

마그네타이트가 충전된 NBR의 전기적 특성 및 물성 연구

최교창 · 이은경 · 최세영 · 박수진*[†]

청주대학교 화학과, *한국화학연구원 화학소재연구부
(2002년 7월 16일 접수, 2002년 12월 4일 채택)

Electrical and Physical Properties of Magnetite-Filled NBR

Kyo-Chang Choi, Eun-Kyoung Lee, Sei-Young Choi, and Soo-Jin Park*[†]

Department of Chemistry, Chongju University, Chongju 360-764, Korea

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

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

[†]e-mail: psjin@kriect.re.kr

(Received July 16, 2002; accepted December 4, 2002)

초록 : 본 연구에서는 Fe_3O_4 (magnetite)의 함량 변화와 온도 변화가 NBR/ Fe_3O_4 혼합물의 전기전도도 (σ)에 미치는 영향을 조사하였다. 최소 최적 혼합비 (percolation threshold, P_c) 개념이 본 연구에서 제조한 전도성 입자가 충전된 복합체에 적용되며, 혼합물내 Fe_3O_4 의 농도가 22%를 초과할 때 σ 가 급격히 증가함을 확인하였다. σ 의 온도 의존성은 P_c 또는 그 이하에서 열적으로 활성화되며, 마그네타이트가 NBR 고무의 강화 및 전도성 충전제로서의 역할을 할 수 있음을 조사하였으며, 충전제 함량이 30 phr인 복합체는 실온에서 고전압을 걸어줄 경우 전류는 전압제곱에 비례한 것으로 나타났다. 또한, 50 phr의 마그네타이트가 충전된 복합체가 최적의 물리적 가교점으로 인하여 가장 우수한 인장강도와 파단시 신장율을 보였으며 모듈러스가 마그네타이트의 강화효과 및 혼합물의 토오크 곡선으로부터 얻은 점도와 관련이 있음을 확인하였다.

ABSTRACT : In this work, the effect of different contents of Fe_3O_4 and temperature variation on the electrical conductivity (σ) in the polar acrylonitrile butadiene rubber (NBR)/ Fe_3O_4 (magnetite) mixture system was investigated. It was found that the percolation threshold concept holds true for the conductive particle-filled composites where σ indicates a nearly sharp increase when the concentration of magnetite in the mixture exceeds 22%. The temperature dependence of σ was thermally activated below and at the percolation threshold (P_c). Magnetite acted as reinforcing and conductive filler for NBR. At room temperature and higher voltages, the electrical current was proportional to the square of voltage ($I \propto V^2$) for the composites which contain 30 phr of magnetite. Moreover, it was shown that the composites with magnetite of 50 phr showed the highest tensile strength and elongation at break, which was due to the formation of optimal physical interlock and crosslinking. The results of 100%, 200%, and 300% Young moduli said that the moduli are largely correlated with reinforcement effect of magnetite and viscosity of the blends from torque curve.

Keywords : electrical conductivity, percolation threshold, physical interlock, reinforcement effect.

1. 서론

최근 전도성 고분자는 전지, 대전방지, 전자파 차폐 등의 재료로써 여러 산업분야에 이용되고 있다. 비편재화(delocalization)된 공액 이중결합(π -conjugated)을 갖는 고분자는 n-type 금속이나 이온 등의 도핑에 의해 산화 또는 환원됨으로써 분자내 또는 분자 간 전자의 이동이

용이해짐에 따라 전기전도도(σ)를 반도체에서 도체 영역에 이르기까지 변화시킬 수 있으며, 이러한 특성을 가진 것은 전도성 고분자로 알려져 있다. 이들은 열역학적으로 산화·환원상태로 인하여 연속적인 전기적 활성을 유지함과 동시에 전기변색 현상을 보이는 것으로 알려져 있다.^{1,2}

