

제올라이트/DGEBA 복합재료의 경화 동력학과 기계적 계면특성

박수진* · 김영미 · 신재섭
한국화학연구원 화학소재연구부
충북대학교 화학과
(2003. 4. 1 접수)

Cure Kinetics and Mechanical Interfacial Characteristics of Zeolite/DGEBA Composites

Soo-Jin Park*, Young-Mi Kim, and Jae-Sup Shin*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received April 1, 2003)

요약. 본 연구에서는 표면처리된 제올라이트에 따른 제올라이트/DGEBA의 경화 동력학과 기계적 계면특성을 고찰하였다. 경화제는 4, 4'-diamino diphenyl methane(DDM)을 사용하였으며, 제올라이트는(PZ) 15와 35 wt% KOH (15-BZ 그리고 35-BZ)로 표면처리하여 XPS와 XRD로 분석하였다. 경화 동력학은 DSC로 분석하였으며, 시편의 기계적 계면특성은 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC})와 임계변형에너지 방출속도(critical strain energy release rate, G_{IC})를 통하여 알아보았다. XPS와 XRD의 결과로부터, KOH로 표면처리된 제올라이트는 나트륨(Na)이 칼륨(K)으로 이온교환되었으며, 표면처리로 인한 Al-O의 결합세기의 약화로 Si_{2p}/Al_{2p} 의 값이 증가하였다. 동적 DSC와 기계적 계면특성 결과로부터, 제올라이트/DGEBA 중에서 15-BZ의 경화 활성화에너지(E_a)는 감소하였으며, K_{IC} 와 G_{IC} 는 증가하였다. 이러한 결과들은 제올라이트의 표면처리에 의해 산성도가 증가하였으며, 이렇게 증가된 산성도가 제올라이트와 에폭시 사이의 경화반응에 영향을 준 것으로 관찰된다.

주제어: 제올라이트, Diglycidylether of Bisphenol A(DGEBA), 경화 동력학, 기계적 계면특성, 표면처리

ABSTRACT. In this work, the zeolite/diglycidylether of bisphenol A(DGEBA) systems were investigated in terms of the cure kinetics and mechanical interfacial properties of the composites. The 4, 4'-diamino diphenyl methane(DDM) was used as a curing agent for epoxy. Two types of zeolite(PZ) were prepared with 15 and 35 wt% KOH treatments(15-BZ and 35-BZ, respectively) for 24 h, and their surface characteristics were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction(XRD). Cure kinetics of the composites were examined in the context of differential scanning calorimetry(DSC), and mechanical interfacial properties were investigated in critical stress intensity factor(K_{IC}) and critical strain energy release rate(G_{IC}). In the results of XPS and XRD, sodium ion(Na) of zeolite was exchanged for potassium ion(K), resulting from the treatment of KOH. Also, Si_{2p}/Al_{2p} composition ratios of the treated zeolite were increased, which could be attributed to the weakening of Al-O bond in framework. Cure activation energy(E_a) of 15-BZ composites was decreased, whereas K_{IC} and G_{IC} were increased, compared with those of the pure zeolite/DGEBA composites. It was probably accounted that the acidity of zeolite was increased by surface treatments and the cure reaction between zeolite and epoxy was influenced on the increased acidity of zeolite.

Keywords: Zeolite, Diglycidylether of Bisphenol A(DGEBA), Cure Kinetics, Mechanical Interfacial Properties, Surface Treatments

서 론

신상구조가 경화과정을 통해서 3차원적인 망상구조로 되는 대표적인 열 경화성 수지인 에폭시 수지는 탄소원자 두개와 산소원자 하나가 서로 환을 이루어 생성된 epoxy, epoxide, oxirane, ethoxylene group으로 불리우는 three membered ring을 포함하고 있으며, 아민경화제와 크게 세 단계를 거쳐 열경화된다. 첫번째 반응은 에폭사이드와 경화제 1차 아민과의 반응을 통한 신허화 반응, 그 다음은 에폭사이드와 2차 아민과의 반응을 통한 가지화 반응, 그리고 마지막으로 에폭사이드와 아민과의 반응으로 생긴 하이드록실과 에폭사이드의 반응(에테르화)을 통한 가교화 반응이 진행된다.^{1,2} 이와 같은 단단계 경화반응 기구를 통하여 에폭시 수지는 올리고머 상태에서 겔화 그리고 유리화 상태로 변하게 된다. 또한 에폭시 수지는 구조적으로 C-C와 C-O 결합으로 되어있어 열적·화학적 안정성으로 경화에 있어 반응수축이 매우 작고, 경화 수지의 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라, 접착특성, 열안정성 및 치수 안정성 등의 장점을 지니고 있어 구조 접착제, 전기 절연체, 그리고 복합재료의 매트릭스 등의 용도로 사용되고 있다.^{3,6}

