

충전재-탄성체 상호작용. 10. 카본블랙/NBR 복합재료의 계면 접착에 미치는 오존처리의 영향

박수진[†] · 조기숙 · M. Zaborski* · L. Ślusarski*

한국화학연구원 화학소재연구부

*Institute of Polymers, Technical University of Lodz

(2003년 5월 2일 접수, 2003년 6월 12일 수정, 2003년 6월 18일 채택)

Filler-Elastomer Interactions. 10. Ozone Treatment on Interfacial Adhesion of Carbon Blacks/NBR Compounds

Soo-Jin Park[†], Ki-Sook Cho, M. Zaborski*, L. Ślusarski*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Institute of Polymers, Technical University of Lodz, Lodz 90-924, Poland

(Received May 2, 2003, Revised June 12, 2003, Accepted June 18, 2003)

요약 : 본 연구에서는, 오존 처리에 의한 카본블랙의 표면특성을 X-ray photo-electron spectroscopy (XPS)와 접촉각을 통하여 알아보았으며, 카본블랙/acrylonitrile butadiene rubber (NBR) 복합재료의 기계적 물성은 가교밀도와 인열 에너지 (G_{MC})를 측정하여 관찰하였다. 본 실험결과, 오존 처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 산소를 함유한 관능기가 카본블랙의 표면자유에너지를 증가시켰으며, 결과적으로 고무 복합재료의 가교밀도와 인열 에너지가 향상되었다. 이러한 결과는 오존처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 산소를 함유한 관능기가 카본블랙과 고무사이의 계면 결합력을 증가시켜 고무 복합재료의 기계적 물성을 향상시킨 것을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT : In this work, the influence of ozone treatment on surface properties of carbon black is investigated in terms of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and contact angles. And their mechanical interfacial properties of the carbon black/acrylonitrile butadiene rubber (NBR) compounds are studied by the crosslink density and composite tearing energy (G_{MC}). As a result, it is found that the increasing of the ozone concentration leads to an increase of the introduction rate of oxygen-containing functional groups onto carbon black surfaces and to an increase of the surface free energy, resulting in improving both crosslink density and tearing energy (G_{MC}) of the compounds. The results can be explained by the fact that the oxygen-containing functional groups of carbon black surfaces make an increase of the degree of adhesion at interfaces between carbon blacks and rubber matrix.

Keywords : carbon blacks, acrylonitrile butadiene rubber, crosslink density, mechanical interfacial properties

[†] 대표저자(e-mail : psjin@kriict.re.kr)

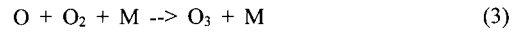
I. 서 론

카본블랙의 표면에 존재하는 관능기들은 그 수는 적지만 고무 및 플라스틱과 같은 고분자 물질과 결합력을 증대시켜 복합재료의 기계적 계면물성을 향상시키는 중요한 역할을 한다. 일반적으로 열적 또는 화학적 산화, 산소 플라즈마 처리, 오존 처리 등은 카본블랙 표면과 산화반응을 함으로써 산소를 함유하고 있는 하이드록시, 퀴논, 카르복시, 락톤등의 극성 관능기를 표면에 형성하며, 이러한 극성 관능기는 소수성인 카본블랙 표면에 친수성을 증대 시켜서 젖음성 및 접착성 등을 향상시킨다고 알려져 있다.^{1,2} 일반적으로, 카본블랙 표면에 도입된 산소를 함유한 극성 관능기는 butadiene rubber (BR) 또는 natural rubber (NR), 그리고 극성 고무인 acrylonitrile butadiene rubber (NBR)와 같은 고무에 충전시 충전재와 유기탄성체 간의 계면결합력을 증가시키는 것으로 알려져 있다.³⁻⁷

