

## 지르코니아를 담지한 할로이사이트 나노튜브를 충전재로 이용한 에폭시 복합체의 기계적 열적 특성 분석

### Analysis of Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Complex using Zirconia Supported Halloysite Nanotubes as Filler

김문일<sup>1\*</sup>

Moon-Il Kim<sup>1\*</sup>

#### 〈Abstract〉

Epoxy resins are widely used in various industrial fields. However, they suffer from brittleness, an issue that must be addressed for further applications. To solve this problem, additional fillers are needed to improve the mechanical and thermal properties of the resins; zirconia is one such filler. However, it has been reported that aggregation may occur in the epoxy composites as the amount of zirconia increases, preventing enhancement of the mechanical strength of the epoxy composites. Herein, to reduce the aggregation, zirconia was well dispersed on halloysite nanotubes (HNTs), which have high thermal and mechanical strength, by a conventional wet impregnation method using zirconyl chloride octahydrate as a precursor. The mechanical and thermal strengths of the epoxy composites with The zirconia impregnated HNTs (Zr/HNT) were investigated. Zr/HNT were characterized by Scanning electron microscope (SEM), transmittance electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy. The thermal strength of the epoxy composites was studied by thermomechanical analysis (TMA) and the mechanical strength of the epoxy composites (flexural strength) was studied by using a universal testing machine (UTM). The mechanical and thermal strengths of the epoxy complex with Zr/HNT were improved compared to those of the epoxy complex with HNT, and also increased as the content of Zr/HNT increased.

*Keywords : Zirconia, Halloysite Nanotube (HNT), Epoxy Complex, Filler*

---

<sup>1\*</sup> 정회원, 교신저자, 부산가톨릭대학교 환경행정학과, 조교수 <sup>1\*</sup> Dept. of Environmental Administration, Catholic University in Pusan  
E-mail: mikim@cup.ac.kr

## 1. 서론

에폭시 레진은 산업적으로 다방면 사용되어지고 있으며, 물성 향상을 위해 충전재와 혼합하여 에폭시 복합체 형태로 많이 쓰여진다[1,2]. 지르코니아는 마모, 부식 및 열에 대한 저항이 높은 물질로 알려져 있고, 이 지르코니아 나노 입자가 복합체의 충전재로 사용되었을 때, 고분자 복합체의 물리적 성질이 증가 되었지만, 지르코니아의 높은 응집 성향 때문에 복합소재 내의 구조가 붕괴되어 물리적 성질의 증가를 낮출 수도 있다[3,4]. 대표적인 충전재로 carbon nanotube(CNT)와 같은 무기 나노 물질이 연구되고 있으며, 이를 대체할 수 있는 나노 소재로 할로이사이트 나노튜브(HNT)가 주목 받고 있다. HNT는  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ 의 화학식을 가지는 나노 튜브 구조를 가지고 있고 자연적으로 발생 되는 자연 퇴적물인 aluminosilicate 중 하나이다. 다른 나노 사이즈 무기 필러에 비해 자연적으로 발생된 HNT는 쉽게 사용이 가능하고 저렴하다[5]. 지르코니아의 단점인 응집 현상을 줄이면서, 충전재로서 좋은 성능을 보인 할로이사이트 나노튜브(HNT)와의 상호작용을 위해 HNT 표면에 지르코니아를 분산, 담지하여 충전재로 적용해보았다.

## 2. 본론

### 2.1 Zr/HNT 제조 및 분석

HNT는 Dragonite HP로부터 구매하였으며, 담지를 위한 전구체로는 Zirconyl chloride octahydrate (Sigma Aldrich)를 사용하였다.

HNT에 지르코니아를 담지한 충전재는(Zr/HNT)

전통적인 습식 함침법으로 제조하였다. 2차 증류수에 Zirconyl chloride octahydrate 충분히 용해시킨 뒤 HNT를 투입하여 3-4 시간 동안 교반 하였다. 90 °C로 하루 동안 건조한 뒤 500 °C에서 6시간 소성하여 제조하였다. HNT에 중량대비 2 wt.%의 지르코니아를 담지시켰다.

제조한 Zr/HNT의 시각적 제조 상태 확인과 Zr의 존재 여부 확인을 위해 FE-SEM (MIRA 3 LMH, Tescan Co), TEM-EDS (JEM 2100F, JEOL) 분석을 하였으며, HNT 상 지르코니아의 분산도와 결정 형성 여부를 확인하기 위해 처리가 되지 않은 HNT와 Zr/HNT를 XRD(Ultima IV, Rigaku) 비교 분석하였으며, 담지된 지르코니아의 산화 상태를 확인하기 위해 XPS(K-Alpha, Thermo Fisher) 분석하였다.