제올라이트는 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 산소(O), 양이온(M_n⁺), 그리고 물분자(H₂O)로 구성되어 있는 결정질 광물을 의미하는 것으로, M_x[(AlO₄)_x · (SiO₄)_{3-x}] · nH₂O의 일반식을 갖는 알루미늄 규산염(alumino-silicate)으로서 규산염 광물의 기본 단위의 하나인 SiO₄나 AlO₄ 사면체의 모든 산소들이 다른 사면체에 의해 공유되면서 3차원적으로 연결되는 망상 구조를 가진다.⁷

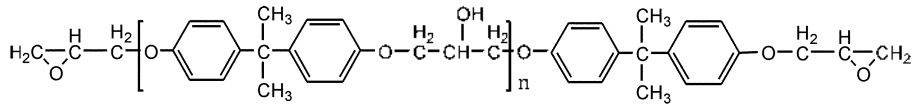
제올라이트의 기공구조내에는 전하의 평형을 유지하기 위하여 양이온들이 존재하게 되는데 이러한 양이온들은 다른 양이온으로 치환되는 성질이 있으며, 양이온의 종류 및 위치에 따라 기공의 크기가 달라지므로 침투 가능한 분자의 선택범위도 달라진다. 즉, Na 이온이 치환된 NaA 제올라이트는 약 42 Å의 기공크기를 가지나 Ca 이온이 치환된 CaA 제올라이트는 약 5 Å 크기의 기공을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.^{8,9} 또한 교환되는 양이온들은 격자내 양이온 자리(cationic site)라고 불리우는 특정한 위치에 존재하며 골격내 산소원자와 결합하게 된다. 특히 양이온 교환반응시 수반되는 탈알루미늄 현상은 단위격자내의 알루미늄 함량을 감소시킴으로써 이온교환된 제올라이트의 표면적과 세공구조 등 여러가지 인자가 변화하여 흡착량이 증가하거나 함량

비인 Si/Al 값이 커짐에 따라 촉매적 안정성과 산성도(acidity)가 증가한다고 알려져 있다.^{10,11} 이러한 제올라이트는 매우 균일하고 미세한 기공을 지니고 있으며, 제올라이트 수(zeolite water)가 탈수되어도 구조가 안정한 제올라이트의 경우에는 대단히 큰 공체적(void volume)과 큰 표면적을 가지게 된다. 이와 같은 구조적 특성 때문에 제올라이트는 밀도가 작고 흡습성이 크며, 탈수된 제올라이트에 있어서는 크기가 균일한 분자크기 정도의 통로(channel)가 형성되므로 분자체의 역할을 할 수 있다.¹² 또한 제올라이트는 촉매특성, 탈수 및 재흡수특성에 낮은 비중, 높은 백색도, 미세한 결정상태의 물리적 특성을 가지며, 저렴한 가격으로 인하여 그 동안 건축, 농업, 제지, 그리고 환경 등 여러 분야에서 사용되어 왔다.^{12,13} 이처럼 저비중과 큰 공극률 등과 같은 구조적 특성을 갖고 있는 제올라이트를 충전재로 사용할 경우에는 일반 무기 충전재에 비해 비중이 감소하여 경량화 될 수 있으며, 단열과 치수 안정성 효과가 있을 뿐만 아니라 가격 절감, 난연성 증가, 투명성 증가, 그리고 경화하는 동안 수축률을 감소시킨다. 그러나 이러한 구조적 특성을 갖고 있음에도 불구하고 플라스틱 충전재로서의 제올라이트에 대한 연구가 미흡한 편이다.