최근 들어 무기물의 표면을 친수성으로 개질시키는 여러 가지 방법 중에서 오존의 강력한 산화력을 이용한 연구가 보고되어지고 있다.⁸⁻¹⁰ 오존은 3개의 산소원자가 4가지 형상의 공명 구조로 결합된 형태로 존재하며, 불소 다음으로 강력한 산화력을 가져 유, 무기물과의 반응성이 강한 것으로 알려져 있다.¹¹⁻¹² 또한, 오존은 OH 라디칼에서 나오며 오존 처리 시 OH 라디칼을 보다 많이 생성시키기 위하여 pH조정, UV조사, H₂O₂첨가 등을 이용하기도 한다.¹³⁻¹⁴

오존의 발생원리는 산소에 전기적인 에너지를 주어 활성화 시키면 산소분자가 분리되어 3개의 산소원자 상태로 바뀌고, 이 산소 원자들이 다시 결합하여 오존이 생성된다.^{8,9} 이러한 생성 방법에는 무성 방전법, 전해법, 광화학법, 고주파 전계법, 방사선 조사법 등이 있으나, 산업 쪽에서는 무성방전 방식이 에너지 효율면, 성능의 안정성, 조작 및 제어의 편리성으로 가장 널리 이용되고 있다.⁸⁻¹⁰

일반적으로, 무성 방전법은 전극 사이에 유리나 세라믹 같은 유전체를 끼우고 공기나 산소를 불어 넣고 전극에 고압을 가하면 방전 공간에서 다음 반응에 의하여 오존이 발생된다.



따라서, 본 연구에서는 무성 방전법에 의해 발생된 오존을 사용하여 표면처리한 카본블랙의 물리-화학적 표면특성의 변화를 XPS 및 접촉각을 측정하여 알아보았으며, BET 측정에 의해 카본블랙의 흡착특성을 살펴보았다. 또한 오존처리에 따른 카본블랙의 표면특성에 의한 카본블랙/고무 복합재료의 계면에 미치는 영향을 기계적 계면 물성을 측정하여 고찰하고자 하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 사용된 카본블랙은 1400℃ 이상 고온에서 오일을 가열하여 제조한 카본블랙으로 평균 입자크기가 27 nm로 코리아 카본블랙(주)에서 제공하였다 (N220). 기지로 쓰인 고무는 금호석유화학(주)에서 생산한 acrylonitrile butadiene rubber (NBR, 상품명: KNB 25M, acrylonitrile 함량: 28%)를 사용하였다. 오존 표면처리는 순수한 산소가스를 사용하여 상온, 상압에서 오존을 발생시켜 사용

Table 1. Compound Formulations

Ingredients	Loading [phr]
Rubber ^a	100
Carbon Blacks ^b	30
Zinc oxide	5
Stearic acid	2
Accelerator ^c	1
Sulfur	2

^a: acrylonitrile butadiene rubber

^b: N200

^c: N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide

하였다. 본 실험에서 약 10 g의 카본블랙을 용기에 담아 오존발생농도 0, 10, 20, 30, 50 mg/ℓ 조건에서 1시간 동안 각각 오존 표면처리 하였으며, 각각 처리된 시료명은 OCB-0, OCB-10, OCB-20, OCB-30 그리고 OCB-50이라 하였다. 실험에 사용된 고무배합은 Table 1에 나타난 함량으로 60℃ 이하의 온도에서 two-roll mill을 이용하여 배합하였다.

2. 카본블랙의 표면특성 및 흡착특성

오존처리에 따른 카본블랙의 화학적 성분은 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, ESCALAB MK-II)를 통하여 분석하였다

카본블랙의 처리 전·후의 표면자유에너지 변화는 접촉각 측정장치를 사용하여 확인하였다. 본 연구에서는 sessile drop방법 (SEO 300A)¹⁵ 을 사용하여 20±1℃의 온도조건에서 카본블랙의 표면 자유 에너지를 측정하였다. 이때 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 Table 2에 용액에 대한 계면 (혹은 표면) 장력과 각각의 성분들의 특성 값을 나타내었다.¹⁶

Table 2. Surface Tension and its Components of Testing Liquids, Measured at 20℃

	γ_L^L (mJ/m ²)	γ_L^{SP} (mJ/m ²)	γ_L (mJ/m ²)
Water	21.80	51.01	72.80
Diiodomethane	50.42	0.38	50.80
Ethylene glycol	31.00	16.70	47.70

