144.31	157.2
6 wt.% Zr/HNT	64.62	145.63	170.2

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

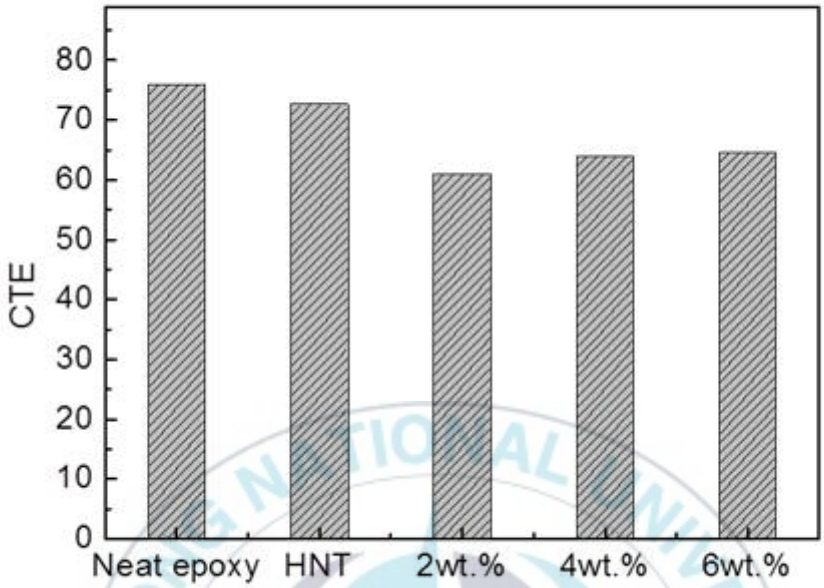


Figure 18. Coefficient of thermal expansion (CTE) of epoxy composite (CTEs of each composition were calculated from the linear sections of the curves in the range of 60-120 ℃).

4-2-2-2. 기계적 특성

굴곡강도와 인장강도를 측정하기 위하여 UTM을 사용하였다. Zr의 wt.%의 함량에 따른 에폭시 복합체의 굴곡강도는 그림 19에 나타내었다. 그림 19에서 확인할 수 있듯이 Zr의 wt.%가 증가할수록 굴곡강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. HNT의 막대 모양 및 높은 종횡비 구조와 독특한 표면 화학적 특성과 관련이 있을 것으로 예상되고 HNT표면과 binder사이의 상호작용으로 인해 굴곡강도가 증가한다 [14]. 또한 Zr/HNT 를 필러로 사용하였을 때 굴곡강도가 증가하는 것은 Zr 의 우수한 기계적 특성과 Zr이 epoxy ring opening반응을 촉진시키기 때문이다 [48]. 반면에 그림 20에 나타나있는 인장강도는 wt.% 가 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 인장 강도의 감소는 혼합 동안 점도의 급격한 증가로 인한 시스템의 미세 공극의 형성 때문이다 [49].

