

충전제-탄성체 상호작용

4. 플라즈마 처리가 카본블랙 표면 특성에 미치는 영향

박수진[†]·김정순·최경은*

한국화학연구원 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과
(2001년 4월 30일 접수)

Filler-Elastomer Interactions :

4. Effect of Plasma Treatment on Surface Properties of Carbon Blacks

Soo-Jin Park[†], Jeong-Soon Kim, Kyung-Eun Choi*

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

*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

(Received April 30, 2001)

요약: 본 연구에서는 RF-plasma를 사용하여 카본블랙을 N₂ 분위기에서 표면처리 하였을 때 카본블랙의 표면 산도 및 염기도와 이온 흡착 특성, 그리고 표면 자유에너지를 통한 물리-화학적 변화를 관찰하였다. 그 결과 카본블랙을 플라즈마 표면처리 하였을 경우 표면 자유에너지의 비극성 요소 (γ_s^L)가 크게 증가함을 고찰하였다. 또한 표면 산도 및 표면 염기도와 이온 교환특성, 제타 전위, 그리고 이온 이동도의 향상 등에 의한 표면 관능기의 발달로 표면처리 시간이 증가됨에 따라 극성요소 (γ_s^{SP})인 전자 받개 (γ_s^+)와 전자 주개 (γ_s^-) 인자도 증가하는 것을 볼 수 있었다.

ABSTRACT : In this work, the effect of N₂ plasma treatment generated by radio-frequency was investigated in acid-base surface values, ion adsorption characteristics, and surface free energies of carbon blacks. As the results, it was clearly found that the obvious improvement of the treatment is in the London dispersive component (γ_s^L) of surface free energy of carbon blacks. Also both electron-acceptor (γ_s^+) and -donor (γ_s^-) parameters for the specific component (γ_s^{SP}) were also increased with increasing the treatment time, resulting in increasing the surface functional groups of the carbon blacks studied, together with a consequence of the increases of acidic and basic surface functional groups, ion exchange, zeta potential, and ion mobility.

Keywords : carbon black, plasma treatment, surface characteristics, surface free energy, zeta potential.

I. 서 론

고분자 재료는 기존의 무기 및 금속재료가 갖지 못한 우수한 물성을 바탕으로 광범위하게 응용 범

위를 넓혀왔지만 고분자의 기본 조성이 유기물로 구성되어 있으므로 열에 취약한 단점 등을 가지고 있다. 즉 고분자재료는 우리가 생활하는 일반적인 환경에서는 적합하지만 가혹한 사용조건에 장시간 사용되어야 하는 경우에 대비한 극한 물성을 가질 수 있는 복합재료가 필요로 하게 되었다. 이에 따

[†]대표저자(e-mail : psjin@pado.kriict.re.kr)

라 다른 상과 계면을 이루는 한 상의 경계면에서 보이는 거동 또는 충전재 표면의 역할에 대해 많은 연구가 이루어지기 시작했다.¹⁶ 이미 보고된 바에 따르면 충전재로 주로 쓰이는 카본블랙은 표면적이 큰 미분체로서 다른 물질과의 친화력보다는 응집 현상이 일어나 다른 매질이나 고분자 매트릭스에 쉽게 분산되지 않기 때문에 이러한 특성을 개선하는 방법으로 표면처리 기술이 연구되어져 왔다.^{7,11}

표면을 변화시켜 재료가 갖는 성능을 향상시키거나 새로운 기능을 부여하는 표면처리 방법은 접착성, 분산성, 염색성, 친수성 또는 소수성, 투과성, 용해안정성, 내후성, 전기전도성 및 생체적합성과 같은 물리 화학적 성질을 변화시키는 것으로 잘 알려져 있다.^{6,12-15} 표면 활성화 또는 특성화 시키는 방법에는 주로 약품이나 용매를 써서 화학반응을 이용하여 weak boundary layer의 제거, 팽윤층 형성, 에칭, 또는 coupling agent의 결합 등이 있고 또한 진공에서 원자나 분자 또는 이온 등을 이용하여 표면 처리하는 표면 산화반응 방법 등이 있다.

