

Red Mud의 산처리에 의한 에폭시/Red Mud 나노복합재료의 계면 결합력 향상

박수진[†] · 서동일 · 이재락 · 김대수*

한국화학연구원 화학소재연구부, *충북대학교 화학공학부
(2001년 5월 2일 접수)

Enhancement of Interfacial Adhesion of Epoxy/Red Mud Nanocomposites Produced by Acidic Surface Treatment on Red Mud

Soo-Jin Park[†], Dong-Il Seo, Jae-Rock Lee, and Dae-Su Kim*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received May 2, 2001)

요약: 본 연구에서는 red mud (RM)를 0.1, 1, 그리고 5 M의 H₃PO₄ 용액으로 화학적 표면처리하여 에폭시/RM 나노복합재료를 제조하였으며, RM 표면의 pH, 표면 산-염기도, 표면적, 그리고 기공도를 이용하여 표면처리에 의한 영향을 분석하였다. 또한, 임계응력 세기인자(K_{IC})를 통하여 제조된 복합재료의 기계적 계면물성을 조사하였다. 실험결과로부터, 표면처리에 의한 RM의 표면은 hydroxyl 등의 산성관능기 그룹의 생성과 금속산화물의 반응으로 인하여 표면 산도가 증가하고, 미세기공 및 중기공 구조가 발달하여 비표면적이 증가되었다. K_{IC} 를 이용한 RM의 기계적 계면성질은 비표면적이 증가함과 동시에 표면산도가 증가함으로 염기성 매트릭스와의 계면결합력이 증대되어 순수 에폭시와 처리되지 않은 에폭시/RM 복합재료보다 더 우수한 기계적 계면물성을 나타내었다.

ABSTRACT: In this work, red mud (RM) was chemically modified by 0.1, 1, and 5 M H₃PO₄ solution to prepare epoxy/RM nanocomposites. The effect of chemical treatment on pH, acid-base values, specific surface area, and porosity of RM surface was analyzed. To estimate the mechanical interfacial properties of epoxy/RM nanocomposites, the critical stress intensity factor (K_{IC}) was measured. From the experimental results, it was clearly revealed that the porosity, specific surface area, and acid values of RM surface were developed as the increase of the treatment concentration due to the increase of acidic functional group, including hydroxyl group on RM surface. The mechanical interfacial properties of epoxy/treated-RM nanocomposites were higher than those of epoxy/RM as-received due to an improvement of interfacial bonding between basic matrix and RM surface.

Keywords: epoxy resin, red mud, nanocomposites, critical stress intensity factor, chemical surface treatment.

서 론

기초 산업 영역에서의 기존의 폐기물의 적재 처리 방법은 상당한 양과 환경적 제한으로 인해서 비실용적이다. 만일 폐기물을 원료물질로 하여 새로운 생산품으로 만들어 처리할 수 있다면 에너지 절약, 수송, 경영 및 생산성에 있어서 경제적으로 큰 이익을 가져올 수 있으며 이 공정부산물의 개발은 기초산업의 기술적인 성장을 가져올 수 있을 것이다.^{1,2}

한편, red mud (이하 RM)는 보오크사이트로부터 Bayer법에 의하여 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$)을 추출하는 과정에서 Fe_2O_3 , Al_2O_3 그리고 SiO_2 를 주성분으로 하는 공정부산물로서 보오크사이트 공급량의 50% 정도로 배출되어 기존의 폐기물 적재방법에 의해 처리된다. 이러한 공정부산물의 처리를 환경친화적인 방법으로 처리하려는 연구가 진행되고 있다. RM의 입자는 구형의 형태를 취하고 있으며 입자의 평균 직경과 밀도는 약 $0.91 \mu\text{m}$, 2.4 g/cm^3 을 각각 나타내고 있다. 그리고, 표면의 pH는 산화나트륨(Na_2O) 함량으로 인하여 수성상태에서 10이상을 나타내고 있는 것으로 알려지고 있다.³

