

일반논문(Articles)

충전제-탄성체 상호작용. 8. 불소 처리한 나노크기의 실리카가 폴리우레탄 기지 복합재료의 기계적 계면특성 및 열안정성에 미치는 영향

박수진[†] · 조기숙

한국화학연구원 화학소재연구부

(2002년 8월 26일 접수, 2003년 1월 8일 채택)

Filler-Elastomer Interactions. 8. Influence of Fluorinated Nanoscaled Silicas on Mechanical Interfacial Properties and Thermal Stabilities of Polyurethane Matrix Composites

Soo-Jin Park[†] and Ki-Sook Cho

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

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

[†]e-mail : psjin@kRICT.re.kr

(Received August 26, 2002; accepted January 8, 2003)

초록 : 각기 다른 온도에서 불소화 표면처리에 의한 실리카의 표면특성을 X-선 광전 분광법 그리고 접촉각을 통해 관찰하였으며, 복합재료의 기계적 계면물성과 열안정성에 미치는 영향은 인열 에너지와 분해 활성화 에너지를 통해 고찰하였다. 실리카 표면 자유 에너지의 London 비극성 요소와 불소작용기는 불소화 처리 온도에 따라 증가하였으며, 결과적으로 실리카/폴리우레탄 복합재료의 인열 에너지를 향상시켰다. 또한 복합재료의 열안정성은 불소화 함량에 따라 증가하였다. 이러한 결과는 실리카 표면에 도입된 불소작용기가 본 실험의 복합재료 시스템 내에서 실리카와 폴리우레탄 계면 사이의 분자간 상호작용을 향상시키는 주요한 인자로 작용한 것으로 사료된다.

ABSTRACT : The effect of fluorination of nanoscaled silicas on mechanical interfacial properties and thermal stabilities of the silica/polyurethane composites was investigated. The surface properties of the silica were studied in X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurements. Their mechanical interfacial properties and thermal stabilities of the composites were characterized by tearing energy and decomposition activation energy, respectively. As experimental results, the London dispersive component of surface free energy and fluorine functional groups of silica surfaces were increased as a function of fluorination temperature resulting in improving the tearing energy (G_{IIIc}) of the composites. Also, the thermal stabilities of the composites were increased as the treatment temperature increases. These results could be explained that the fluorine functional groups on silica surfaces played an important role in improving the intermolecular interactions at interfaces between silicas and polyurethane matrix in a composite system.

Keywords : silica, polyurethane, fluorine treatment, thermal stabilities, mechanical interfacial properties.

1. 서론

폴리우레탄은 분자사슬내에 우레탄 결합기(-NHCOO-)를 함유한 고분자로서, 폴리우레탄 중에 포함되는 우레탄 결합기는 이소시아네이트(-NCO)와 알코올(-OH) 간의 반응에 의해 생성된다. 폴리우레탄은 고무와 같은 성질을

나타내는 탄성체로서 산업 전반에 걸쳐 많이 사용되는 플라스틱 중 하나이다.¹

일반적으로 폴리우레탄 탄성체는 분자량이 수천이고, 폴리에스테르계와 폴리에테르계가 있다. 폴리에스테르계는 프로필렌 글리콜과 에틸렌 글리콜을 아디프산과 반응시켜 폴리에스테르로 만들고, 양단에 OH기를 가진 분자량

3000까지의 것을 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트로 우레탄화시킴과 동시에 고분자로 만든 것이다. 또 폴리에테르계는 산화 프로필렌에 얼마간의 산화 에틸렌을 섞어서 먼저 폴리에테르로 하고, 그 양끝의 OH기를 톨루일렌디이소시아네이트를 반응시켜 고분자량의 폴리우레탄으로 만든 것이다. 성형은 일반적으로 가압·가열하에서 이루어진다. 이중 결합을 함유하지 않으므로 내후성·내산화성이고, 우레탄 결합이 있으므로 기계적 강도·내마모성·내충격성 그리고 저온성 등이 우수하다고 알려져 있다.^{2,3}

