

화학적 처리에 의한 카본블랙의 표면특성 변화 및 카본블랙/고무 복합재료의 열안정성에 미치는 영향

박수진[†] · 김정순 · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구부

(1999년 6월 21일 접수)

Influence of Chemical Treatments on the Surface Properties of Carbon Blacks and on the Thermal Stability of Carbon Black/Rubber Composites

Soo-Jin Park[†], Jeong-Soon Kim, and Jea-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

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

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received June 21, 1999)

요약: 본 연구에서는 화학적 표면처리에 따른 카본블랙/고무 복합재료의 열안정성을 승은 TGA 분석결과를 사용하여 열분해 개시 온도 (initial decomposition temperature, IDT), 최대 중량 감소 시의 온도 (temperature of maximum rate of weight loss, T_{max}), 적분 열분해 진행온도 (integral procedural decomposition temperature, IPDT) 열분해 온도 구간 (decomposition temperature range) 그리고 분해 활성화 에너지 (E_a) 등을 통하여 고찰하였다. 카본블랙의 표면 성질의 분석은 pH, 표면 산 및 염기도, BET 및 BJH 비표면적 그리고 TEM 등의 방법을 이용하여 분석하여 표면처리 전 후의 물리적 성질의 변화에 대하여 연구하였다. 그 결과로서, 산-염기 상호반응에 의한 각각의 표면처리는 카본블랙 표면의 물리적 성질 변화를 크게 가져오며, 특히 카본블랙/고무 복합재료의 열안정성의 변화는 카본블랙의 비표면적에 크게 의존함을 알 수 있었다. 분해 속도론적 고찰을 위한 Horowitz-Metzger 식으로부터 구한 분해 활성화 에너지는 산성 표면처리시 감소하였다. 이는 열분해 온도구간에서 산성처리된 카본블랙의 빠른 분해속도에 기인한 것으로 사료된다.

ABSTRACT: In this work, the effect of chemical treatment of carbon black on the thermal stability, including initial decomposition temperature (IDT), temperature of maximum rate of weight loss (T_{max}), integral procedural decomposition temperature (IPDT), decomposition temperature range, and decomposition activation energy (E_a) had been studied in terms of dynamic TGA. The pH, acid and base values, BET's and BJH's specific surface areas, and TEM analysis were also studied for the surface property changes before and after chemical treatments. As an experimental result, the chemical treatments based on acid and base reactions led to a significant physical change of carbon black surfaces. Especially the thermal stability of carbon black/rubber composites was greatly depended on the specific surface areas of the carbon blacks. The activation energy obtained from the Horowitz-Metzger equation for the decomposition rate decreased with increasing the thermooxidation of acidic surface treatment. This was due to the fast decomposition rate of decomposition temperature range of the acidified carbon black.

Keywords: thermal stability, surface properties, carbon black, chemical treatment.

서 론

고분자 신소재는 자동차 재료 및 우주, 항공산업 재료에서부터 전자재료 및 정보통신 산업재료에 이르기까지 응용범위가 확대되고 있으며, 우수한 비경량성, 가격의 저렴성 및 가공의 용이성 등의 특성 때문에 금속이나 세라믹 같은 기존 재료들이 대체되면서 요구되는 물성; 내충격성, 내화학성, 내열성, 고강도 및 고탄성 등 또한 다양해 발전되었다. 탄소섬유 등과 함께 고분자 복합재료의 강화재로 널리 사용되어져 온 카본블랙은 특히 고무 가황제 원가의 절감 및 경도, 강도, 내마모성 등의 기계적 물성을 향상시키는 데 중심적 역할을 담당하여 산업적으로 현재에 이르기까지 다양하면서도 많은 응용 범위를 확대해 나가고 있는 재료이다.¹⁻⁴