RM은 주로 벽돌이나 타일 등의 분야에서 많이 연구되어져 왔지만 Na_2O 을 처리하는 문제로 한계에 부딪치게 되었다. 따라서, 다른 제품의 원료로 사용할 수 있는 가능성을 찾기 위하여 연구가 진행되고 있는데 토양중화제, 방청제, 시멘트 첨가제 그리고, 플라스틱 및 고무류의 충전제 등 다양한 분야에 응용되어질 수 있다. 한편, RM을 표면처리하여 중금속 등의 흡착제로 이용하려는 연구는 활발히 진행되어지고 있다.^{4,5} Pradhan 등은⁶ RM에 산처리함으로써 흡착제의 양에 따라 초기농도의 약 80~90% 인산을 흡착했다고 보고하였으며 Singh과⁷ 그의 공동 연구자들은 폴리에스테르 수지와 sisal 섬유 그리고, RM의 혼성 복합재료를 제조하여 기계적 물성을 측정하였는데 단순한 sisal/폴리에스테르 복합재료보다 sisal/폴리에스테르/RM이 더 우수한 기계적 물성을 보였다고 보고한 바 있다. 또한, Chand 등은^{8,9} 폴리프로필렌 수지와 저밀도 폴리에틸렌 수지의 블렌드 시스템에 RM을 충전하여 열안정성이 향상되었다고 보고하였다. 하지만, RM의 표면특성 혹은 표면처리에 의한 RM표면의 물리화학적 성질의 변화가 열적·기계적

물성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

한편, 복합재료의 강화제는 결합제와의 계면에서 입자의 크기 또는 비표면적, 입자의 구조 및 불포화 원자가나 말단의 종류 등과 같은 표면의 물리화학적 성질에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다. 즉, 강화제와 결합제의 사이 계면에서 작용하는 물리적 결합의 정도에 따라 복합재료의 물성이 결정된다고 인식되고 있고, 강화제에 대한 표면처리 및 결합제에 대한 개질에 있어서 비표면적, 분산성, 극성도, 관능기의 유무, 결정화도, 표면 자유에너지/엔탈피, 산-염기 반응, 상용화도, 에너지 분포, 입계 구동 에너지 그리고 표면 비균일성 등의 연구가 이루어져 왔다.^{10,11}

또한, 에폭시 수지는 반응성이 있는 에폭사이드기의 영향으로 인하여 단량체로부터 중합체를 형성하는데 많은 반응 메커니즘이 알려져 있으며 높은 인장강도와 탄성률, 우수한 내열성 및 내약품성, 전기적 특성 그리고 치수 안정성 등의 물성을 갖는 이유로 인하여 코팅 컴파운드, 구조용 접착제, 절연 재료, 전자 부품, 강화 플라스틱 그리고 고기능성 복합재료의 매트릭스 수지 등에 사용되고 있다.¹²⁻¹⁴

본 연구에서는 수산화알루미늄 생산과정의 부산물인 RM을 이용하여, 나노입자의 RM을 화학적으로 표면처리하여 열경화성 수지의 하나인 에폭시 수지에 분산시킴으로써 에폭시/RM 나노복합재료를 제조하고 RM의 표면처리가 물리적, 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용된 red mud (RM)는 한국 종합화학(주)에서 제공받았으며 RM의 조성을 Table 1에 나타내었다. 또한, 에폭시 수지는 국도화학의 YD-128 (점도 12000 cps, 25 °C, E.E.W=185~190 g/eq.)을 사용하였으며, 에폭시 수지의 경화제로는 분자량이 198, 용점이 약 90 °C인 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM)을 사용하였다. Figure 1에 에폭시와 DDM의 구조를 나타내었다. DDM은 가사시간이 50 °C에서 2시간 30분 정도이고, 화학 저항성이 좋고 고온에서 양호한 물성을 갖는다고 알려져 있다.

Table 1. Equivalent Mineral Oxide Composition of the Materials Studied

contents	composition (%)
Al ₂ O ₃	23.7
SiO ₂	22.9
Fe ₂ O ₃	16.6
TiO ₂	6.7
Na ₂ O	11.6
CaO	6.7
LOI (loss of ignition)	11.8

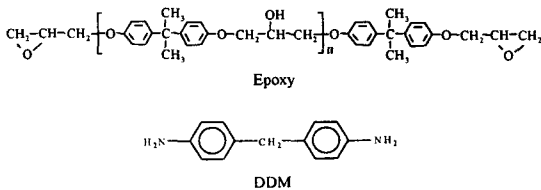


Figure 1. Chemical structures of epoxy and DDM.