전도성 고분자의 특성은 1977년도에 가장 단순한 π -

공명 구조를 가지는 폴리아세틸렌 (polyacetylene)에서 처음으로 발견되었으며, 요오드로 도핑하면 σ 가 10^9 배 이상 증가하는 현상이 관찰되었다.^{3,4} 그 후, 폴리아닐린 (polyaniline, 이하 PANi), 폴리피롤 (polypyrrole), 폴리페닐렌 설파이드 (polyphenylene sulfide) 등의 다양한 전기 전도성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 전기장비, 압력 스위치 그리고 기존의 정전기 분산을^{5,6} 목적으로 한 반도체 물질의 응용뿐만 아니라 EMI (electromagnetic interference) 차폐, 바닥 가열재료 등의 중요한 전략적 물질로서의 새로운 연구가 활성화되었다. PANi가 *p*-톨루엔 설펜산 (*p*-toluene sulfonic acid) 등의 양성자산에 의해 유기용매에 용해됨으로써 향상된 제조 물성 및 우수한 σ 를 얻을 수 있었음에도 불구하고 기존의 고분자 재료에 비해 유기 전도성 고분자가 갖는 취약한 가공성, 유연성 및 용해성 등의 단점으로 인해 여전히 응용에 많은 문제점이 있다.⁷

고분자 물질이 공액 이중결합을 가지게 되면 π 결합하고 있는 전자들이 비편재화되고, 그 결과 분자내 전자 이동이 가능할 것으로 예측되기 때문에 포화도가 높은 고무일수록 전자의 활동이 어려워 전도도가 현저히 낮아진다.^{1,8} 한편, 천연고무나 합성고무의 σ 는 10^{-10} S/cm 부근 또는 그 이하로서 탄소원자가 sp^3 혼성구조를 갖는 C-C 포화 결합을 하고 있기 때문에 전기 절연성이다. 전도성을 목적으로 한 기존 연구에 사용된 고분자재료는 주로 부도체인 범용 고분자 구조체에 금속재 또는 탄소재의 분말, 섬유 등을 혼합 또는 분산시킨 것으로 알려져 있다.⁹

지금까지 대부분의 전도성 고무 복합체에 대한 연구는 비극성 매트릭스를 기본으로 한 것이다. 따라서, 본 연구에서는 저온에서의 유연성 및 내노화성이 우수하며 비교적 높은 온도에서 아크릴로니트릴 (acrylonitrile) 함량에 따른 열저항성이 양호하고, 특히 니트릴 그룹에 의한 극성으로 인하여 내유성이 우수한 acrylonitrile butadiene rubber (NBR)을 선택하였다. 또한, 전도성 충전제로 사용될 수 있는 금속이 산화에 불안정하기 때문에 금속산화물의 형태인 자철광 (Fe_3O_4)을 제조, 사용하여 혼합분산계 전도성 고무 복합체를 제조하였으며, 이들은 무질서하게 분산된 전도성 입자를 함유한 절연성 매트릭스를 지니고 있다.

본 연구에서는 최소 최적 혼합비 (percolation threshold, P_c) 개념을 이용하여 충전제 농도와 σ 의 관계에 대하여 고찰해 보았으며, 제조 공정시 시간의 함수로서 토르크 (torque) 변화를 측정하여 충전제가 가황과정에 미치는 영향에 대하여 고찰해 보았다. 또한, 충전제의 영향 및 분산정도가 기계적 물성과 σ 에 미치는 영향에

대하여 고찰하였다.

2. 실험

재료 및 배합조성. 본 실험에서는 Zeon 사의 NBR (아크릴로 니트릴 함량 = 31%, Nippol N-32)을 선택하였으며, 전도성 충전제로는 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $(CH_2)_6N_4$ (hexamethylene tetramine), $NaNO_2$ 로부터 Fe_3O_4 (surface area=340 m^2/kg , magnetite)를 제조·사용하였고,^{10,11} Fe_2O_3 는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 또한, Am Cynamid사의 *N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfonamide* (TBBS)를 가황 촉진제로, ZnO와 stearic acid를 가황 촉진조제로 사용하고 가교제로는 황을 사용하였으며 Table 1과 같은 조성으로 제조하였다.

혼합물 제조. Table 1의 조성에 따라 혼련은 지름이 0.2 m, 길이 0.51 m, 회전비 1:1.25인 고무용 롤밀을 사용하였고, ZnO, stearic acid, 그리고 전도성 충전제 순으로 첨가한 후, 15분 동안 분산시켰으며 170 °C에서 30분간 가황시켜 oscillating disk rheometer (ODR) 시험편을 $140 \times 120 \times 2$ mm³ 크기로 제작하였다. 혼합물의 명칭을 전도성 충전제 양에 따라 10M-NBR, 20M-NBR, 30M-NBR, 40M-NBR, 50M-NBR 그리고 60M-NBR로 하였으며, 이때 숫자는 충전제의 고무에 대한 phr을 나타낸다.

