

현무암섬유 섬유 배향에 따른 현무암섬유 강화 복합재료의 기계적 계면특성 영향

김명석 · 박수진[†]

인하대학교 화학과

(2014년 4월 26일 접수, 2014년 7월 7일 수정, 2014년 8월 21일 채택)

Influence of Fiber Array Direction on Mechanical Interfacial Properties of Basalt Fiber-reinforced Composites

Myung-Seok Kim and Soo-Jin Park[†]

Department of Chemistry, Inha University, 100, Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

(Received April 26, 2014; Revised July 7, 2014; Accepted August 21, 2014)

초록: 본 연구에서는 현무암섬유의 계면을 황산과 과산화수소로 처리하고 섬유 배향각을 0°, 0°/90°, 0°/45°/-45°로 달리하여 현무암섬유 에폭시 강화 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. 기계적 특성은 층간 전단강도(ILSS)와 파괴인성 요소 중 임계응력세기인자(K_{IC}) 측정을 통하여 고찰하였으며, 섬유의 표면미세구조 변화와 복합재료의 파단면은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 또한 섬유표면에 계면처리의 여부를 확인하기 위하여 적외선 분광법(FTIR)과 X-선 광전자 분광법(XPS)을 분석하였다. 실험결과 계면처리한 섬유 표면의 -OH 기(hydroxyl)가 증가됨을 확인하였다. 계면처리한 후의 기계적 특성이 계면처리 전의 기계적 특성보다 약 ~100% 증가하였다. 이러한 결과는 표면처리에 의해 섬유와 에폭시 수지 매트릭스 사이의 계면결합력을 증가시킨 것으로 판단된다.

Abstract: In this work, the effect of fiber array direction including 0°, 0°/90°, 0°/45°/-45° was investigated for mechanical properties of basalt fiber-reinforced composites. Mechanical properties of the composites were studied using interlaminar shear strength (ILSS) and critical stress intensity factor (K_{IC}) measurements. The cross-section morphologies of basalt fiber-reinforced epoxy composites were observed by scanning electron microscope (SEM). Also, the surface properties of basalt fibers were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). From the results, it was observed that acid treated basalt fiber-reinforced composites showed significantly higher mechanical interfacial properties than those of untreated basalt fiber-reinforced composites. These results indicated that the hydroxyl functional groups of basalt fibers lead to the improvement of the mechanical interfacial properties of basalt fibers/epoxy composites in the all array direction.

Keywords: basalt fiber, mechanical interfacial properties, fibers array direction, basalt fibers-reinforced composites.

서 론

섬유강화 복합재료는 필요성에 맞도록 설계할 수 있는 장점을 가지고 있어서 기계, 우주항공, 해양 및 토목 등의 분야에 활용되고 있으며 오늘날 자동차 분야에도 가능성이 타진되고 있다.¹ 현무암 섬유는 무기섬유로서, 열에 대한 안정성이 뛰어나서 사용온도가 매우 넓으며, 고강도, 방음성, 내화학성, 내충격성 등을 고루 갖춘 소재이다. 또한 가격도 유리섬유보다 싸기 때문에 앞으로 유리섬유를 대체할 재료로서 부각되고 있다.² 뛰어난 경화성을 갖는 에폭시 수지는 접착

성, 내약품성, 내식성, 내열성이 좋을 뿐만아니라 가공성, 내마모성, 치수안정성이 우수하고 수지의 종류, 경화제의 선택과 배합에 의해 폭넓은 요구에 대응할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 이들을 조합한 현무암섬유강화 플라스틱(basalt fiber reinforced plastic; BFRP)에 대한 연구는 매우 흥미롭다.³ 일반적으로 섬유강화 에폭시 복합재료는 강화재로 사용되는 섬유와 기지재료의 물성에 크게 의존하지만, 외부충격의 일차적인 확산 경로로써 작용되는 섬유와 기지의 접촉 계면에서의 결합력에 의해서도 크게 좌우된다고 알려져 있다. 타 섬유의 경우, 계면은 외부에서 가해지는 응력이나 변형을 기지에서 섬유로 전달하여 충격이 복합재료 전반에 걸쳐 균일하고 연속적으로 흡수되도록 해주는 매개체 역할을 하기 때문에 계면에서의 결합 정도에 따라 제조된 섬유강화

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjpark@inha.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

복합재료의 최종 기계적 물성은 크게 달라진다.^{4,5} 이에 현무암섬유 강화 에폭시 복합재료를 만드는데 있어 계면을 처리하지 않은 경우와 계면처리를 한 경우로 둘로 나누어 계면접촉 결합 정도를 비교하고자 한다.