복합재료의 강화재는 결합재와의 계면에서 입자의 크기 또는 비표면적, 입자의 구조 및 불포화 원자나 말단의 종류 등과 같은 표면의 물리화학적 성질에 영향을 받는다고 알려져 있다. 즉, 강화재와 결합재의 사이 계면에서 작용하는 물리적 결합의 정도에 따라 복합재료의 물성이 결정된다고 인식된 가운데, 강화재에 대한 표면처리 및 결합재에 대한 개질에 있어서 비표면적, 분산성, 극성도, 관능기의 유무, 결정화도, 표면 자유에너지/엔탈피, 산-염기 반응, 상용화도, 에너지 분포, 임계구동 에너지 그리고 표면 비균일성 등의 연구가 이루어져 왔다.⁵ 한편, 카본블랙의 표면 특성은 고무 컴파운드에 따른 기계적 물성 및 동적 성질, 팽윤 특성 등에 직접적인 영향에 관계가 있음에 대한 많은 보고가 있으며, Dannenberg와⁶ Papirer 등⁷ 그리고 최근의 Manna와⁸ 그의 공동 연구자에 의하여 카본블랙의 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리 및 표면 산화반응 등의 표면성질의 변화에 따른 카본블랙/고무의 복합재료 성질의 증가를 보여주었으며, Medalia와⁹ Kraus는¹⁰ 카본블랙이 고무에 분산될 때 카본블랙의 구조 즉 aggregate내 공극을 고무가 채움으로써 카본블랙과 고무의 컴파운드 충전 효과를 보였으며 이것으로부터 카본블랙이 카본블랙/고무 복합재료에서 고무 매트릭스의 중요성보다는 카본블랙의 중요 역할에 중점을 두어 설명하였다.

한편, 외부의 동적 응력과 고무재료의 히스테리시

스 특성으로 발생하는 열 및 공기중 산소나 오존 등의 화학물질에 의한 반응에 의한 고무의 분해반응 메카니즘은 Dunn에¹¹ 의하여 연구되었으며, 이러한 분해는 고분자 물성의 저하를 가져와 이에 열안정제, 산화안정제 등과 같은 첨가제를 사용하여 배합의 비율과 고무재료의 다양한 변화를 모색되었으며¹² 또한 Bhowimick 등의¹³ 연구자들에 의하여 고무내의 linoleic 산 또는 불포화 산의 이중결합이 존재할 때 고무는 좀 더 열분해에 안정하다고 보고되어졌다. 그러나 현재까지 강화재로 사용되는 카본블랙의 표면처리에 의한 자체의 물리·화학적 성질의 변화로 인하여 카본블랙/고무 복합재료에서 열안정성이 어떠한 변화를 일으키는가에 대한 보고는 체계적으로 되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는, 화학적 표면처리로 카본블랙의 물리·화학적 변화가 카본블랙/고무 복합재료의 물리적·기계적 특성에 어떠한 영향을 주는가에 대하여 열안정성을 중심으로 실험적으로 고찰하였다.

실 험

시료와 배합. 본 연구에서 사용된 카본블랙은 1400 °C 이상의 온도에서 오일을 가열하여 제조한 순수한 카본블랙으로 LG Chem. Co.에서 제공하였다(이하 UCB). 카본블랙의 화학적 표면처리로 산-염기성 용액; 0.1 N H_3PO_4 (HCB), 0.1 N KOH (KCB)를 각각 24시간 이상을 침착 처리한 후 이를 다시 증류수로 여러번 세척하여 90 °C oven에서 완전히 건조시킨 후 사용하였다.

실험에 사용된 각 조성에 따른 고무배합은 60 °C 이하의 온도에서 two-roll mill을 이용하여, butadiene rubber (Kumho Petrochemical Co., BR-01)를 우선 분쇄시킨 다음 15분 동안 1차 작업으로 카본블랙과 혼합한 후, 2차로 고무 분자간의 가교를 형성시키기 위한 가황제로 기름에 의하여 분산력이 발달된 황 (Miwon Commercial Co., MIDAS 101)을 5분간 분산시켰다. 실험에 사용된 배합물의 종류는 카본블랙의 화학적 표면처리에 따른 변화를 정확히 고찰하기 위하여 Table 1과 같이 가장 기본적인 배합의 구성으로 혼합하였으며, 94 wt% cis-1,4-polybutadiene과 나머지 6 wt%는 1,2-polybutadiene 그리고 trans-

Table 1. Compounding Formulations

ingredients	loading (phr)
BR-01	100
CB	40
Sulfur	2

1,4-polybutadiene으로 구성되어 있는 butadiene rubber를 사용하였다.