카본블랙을 오존처리 함으로서 카본블랙의 흡착 특성변화를 알아보기 위하여 N₂ 기체의 흡착을 통하여 측정하였다. 각 시료들을 573K에서 잔류 압력을 10⁻³ Torr 이하로 유지한 상태로 약 5~6시간 동안 탈기 시킨 후, ASAP 2010 (Micromeritics Co.)을 이용하여 77K에서 상대압력 (P/P₀)에 따른 N₂ 기체의 흡착량을 측정하였다.

3. 카본블랙/NBR 복합재료의 기계적 물성

카본블랙/NBR 복합재료의 가교밀도 측정은 ASTM

D366-82에 준하여 측정하였으며 그 계산식은 다음과 같다.¹⁷⁻¹⁸

$$Q(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \tag{5}$$

여기서, m₀와 m은 시편의 swelling 전·후의 무게 (g)이며, 시편을 함침시킨 유기용매는 톨루엔 (molar volume: 107 cm³/mol, cohesive energy density: 37.2 (J/cm³)^{0.5})을 사용하였다.

오존처리에 의한 카본블랙 표면특성의 변화가 매트릭스인 NBR 내에서 분자간 물리적 결합력 변화에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 기계적 계면물성인 인열에너지 변화를 통해 고찰하였다. 인열 에너지 (G_{MC})는 trouser beam방법으로 만능재료 시험기 (Universal Testing Machine, Lloyd LR5K)를 사용하여 crosshead speed가 2 mm/min인 조건에서 실험하여 다음과 같은 식으로 계산하였다.^{2,19}

$$G_{MC} = \frac{2F}{t} \tag{6}$$

여기에서 F는 측정된 힘이고 t는 시편의 두께를 나타낸다.

III. 결과 및 고찰

1. 카본블랙의 표면특성 및 표면자유에너지

각기 다른 오존발생농도 조건 하에서 표면 처리한 카본블랙의 XPS spectra 를 Figure 1에 나타내었다. 그 결과, 카본블랙은 탄소와 산소피크를 각각의 결합에너지 285eV와 532eV부근에서 확인할 수 있었으며, 미처리 카본블랙인 OCB-0에 비교하여 오존 처리한 카본블랙의 경우, 처리농도에 따라 산소피크의 세기가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 오존은 강력한 산화제로서 불소 다음으로 높은 산화 전위차 (2.07V)를 가지기 때문에 백금과 금을 제외한 모든 금속 및 유, 무기물과 반응성이 매우 강한 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰

이러한 높은 산화력으로 인해 오존 분위기 하에

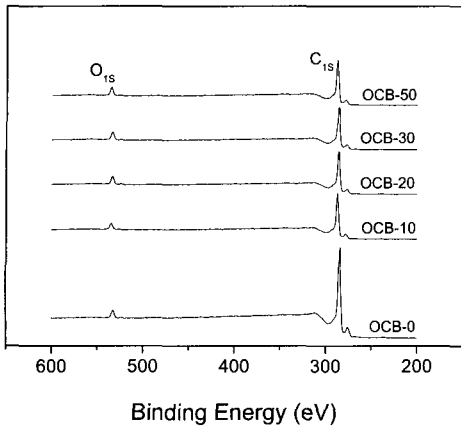


Figure 1. XPS survey scan spectrum of the carbon blacks studied.

Table 3. Results of The O_{1s}/C_{1s} Ratio of The Carbon Blacks Studied.

