

충전재-탄성체 상호작용. 6. 산소 플라즈마 처리가 카본블랙표면특성 미치는 영향

박 수 진[†], 조 기 숙, M. Zaborski* · L. Ślusarski*

한국화학연구원 화학소재 연구부

*Institute of Polymers, Technical University of Lodz

(2002년 1월 10일 접수, 2002년 1월 30일 수정, 2002년 2월 18일 채택)

Filler-Elastomer Interactions. 6. Influence of Oxygen Plasma Treatment on Surface Properties of Carbon Blacks

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

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

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

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

(Received January 10, 2002, Revised January 30, 2002, Accepted February 18, 2002)

요약: 본 연구에서는 산소 플라즈마 처리에 의한 카본블랙의 표면특성과 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 계면물성에 대하여 고찰하였다. 산소플라즈마의 산화반응에 의한 카본블랙 표면특성은 표면산도-염기도와 제타전위, 그리고 X-ray photo-electron spectroscopy (XPS)를 통하여 알아보았으며 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 물성은 인열에너지 (G_{IIIc})를 측정하여 관찰하였다. 본 실험결과로부터 플라즈마 처리에 의해 카본블랙 표면에 카르복시기, 하이드록시기, 락톤, 카르보닐기와 같은 산소를 함유하는 극성관능기들이 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 카본블랙 표면에 산소를 함유한 관능기와 극성고무인 NBR과 높은 상호작용으로 인해 카본블랙과 고무사이의 계면 결합력이 증가하여 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 계면물성인 tearing energy가 증가한 것을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT : In this work, the surface properties and mechanical interfacial properties of the carbon blacks treated by oxygen plasma were investigated. The surface properties of carbon black by oxidation process of oxygen plasma were studied in acid-base surface value, zeta potential, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). And their mechanical interfacial properties of the carbon black/rubber composites were evaluated by the composite tearing energy (G_{IIIc}). As a result, it was found that the introduction rate of oxygen-containing polar functional groups, such as carboxyl, hydroxyl, lactone, and carbonyl groups, onto the carbon black surfaces was increased by increasing the plasma treatment time. It revealed that the polar rubber, such as acrylonitrile butadiene rubber (NBR), showed relatively a high degree of interaction with oxygen-containing functional groups of the carbon black surfaces, resulting in improving the tearing energy (G_{IIIc}) of the carbon black/acrylonitrile butadiene rubber composites.

Keywords : carbon black, oxygen plasma, surface properties, mechanical interfacial properties

[†]대표저자(e-mail : psjin@kriict.re.kr)

I. 서 론

충전제와 고분자 기지 또는 서로 다른 특성을 갖고 있는 고분자 기지간의 계면에서 작용하는 물리적 결합의 정도에 따라 복합재료의 물성 및 가공성이 결정된다고 인식된 가운데 충전제 및 고분자 표면개질에 따른 물리-기계적 성질에 대한 연구가 진행되어져 왔다. 이에 여러 연구자들은¹⁻⁴ 복합재료의 기계적, 기능적 물성 향상을 위해 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 플라즈마 표면처리등과 같은 충전제 또는 고분자의 표면처리를 사용하였다. 이러한 표면처리 방법 중 플라즈마 처리는 물을 사용하지 않는 건식 공정으로 환경오염이 적으며 강도, 탄성을 등과 같은 재료의 기계적 특성을 변화시키지 않으면서 표면 특성만을 변화시킬 수 있는 효율적인 방법으로 알려져 있다.