특성시험. Monsanto model TM-200의 ODR을 사용하여 170 °C에서 20분간 가황 특성을 비교하였고, 충전제 함량에 따른 기계적 물성을 알아보기 위해 인장강도, 인장응력 및 신장율은 Monsanto model Tensometer-10의 만능인장시험기 (이하 UTM)를 이용하였으며, KS 3호형으로 인장속도는 500 ± 25 mm/min으로 하였다. 전기적인 특성을 알아보기 위해 전도성 복합체를 $8 \times 10 \times 0.2$ cm 크기의 압착 sheet로 제조하여 사용하였다. 충전제 배합에 따른 가황고무 σ 의 전압 및 온도 의존성을 Hewlett Packard Co. model 4329A를 이용하여 four-probe 방법으로 측정하였으며, 온도에 따른 σ 는 일정한 전압하에서 온도에 따른 저항을 측정하여 전도도 값으로 변환한 것이

Table 1. Magnetite-Filled Composite Formulation

ingredients	(phr) ^a
NBR (Nippol N-32)	100
<i>N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfonamide</i> (TBBS)	0.7
zinc oxide	3
stearic acid	1.5
sulfur	1
magnetite	variable (10~60)

^a Parts per hundred parts of rubber by weight.

다. 또한 서로 다른 온도에서 Fe₃O₄의 함량이 각각 10, 20, 30 phr인 전도성 복합체의 전류-전압 특성을 비교 고찰하였다.

3. 결과 및 토론

전도성 충전제인 Fe₃O₄가 변량 배합된 NBR 복합체 제조시 시간에 따른 토오크 변화 특성을 Figure 1에 나타내었다. 제시된 바와 같이 곡선에서 관찰되는 값의 차이는 전도성 충전제의 함량에 의한 것이며, 혼합물의 구성 성분 간 물리적 상호작용으로 인한 것으로 생각되어진다.¹² 즉, 전도성 충전제의 양이 증가함에 따라 토오크 값이 증가함을 볼 수 있으며 점도 증가에 의한 영향으로 설명된다. 시간에 따른 토오크 곡선은 (a) NBR의 가소화 및 전도성 충전제의 첨가, (b) 혼합, 균질화 (homogenization) 및 구성 성분 간 반응, 그리고 (c) 반응의 평형 세 구간으로 나눌 수 있다. (a) 단계는 일반적인 경화 거동으로 볼 수 있으며, (b) 단계의 경우, 토오크의 증가는 NBR 매트릭스 내부로의 전도성 충전제의 분산 및 NBR과의 물리적 얽힘 상태가 형성됨과 동시에 가교반응이 일어나기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

Figure 2는 실온에서의 Fe₃O₄ 함량에 따른 전도성 복합체의 σ 를 나타낸 것이다. 농도에 따른 σ 의 값이 30 phr까지 일정하게 조금씩 증가하지만, Fe₃O₄의 함량이 30 phr 이상에서 σ 가 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이 농도가 임계농도로 간주되며 Table 1에 따라 혼합물에 대한 분율이 22%를 나타낸다. 이는 혼합물내의 Fe₃O₄ 분율이 22%를 넘어설 때 σ 가 현저하게 증가함을 의미하며, 달리 표현하면 제조된 전도성 복합체의 percolation threshold (P_c)가 0.22라 할 수 있다.

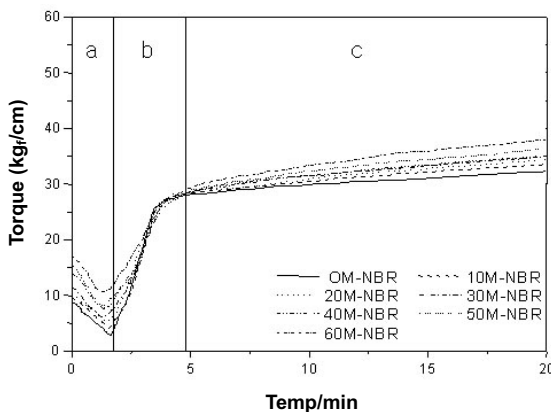


Figure 1. Torque curves as a function of processing time for 0M-NBR, 10M-NBR, 20M-NBR, 30M-NBR, 40M-NBR, 50M-NBR, and 60M-NBR composites.