또한 지금까지의 복합재료는 대상 복합재료에 대해 조사된 기초 데이터에 강하게 의존한다. 많은 연구자들은 강화섬유의 함량, 섬유의 종류와 형태, 수지의 종류, 부하의 형식 등에 따른 강도 및 파괴 특성에 관한 가치있는 결과들을 제시하였지만,⁶⁻¹⁰ 복합재료 연구에 있어서 분석되어야 하는 섬유 배향각에 대한 연구는 복합재료의 효율성을 결정하는 기본적인 과제임에도 그 연구결과는 미진하다. 복합재료의 섬유 배향각에 관한 연구는 재료와 조건의 유사성만으로 예측할 수 없으며 각각의 사례에 대한 많은 연구를 통해 사소한 문제까지도 분석되어야 한다.¹¹ 따라서 본 연구에서는 현무암섬유 강화 에폭시 복합재료를 계면처리한 경우와 하지 않은 경우로 나누어 제조하고, 섬유를 배향할 때 배향각을 0/0, 0/-45/45, 0/90으로 제조하고 계면에서의 거동을 확인하기 위해 계면처리하고 그에 대한 현무암섬유 강화 에폭시 복합재료가 갖는 물성에 대한 연구를 진행할 것이다.

실 험

재료. 본 연구에서 강화제로 사용된 현무암섬유는 표면처리 및 사이징 처리가 되어있지 않은 현무암섬유(1200tex, 와이제이씨㈜)이다. 기지로 사용한 에폭시 수지는 국도화학(주)의 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA)계 YD-128(e.w.: 184190 g/eq, 점도: 11500~13500 cps)을 사용하였다. 경화제는 TCI사 제품인 4,4'-diaminodiphenylmethane(DDM)을 사용하였으며, YD-128의 고점도를 낮추기 위해 methyl ethyl ketone(MEK)(OCI Company Ltd.)을 희석제로 사용하였다. 본 연구에 사용된 에폭시 수지의 화학적 구조는 Figure 1에 나타내었다.

계면처리. 본 연구에서는 시험재료로 Table 1과 같은 물성값을 갖는 현무암섬유를 사용하였다. Figure 1과 같이 에폭시 수지에 많은 작용기가 붙어있기 때문에 섬유에 계면처리를 하여 에폭시와 섬유간의 결합력을 증가시키는 것이 중요하다. 일반적인 복합재료의 경우, 다양한 표면처리 즉, 기상산화,¹² 액상산화,¹³ 양극산화,¹⁴ 그리고 플라즈마¹⁵ 등의 방법으

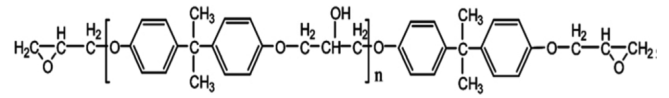


Figure 1. Diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA, YD-128).

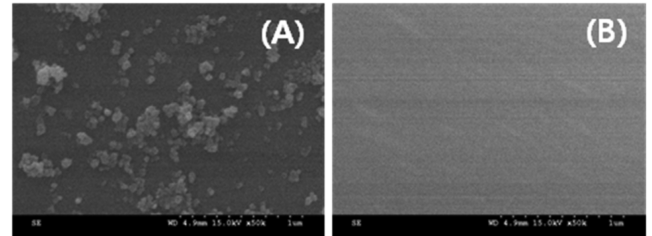


Figure 2. SEM images (A) basalt fiber surface of non-treated interface; (B) basalt fiber surface of treated interface.