플라즈마는 고온에서 음전하를 가진 전자와 양전하를 띤 이온으로 분리된 기체 상태를 말하는데 이러한 양전하의 이온과 전자들이 다수가 모여 전체적으로 전기적인 중성을 갖으며 이렇게 구성된 입자들의 상호작용에 의해서 독특한 빛을 방출하며 입자들의 활발한 운동 때문에 높은 반응성을 갖게 되는데 이러한 상태를 흔히 이온화 된 기체 또는 플라즈마라고 부른다.^{5,6} 플라즈마를 이용한 고분자 표면처리는 에너지 입자가 고분자 표면과 충돌을 일으키므로 표면의 공유결합을 끊어서 반응성이 있는 라디칼이 생성된다. 일반적으로 고분자 표면처리에 사용되는 플라즈마 가스는 아르곤, 헬륨과 같은 불활성 기체나 산소, 암모니아, 그리고 사불화탄소와 같은 활성 기체로 분류된다. 이러한 기체 종류에 따라 고분자 표면에 생성된 라디칼에 의해 특정 관능기를 표면에 도입함으로써 표면을 개질 한다고 알려져 있다.^{7,8} 산소 가스분위기 하에서 플라즈마 처리는 고분자 물질 표면과 산화 반응을 함으로써 산소를 함유하고 있는 하이드록시, 퀴논, 카르복시, 락톤등의 극성 관능기를 고분자 표면에 형성한다. 이러한 극성 관능기 도입으로 소수성인 고분자 표면에 친수성을 증대시키며 젖음성, 접착성을 향상시킨다고 알려져 있다.^{9,10}

카본블랙의 표면에 존재하는 관능기들은 그 수는 적지만 고무 및 플라스틱과 같은 고분자 물질과 결합력을 증대시켜 복합재료의 기계적 계면물성을 향상시키는 중요한 역할을 한다. 일반적으로 산소 플라즈마 표면처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 산소를 함유한 극성 관능기는 butyl rubber (BR) 또는 natural rubber (NR), 그리고 극성고무인 acrylonitrile butadiene rubber (NBR)와 같은 고무에 충전시 충전제와 유기탄성체 간의 계면결합력을 증가시키는 것으로 알려져 있다.¹¹⁻¹⁴

따라서, 본 연구에서는 산소가스 분위기 하에서 플라즈마 표면처리에 따른 카본블랙의 물리-화학적 표면성질 변화를 표면산도 및 염기도, XPS, 그리고 제타전위를 측정하여 알아보았으며, 이러한 표면특성에 의한 카본블랙/고무 복합재료의 계면에 미치는 영향을 기계적 계면물성을 측정하여 고찰하고자 하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 사용된 카본블랙은 1400°C 이상 고온에서 오일을 가열하여 제조한 순수한 카본블랙으로 평균 입자크기가 27 nm로 코리아 카본블랙(주)에서 제공하였다(N220, 이하 VCB). 기지로 쓰인 고무는 금호석유화학(주)에서 생산한 acrylonitrile butadiene rubber (NBR)를 사용하였다. Radio-frequency 플라즈마는 안정하고 유용한 장치로서 Fig. 1에 나타낸 바와 같고, 플라즈마 표면처리는 산소 분위기에서 radio frequency 플라즈마 (Tegal Plasmod[®])를 사용하였다. 본 실험에서 약 10 g의 카본블랙을 용기에 담아 Table 1과 같은 조건으로 0, 5, 10, 20, 그리고 30분 동안 각각 플라즈마로 표면처리 하였으며, 각각 처리된 시료명은 CB-0, CB-5, CB-10, CB-20 그리고 CB-30이라 하였다. 실험에 사용된 고무배합은 Table 2에 나타낸 함량으로 60°C 이하의 온도에서 two-roll mill을 이용하여 배합하였다.

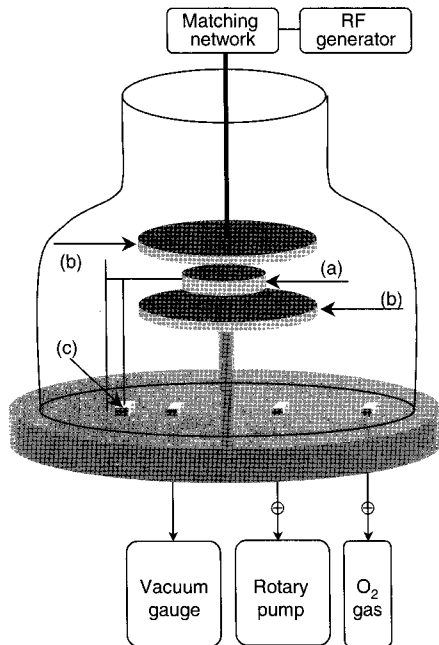


Figure 1. Schematic diagram of radio frequency plasma treatment apparatus (a) sample (carbon black), (b) radio frequency generator, (c) vibrator.