Figure 3은 제조된 전도성 충전제인 Fe₃O₄과 Fe₂O₃의 온도에 따른 σ 를 비교한 것이다. 비교적 낮은 온도범위에서는 σ 값이 온도가 증가함에 따라 감소하지만 약 370 K 이상에서는 온도가 증가함에 따라 전하 캐리어의 활성화에 의하여 σ 값이 증가하였고, Fe₃O₄가 Fe₂O₃보다 높은 σ 값을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 이는 Fe₃O₄의 화학적 조성이 Fe³⁺(Fe^{II}Fe^{III})O₄로서 T_d 자리에 Fe³⁺가 위치하고 O_h 자리에는 Fe²⁺ 및 Fe³⁺가 절반씩 차지하는 역 스피넬 (inverse spinel) 구조를 하고 있기 때문에 Fe³⁺만 가진 Fe₂O₃에 비해 큰 σ 를 가지기 때문이다.¹³

Figure 4는 온도에 따른 σ 를 측정한 결과이다. 전도성 충전제인 Fe₃O₄의 함량이 10, 20, 30 phr인 전도성 복합체의 σ 는 실온에서의 σ 와 비교해 볼 때 다소 높게 나타나며, 이는 열에 의해 전하 캐리어가 활성화된 것임을 확인할 수 있다. 그러나 Fe₃O₄의 함량이 40, 50 phr인 경우는 온도가 증가함에 따라 감소하다가 344 K 또는

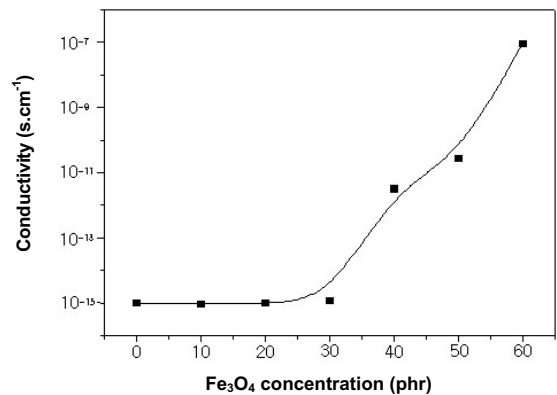


Figure 2. Electrical conductivity of NBR/Fe₃O₄ composites as a function of the Fe₃O₄ concentration at 303 K.

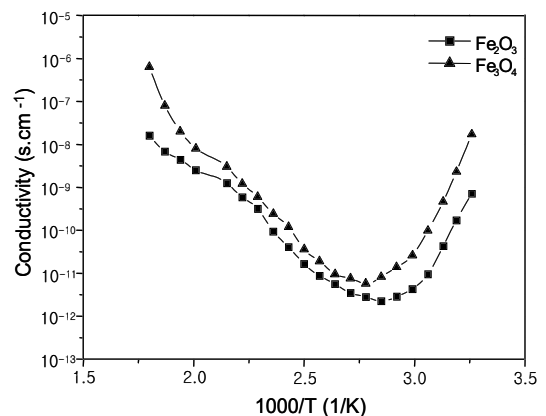


Figure 3. Electrical conductivity-temperature dependence of NBR/Fe₃O₄ composites.

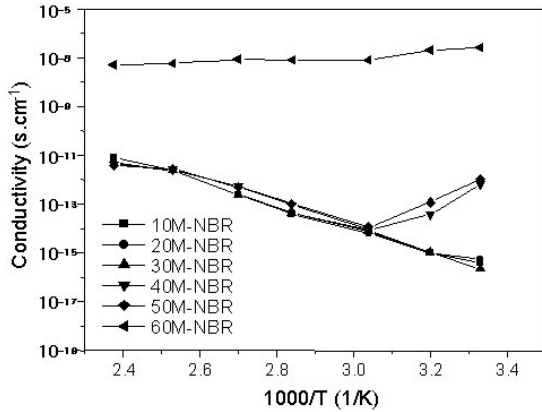


Figure 4. The temperature dependence of electrical conductivity of NBR/Fe₃O₄ composites.