로 섬유 표면의 불순물 등을 제거하고, 매트릭스와 결합력을 향상시키는 작용기(carboxyl, carbonyl, 및 hydroxyl)를 증가시켜 섬유와 매트릭스 사이의 계면 결합력을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 현무암섬유 역시 산 처리를 통해 섬유에 hydroxyl(-OH)기를 붙여 에폭시 수지와 잘 결합할 수 있도록 하였다.¹⁶ 현무암섬유를 계면처리하기에 앞서 섬유에 묻어있는 여분의 녹말을 제거하기 위해서 HCl 37 wt%에 현무암섬유 300 g을 2시간 동안 침지시켰다. 녹말 제거가 끝나고 황산 1 M과 더 활발한 활동을 위해서 H₂O₂를 100 mL를 넣고 3시간 동안 침지시킨 다음 건조 후 섬유 계면에 hydroxyl(-OH)기가 생성되도록 유도하였다.

계면처리를 하지 않는 현무암섬유의 경우에는 HCl 37 wt%에 현무암 섬유 300 g을 침지시켜 여분의 녹말만을 제거하여 건조 후 사용하였다. 계면처리 전, 후의 섬유 표면을 Figure 2에 나타내었다. 섬유에 산처리를 하게 되면 섬유 자체의 강도가 시간이 지날수록 떨어지게 되는데,¹⁷ 정확한 결과를 도출하기 위해서 HCl로 여분의 녹말을 제거해 주었다.

제조방법. 일축방향 BFRPs는 prepreg 공정을 통해 제조하였다. 에폭시 수지와 경화제의 당량비를 1:1로 혼합하여 70 °C에서 녹이고, methyl ethyl ketone을 에폭시 수지와 무게비 1:1로 첨가하여 희석시켰다. 현무암섬유를 희석시킨 에폭시 수지와 함께 filament winding을 통하여 현무암섬유의 일방향 프리프레그(prepreg)를 제조하였다. 이렇게 제작한 프리프

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of the Basalt Fibers

	Chemical composition (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	56.81	16.89	9.68	2.4	-	10.77
Basalt fiber	Physical properties					
	Density (g/cm ³)	Tensile strength (MPa)		Elongation (%)		Elastic modulus (GPa)
	2.7	2.426		3.8		61



Figure 3. Schematic illustrations of laminates with various array directions.

Table 2. Sample Designations

Fiber array direction	Treated interface	Non-treated interface	Basalt fiber
0°/0°	ABE0	BE0	
0°/-45°/45°	ABE45	BE45	RB
0°/90°	ABE90	BE90	

레그는 18 plies로 0/0, 0/-45/45, 0/90의 섬유배향 각으로 적층하여 hot press를 이용하여 150 °C에서 10 MPa의 압력으로 3시간 동안 경화시켜 BFRPs를 제조하였다. 이때 제조한 복합재료의 규격은 길이, 폭, 두께가 각각 150, 50, 5 mm로 제조하였으며, 기계적 물성 평가 시에는 ASTM 규격에 맞추어 다이아몬드 절삭기로 가공하여 사용하였다. 섬유 배향각에 따른 각각의 적층방법을 간단하게 Figure 3에 나타내었다.

기계적 특성. 복합재료의 기계적 특성은 층간전단강도(interlaminar shear strength; ILSS)와 파괴인성 요소 중 임계응력세기인자(critical stress intensity factor; K_{IC})를 통하여 알아보았다. ILSS는 만능재료 시험기(Universal Test Machine, LR5K plus Lloyd)를 사용하여 수행하였다. 복합재료의 파괴방지에 있어서 중요한 특성 중 하나인 파괴인성 K_{IC} 는 3점 굽힘시험 방식으로 ASTM E399에 준하여 실시하였으며, span-to-depth의 비는 4:1, cross-head speed는 1 mm/min로 수행하였고 각 기계적 특성은 5개 시료를 사용하여 측정 후 평균내었다.¹⁸

복합재료의 파단면. 복합재료의 적층상태를 알아보기 위해 기계적 특성을 알아본 시편의 파단면을 scanning electron microscope(SEM)을 사용하여 35배, 12000배, 5000배의 배율에서 분석하였다.