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

Weight of Samples	10 g
Frequency	13.56 MHz
Power	60 W
Pressure	0.1 kPa
Time	0 to 30 min

Table 2. Compounding Formulations

Ingredients	Loading [phr]
Rubber ^a	100
Carbon black ^b	40
Zinc oxide	5
Stearic acid	2
Dispersive agent ^c	3
Accelerator ^d	1
Sulfur	2

^a: Acrylonitrile butadiene rubber

^b: N220

^c: EF44

^d: N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide

2. 카본블랙의 표면특성

플라즈마 표면처리에 의해 카본블랙 표면에 형성되는 관능기의 특성은 표면산도 (acid value) 및 표면염기도 (base value)를 통하여 관찰하였다. 표면산도 및 염기도는 Boehm방법¹⁵에 따라 0.1 N HCl용액을 표면처리한 카본블랙이 0.1 g씩 정확하게 취해져 있는 각각의 플라스크에 100 ml를 취한 후, 공기중의 산소와의 반응으로 인한 자동산화 방지하기 위해 밀봉하여 48시간 이상을 진탕하여 여과시킨 다음 상등액 20 ml를 취하여 0.1 N NaOH용액으로 적정하여 표면염기도를 측정하였다. 표면산도는 표면염기도 측정의 역적정을 통하여 실험하였다.

3. 카본블랙의 이온흡착특성 및 XPS분석

카본블랙 표면에 발달된 관능기의 해리 또는 주변에 존재하는 이온의 흡착등에 의한 고체 표면 전하의 흡착특성을 전기영동 장치 (Otsuka Electronics Co. Ltd., ELS-8000)로 측정하였다. 이때 0.1 mM NaCl 용액 20 ml에 1 mg의 카본블랙을 부유한 뒤 2분간 초음파 처리하여 제타전위를 측정하였다.

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

4. 기계적 성질

인열에너지 (G_{IIIc})는 trouser beam방법으로 만능 재료 시험기 (Universal Testing Machine, Lloyd LR5K)를 사용하여 crosshead speed가 2 mm/min인 조건에서 실험하여 다음과 같은 식으로 계산하였다.¹⁶

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

여기에서 F는 측정된 힘이고 t는 시편의 두께를 나타낸다.

Table 3. Results of pH and Acid-Base Values of The Carbon Black Treated by Oxygen Plasma Studied.

	pH	acid value (meq/g)	base value (meq/g)
CB-0	6.39	1200	300
CB-5	6.00	1500	400
CB-10	5.05	1900	700
CB-20	4.74	2200	700
CB-30	6.34	1400	600

III. 결과 및 고찰

1. 카본블랙의 표면 특성

카본블랙의 표면에 존재하는 관능기들은 그 수는 적지만 고무 및 플라스틱과 같은 고분자 물질과 결합하여 복합재료의 기계적 계면물성을 향상시키는 중요한 역할을 한다.

Table 3은 산소가스 분위기에서 플라즈마 표면처리에 의한 카본블랙의 표면변화를 표면산도 및 염기도를 측정하여 나타내었다. 이 결과에서 보여진 바와 같이 미처리 카본블랙에 비하여 표면처리 시간이 증가함에 따라 표면산도와 염기도가 함께 증가하였으며, 표면염기도에 비해 상대적으로 표면산도가 크게 증가하여 표면 pH가 감소한 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급했듯이 산소 플라즈마 처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 하이드록시기, 카르복시기와 같은 산성 관능기를 발달시켜 표면 산도가 크게 증가하였으며 퀴논이나 락톤기와 같은 염기성 관능기의 발달로 표면염기도 또한 함께 증가한 것으로 사료된다. 또한, 플라즈마 처리시간이 20분일 때 가장 큰 표면산도를 나타내었으며 그 시간 이후에는 처리시간 증가에 따라 감소함을 나타내었다. 이는 플라즈마에 의해 카본블랙 표면에 크게 발달한 관능기의 경우 일정한 처리시간 동안 충분한 반응이 일어난 후에는 처리시간이 증가하여도 더 이상 카본블랙 표면과 반응하지 않고, 활발한 운동을 하고 있는 입자들에 의해 카본블랙 표면에 도입된 약한 결합을 하고 있는 관능기가 방출되어 표면산도가 감소한 것으로 사료된다.⁸