	OCB-0	OCB-10	OCB-20	OCB-30	OCB-50
O _{1s} /C _{1s} (%)	3.96	8.26	9.95	9.95	9.97

서 카본블랙을 표면 처리할 때 카본블랙 표면의 불안정한 결합이 깨어지고 반응성이 높은 라디칼을 생성시켜 산소를 함유한 관능기가 도입된다. 일반적으로 카본블랙 표면에는 카르복시기, 락톤, 카르보닐기, 하이드록시기 등과 같은 형태로 산소를 함유한 극성 관능기가 존재하나, 카본블랙의 화학 조성비로 약 3~4% 정도의 산소함량에 지나지 않는다. 그러나, 본 실험에서 오존처리에 의해 카본블랙 표면에 산소를 함유한 관능기가 도입되어 Table 3에 나타난 바와같이 카본블랙의 O_{1s}/C_{1s}비가 미처리 카본블랙인 OCB-0이 3.96%인 반면에 오존 처리한 OCB-50의 경우 9.97%까지 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 오존의 농도가 증가할수록 반응에 참여하는 오존이 많아지면서 카본블랙의 표면에 보다 많은 활성화된 라디칼을 생성시켜 산소를 함유한 관능기가 증가한 것으로 관찰된다.

오존 처리한 카본블랙의 표면자유에너지를 Figure 2에 나타내었으며, Figure 2(a)는 표면자유에너지의 극성 및 비극성 요소를 나타낸 결과이다.

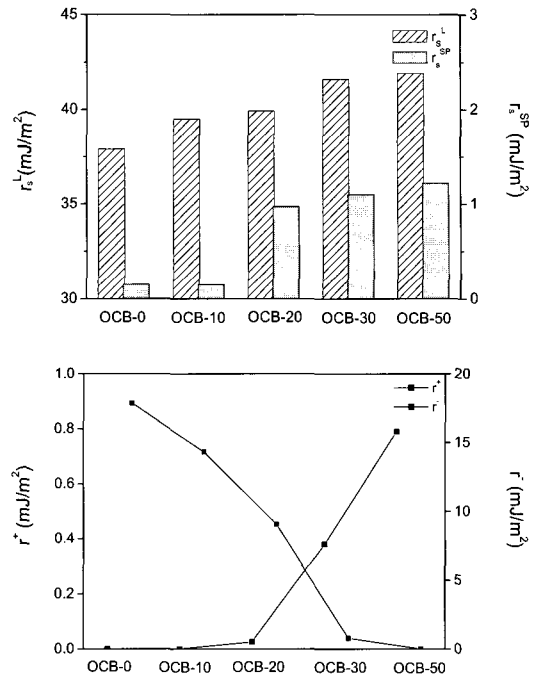


Figure 2. Surface free energy of the carbon blacks studied.

그 결과, 비극성 및 극성 요소가 모두 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 산화력이 강한 오존이 카본블랙 표면의 불안정한 그룹을 공격하여 좀더 안정화되어 있는 관능기들의 발달되어 표면자유에너지의 비극성 요소가 증가한 것으로 판단된다.¹⁹⁻²⁰

상기의 XPS결과에서 고찰한 바와 같이 카본블랙의 O_{1s}/C_{1s}비가 증가할수록 카본블랙 표면자유에너지의 극성요소가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 카본블랙 표면에 증가된 산소를 함유한 관능기가 카본블랙 표면자유에너지의 극성 요소를 증가시키는 주요한 인자로 작용한 것으로 사료된다.

또한, Figure 2(b)는 카본블랙의 표면자유에너지에서 극성요소의 한 표현인 전자주계 (γ^+ , acid)와 전자받계 (γ^- , base)를 나타내었다. 본 실험에서, 오존처리에 의해 카본블랙 표면의 γ^+ 는 크게 증가하는 반면, γ^- 는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 오존처리에 의해 카본블랙 표면에

산성관능기인 C-OH와 COOH의 증가에 의한 것으로 판단된다. 본 실험에서 표면자유에너지의 극성요소 γ_s^{SP} 를 $2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-}$ 인 기하 평균식으로¹⁶ 계산한 결과, 산성관능기의 증가로 인해 γ^+ 가 크게 증가하여 표면자유에너지의 극성요소를 증가시킨 것을 볼 수 있다.