표면 산도, 염기도 및 pH 측정. 각각의 카본블랙의 표면에 형성되어 있는 극성 관능기의 측정을 위해 표면 산도(A.V.) 및 염기도(B.V.)를 Boehm¹⁴ 방법으로 측정하였다. 0.1 N NaOH 용액을 UCB, HCB 및 KCB가 0.1 g씩 정확하게 취해져 있는 각각의 플라스크에 100 mL 취한 후, 공기중의 산소와의 반응으로 인한 자동 산화를 방지하기 위해 밀봉하여 48 시간 이상을 진탕하여 여과시킨 다음 상등액 20 mL를 취하여 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 표면 산도를 측정하였다. 표면 염기도의 측정은 표면 산도 측정과 반대 순서로 용액을 사용하여 구하였다. 이때의 지시약으로 페놀프탈레인 표준용액을 각각 사용하였다. 카본블랙의 pH 측정실험은 ASTM D1512에 따라 끓임과 슬러리 방법으로 측정하였다.

기상 및 액상 흡착 측정. 카본블랙의 비표면적은 일반적으로 사용되는 BET방법으로, Micromeritics, ASAP 2400장치를 이용하여 77K에서의 N₂ 기체의 흡착량을 측정하여 카본블랙의 표면 흡착성질을 S_{BET} ¹⁵로 미세기공 발달과 S_{BJH} ¹⁵의 결과로 중기공을 분석하였다. 분석하기 이전에 각 시료들의 잔류압력이 298°K에서 10⁻³ torr가 될 때까지 6시간 정도 outgassing 시켰다.

투과전자현미경(TEM) 분석. 본 연구에서 카본블랙의 입자는 표면처리 전과 후로 비교되는 카본블랙 agglomerate로 정의하였다.¹⁷ 물에서 5분간 초음파 분쇄기로 분산시킨 후 입자 크기, 모양, 분포와 표면적 그리고 구조 등의 카본블랙의 형태학은 TEM(JEM-1200EX, Jeol Korea Ltd.)을 사용하여 관찰하였다.

열분석. 카본블랙의 화학적 표면처리가 고무와 혼합 후 열 안정성에 미치는 영향에 대해 알아보기 위하여, 상온에서 800 °C까지 O₂ 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도를 유지하여 열중량 분석기(du Pont,

Table 2. Results of Surface and Adsorption Values of Carbon Blacks before and after Chemical Treatments

	pH	acid value (meq·g ⁻¹)	base value (meq·g ⁻¹)	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S_{BJH} (m ² ·g ⁻¹)
UCB	7.0	50	70	118	117
HCB	2.6	110	13	18	23
KCB	7.1	70	90	118	115

TGA-2950)를 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

카본블랙의 표면특성. Bohem 방법에 의하여 측정된 표면 산도 및 염기도 그리고 pH의 결과를 Table 2에 나타내었다. 최근 발표된 보고에 의하면 800 °C 이하의 낮은 온도 공정에서 생산되는 카본의 표면 관능기는 hydroxyl그룹과 같은 불안정한 산성그룹이 발달되며, 800 °C 이상 고온 공정은 pyrone과 chromene 그룹과 같은 oxide의 증가와 안정된 표면 관능기의 발달을 볼 수 있다고 알려져 있다.¹⁸ UCB의 A.V. 및 B.V.를 측정한 결과에 의하여, 본 실험에서 사용된 카본블랙은 고온공정으로 제조되었다는 결과와 유사하였으며 이에 따라 표면 산도 보다는 pyrone 및 chromene과 같은 염기성 관능기가 발달되어 있는 표면 염기도가 약간 높음을 확인할 수 있다. 이는 카본블랙의 표면에서 산-염기 상호 작용으로 인한 관능기의 주입으로 큰 실험에서 사용된 카본블랙은 각각 산 및 염기성 화학적 표면처리를 통하여 HCB의 경우 약 120%의 표면 산도의 증가와 KCB의 경우 약 30%의 표면 염기도의 증가를 보이며 pH 또한 유사한 거동을 보인다.