여러 연구자에 의하면,^{4,6} 폴리우레탄의 열분해는 두 단계로 이루어지는데, 첫번째 단계는 hard segment, 두번째 단계에서는 soft segment의 열분해가 일어나며, 우레탄 결합의 열분해 개시 온도는 이소시아네이트와 알코올의 종류에 달려있다고 보고되었다. 이러한 폴리우레탄은 우수한 물성에도 불구하고 열안정성이 매우 낮아서 열적 물성을 향상시키기 위한 연구가 많이 보고되어왔다.^{7,8} 이러한 연구로서 불소화 폴리우레탄의 합성, 폴리우레탄의 표면처리 또는 열안정성이 뛰어난 충전제를 충전하는 등의 방법이 알려져 있다.^{9,10} 이러한 방법 중에 폴리우레탄에 충전제를 충전하는 방법은 열적 물성뿐만 아니라 기계적 물성 또한 향상시키는 효과적인 방법으로 알려져 있으며, 폴리우레탄에 사용되는 충전제에는 카본 블랙, 클레이 및 실리카 등이 있다.

충전제 중 실리카는 우수한 제반물성과 환경적인 이유로 인하여 실리카를 이용한 연구가 많이 보고되고 있으며,¹¹ 충전제로서 탄성체에 투입 시 카본블랙과 유사한 보강력을 나타내며 다양한 색상의 구현이 가능하고 열적 성질이 우수하며 또한 매우 낮은 온도에서도 부드러움을 잃지 않는 등의 장점이 알려져 있다.^{12,13} 그러나, 친수성인 실리카를 그대로 폴리우레탄에 충전하면 실리카 표면의 수분에 의해 복합재료 내에 발포 현상이 일어나 오히려 기계적 물성의 저하를 초래하므로 실리카를 소수성으로 개질시켜 충전시켜야 한다. 실리카를 소수성으로 개질시키는 방법에는 화학적 표면처리, 열처리, 플라즈마 처리, 불소화 표면처리 등의 방법이 사용된다.¹⁴⁻¹⁶ 불소는 반응성이 아주 높은 원소로서 다른 원소와 결합을 하면 방수 발수성, 저 굴절성, 우수한 전기적 특성, 비 접착성, 내열성 등의 특성이 있어 폭 넓은 분야에서 사용되어지고 있다.¹⁷⁻²¹

따라서 본 연구에서는 각기 다른 온도에서 불소화 표면처리한 실리카가 실리카/폴리우레탄 복합재료의 기계적 계면물성 및 열적 성질에 미치는 영향을 X-선 광전 분광법(XPS), 표면 자유 에너지, 인열 에너지 (tearing energy), 열무게 분석(TGA)을 통하여 고찰하였다.

2. 실험

재료. 본 연구에 사용된 실리카는 Rhodia Silica Korea Co.에서 생산한 ZEOSIL (amorphous precipitated silica, size ; 50 nm)이며(이하 F 0), 본 실험에서 불소화 표면처리 하기 전에 100 °C에서 24시간 건조시켜 사용하였다. 매트릭스로 쓰인 폴리우레탄은 Uniroyal Chemical Co.의 Adiprene (L 106), 경화제는 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline)을 사용하였으며, 화학 구조를 Figure 1에 나타내었다. 실리카의 불소화 표면처리 장치는 제작하여 사용하였으며 불소는 F₂ 가스를 사용하였다.

시편 제조. 실리카를 불소화 표면처리하기 위해 우선 질소가스로 불소 반응관을 정화한 후 니켈 boat에 5 g의 실리카를 넣어 reaction tube에 니켈 boat를 장착하였다. 니켈 boat를 넣을 시 reaction tube에 들어가는 산소와 수분을 제거하기 위해 다시 질소가스로 정화한 후 반응관을 회전 진공 펌프로 10⁻² torr까지 배기시켰다. 실리카의 표면처리를 위해 반응관에 불소가스를 1.0 bar 압력으로 주입하여 100 °C (이하 F 100), 200 °C (이하 F 200), 300 °C (이하 F 300), 400 °C (이하 F 400)에서 10분 동안 반응시킨 후 회전 진공 펌프로 활성 알루미늄 층을 통과시켜 10⁻² torr 까지 배기시켰다.

