

Filler-Elastomer Interactions. 3. Microstructures and Mechanical Interfacial Properties of Anodized Carbon Black/Rubber Composites

Soo-Jin Park[▲], Jeong-Soon Kim and Jae-Rock Lee

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

[▲]e-mail: psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received September 26, 2000; accepted November 24, 2000)

Abstract

The effect of electrochemical surface treatments in KOH chemical solution on microstructures of carbon blacks was investigated in terms of surface functional values and XRD measurements. And their mechanical interfacial properties of the carbon blacks/rubber composites were studied by the composite tearing energy (G_{IIIc}). It was found that the development of basic-surface functional groups lead to the significant physical changes of carbon blacks, such as, decrease of the interlayer spacing (d_{002}), increase of the crystalline size along c-axis (L_c), and increase of degree of crystalline (χ_c). This treatment is possibly suitable for carbon blacks to be incorporated in a hydrocarbon rubber matrix, resulting in improving the hardness and tearing energy of the resulting composites.

Keywords : Carbon Black, Electrochemical Surface Treatment, Surface Functional Groups, Microstructures, Mechanical Interfacial Properties.

1. 서 론

최근 물성이나 기능이 더욱 우수한 고성능/고기능 고분자 재료에 대한 수요가 급속히 증대됨에 따라 형태와 재료의 성분이 다르고, 서로 용해되지 않는 두 가지 이상 거시적 구성물의 혼합 또는 결합으로 상호 보완적인 거동을 보이는 복합재료 시스템에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다[1-3].

한편, 고분자 물질은 외부에서 힘을 받으면 변형이 일어나며 한계치 이상 응력이나 반복되는 응력이 가해질 경우 파괴가 일어나게 된다. 이때 파괴란 응력에 의해서 물질 내에 새로운 표면을 만드는 현상으로, 이는 물질내의 어느 한 부분에 국한되며, 특히 충전제와 결합제의 입자 크기 또는 비표면적, 입자의 구조 및 불포화 원자가나 말단의 종류 등과 같은 표면의 물리화학적 성질 또는 각각의 계면 환경에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. 즉, 충전제와 결합제 또는 서로 다른 특성을 갖고 있는 결합제 사이 계면에서 작용하는 물리적 결합의 정도에 따라 복합재료의 물성 및 가공성이 결정된다고 인식된 가운데 충전제에 대한 표면처리 및 결합제의 개질에 따른 물리적-기계적 성질에 대해 연구가 진행 되어져 왔다[4-7]. 이에 여러 연구자들은 복합재료의 기계적, 기능적 물성 향상을 위해 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 플라즈마 표면처리, 표면코팅(무기질 및 유기질 코팅) 및 커플링제 처리(silane 또는 titanate 계) 등과 같은 충전제 또는 고분자의 표면처리를 사용하였다[8-12]. 그 중 전기화학적 표면 처리는 생산 공정 중에 높은 열처리 온도로 인해 감소한 표면 관능기를 증가시켜 충전제의 계면 결합력을 향상시키는데 있어 효율적인 방법 중에 하나로, 최근에 보고된 바에 따르면,

Park 등은[13] 탄소섬유의 전기화학적 표면처리가 섬유의 표면 자유에너지의 증가와 에폭시 수지를 고분자 기재로 사용하는 최종 복합재료의 계면 결합력 향상에 큰 영향으로 작용하였음을 보고하였다.

한편, 충전제와 결합제의 분자량 및 분자량 분포, 고분자 사슬의 고유 성질(결합길이, 결합각도, 결합회전에 따른 입체적 장애), 결정화도 및 결정크기, 가소제 및 공중합 효과 배향 등 또한 기계적 물성에 영향을 미치는 인자로 들 수가 있다. 그 중 충전제 및 결합제의 결정화도는 열역학적 성질 중 비체적, 밀도 그리고 용융열을 이용하여 구하는 방법과 회절 특성을 이용한 X-선 회절패턴에서 무정형성과 결정상에 의한 산란강도의 비율을 평가하여 측정하거나 또는 분광 특성 등으로 구할 수 있다[14-17]. 열역학적 방법을 사용하여 결정화도를 구한 Sharma 등은[16] titanate coupling제를 탄산칼슘 표면에 처리하여 PE 결합제에 혼합할 경우 용융지수(melt index)가 충격강도의 향상을 가져왔다고 보고하였다.