### 2.2 에폭시 복합체 제조 및 물성평가

위의 방법으로 제조한 Zr/HNT를 충전재로 사용하여 에폭시 복합체를 제조하였다. 조성물 배합에 사용한 에폭시 수지는 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, EPIKOTE 828, Momentive)를 사용하였으며, 에폭시 당량이 187 g/eq 이다. 경화제는 상온에서 고체 상태이고 에폭시 수지와 상온에서 반응하지 않는 DICY (DICYANEX 1400F, Aerproducts)를 구입하여 사용하였다. 반응 촉진제로는 우레아 유도체인 1,1-dimethyl-3-phenyl urea (AMICURE UR 7/10, Aerproducts)을 사용하였다.

에폭시수지와 경화제의 당량비를 1:1로 하여 에폭시 수지 100 phr을 기준으로 경화제 11.2 phr를 첨가하였고, filler는 총중량 대비 5 wt%가 되도록 첨가하였다.

에폭시수지 200 g 및 상기에서 제조된 지르코니아로 담지 된 HNT를 3-roll-mill 장비를 이용하여 잘 분산시킨 다음, 에폭시와 HNT의 혼합물

을 반응기에서 80°C의 진공에서 400 rpm으로 30 분간 교반하여 기포제거 후, 촉진제와 경화제를 첨가하여 400 rpm으로 30분간 교반하였다. 교반 후, 금형 몰드를 이용하여 170°C에서 30분, 190 °C에서 2시간동안 경화하여 복합체를 제조하였다

상위방법으로 제조한 에폭시 복합체의 열적, 기계적 특성을 평가하였다. 열적 특성 평가를 위해 TMA (Q2940, TA instrument) 분석을 사용하여 유리전이온도(Tg) 전 후의 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)값을 측정하였다. 기계적 특성을 평가하기 위해 굴곡강도와 굴곡계수(modulus)를 만능재료시험기(UTM, 5982, Instron)을 이용하여 확인하였다.

### 3. 실험 및 결과 고찰

#### 3.1 Zr/HNT 충전재 분석

##### 3.1.1 Microscopic profile

SEM, TEM-EDS를 통해 Zr/HNT와 HNT의

image와 Zr 존재 여부를 확인하였다. 그 결과를 Fig. 1에 정리하였다.

SEM과 TEM image 상 HNT와 Zr/HNT는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 지르코니아가 bulk 상태 혹은 결정상태로 존재하지 않고 HNT 표면에 잘 분산되었기 때문이다. EDS 결과를 통해 지르코니아 담지 이후 지르코늄의 존재를 확인하였다. 담지량이 2 wt.%라 미량으로 나타났다.

