

산-염기 표면반응이 탄화규소/PMMA 나노복합재료의 열적·기계적 계면특성에 미치는 영향

박수진[†] · 오진석

한국화학연구원 화학소재연구부
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2005년 3월 17일 접수, 2005년 10월 6일 채택)

Roles of Acid-Base Surface Interaction on Thermal and Mechanical Interfacial Behaviors of SiC/PMMA Nanocomposites

Soo-Jin Park[†] and Jin-Seok Oh

Advanced Materials Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 17 March 2005; accepted 6 October 2005)

요 약

본 실험은 화학적 표면처리된 탄화규소(SiC)가 PMMA 나노복합재료의 열안정성 및 기계적 계면특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 표면처리된 SiC의 표면특성은 산·염기도, 접촉각 측정 그리고 FT-IR을 사용하여 알아보았으며, SiC/PMMA 나노복합재료의 열안정성은 열중량 분석을 통하여 알아보았다. 또한, 기계적 계면물성은 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC})와 임계 변형에너지 방출속도(critical strain energy release rate, G_{IC}) 측정을 통해 고찰하였다. 실험결과, 산성 용액으로 표면처리한 SiC(A-SiC)의 표면 산도가 염기성(B-SiC) 또는 표면처리 하지 않은 SiC(V-SiC)보다 높았으며, 접촉각 측정 결과, 산성 용액으로 표면처리한 극성요소 증가에 기인하는 A-SiC의 표면자유에너지를 증가시켰다. K_{IC} 와 G_{IC} 같은 기계적 계면성질은 A-SiC가 향상되었는데, 이러한 결과는 충전재와 고분자 사슬간의 산·염기 상호작용에 의한 계면결합력의 향상에 의한 것으로 판단된다.

Abstract – In this work, the effect of chemical treatments on surface properties of SiC was investigated in thermal and mechanical interfacial behaviors of SiC/PMMA nanocomposites. The acid/base value, contact angles, and FT-IR analysis were performed for the study of surface characteristics of the SiC studied. The thermal stabilities of the SiC/PMMA nanocomposites were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). Also the mechanical interfacial properties of the composites were studied in critical stress intensity factor (K_{IC}) and critical strain energy release rate (G_{IC}) measurements. As a result, the acidically treated SiC (A-SiC) had higher acid value than that of untreated SiC (V-SiC) or basically treated SiC (B-SiC). The acidic solution treatment led to an increase in surface free energy of the SiC, mainly due to the increase of its specific component. Thermal and mechanical interfacial properties of the SiC/PMMA nanocomposites, including initial decomposition temperature (IDT), K_{IC} , and G_{IC} had been improved in the acidic treatment on SiC. This was due to the improvement in the interfacial bonding strength, resulting from the acid-base interfacial interactions between the fillers and polymeric matrix.

Key words: Chemical Treatment, SiC/PMMA Nanocomposites, Thermal Stability, Mechanical Interfacial Properties

1. 서 론

유/무기 나노복합재료는 고분자 기재에 나노크기로 무기질을 충전시켜 제조하는데, 이때 기재와 충전재 사이의 결합력은 입자의 크기, 비표면적, 입자 구조 및 불포화 원자가나 말단기 종류 등과 같은 표면의 물리적 성질이나 각각의 계면활성에 크게 영향을 받는다고 알려졌다. 즉, 기재와 충전재 사이의 계면에서 작용하는 물리적

결합 정도에 따라 복합재료의 물성이 결정된다. 일반적으로 고분자 기재에 충전재를 분산시킬 경우 복합재료의 물성은 두 물질의 중간 물성을 나타낸다는 혼합법칙에 의해 설명될 수 있다[1, 2].

하지만, 실제 복합재료의 물성은 각각의 고유 물성보다는 기재와 분산된 충전재 사이의 계면 결합력에 의해 결정된다고 할 수 있다. 이는 충전재와 기재 각각은 강한 화학적 결합을 하고 있지만, 그 계면은 물리적 결합을 하고 있어 상대적으로 결합력이 낮기 때문이다[3]. 이에 따라 여러 연구자에 의하여 충전재를 열적, 화학적, 전기화학적, 플라즈마, 표면코팅 및 커플링제 표면처리 등을 통해 계면의 관

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: psjin@kriect.re.kr

능기를 증가시켜 계면 결합력을 증대시킴으로써 고분자의 물성을 향상시키려는 연구가 보고되어 왔다[4-8].