그 이상에서 증가되는 경향을 나타내고 있다. 또한 Fe₃O₄의 함량이 60 phr인 경우, σ 는 금속과 유사한 거동을 보이고 있다. 전도성 충전제인 Fe₃O₄는 P_c 또는 그 이하의 함량인 경우, 고무 매트릭스 내에서 응집체 (agglomerate)를 형성하게 되어 결과적으로 Fe₃O₄ 응집체 간 거리가 커지게 되어 편재화된다. 이에 따라 10, 20, 30 phr의 Fe₃O₄를 함유하는 혼합물의 경우, σ 의 온도 의존성은 전하이동 캐리어가 열적으로 활성화되어 σ 가 향상된다고 사료된다. P_c 이상에서는 Fe₃O₄의 응집체 간 간격이 작게 되고 비편재화되어 온도가 증가함에 따라 Fe₃O₄ 응집체의 파괴와 더불어 고무의 팽창이 발생되어 응집체 간 간격이 증가함에 따라 σ 의 감소로 이어지게 된다. Ali와 Hashem에¹⁴ 따르면, 이러한 σ 의 감소가 344 K를 전후로 하여 다시 증가하는 현상은 온도가 증가함에 따라 전도성 충전제 간 분리간격의 증가가 충전제 응집체의 비편재 상태에서 편재 상태로 되는 임계값에 도달하게 되고, 이에 따라 σ 의 온도 의존성이 감소에서 증가로 변한다고 보고되어 있다. 따라서, 과량으로 충전된 혼합물의 경우, 고무는 응집체에 의해 압축되어 온도에 따른 열팽창이 σ 의 온도 의존성에 영향을 미치지 않는다고 설명할 수 있다.

Figures 5~7은 다른 온도에서의 전도성 충전제의 함량이 10, 20, 30 phr인 복합체의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 제시된 모든 온도에서 충전제 함량이 10, 20 phr인 경우, 전압에 따른 전류는 일정하게 변하는 것을 확인할 수 있다. 달리 표현하면 P_c 이하에서는 전도성 복합체가 제시된 모든 온도에서 옴의 법칙을 따른다. 하지만, P_c 를 의미하는 전도성 충전제의 함량이 30 phr인 복합체는 실온 (303 K)에서 고전압을 걸어줄 경우, 전류는 전압 제곱에 비례하는 것으로 나타난다. 이는 Malcolm의¹⁵ 보고와 같이 P_c 값을 전후로 하여 달리 해석되며,

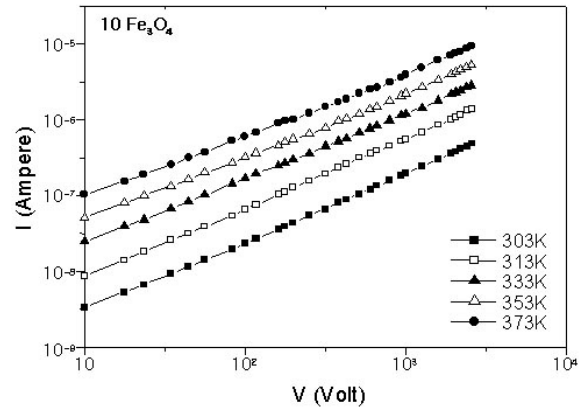


Figure 5. I - V characteristic at different temperatures for composites containing 10 phr of Fe₃O₄.

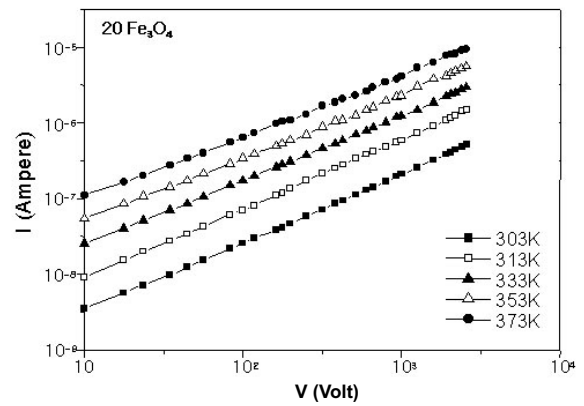


Figure 6. I - V characteristic at different temperatures for composites containing 20 phr of Fe₃O₄.