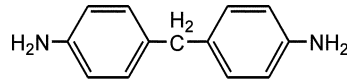
이에 본 연구에서는 매트릭스로 사용한 2관능성 에폭시 수지에 염기 용액으로 표면처리된 제올라이트와 4,4'-diamino diphenyl methane(DDM) 경화제를 첨가함으로써 염기 용액의 큰 농도차에 의해 표면처리된 제올라이트의 첨가가 제올라이트/DGEBA의 경화 동력학과 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보았다.

실 험

재료 및 표면처리. 본 연구에서는 매트릭스로 diglycidylether of bisphenol A(DGEBA) 계열의 이관능성 에폭시 수지인 국도화학의 YD-128(F.F.W=185~190 g/eq, d=1.16 g/cm³)을 사용하였고, 경화제로는 일본 동경화학 제품인 4,4'-diamino diphenyl methane(DDM) (용점=89~91 °C, 환성 수소 당량=49.5)을 사용하였다. DDM의 가사시간은 50 °C에서 2시간 30분 정도이며, 화학 저항성이 좋고 고온에서 양호한 물성을 갖는다고 알려져 있다. DGEBA와 DDM의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 무기 충전재로 사용된 제올라이트는 (주) 코스모 산업에서 제공받았으며, 평균 직경이 3.5 μm이고 화학식은 Na₂[(AlO₂)₃(SiO₂)₃]·nH₂O이다. 실험에 사용하



Difunctional epoxy (2EP, YD-128)



4,4'-diaminodiphenylene-methane (DDM)

Fig. 1. Chemical structures of epoxy and DDM.

기 전에 제올라이트를 110 °C에서 12시간 동안 건조시킨 후 15와 35 wt%의 KOH 용액에 24시간 동안 화학적으로 표면처리하였다.

시편 제조. 에폭시에 충전재인 제올라이트를 10 phr로 하여 이를 80 °C로 고정된 oil bath 내에서 약 1시간 동안 교반한 후 경화제 27 phr을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 용해 과정 중 진공펌프에서 감압하여 탈기시켜 대류 오븐에서 승온 온도 5 °C/min로 하여 150 °C에서 1시간, 180 °C에서 1시간, 그리고 200 °C에서 1시간의 경화 사이클로 열경화시켰다. 이때 비처리 제올라이트가 첨가된 시편을 PZ, 그리고 15와 35 wt% KOH로 표면처리된 제올라이트가 첨가된 시편을 각각 15-BZ와 35-BZ로 명명하였다.

표면 및 구조 분석. 제올라이트의 표면처리에 따른 표면변화와 골격구조 변화정도를 확인하기 위해 XPS (ESCA LAB MK II)와 XRD(Rigaku Model D/MAX-III B)를 사용하였다. XPS 측정에 사용된 X선 광원은 MgK α 를 사용하였으며, chamber 내의 압력은 1×10^{-9} torr로 조절하였고, XRD는 CuK α 를 이용하여 1.5~60°의 2 θ 범위에서 측정하였다.

경화 동력학. 제올라이트/DGEBA 경화 반응속도는 시차주사 열량계(Perkin Elmer DSC-6)를 사용하였으며, 10 mg 정도 시료를 취하여 알루미늄 sample pan에 넣고 압착하여 cell 내부에 위치시킨 후, 30 ml/min의 속도로 질소를 공급하면서 분석을 진행하였다. 동적 DSC 실험의 승온 속도는 미처리 및 표면처리된 제올라이트 함유에 따른 경화 활성화에너지를 알아보기 위하여 5, 10, 15, 그리고 20 °C/min의 속도로 실험하였다.

기계적 특성. 본 실험의 제올라이트/DGEBA의 기계적 계면특성을 알아보기 위하여 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC})를 ASTM E 399에

준하여 시편을 제작한 후, 만능시험 측정기(Universal Testing Machine #1125, Lloyd LR 5 K)을 사용하여 측정하였다. 이때 지지대간 거리와 시편 두께와의 비(span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하고 cross-head speed는 1 mm/min에서 수행하였다.