본 연구자들은 연속공정 방법으로 전기화학적 표면 처리한 탄소섬유[13], 열적 표면 처리한 카본블랙을 충전제로 사용한 복합재료 제조 및 기계적 물성을 증진시키는 연구[7], 및 화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 물리적-화학적 표면 변화와 표면 처리한 카본블랙을 충전제로 사용하였을 경우 카본블랙/고무 복합재료의 경화거동 및 기계적 계면 물성에 어떠한 영향을 미치는 가에 대해 보고가 진행되어 왔다[18-19]. 그러나 전기화학적 표면 처리한 카본블랙을 충전제로 사용하였을 경우 복합재료의 기계적 계면 물성에 어떠한 역할을 하는가에 대한 해석 및 보고는 체계적으로 되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는, 카본블랙에 전기화학적 표면 처리 기

술을 도입하여 카본블랙 표면에 물리-화학적 구조 변화를 가져와 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 계면 물성(G_{MC} , tearing energy)에 어떠한 영향을 미치는지 분자 규모로 설명하기 위해 XRD를 사용하여 중점적으로 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료와 배합

본 연구에서 사용한 카본블랙은 1400°C 이상 고온공정에서 제조한 순수한 카본블랙으로 Korea Carbon Black(㈜에서 제공하였다(N220, 이하 CB). 카본블랙의 전기화학적 표면처리는 양극과 음극으로 흑연봉과 흑연판을 사용하여 표면처리 하였다. 또한 Table 1같은 전기화학적 표면처리조건에 따라 카본블랙을 염기성 용액(10 wt% KOH)에 전류를 1~5 A로 다양하게 변화시켜 처리하였다. 이렇게 표면 처리된 카본블랙은 분석에 앞서 Soxhlet 장치를 이용, 아세톤으로 2시간 동안 세척하여 불순물을 제거한 후 다시 증류수로 여러 번 세척하고 90°C 건조기에서 완전히 건조시킨 다음 사용하였다.

실험에 사용한 고무배합은 Table 2에 나타난 함량으로 60°C 이하의 온도에서 two-roll mill을 이용하여 먼저 Butadiene Rubber(BR)를 5분간 분쇄시킨 다음 15분 동안 1차 작업으로 카본블랙, 산화아연, 스테아린산과 노화방지제를 혼합한 후, 2차로 고무 분자간의 가교를 형성시키기 위해 가황제로 기름을 사용하여 분산력이 발달된 황과 함께 가황촉진제를 5분간 분산시켰다.

2.2. 카본블랙의 표면특성

각각의 카본블랙의 표면에 형성되어 있는 극성 관능기의 측정을 위해 표면 산도(A.V.)와 표면 염기도(B.V.)를 Boehm 방

Table 1. Experimental condition for electrochemical surface treatments of carbon blacks

Conc. of electrolytes	10 wt% KOH
Temperature	20°C
Current intensities	0 to 5 A
Oxidation time	30 min

Table 2. Compounding formulations

Ingredients	Loading [phr]
Rubber ^a	100
Carbon black ^b	40
Zinc oxide	5
Stearic acid	2
Antioxidant ^c	1
Accelerator ^d	1
Sulfur	2

a: Butadiene rubber

b: N 220

c: 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinone

d: N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide

법[20]으로 측정하였다. 0.1 N NaOH 용액을 전류 세기에 따라 전기화학적 표면 처리한 카본블랙이 0.1g씩 정확하게 취해져 있는 각각의 플라스크에 100 ml를 취한 후, 공기중의 산소와의 반응으로 인한 자동 산화를 방지하기 위해 밀봉하여 48 시간 이상을 진탕하여 여과시킨 다음 상등액 20 ml를 취하여 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 표면 산도를 측정하였다. 표면 염기도의 측정은 표면 산도 측정과 반대 순서로 용액을 사용하여 구하였다

2.3. 카본블랙의 미세구조

카본블랙의 wide angle X-선 회절은 전기화학적 표면처리에 따른 구조 변화의 정도를 관찰하기 위해 source로 CuK_{α} 를 이용하여 Rigaku Model D/MAX-III B 분석장비를 이용하여 측정하였다.