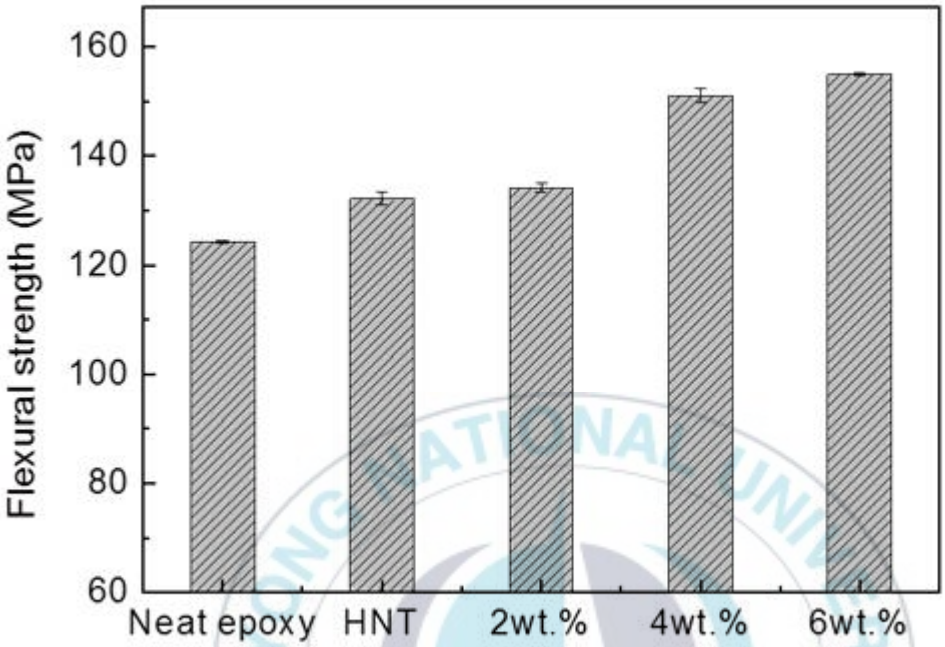


Figure 19. Flexural strength of nanocomposites with neat epoxy, HNT, 2, 4, and 6 wt.% Zr/HNT (filler content: 10 wt.%).

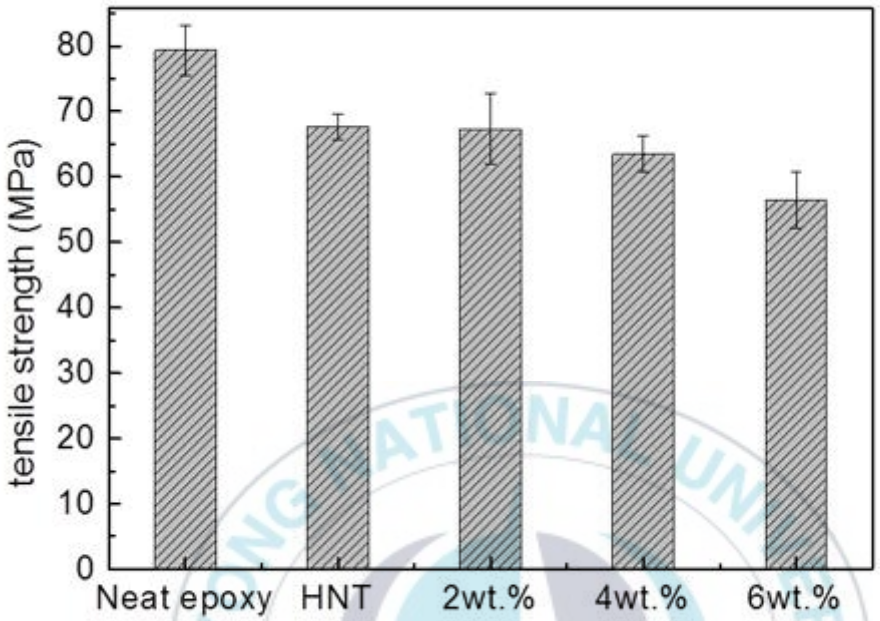


Figure 20. Tensile strength of nanocomposites with neat epoxy, HNT, 2, 4, and 6 wt.% Zr/HNT (filler content: 10 wt.%).

5. 결론

본 연구에서는 에폭시 수지의 취성을 보완하기 위한 충전제로 ZrO_2를 함침법에 의해 HNT표면위에 각각 2, 4, 6 wt.%로 담지 시켰고, 에폭시 복합체에 필러로써 사용하였다. 그리고 담지한 HNT를 에폭시 수지에 적용하여 에폭시 복합체의 기계적, 열적 물성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

첫째, HNTs 표면위에서 ZrO_2가 bulk상태 혹은 결정상태로 존재하지 않은 것을 XRD를 통해서 확인하였다.

둘째, XPS를 상태 분석을 통해서 Zr의 산화 상태를 측정해본 결과 ZrO_2 상태로 분산되어있음을 확인 하였다.