RM의 전처리. 수분이 함유된 RM을 증류수에 넣어 세척한 후 원심분리기로 분리하였다. 이 과정을 2~3회 되풀이하여 대류 오븐에서 80 °C, 약 3시간 정도 건조시켜 사용하였다. 준비된 시료를 0.1, 1, 그리고 5 M H₃PO₄ 용액에 12시간 동안 화학적 표면 처리한 후 여과하여 증류수로 2~3회 세척하여 완전히 건조시킨 후 실험에 이용하였다. 이하에 표면처리된 시료를 0.1, 1 그리고 5 M이라 명하였다.

표면 산-염기도 및 표면 기공도 분석. RM의 표면에 형성되어 있는 극성 관능기의 측정을 위해 표면 산도 및 염기도를 Boehm¹⁵ 적정방법을 통하여 측정하였다. 각각 처리된 RM 1g을 취하고, 0.1 N NaOH 용액과 함께 250 mL 플라스크에 넣은 후 자동산화를 방지하기 위하여 실링한 다음 48시간 이상 진탕하였다. 그리고, 이것을 여과한 후 상등액 20 mL를 취하여 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 표면 산도를 측정하였다. 표면 염기도의 측정은 표면 산도 측정과 순서를 같이하였으나 용액을 바꾸어 측정하였다. 이때의 지시약으로는 페놀프탈레인 용액을 사용하였다. 표면처리된 RM의 pH를 알아보기 위하여 ASTM D3838에 준하여 각각 처리된 RM 약 0.5 g을 증류수 20 mL에 넣어 12시간 이상 각각 진탕시킨 다음 용액을 여과시켜 그 상등액의 pH를 측정하

였다. 또한, ASAP 2010장치를 이용하여 77K에서의 N₂ 기체의 흡착량을 측정하여 BET 방법으로 RM의 비표면적과 기공도를 분석하였다. 분석하기전의 각 시료는 잔류압력이 10⁻⁶ torr가 될 때까지 573 K에서 6시간 이상 탈기시킨 후 분석하였다.

기계적 계면특성 분석. 기계적 계면물성을 조사하기 위해 제조된 시편은 에폭시를 100으로 고정시키고 나노입자 크기의 충전재로 시료를 각각 1 phr로 하여 이를 80 °C로 고정된 oil bath 내에서 약 2시간 동안 교반한 후 경화제 27 phr을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 용해 과정 중 에폭시-아민 혼합물에서 생긴 미량의 기포를 제거하기 위해 실온의 진공펌프에서 탈기시켰다. 이렇게 제조된 시료는 대류 오븐에서 승온속도 5 °C/min로 하여 70 °C (30 min), 140 °C (2 h), 그리고 200 °C (1 h)의 경화 사이클로 열경화시켰다. 또한, 함량에 따른 영향을 알아보기 위하여 0, 1, 5, 그리고 10 phr로 변화시켜 시편을 제조하여 실험에 이용하였다. 임계응력 세기인자(K_{IC})는 에폭시/RM의 조성에 따라 각각 5개의 SENB (single edge notched bending) 시편을 준비하였다. 제조된 SENB 시편은 Lloyd LR5K (Instron Flexural Tester)를 사용하여 ASTM D 5045-91a에 준하여 측정하였으며 50×10×5 mm의 크기로 절단하였다. 지지대간 거리와 시편 두께와의 비 (span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하고 cross-head speed는 1 mm/min로 유지하였다.

결과 및 고찰

RM의 표면 산-염기도. 판상이나 입상의 충전재들을 고분자 매트릭스에 충전시킬 경우 충전재/고분자 매트릭스 사이의 계면에서 균열의 발생이나 분산성의 저하 등으로 인하여 인장강도, 충격강도, 또는 굴곡강도 등과 같은 복합재료의 고유물성을 저하시킨다고 보고된 바 있다.¹⁶ 이에 연구자들은 복합재료의 기계적, 기능적 물성 향상을 위해 표면에 열처리, 표면코팅 및 커플링제 처리 (silane 또는 titanate 계) 등과 같은 충전재 또는 고분자의 표면처리를 사용하였다.^{17,18}

본 연구에서 화학적으로 표면처리된 RM 표면의 pH와 Boehm 적정방법에 의하여 측정된 표면 산도와 염기도를 Table 2에 나타내었다. RM의 표면은

Table 2. pH and Acid-Base Values of the RM Series Studied

	pH	acid values (meq/g)	base values (meq/g)
as-received	11.6	159	628
0.1 M	8.9	193	567
1 M	5.1	689	180
5 M	3.9	1393	30