결과 및 고찰

표면 특성. 일반적으로 제올라이트는 탄소(C), 산소(O), 실리콘(Si), 그리고 알루미늄(Al) 등의 주요 원소로 구성되어 있으며, XPS 분석시 제올라이트는 결합에너지 285 eV 부근의 C_{1s}, 532 eV 부근의 O_{1s}, 103 eV 부근의 Si_{2p}, 그리고 74 eV 부근의 Al_{2p}의 특성피크가 나타나는 것으로 알려져 있다.¹⁴ Fig. 2는 미처리 및 표면처리된 제올라이트의 XPS를 나타낸 것으로 Fig. 2(a)는 전체 결합에너지를 나타낸 것이며, Fig. 2(b)는 50~200 eV의 결합에너지 부분만을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)와 (b)에서 알 수 있듯이, KOH로 제올라이트를 표면처리함으로써, 결합에너지 1078과 70 eV 부근의 Na_{1s}와 Na_{2s}의 피크가 사라지고 310과 292 eV 부근의 K_{2s}와 K_{2p}의 피크가 나타났다. 이를 통해 제올라이트의 KOH 염기 처리에 의해 나트륨(Na, 이온반경=0.93 Å)이 칼륨(K, 이온반경=1.33 Å)으로 양이온 교환되었음을 알 수 있었다.¹⁵ 또한, Fig. 2(b)의 결과로부터 표면처리된 제올라이트의 Al 피크 세기가 감소함을 알 수 있었으며, 이는 제올라이트를 표면처리하는 과정에서 탈알루미늄 현상이 일어난 것으로 판단된다.

Table 1은 Fig. 2의 결과로부터 제올라이트가 함유하고 있는 원소의 상대적인 값을 나타낸 것이다. Fig. 2의 결과와 마찬가지로 KOH 염기처리에 의해 제올라이트가 함유하고 있는 Na가 K로 양이온 교환됨을 확인할

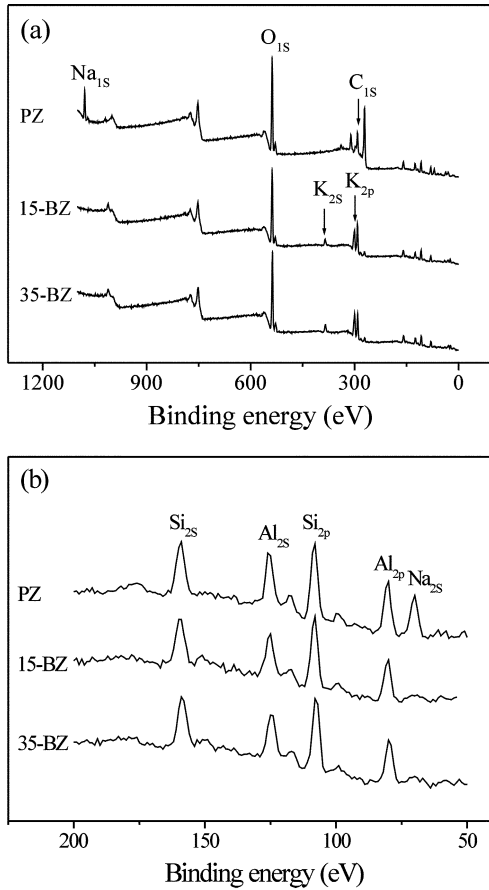


Fig. 2. XPS survey spectra of zeolite (a) 0~1100 eV and (b) 50~200 eV.

Table 1. Atom content of zeolite before and after chemical treatments

	Elemental analysis (mol.%)		
	Na _{1s}	K _{2p}	Si _{2p} /Al _{2p}
PZ	6.0	0	94.6
15-BZ	0	5.7	111.0
35-BZ	0	6.6	107.0

수 있었으며 KOH 농도가 높을수록 K의 함량이 증가하였다. 또한 제올라이트에 포함되어 있는 Si와 Al 비율은 염기처리된 15-BZ와 35-BZ에서 증가하였으며, 이는 Na가 K로 양이온 교환반응시 수반되는 탈알루미늄 현상으로 인해 Si_{2p}/Al_{2p}의 비율이 증가한 것으로 판단된다. 하지만 35-BZ보다 15-BZ의 Si_{2p}/Al_{2p}의 비율이 더 높게 나타났으며, 이는 너무 높은 표면처리에 의해 증가된 양이온 자리에 골격구조로부터 빠져나온 Al³⁺가

Table 2. Binding energy of zeolite by surface treatments

	Binding Energy (eV)	
	O _{1s}	Al _{2p}
PZ	530.9	74.1
15-BZ	530.7	72.9
35-BZ	530.7	73.5

나시 이온교환하여 결합되기 때문으로 판단된다.