한편, 기상 흡착량의 변화에서 산성 용액으로 표면처리를 한 HCB의 경우 BET 및 BJH 비표면적의 급격한 감소를 보인다. 본 비표면적 감소의 원인은 일반적으로 관능기의 발달로 인한 산화-환원 반응에 의한 생성물의 발생으로 Chung 등이¹⁹ 언급한 "tarry coating"이 본 실험의 카본블랙 표면에 또한 생성되며 aggregate 직경이 증가되었음을 알 수 있다. 이는 Table 2에 나타난 각 시료들에 대해 BET 방법에 따라 측정한 비표면적과 BJH식에 의한 중기공의 표면적으로부터 관능기의 발달에 대한 S_{BET} 와

S_{BJH} 는 거의 유사한 거동을 보이고 있으며 HCB에서 특히 S_{BET} 보다 S_{BJH} 의 값이 유일하게 증가되었음을 통하여 aggregate의 형성으로 인한 공극의 발생으로 생성된 중기공의 발달의 정도를 알 수 있다.

본래 카본블랙/고무의 복합재료 공정은 혼합, 분산, 분포 및 가소성의 네 가지로 구성되어 있다. 각각의 공정을 통하여 카본블랙은 초기의 aggregate 상태에서 $10 \sim 100 \mu m$ 의 큰 agglomerate를 형성하고 있다가 분산단계에서 물리적 힘에 의하여 $1 \mu m$ 이하의 agglomerate를 이루게 된다.²⁰

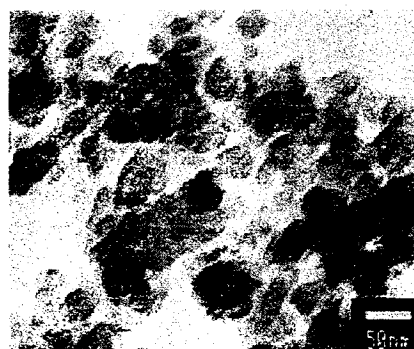
이러한 표면분석 결과와 공정현상에 따른 카본블랙의 구조 변화를 Fig. 1에 나타난 TEM 분석을 통하여 확인하였다. 약 $10 \sim 50 nm$ 의 입자 크기를 형성하고 있으며 화학적 표면처리시의 HCB와 KCB는 각각 산-염기성의 관능기는 aggregate가 발달함에 따른 agglomerate의 발달을 담당하여, Fig. 1에 나타난 바와 같이 HCB는 응집력의 발달을 보이며 KCB는 UCB와 거의 비슷한 구조로 분산력의 발달을 각각 볼 수 있다.

열안정성. 앞에서 언급하였듯이, 고무의 일반적인 분해 현상은 고무내 존재하는 고분자 사슬이 무질서하게 끊어져 말단기로부터 분해가 일어나거나 또는 결사슬이 분해하여 떨어지는 반응 등이 있으며, 이러한 현상은 고분자의 물성 저하를 가져오며 이를 향상시키기 위해 여러 방법들이 연구되어졌다. 본 실험에서는 카본블랙 표면의 물리·화학적 성질의 변화를 주었을 때 카본블랙/고무 복합재료의 고분자의 물성, 즉 열안정성에는 어떠한 발달이 이루어 지는가를 TGA 분석 결과를 바탕으로 살펴 보았다.