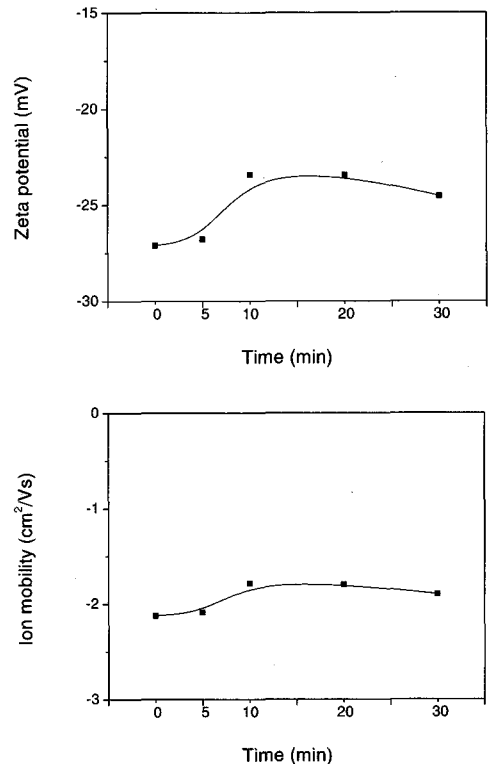


Figure 2. Zeta potential and ion mobility of the carbon blacks studied.

2. 카본블랙의 이온흡착 특성

입자의 표면전위를 나타내는 제타전위는 콜로이드입자가 분산되어 있는 용액에 외부로부터 전장을 걸어 입자가 전극을 향하여 이동한다. 이때의 속도는 입자의 하전에 비례하기 때문에 그 입자의 영동속도를 측정하여 구할 수 있다. 이러한 제타전위는 표면흡착, 표면처리된 미립자의 분산, 응집, 안정성 및 입자의 기능성 제어의 지표로서 알려져 있다.¹⁷

Fig. 2는 플라즈마처리에 따른 카본블랙 표면전하의 변화를 이온 이동도 (ion mobility)와 제타전위 (ζ)를 측정하여 나타낸 그림이다. 본 연구에서는 굴절율(n)의 용매에 분산시킨 시료에 파장 (λ)의 laser 광을 조사하고, 산란각 (θ)으로 검출할 때의 영동속도 (V)와 Doppler-Shift량 ($\Delta\nu$)의 관계는 다음의 식으로 나타내었다.

$$\Delta v = \frac{2Vn\sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (2)$$

윗 식에서 n 은 용매의 굴절율, θ 는 검출각도를 나타낸다. 여기에서 얻어진 영동속도 (V)와 전장 (E)에서 전기이동도 (U)를 얻을 수 있었다.

$$U = V / E \quad (3)$$

전기 이동도 (U)에서 표면 전위 즉, 제타전위 (ξ)를 Smoluchowski의 (4) 식을 사용하여 구하였다.^{8,17,18}

$$\xi = \frac{4\pi\eta U}{\epsilon} \quad (4)$$

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

본 실험 결과, 미처리된 카본블랙에 비해 표면처리된 카본블랙이 제타전위와 이온이동도가 증가되었다. 이는 산소 플라즈마 처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 극성 관능기 중 카르복시기나 하이드록시기와 같은 산성 관능기의 증가로 인해 음의 전하를 나타낸 제타전위가 증가한 것으로 사료된다. 앞의 표면산도 결과에서 살펴보았듯이 처리시간이 증가할수록 표면산도 즉, 산성 관능기의 증가로 인해 제타전위 또한 증가한 반면 처리시간 20분 이후 표면산도의 감소와 마찬가지로 제타전위 또한 감소한 것을 나타내었다. 산소 플라즈마 처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 산성관능기가 제타전위의 주요 인자로 작용하고 있음으로 사료된다.