Table 2는 표면처리에 따른 제올라이트 결합에너지 변화를 나타낸 것으로, 탈알루미늄 현상으로 인해 양이온 교환된 제올라이트는 Al-O의 결합약화로 PZ보다 15-BZ와 35-BZ의 Al_{2p} 결합에너지가 감소하였다. 또한 15-BZ가 35-BZ보다 Al_{2p} 결합에너지가 더 많이 감소하였으며, 이는 결합에너지가 탈알루미늄과 Al의 제결합에 의한 Si_{2p}/Al_{2p} 비율 뿐만 아니라 교환되는 양이온의 정전장 세기나¹⁶ 골격조성 변화의 영향도 있는 것으로 판단된다. 이러한 영향은 PZ보다 15-BZ와 35-BZ의 O_{1s} 결합에너지가 감소함을 통해서도 알 수 있다. 일반적으로 양이온 교환반응에 따른 탈알루미늄 현상으로 인해 골격내 Al-O 결합은 약해지고 Si-O 결합은 더욱 증가하므로 가교 산소원자는 전자 밀도가 낮아지게 된다. 따라서 가교산소의 전자들 중 결합에 참여하지 않는 내부선자인 O_{1s} 전자들은 핵의 양전하에 더욱 강하게 끌리게 되어 상대적으로 큰 결합에너지를 나타내지만, 앞에서 언급했듯이 결합에너지는 표면처리에 의해 교환된 양이온의 정전장 세기나¹⁶ 골격조성 변화의 영향도 받는 것으로 판단된다. 이처럼 XPS의 결과로부터 표면처리에 의한 양이온 교환반응이 제올라이트의 탈알루미늄 현상을 수반하였으며, 이미 보고된 바와 같이 이러한 탈알루미늄 현상으로 인해 제올라이트의 산성도가 증가할 것으로 판단된다.^{10,11}

골격구조 분석. 이온교환된 제올라이트의 탈알루미늄으로 인한 골격구조 변화를 보기 위하여 각 시료에 대해 X선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 결과에서 알 수 있듯이, PZ의 경우 NaA 제올라이트에 대한 2θ가 7.8°, 10.0°, 21.14°, 28.38°, 30.31°, 그리고 34.41°에서 나타났으며, 표면처리된 제올라이트는 Na가 K로 양이온 교환됨으로써 골격조성 변화에 의해 회절 피크가 감소하거나 소멸되었으며, PZ와 비교하여 피크의 세기가 전체적으로 감소하였다. 이를 통해 제올라이트 내의 Na가 K로 양이온 교환됨으로써 골격구조에 영향을 미침을 알 수 있었다. 이는 처리 수용액내의 양이

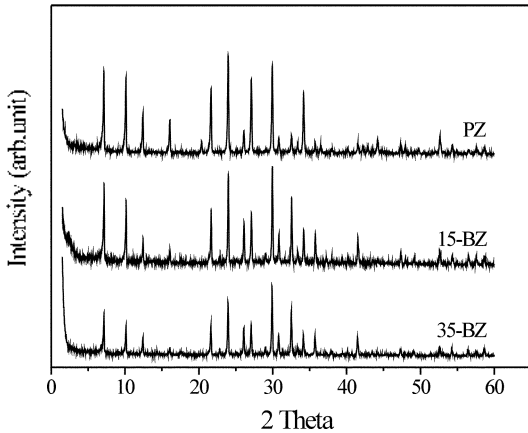


Fig. 3. Wide-angle x-ray diffraction of zeolite by surface treatments.