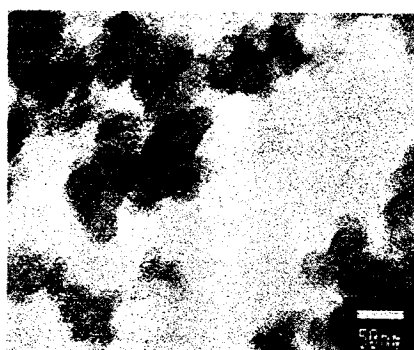
Fig. 2에 나타난 바와 같이 단일공정이든 몇 개의 다단계 공정으로 이루어졌든 간에 모든 분해가 진행되는 동안의 면적비로 얻어지는 정량적인 값을 사용한 Doyle의²¹ 식으로부터 적분 열분해 진행온도 (IPDT)를 구하여 카본블랙의 표면처리에 따른 열안정성을 설명하였다.

$$IPDT (^\circ C) = A \cdot K \cdot (T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

$$A = \frac{A_1 + A_2}{A_1 + A_2 + A_3} \quad (2)$$



(a)



(b)



(c)

Figure 1. TEM image on the aggregates of carbon blacks before and after chemical treatments.

$$K = \frac{A_1 + A_2}{A_1} \quad (3)$$

여기서, A 는 area ratio of total curve and total TGA thermogram, K 는 coefficient of A , T_i 는 initial experimental temperature, 그리고 T_f 는 final experimental temperature이다.

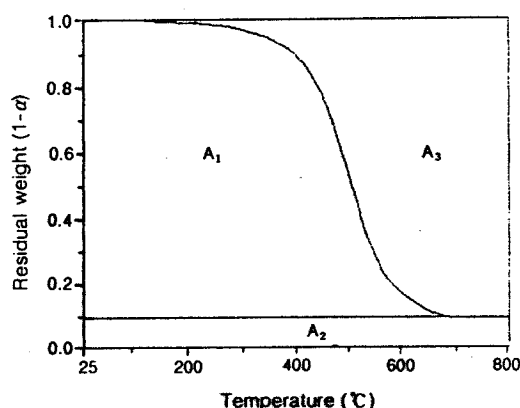


Figure 2. Schematic TGA thermogram for determining A and K for chemical treated carbon black/rubber composites.

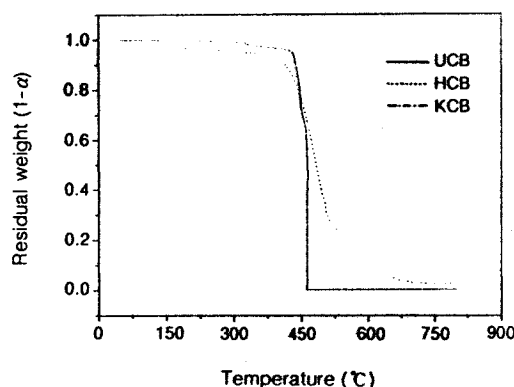


Figure 3. TGA thermograms of carbon black/rubber composites studied.

열 안정성을 고찰할 수 있는 작용 인자들인 열분해 IPDT는 열중량 곡선으로부터 잔존량 감소곡선 부분의 면적 (A_1)과 최종 잔존량의 면적 (A_2)의 합을 전체 면적 ($A_1 + A_2 + A_3$)의 비로 나타낸 A 와, 열중량 곡선의 전체 면적 ($A_1 + A_2$)을 A_1 의 비로 나타낸 K 와 같은 열안정성 지수에 의존하는 함수로서 열안정성을 평가하는 중요한 인자 중의 하나이다.