3. 카본블랙의 XPS분석

산소 플라즈마 표면처리에 따른 카본블랙의 표면을 나타낸 XPS 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결합에너지 285 eV부근에서 탄소피크가 나타났으며 532 eV부근에서 산소피크가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 미처리된 카본블랙에 비해 표면처리된 결과 산소피크의 세기가 증가하였으며, 이 산소피크는 카본블랙 표면에 발달된 카르복시기, 락톤,

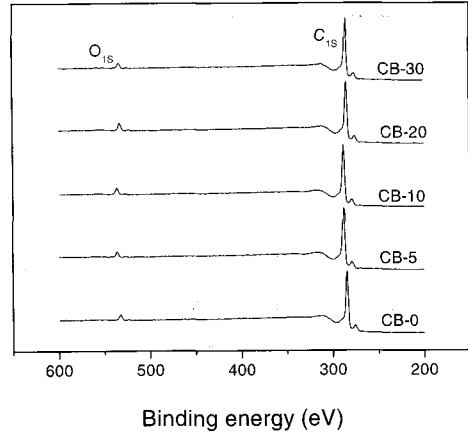


Figure 3. XPS survey scan spectrum of the carbon blacks studied.

Table 4. Results of The O_{1s}/C_{1s} Ratio of The Carbon Black Treated by Oxygen Plasma Studied.

	CB-0	CB-5	CB-10	CB-20	CB-30
O _{1s} /C _{1s} ratio [%]	3.96	4.19	5.11	5.31	4.08

카르보닐기, 하이드록시기와 같은 산소를 함유한 관능기의 산소로부터 증가되었다고 사료된다.

카본블랙 표면의 산소함량 증가를 Table 4에 O_{1s}/C_{1s}비로 나타내었다. 그 결과 미처리 카본블랙에 비해 플라즈마 처리시간이 증가할수록 O_{1s}/C_{1s}비가 증가하였으며 처리시간 20분 일 때 5.31%가 가장 크게 증가한 반면, 처리시간 30분일 때는 4.08%로 감소함을 확인할 수 있었다.

상세한 카본블랙 표면의 작용기를 분석하기 위해서 XPS carbon 1S core level scan spectra로 각각의 기질을 비교 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. C-C는 binding energy 284.6 eV에서 나타내고, 286.1 eV (C-OH), 286.5 eV (C-O), 287.6 eV (C=O), 288.11 eV (O-C=O), 289.6 eV (COOH) 에서 카본블랙의 표면의 관능기를 확인할 수 있었다.⁷⁻¹⁰

Fig. 4(a)는 미처리된 카본블랙의 표면에 스펙트럼으로써 산소를 함유한 관능기들 중 C-O bond의 피크가 가장 크게 발달되었으나 플라즈마 처리시간이 증가할수록 C-O bond에 비해 산소분위기에서 산화반응으로 인해 C-OH, C=O, O-C=O, 그리고