산화 나트륨 등의 존재에 기인하여 pH가 11.6을 나타내고 있는데, 0.1, 1, 그리고 5 M H₃PO₄ 용액으로 화학적 표면처리된 RM의 경우는 처리된 농도에 따라 pH가 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한, 표면 산도보다는 산화물의 영향으로 인하여 표면 염기도 값이 높은 것을 확인할 수 있었으며, 처리된 농도에 따라 표면 산도는 크게 증가함을 보였고 표면 염기도의 경우 그 반대로 감소함을 나타내었다. 이것은 보오크 사이트로부터 수산화 알루미늄 추출과정의 부산물로서 Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, 그리고 Na₂O를 주성분으로 하고 있는 RM을 표면처리를 통하여 hydroxyl 그룹과 같은 불안정한 산성그룹이 쉽게 발달했기 때문이라고 사료된다.

비표면적 및 기공도 분석. 복합재료의 물성은 강화재의 입자 크기 또는 비표면적, 입자의 구조 등의 물리적 성질에 크게 영향을 받는다고 많이 알려져 있으므로 N₂ 기체 흡착을 통하여 강화재의 입자 구조 등을 분석하고자 하였다.

Figure 2는 상대압력에서 RM의 표면에 N₂ 기체의 흡착량을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 표면처리하지 않은 RM의 흡착등온선은 IUPAC에서¹⁹ 6가지 형태로 분류한 것 중 전형적인 type III형으로서 무기공 또는 대기공을 갖고 있는 고체가 약한 흡착력을 가질 때 나타나는 형태를 나타내고 있다. 즉, RM은 기공이 거의 없는 형태를 취하고 있음을 알 수 있는데 H₃PO₄ 용액으로 표면처리한 RM의 경우는 낮은 상대압력에서 N₂ 흡착량이 증가함을 보이고 있어 기공구조가 다소 변화하였음을 확인할 수 있었다. 이 것은 RM의 표면에 산처리를 통하여 산성그룹의 발달 혹은 금속 산화물이 인산과 반응하여 금속이온의 용출됨으로 인해 기공구조가 변화되었을 것이라고 사료되어진다.

Figure 2에서 표면의 구조변화를 좀더 알아보기

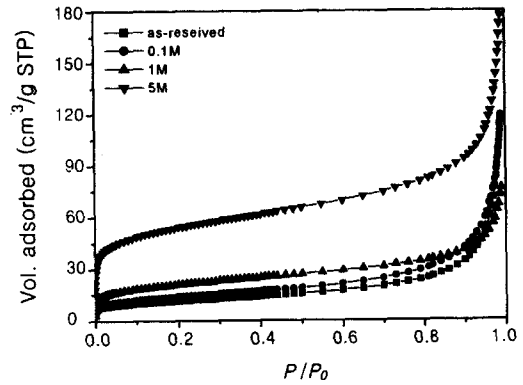


Figure 2. N₂ gas adsorption data of the RM studied.

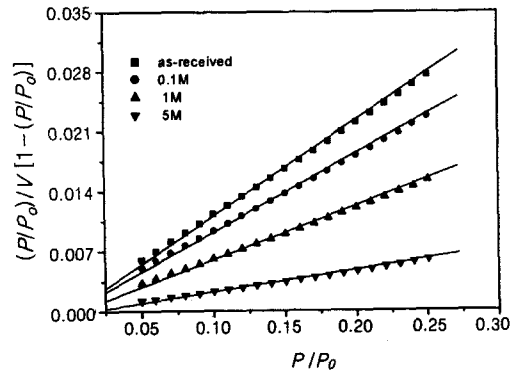


Figure 3. Plots of P/P_0 and $(P/P_0)/V[1-(P/P_0)]$ of the RM studied by BET method.

위해 P/P_0 범위 (0.05~0.25)를 BET식에 적용하여 Figure 3을 얻어 화학적 표면처리에 따른 RM의 비표면적 (S_{BET})와 BET 상수 (C_{BET})를 구하였다. C_{BET} 값은 흡착량의 상대적인 비교, 순흡착열 및 흡착등온선의 모양 등과 같은 흡착특성에 대한 정보를 준다고 알려져 있고, 값이 클수록 흡착등온선의 저압부에서 변곡점이 좀더 확실해진다고 보고된 바 있다.²⁰ C_{BET} 로부터 아래의 (1)식을 이용하여 단분자 층에서의 순흡착열 (NHA, ΔE)을 구하여 이를 Table 3에 나타내었다.

$$\Delta E = E_0 - E_L = RT \ln(C_{BET}) \quad (1)$$

여기서, E_0 과 E_L 는 단분자층에서의 흡착열과 액화열을 각각 나타낸 것이고, R 과 T 는 기체상수와 Kel.

