Polymer (Korea) Vol. 26, No. 4, pp 445 451 (2002)

충전재-탄성체 상호작용 5. 실란 표면처리가 실리카/고무 복합재료의 계면 특성에 미치는 영향

박수진[†] · 조기숙 · M. Zaborski[*] · L. Œlusarski[*]
한국화학연구원 화학소재연구부, [*]Institute of Polymers, Technical University of Lodz
(2002년 1월 10일 접수, 2002년 5월 14일 채택)

Filler-Elastomer Interactions 5. Effect of Silane Surface Treatment on Interfacial Adhesion of Silica/Rubber Composites

Soo-Jin Park[†], Ki-Sook Cho, M. Zaborski[*] [*]
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*
[†]*e-mail : psjin@krict.re.kr*
(Received January 10, 2002;accepted May 14, 2002)

요 약 : 본 연구에서는 실리카의 표면처리를 위해 실란 커플링제인, g-methacryloxy propyl trimethoxy silane (MPS), g-glycidoxy propyl trimethoxy silane (GPS), and g-mercapto propyl trimethoxy silane (MCPS) 등을 사용하여 실리카 흡착특성과 기계적 계면물성에 대하여 고찰하였다. 실란처리에 따른 실리카의 평형 확산압력, 표면 자유에너지, 비표면적을 BET법을 이용한 N_2/77 K 기체 흡착을 통하여 알아보았다. 본 실험결과 실란처리에 의해 실리카 표면에 도입된 비극성 관능기로 인해 실리카의 비표면적, 평형 확산압력, 표면 자유에너지의 비극성 요소가 증가하였으며 결과적으로 실리카/고무 복합재료의 기계적 계면 물성인 tearing energy (G_{IIIC})가 향상되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 MPS로 표면처리한 경우가 GPS, MCPS에 비해서 우수한 기계적 계면물성을 나타남을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT : In this work, the adsorption characteristics and mechanical interfacial properties of treated silicas by silane coupling agents, such as, g-methacryloxy propyl trimethoxy silane (MPS), g-glycidoxy propyl trimethoxy silane (GPS), and g-mercapto propyl trimethoxy silane (MCPS), were investigated. The equilibrium spreading pressure (p_e), surface free energy (g_S), and specific surface area (S_{BET}) were studied by the BET method with N_2/77 K adsorption. The developments of nonpolar functional groups of the silica surfaces treated by silane coupling agents led to the increase in the S_{BET}, p_e, and g_S, resulting in the improved tearing energy (G_{IIIC}) of the silica/rubber composites. The composites treated by MPS showed the superior mechanical interfacial properties in these systems. These results explained by changing of crystalline size, dispersion, agglomerate, and surface functional group of silica/rubber composites.

Keywords **:** *silica, silane coupling agent, adsorption properties, surface free energy, mechanical interfacial properties.*

서 론

고무에 대한 충전재로서 일반적으로 카본블랙이 가장 많이 사용되지만 최근 들어 우수한 제반물성과 환경적인 이유로 인하여 실리카를 충전재로서 이용한 연구가 많이 보고되고 있다.[1] 천연자원인 실리카는 무미, 무취, 무해한 고체로서 대부분 결정성을 가진 구형상의 입자인데 반하여 제조된 합성 실리카의 경우 보통 무정형으로 제조되며 흡착제, 건조제, 충전재 등 여러 산업분야에서 사용되고 있다. 실리카의 물성은 실리카의 종류내지는 제조에 따라 결정되는데 표면물성에 중요한 인자로는 결정화도, pH, 수분함량, 실라놀기 함량 등이 있다. 실리카의 반응성이 낮은 것이 응용 물성상 유리하며 결정화도의 경우 그 값이 클수록 실리카의 반응성이 낮아서 실리카 분말 상호간에 상호작용이 작아진다.[2-4]

충전재로서 고무배합물에 투입 시 카본블랙과 유사한 보강력을 나타내며 다양한 색상의 구현이 가능하고 매우 낮은 온도에서도 부드러움을 잃지 않아 접지면이 지면과 보다 잘 밀착함으로써 젖은 노면이나 겨울 노면에서 효과적이며 회전 저항성이 향상되어 저연비 특성이 개선되는 등의 장점을 갖고 있다. 그러나, 가공비, 물리적 배합단계가 증가, 정전기 방출능력의 하락 등의 문제점과 카본블랙에 비하여 표면의 OH 그룹에 의하여 친수성인 표면의 성질과 높은 극성을 나타내어 입자간에 상호뭉치는 성질이 강하여 매트릭스내에 균일한 분산이 힘들어 기대만큼 가교 및 가공물성을 얻기가 쉽지 않은 것으로 알려져 있다.[5-10]