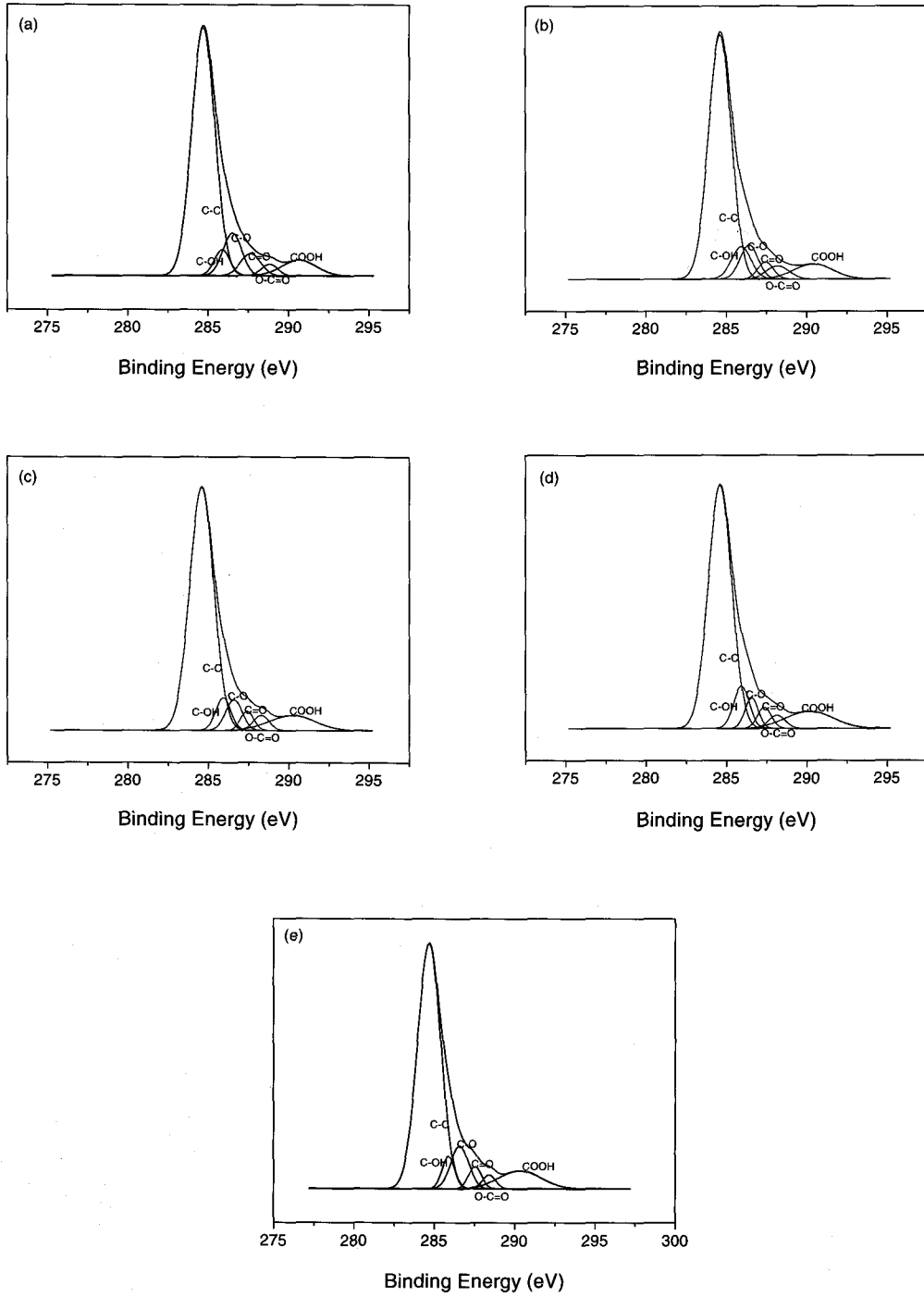


Figure 4. High resolution C_{1s} ESCA spectra of the oxygen plasma treated carbon blacks with plasma treatment time ; (a) CB-0, (b) CB-5, (c) CB-10, (d) CB-20, (e) CB-30

COOH 결합세기가 증가하였다.^{5,12} 처리시간이 20분인 Fig. 4(d)에서 각각의 피크가 가장 크게 증가하였으며 이러한 관능기들의 발달로 Table 5에서 살펴보았듯이 가장 높은 산소함량을 나타낸 것으로 사료된다. 특히, 산성관능기인 C-OH bond, COOH bond 피크는 처리시간에 따라 점차 증가하였으며 처리시간이 20분일 때 피크가 가장 크게 발달한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 처리시간 30분인 Fig. 4(e)는 카본블랙 표면에 도입된 산성관능기인 카르복시기와 하이드록시기의 피크가 감소되어 Table 4에서 확인하였듯이 O_{1s}/C_{1s}비가 감소한 것으로 사료된다. 이 결과로 인해 앞에서 논한 카본블랙의 표면산도와 제타전위가 감소한 것으로 사료된다. 즉, 카본블랙 표면에 형성된 산성관능기의 발달은 표면산도와 제타전위를 나타내는데 중요한 인자로 작용하였음을 확인할 수 있었다.