계면 결합력은 분자간 인력과 표면자유에너지 관점에서 기술될 수 있으며, 고체의 표면자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 중 접촉각 측정 방법은 여러 공정 중에 일어나는 고체의 흡착, 젖음 및 접촉 등을 예측 가능하게 한다. 이러한 접촉각을 측정하는 방법으로는 크게 Sessile drop method와 Wilhelmy plate method의 두 가지 방법이 알려졌다[9, 10]. 이 중 Sessile drop method는 액을 고체 표면 위에 떨어뜨리고 이때 생기는 각을 측정하는 방법으로 이러한 접촉각이 형성되기 위해서는 액체, 고체 그리고 기체간의 여러 상호작용에 기인한다. 또한, 이러한 젖음성 등을 이용하여 고체 물질의 친수성이나 소수성 등과 같은 물성을 측정할 수 있다[11, 12].

따라서 본 연구는 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 매트릭스에 온강도, 내산화 및 내부식성 열충격저항성, 내마모성, 높은 열전도도 등의 열적·기계적 특성이 우수한 탄화규소(SiC)를 첨가하여 SiC의 표면특성 변화가 SiC/PMMA 나노복합재료의 열안정성에 미치는 영향을 산·염기도, 표면자유에너지 그리고 TGA 분석을 통한 초기 열분해 온도(IDT)와 분해 활성화 에너지(E_d)를 통하여 고찰하고자 하였으며, 기계적 계면물성은 K_{IC} 와 G_{IC} 를 이용하여 알아보았다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 재료 및 전처리

본 연구에서 PMMA는 LG 화학(IH830)에서 제공받아 사용하였으며, SiC는 Aldrich사로부터 제공받아 밀도가 0.069 g/cm^3 이고 입자크기는 45-55 nm의 분말을 사용하였다. SiC의 표면에 있을 수 있는 불순물을 제거하기 위해 증류수를 이용하여 세척하고, 원심분리기로 증류수와 탄화규소를 분리하였다. 이를 3-4회 반복하여 실시한 후 건조 오븐에 넣어 완전 건조시켰다. 또한, 탄화규소(이후 V-SiC)를 0.5 N HCl(A-SiC)과 0.5 N NaOH (B-SiC)에 각각 넣고 SK-760B 진탕기를 이용하여 24시간 동안 90 rpm으로 교반하여 화학적 표면처리를 한 후 증류수로 3회 이상 세척 및 여과 후 완전 건조시켜 사용하였다.

2-2. 표면특성

표면처리된 SiC 표면에 형성되어 있는 표면특성은 표면의 산·염기도를 Boehm법으로[13] 측정하였고, FT-IR(Digilab FTS-165 spectrometer)를 이용하여 분석하였다. FT-IR은 KRS-5 reflection element가 부착된 것으로 wave number $400\text{-}4,000 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 스펙트럼을 분석하였다.

SiC의 표면자유에너지를 고찰하기 위해 Rame-Hart goniometer를 사용하여 sessile drop method로 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정 시 임계 표면장력을 측정하기 위해 젖음액(wetting liquids)을 떨어뜨린 후 형성된 각을 5초 이내에 측정하였다. 접촉각 측정에 사용된 젖음액으로는 증류수, diiodomethane 그리고 ethylene glycol을 사용하였으며, 각 시편에 대해서는 10회 이상 측정하여 그 평균값을 취하였다.

2-3. 시편 제조

5 phr(part per hundred resin)의 V-SiC, A-SiC 그리고 B-SiC를 각각 PMMA와 190 °C, 40 rpm으로 5분 동안 brabender(Brabender instruments

plastic-corder)를 이용하여 혼합하고 190 °C에서 20분 동안 열압착기(carver laboratory press model 2518)를 이용하여 시편을 제조하였다.

2-4. 열적 및 기계적 계면물성

복합재료의 열안정성을 알아보기 위해 열중량 분석기(du Pont, TGA-2950)를 이용하여 질소분위기하에서 30 °C에서 850 °C까지 10 °C/min의 승온속도를 유지하면서 분석하였다. 이때 초기 열분해 온도(initial decomposition temperature, IDT)와 열분해 활성화에너지(decomposition activation energy, E_d) 값의 변화를 조사하여 열안정성을 알아보았다.