2.4. 기계적 성질

경도는 스프링식 경도 시험기(Shore Durometer Hardness Type A-2)를 사용하여 ASTM D2240-86에 따라 측정하였고, tearing energy는 trouser beam 방법으로 만능재료 시험기(Universal Testing Machine, Lloyd LR5K)을 사용하여 cross-head speed가 10 mm/min인 조건에서 실험하여 다음과 같은 식으로 계산하였다[21].

$$G_{MC} = \frac{2F}{t} \quad (1)$$

여기에서 F 는 측정된 힘이고 t 는 시편의 두께를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 카본블랙의 표면특성

탄소 표면의 관능기는 최종 복합재료에서 고무분자 기재와의 물리-화학적 결합을 형성하여 복합재료의 기계적 물성을 향상시키는 중요한 요인 중의 하나이므로 전기화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 표면변화를 표면 염기도의 방법으로 측정하였다. Fig. 1는 전기화학적 표면처리의 전류세기에 따라 카본

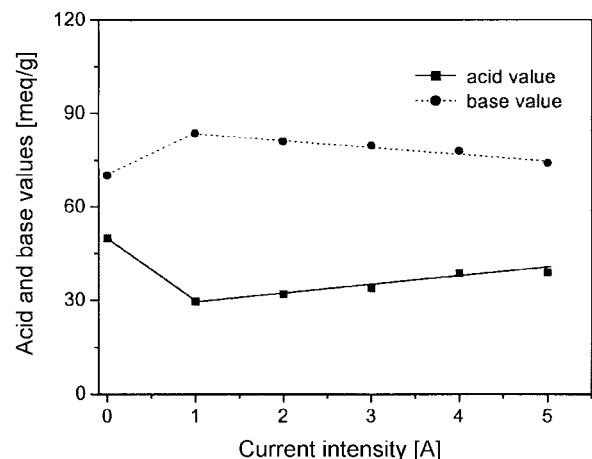


Fig. 1. Acid and base values of the carbon blacks studied.

블랙의 표면 산도와 염기도를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 전류 세기가 1 A로 증가할 때 표면 산도는 감소되고 가장 큰 표면 염기도는 크게 증가하며 이후, 강한 전류 세기에 대해 감소하는 것을 볼 수 있다. 초기 1 A로 전류 세기를 증가시키에 따라 염기성 용액으로 전기화학적 표면처리한 경우 염기 관능기가 증가되나, 반면에 강한 전류 세기에서 표면 처리는 산화반응에 의한 hydroxyl과 carboxyl 그룹과 같은 산성 관능기의 발달로 표면 염기도가 감소된 것으로 사료된다. 반면에 강한 전류 세기에 의한 전기화학적 표면처리는 카본블랙의 표면 염기도 증가와 일정한 관계가 없음을 확인할 수 있었다[22].

3.2. 카본블랙의 미세구조

X-선 회절은 물질 내부의 미세구조를 밝히는 수단으로 회절점의 적도 또는 자외선으로부터 기울어진 정도에 따라 분자 배향에 관한 정보와 회절점 중심에서부터 거리로 분자의 배치에 관한 사항 중 분자 또는 분자간 평균거리를 알 수가 있으며, 또한 회절점 방향의 분포정도로부터 분자들이 얼마나 규칙적으로 배치가 되어 있는지 분석할 수 있다. 특히, 하나 이상의 회절점들의 상관 관계로부터 분자 결정구조에 관한 정보를 얻을 수 있으며, 이 외에도 반경방향의 회절점의 분포로부터 입자 또는 결정의 크기를 계산하여 재료의 미세구조 정보를 해석할 수 있다[15].

Fig. 2은 전기화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것으로, 여기에서 Warren 등[24] 그의 공동 연구자들은 규칙성 없이 무질서하게 여러겹 쌓여 있는 난층 구조에서의 X-선 경향은 100과 101 회절선이 분리되지 않으며 후연적 구조가 증가함에 따라 이들의 회절선이 분리된다고 보고하였다. 이와 마찬가지로 본 연구에서도 전기화학적 표면