4. 기계적 성질

카본블랙/고무 복합재료에서 기계적 계면물성은 충전제와 고분자 기재간의 결합력에 큰 영향을 받으며 우수한 기계적 특성을 얻기 위해서는 복합재료를 이루는 각 구성 요소들 사이의 물리적 특성 및 결합력에 대한 정도의 이해가 더욱 요구되어진다고 알려져 있다.^{2,19-21} 산소 플라즈마처리에 의한 카본블랙 표면특성의 변화가 매트릭스인 극성 고무내에서 기계적-물리적 결합력 변화에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 기계적 계면물성 변화를 통해 알아보았다.

Fig. 5는 기계적 계면물성을 인열에너지 (G_{IIc})를 통해서 알아본 결과로서 그림에서 볼 수 있듯이 인열에너지는 미처리 카본블랙을 충전한 고무 복합재료에 비하여 산소 플라즈마처리한 카본블랙을 충전한 고무 복합재료의 경우 모두 인열에너지가 증가하였으며 카본블랙의 표면처리시간 증가에 따라 카본블랙/고무 복합재료의 인열에너지가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 카본블랙을 극성고무인 NBR에 충전시 카본블랙표면에 존재하는 극성 관능기들은 NBR의 CN기와 반응하여 물리적 결합을 이루게 된다. 본 실험에서 산소 플라즈마처리에 의해 카본블랙표면에 발달된 카르복시

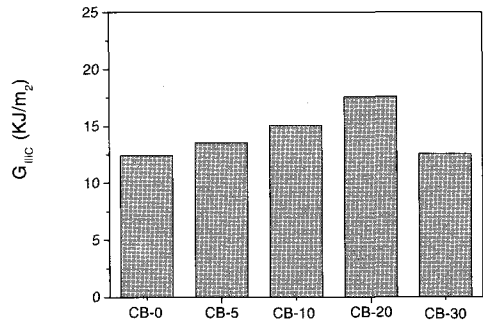


Figure 5. Tearing energy (G_{IIc}) of the carbon black /rubber composites studied.

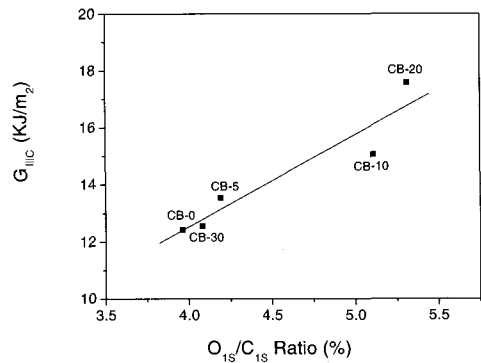


Figure 6. Dependence tearing energy on the O_{1s}/C_{1s} ratio of the carbon black.

기, 하이드록시기, 락톤기, 카르보닐기와 같은 극성 관능기로 인해 매트릭스인 NBR과의 계면 사이에 상호작용이 커짐으로 인하여 결과적으로 미처리 카본블랙을 충전한 고무 복합재료에 비하여 기계적 계면물성이 증가되어진 것으로 사료된다.^{1,11-14} 카본블랙표면에 극성관능기가 가장 크게 발달한 플라즈마 처리시간 20분일 때의 카본블랙을 충전한 고무 복합재료의 경우가 인열에너지, 즉 기계적 계면물성이 가장 높게 나타난 것을 확인할 수 있다. 또한 처리시간 30분일 때 앞의 결과에서 확인하였듯이 카본블랙의 표면에 산소를 함유한 관능기가 처리시간 20분일 때 보다 감소함으로 인해 이를 충전한 기계적 계면물성 또한 감소한 것을 관찰할 수 있었다. 이에 산소를 함유한 관능기 증가가 매트릭스인 극성고무와 계면 결합력을 증가시키는 영향을 주는 주요인자로 사료된다.