시편은 미처리 실리카(이하 P 0), F 100(이하 P 100), F 200 (이하 P 200), F 300(이하 P 300), F 400(이하 P 400)을 각각 폴리우레탄 기지에 20 wt%를 충전하여 일정량의 경화제를 첨가한 후, 100 °C에서 1시간 동안 경화시킨 후, 70 °C에서 16시간 동안 후경화시켜 제조하였다.

실리카의 XPS분석 및 표면 자유 에너지. 불소화 표면처리에 따른 실리카의 화학적 성분은 XPS (ESCALAB MK-II)를 통하여 분석하였다.

불소화 표면처리에 따른 실리카의 표면 자유 에너지 변화는 접촉각 측정을 사용하여 확인하였다. 본 연구에서

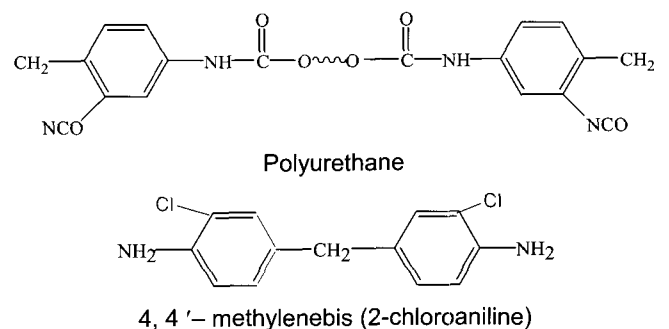


Figure 1. Chemical structures of polyurethane and 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline).

는 sessile drop 방법 (SEO 300A)을²³ 사용하여 20 ± 1 °C 의 온도조건에서 실리카의 표면 자유 에너지를 측정하였다. 이때 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 Table 1에 용액에 대한 계면 (혹은 표면) 장력과 각각의 성분들의 특성 값을 나타내었다.

Morphology 관찰. 불소화 처리에 따른 실리카의 매트릭스 내에 분산정도를 관찰하기 위하여 실리카/폴리우레탄 복합재료의 파단면을 주사전자 현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다.

기계적 계면성질. 인열 에너지 (G_{III})는 trouser beam 방법으로 만능재료 시험기 (Universal Testing Machine, Lloyd LR5K)를 사용하여 crosshead speed가 50 mm/min인 조건에서 실험하여 다음과 같은 식으로 계산하였다.²⁴

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

여기에서 F 는 측정된 힘 [N]이고 t 는 시편의 두께 [m]를 나타낸다.

실리카/폴리우레탄의 열적 특성. 실리카 표면처리에 따른 실리카와 실리카/폴리우레탄 복합재료의 열안정성을 알아보기 위해 TGA (du Pont, TGA-2950)를 이용하여 질소 분위기 하에서 상온에서 850 °C 까지 10 °C/min의 승온속도를 유지하며 측정하였다. 이때 초기 열분해 온도 (initial decomposition temperature, IDT)와 분해 활성화 에너지 (decomposition activation energy, E_d)값의 변화를 조사하여 열안정성을 알아보았으며, E_d 는 아래의 식 (1)과 같이 Horowitz-Metzger의 적분 방법으로²⁵ TGA 곡선으로부터 계산 하였다.

$$\ln[\ln(1-\alpha)] = E_d \theta / RT_{max}^2 \quad (1)$$

여기서, α 는 분해율 (decomposed fraction), E_d 는 분해 활성화 에너지 (decomposition activation energy), $\theta = T - T_{max}$, T_{max} 는 최고 분해속도에서의 온도, 그리고 R 은 기체 상수 값이다.