또한 이 연구에서 섬유 배향각과 계면처리에 따른 시편의 명명을 Table 2에서와 같이 명명하기로 한다.

결과 및 토론

FTIR 분석. Figure 4를 보면, basalt의 특징적인 흡수피크가 나타나는데, 계면을 H_2SO_4 와 H_2O_2 로 처리한 경우와 처리하지 않은 경우 모두 흡수피크가 800~1200 cm^{-1} 까지 넓게 나타난다.^{19,20} 또한 1030, 1170 cm^{-1} 에서는 Al-O-Si의 결합 사이의 신축 진동으로 인한 피크가 관찰된다.²¹ H_2SO_4 와 H_2O_2 로

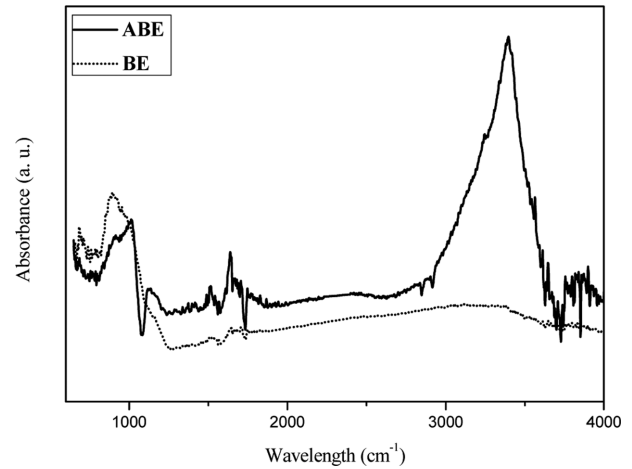


Figure 4. Infrared spectroscopy data of HCl basalt and HCl+ H_2SO_4 + H_2O_2 basalt.

계면처리를 한 현무암섬유에서는 HCl로 디사이징한 현무암섬유보다 상대적으로 3400 cm^{-1} 에서 hydroxyl(-OH) 흡수피크가 매우 강하게 나타나는데, 이는 현무암섬유에 계면처리를 통하여 현무암섬유에 hydroxyl(-OH)기가 붙었음을 알 수 있다.

XPS 분석. Figure 5에서는 계면처리한 현무암섬유와 계면처리하지 않은 현무암섬유에 함유되어있는 원소들을 확인하고자 XPS로 분석했다. Hydroxyl(-OH)기의 여부를 확인하기 위하여 원소 O의 함유량을 보면, 계면처리한 현무암섬유에서 O의 함유량이 계면처리하지 않은 현무암섬유에서의 O의 함유량보다 많이 함유하고 있다는 것이 관찰된다. 이는 계면처리를 H_2SO_4 와 H_2O_2 로 하였을 때 hydroxyl(-OH)기가 상대적으로 계면처리하지 않은 섬유보다 많이 결합된다고 판단된다.²²

SEM 분석. 현무암섬유의 표면미세구조 변화: 현무암섬유, HCl로 디사이징한 현무암섬유 그리고 디사이징한 후 H_2SO_4 와 H_2O_2 로 계면처리한 현무암섬유 표면의 미세구조 변화를

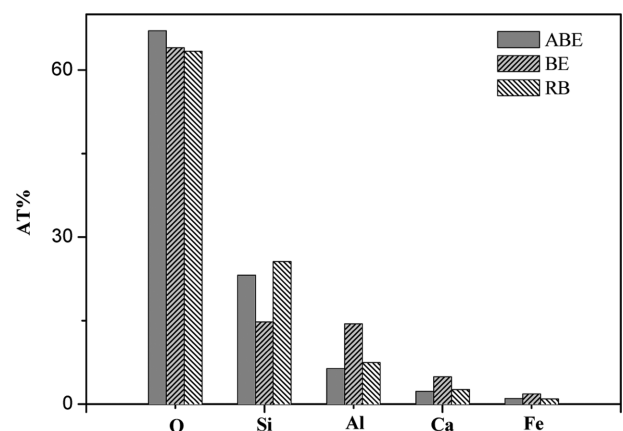


Figure 5. XPS survey of the atomic contents in basalt fibers; ABE, BE, and RB.