물리적 표면처리 기술 중 특히, 플라즈마는 여러 종류의 에너지와 입자 (전자, 원자, 라디칼, 이온, 여기된 분자나 원자)를 고체 표면에 작용시켜 고체 간의 접착성, 적심성, 그리고 생체 적합성 등과 같은 새로운 기능 부여 확대 등을 통해 실질적인 응용분야에 적용되어 연구되어져 왔다.¹⁵⁻²⁰ 특히 플라즈마 표면처리는 다양한 기체를 단독 혹은 혼합으로 사용할 경우 종래의 방법으로는 얻을 수 없었던 여러 가지 다양한 표면 특성을 동시에 부여할 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한 종래의 표면처리 방법에 비하여 물을 사용하지 않는 건식 공정으로 환경오염이 적으며 강도, 탄성율 등과 같은 재료의 기계적 특성을 변화시키지 않으면서 표면 특성만을 변화시킬 수 있는 효율적인 방법이다. 이러한 이유에서 플라즈마 표면 처리한 충전재를 첨가하여 기계적 물성 증진에 관한 연구가 진행되어져 왔으나, 충전재 표면 또는 계면에서의 이온 흡착 또는 에너지 특성 변화가 어떠한 역할을 하는가에 대한 해석 및 보고는 체계적으로 되어 있지 않은 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 N₂ 기체를 사용한 플라즈마 표면처리에 따른 카본블랙의 물리-화학적 표면 성질 변화가 표면 산도 및 염기도, 이온흡착특성 (또는 분자간 인력), 그리고 표면 자유에너지에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 표면 산도 및 염기도, 이온 교환특성, 제타 전위, 그리고 접촉각을 측정하여 고찰하였다.

II. 실험

1. 시 료

본 연구에서 사용된 카본블랙은 1400℃ 이상 고온에서 오일을 가열하여 제조한 순수한 카본블랙으로 평균 입자 크기가 27nm로 Korea Carbon Black (주)에서 제공하였다 (N220, 이하 VCB). Radio frequency 플라즈마는 안정하고 유용한 장치로서 Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 플라즈마 표면처리는 N₂ 분위기에서 radio frequency 플라즈마 (Tegal Plasmad[®])를 사용하였다. 본 실험에서 electrode간 거리를 50 mm로 고정하여 약 200 mg의 카본블랙을 Petri dish에 담아 Table 1과 같은 조건으로 0, 5, 10, 그리고 20 min 동안 각각 플라즈마로 표면처리 하였다.

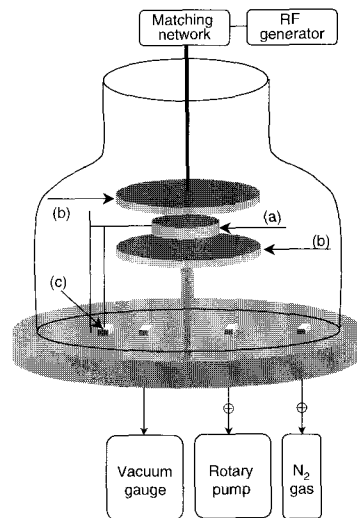


Figure 1. Schematic diagram of radio frequency plasma treatment apparatus (a) sample (carbon black), (b) radio frequency generator, (c) vibrator.

Table 1. Experimental Condition of Plasma Surface Treatments for Carbon Blacks

Weight of samples	200mg
Frequency	13.56MHz
Power	30W
Pressure	0.1kPa
Time	0 to 20 min

2. 표면성질

플라즈마 표면처리로 카본블랙 표면에 형성되는 극성 관능기의 특성은 표면 산도 및 염기도와 이온 교환특성 (ion exchange)을 통하여 관찰하였다. 표면 산도 및 염기도는 Boehm 방법²¹에 따라 0.1N HCl 용액을 시간에 따라 플라즈마 표면 처리한 카본블랙이 0.1g 씩 정확하게 취해져 있는 각각의 플라스크에 100ml를 취한 후, 공기중의 산소와의 반응으로 인한 자동 산화를 방지하기 위해 밀봉하여 48시간 이상을 진탕하여 여과시킨 다음 상등액 20ml를 취하여 0.1N NaOH 용액으로 적정하여 표면 염기도를 측정하였다. 표면 산도는 표면 염기도 측정의 역적정을 통하여 실험하였다.