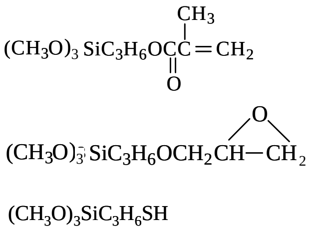
일반적으로 충전재와 매트릭스 또는 서로 다른 특성을 갖고 있는 매트릭스 사이 계면에서 작용하는 물리적 결합의 정도에 따라 복합재료의 물성 및 가공성이 결정된다고 인식된 가운데 충전재에 대한 표면처리 및 매트릭스의 개질에 따른 물리적-기계적 성질에 대해 연구가 진행되어져 왔다.[11,12] 이에 연구자들은 복합재료의 기계적, 기능적 물성 향상을 위해 열표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 표면코팅 (무기질 또는 유기질 코팅) 및 커플링제 처리 등과 같은 충전재 또는 고분자의 표면처리를 사용하였다.[12] 이러한 표면처리 방법 중에 충전재로서 실리카의 표면개질에 효과적인 방법으로 커플링제를 이용한 표면처리 방법이 알려져 있다.[13] 커플링제는 두개의 관능기를 가진 물질로써 하나는 유기질 재료와 결합을 하는 반응기인 반면 다른 말단기는 무기질 재료와 결합을 하는 반응기로 되어 있기 때문에 유기질 재료와 무기질 재료를 연결시켜 주는 교량적인 역할을 한다. 즉 복합재료에 있어 충전재와 매트릭스 같은 비상용성 물질간의 가공을 가능케 하는 역할을 한다.[14-17] 1960년대 초기에 Foweks와[18] Graham의[19] 연구보고에서 고체의 평형 확산압력 (p_e), 표면 자유에너지 (γ_S)를 질소나 아르곤과 같은 기체흡착을 통하여 정의하였다. 최근에 Park 등의[20] 연구에 의하면 고체의 비표면적 증가에 따른 표면 자유에너지의 비극성 요소의 증가는 고체의 흡착능력의 주요한 인자로 작용함을 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 실란 커플링제를 실리카에 표면처리하여 매트릭스인 고무와 결합을 하는 관능기를 도입시킴으로써 이로 인해 실리카/고무 복합재료의 계면에 미치는 영향을 wide angle x-ray diffraction (XRD), N_2/77 K 기체흡착, tearing energy (G_{IIIC})를 통하여 고찰하였다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용된 실리카는 독일 Degussa Co.에서 생산한 VN3를 사용하였으며(이하 VS; Virgin Silica), 매트릭스로 쓰인 고무는 금호석유화학(주)에서 생산한 SBR 1500S를 사용하였다. 충전재와 매트릭스 사이의 계면 결합력 향상을 위해 사용된 실란 커플링제는 한국신에츠실리콘(주)의 γ-methacryloxy propyl trimethoxy silane (이하 MPS)와 γ-glycidoxy propyl trimethoxy silane (이하 GPS), and γ-mercapto propyl trimethoxy silane (이하 MCPS)를 사용하였으며, 본 연구에 사용된 실란 커플링제의 화학 구조식을 Figure 1에 나타내었다.

시편제조. 실란 커플링제를 각각 메탄올과 증류수의 공용매 (무게 비 95:5)에서 희석시킨 후, 아세트산을 사용하여 pH를 4.0으로 고정시키고 1시간 동안 가수분해 하였다. 이때 실란의 농도는 모두 0.4 wt%로 하였다. 실리카를 가수분해된 용액에 30분간 함침시킨 다음 여과한 후 증류수를 사용하여 3회 세척하여 대류오븐 110 ℃에서 3시간 동안 건조시킨 후,



MPS

GPS

MCPS

Figure 1. Chemical structures of silane coupling agents used in this study.