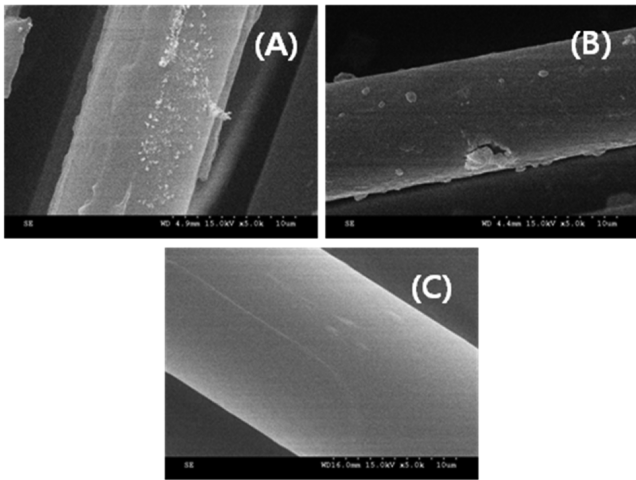


Figure 6. Appearance of (A) sized basalt fibers; (B) desized basalt fiber; (C) desized basalt fiber of treated acid($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$).

Figure 6에 나타내었다. 미처리 시료인 현무암섬유와 HCl로 디사이징한 현무암섬유의 표면은 디사이징한 현무암섬유의 표면이 디사이징하지 않은 현무암섬유보다 녹말이 제거되어 비교적 깨끗한 것을 볼 수 있으나, 섬유 자체의 금속산화물 분해에 의해서 표면에 산에 의해 분해된 금속산화물들이 부분적으로 붙어있는 것을 볼 수 있다. 계면처리한 현무암섬유는 금속산화물 잔해 역시 제거되어 매끄러운 모습을 확인할 수 있으나, 표면에 새롭게 생성된 크랙과 에칭을 발견할 수 있었다.²³ 생성된 크랙과 에칭은 균열진행과 변형을 방해하고 기계적 강도를 향상시키는 것으로 알려져 있다.²⁴

섬유 강화 에폭시 복합재료의 적층 각도별 파단면: Figure 7에 K_{IC} 분석에 사용된 현무암섬유 강화 에폭시 복합재료의 파단면을 나타내었다. (A)에는 ABE0로 섬유 배향이 0을 이

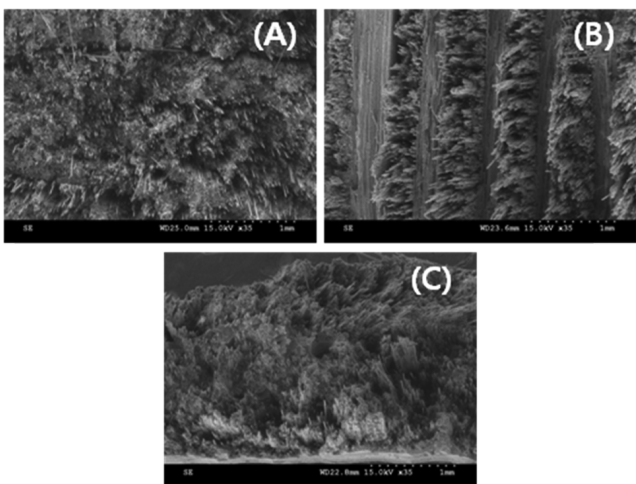


Figure 7. SEM images of the cross-section morphologies of basalt fibers-reinforced epoxy composites: (A) ABE0; (B) ABE90; (C) ABE45.