제조된 복합재료의 기계적 계면특성은 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC})와 임계 변형에너지 방출속도(critical strain energy release rate, G_{IC}) 측정을 통해 고찰하였다.

K_{IC} 를 측정하기 위해 표면처리된 SiC를 첨가하여 각각 5개의 SENB(single edge notched bending) 시편을 제조하고, 만능 재료 시험기(Universal Testing Machine #1125, Lloyd LR 5K)를 이용하여 ASTM D 5045-91a에 준해 측정하였으며, 지지대간 거리와 시편 두께와의 비(span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하고 cross-head speed는 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 유지하였고, 실험방법의 대략적인 모습을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 표면 특성

본 연구에서는 Boehm의[13] 선택 중화법을 통해 산성 또는 염기성 용액의 선택적인 중화성질을 이용하여 표면 화합물을 정량하였다. 즉 표면산도 측정시 강도가 다른 여러 가지 염기성 용액의 선택 중화 성질을 이용하면 산소화합물의 정량분석이 가능하다. Sodium bicarbonate(NaHCO_3)는 강산성 carboxylic기를 중화하며, sodium carbonate(Na_2CO_3)는 carboxylic기와 약산성 carboxylic기인 lactonic기를, sodium hydroxide(NaOH)는 carboxylic기, lactonic기 그리고 phenolic기를 중화시키므로 서로 상대적인 값을 제하면 각각의 산도를 구할 수 있다. 표면 염기도는 HCl 용액에 의해 중화된 값을 이용하여 산성 용액과 염기성 용액으로 각각 표면처리된 탄화규소 표면관능기의 산·염기도를 구하여 그 변화를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 표면처리하지 않은 V-SiC의 pH는 8.01, 산 및 염기도는 각각 15.3와 20.2이었다. A-SiC는 경우 pH

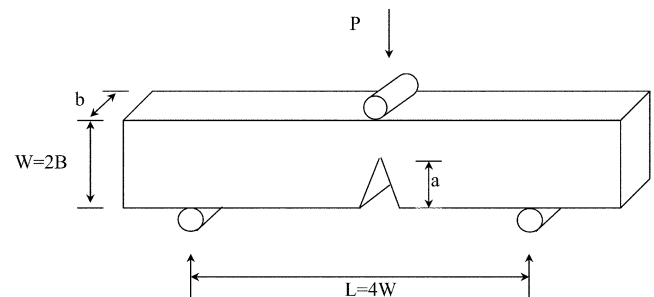


Fig. 1. Critical stress intensity (K_{IC}) test specimen geometry.

P: Fracture force
w: Width of specimen
b: Thickness of specimen
L: Span length between the supports
a: Crack length

Table 1. pH and Acid-base values of V-SiC, A-SiC, and B-SiC

	pH	acid value	base value
V-SiC	8.01	15.3	20.2
A-SiC	5.04	62.1	19.2
B-SiC	8.05	14.2	22.1

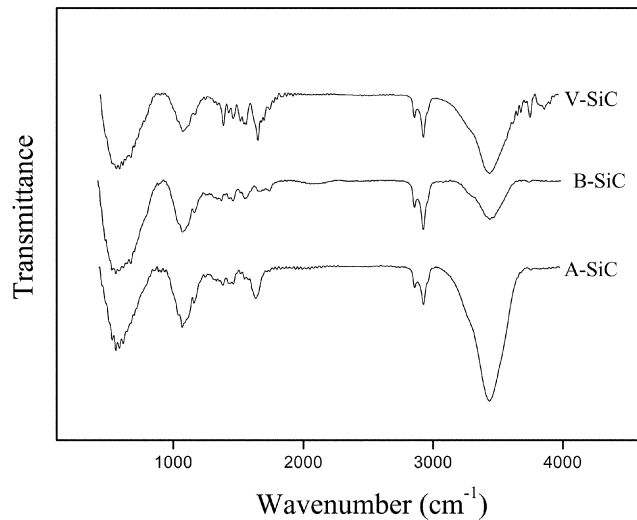


Fig. 2. IR spectra of V-SiC, A-SiC, and B-SiC.