이온 교환특성 (ion exchange)²²은 건조무게용량 (dry weight capacity, DWC) 방법을 사용하여 측정하였다. 비이커에 약 0.5g의 카본블랙을 준비한 후 25ml의 증류수를 첨가하고 2g의 NaCl을 완전해리시킨다. 준비된 상등액에서 20ml를 취하여 지시약으로서 메틸 오렌지를 사용하였고 0.1N NaOH 용액으로 적정하여 양이온 교환특성 (cation exchange, I_c)을 측정하였다. 음이온 교환특성 (anion exchange, I_a)의 경우, 0.1N HCl 용액으로 처리하여 Cl로 치환시킨 후 증류수로 여러 차례 깨끗하게 세척하여 카본블랙을 완전건조시킨다. 준비된 카본블랙 0.5g을 정량하여 25ml의 증류수와 2g의 NaNO₃를 용해시킨다. 양이온 교환특성 실험과 같은 방법으로 20ml의 상등액을 취하여 0.1N AgNO₃ 용액으로 적정하여 음이온 교환특성을 구하였다. 이때 사용된 지시약은 potassium chromate이다.

3. 이온흡착특성

카본블랙 표면에 발달된 극성관능기의 해리 또

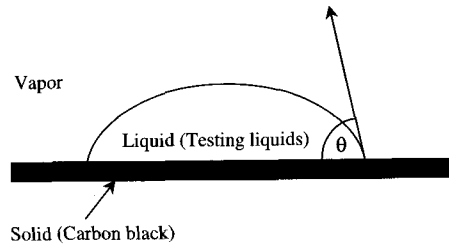


Figure 2. A sessile drop of liquid on carbon blacks.

Table 2. Surface Tension Components and Parameters of Liquids, Measured at 20°C

Testing liquids	γ_L [mJ/m ²]	γ_L^L [mJ/m ²]	γ_L^{SP} [mJ/m ²]	γ_L^+ [mJ/m ²]	γ_L^- [mJ/m ²]
Water	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Diiodomethane	50.8	50.8	0.38±0.0	0.0	0.0
Ethylene glycol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0

는 주변에 존재하는 이온의 흡착등에 의한 고체 표면 전하의 흡착특성을 전기영동 장치 (Otsuka Electronics Co. Ltd., ELS-8000)로 측정하였다. 이때 0.1mM NaCl 용액 20ml에 0.001g의 카본블랙을 부유시킨 뒤 2분간 초음파 처리하여 제타 전위를 측정하였다.

4. 표면 자유에너지

플라즈마 표면처리에 따른 카본블랙의 표면에 발달한 산-염기 관능기 변화에 의한 표면자유에너지 변화는 접촉각 측정을 사용하여 확인하였다. 본 연구에서는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 sessile drop 방법 (SEO300A)²³을 사용하여 20±1°C의 온도조건에서 카본블랙의 표면 자유에너지를 측정하였다. 이때 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 초중류수, diiodomethane, 그리고 ethylene glycol의 3가지를 사용하였으며, Table 2에 용액에 대한 계면 (혹은 표면) 장력과 각각의 성분들의 특성 값을 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 표면 성질

Fig. 3은 N₂ 가스 분위기에서 플라즈마 표면처리

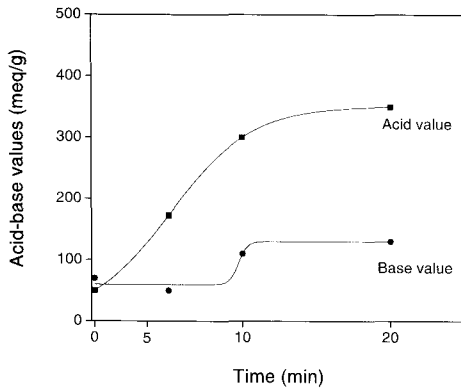


Figure 3. Results of acid-base values of the carbon blacks studied.