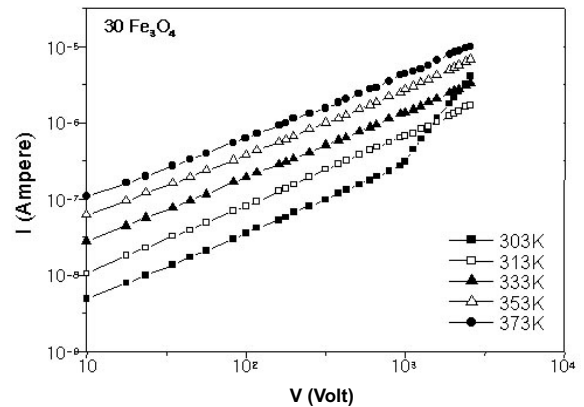


Figure 7. I - V characteristic at different temperatures for composites containing 30 phr of Fe₃O₄.

P_c 의 경우 B전류는 벌크상 내의 전하 이동 캐리어의 속도에 의해 영향을 받으며, 전도도 특성이 옴의 법칙 ($I \propto V$)에 따르지만, P_c 의 경우 실온에서 고전압을 걸어줄 때 $I \propto V^2$ 이 성립되며, space-charge limited current (SCLC)

가 발생하는 것으로 이해할 수 있으며, SCLC는 전하 캐리어의 이동속도에 의한 것이 아닌 캐리어의 점유효과에 의한 것으로 캐리어 방전이 충분히 자유로운 경우 발생하기 때문으로 사료된다.

Fe_3O_4 의 분산 정도를 알아보기 위해 혼합물의 SEM 측정결과를 Figure 8에 나타내었다. 10M-NBR과 20M-NBR의 경우, 응집체가 존재하며 30, 40, 50 및 60M-NBR은 응집체가 형성되어 있지만, 비교적 고른 분산상태를 나타내는 것을 관찰할 수 있으며 다음에 제시되는 기계적 물성과 연관된다. Fe_3O_4 의 NBR 내부로의 분산은 단순히 입자의 분산 또는 혼합이 아니라 제시된바대로 응집체를 파괴하여 결과적으로 매트릭스와 접촉할 수 있는 표면적을 크게 하는 역할을 한다. 또한 Fe_3O_4 의 분산 정도는 이미 Figure 1에 제시된 바와 같이 토오르크 곡선