Table 1. Compounding Formulations

ingredients	loading [phr]
rubber [a]	100
silica [b]	40
zinc oxide	5
stearic acid	2
dispersive agent [c]	3
silica coupling agent [d]	5
accelerator [e]	1
sulfur	2

[a]Styrene butadiene rubber. [b]VN3. [c]EF44. [d]SCA 98.
[e]*N*-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide.

상온에서 하루 동안 완전 건조시켰다. 한편, 실험에 사용된 고무배합은 Table 1에 나타낸 함량으로 60 ℃ 이하의 온도에서 two-roll mill을 이용하여 styrene butadiene rubber (SBR)를 우선 소련시킨 다음 15분 동안 1차 작업으로 실리카, 산화아연, 스테아린산과 노화방지제를 혼합한 후, 2차로 고무 분자간의 가교를 형성시키기 위한 가황제로 기름에 의하여 분산력이 발달된 황과 함께 가황 촉진제를 5분간 분산시켰다.

실리카의 미세구조. 실리카의 실란 표면처리에 따른 구조 변화의 정도를 관찰하기 위해 wide angle X-ray diffraction (XRD)를 사용하였고 source로 CuK$_\alpha$를 이용하여 Rigaku Model D/MAX-III B 분석장비를 이용하여 측정하였다.

실리카의 표면의 비극성 요소 분석. 실리카를 실란 표면 처리함으로써 실리카 표면에 도입된 관능기에 의한 실리카 표면 자유에너지의 비극성 요소의 변화를 알아보기 위하여 N_2기체의 흡착을 통하여 측정하였다. 각 시료들을 573 K에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 약 5~6시간 동안 탈기시킨 후, ASAP 2010 (Micromeritics Co.)을 이용하여 77 K에서 상대압력 (P/P_0)에 따른 N_2기체의 흡착량을 측정하였다. BET식을[21] 이용하여 측정된 비표면적, BET 상수 등을 이용하여 평형확산압력 및 표면 자유에너지의 비극성 요소를 측정하였다.

모폴로지 관찰. 실란처리에 따른 실리카의 매트릭스내에 분산정도를 관찰하기 위하여 실리카/고무 복합재료의 파단면을 주사전자 현미경 (SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다.

기계적 성질. Tearing energy ($G_{\rm IIIC}$)는 trouser beam방법으로 만능재료 시험기 (universal testing machine, Lloyd LR5K)를 사용하여 crosshead speed가 2 mm/min인 조건에서 실험하여 다음과 같은 식으로 계산하였다.[22]

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

여기에서 F는 측정된 힘 [N]이고 t는 시편의 두께 [m]를 나타낸다.

결과 및 고찰

실리카의 미세구조. X-선 회절은 물질내부의 미세구조를 밝히는 수단으로 물질의 결정구조와 화합형태가 다르면 회절패턴의 형태가 변화하므로 물질의 정성분석이 가능하고 회절선의 강도를 측정해서 각 성분의 정량분석 또한 할 수 있다고 알려져 있다.[23]

Figure 2는 실란 표면처리에 따른 실리카의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이며 Table 2는 Figure 2로부터 얻은 측정결과로 Bragg angle, 회절선 폭 (β), 층간 거리 (d_{002})이다. 미처리한 실리카 VS와 비교하여 실란처리된 실리카의 경우 층간거리 변화는 거의 없었으며 회절선폭은 MPS, GPS 경우 약간 감소하였다. 그러나, Figure 2의 X-선 회절패턴에서 보여지듯이 미처리 실리카 VS 경우 $2q=22°$에서 무정형의 실리카 특성피크가 나타난 반면 실란처리한 경우 각각 $2q=12°$와 $22°$에서 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이는 실란 표면처리에 의해 실리카의 표면에 도입된 GPS의 에폭시기, MPS의 메타크릴기, MCPS의 메르캅토기와 각각의 실란커플링제에 의해 $2q=12°$

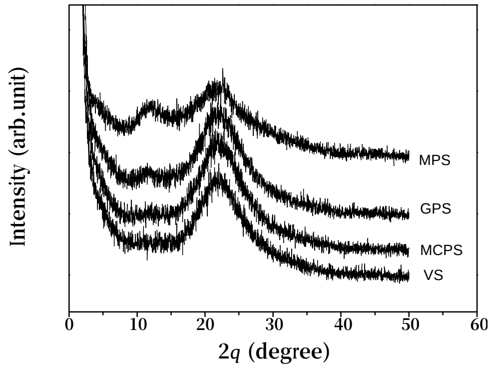


Figure 2. Wide - angle X - ray diffraction patterns of the silicas studied.