Table 1. Surface Tension Components and Parameters of Liquids, Measured at 20 °C

	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

3. 결과 및 토론

실리카의 XPS 분석 및 표면자유에너지. Figure 2는 각각의 온도에서 불소화 표면처리에 따른 실리카 표면의 화학조성을 나타낸 XPS 스펙트럼이다. 실리카는 결합에너지 687 eV 부근에서 불소피크를 확인할 수 있었다. 미처리 실리카인 F 0과 100 °C에서 불소화 처리한 F 100의 경우 불소피크가 나타나지 않았으나, 처리온도에 따라 피크의 세기가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 불소원자는 다른 원자와 비교하여 보다 큰 전자친화도와 이온화 포텐셜을 가지고 있으며, 가장 높은 전기 음성도를 가지고 있어 다른 화합물과의 반응성이 매우 강하다. 일반적으로 불소분위기 하에서 물질을 처리할 때 불안정한 결합이 깨어지고 반응성이 높은 라디칼을 생성시켜 불소와 치환하게 되고 이중결합이나 공액결합은 불소에 의해서 포화된다.¹⁷⁻²² 일반적으로 실리카 표면의 실라놀기는 single, geminal, vicinal의 형태로 존재하며, 실라놀기는 수산기로 인해 adsorbate molecules과 상호작용을 하는 극성 요소이다.²⁶ 실리카 표면의 실록산기는 수소결합형태가 될 수 없는 비극성 요소로 분류된다.²⁷ 즉, 본 실험에서 실리카 표면에 실라놀기의 하이드록시 그룹이 불소치환 되거나 또는 불소와 실리카 간의 물리적 결합으로서 불소가 실리카 표면에 도입된 것으로 사료된다. 실험결과, 실리카 표면의 불소 함량은 F 0은 0%, F 100은 0%, F 200은 0.325%, F 300은 0.94% 그리고 F 400은 1.635%로 반응온도에 따라 실리카 표면에 도입된 불소의 함량이 증가하였다. 이는 온도가 높을수록 분자들의 운동이 활발해지기 때문에 반응온도가 증가할수록 불소가스와 실리카의 반응성이 증가되어 실리카 표면에 도입된 불소기가 증가한 것으로

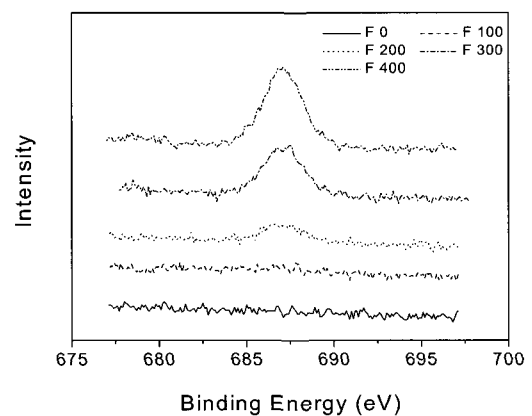


Figure 2. High resolution F_{1s} XPS spectrum of the silica by fluorination treatment.

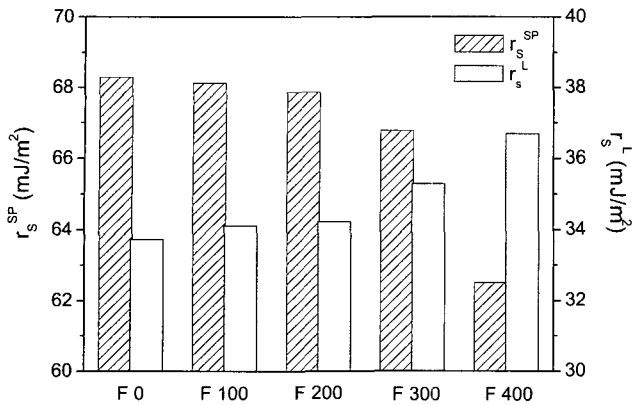


Figure 3. Surface free energy of the silica by fluorine treatment studied.

로 사료된다.

Figure 3은 각기 다른 온도에 따른 불소화 표면처리한 실리카의 표면 자유 에너지를 나타내었다. 그 결과 상기의 XPS결과에서 고찰한 바와 같이 불소 함량이 증가할수록 극성요소가 감소하고 비극성 요소가 증가하였으며, 비극성 요소 증가에 비해 극성요소가 상대적으로 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 실리카 표면에 도입된 불소가 실리카 표면 자유 에너지의 비극성 요소를 증가시키는 주요한 인자로 작용

한 것으로 사료된다. 또한, 실리카 표면은 높은 극성을 나타내어 입자 간에 상호 뭉치는 성질이 강하여 매트릭스내에 균일한 분산이 힘든 것으로 알려져 있으나,¹¹⁻¹³ 본 실험에서 표면 자유 에너지의 비극성 요소의 증가가 실리카 입자 간의 상호작용을 감소시켜 비극성인 매트릭스내에 실리카의 분산성이 향상되어질 것으로 사료된다.¹³⁻¹⁶