셋째, wt.% 함량에 따른 Zr/HNT 필러를 포함하는 에폭시 복합체 제조 후, 열적 특성을 측정하기 위해 DSC와 TMA를 통해 측정하였다. DSC분석을 통해 경화조건을 설정하였고 TMA 분석 결과 Zr의 우수한 열적 특성으로 인하여 HNT보다 Zr/HNT의 CTE 값이 감소하여 열안정성이 향상하는 것을 확인하였다, wt.% 가 증가할수록 CTE값이 조금씩 증가하였으나 비슷한 값으로 확인되었다.

넷째, 기계적 특성을 측정하기 위해 UTM을 측정하였다. 그 결과 굴곡강도가 2 wt.%로 담지 된 Zr/HNT의 10 wt.%함량 복합체가 가장 우수한 물성을 가졌고 Zr 담지량이 증가할수록 6 wt.% Zr/HNT의 경우 약

15 %이상 향상하는 것을 확인하였다, 반면에 인장강도는 감소하는 것을 확인하였다.

결론적으로 Zr/HNT 에폭시 복합체의 굴곡강도 및 열적 특성을 향상시키기 위한 필러로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Reference

1. C. Klinkowski, S. Wagner, M. Ciesielski, and M. Döring, (2014), *Polym. Degrad. Stab.* 106, 112.

2. X. Wang, W. Xing, X. Feng, B. Yu, H. Lu, L. Song, and Y. Hu, (2014), *Chem. Eng. J.* 250, 214.

3. J. Wan, Z. Y. Bu, C. J. Xu, B. G. Li, and Hong Fan, (2011), *Chem. Eng. J.* 171, 357.

4. J. Cao, Z. Jin, Z. Bu, H. Fan and B. Li, (2014), *Thermochim. Acta.* 590, 251.

5. C. Li, H. Fan, J. Hu and B. Li, (2012), *Thermochim. Acta.* 549, 132.

6. L. H. Sinh, B. T. Son, N. N. Trung, D. G. Lim, S. Shin, and I. Y. Bae, (2012), *React. Funct. Polym.* 72, 542.

7. A. Yasmin, J. J. Luo, J. L. Abot, I. M. Daniel, A. Yasmin, J. J. Luo, J. L. Abot, and I. M. Daniel, (2006), *Composites Sci. Technol.* 66, 2415.

8. H. Im and J. Kim, (2012), *Carbon* 50, 5429.

9. G. Yang, S. C. Lee and J. K. Lee, (2016), *Chem. Eng. J.* 288, 9.

10. A. Moisala, Q. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, (2006), *Compos. Sci. Technol.* 66, 1285.

11. M. Liu, B. Guo, M. Du, Y. Lei, and D. Jia, *J.* (2008), *Polymer Res.* 15, 205.

12. S. Deng, J. Zhang, L. Ye, and J. Wu, (2008), *Polymer* 49, 5119.

13. M. Liu, B. Guo, M. Du, X. Cai, and D. Jin, (2007), *Nanotechnology* 18, 455703.

14. M. Du, B. Guo, and D. Jia, (2010), *Polym. Int.* 59, 574.

15. M. Liu, Z. Jia, D. Jia, and C. Zhou, (2014), *Prog. Polym. Sci.* 39, 1498.

16. Y. Ye, H. Chen, J. Wu, and C. M. Chan, (2011), *Composite: Part B.* 42, 2145.

17. P. Yuan, D. Tan, and F. A. Bergaya, (2015), *Appl. Clay Sci.* 112, 75.

18. M. Darvishnejad and H. Ebrahimzadeh, (2017), *Microchim Acta.* 184, 3603.

19. C. E. Tas, S. Hendessi, M. Baysal, S. Unal, F. C. Cebeci, Y. Z. Menceloglu and H. Unal, (2017), *Food Bioprocess Tech.* 10, 789.