5.04, 염기도는 19.2로 감소하였으며, 표면 산도는 62.1로 증가하였는데, 이는 A-SiC는 표면처리시 SiC 표면이 산성 용액과 반응하면서 산성 관능기가 형성되기 때문으로 판단된다. 반면에 B-SiC의 경우에는 pH가 거의 일정한 반면 표면 염기도는 22.1로 약간 증가하였으나 표면 산도는 14.2로 감소하였다. 이는 염기성 용액으로 표면 처리를 할 경우 염기성 물질인 SiC 표면에 염기성 관능기는 발달하지만, 그 영향이 작아 pH에는 거의 영향을 주지 못하기 때문이라 판단된다. 따라서, A-SiC는 산성 관능기가 발달을 하고, B-SiC의 경우에는 염기성 관능기가 다소 발달하였음을 확인할 수 있었다[14].

표면처리된 탄화규소의 표면특성을 FT-IR을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 모든 탄화규소는 3,500 cm⁻¹에서 -OH기의 전형적인 피크와 1,050 cm⁻¹, 800 cm⁻¹에서 각각 -OH와 -O-의 특성 피크를 확인할 수 있었다. 또한, 3,500 cm⁻¹의 -OH기의 전형적인 피크를 살펴보면 우선 산성 용액으로 표면 처리한 것이 염기성 용액으로 표면처리한 것보다 더 발달하는 것을 관찰할 수 있었으며, 1,600 cm⁻¹-1,800 cm⁻¹의 영역에서 산성 용액으로 표면처리한 경우 새로운 피크를 형성하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 탄화규소의 표면을 산성 용액으로 처리한 결과 생성되는 산성 관능기에 의한 것으로 판단된다[14]. 탄화규소의 표면처리는 산성 용액으로 처리하였을 때 -OH와 -O- group이 다른 염기성 용액으로 표면처리 하는 것에 비해 커지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 탄화규소의 산성 용액으로의 표면처리는 탄화규소 표면의 산소함량과 산성 관능기를 증가시키는 것으로 판단된다.

표면자유에너지는 표면장력을 알고 있는 용매를 이용하여 측정할 수 있으며, Table 2에 본 실험에서 사용한 젖음액(증류수, diiodomethane,

Table 2. Surface free energy characteristic of the testing liquids, measured at 20°C

	γ_L^L	γ_L^{SP}	γ_L
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	50.4	0.38	50.8
Ethylene glycol	31.0	16.7	47.7

Table 3. Variation of the surface free energy of PMMA, V-SiC, A-SiC, and B-SiC

	γ_S	γ_S^L	γ_S^{SP}	γ_S^+	γ_S^-
PMMA	39.2	36.6	2.6	0.16	10.1
V-SiC	55.4	39.1	16.3	2.2	28.9
A-SiC	55.7	41.5	17.4	2.19	24.7
B-SiC	51.9	37.5	14.2	2.3	29.9

그리고 ethylene glycol)의 계면(혹은 표면) 장력과 각각의 성분들의 값을 나타내었다.

Table 3은 매트릭스로 사용된 PMMA와 화학적 표면처리한 SiC를 Table 2에 나타난 젖음액을 사용하여 구한 표면자유에너지를 나타낸 것이다. PMMA는 극성 요소 중 γ_S^L 값이 γ_S^+ 보다 훨씬 큰 값을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 이 결과로부터 PMMA의 표면에는 전자 주개(electron donor) 특성이 많이 존재하는 것으로 판단된다. 또한, SiC의 극성요소 (γ_S^{SP})의 경우에서 A-SiC는 증가하는 반면, B-SiC는 거의 변화가 없는 것을 알 수 있었고, 표면자유에너지의 비극성 요소(γ_S^L)는 거의 변화가 없었다. 따라서 산성 용액으로의 표면처리한 SiC에서 극성요소 (γ_S^{SP})의 증가에 따른 표면자유에너지의 증가를 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 산성 용액을 사용한 표면처리에 따른 산소함량이 증가하여 표면에 산성 관능기가 증가하기 때문으로 판단된다[3, 15-16].

3-2. 열안정성

탄소섬유 강화 복합재료의 열안정성을 고찰하기 위하여 TGA에 의한 E_d 와 IDT 값을 측정하였다. E_d 값은 고분자 물질이 열과 같은 에너지를 외부로부터 받을 때 고분자 분자간의 결합이 분해되는데 요구되는 에너지 값으로서, 기울기 값이 클수록 높은 E_d 값을 가지며 열분해 진행속도가 낮고 높은 값을 가질수록 열안정성이 우수하다고 알려져 있다[17].