Morphology 관찰. 미처리 및 불소화 처리에 따른 실리카를 충전한 폴리우레탄 복합재료의 파단면을 매트릭스내에 실리카의 분산정도를 관찰하기 위해 SEM을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 본 실험 결과, 그림에서 볼 수 있듯이 미처리된 실리카를 충전한 복합재료 (a)의 경우 실리카 표면의 하이드록시 그룹으로 인해 실리카 입자끼리의 상호 뭉치는 현상이 많이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 반면, 불소화 처리한 실리카를 충전한 복합재료의 경우 처리온도가 증가할수록, 실리카 입자 간의 상호 뭉치는 현상이 감소하면서 매트릭스인 폴리우레탄 내에 분산성이 향상되었음을 관찰할 수 있었으며, 각각 300, 400 °C에서 불소화 처리한 (d)와 (e)의 경우 실리카 입자가 폴리우레탄 내에 매우 균일하게 분산되었음을 관찰할 수 있었다. 이는 상기 표면 자유 에너지에서 고찰한 바와 같이 불소화 처리에 의해 실리카의 표면 자유 에너지의 극성 요소는 감소하고 비극

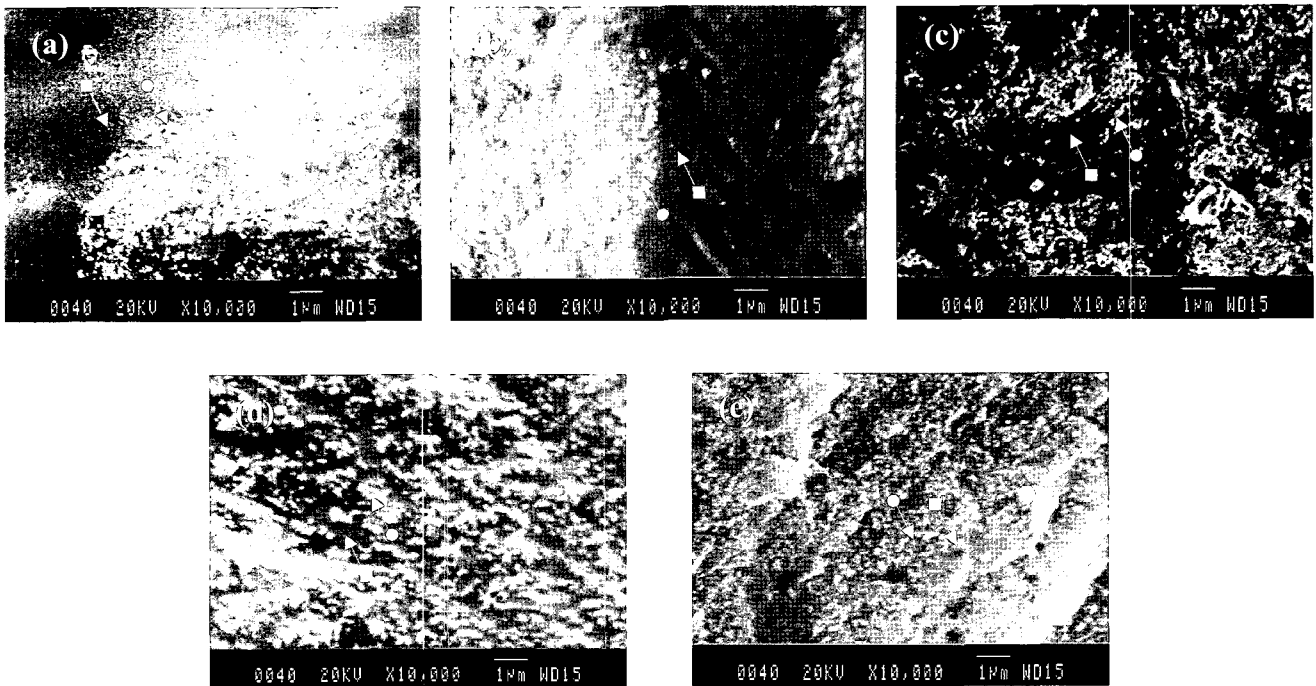


Figure 4. SEM micrographs of the composites: (a) P 0, (b) P 100, (c) P 200, (d) P 300, and (e) P 400. (■: polyurethane, ●: silica particles).