2. 카본블랙의 흡착특성

오존 처리 전·후 카본블랙의 흡착특성을 알아보기 위하여 N₂ 기체 흡착을 통하여 이들을 고찰하였으며, Figure 3는 카본블랙의 N₂/77K 흡착 등온 곡선을 나타내었다.

그림에서 나타낸 바와 같이, 미처리 및 오존 처리한 카본블랙 모두 흡착등온선은 IUPAC 분류 중¹⁶ 전형적인 Type II로 오존 표면처리를 함으로서 동일한 상대압력에서의 전체 흡착량이 감소한 것을 볼 수 있다. 이러한 Figure 3의 N₂/77K 등온흡착 결과로부터 BET법을 이용하여 카본블랙의 비

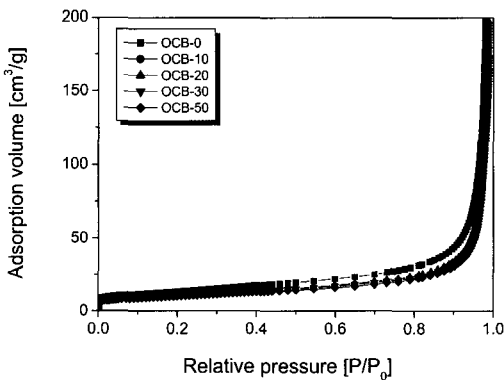


Figure 3. Dependence of N₂ adsorption volume adsorbed at 77K on the relative pressure of the carbon blacks studied.

Table 4. Adsorption Values of The Carbon Blacks Studied.

	OCB-0	OCB-10	OCB-20	OCB-30	OCB-50
S _{BET} (m ² /g)	128	102	106	104	96

표면적 (S_{BET})결과를 Table 4에 나타내었다. 그 결과 카본블랙의 비표면적은 미처리인 OCB-0이 128 m²/g 을 나타낸 반면 오존 처리농도가 증가할수록 카본블랙의 비표면적이 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 카본블랙 표면에 도입된 산소를 함유한 극성관능기에 의해 비 활성 기체인 N₂/77K 기체의 흡착량이 감소되면서 결과적으로 카본블랙의 비표면적이 감소되어진 것으로 관찰된다.²

3. 카본블랙/NBR 복합재료의 기계적 물성

가교밀도는 열경화성 고분자에 있어서 중요한 성질이며, 용매 속에서 고분자의 swelling 정도를 측정하여 계산되어지는데, swelling 정도가 증가할수록 가교밀도는 감소하게 된다.

본 실험에서, 오존처리에 의한 카본블랙/NBR 복합재료의 가교밀도 변화를 복합재료의 swelling 측정을 통해 알아보았다. Figure 4는 고무 복합재료를 톨루엔에 함침시켜 시간에 따른 swelling 전(후)의 무게차를 나타낸 결과이다. 그 결과, 함침 시간이 증가할수록 고무복합재료의 무게가 증가하다가 약 15시간 부근에서 평형상태에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 복합재료의 swelling ratio (%)를 Table 5에 나타내었다. 미처리 카본블랙을 충전한 OCB-0/NBR의 경우 158.5%인 반면 오존 처리한 카본블랙을 충전한 경우 106.6% 까지 감소한 결과를 확인할 수 있었다.

이러한 결과로부터 복합재료의 가교밀도 Ve를

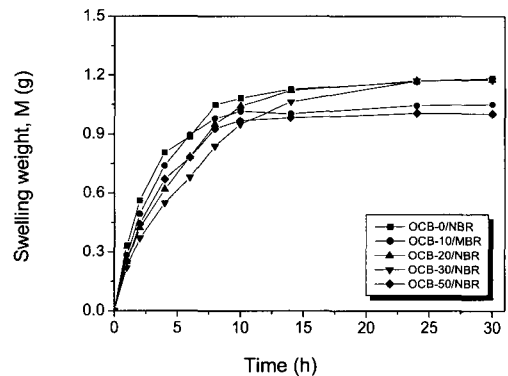


Figure 4. Weight of swelling as a function of swelling time for carbon blacks/NBR composites.