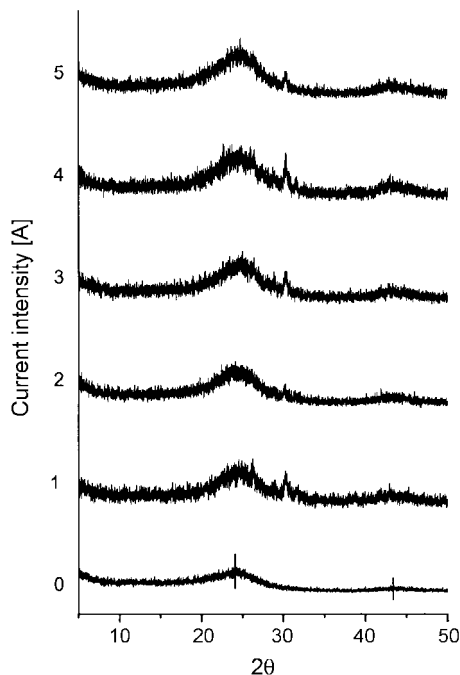


Fig. 2. Wide-angle diffraction patterns of the carbon blacks studied.

Table 3. Microstructural properties of the carbon blacks studied

Current intensity [A]	2θ ^a	β ^b	d ₀₀₂ ^c [Å]
0	24.00	3.57	3.7046
1	24.34	0.85	3.6568
2	24.32	0.85	3.6597
3	24.49	0.87	3.6353
4	24.54	0.85	3.6280
5	24.47	0.89	3.6285

a : Bragg angle
 b : half-height width of the (002) diffraction line
 c : interlayer spacing

처리에 따른 무정형태의 카본블랙 내부 구조가 안정화된 후연적 구조로 변하고 있음을 각각 2θ=24°와 43°에서 나타난 피크의 세기가 증가되는 경향을 통하여 확인할 수 있었다.

Table 3은 Fig. 2으로부터 얻은 염기성 용액에 전기화학적 표면 처리한 카본블랙의 XRD 측정 결과로, Bragg angle, 회절선 폭, β 그리고 층간 거리, d₀₀₂이다. 분말 X-선 회절에 대한 이상적인 결정립의 크기는 다결정 물질의 완전성에 관계되지만 보통 10⁻³~5×10⁻⁵ cm 정도로 결정립이 이보다 작으면 회절선이 넓어지고 희미해진다. 반대로 결정립의 크기가 이보다 커지면 회절선은 반점상(spotty)으로 불연속한 Debye ring을 나타내며 실제로 회절선의 폭의 구분이 없어져 line broadening에 의한 입도측정은 불가능하게 된다[15]. 여기에서 무정형의 형태로 전류 세기가 증가됨에 따라 전기화학적 표면 처리에 의해 Bragg angle이 증가되고 β와 d₀₀₂는 감소하는 것을 볼 수 있다.

Table 3에서 구한 회절선 폭으로부터 다음 Fig. 3에 나타낸 결정자의 크기 (L_c)을 아래의 식 (2)를 사용하여 구하여 나타내었다. 결정자가 클수록 회절선은 sharp하게 나타난다고 알려져 있고, Scherrer 상수를 이용하여 불완전이 없는 균일한 결정자 크기 L_c를 포함하는 시료에 관하여 다음의 관계식을 유도할 수 있다[17, 24].

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{2}$$

여기에서, L_c는 결정자 크기 (Å), K는 Scherrer 상수 (=0.9), λ

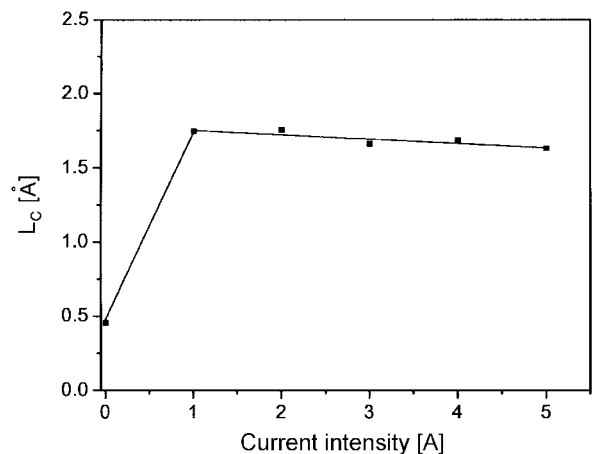


Fig. 3. Crystallite height (L_c) of the carbon blacks studied.

는 X선 파장 ($\text{CuK}\alpha=0.154 \text{ nm}$), θ 는 Bragg angle을 의미하며 β 는 002 회절선에서 폭을 나타낸다.