성 요소는 증가하여 실리카 입자 간의 상호 뭉치는 현상을 감소시키고 매트릭스내에 균일한 분산성이 향상되어진 것으로 판단된다.

실리카 및 복합재료의 기계적 계면물성 및 열적 특성. 복합재료의 기계적 계면물성은 충전제와 고분자 간의 결합력, 고분자내에 충전제의 분산 정도에 큰 영향을 받는다.¹³ 따라서 실리카 표면 처리에 따른 표면 특성의 변화가 복합재료의 기계적 계면 물성에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 기계적 계면 물성 변화를 통해 알아보았다.

Figure 5는 미처리 및 불소화 처리한 실리카를 충전한 복합재료의 기계적 계면 물성을 인열 에너지(G_{IIC})를 통해서 알아본 결과를 나타내었다. 실험결과, 미처리 실리카를 충전한 복합재료에 비해 불소화 처리한 실리카를 충전한 복합재료의 인열 에너지가 증가되었다. 또한, 실리카 표면에 도입된 불소 작용기가 증가할수록 값이 증가하였다. 이는 상기 표면 자유 에너지 결과에서 고찰한 바와 같이 불소화 처리가 실리카의 비극성 요소를 향상시켜 매트릭스내에 분산성이 증가하여, 경화시 가교 밀도가 높아짐으로써 기계적 계면물성이 향상되어진 것으로 사료된다.^{3,5,9}

각기 다른 온도에서 불소화 처리에 따른 실리카의 TGA 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그 결과 가열 잔여량이 F 0은 90.73%, F 100은 90.73%, F 200은 92.54%, F 300은 94.27% 그리고 F 400은 95.63%로 나타났다. 이는 불소는 다른 화합물과 결합하여 화합물에 높은 열안정성을 부여하므로,¹⁷⁻²¹ 불소화 표면처리한 경우 실리카의 표면에 불소기가 도입되어 열에 대한 안정성을 나타내어 가열 잔여량이 불소함량에 따라 증가한 것으로 사료된다.

Figure 7은 불소화 표면처리한 실리카를 충전한 폴리우레탄 복합재료의 TGA 곡선결과로서 미처리 실리카를 충전한 복합재료에 비해 가열 잔여량이 증가하였다. 그러나, Figure 6 결과에서 고찰하였듯이 미처리 및 불소

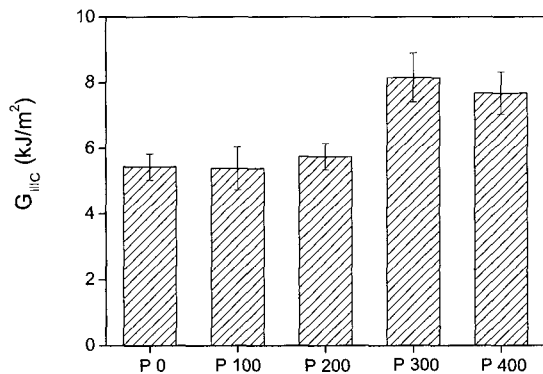


Figure 5. Tearing energy (G_{IIC}) of the silica/polyurethane composites fluorine treatment studied.

화 처리한 실리카 간의 잔여량 차이보다 Figure 7의 미처리 및 처리한 실리카를 충전한 복합재료의 잔여량 차이가 보다 근소하게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 실리카를 폴리우레탄에 충전함으로써 매트릭스인 폴리우레탄의 영향으로 인해 열분해에 의한 실리카의 잔여량보다 복합재료의 잔여량 차이가 근소하게 나타난 것으로 판단된다.