Table 3. N₂ Adsorption Data of the RM Series Studied

	S_{BET}^a (m ² /g)	C_{BET}^b	V_T^c (cm ³ /g)	V_m^d (cm ³ /g)	R_p^e (Å)	NHA ^f (kJ/mol)
as-received	36	1158	0.182	0.0031	203	4.537
0.1 M	42	1137	0.184	0.0030	177	4.525
1 M	64	1260	0.118	0.0078	73	4.591
5 M	174	2341	0.274	0.0341	63	4.989

^a Specific surface area from BET-method by N₂-adsorption at 77 K. ^b BET constant. ^c Total pore volume. ^d Micropore volume obtained by t-plot method. ^e Average pore diameter from empirical equation of $R_p = 4V_T/S_{BET}$. ^f Net heat of adsorption from C_{BET} .

vin 온도를 나타낸 것이다.

또한, 무기공의 표준 흡착제로부터 얻은 흡착등온선과 실제 샘플의 흡착등온선을 비교하여 미세기공의 부피를 계산하는 방법이 제안되었는데 그 중 Lip-pens-de Boer가²¹ 제안한 t-plot과 Sing이²² 제안한 α_s -plot 등이 있다. 이들 plot으로부터 중기공에서 모세관 응축의 존재를 확인할 수 있고 미세기공의 존재 및 그 부피를 계산할 수 있다. 흡착된 기체의 두께와 흡착량을 통하여 Figure 4에 t-plot을 나타내었다. Figure 4에 나타낸 선형의 기울기는 고체의 외부 표면적과 비례관계를 나타낸다. 또한, 절편값에 밀도전 환요소 (density conversion factor)를 곱하게 되면 미세기공의 부피를 구할 수 있다.

위와 같은 방법들을 통하여 계산된 RM의 비표면적과 미세기공의 부피 등을 Table 3에 나타내었는데, RM의 비표면적은 약 36 m²/g정도이고 총 기공 부피는 0.18 cm³/g임을 나타내고 있으며, 표면에 형성된 기공 크기는 IUPAC 분류 기준에 따라 20 Å 이상 500 Å 이하의 중기공 (mesopore)이 발달되었음을 나타내고 있다. H₃PO₄ 용액으로 처리한 RM의 경우는 처리농도에 따라 비표면적과 미세기공의 부피 그리고 순흡착열 등이 증가함을 나타내고 있다. 이를 통하여 RM의 화학적 표면처리는 표면의 구조변화에 영향을 주어 약간의 미세기공 (micropore) 및 중기공 구조의 발달을 가져왔고, 비표면적과 총 기공부피가 약간 증가되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 5는 표면처리에 구조 변화의 이유가 되어질 RM 표면에서의 메카니즘을 나타낸 것이다. Kasliwal 등은²³ RM을 이용하여 고순도의 TiO₂를

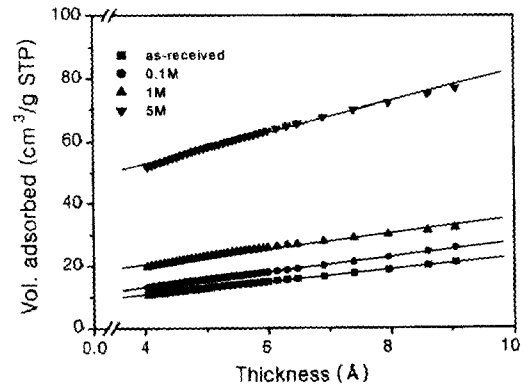


Figure 4. Plots of adsorbed thickness and volume of the RM studied by t-plot method.

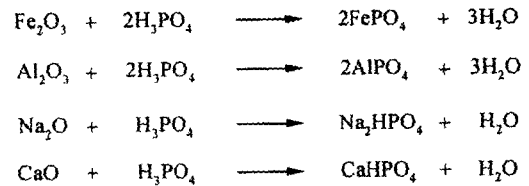


Figure 5. Reation mechanisms of constituents on RM surface.