본 실험 결과, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 1 A로 전류세기가 증가함에 따라 L_c 가 증가되며 전류 세기가 더욱 강해짐에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 본 표면 염기도와 마찬가지로 전기화학적 표면 처리에 따른 카본블랙의 표면에 안정한 염기성 관능기의 발달 정도가 카본블랙의 미세구조 중 특히 결정자 크기 L_c 에 중요한 영향을 미치는 인자로 작용하였음에 사료된다.

X선 회절에 의한 결정화도는 결정성 피크의 최소점을 있는 선을 그린 후 각 피크의 결정부분 강도 (I_c)와 비결정부분 강도 (I_a)를 각각 측정하여 구하거나 또는 일반적으로 결정 영역의 면적 (A_c)과 비결정 영역의 면적 (A_a)을 구하여 다음과 같이 결정화도를 계산할 수 있다[15].

$$\chi_c = (A_c / A_a + A_c) \quad (3)$$

본 실험에서는 전기화학적 표면 처리에 따른 결정화도의 변화를 보기 위해 비결정영역의 면적 A_a 를 표면 처리하지 않은 카본블랙, CB의 X선 회절 패턴의 피크 면적으로 정하였다. Fig. 2와 위 (3) 식을 이용하여 구한 전기화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 결정화도, χ_c 를 Fig. 4에 나타내었다. 본 실험 결과, 전기화학적 표면 처리에 따른 카본블랙의 결정화도는 전류세기가 증가됨에 따라 결정화도가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 층간 거리가 감소됨에 따라 카본블랙의 내부 구조가 치밀한 탄소결정 구조로 발달되어 결정화도가 증가되는 것으로 사료된다.

3.3. 기계적 특성

카본블랙/고무 복합재료에서 기계적 특성 및 내구성은 충전재와 고분자 기재간의 결합력에 큰 영향을 받는다는 것은 주지의 사실이며, 앞에서 언급한 바와 같이 우수한 기계적 특성 및 내구성을 얻기 위해서는 복합재료를 이루는 각 구성 요소들 사이의 물리적 특성 및 결합력에 대한 정도의 이해가 더욱 요구되어 진다고 알려져 있다[25]. 본래 카본블랙/고무 복합재료 공정은 혼합, 분산, 분포, 및 가소성의 네 단계로 구성되어,

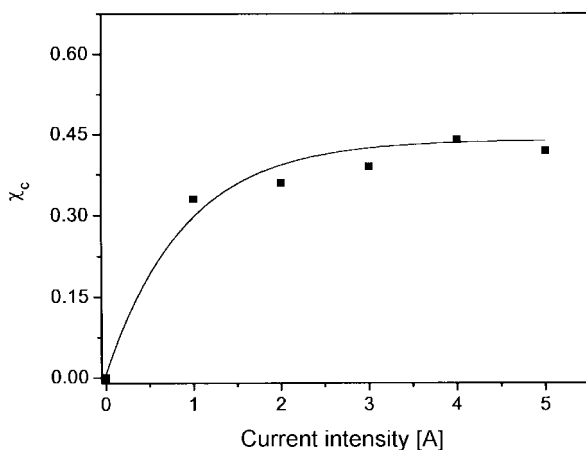


Fig. 4. Degree of the crystallinity (χ_c) of the carbon blacks studied.

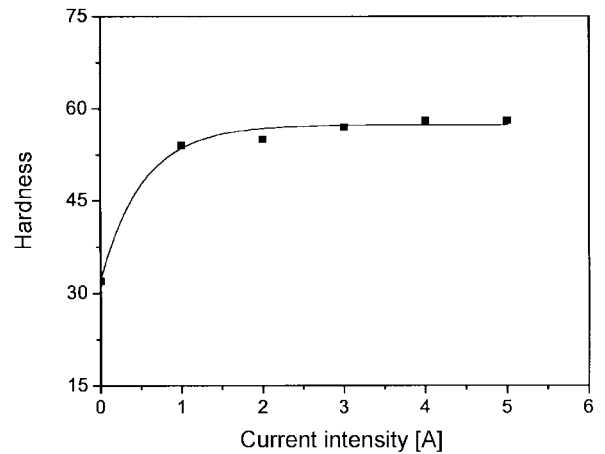


Fig. 5. Hardness of the carbon black/rubber composites studied.