Table 2. Microstructural Properties of the Silicas Studied in XRD Measurements

	$2q$ [a]	d_{002} [b] [Å]	b [c]
VS	22.01	4.0374	7.765
GPS	21.80	4.0763	5.701
MPS	21.62	3.9306	5.399
MCPS	21.88	4.0617	7.272

[a]Bragg angle. [b]Interlayer spacing.
[c]Half - height width of the (002) diffraction line.

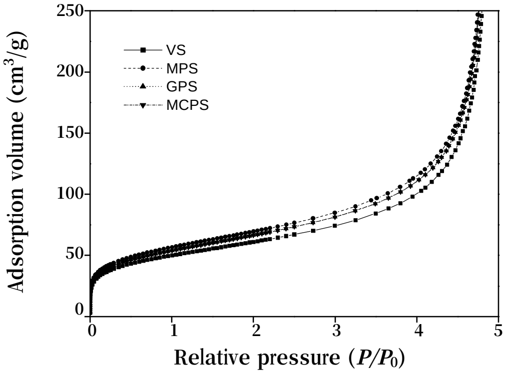


Figure 3. Dependence of N_2 adsorption volume adsorbed at 77k on the relative pressure of the silicas studied.

Table 3. Results of Surface and Adsorption Values of the Silicas Studied

	S_{BET} [a] (m^2/g)	C_{BET} [b]	DE [c] (kJ/mol)
VS	145.5	1340.8	4.609
GPS	155.2	1367.9	4.622
MPS	162.5	1369.1	4.623
MCPS	154.3	1367.3	4.622

[a] Specific surface area. [b] BET's C. [c] Net heat of adsorption.

에서 새로운 피크가 생성된 것으로 사료된다. 또한 MPS>GPS>MCPS>VS 순으로 $2q$ =22°의 피크의 세기는 감소하는 반면 $2q$ =12°에서 피크의 세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 실리카의 실란 표면처리에 있어서, MPS가 다른 실란제에 비하여 실리카와 다소 높은 상호작용을 갖는 것으로 사료된다.

실리카 표면의 비극성요소. 실리카를 실란 표면처리 함으로써 실리카 표면에 도입된 관능기에 의한 실리카 표면 자유에너지의 비극성요소의 변화를 알아보기 위하여 N_2 기체 흡착을 통하여 이들을 고찰하였다. Figure 3은 실리카의 N_2/77 K 흡착 등온 곡선을 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이, 미처리 실리카 및 실란처리한 실리카 모두 흡착등온선은 IUPAC 분류 중[24] 전형적인 Type II로 실란 표면처리를 함으로써 동일한 상대압력에서의 전체 흡착량이 증가한 것을 볼 수 있다. 이러한 Figure 3의 N_2/77 K 등온흡착 결과로부터 실리카 표면의 비극성 요소를 측정하기 위하여 BET 법을 이용하여 실리카의 비표면적 (S_{BET})과 BET 상수 (C_{BET})를 구하였다. C_{BET}로부터 아래의 식을 이용하여 단분자 층에서의 순흡착열 (net heat of adsorption, NHA, ΔE)을 구할 수 있다.

$$\Delta E = E_0 - E_L \tag{3}$$

$$= RT \ln (C_{BET}) \tag{4}$$

Figure 3과 윗식 (3)과 (4)를 이용하여 얻어진, 미처리 및 실란처리한 실리카의 비표면적 (S_{BET}), BET 상수 (C_{BET}), ΔE 의 결과를 Table 3에 나타내었다. 결과에서 나타나듯이 실란처리를 한 실리카의 경우 비표면적과 BET 상수 값은 약간 증가하였으며 BET 상수 증가에 따라 ΔE 값이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 실란처리에 의해 실리카 표면에 도입된 각각의 실란커플링제의 비극성 관능기에 의해 비활성기체인 N_2/77 K 기체의 흡착량이 다소 증가되면서 결과적으로 실리카의 비표면적이 약간 증가되어진 것으로 사료된다.