##### 3.1.2 Zr/HNT의 화학적 상태

지르코니아의 분산도와 결정 형성 여부를 확인하

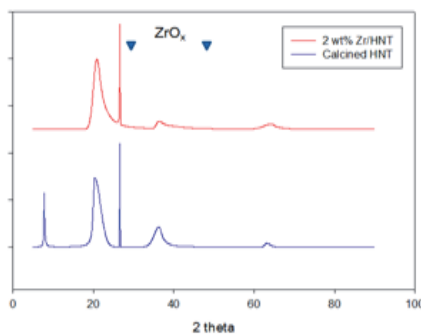


Fig. 2 XRD patterns of HNT and Zr/HNT

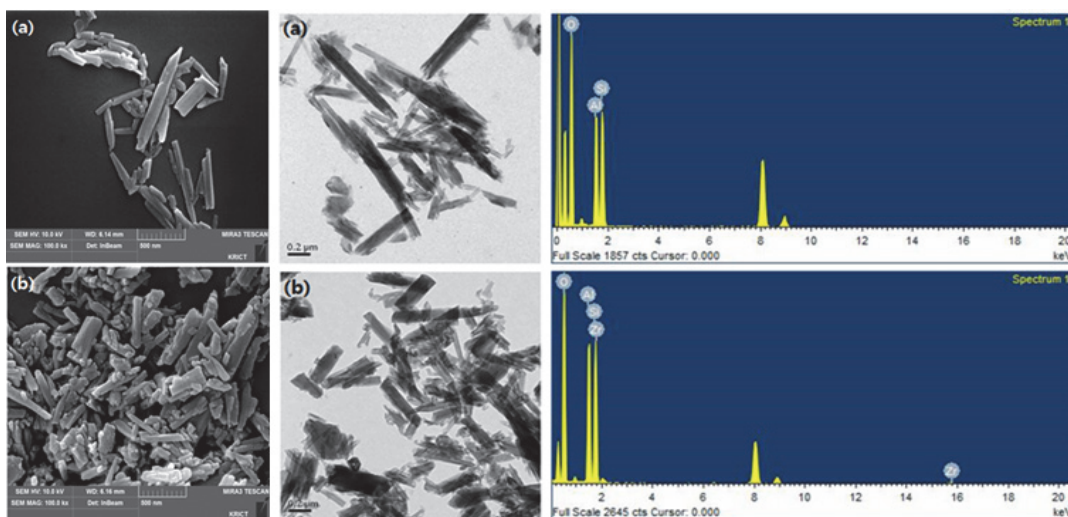


Fig. 1 SEM images(left), TEM images(center) and EDS results(right) of (a) HNT and (b) Zr/HNT

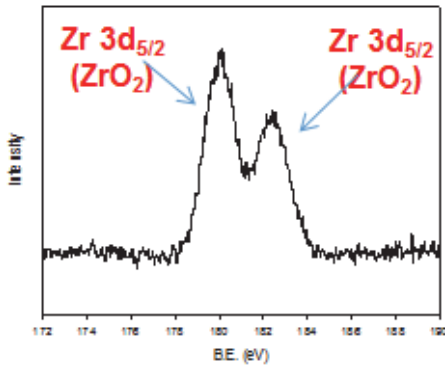


Fig. 3 XPS pattern of Zr/HNT

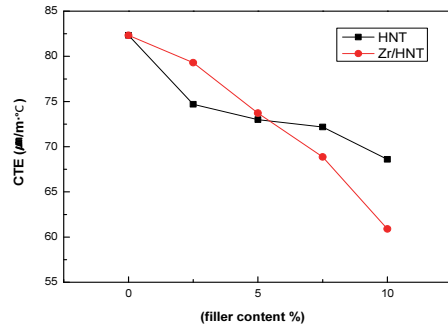


Fig. 4 CTE changes of epoxy complex with different filler contents of HNT and Zr/HNT

Table 1. TMA results of epoxy complex with different filler contents of HNT and Zr/HNT

Filler content (%)	$T_g$ (°C)		CTE $\{a_1(\mu m/m \text{ } ^\circ C) \sim T_g\}$		CTE $\{a_2(\mu m /m \text{ } ^\circ C)T_g \sim\}$		$a_2/a_1$	
	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

기 위해 아무 처리 없이 소성한 HNT와 Zr/HNT를 XRD 분석하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었고, 지르코니아의 산화 상태를 확인하기 위해 XPS 분석하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

XRD를 분석한 결과, 개질을 하지 않은 HNT와 Zr/HNT의 XRD 결과가 같은 점과 지르코니아의 결정피크가 측정되지 않은 것으로 보아 지르코니아가 bulk를 이루지 않고 HNT 표면 위에 잘 분산되었다는 것을 확인할 수 있었다. XPS를 분석한 결과 지르코니아가 HNT표면 위에 ZrO<sub>2</sub>의 산화상태로 존재한다는 것을 확인할 수 있다.

열적특성을 TMA를 사용하여 Tg 전 후의 CTE값을 측정하였고, 그 결과를 Table 1과 Fig. 4에 나타내었다.

Table 1과 Fig. 4에서 확인 할 수 있듯이 전체적으로 HNT와 Zr/HNT 충전재의 양이 증가할수록 Tg가 증가하고 자유체적을 줄어듦으로써 CTE 값이 약 10% 감소하는 것을 확인하였지만, 충전재의 함량이 작을 때 보다 높을 때 Zr/HNT의 Tg가 더 높은 것을 볼 수 있고, 에폭시 매트릭스의 유동성을 감소시켜 Tg 전의 CTE 값도 현저히 떨어지는 것을 볼 수 있다[6].

### 3.2 에폭시 복합체의 물성 평가

#### 3.2.1 열적 특성

Zr/HNT를 충전재로 사용한 에폭시 복합체의

#### 3.2.2 기계적 특성

Zr/HNT를 필러로 사용한 에폭시 복합체의 굴곡강도와 굴곡 modulus를 UTM을 사용하여 확인하였고, 각각의 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에

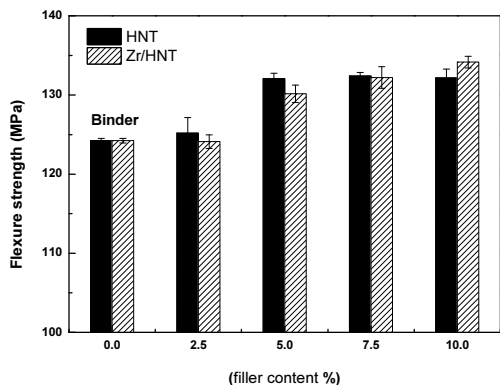


Fig. 5 Flexural strength of epoxy complex with different contents of HNT and Zr/HNT