Table 5. Results of Degree of Swelling and Crosslink Density of The Carbon Blacks/NBR Compounds.

	OCB-0/ NBR	OCB-10/ NBR	OCB-20/ NBR	OCB-30/ NBR	OCB-50/ NBR
Degree of swelling (%)	158.5	116.4	107.6	103.1	106.6
Crosslink Density (10^{19}m^{-3})	4.52	7.63	8.71	8.87	9.34

다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.¹⁶⁻¹⁷

$$V_e = \frac{\rho_p N_A}{M_c} \quad (7)$$

여기서, ρ_p 는 고분자 밀도, N_A 는 아보가드로의 수, M_c 는 고분자의 평균 분자량을 나타낸다.

평형상태에 이른 swelling의 무게를 이용하여 M_c 가 계산 되어진다. Flory의 이론에 따라 다음과 같은 식을 이용해 계산 하였다.¹⁶⁻¹⁷

$$M_c = -V_1 \rho_p \frac{(\phi_p^{1/3} - \frac{\phi_p}{2})}{[\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_1 \phi_p^2]} \quad (8)$$

여기서, V_1 은 용매의 molar volume, ρ_p 은 고분자 밀도, ϕ_p 는 분자의 volume fraction, χ_1 는 용매와 고분자사이의 Flory-Huggins 상호작용 요소를 나타낸다.

상기 윗 식을 사용하여 계산한 고무 복합재료의 가교밀도를 Table 5에 나타내었다. 그 결과 미처리한 카본블랙을 충전한 OCB-0/NBR의 경우 $4.52 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ 으로 나타났으며, 오존 처리한 카본블랙을 충전한 고무 복합재료는 가교밀도가 최대 $9.34 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ 로 두배 이상 증가한 결과를 확인 할 수 있었다. 일반적으로 카본블랙표면에 존재하는 극성 관능기들은 NBR의 CN기와 반응하여 물리적 결합을 이루게 된다. 오존처리에 의해 카본블랙 표면에 증가한 산소를 함유한 극성관능기로 인해 매트릭

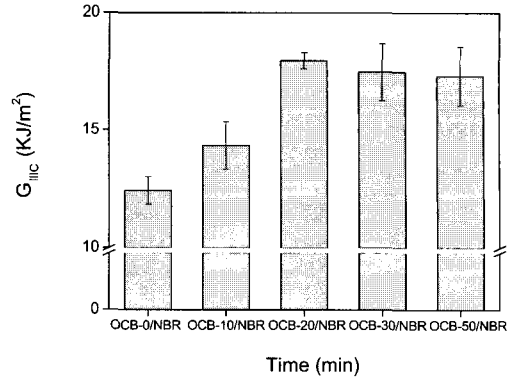


Figure 5. Tearing energy (G_{IIIc}) of the carbon blacks/NBR composites.

스인 NBR과의 계면 사이에 상호작용이 커짐으로 인하여, 결과적으로 미처리 카본블랙을 충전한 고무 복합재료를 경화 시 보다 치밀한 망상구조를 이루어 가교밀도가 증가한 것으로 판단된다.

Figure 5는 카본블랙/NBR 복합재료의 인열에너지 (G_{IIIc})를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 OCB-0/NBR에 비하여 오존 처리한 복합재료의 인열에너지가 증가하였으며, 오존 농도의 증가에 따라 G_{IIIc} 가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 가교밀도와 유사한 경향을 나타냈으며, 상기 결과에서 고찰한 바와 같이 카본블랙표면에 존재하는 극성 관능기가 NBR과의 상호 계면 결합력을 향상시켜 기계적 계면물성이 증가되어진 것으로 판단된다.³⁻⁷

IV. 결 론

본 연구에서는 오존 처리한 카본블랙 표면특성이 카본블랙/고무 복합재료의 가교밀도 및 기계적 계면물성에 미치는 영향을 XPS 와 접촉각 측정을 통해서 알아보았다. 그 결과, 오존처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 산소를 함유한 극성관능기가 증가하였으며 특히, C-OH와 COOH 같은 산성 관능기들이 크게 증가 하였다. 이러한 극성관능기의 증가는 극성고무인 NBR과 계면 결합력이 증대 되어 고무 복합재료의 가교밀도 및 기계적 계면물성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한, 본 실험