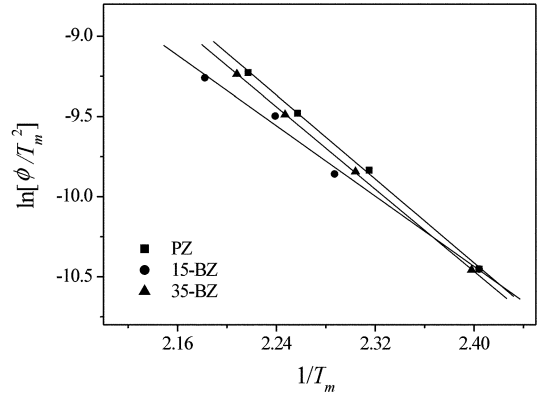


Fig. 4. Plots of $\ln[\phi/T_m^2]$ vs. $1/T_m$ for zeolite/DGEBA system.

은 가수분해작용에 의해 발생한 수소이온이 제올라이트의 골격을 이루고 있는 T 자리(사면체 자리, tetrahedral site)의 Si와 Al를 이어주고 있는 가교산소를 공격함으로써, T-O 결합의 약화를 가져오게 되어 Al-O 결합이 깨어지므로 인해 이온교환전에 비해 낮은 결정성을 나타내는 것으로 판단되며, 이 결과는 XPS의 결과에 잘 부합됨을 알 수 있었다.

동적 DSC를 이용한 경화 속도론. 본 실험에서는 에폭시 수지의 경화반응 속도론을 연구하는 방법으로 동적 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 승온 온도에 대한 미처리 및 표면처리된 제올라이트가 경화 활성화에너지에 미치는 영향을 알아보았으며, DSC의 실험으로부터 얻은 반응속도 데이터를 처리하는 방법 중 Kissinger식을 사용하였다.^{18,19} Kissinger식은 DSC로부터 구해진 피크가 최대 반응속도시 얻어진 것이라는 가정하에 전개되었으며, 다음과 같이 승온 속도와 발열피크 온도와의 관계로부터 경화 활성화에너지를 구할 수 있다.

$$\ln\left[\frac{\phi}{T_m^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{E_a}\right] - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (1)$$

여기서 ϕ 는 승온 속도, T_m 은 최대 발열피크시의 온도, A는 pre-exponential factor, R은 기체 상수, 그리고 E_a 는 경화 활성화에너지를 나타낸다.

각 승온 속도에 따른 최대 발열 온도를 구한 후 식 (1)에 적용시켜 Fig. 4에 나타난 것처럼 $\ln[\phi/T_m^2]$ vs. $1/T_m$ 그래프의 기울기를 구하면 경화 활성화에너지를 구할 수 있다. Fig. 4에서 알 수 있듯이, 기울기인 $-E_a/R$ 값이 15-BZ에서 가장 컸으며, 이를 통해 15-BZ의 경화 활성화에너지가 가장 낮음을 예측할 수 있었다.

Table 3는 Fig. 4의 결과로부터 구한 제올라이트/DGEBA에 대한 각각의 승온 속도에 대한 동력학 인자와 경화 활성화에너지를 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 승온 속도가 증가할수록 $1/T_m$ 값이 작아지는 것으로 보아 최대 발열피크는 고온 쪽으로 이동되었으며, 경화 활성화에너지는 PZ, 15-BZ, 그리고 35-BZ의 경우 각각 54.4, 45.6, 그리고 53.4 kJ/mol의 결과를 얻었다. 즉, 15-BZ의 경화 활성화에너지가 가장 낮았다. 이는 양이온 교환반응에 의한 제올라이트의 산성도와

Table 3. Cure Activation Energies (E_a) of Zeolite/DGEBA System

Compositions	Kinetic factor	Heating rate (°C/min)				Linear fit	E_a [kJ/mol]
		5	10	15	20		
PZ	$1/T_m(\times 10^3)$	2.404	2.315	2.257	2.217	-6.542	54.4
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-10.452	-9.834	-9.479	-9.227		
15-BZ	$1/T_m(\times 10^3)$	2.404	2.287	2.239	2.182	-5.487	45.6
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-10.452	-9.858	-9.496	-9.259		
35-BZ	$1/T_m(\times 10^3)$	2.398	2.304	2.247	2.208	-6.417	53.4
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-10.457	-9.844	-9.488	-9.236		