20. M. Liu, Z. Jia, D. Jia, and C. Zhou, (2014), *Prog. Polym. Sci.* 39, 1498.

21. A. Akinci, S. Sen, and U. Sen, (2014), *Composites: Part B* 56, 42.

22. J. Kathi, K. Y. Rhee and J. H. Lee, (2009), *Composite: Part A.* 40, 800.

23. T. K. Mishra, A. Kumar, V. Verma, K. N. Pandey, and V. Kumar, (2012), *Compos. Sci. Technol.* 72, 1627.

24. Q. Lu, F. Guo, L. Sun, and A. Li, *J,* (2008), *Phys. Chem. C.* 112, 2836.

25. M. Burroughs, (2011), *Massachusetts Institute of Technology.*

26. Anu Tresa Sunny, Poornima Vijayan P, Rameshwar Adhikari, Suresh Mathewad, Sabu Thomas, (2016), *Royal Society of Chemistry*, 18, 19655-19667

27. C. Klinkowski, S. Wagner, M. Ciesielski, M. Döring, (2014), *Polymer Degradation and Stability*, 106 122-128.

28. V. Joudon, G. Portemont, F. Lauro, B. Bennan, (2014), *Engineering Fracture Mechanics*, 126, 166-177.

29. J. Wana, Z. Y. Bu, C. J. Xua, B. G. Li, H. Fan, (2011), *Chemical engineering journal*, 171, 357-367.

30. J. Cao, Z. Jin, Z. Bu, H. Fan, B. Li, (2014), *Thermochimica Acta*, 590, 251-258.

31. 김대연, 김순천, 박영일, 김영철, 임충선, (2015), clean tech, 21.

32. Z. Wu, Z. Wang, T. Sun, (2014), LAMBERT Academic Publishing.

33. H. Im and J. Kim, (2012), *Carbon* 50, 5429.

34. A. Afzal, H. M. Siddiqi, N. Iqbal, Z. Ahmad, (2013), *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111, 247-252.

35. K. Chen, C. Tian, A. Lu, Q. Zhou, X. Jia, J. Wang, (2014), *Journal of Applied Polymer Science*, 7, 131.

36. I. Yamamoto, T. Higashihara, T. Kobayashi, (2003), *JSME International Journal*, 46, 145-153.

37. W. Yu, J. Fu, X. Dong, L. Chen, H. Jia, L. Shi, (2013), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 8897-8906.

38. D. Roy, N. Tiwari, K. Mukhopadhyay, A. K. Saxena, (2014), *Polymer*, 55, 583-593.

39. P. Guo, X. Chen, X. Gao, H. Song, H. Shen, (2007), *Composites Science and Technology*, 67, 3331-3337.

40. J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, J. R. Youn, (2006), *Carbon*,

44 , 1898 – 1905.

41. Kerr, Paul F. (1952), "Formation and occurrence of clay minerals". *Clays and Clay Minerals,* 1, 19 – 32.

42. Emsley, John, (2001), Nature's Building Blocks. Oxford: Oxford University Press. pp. 506 – 510. ISBN 0-19-850341-5.

43. Considine, Glenn D. ed. (2005), "Zirconium". Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. New York: Wylie-Interscience. pp. 1778 – 1779.

44. AZoM.com. (2008), Retrieved 2008-03-17.

45. Gauthier, V.; Dettenwanger, F.; Schütze, M. (2002-04-10). "Oxidation behavior of γ-TiAl coated with zirconia thermal barriers". Intermetallics. Frankfurt, Germany: Karl Winnacker Institut der Dechema. 10 (7): 667 – 674.

46. A. Montazeri, K. Pourshamsian, and M. Riazian, (2012), *Mater. Des.* 36, 408.

47. F. H. Gojny and K. Schulte, (2004), *Compos. Sci. Technol.* 64, 2303.

48. M. Copuroglu and M. Sen, (2015), *Polym. Eng. Sci.* 55, 792.

49. B. Akbari, R. Bagheri, (2007), *Eur. Polym. J.* 43, 782.