하였을 경우 카본블랙의 표면 산도 및 염기도를 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 플라즈마 표면처리 시간이 증가함에 따라 카본블랙의 표면 산도와 표면 염기도가 함께 증가하는 것을 볼 수 있다. 보고 된 바에 따르면 He, Ar, 또는 N₂ 등과 같은 불활성 가스를 사용한 플라즈마는 비반응성으로 분류되며, 이때 생성된 플라즈마는 고체 표면과 특별한 반응을 일으키지 않지만 라디칼이 여기된 상태의 분자나 원자에 의해서 카본블랙 표면내의 수소나 산소의 방출이 일어날 경우, 이들은 다시 플라즈마화 되어 표면을 활성화 시키거나 관능기로서 도입이 가능하다고 발표되어져 왔다.¹⁵ 본 실험에서도 마찬가지로 불활성 기체 N₂를 사용하여 플라즈마 표면처리 하였을 경우, hydroxyl 과 carboxyl 그룹과 같은 산성 관능기를 발달시켜 표면 산도가 크게 증가된 것으로 사료된다.²⁴ 또한 표면 염기도가 증가한 결과를 통하여 플라즈마 표면처리는 chromene 등과 같은 염기성 관능기도 함께 발달 시킨 것으로 사료된다.²⁴

Fig. 4는 플라즈마 표면처리에 따른 카본블랙의 이온 교환 특성을 나타낸 것으로서 앞에서 본 Fig. 3의 표면 산도 및 표면 염기도 결과와 유사한 거동을 보여준다. 비활성 기체로 플라즈마 표면처리 한 경우, 특히 양이온 교환 특성의 경우 표면처리 시간이 증가함에 따라 크게 증가하며, 음이온 교환 특성은 염기성 관능기의 발달로 표면처리 시간에 비례하여 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

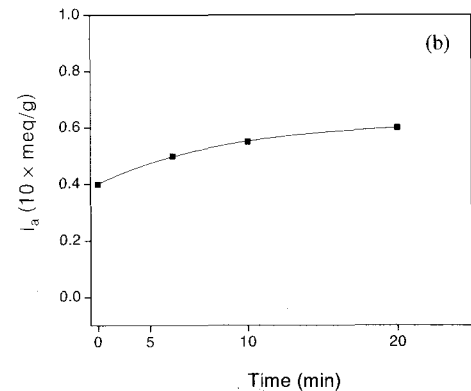
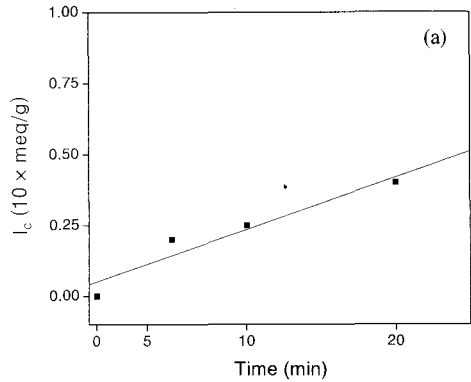


Figure 4. Results of ion exchange of the carbon blacks studied (a) cation exchange, (b) anion exchange.

2. 이온흡착특성

일반적으로 열적, 전기적, 기계적 특성등과 같은 복합재료의 물성은 충전제의 미세구조 및 표면특성에 의해 결정되며, 이는 원료 및 여러 제조공정의 조입 변수와 이후 다양한 표면처리 등으로 특성화 되어 진다고 보고 되어져 왔다.⁶ 그 대표적인 표면특성 중 하나로 표면전하가 있으며 이는 전해액에서 용액 내 입자를 관찰하여 얻은 표면전위를 통하여 관찰할 수 있다고 보고되고 있다.²⁵⁻²⁸ 본 연구에서는 표면 전위 즉 제타 전위 (ξ)를 Smoluchowski의 (1) 식을 사용하여 구하였다.²⁵

$$\xi = \frac{4\pi\eta U}{\epsilon} \tag{1}$$

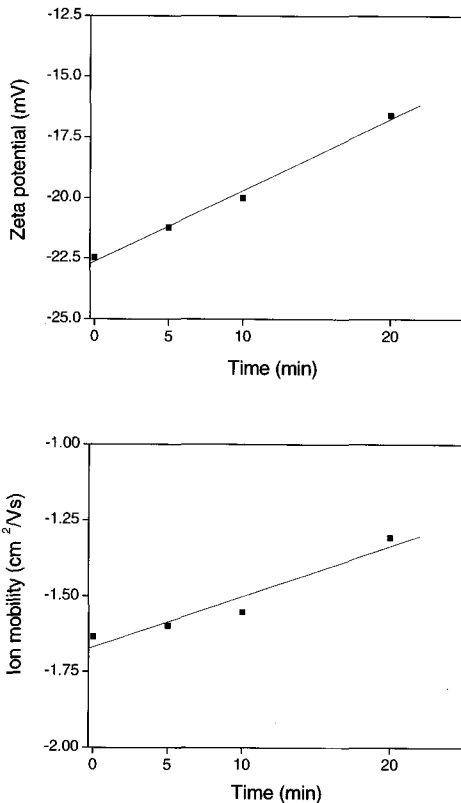


Figure 5. Results of zeta potential and ion mobility of the carbon blacks studied.