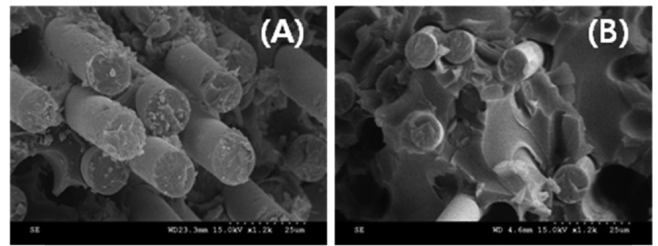


Figure 8. Appearance of basalt fiber and epoxy in interface relation. (A) ABE0; (B) BE0

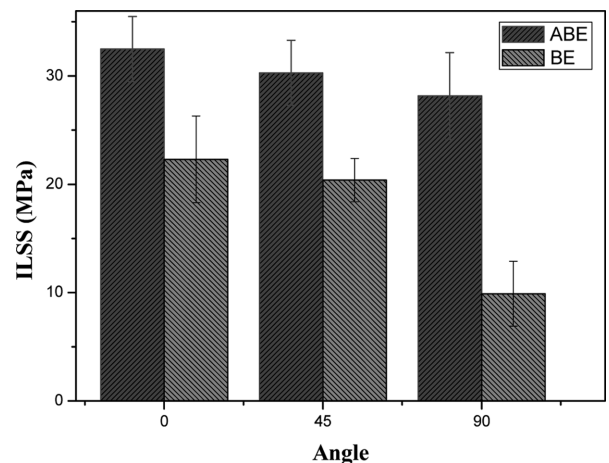


Figure 9. ILSS result of basalt fibers-reinforced composites.

루는 것을 확인하였고, (B)와 (C)역시 ABE90, ABE45로 각각의 섬유 배향이 제대로 이루고 있음을 확인하였다. Figure 8은 ABE와 BE의 계면처리에 의한 결합의 차이를 나타낸다. Figure 9(A)에서는 섬유와 에폭시 수지간의 결합이 Figure 9(B)에 비해 상대적으로 잘 결합된 것을 확인할 수 있다. 이는 섬유의 계면처리를 하여 hydroxyl기(-OH)가 계면처리한 ABE의 표면에 생성되어 섬유와 에폭시 수지간의 수소결합을 통해 물리적 결합이 높아지며, 부분적으로는 화학적 결합을 일으켜 cross link 구조를 발달시키는 것으로 알려져 있다.^{25,26}

기계적 특성. ILSS 분석: 현무암섬유 강화 에폭시 복합재료의 기계적 물성을 알아보기 위해 섬유 배향별 복합재료의 양단을 단순 지지하고 중앙에 하중을 가하여 시편의 중앙면에 최대 전단응력을 발생시켜 식 (1)에 의해 ILSS를 계산하였다.²⁷

$$ILSS = 0.75 \times \frac{P_m}{b \times h} \quad (1)$$

여기서, b 는 시편의 넓이, h 는 시편의 두께, 그리고 P_m 은 시편의 중앙면에 작용하는 최대전단응력을 의미한다.²⁸ Figure 9에 계면처리를 하지 않은 현무암 강화 에폭시 복합재료(BE)와 계면처리를 한 현무암 강화 에폭시 복합재료(ABE)의 ILSS 결과를 나타내었으며 BE0의 경우 섬유 배향이 시편에 작용

전단응력 방향과 수직을 이루면서 정반대의 방향성을 갖는다. 따라서 기지 손상과 박리현상으로 이어져 최종 섬유파단이 발생되어 표면손상이 형성될 것으로 간주된다. 따라서 상대적으로 가장 높은 ILSS 값을 갖게 되는 것을 확인할 수 있다. ILSS 값은 BE45, BE90 순으로 점차 감소하였고, BE90의 경우는 90°의 섬유 배향이 작용전단응력 방향으로 배향되어 있으므로 초기 섬유파단의 발생으로 인하여 작은 ILSS 값을 갖는 것으로 판단된다.^{29,30} 또한 각기 다른 방향으로 적층한 BE45 그리고 BE90이 상대적으로 BE0보다 적층되는 계면의 표면적이 작기 때문에 낮은 ILSS 값을 갖는 것으로 사료된다.