기공크기 변화에 따른 것으로 판단된다. 즉, 15-BZ의 경우 탈알루미늄 현상으로 산성도가 증가하여 경화과정에서 염기성인 에폭시에 촉매적 역할을 함으로써 경화시간을 단축시킨 것으로 판단되며, 탈알루미늄 현상뿐만 아니라 35-BZ의 Al 재결합으로 인해 상대적으로 PZ와 35-BZ보다 기공크기의 증가로 에폭시가 충전재의 산점과 반응이 용이해지고 에폭시의 유동성이 증가하여 경화되는데 필요한 열전달이 빨라짐으로 인해 경화 활성화에너지가 감소한 것으로 판단된다.^{14,20}

기계적 계면특성. 본 연구에서는 제올라이트 표면처리에 따른 제올라이트/DGEBA 계면에서의 기계적 계면특성을 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC})와 임계변형에너지 방출속도(critical strain energy release rate, G_{IC})를 통하여 알아보았다. K_{IC} 는 short-beam에 의한 삼점굽힘 시험(3-point bending test) 방법과 유사하며 다음 식 (4)와 (5)로부터 그 값을 구하였다.²¹

$$K_{IC} = \frac{PL}{BH^{3/2}} \times f(a/W) \quad (4)$$

$$f(a/W) = \frac{3(a/W)^{1/2} \times [1.99 - (a/W)(1-a/W)(2.15 - 3.93 \cdot a/W + 2.7 \cdot a^2/W^2)]}{2(1+2 \cdot a/W)(1-a/W)^{3/2}} \quad (5)$$

여기서 P 는 파괴시 하중(kN), L 은 지지대간 거리(cm), B 는 시편의 두께(cm), H 는 시편의 폭(cm), 그리고 a 는 크랙의 길이를 나타낸다.

또 다른 파괴 인성 인자인 G_{IC} 는 탄성에너지에 의해 크랙으로부터 새로운 파괴면이 형성될 때 크랙의 가장자리로부터 전달되는 단위길이에 따른 에너지를 나타내며, K_{IC} 와 다음과 같은 관계로부터 구할 수 있다.²²

$$G_{IC} = \frac{(1-\nu^2)K_{IC}^2}{E}; \text{ plane strain} \quad (6)$$

여기서 ν 는 Poisson's ratio($\nu \approx 0.3$)이며, E 는 파괴인성 측정조건에서의 tensile modulus를 나타낸다.

Fig. 5은 미처리 및 표면처리된 제올라이트를 함유하고 있는 각 시편에 대한 K_{IC} 와 G_{IC} 를 나타낸 것으로서, 15-BZ의 계면 결합력이 가장 우수함을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급했듯이, 15-BZ는 탈알루미늄 현상과 Al 재결합에 의해 PZ와 35-BZ보다 산성도가 증가하여 염기성 매트릭스인 에폭시와의 계면 결합력에 영향을 준 것으로 판단된다. 또한 기공크기의 증가로 인해 상대적

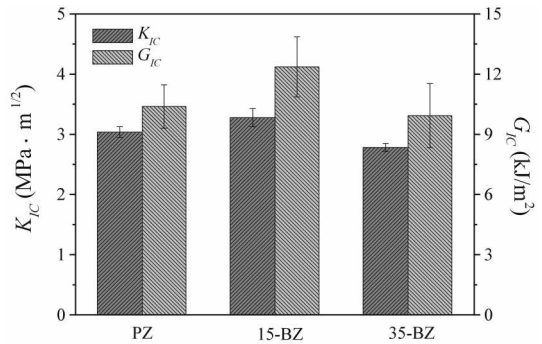


Fig. 5. K_{IC} and G_{IC} values of the zeolite/DGEBA studied.