여기서 η 는 용매의 점도, ϵ 는 용매의 유전율, 그리고 U 는 전기 이동도 ($U = \text{영동속도}/\text{전장}$)를 각각 나타낸다.

Fig. 5는 카본블랙 표면의 제타 전위 (ξ)와 이온 이동도 (ion mobility)가 플라즈마 표면처리에 따라 어떠한 변화를 보이는지 나타낸 그래프이다. 본 실험 결과, 표면처리 시간이 증가됨에 따라 제타 전위와 이온 이동도가 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 용액에 분산되어 있는 카본블랙의 표면에 발달되어 있는 극성 관능기가 해리되거나, 용액 중 이온이 흡착 되어 전기적으로 음 또는 양으로 대전하기 때문으로 사료된다.²⁸ 즉 카본블랙 표면 주위에 존재하는 전하를 중화하기 위해 과잉으로 존재하는 반대부호를 가진 이온과 소량의 동부호를 가지는 이온이 분포하게 됨에 따라 나타나는 현상 때문이다. 특히, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 카본블

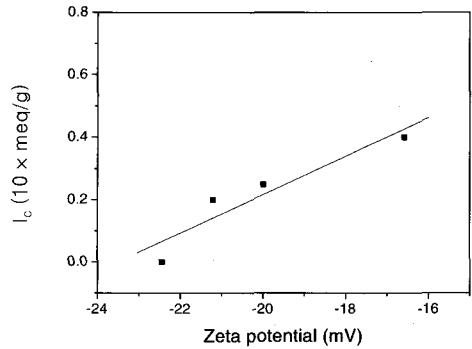


Figure 6. Dependence of the zeta potential on the cation exchange of the carbon blacks studied ($R = 0.94$).

랙 표면의 양이온 교환특성이 증가함에 따라 제타 전위가 비례적 상관관계를 갖고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과를 통하여 플라즈마 표면 처리한 카본블랙의 표면에 발달한 라디칼과 산성 관능기의 증가 즉 표면 자유에너지의 극성 요소 중 γ_s^+ 는 제타 전위의 주요 인자로 작용하고 있음을 확인하였다.

3. 표면자유에너지

고분자 재료에 관한 표면화학에는 각종의 극성과 비극성 액체에 의한 접촉각 측정으로부터 hydrophilic-hydrophobic 특성, 산-염기 상호작용, electron acceptor-donor parameter, Van der Waals 힘, 열역학적 파라미터 등의 평가가 이루어지고 있다. 표면 장력, 표면 자유에너지, 접촉각에 관한 식에 대해 살펴보면, 1960년대 Fowkes²⁹는 극성 액체의 표면 장력과 극성 고체의 표면 자유에너지에 대하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^o + \gamma^h + \gamma^\pi + \Lambda \tag{2}$$

여기에서, γ 는 액체의 표면 장력 또는 고체 표면 자유에너지, d는 분산성, i는 유도쌍극자-쌍극자, o는 쌍극자-쌍극자, h는 수소결합, π 는 π 결합을 나타낸다.

위 식 (2)는 실용적 견지로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{29,30}

$$\gamma = \gamma^L + \gamma^{SP} \quad (3)$$

여기에서 γ^L 은 액체의 표면 장력의 분산 (dispersive) 또는 비극성 성분을 의미하며, γ^{SP} 는 식 (2)에서 나타낸 나머지 극성 (specific or polar) 성분을 나타낸다. 실제로 이 γ^{SP} 성분은 주어진 상에 있어서 비분산 분자 상호작용에 기인한 모든 표면 장력 성분이다.

한편, γ^{SP} 는 Lewis 산-염기로부터 얻어진 electron-acceptor와 -donor의 상호작용으로 아래 (4)식과 같이 표현된다.⁶

$$\gamma^{SP} = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (4)$$

여기에서, γ^+ 는 electron-acceptor 요소이고 γ^- 는 electron-donor 요소이다.

Dupré³¹의 식으로부터 다음 식을 구할 수 있다.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (5)$$

여기에서 첨자 S와 L은 각각 고체와 액체 상태를 나타낸다.