H₂SO₄와 H₂O₂로 계면처리된 basalt의 경우에는 ABE90 값이 BE90보다 약 300% 증가된 값을 나타냈다. 계면처리를 통해 현무암 섬유에 달라붙은 hydroxyl기가 에폭시의 많은 작용기와 결합하면서 BE90보다 상대적으로 훨씬 높은 ILSS 값을 갖는 것으로 보인다. ABE0과 ABE45 역시 BE0과 BE45와 비슷한 경향을 나타낸다. 하지만, ABE0과 ABE45에서도 역시 현무암 섬유 표면에 계면처리의 영향으로 hydroxyl기가 많이 생성됨으로써 에폭시와 섬유간의 계면결합력이 강화되어 BE0과 BE45보다 높은 ILSS 값을 갖는 것을 Figure 9에서 확인할 수 있다.

K_{IC} 분석. 현무암섬유 강화 에폭시 복합소재의 파괴인성 측정을 위해 ASTM E399에 준하여 응력과 크랙 길이의 함수로 된 식 (2)와 (3)을 사용하여 K_{IC} 값을 측정하였다.³¹⁻³³

$$K_{IC} = \frac{P}{BW^{3/2}} \times f(a/W) \quad (2)$$

그리고,

$$f(A) = \frac{3A^{1/2}[(1.99-A)(1-A)(2.15-3.93A+2.7A^2)]}{2(1+2A)(1-A)^{3/2}} \quad (3)$$

여기서, P 는 하중, W 는 시편의 폭, B 는 시편의 두께를 나타내며, a 는 시편의 크랙 길이를 나타낸다. A 는 a/W 를 나타낸다.

Figure 10에 식 (2)와 (3)을 이용하여 현무암섬유 강화 에폭시 복합재료의 K_{IC} 값의 결과를 나타내었다. 결과를 보면 ABE0이 가장 값이 크게 나왔으며 BE90이 가장 작은 값을 갖는 것을 알 수 있었다. 섬유 배향이 90°인 ABE90과 BE90 모두 상대적으로 낮은 값을 가졌으며, 이는 ILSS와 같이 섬유 배향이 작용 전단응력 방향으로 배향되어 있기 때문에 작은 값이 나타난다고 판단되며, ABE의 K_{IC} 값은 BE보다 약 ~100% 정도 증가하였다. 이 역시 계면처리에 의한 hydroxyl(-OH)기의 증가로 인한 영향이라고 판단된다.

결론

본 연구에서는 계면처리와 섬유 배향에 따른 적층 변화가

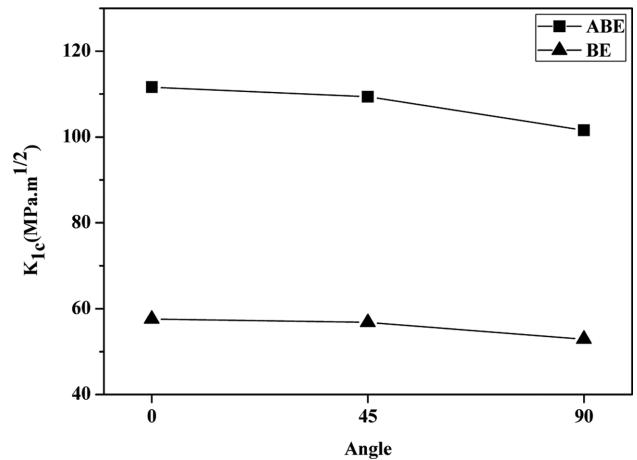


Figure 10. K_{IC} result of basalt fibers-reinforced composites.

현무암 강화 에폭시 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다. 현무암섬유 산처리에 의한 섬유 계면에서의 거동과 기계적 물성 그리고 표면 분석을 시행하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 도출했다.

(1) 섬유 배향각 0/0, 0/90, 0/-45/45 각각의 기계적 물성 분석 결과 0/0에서 가장 높은 물성을 나타냈다. 섬유 배향과 작용전단응력이 수직을 이루면서 가장 큰 저항을 나타내면서 가장 큰 값을 보였다. 반면에 0°/90°의 경우는 섬유 배향과 작용 전단응력 방향이 일치하면서 응력에 대한 저항이 작기 때문에 가장 낮은 값을 보였다.