으로 단위질량당 포함된 에폭시와 경화제의 양이 증가하여 반응에 참여하는 반응물이 많아 15-BZ의 계면 결합력을 증가시키는 것으로 판단된다. 35-BZ의 경우에는 PZ보다 계면 결합력이 감소하였는데, 이는 높은 표면처리에 의한 충전재의 골격구조 변화뿐만 아니라 Al 재결합과 함께 Na보다 이온반경이 큰 K로 이온교환됨으로써 기공크기가 감소하여 단위질량당 반응에 참여하는 반응물의 감소로 인한 영향이 있는 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 제올라이트를 서로 다른 농도에서 표면처리하여 XPS와 XRD로 분석하였으며, 염기 용액의 큰 농도차에 따른 제올라이트 표면처리가 제올라이트/DGEBA의 경화 동력학과 기계적 계면특성에 미치는 영향을 알아보았다. XPS의 분석으로부터, KOH 표면처리에 의해 제올라이트의 Na이 K로 양이온 교환되었으며, 이러한 양이온 교환반응에 수반되는 탈알루미늄 현상으로 Si_{2p}/Al_{2p} 의 비율은 감소하였다. 또한 XRD의 결과로부터 표면처리된 제올라이트의 경우는 탈알루미늄 현상에 의해 Al-O의 결합 약화로 결정성이 감소함을 알 수 있었다. DSC의 결과로부터, 15-BZ의 경화 활성화 에너지는 PZ와 35-BZ보다 감소하였으며 파괴 인성 인자인 K_{IC} 와 G_{IC} 는 15-BZ에서 가장 높은 값을 나타냈다. 이는 XPS와 XRD 결과에서 알 수 있듯이, 제올라이트의 양이온 교환반응에 의해 수반되는 탈알루미늄 현상과 이에 따른 결정성 감소뿐만 아니라 높은 농도의 표면처리에 의한 Al 재결합으로 인해 15-BZ의 경우에는 PZ와 35-BZ보다 상대적으로 산성도가 증가하여 염기

성 매트릭스에 촉매적 역할을 함으로써 경화속도가 증가하여 경화 활성화에너지가 감소하였으며, 충전재와 매트릭스간의 산-염기적 반응에 의해 계면 결합력이 증가한 것으로 판단된다.

인용문헌

1. Bidstrup, S. U.; Macosko, C. W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1990**, *28*, 691.
2. Park, S. J.; Seo, M. K.; Lee, J. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 2299.
3. Cheng, K. C.; Chiu, W. Y. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4665.
4. Lee, H.; Neville, K. *Handbook of epoxy resins*, McGraw-Hill: New York, 1990.
5. Park, S. J. *Encyclopedia of surface and colloid science: van der Waals interactions at surface*, Hubbard, A. T., Ed; Marcel Dekker: New York, 2002.
6. Kang, S. K.; Hong, S. I.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J. *Polymer* **2001**, *42*, 879.
7. Garcia-Martinez, J.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Lin, Y. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *42*, 255.
8. Cleveland, O. H. *Handbook of chemistry and physics*; Chemical Rubber Co., 1983.
9. Vijayalakshmi, R.; Kapoor, S.; Kulshreshtha, S. K. *Solid State Sciences* **2002**, *4*, 489.
10. Breck, D. W. *Zeolite molecular sieve*; John Wiley & Sons: New York, 1974.
11. No, K. T.; Chon, H. Z.; Lee, T. K.; John, M. S. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2065.
12. Chau, J. L. H.; Tellez, C.; Yeung, K. L.; Ho, K. J. *Membr. Sci.* **2000**, *164*, 257.
13. Lee, J. Y.; Shim, M. J.; Kim, S. W. *Mater. Chem. Phys.* **1997**, *48*, 36.
14. Kaushik, V. K.; Vijayalakshmi, R. P.; Choudary, N. V.; Bhat, S. G. T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *51*, 139.
15. Iranmahboob, J.; Hill, D. O.; Toghiani, H. *App. Catal. A: Gen.* **2002**, *231*, 99.
16. Calson, T. A. *Photoelectron and auger spectroscopy*, 2nd Ed.; Pleum Press: New York, 1978.
17. Kim, J. T.; Kim, M. C.; Okamoto, Y.; Imanaka, T. *J. Catal.* **1989**, *115*, 319.
18. Park, S. J.; Kim, T. J.; Lee, J. R. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 2114.
19. Kissinger, H. E. *J. Res. Nat. Bureau Stand.* **1956**, *57*, 2112.
20. Park, S. J.; Donnet, J. B. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 29.
21. Park, S. J.; Jang, Y. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *237*, 91.
22. Pressly, T. G.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer* **2001**, *42*, 3043.