Fig. 6은 앞에서 논의했던 카본블랙의 표면에 도입된 산소를 함유한 관능기에 의한 O_{1s}/C_{1s} 비와 인열에너지와의 상관관계를 나타낸 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 인열에너지와 O_{1s}/C_{1s} 비가 상당히 직선적인 경향을 나타나는 것으로 보아, 본 실험에서 산소 플라즈마 표면처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 극성관능기의 증가로 인해 복합재료의 계면 결합력을 증가시켰음을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 산소 플라즈마 처리에 따른 카본블랙 표면특성이 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 계면물성에 미치는 영향을 표면산도, 염기도와 그리고 XPS를 통해서 알아보았다. 그 결과, 산소 분위기 하에서 플라즈마처리를 함으로써 카본블랙 표면에 도입된 산소를 함유한 카르복시기, 락톤기, 하이드록시기, 카르보닐기와 같은 극성관능기가 증가하였다. 이러한 극성관능기의 증가는 극성고무인 NBR과 계면 결합력이 증대되어 미처리 카본블랙을 충전한 고무 복합재료에 비하여 플라즈마 처리한 카본블랙을 충전한 고무복합재료의 기계적 계면물성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한, 본 시스템에서 플라즈마 처리시간이 20분일때 카본블랙 표면의 관능기가 가장 크게 발달하였으며 기계적 계면물성 또한 가장 높게 나타남을 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. S. Bandyopadhyay, P. P. De, D. K. Tripathy, and S. K. De, *Polymer*, **37**, 353 (1996).

2. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 311 (2000).
 3. J. H. Lin, H. W. Chen, K. T. Wang, and F. H. Liaw, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2169 (1998).
 4. J. B. Donnet, W. D. Wang, and A. Vidal, *Carbon*, **32**, 199 (1994).
 5. A. Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications", IEEE; ISBN: 0708347145, (1994).
 6. B. Champman, "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, New York, (1980).
 7. C. A. Frysz and D. D. L. Chung, *Carbon*, **35**, 1111 (1997).
 8. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 336 (2001).
 9. X. Li, and K. Horita, *Carbon*, **38**, 133 (2000).
 10. M. Nakahara, K. Ozawa, and Y. Sanada, *J. Mater. Sci.*, **29**, 1646 (1994).
 11. L. E. Cascarini De Torre, E. J. Bottani, A. Martinez-Alonso, A. Cuesta, A. B. Garcia, and J. M. D. Tascón, *Carbon*, **36**, 277 (1998).
 12. T. Takada, M. Nakahara, H. Kumagai, and Y. Sanada, *Carbon*, **34**, 1087 (1996).
 13. J.M. Pena, N. S. Allen, M. Edge, C. M. Liauw, S. R. Hoon, B. Valange, and R. I. Cherry, *Polym. Degrad. Stab.*, **71**, 153 (2000).
 14. M. E. Semaan, L. Nikiel, and C. A. Quarles, *Carbon*, **39**, 1379 (2001).
 15. H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, **16**, 179 (1966).
 16. A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A, 221**, 163 (1920).
 17. B. R. Ware and W. H. Flygare, *J. Colloid Interface Sci.*, **39**, 670 (1972).
 18. M. A. Lopes, F. J. Monteiro, J. D. Santos, A. P. Serro, and B. Saramago, *J. Biomed. Mater. Res.*, **45**, 370 (1999).
 19. S. J. Park and J. S. Kim, *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
 20. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 311 (2000).
 21. C. R. G. Furtado, J. L. Lebalnce, and R. C. R. Nunes, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1717, (2000).