Figure 4는 평형 확산압력 (p_e)과 표면 자유에너지

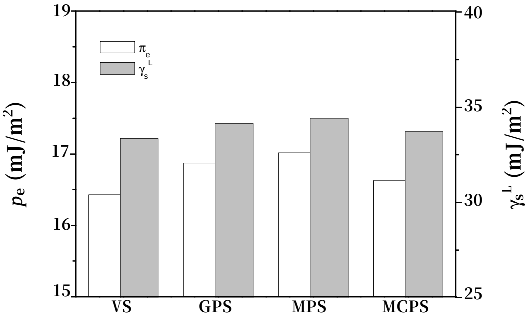


Figure 4. Results of the equilibrium spreading pressure (p_e) and London dispersive component of surface free energy (g_S^L) of the silicas studied.

의 비극성 요소 (g_S^L)를 나타낸 결과로서 앞의 N_2/77 K 등온흡착 결과로부터 아래의 식을 이용하여 평형 확산압력 (p_e)를 구하였다.[25]

$$p_e = \frac{RT}{N_A \cdot a_{N_2} \cdot a_0} \int_0^1 a \cdot d(\ln P/P_0) \qquad (5)$$

여기에서 R은 기체상수, T는 절대온도, a는 상대압력 P/P_0에 따른 흡착량, a_0는 단분자층에서의 흡착량, N_A는 Avogadro수, a_{N_2}는 흡착된 질소의 단면적을 나타낸다.

계산한 평형 확산압력(p_e)으로부터 다음 식을 이용하여 표면 자유에너지의 비극성 요소를 구할 수 있다.

$$g_s^L = \frac{(p_e + 2g_{N_2})^2}{4g_{N_2}^L} \qquad (6)$$

여기에서 g_S^L 은 표면 자유에너지의 비극성 요소를 나타내며 $g_{N_2}^L = g_{N_2} = 10.5\ mJ \cdot m^{-2}$ 이다.

본 실험 결과, 비극성 요소는 표면에 도입된 비극성 관능기에 따른 영향으로 증가되어지는 값으로 Figure 4에서 나타나듯이 N_2/77 K 등온 흡착곡선으로부터 구한 실리카의 비극성 요소는 미처리 실리카에 비해 실란처리된 실리카는 다소 증가하였다. 이러한 결과로부터 실란처리에 따른 실리카 표면에 도입된 에폭시기, 메타크릴기, 메르캅토기와 같은 비극성 관능기가 N_2/77 K 기체 흡착량에 따른 비표면적과 표면 자유에너지의 비극성 요소 증가에 영향을 미치는

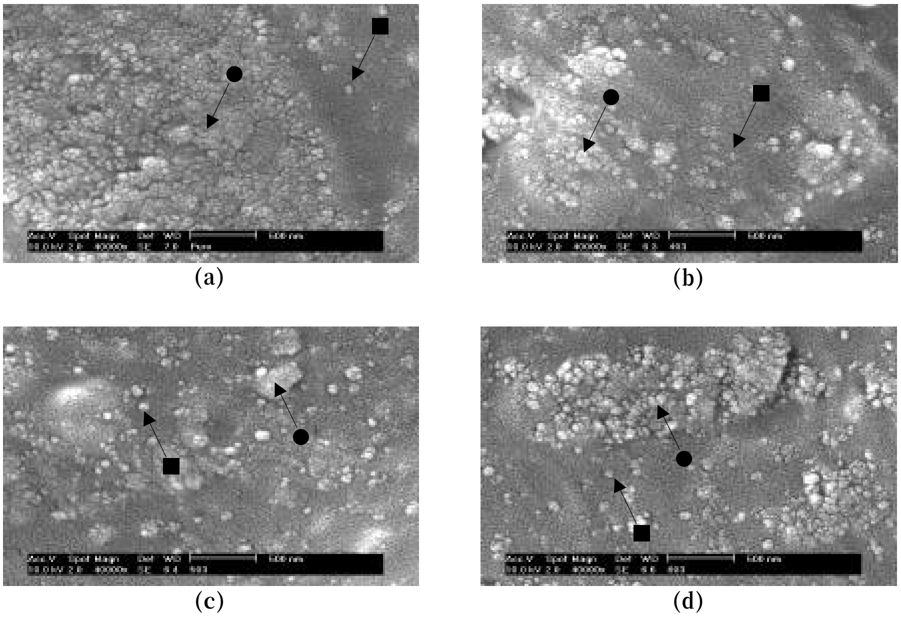


Figure 5. SEM micrographs of the composites: (a) VS, (b) GPS, (c) MPS, and (d) MCPS - treated silicas (■: silica particles, ●: aggregated silica particles).