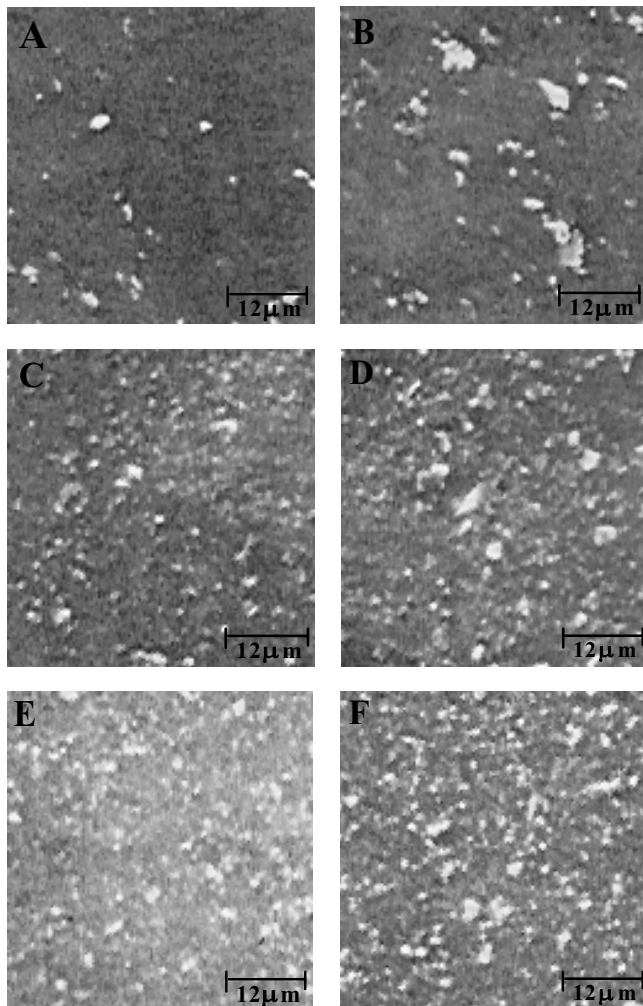


Figure 8. SEM photomicrographs of the fracture surface of (A) 10M-NBR, (B) 20M-NBR, (C) 30M-NBR, (D) 40M-NBR, (E) 50M-NBR, and (F) 60M-NBR composite films ($2500\times$).

에서 나타난 점도의 영향을 받는다고 알려져 있으며,¹⁶ 이로 인하여 기계적 물성도 변화할 것으로 예측된다.

도전성 입자가 충전된 NBR 복합체의 인장강도와 파단시 신장율을 Figure 9에 나타내었다. 제시된 바와 같이 50M-NBR 혼합물이 가장 높은 인장강도 및 신장율을 보이고 있는데, 이는 Ventras와 공동연구자들이¹⁷ 보고한 고분자 혼합물의 자유부피 효과로 설명될 수 있다. 다시 말하면 충전제 함량이 50 phr인 혼합물이 구조강화 효과를 제공하는 최적의 물리적 얽힘 (physical interlock)을^{18,19} 형성하여 물리적 가교점 역할을 하는 많은 결속점을 형성한 결과라 사료된다. 그러나 10, 20, 30 또는 40M-NBR 혼합물의 경우, 물리적 가교점을 형성할 수 있는 충전제의 양이 충분치 않기 때문에 인장강도 및 신장율 등의 기계적 물성 저하로 이어진다. 이와는 반대로, 60M-NBR은 상대적으로 충전제 양이 많아짐에 따라 적절한 물리적 얽힘을 형성함에 있어 서로 경쟁적인 역할을 하기 때문에 물리적 얽힘 성장에 저해요소가 되는 것으로 생각되어지며, 또한 인장강도 및 파단시 신장율은 상간 계면접착에 의존하는 것으로 알려져 있다.²⁰ 접착이 완벽하지 않은 경우, 시료 파단으로 이어지는 미세 균열이 계면부분에 발생되고 결과적으로 계면접착을 약하게 만들기 때문에 고른 분산을 통하여 고분자 매트릭스와 접촉할 수 있는 표면적을 증대시키는 것이 중요하다.

Figure 10은 도전성 충전 NBR 복합체의 100, 200, 그리고 300% 인장응력을 시험한 결과이다. 제시된 바대로 영모듈러스는 Fe_3O_4 의 양이 증가함에 따라 증가하였으며, 이는 충전제의 강화효과 때문인 것으로 생각되어지며, 토오르크 곡선에서 볼 수 있는 충전제 양에 따른 혼합물의 점도와 관련이 있다고 보고되어 있다.¹⁴ 따라서, 60M-NBR 혼합물이 가장 높은 값을 보이며 가황특성에서 본

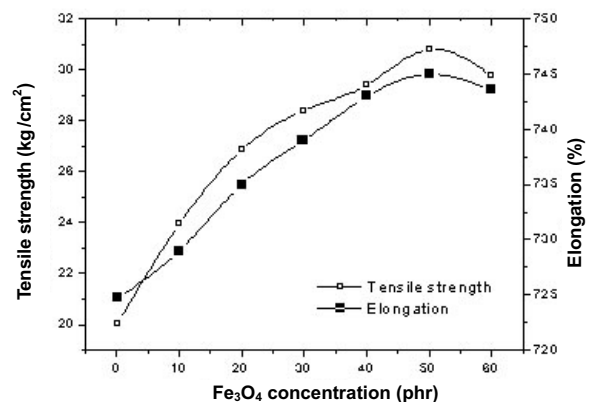


Figure 9. Tension at rupture and elongation at break variation of NBR/ Fe_3O_4 composites as a function of Fe_3O_4 concentration.