얻기 위해 HCl 용액으로 산처리하여 금속이온의 양을 줄이고자 하였는데, 수산화 알루미늄 추출과정의 부산물인 RM은 금속산화물의 조합 형태로 H₃PO₄ 용액으로 화학적 표면처리에 의하여 표면에 있는 금속산화물이 반응함으로써 금속이온으로 해리되고 그에 따라 RM의 표면 기공구조를 변화시켰을 것이라고 사료된다.

기계적 계면특성. 우수한 기계적 특성 및 내구성을 얻기 위해서는 블랜드 시스템을 이루는 각 재료의 강한 화학적 결합력과 구성 요소들 사이의 물리적 계면 접착력이 더욱 요구되어진다고 할 수 있으며, 특히 블랜드 시스템에 있어서의 기계적 계면특성 및 내구성은 각 상간의 계면결합력에 큰 영향을 받는다는 것은 주지의 사실이다.²⁴ 따라서 본 연구에서는 첨가에 따른 에폭시/RM 계면에서의 기계적 물성을 K_{IC} 를 통하여 특성을 알아보았고, K_{IC} 는 다음의 식 (2)와 (3)를 이용하여 구하였다.^{25,26}

$$K_{IC} = \frac{P}{B\sqrt{W}} \times f(a/W) \quad (2)$$

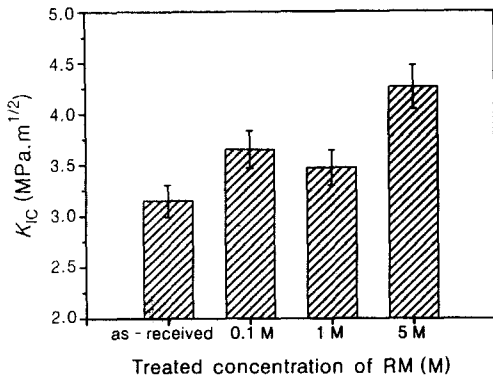


Figure 6. Evolution of K_{IC} with the treated concentration of RM.

그리고

$$f(a/W) = \frac{(2+a/W)[0.886+4.64(a/W)^2+14.72(a/W)^3-5.6(a/W)^4]}{(1-a/W)^{3/2}} \quad (3)$$

여기서, P 는 파괴시 하중 (kN), W 는 시편의 폭 (cm), B 는 시편의 두께 (cm)를 나타낸다.

Figure 6은 식 (2)와 (3)을 이용하여 표면처리 농도에 따른 기계적 계면물성을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 처리하지 않은 RM을 이용한 에폭시/RM 복합재료보다 표면처리한 경우가 더 우수한 물성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 복합재료의 강화제는 매트릭스와의 계면에서 입자의 크기 또는 비표면적, 입자의 구조, 그리고 불포화 원자가나 말단의 종류 등의 영향으로 매트릭스와의 물리적 결합의 정도에 따라 복합재료의 물성이 결정되어 지게 되는데, 앞서 언급하였듯이 미세기공 및 증기공의 발달에 의한 비표면적과 기공도가 증가함으로써 매트릭스와 충전재의 계면결합력이 증대되어 더 우수한 물성을 나타내었다고 사료된다.

Figure 7은 RM 첨가량에 따른 파괴 인성을 나타낸 것이다. 에폭시/RM 복합재료는 순수 에폭시 복합재료보다는 응력 세기 인자가 증가한 것을 확인할 수 있었으며 RM의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었다. 또한, 표면처리된 RM의 경우 처리하지 않은 에폭시/RM의 복합재료보다 물성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 앞에 표현된 메카니즘을 보아 알 수 있듯이 금속이온이 용출되어 표

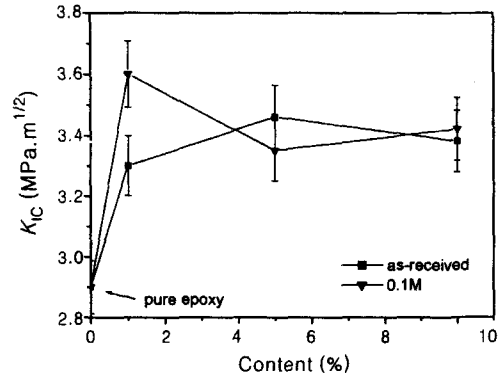


Figure 7. Evolution of K_{IC} with RM content in composites system.