Fig. 3는 카본블랙의 TGA 분석결과로 25~800°C의 온도에서의 잔존량의 변화량으로부터 얻은 열중량 곡선으로 450°C부근에서 UCB와 KCB의 경우 급격히 이루어지며, HCB는 약 400°C에서 650°C까지 넓은 범위에서 분해가 진행되어지는 것을 볼 수

Table 3. Effect of Surface Treatment on Thermal Stability of Carbon Blacks/Rubber Composites Studied

	IDT (°C)	T_{max} (°C)	A	K	IPDT (°C)	temp. range (°C)
UCB	412	463	0.55	1.01	456	430-470
HCB	387	503	0.60	1.05	510	400-670
KCB	412	464	0.56	1.00	456	430-470

있다. 이를 바탕으로 분석한 결과를 Table 3에 열분해 개시온도 (IDT), 중점 온도 (T_{max}), 열분해 진행 온도 (IPDT) 및 열분해 온도구간으로 각각 표면처리

에 따른 열안정성을 고찰하였다. 본 실험 결과로부터 HCB의 경우 IDT는 약간 감소하였지만 열 저항에 대한 온도 구간의 증가와 T_{max} 의 향상 그리고 열 안정성 면에서 특히 중요한 작용 인자인 IPDT 또한 A 와 K 의 증가에 따라 열 안정성이 향상되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 산성 용액으로 표면처리한 HCB는 aggregate의 발달로 인하여 열 접촉 면적의 감소로 저항력이 증가되어 열안정성의 향상을 보여준다고 사료되며, KCB의 경우에는 UCB와 거의 유사한 거동을 보이는 것으로 본래 표면 염기도가 발달된 UCB에 염기성 표면처리로 큰 영향을 끼치지 않음을 알 수 있다. 이것으로부터 열안정성은 관능기의 역할 즉, 산염기도 변화에 따라 달라지는 따른 비표면적 (BET 및 BJH)과 밀접한 관련이 있다고 사료된다.

분해온도 구간으로 열안정성을 평가하면 HCB의 경우 산 표면처리에 따른 비표면적의 감소는 공정과정 중 분산단계에서 일반적인 agglomerate 형태보다 발달된 구조의 형성으로 인하여 UCB와 KCB와는 달리 넓은 온도구간내에서 분해반응이 일어난다. 이는 고무와 카본블랙으로 카본블랙 자체에 형성되어 있는 산 염기 반응에 의한 생성물이 표면과 산소의 접촉면적을 감소시켜 UCB와 KCB가 분해되는 430~470°C보다 증가된 400~670°C의 온도구간에 대한 열분해 온도 구간을 보임에 따라 열안정성의 향상을 볼 수 있다.

한편, 열 분해되기 어려운 정도를 나타낼 수 있는 한 척도로 Horowitz-Metzger의²² 적분식을 이용하면 속도론적인 고찰이 가능해 진다고 알려져 있다. 활성화 에너지는 식 (4)로부터 구하였다.

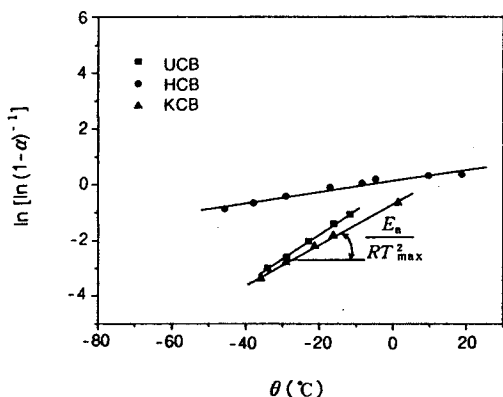


Figure 4. Plot of $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ versus θ for carbon black/rubber composites studied.

Table 4. Decomposition Activation Energies of Carbon Blacks/Rubber Composites Studied

	$\ln[\ln(1-a)^{-1}]$	$\theta (= T - T_{\max})$ (°C)	$E_a/T_{\max}^2$ (°C)	E_a (kJ·mol ⁻¹)
UCB	-36	-3.37	0.086	391
	-29	-2.79		
	-21	-2.20		
	-16	-1.82		
	1	-0.67		
HCB	-46	-0.87	0.020	100
	-38	-0.67		
	-29	-0.43		
	-17	-0.11		
	-8	0.03		
	-5	0.18		
	10	0.30		
	19	0.36		
KCB	-34	-2.99	0.072	325
	-29	-2.59		
	-23	-2.02		
	-16	-1.41		
	-12	-1.07		

$$\ln[\ln(1-a)^{-1}] = \frac{E_a \theta}{RT_{\max}^2} \quad (4)$$

여기서, θ 는 $T - T_{\max}$, a 는 decomposed fraction, E_a 는 decomposed activation energy 그리고 R 은 gas constant이다.