이후 계면 장력 (interfacial tension, γ_{SL})은 비극성 (London dispersive)과 극성 요소 (specific polar components)로 다음과 같은 식을 나타낼 수 있다.⁶

$$\gamma_{SL} = \gamma_S^L + \gamma_L^L - 2\sqrt{\gamma_S^L \gamma_L^L} - 2\sqrt{\gamma_S^{SP} \gamma_L^{SP}} \quad (6)$$

식 (5)와 (6)을 정리하면 다음 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma_{L,i}(1 + \cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^L \gamma_{L,i}^L} + \sqrt{\gamma_S^{SP} \gamma_{L,i}^{SP}}\right) \quad (7)$$

여기에서 첨자 i는 water, diiodomethane, 그리고 ethylene glycol과 같이 실험에 사용된 용액이다.

$$\gamma_{L,i}(1 + \cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^L \gamma_{L,i}^L} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{L,i}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{L,i}^+}\right) \quad (8)$$

Table 3. Surface Tension Components and Parameters of the Carbon Blacks Studied, Measured at 20°C

Time	γ_S [mJ/m ²]	γ_S^L [mJ/m ²]	γ_S^{SP} [mJ/m ²]	γ_S^+ [mJ/m ²]	γ_S^- [mJ/m ²]
0	61.4	31.0	30.4	15.0	15.4
5	90.0	56.0	34.0	17.1	16.9
10	93.8	57.8	36.0	18.0	18.0
20	95.7	58.2	37.7	19.1	18.6

이미 알고 있는 실험에 사용된 세 용액의 γ^L , γ^+ 과 γ^- 그리고 고체와의 접촉각 (θ)을 위 (8)식에 대입 계산하여 카본블랙의 표면 자유에너지 인자 γ_S^L , γ_S^+ , 그리고 γ_S^- 를 구하였다.

Table 3은 위 (8)식으로부터 플라즈마 표면처리에 따른 카본블랙의 비극성요소와 electron-acceptor (γ_S^+ , acid)와 -donor (γ_S^- , base)를 포함한 극성 요소 등의 표면 자유에너지를 나타낸 것으로 대체적으로 카본블랙의 비극성요소가 크게 증가한 것을 관찰할 수 있었다. 이는 불활성 기체 N₂로 플라즈마 표면처리 하였을 경우, 이때 가장 불안정한 결합으로 이루어져 있는 표면을 공격하여 수소나 산소가 방출됨에 따라 카본블랙의 표면에는 좀더 안정화 되어 있는 관능기들이 존재하거나 clean되어 표면자유에너지 중 비극성 요소가 크게 증가하는 것으로 사료된다.¹⁷ 특히, 본 실험 결과를 통하여

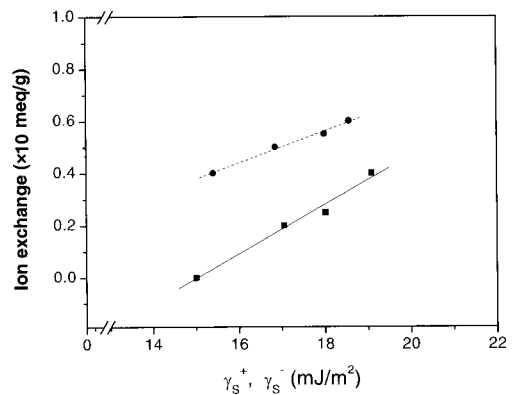


Figure 7. Dependence of the electron-acceptor parameter (γ_S^+) vs cation exchange capacity (■, R = 0.991) and electron-donor parameter (γ_S^-) vs anion exchange capacity (●, R = 0.995) of the carbon blacks studied.