각 공정에 카본블랙의 구조적 변화가 기계적-물리적 결합력 변화에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 본 연구에서는 기계적 계면 물성 변화를 통해 알아보았다.

Fig. 5는 카본블랙의 전기화학적 표면처리에 따른 경도 변화를 나타낸 그래프이다. 고무의 경도 또는 탄성계수는 입자의 종류, 크기, 표면 성질, 그리고 결정화도 등과 같은 충전재의 특성과 고분자 기재의 가교 밀도에 크게 의존한다. 본 실험 결과, 전류 세기가 증가함에 따라 향상된 경도를 얻을 수 있는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 보다 안정한 염기성 관능기의 발달로 층간 거리가 감소되어 카본블랙의 내부구조가 안정적인 흑연적 구조로 변하여 결정화도가 증가되어, 이에 카본블랙 자체의 강성이 증가되어 경도가 향상됨에 사료된다 [26].

파괴기구에 의한 물리적 법칙은 파괴가 진행되는 동안 필요한 에너지를 기초로 하며 고무재료에서 균열 성장은 이동하는 균열 끝 부근에서 비가역적 과정이 일어나게 되며, 이것은 유용한 탄성 에너지로부터 보충해야 할 에너지 손실로 이어지게 된다. 이에 파괴가 진행되기 위한 유용 탄성 일은 다음과 같이 정의할 수 있다[27, 28].

$$G = - \left(\frac{\Delta W}{N_a \cdot A} \right)_l \quad (4)$$

여기서 W 는 시편의 저장된 총 탄성 에너지이고, N_a 는 Avogadro 수 (mol)를 의미하며 A 는 파괴에 의해 생성된 새로운 표면적이다.

여기에서 시편이 일정한 길이 l 로 고정되어 일을 하지 않는다는 것을 전제로 하며 G 는 변형에너지 방출속도(strain energy release rate), tearing energy, 접착 일(work of adhesion), 또는 파괴에너지(fracture energy) 등으로 알려져 있다. 보고된 바에 의하면 이와 같은 에너지 크기는 충전재와 결합재의 표면 성질 또는 사이 계면에 의한 분산력, 결합력, 균열 끝 부분의 변형정도, 그리고 균열의 성장속도 등에 의해 결정된다고 알려져 있다[27].

충전재의 특성에 따라 많은 영향을 받는 기계적 계면 물성을 tearing energy, G_{IIIc} , Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수

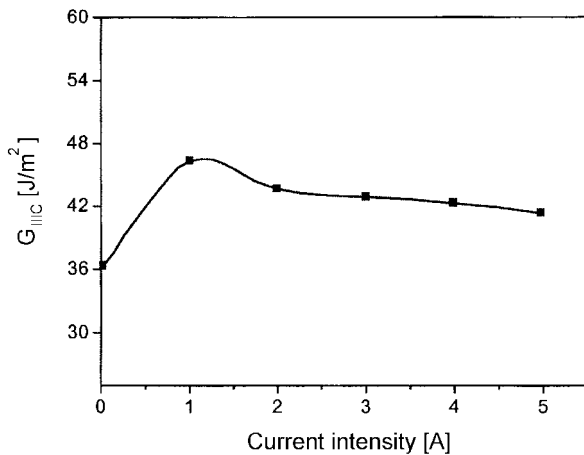


Fig. 6. Tearing energy (G_{IIIc}) of the carbon black/rubber composites studied.

있듯이 전류 세기가 1 A로 증가함에 따라 tearing energy가 증가하다가 1 A 이상의 강한 전류에서는 감소하는 거동을 보인다. 최근에 보고된 바에 의하면[29], 충전재의 표면과 주위의 고분자 사이 계면에서 응력의 전달이 원활하지 못하면 카본블랙 입자들은 고분자 모체 내에서 입자크기 만큼의 기공(void)의 역할을 하게 되며 이로 인하여 충전재/고분자 복합재료는 그 기계적 강도가 감소하게 된다고 알려져 있다. 본 실험에서는, 1 A의 전류 세기에서 표면 처리한 CB-1는 고무 분쇄 과정에서 발생한 자유 라디칼(free radical)이 염기성 용액으로 전기화학적 표면 처리한 카본블랙의 표면에, Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 형성된 염기성 관능기와의 결합으로 카본블랙과 고무 사이 접착력 증가로 기계적 계면 물성이 증가되었음에 사료된다[30]. 반면에 염기성 용액으로 전기화학적 표면 처리한 카본블랙은 전류 세기가 증가됨에 따라 강한 산화 반응으로 형성된 hydroxyl 및 carboxyl 그룹과 같은 산성 관능기가 증가되어 충전재 표면과 주위의 전자 받개(electron acceptor)성인 고분자 기재 사이의 계면에서 원활한 응력 전달이 이루어지지 못해 카본블랙/고무 복합재료의 균열 또는 파단 현상을 가져와 기계적 계면 물성 중 tearing energy가 감소된 것으로 사료된다.