Fig. 3은 표면처리된 SiC 첨가에 따른 PMMA 나노 복합재료의 TGA 곡선을 나타낸 것으로서, 이로부터 구한 열안정성 인자들을 Table 4에 정리하였다. 결과에서 알 수 있듯이 초기 열분해 온도(IDT)는 모두 유사한 반면 열분해 후 잔존량은 A-SiC가 첨가된 나노복합재료가 많았는데, 이는 A-SiC가 매트릭스로 사용된 PMMA와 산-염기 상호작용에 의하여 결합력이 향상되었기 때문이라 판단된다.

Fig. 4는 E_d 를 구하기 위하여 Fig. 3의 열분해도로부터 구한 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs. θ 의 그래프를 나타낸 것이다[17]. Table 4에 직선의 기울기(E_d/RT_{max}^2)를 이용하여 구한 E_d 값을 나타내었다. 표면처리된 SiC가 첨가된 PMMA 복합재료의 E_d 는 A-SiC 경우가 B-SiC나 처리하지 않은 V-SiC 보다 약 10% 증가하였는데, 이는 앞에서 언급한 것처럼 매트릭스로 사용된 PMMA와 A-SiC간의 물리적 상호작용에 의한 결합력 향상에 기인한 것이라 판단된다.

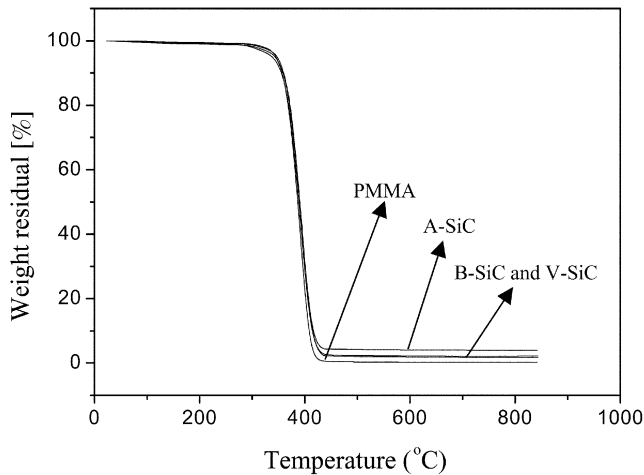


Fig. 3. TGA curves of the composites made with V-SiC, A-SiC, and B-SiC.

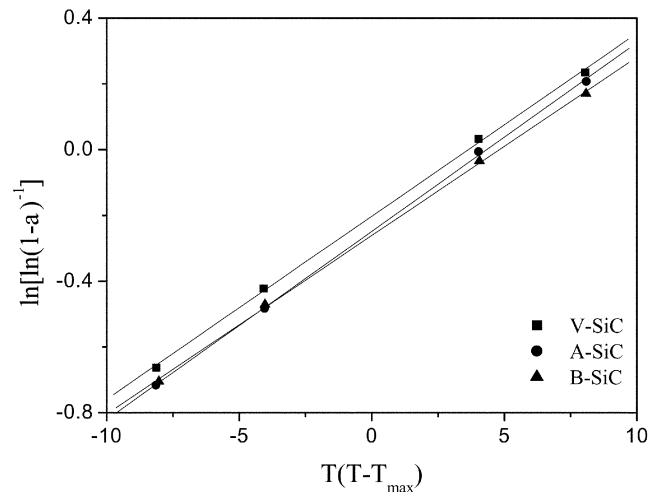


Fig. 4. Plot of $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ vs. θ of the composites made with V-SiC, A-SiC, and B-SiC.

Table 4. Initial decomposition temperature (IDT) and decomposition activation energies (E_d) of the V-SiC, A-SiC, and B-SiC

	IDT (°C)	$\ln [\ln (1-\alpha)^{-1}]$	$\theta (T-T_s)$	E_d/RT_{max}^2	E_d (kJ/mol)
V-SiC	395	-0.99786	-9.788	0.0514	190
		-0.70598	-4.734		
		-0.2105	4.742		
		0.00596	9.822		
A-SiC	399	-1.20566	-12.866	0.0559	207
		-0.71594	-4.686		
		-0.32264	2.346		
		-0.1729	5.354		
B-SiC	393	-1.20566	-12.866	0.0539	200
		-0.84603	-6.773		
		-0.34728	2.378		
		-0.11508	7.445		