에서는 과량의 오존농도와 반응 시 카본블랙 표면에 도입되는 산소함량이 평형상태에 이르렀으며, 그에 따라 기계적 계면물성 또한 유사한 경향을 나타낸 것을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 과학기술국제화사업에서 한·폴 국제공동연구 (과제번호 : 01-H02-00-152-000)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. X. Li, and K. Horita, "Electrochemical characterization of carbon black subjected to RF oxygen plasma", *Carbon*, **38**, 133 (2000).
2. S. J. Park and J. S. Kim, "Modifications produced by electrochemical treatments on carbon blacks microstructures and mechanical interfacial properties", *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
3. S. Bandyopadhyay, P. P. De, D. K. Tripathy, and S. K. De, "Influence of surface oxidation of carbon black on its interaction with nitrile rubbers", *Polymer*, **37**, 353 (1996).
4. S. J. Park and J. S. Kim, "Role of chemically modified carbon black surfaces in enhancing interfacial adhesion between carbon black and rubber in a composite system", *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 311 (2000).
5. T. Takada, M. Nakahara, H. Kumagai, and Y. Sanada, "Surface modification and characterization of carbon black with oxygen plasma", *Carbon*, **34**, 1087 (1996).
6. J. M. Pena, N. S. Allen, M. Edge, C. M. Liauw, S. R. Hoon, B. Valange, and R. I. Cherry, "Analysis of radical content on carbon black pigments by electron spin resonance: influence of functionality, thermal treatment and adsorption of acidic and basic probes", *Polym. Degrad. Stab.*, **71**, 153 (2000).
7. S. J. Park, and M. H. Kim, "Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites", *J. Mater. Sci.*, **35**, 1901 (2000).
8. J. Rivera-Utrilla and M. Sánchez-Polo, "The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons", *Carbon*, **40**, 2685 (2002).
9. H. L. Chiang, C. P. Huang, and P. C. Chiang, "The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment", *Chemosphere*, **47**, 257 (1994).
10. X. Fu, W. Lu, and D. D. L. Chung, "Improving the tensile properties of carbon fiber reinforced cement by ozone treatment of the fiber", *Cem. Concr. Compos.*, **26**, 1485 (1996).
11. X. Fu, W. Lu, and D. D. L. Chung, "Ozone treatment of carbon fiber for reinforcing cement", *Carbon*, **36**, 1337 (1998).
12. D. B. Mauhinney and J. T. Yates, "FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K -- Direct COOH formation", *Carbon*, **39**, 1167 (2001).
13. M. Sánchez-Polo and J. Rivera-Utrilla, "Reduction of solubilized multi-walled carbon nanotubes", *Carbon*, **41**, 303 (2003).
14. R. Kosugi, S. Ichimura, A. Kurokawa, K. Koike, K. Fukuda, S. Suzuki, H. Okushi, S. Yoshida, and K. Arai, "Effects of ozone treatment of 4H-SiC(0001) surface", *Appl. Surf. Sci.*, **159**, 550 (2000).
15. Adamson, A. W, "Physical Chemistry of Surfaces", 5Ed., John Wiley, New York, Chap. 10, (1990).
16. S. J. Park and J. S. Kim, "Influence of plasma treatment on microstructures and acid-base surface energetics of nanostructured carbon black: N₂ plasma environment", *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 336 (2001).
17. Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, "Statistical mechanics of swelling of network structures", **18**, 108 (1950).
18. Gwaily, S. E., Badawy, M. M., Hassan, H. H., and Madani, M., "Influence of thermal aging on cross-linking density of boron carbide/natural rubber composites", *Polym. Testing*, **22**, 3 (2003).

19. A. A. Griffith, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids", *Phil. Trans. R. Soc. London, A*, **221**, 163 (1921).
20. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).