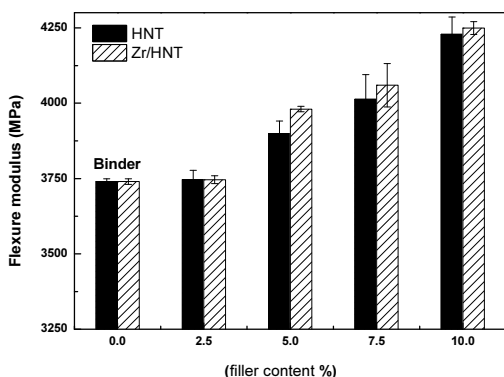


Fig. 6 Flexural modulus of epoxy complex with different contents of HNT and Zr/HNT

나타내었다.

굴곡강도, 굴곡 모듈러스 결과를 확인한 결과, 기계적 물성을 향상시키는데 도움을 주는 지르코니아를 HNT에 담지 함으로써 굴곡 특성이 향상되었으며, Zr/HNT 충전재의 함량이 증가할수록 굴곡강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 막대모양을 가지고 있는 HNT의 구조 및 표면의 화학적 특성과 관련이 있는 것으로 사료되며, HNT의 표면과 에폭시 바인더 사이의 계면 반응은 분산성과 굴곡강도를 증가시킨다[7].

#### 4. 결론

지르코니아를 함침법에 의해 HNT표면 위에 담지 시켰고, HNT의 성능을 향상시키기 위해 에폭시 복합체에 충전재로 사용하였다. SEM과 TEM-EDS를 통해서 HNT표면 위에 지르코니아 bulk상태 혹은 결정상태로 존재하지 않은 것을 확인하였고, XRD와 XPS 결과를 통해 ZrO<sub>2</sub> 산화상태로 잘 분산되어있음을 확인 하였다.

Zr/HNT 충전재를 포함하는 에폭시 복합체의 열적, 기계적 특성을 TMA, UTM을 이용하여 측정하였다. TMA 결과 Zr/HNT의 함량이 증가할수록 CTE값이 10% 감소하여 열안정성이 향상하는 것을 확인 하였다. 또한 UTM에서 굴곡강도가 Zr/HNT의 함량이 증가(0-10%)할수록 3740 MPa에서 4250 MPa로 향상하는 것을 확인하였다.

#### Acknowledgement

이 논문은 2020년도 부산가톨릭대학교 교내 연구비에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

- [1] Wang. X., Xing. W., Feng. X., Yu. B., Lu. H., Song. L., and Hu. Y., "The effect of metal oxide decorated graphene hybrids on the improved thermal stability and the reduced smoke toxicity in epoxy resins" Chemical Engineering Journal, Vol. 250, pp. 214-221, (2014).
- [2] Cao. J., Jin. Z., Bu. Z., Fan. H. and Li. B., "Novel silicone-phenyl contained amine curing agent for epoxy resin. 2. Isothermal cure and dynamic mechanical property" Thermochemica

- Acta. Vol. 590, pp. 251-258, (2014).
- [3] Yang. G., Lee. S. C. and Lee. J. K., "Reinforcement of norbornene-based nanocomposites with norbornene functionalized multi-walled carbon nanotubes" *Chemical Engineering Journal*, Vol. 288, pp. 9-18, (2016).
- [4] Copuroglu. M., and Sen. M., "Synthesis and characterization of a Zr-containing silicate-based epoxy-functional polymer nanocomposite system" *Polymer Engineering Science*, Vol. 55, pp. 792-798, (2015).
- [5] Ye. Y., Chen. H., Wu. J., and Chan. C. M., "Evaluation on the thermal and mechanical properties of HNT-toughened epoxy/carbon fibre composites" *Composite Part B: Engineering*, Vol. 42, pp. 2145-2150, (2011).
- [6] Montazeri. A., Pourshamsian. K., and Riazian. M., "Viscoelastic properties and determination of free volume fraction of multi-walled carbon nanotube/epoxy composite using dynamic mechanical thermal analysis" *Material & Design*, Vol. 36, pp. 408-414, (2012).
- [7] Du. M., Guo. B., and Jia. D., "Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review" *Polymer International*, Vol. 59, pp. 574-582, (2010).

---

(접수: 2022.05.16. 수정: 2022.06.02. 게재확정: 2022.06.07.)