4. 결 론

전기화학적 표면 처리에 따른 카본블랙의 카본블랙/고무 복합재료의 순수한 기계적 계면 물성에 미치는 영향을 표면 염기도와 XRD 측정을 통하여 알아보았다. 본 실험 결과, 전류 세기가 증가함에 따라 1 A에서 특히 기계적 계면 물성이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 표면처리에 따른 카본블랙의 결정화도가 증가함에 따른 것으로 카본블랙 자체의 강성을 증가에 의한 영향과 고무 분쇄 과정 중에 발생한 자유 라디칼(free radical)이 염기성 용액으로 표면 처리한 카본블랙의 표면에 형성된 염기성 관능기와의 결합으로 카본블랙과 고무 사이 접착력 증가로 그 기계적 계면 물성이 향상되었기 때문이다.

참고문헌

- [1] Medalla, A. I. *Carbon Black-Polymer Composites*, Marcel Dekker, New York, 1984.
- [2] White, J. L. *Rubber Processing*, Hanser, Munich, 1995.
- [3] Donnet, J. B.; Voet, A. *Carbon Black*, Marcel Dekker, New York, 1976.
- [4] Gubbels, F.; Jerome, R.; Vanlathem, E.; Deltour, R.; Blacherand, S.; Brouers, F. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1227.
- [5] Park, S. J. in *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, ed. J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [6] Lee, S. G.; Kang, T. J.; Yoon, T. H. *J. Adhesion Sci. Technol.* **1998**, *12*, 731.
- [7] Frysz, A.; Chung, D. D. L. *Carbon* **1997**, *35*, 1111.
- [8] Rio, C. D.; Ojeda, M. C.; Acosta, J. L. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1687.
- [9] Hayashi, S.; Handa, S.; Tsubokawa, N. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **1995**, *34*, 1589.
- [10] Bismarck, A.; Rfaffermoschke, M.; Springer, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1772.
- [11] Ahmadi, N. S.; Khonsari, F. A.; Amouroux, J. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 229.
- [12] Park, S. J.; Park, B. J. *J. Mater. Sci. Lett.* **1999**, *18*, 47.
- [13] Park, S. J.; Kim, M. H. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 1901.
- [14] Tadokoro, H. *Structure of Crystalline Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1979.
- [15] Buerger, M. J. *Crystal Structure Analysis*, John Wiley, New York, 1960.
- [16] Sharma, Y. N.; Patel, R. D.; Dhimmari, I. H.; Bhardwaj, I. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 97.
- [17] Moreau, S.; Choisnet, J.; Beguin, F. *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57*, 1049.
- [18] Park, S. J.; Kim, J. S.; Nah, C. *Elastomer* **2000**, *35*, 98.
- [19] Park, S. J.; Kim, J. S. *Elastomer* **2000**, *35*, 122.
- [20] Boehm, H. P. *Adv. Catal.* **1966**, *16*, 179.
- [21] Greensmith, H. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1960**, *3*, 183.
- [22] Rivin, D. *Rubber Chem. Technol.* **1963**, *36*, 729.
- [23] Houska, C. R.; Warren, B. E. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 1503.
- [24] Kinoshita, K. *Carbon-Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley, New York, 1988.
- [25] Cotton, G. R. *Rubber Chem. Technol.* **1981**, *54*, 61.
- [26] Kim, Y. H.; Wool, R. P. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1115.
- [27] Griffith, A. A. *Phil. Trans. R. Soc. London* **1920**, *A 221*, 163.
- [28] Park, S. J.; Brendlé, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *188*, 336.
- [29] Oakey, J.; Mart, D. W. M.; Schwartz, K. B.; Wartenberg, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5399.
- [30] Van Oss, C. J. *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York, 1994.