3-3. 기계적 물성

일반적으로 충전재가 함침된 복합재료의 기계적 계면특성은 충전재와 매트릭스 사이의 계면 결합력에 크게 의존한다. 즉, 우수한 기계적 특성 및 내구성을 얻기 위해서는 블랜드 시스템을 이루는 각 재료의 강한 화학적 결합력과 구성 요소들 사이의 물리적 계면 접촉력이 더욱 요구된다고 할 수 있다[3, 18-19]. 따라서, 본 연구에서는 표면개질에 따른 복합재료의 기계적 물성을 K_{IC} 와 G_{IC} 를 통하여 알아보았으며, K_{IC} 는 다음 식 (1)을 이용하여 구하였다.

$$K_{IC} = \frac{PL}{bd^{3/2}} \cdot Y \quad (1)$$

여기서 P는 파괴시 하중(kN), L은 span 거리, b는 시편의 넓이(mm), d는 시편의 두께(mm) 그리고 Y는 ASTM E399에 의거한 geometric factor이며, 다음 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{(2+a/d)[0.886+4.64(a/d)^2+14.72(a/d)^3-5.6(a/d)^4]}{(1-a/d)^{3/2}} \quad (2)$$

여기서 a는 시편의 크랙 길이(mm)를 나타낸다.

균열에 의한 물리적 법칙은 균열이 진행되는 동안 필요한 에너지를 기초로 하며, 균열로 인해 발생하는 표면의 완화 에너지가 유용한 에너지보다 작을 경우 균열은 성장하게 된다. Irwin[20]은 단위 길이당 균열 성장하는 동안의 에너지 측정법으로 임계 변형에너지 방출속도(G_{IC})의 개념을 도입하였다. 일반적으로 이 에너지 크기는 충전재와 결합재의 표면성질 또는 사이 계면에 의한 분산력, 결합력, 균열 끝 부분의 변형 정도 그리고 균열의 성장속도 등에 의해 결정된다고 보고되어 있다[19].

또한, G_{IC} 는 K_{IC} 의 결과로부터 계산할 수 있는데, Irwin relationship [20]을 이용하여 동일한 조건하의 응력(stress)과 변형률(strain)에 따라 아래의 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$G_{IC} = \frac{(1-\nu^2)K_{IC}^2}{E} \quad (3)$$

여기서 ν 는 Poisson's ratio($\nu \approx 0.3$) 그리고 E는 파괴인성 측정 조건에서의 tensile modulus(MPa)를 나타낸다.

Fig. 5에 식 (1)과 식 (3)을 이용하여 얻은 나노복합재료의 K_{IC} 값

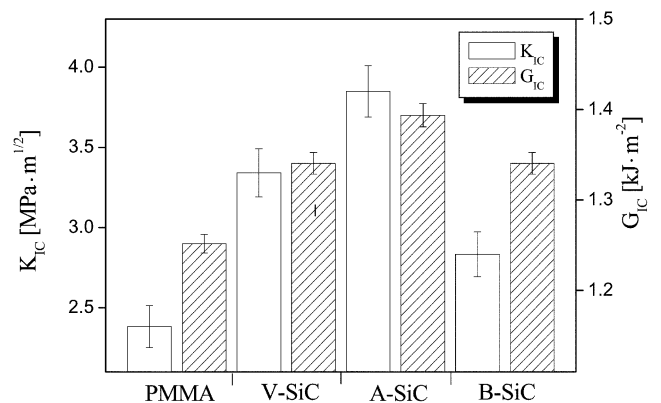


Fig. 5. K_{IC} and G_{IC} of the composites made with V-SiC, A-SiC, and B-SiC.