인자인 것으로 사료된다.

모폴로지 관찰. Figure 5는 실리카/고무 복합재료의 파단면을 고무내의 실리카의 분산정도를 관찰하기 위해 SEM을 측정하여 나타낸 결과이다. 본 그림에서 볼 수 있듯이 미처리된 실리카를 충전한 복합재료 (a)의 경우 고무내에서 전체적으로 실리카 입자끼리의 상호뭉치는 현상이 많이 나타났고 GPS로 표면처리한 실리카를 충전한 복합재료 (b)와 MCPS로 표면처리한 실리카를 충전한 복합재료 (d)의 경우 고무내에 부분적으로 상호뭉치는 현상이 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 이에 비해서 MPS로 표면처리한 실리카를 충전한 복합재료 (c)의 경우 비교적 고무 내에서 분산이 비교적 잘되어진 것을 관찰할 수 있었다. 이는 앞의 N_2/77 K 기체 흡착 결과에서 살펴보았듯이 높은 비극성 요소를 나타내었던 MPS로 표면처리한 실리카를 충전한 복합재료의 경우가 분산성이 가장 좋았던 것을 확인할 수 있었다. 이는 표면 자유에너지의 비극성 요소의 증가가 실리카 입자간의 상호작용을 감소시켜 비극성인 매트릭스내에 실리카의 분산성이 향상되어진 것으로 사료된다.

기계적 특성. 실리카/고무 복합재료에서 기계적 계면 물성은 충전재와 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 요구되어 진다고 알려져 있다.[25,26] 실란처리에 의한 실리카 표면특성의 변화가 매트릭스인 고무 내에서 기계적-물리적 결합력 변화에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 기계적 계면물성 변화를 통해 알아보았다.

Figure 6은 기계적 계면물성을 tearing energy (G_{IIIC})를 통해서 알아본 결과로서 그림에서 볼 수 있듯이 tearing energy는 미처리 실리카를 충전한 고무 복합재료에 비하여 실란처리한 실리카를 충전한 고무 복합재료의 경우 모두 tearing energy값이 증가하였다. 앞의 결과에서 살펴보았듯이 실란처리를 함으로써 표면에 도입된 MPS의 메타크릴기, GPS의 에폭시기, MCPS의 메르캅토기와 같은 비극성 관능기에 의해 비극성 요소가 증가하여 실리카 입자간의 상호작용이 감소되어 매트릭스내에서 분산성이 향상되어졌으며, 또한 비극성인 매트릭스와 상용성이 있는 관능기의 도입으로 매트릭스와 실리카 계면 사이에 상호작용이 커짐으로 인하여 결과적으로 미처리 실리카인 VS를 충전한 고무 복합재료에 비하여 기계적 계면물성이 증가되어진 것으로 사료된다. 가장 높은 표면 자유에너지의 비극성 요소를 나타낸 MPS로 표면처리한 실리카를 충전한 복합재료의 경우가 tearing energy, 즉 기계적 계면물성이 가장 높게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이에 비극성 요소가 복합재료를 구성하고 있는 계면결합력을 증가시키는 영향을 주는 주요인자로 사료된다.

Figure 7은 앞에서 논의했던 표면 자유에너지 중 비극성 요소(g_S^L)와 tearing energy와의 상관관계를 나타낸 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 비극성 요소의 증가에 따라 tearing energy가 증가하는 경향을

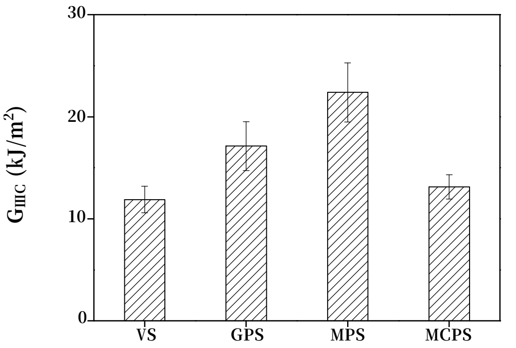


Figure 6. Tearing energy (G_{IIIC}) of the silica/rubber composites studied.