(2) 계면에 황산 1 M과 과산화수소 100 mL로 처리한 현무암 섬유 강화 에폭시 복합재료가 처리하지 않은 현무암섬유 강화 에폭시 복합재료보다 월등히 계면결합력이 크게 나타났다. 이는 계면처리 과정에서 섬유의 계면에서 hydroxyl(-OH)기가 붙음으로써 섬유와 에폭시 수지간의 계면결합력이 증가된 것이라고 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 인하대학교의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

1. F. Dharmawan, G. Simpson, I. Herszberg, and S. John, *Compos. Struct.*, **75**, 328 (2006).
2. Y. Huh and J. K. Jin, *Fiber. Polym.*, **40**, 139 (2007).
3. K. K. Chawla, *Composite Materials*, Springer- Verlag, New York, USA, p 58 (1987).
4. D. C. Davis, J. W. Wikerson, J. Zhu, and D. O. O. Ayewah, *Compos. Struct.*, **92**, 2653 (2010).
5. S. J. Park, *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, J. P. Hsu, Editor, Marcel Dekker, New York, 1999.
6. Y. Kim and J. Lim, *Kor. J. Mater. Res.*, **2**, 133 (1992).
7. Y. Kim, I. Kwon, J. Lim, and S. Chung, *Kor. J. Mater. Res.*, **3**, 84

- (1993).
8. R. O. Ochola, K. Marcus, G. N. Nurick, and T. Franz, *Compos. Struct.*, **63**, 455 (2004).
9. A. B. Pereira, A. B. de Morais, M. F. S. F. de Moura, and A. G. Magalhaes, *Composites(A)*, **36**, 1119 (2005).
10. J. Lee, *Transactions of KSAE*, **4**, 206 (1996).
11. Y. Kim, *Transactions of KSAE*, **17**, 15 (2009).
12. T. S. Anirudhan and P. S. Suchithra, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 130 (2010).
13. X. Qu, J. Zheng, and Y. Zhang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **309**, 429 (2007).
14. K. R. Ko, B. H. Yang, and S. K. Ryu, *Hwahak Konghak*, **41**, 307 (2003).
15. A. Fukunaga and S. Ueda, *Compos. Sci. Tech.*, **60**, 249 (2000).
16. M. S. Hong and S. J. Park, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 313 (2012).
17. S. H. Chun, W. S. Eom, and H. D. Kim, *Fiber. Polym.*, **50**, (2013).
18. S. J. Park, J.-S. Oh, J.-R. Lee, and K. Y. Rhee, *J. Korean Soc. Compos. Mater.*, **16**, 25 (2003).
19. H. El Didamon and H. A. Abdel Gawwad, *HBRC J.*, **8**, 170 (2012).
20. B. J. Saikia and G. Parthasarathy, *J. Mod. Phys.*, **1**, 206 (2010).
21. N. I. Baklanova, *Cement Concrete Res.*, **53**, 1 (2013).
22. S. K. Ryu, B. J. Park, and S. J. Park, *J. Colloid Interf. Sci.*, **215**, 167 (1999).
23. D. K. Yong, H. N. Choi, J. W. Yang, and S. G. Lee, *J. Adhes. Interf.*, **13**, 24 (2012).
24. S. J. Park, L. Zhu, and F. L. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 2513 (2012).
25. T. R. King, D. F. Adams, and D. A. Buttry, *Composites*, **22**, 380 (1991).
26. S. J. Park, G. Y. Heo, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **26**, 80 (2002).
27. S. J. Park, Y. S. Jang, and K. Y. Rhee, *J. Colloid Interf. Sci.*, **245**, 383 (2002).
28. G. A. George, N. St. John, and G. Friend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 643 (1991).
29. Y.-I. Tae, Y.-S. Yun, and O.-H. Kwon, *J. KIIS*, **17**, 25 (2002).
30. T. S. Kim and S. H. Song, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **01**, 1402 (2003).
31. S. J. Park, *Polymer(Korea)*, **36**, 494, (2012).
32. Y. S. Jang and S. J. Park, *J. Colloid Interf. Sci.*, **237**, 91 (2001).
33. S. J. Park, H. J. Jeong, and C. W. Nah, *Mater. Sci. Eng. A. Struct. Mater.*, **385**, 13 (2004).