그러나, 일반적으로 복합재료의 열안정성을 잔여량만

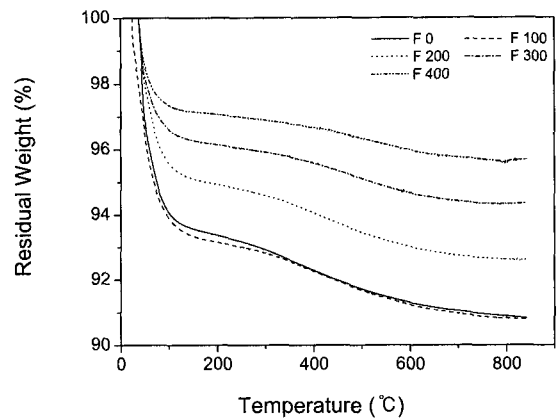


Figure 6. TGA curves of the fluorinated silica studied.

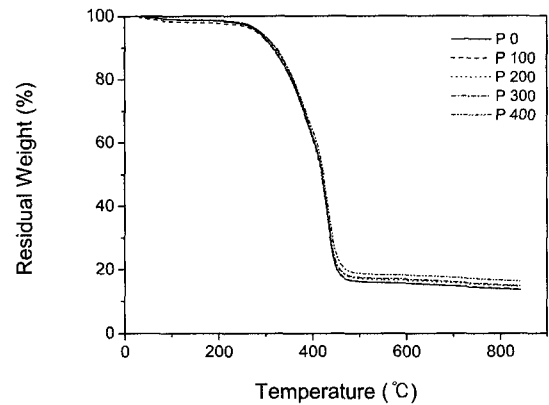


Figure 7. TGA curves of the silica/polyurethane composites by fluorination treatment studied.

Table 2. Thermal Stability of Silica/Polyurethane Composites by Fluorination Treatment

	IDT ^a	T_{max} (°C) ^b	$A^* \cdot K^*$ ^c	IPDT ^d
P 0	284	431	70.5	568
P 100	281	431	70.6	586
P 200	288	429	72.9	587
P 300	289	430	73.6	610
P 400	289	430	77.2	623

^aInitial decomposition temperature. ^bTemperature of maximum rate of weight loss. ^cThermal stability factor. ^dIntegral procedural decomposition temperature.

으로 설명할 수 없으며, Figure 7의 결과로부터 Table 2에 불소화 표면처리한 실리카를 충전한 복합재료의 IDT, 열안정성 지수, 그리고 IPDT (integral procedural decomposition temperature) 결과를 나타내었다. 미처리 실리카를 충전한 복합재료는 280 °C 부근에서 시작됨을 보였으나, 불소화 처리한 실리카를 충전한 복합재료의 경우 실리카 표면의 불소작용기의 함량이 증가할수록 복합재료의 열분해 개시온도가 증가하였다. 이러한 IDT의 증가에 따라 IPDT값 또한 증가한 것을 확인할 수 있었다.

Figure 7의 열 분석도로부터 식 (1)을 이용하여 구한 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ 대 θ 값으로부터 직선의 기울기 (E_i/RT_{max}^2)를 구하여 E_i 값을 계산하였다. E_i 값은 고분자 물질이 열과 같은 에너지를 외부로부터 받을 때 고분자 분자간의 결합이 분해되는데 요구되어지는 에너지 값으로, Table 3에 복합재료의 분해 활성화 에너지 결과를 정리하였다. 본 결과들로부터, P 0에 비하여 온도에 따른 불소화 처리에 따라 복합재료의 분해 활성화 에너지가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상기의 IDT 결과에서 고찰한 바와 같이 실리카 표면에 도입된 불소화합물이 복합재료에 열적 안정성을 부여하여 폴리우레탄 복합재료의 분해 활성화 에너지가 향상된 것으로 사료되며, 불소기의 함량이 클수록 보다 분해 활성화 에너지가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 미처리 실

리카에 비해 증가한 비극성 요소가 매트릭스인 폴리우레탄내에 분산성을 향상시켜, 복합재료의 경화시 보다 치밀한 가교 구조를 형성시킴으로써 열 안정성의 향상에 주요한 인자로 작용한 것으로 사료된다.²⁷

4. 결론

본 연구에서는 각기 다른 온도에서 불소 표면처리한 실리카를 폴리우레탄에 충전시 폴리우레탄 복합재료의 기계적 계면 물성과 열안정성에 미치는 영향을 알아보았다. 그 결과 불소화 처리는 실리카의 표면 자유 에너지의 비극성 요소를 증가시켰으며, 처리온도에 따라 표면에 도입된 불소의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 실리카의 비극성 요소의 증가로 인해 폴리우레탄내에서 분산성이 향상되어 기계적 계면 물성이 증가함을 나타내었다. 복합재료의 열 안정성 측정 결과, 미처리 실리카에 비교하여 불소화 처리한 실리카를 충전한 복합재료가 열안정성이 보다 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 실리카 표면에 열적으로 우수한 특성을 지닌 불소기가 도입됨으로써 폴리우레탄 복합재료의 열 안정성이 향상된 것으로 사료된다.