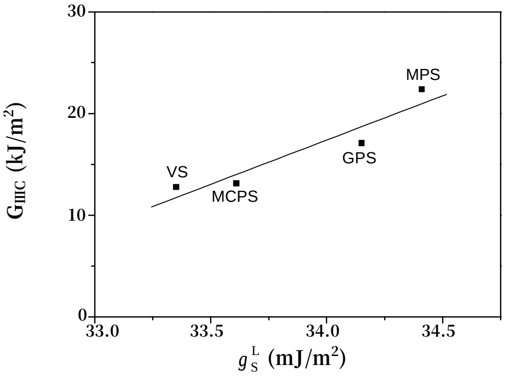


Figure 7. Dependence of tearing energy on the London dispersive component of surface free energy of the silica/rubber composites studied (R=0.95).

나타나는 것으로 보아, 본 실험에서 실란 커플링제는 실리카 표면의 비극성 요소의 증가로 인해 복합재료의 계면결합력이 증가된 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 실란표면처리에 따른 실리카 표면의 물리적 변화가 실리카/고무 복합재료의 기계적 계면물성에 미치는 영향을 XRD와 N_2/77 K 기체의 흡착을 통해서 알아보았다. 그 결과 실란처리를 함으로써 실리카 표면에 도입된 비극성 관능기로 인해 실리카의 표면 자유에너지의 비극성 요소가 증가되었다. 비극성 요소의 증가로 인해 실리카 입자간의 상호작용을 감소시켜 매트릭스내에 분산정도가 향상되었고 매트릭스와 상용성이 있는 관능기가 도입되어져 결과적으로 미처리 실리카를 충전한 고무 복합재료에 비하여 실란처리한 실리카를 충전한 고무 복합재료의 기계적 계면물성이 증가함을 확인할 수 있었다. 그리고 MPS로 표면처리한 경우가 GPS, MCPS에 비해서 우수한 기계적 계면물성을 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.

참 고 문 헌

1. N. Gent and C. Wang, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 34, 2231 (1996).
2. L. Bokobza, L. Ladouce, Y. Bomal, and B. Amram, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 1006 (2001).
3. H. Ismail, U. S. Ishiaku, Z. A. M. Ishak, and P. K. Freakley, *Eur. Polym. J.*, 33, 1 (1995).
4. G. Vigil, Z. Xu, S. Steingerg, and J. Israelachvili, *J. Colloid Interface Sci.*, 165, 367 (1994).
5. M. Wang, S. X. Lu, and K. Mahmud, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 38, 1240 (2000).
6. Z. S. Petrovic, I. Jvani. A. Waddon, and G. Bánhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 133 (2000).
7. B. T. Poh and C. C. Ng, *Eur. Polym. J.*, 34, 975 (1998).
8. W. Zhang and A. I. Leonov, *Polym. J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 2517 (2001).
9. A. K. Manna, A. K. Bhattacharyya, P. P. De, D. K. Tripathy, S. K. De, and D. G. Peiffer, *Polymer*, 39, 7113 (1998).
10. S. J. Park and M. H. Kim, *J. Mater. Sci.*, 35, 1901 (2000).
11. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, 206, 29 (1998).
12. S. J. Park, J. S. Jin, and J. R. Lee, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 14, 1677 (2000).
13. J. M, Breiner, J. E. Mark, and G. Beaucage, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 37, 1421 (1999).
14. H. Ismail and H. P. S. Abdul Khalil, *Polym. Testing*, 20, 33 (2001).
15. H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, 16, 179 (1966).
16. H. Ishida and J. L. Koening, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 128 (1978).
17. J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, and T. V. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.*, 21, 405 (1966).
18. F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, 56, 40 (1964).
19. D. Graham, *J. Phys. Chem.*, 68, 2788 (1964).
20. S. J. Park and M. Brendlé, *J. Colloid Interface Sci.*, 188, 336 (1997).
21. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
22. A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. London, A*, 221, 163 (1920).
23. M. J. Buerger, "Crystal Structure Analysis", John Wiley, New York, 1979.
24. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603 (1985).
25. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, 232, 311 (2000).
26. C. R. G. Furtado, J. L. Lebalnce, and R. C. R. Nunes, *Eur. Polym. J.*, 36, 1717 (2000).