Fig. 4에 본 실험의 활성화 에너지를 나타내기 위

한 시편의 $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ 과 θ 의 기울기를 나타내었으며, Table 4에 본 식 (4)에서 구한 결과를 나타내었다. 본 결과로부터 일정한 열분해 온도에서의 분해는 HCB의 경우에 오히려 빠르게 진행되고 있음을 활성화 에너지의 감소를 통해 알 수 있다. 이것은 산성처리에 의한 aggregate의 발달이 카본블랙/고무 복합재료 표면에서 내부 구조로의 열전달을 증가시킴에 따라 휘발성 부산물의 확산속도를 증가시켜 미처리 카본블랙에 비해 낮은 분해 활성화 에너지를 나타낸다고 사료된다.

결론

산성 및 염기성 용액의 침착에 의한 각 카본블랙의 표면 성질과 그에 따른 TGA 분석 결과로부터 IDT, $T_{\max}$, IPDT 및 분해온도 구간 등을 통하여 열 안정성과 활성화 에너지를 알아 보았다. 이러한 산성 표면처리에 따른 결과로부터 특히 IPDT와 증가된 열분해 온도 구간에서 열안정성이 향상되었음을 알 수 있었으나 활성화 에너지를 통하여 속도론적인 측면에선 오히려 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 염기성 표면처리 열안정성은 처리하지 않은 카본블랙/고무 복합재료와 거의 유사한 거동을 보였다. 이러한 결과를 통하여 일반적인 산-염기 상호반응에 의한 각각의 표면처리는 카본블랙 표면의 물리적 성질 변화 중, 특히 비표면적의 발달 정도를 가져 오며 카본블랙/고무 복합재료의 열안정성의 변화를 결정하는 중요한 인자로 사료된다.

참고 문헌

1. J. B. Donnet and A. Voet, "Carbon Black", Marcel Dekker, New York, 1976.
2. S. D. Gehman and J. E. Field, *Rubber Chem. Technol.*, **20**, 87 (1947).
3. F. K. Schoenfeld, *Rubber Chem. Technol.*, **8**, 483 (1935).
4. J. B. Donnet, R. C. Bansal, and M. J. Wang, "Carbon Black", Marcel Dekker, New York, 1993.
5. S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. J. P. Hsu, p. 385, Marcel Dekker, New York, 1999.
6. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 410

- (1975).
7. E. Papirer and D. Y. Wu, *Carbon*, **28**, 393 (1990).
8. A. K. Manna, A. K. Bhattacharyya, P. P. De, D. K. Tripathy, S. K. De, and D. G. Peiffer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 557 (1999).
9. A. I. Medalia, "Plastics Engineering", Marcel Dekker, New York, 1984.
10. G. Kraus, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 199 (1972).
11. J. R. Dunn, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 686 (1978).
12. C. Nah and S. Kaang, *J. Polym. Eng.*, **17**, 323 (1997).
13. A. K. Bhowmick, S. Rampalli, K. Gallagher, R. Seeger, and D. McIntyre, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1125 (1987).
14. H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, **16**, 197 (1966).
15. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
16. E. P. Barret, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
17. C. R. Herd, G. C. McDonald, and W. M. Hess, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 107 (1992).
18. S. J. Park and K. D. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 186 (1999).
19. C. A. Frysz and D. D. L. Chung, *Carbon*, **35**, 1111 (1997).
20. G. R. Cotton, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 61 (1981).
21. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
22. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).