면의 기공 구조가 발달과 더불어 표면 산도의 증가에 따라 염기성 매트릭스와의²⁷ 결합력이 증진되는 것이라 할 수 있는데, H_3PO_4 용액으로 화학적 표면처리한 RM의 경우가 더 우수한 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 함량이 증가하면서 입자들의 분산 정도에 영향을 받아 다소 감소하는 경향이 보이는 것을 나타내었다.

결 론

본 연구에서는 보오크사이트로부터 Bayer법에 의하여 수산화알루미늄 ($Al(OH)_3$)를 추출하는 과정의 공정부산물인 RM를 표면처리하여 에폭시/RM 나노복합재료를 제조하고자 하였다. 또한, 화학적 표면처리가 RM의 표면특성 및 복합재료의 기계적 계면물성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. 산처리를 통한 RM의 표면은 hydroxyl 그룹 등의 불안정한 산성 관능기의 발달로 인하여 pH 및 표면 염기도는 감소함과 동시에 표면 산도의 증가를 가져왔다. 또한, N_2 기체흡착량을 통하여 비표면적과 기공부피 등을 고찰하였으며, 그 결과 RM의 표면에 금속성분이 반응을 일으킴으로 인하여 비표면적과 약간의 미세기공을 발달시켰다. 또한, RM이 충전된 에폭시/RM 나노복합재료의 기계적 성질과 강인성은 임계 응력 세기 인자 (K_{IC})를 통하여 알아보았는데 순수 에폭시보다 더 우수한 기계적 계면물성을 나타내었으며 표면 개질된 RM이 비표면적 혹은 기공의 발달로 인하여

처리하지 않은 RM보다 더 좋은 계면특성을 가지게 하였음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. V. M. Sglavo, R. Camprostrini, S. Maurina, G. Carturan, M. Monagheddu, G. Budroni, and G. Cocco, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 235 (2000).
2. J. Pradhan, S. Das, and R. S. Thakur, *J. Colloid Interface Sci.*, **217**, 137 (1999).
3. K. Griothheim and B. J. Welch, "Aluminium Smelter Technology", 2nd ed., p. 24, Verlag, Berlin, 1983.
4. R. Apak, K. G. I., and M. H. Turgut, *J. Colloid Interface Sci.*, **203**, 122 (1998).
5. G. Atun and G. Hisarli, *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 40 (2000).
6. J. Pradhan, J. Das, S. Das, and R. S. Thakur, *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 169 (1998).
7. B. Singh, M. Gupta, and A. Verma, *Constru. Building Mater.*, **9**, 39 (1995).
8. N. Chand and S. A. R. Hashmi, *J. Sci. Ind. Res.*, **58**, 795 (1999).
9. S. A. R. Hashmi, A. K. Majumdar, and N. Chand, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1343 (1996).
10. A. N. Gent and C. Wang, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **34**, 2231 (1996).
11. S. J. Park and M. H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1901 (2000).
12. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", Advances in Chemistry Series, No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
13. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, 1986.
14. C. A. May, "Epoxy Resins, Chemistry & Technology", p. 551, Marcel Dekker, New York, 1988.
15. H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, **16**, 197 (1996).
16. M. Q. Zhang, G. Yu, H. M. Zeng, H. B. Zhang, and Y. H. Hou, *Macromolecules*, **31**, 6724 (1998).
17. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 311 (2000).
18. X. Kornmann, H. Lindberg, and L. A. Berglund, *Polymer*, **42**, 1303 (2001).
19. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 1982.
20. D. M. Ruthven, "Principles of Adsorption and Adsorption process", chap. 8, John Wiley, New York, 1984.
21. B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catal.*, **4**, 319 (1965).
22. K. S. W. Sing, *J. Colloid Surface*, **38**, 113 (1989).
23. P. Kasliwal and P. S. T. Sai, *Hydrometallurgy*, **53**, 73 (1999).
24. S. Wu, "Polymer Blends", eds. by D. R. Paul and S. Newman, vol. I, p. 243, Academic Press, New York, 1978.
25. S. J. Park and M. S. Cho, *J. Mater. Sci.*, **35**, 3525 (2000).
26. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, *Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2945 (2000).
27. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29 (1998).