과 G_{IC} 값의 결과를 나타내었다. Fig. 5를 살펴보면 K_{IC} 값과 G_{IC} 값의 경우는 각각 $1.42 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 과 $3.7 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 인 A-SiC가 가장 높은 값을 나타냈지만, V-SiC와 B-SiC는 거의 같은 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 앞선 산·염기도 및 FT-IR 그리고 표면자유에너지 결과에서 논의하였던 바와 같이 SiC 표면의 산성 관능기의 도입 그리고 그 양에 관한 것으로 판단되며, A-SiC가 높은 값을 가지는 것은 산성 용액으로 SiC의 표면을 처리하였을 경우 표면에 많은 산성 관능기의 도입에 의해서 매트릭스로 사용된 PMMA와의 분자간 상호작용에 의한 탄화규소와 PMMA간의 계면결합력의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SiC의 표면처리에 따른 표면특성 변화가 SiC/PMMA 나노복합재료의 열안정성과 기계적 계면물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험 결과, 표면처리한 SiC의 표면 산도는 산성 용액으로 처리하였을 경우 증가했지만 염기성 용액의 경우는 염기도가 약간 증가하였으며, 표면자유에너지는 극성값의 영향을 받아 산성 용액으로 처리한 A-SiC의 표면자유에너지가 가장 많이 증가함을 확인할 수 있었다. SiC/PMMA 나노복합재료의 열안정성 역시 A-SiC가 첨가된 복합재료가 열안정성이 가장 우수하였으며, 기계적 물성과 층간파괴인성 또한 A-SiC가 첨가된 복합재료가 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 산성 용액으로 표면 처리하면 SiC 표면에 산성 관능기가 증가하여 매트릭스로 사용된 PMMA와 상호작용으로 계면결합력을 향상시키기 때문이라 판단된다.

참고문헌

1. Knox, C. E., *Handbook of Composites*, ed. G. Lubin, van Nostrand Reinhold, New York(1982).
2. Schwartz, M. M., *Composite Materials Handbook*, McGraw-Hill, New York(1992).
3. Park, S. J., *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, ed. J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York(1999).
4. Rio, C. D., Ojeda, M. C. and Acosta, J. L., "Carbon Black Effect on the Microstructure of Incompatible Polymer Blends," *Eur. Polym. J.*, **36**(8), 1687-1695(2000).
5. Park, S. J. and Kim, J. S., "Role of Chemically Modified Carbon Black Surface in Enhancing Interfacial Adhesion Between Carbon Black and Rubber in a Composite System," *J. Colloid Interface Sci.*, **232**(2), 311-316(2000).
6. Frysz, C. A. and Chung, D. D. L., "Improving the Electrochemical Behavior of Carbon Black and Carbon Filaments by Oxidation," *Carbon*, **35**(8), 1111-1127(1997).
7. Shahidzadeh-Ahmadi, N. S., Chehimi, M. M., Khonsari, F. A., Belkacemi, N. F., Amouroux, J. and Delamar, M., "A Physicochemical Study of Oxygen Plasma-Modified Polypropylene," *Colloid Surf.*, **105**(2-3), 277-289(1995).
8. Park, S. J., Seo, D. I. and Nah, C. W., "Effect of Acidic Surface Treatment of Red Mud on Mechanical Interfacial Properties of Epoxy/Red Mud Nanocomposites," *J. Colloid Interface Sci.*, **251**(2), 225-229(2002).
9. Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed. John Wiley, New York(1990).
10. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. Academic Press, San Diego(1992).
11. Hoecker, F. and Karger-Kocsis, J., "Surface Energetics of Carbon Fibers and Its Effects on the Chemical Performance of CF/EP Composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**(1), 139-153(1996).
12. Ma, K., Chung, T. S. and Good, R. J., "Surface Energy of Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters and Polyesteramide," *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **36**(13), 2327-2337(1998).
13. Boehm, H. P., Diehl, E., Heck, W. and Sappok, R., "Surface Oxides of Carbon," *Adv. Catal.*, **3**, 669-677(1964).
14. Park, S. J. and Kim, J. S., "Influence of Plasma Treatment on Microstructures and Acid-Base Surface Energetics of Nanostructured Carbon Blacks: N_2 Plasma Environment," *J. Colloid Interface Sci.*, **244**(2), 336-341(2001).
15. Park, S. J., Seo, D. I. and Lee, J. R., "Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites," *J. Colloid Interface Sci.*, **251**(1), 160-165(2002).
16. Van Oss, C. J., *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York(1994).
17. Horowitz, H. H. and Metzger, G., "A New Analysis of Thermogravimetric Traces," *Anal. Chem.*, **35**(10), 1464-1468(1963).
18. Park, S. J. and H. C. Kim, "Thermal Stability and Toughening of Epoxy Resin with Polysulfone Resin," *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39**(1), 121-128(2001).
19. Griffith, A. A., "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids," *Phil. Trans. R. Soc. London*, **221**(A), 163-198(1921).
20. Irwin, G. R., *Handbuch Der Physik: Fracture*, vol. 5, Springer Verlag, Berlin(1958).