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

Table 3. Decomposed Activation Energies of Silica/Polyurethane Composites by Fluorination Treatment

	$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$	$\theta [T-T_s]$	E_i/RT_s^2	$E_i [kJ/mol]$
P 0	-1.817	-93.4	0.0198	81.6
	-0.672	-27.4		
	-0.087	-1.34		
	0.327	11.69		
P 100	-1.817	-93.7	0.0198	81.8
	-0.672	-28.4		
	-0.087	-3.0		
	0.327	11.2		
P 200	-1.817	-88.9	0.0203	83.6
	-0.672	-25.5		
	-0.087	-1.0		
	0.327	14.8		
P 300	-1.817	-87.3	0.0206	85.9
	-0.672	-25.7		
	-0.087	-0.6		
	0.327	14.7		
P 400	-1.817	-86.2	0.0207	86.1
	-0.672	-20.9		
	-0.087	2.0		
	0.327	13.7		

References

1. H. Vlach, *Introduction of Industrial Polymer*, Hanser, New York, 1993.
2. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser, New York, 1994.
3. Z. S. Petrovigó, I. Jaint, A. Waddon, and G. Bánhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
4. E. Govoróin Bajsić and V. Rek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 864 (2001).
5. S. Benli, Ü. Yilmazer, F. Pekel, and S. Özkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1057 (1998).
6. F. Suhara, S. K. N. Kutty, and G. B. Nando, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 9 (1998).
7. R. C. R. Nunes, R. A. Pereira, J. L. C. Fonseca, and M. R. Pereira, *Polym. Testing*, **20**, 707 (2001).
8. A. M. Torró-Palau, J. C. Fernández-García, A. C. Orgilés-Barceló, and J. M. Martín-Martínez, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **21**, 1 (2001).
9. R. C. R. Nunes, R. A. Pereira, J. L. C. Fonseca, and M. R. Pereira, *Polym. Testing*, **19**, 93 (2000).
10. M. Maity, B. B. Khantua, and C. K. Das, *Polym. Degrad.*

- Stab.*, **72**, 499 (2001).
11. M. Wang, S. X. Lu, and K. Mahmud, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 1240, (2000).
 12. A. K. Manna, A. K. Bhattacharyya, P. P. De, D. K. Tripathy, S. K. De, and D. G. Peiffer, *Polymer*, **39**, 7113 (1998).
 13. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 311 (2000).
 14. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29 (1998).
 15. S. J. Park, J. S. Jin, and J. R. Lee, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **14**, 1677 (2000).
 16. S. J. Park and J. S. Kim, *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
 17. K. Y. Chen and J. F. Kuo, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2676 (2000).
 18. T. Homma, A. Satoh, S. Okada, M. Itoh, M. Yamaguchi, and H. Takahashi, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **74**, 698 (1998).
 19. T. Monde, N. Nakayama, K. Yano, T. Yoko, and T. Konakahra, *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 111 (1997).
 20. C. Chaiyasu, T. Tsuda, S. Kitagawa, H. Wada, T. Monde, and Y. Nakabeya, *J. Microcolumn. Sep.*, **11**(8), 590 (1999).
 21. G. Nansé, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguey, and A. Tressaud, *Carbon*, **35**, 175 (1997).
 22. W. T. Miller and A. L. Dittman, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2973 (1956).
 23. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley, 5ed., New York, 1990.
 24. A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. London, A*, **221**, 163 (1920).
 25. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
 26. L. Holysz, *Colloids Surf.*, **134**, 321 (1998).
 27. S. J. Park, D. I. Seo, and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 160 (2002).