플라즈마 표면처리는 카본블랙의 표면을 안정화 시키는데 크게 작용하고 있는 것을 확인 하였다.³²

또한 플라즈마는 카본블랙의 표면 처리 시간이 증가됨에 따라 카본 블랙의 γ_s^+ 와 γ_s^- 를 증가시켜 극성 요소를 증가시키는 것으로 볼 수 있다. 이는 플라즈마 표면처리로 카본블랙 표면에서 방출된 산소 또는 수소가 플라즈마화 되어 Fig. 3와 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 표면 산도 및 표면 염기도와 이온 교환특성 등과 같은 표면의 극성 관능기를 발달시킨 결과로 사료된다. 특히, Fig. 7에 보이는 바와 같이 γ_s^+ 와 γ_s^- 와 양이온 및 음이온 교환특성 비례적인 상관 관계가 있는 것을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 복합재료 충전재로 주로 사용되고 있는 카본블랙을 N₂ 플라즈마 표면 처리하여 카본블랙의 표면 특성 변화를 표면성질과 표면 자유에너지, 그리고 이온흡착특성으로 살펴보았다. 그 결과, 플라즈마 처리에 따른 카본블랙의 표면은 크게 다음과 같은 특성을 보이는 것을 확인하였다.

1. N₂플라즈마 표면처리는 카본블랙의 표면을 안정화 시키는데 크게 작용하여 특히, 표면자유에너지 중 비극성 요소 (γ_s^L)가 증가하는 것을 볼 수 있다.

2. 또한 플라즈마로 생성된 라디칼 또는 여기된 상태의 분자나 원자에 의해서 카본블랙 표면에 수소나 산소가 방출되고, 방출된 수소 또는 산소는 다시 플라즈마화 되어 표면 특성 관능기를 발달시켜 표면 산도 및 염기도, 이온 교환특성, 이온 흡착특성, 그리고 γ_s^+ 과 γ_s^- 가 증가시켰다.

참 고 문 헌

1. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, San Diego, 1992.
2. A. I. Medalla, "Carbon Black-Polymer Composites", Marcel Dekker, New York, 1984.
3. J. B. Donnet and A. Voet, "Carbon Black", Marcel

- Dekker, New York, 1976.
4. J. L. White, "Rubber Processing", Hanser, Munich, 1995.
5. F. Gubbels, R. Jerome, E. Vanlathem, R. Deltour, S. Blacherand, and F. Brouers, *Chem. Mater.*, **10**, 1227 (1998).
6. S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, pp. 385-442, 1999.
7. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 311 (2000).
8. S. J. Park, J. S. Kim, and J. R. Lee, *Carbon Sci.*, **1**, 138 (2001).
9. S. J. Park and J. S. Kim, *Carbon*, in press.
10. S. R. Vasconcellos and R. L. Rowell, *Carbon*, **25**, 97 (1987).
11. N. Tsubokawa, A. Yamada, and Y. Sone, *Polym. J.*, **16**, 333 (1984).
12. M. Mozetič, A. Zalar, P. Panjan, M. Bele, S. Pejovnik, and R. Grmek, *Thin Solid Films*, **376**, 5 (2000).
13. C. A. Frysz and D. D. L. Chung, *Carbon*, **35**, 1111 (1997).
14. G. Akovali and I. Ulken, *Polymer*, **40**, 7417 (1999).
15. H. V. Boening, "Plasma Science and Technology", Cornell Press, New York, 1982.
16. X. Li, and K. Horita, *Carbon*, **38**, 133 (2000).
17. J. B. Donnet, S. J. Park, and M. Brendlé, *Carbon*, **30**, 263 (1992).
18. R. Tsunoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 224 (1997).
19. M. C. Granger and G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4551 (1999).
20. L. J. Gerenser, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1**, 303 (1987).
21. H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, **16**, 179 (1966).
22. C. E. Harland, "Ion Exchange: Theory and Practice", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
23. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5 Ed., John Wiley, New York, Chap. 10, 1990.
24. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
25. B. R. Ware and W. H. Flygare, *J. Colloid Interface Sci.*, **39**, 670 (1972).
26. A. Nakao, Y. Suzuki, and M. Iwaki, *J. Colloid Interface*

- Sci.*, **197**, 257 (1997).
27. M. Dai, *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 223 (1994).
28. H. C. Pereira and J. H. Schulman, "Advances in Chemistry Sciences", American Chemical Society, Washington D. C., p. 160., 1961.
29. F. M. Fowkes, in "Physico-Chemical Aspects of Polymer Surfaces", Ed. K. L. Mittal, Plenum, New York, 1983.
30. C. J. van Oss, R. J. Good, and H. J. Busscher, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **11**, 75 (1990).
31. A. Dupré, "Théorie Mécanique de la Chaleur", Gauthier-Villars, Paris, 1869.
32. M. J. Wang, S. Wolff, and J. B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 714 (1991).