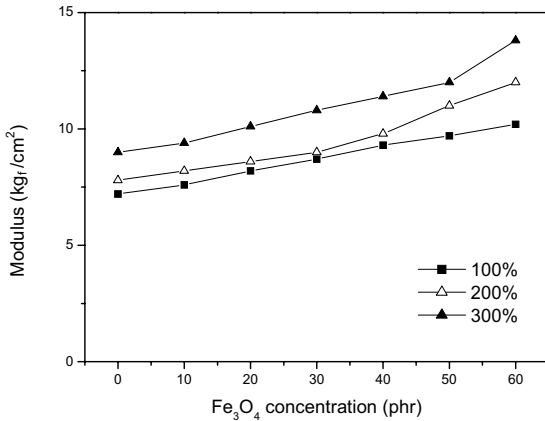


Figure 10. Young's modulus variation of NBR/Fe₃O₄ composites as a function of Fe₃O₄ concentration.

토오크 곡선의 점도 때문인 것으로 해석할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 FeCl₂ · 4H₂O, (CH₂)₆N₄ (hexamethylene tetramine) 그리고 NaNO₂로부터 Fe₃O₄ (magnetite)를 제조하고 극성인 NBR 고무에 배합하여 전도성 충전제 농도와 온도 변화에 따른 전기전도도(σ)를 조사하였다. 혼합물 내 Fe₃O₄의 농도가 22%를 초과할 때 σ가 급격히 증가함을 확인하였으며 percolation threshold (P_c)는 0.22를 나타내었다. σ의 온도 의존성은 P_c 또는 그 이하에서 열적으로 활성화되며 마그네이트가 NBR의 강화 및 전도성 충전제로서의 역할을 할 수 있음을 확인할 수 있었으며, 충전제 함량이 30 phr인 복합체는 실온에서 고전압을 걸어줄 경우, 전류는 전압제곱에 비례하는 것으로 나타났다. 또한, 50 phr의 마그네이트가 충전된 복합체가 최적의 물리적 가교점 형성으로 인하여 가장 우수한 인장강도와 파단시 신장율을 보였으며 모듈러스가 마그네이트의 강화효과 및 혼합물의 가황 토오크 곡선으로부터 얻은 점도와 관련이 있음을 확인하였다.

References

1. T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, T. A. Skotheim, Editor, Marcel Dekker, New York, 1986.
2. J. C. Salamone, *Encyclopedia of Polymeric Materials*, J. C. Salamone, Editor, CRC Press, New York, 1996.
3. A. Pron and P. Rannou, *Progr. Polym. Sci.*, **27**, 135 (2002).
4. F. Faez, W. A. Gazotti, and M. A. Paoli, *Polymer*, **40**, 5497 (1999).
5. K. P. Sau, T. K. Chaki, and D. Khastgir, *Polymer*, **39**, 6461 (1998).
6. M. Wan, M. Li, J. Li, and Z. Li, *Thin Solid Films*, **259**, 188 (1995).
7. M. E. Leyva, G. M. O Barra, and B. G. Soares, *Synthetic Metals*, **123**, 443 (1998).
8. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 311 (2000).
9. D. Kumar and R. C. Sharma, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1053 (2001).
10. G. Bauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, G. Bauer, Editor, Academic Press, New York, Vol 2 (1969).
11. B. Gillot, A. Rousset, J. Paris, and P. Barret, *International Symposium on the Reactivity of Solids*, 8th Ed., B. Gillot, A. Rousset, J. Paris, and P. Barret, Editors, Plenum Press, New York, 1977.
12. R. Faez and M. A. Paoli, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1139 (2001).
13. M. K. El-Mansy, N. M. Shash, M. H. Maklad, and E. M. Diefallah, *Mater. Chem. Phys.*, **52**, 71 (1998).
14. M. H. Ali and A. A. Hashem, *J. Mater. Process. Technol.*, **68**, 168 (1997).
15. D. Malcolm, *Radiation Chemistry of Macromolecules*, D. Malcolm, Editor, Academic Press, New York, 1972.
16. R. Faez and M. A. Paoli, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1139 (2001).
17. J. S. Ventras, J. L. Duda, and H. C. Ling, *Macromolecules*, **21**, 1470 (1988).
18. S. J. Park and M. K. Seo, *Carbon*, **39**, 1229 (2001).
19. S. J. Park, M. S. Cho, and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 60 (2000).
20. F. Carmona and J. Ravier, *Carbon*, **40**, 151 (2002).