

충전재-탄성체 상호작용. 1. 표면처리된 카본블랙이 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향

박 수 진[†] · 김 정 순 · 나 창 운*
한국화학연구소 화학소재연구부, *전북대학교 고분자공학과
(2000년 3월 9일 접수)

Filler-Elastomer Interactions. 1. Roles of Modified Carbon Black Surfaces to Enhance Mechanical Properties of Carbon Black/Rubber Vulcanizates

Soo-Jin Park[†], Jeong-Soon Kim, Changwoon Nah*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Polymer Science & Engineering, Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea
(Received March 9, 2000)

요 약: 화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 표면 관능기와 표면 자유에너지를 FT-IR과 접촉각 측정법을 이용하여 각각 관찰하였다. 산성과 염기성 용액으로 표면 처리한 카본블랙을 분석한 결과, 표면 관능기와 표면 자유에너지의 극성요소에 크게 영향을 미치는 것을 확인하였다. 반면에 무극성 용액으로 표면처리한 NCB와 염기성 용액으로 처리한 BCB의 경우 표면 자유에너지의 London 비극성 요소의 증가를 보이며 이에 따라 카본블랙/고무 복합재료의 경도, 파단신율, 그리고 인장강도와 같은 기계적 물성이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 특히, 접촉각 측정을 통해 얻은 표면 자유에너지의 London 비극성 요소가 복합재료의 인장강도와 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다. 이는 카본블랙의 London 비극성 요소가 카본블랙/고무 복합재료의 기본적인 기계적 물성에 크게 기여한다고 사료된다.

ABSTRACT: Using FT-IR and contact angle measurements it is observed that the chemical surface treatments on virgin carbon blacks lead to a change of the surface properties, including surface functionality and surface free energy. It is found that the developments of surface functional groups on acidically and basically treated (ACB and BCB in this study, respectively) carbon blacks are largely correlated with the specific component of surface free energy of the carbon blacks. However, a significant advantage of compounding composites is gained by BCB or NCB (nonpolar chemical treatment) specimens, resulting in improving the hardness, elongation at break, and tensile strength. Particularly, it is seen that the tensile strength of the composites are greatly depended on the London dispersive component of surface free energy determined

[†] 대표저자(e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr)

from the contact angle measurements. It is then concluded that the London dispersion component of carbon blacks plays an important role in an organic rubbers-based compounding composite system.

Keywords : carbon black, surface treatments, surface properties, surface free energy, mechanical properties.

I. 서 론

고분자 복합재료는 하나 또는 그 이상의 충전재 (또는 강화재)와 연속상인 고분자 기체로 구성되어 다양한 재료설계가 가능하다는 장점이 있다. 그러나 응력전달은 강화재와 고분자 기체의 계면을 통하여 일어나게 되므로 복합재료의 기계적, 기능적 물성은 충전재의 양, 입자 크기, 표면성질, 고분자의 가교 밀도 (crosslinking density), 제조 공정의 조업변수, 그리고 특히 충전재/고분자 기체 사이의 계면 접착력 또는 경계층의 성질에 큰 영향을 받는다. 유리섬유, 탄소섬유 또는 다른 여러 가지 고분자계 섬유보강재는 단 섬유상을 제외하고 일반적으로 설계상에 가까운 보강효과를 얻을 수 있으나, 탄산칼슘, 실리카, 운모, 카본블랙, 탈크, 금속분말이나 금속박판과 같은 판상이나 입상의 충전재들은 고분자 기체에 충전시킬 경우 충전재/고분자 기체간의 계면 crack 발생이나 분산성의 저하 등에 의해서 인장강도, 충격 강도, 또는 굴곡 강도 등과 같은 복합재료의 고유물성을 저하시킨다고 보고되었다.¹⁻⁹ 이에 여러 연구자들은 복합재료의 기계적, 기능적 물성 향상을 위해 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기 화학적 표면처리, 표면코팅 (무기질 또는 유기질 코팅) 및 커플링제 처리 (silane 또는 titanate 계) 등과 같은 충전재 또는 고분자의 표면처리를 사용하였다.¹⁰⁻¹² 이는 충전재와 고분자 기체, 즉 카본블랙과 고무의 결합력 증가는 두 상 사이에서의 분자간 결합 길이를 줄여줌으로써 복합재료에 습기, 가스 및 화학약

품의 선택적 투과를 감소시켜 물성의 균일성과 연속성을 향상시켜 주기 때문이다. 최근에 보고된 바에 따르면 Akovali 등은¹³ 플라즈마 표면처리 방법을 사용하여 styrene 고분자를 카본블랙의 표면에 도입하였으며 이때 카본블랙과 SBR의 고분자 복합재료의 인장 강도 등과 같은 기계적 물성이 향상된다고 보고하였다.

한편, 물리-화학적으로 고체상 표면 또는 계면 특성이라고 하면 두 가지 서로 다른 조성 사이에 일어나는 분자간의 인력 (intermolecular interaction)으로 이를 표면 자유에너지 (Gibbs surface free energy) 또는 과잉 자유에너지 (excess free energy)라 보고되었다. 이러한 계면에서의 결합은 분자간 인력과 표면 자유에너지의 관점에서 기술될 수 있으며, 고체의 표면 자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 가운데 접촉각 측정방법은 여러 공정 중에 일어나는 고체의 흡착, 젖음 및 접착 현상 등을 예측 가능하게 한다. 이러한 접촉각은 주로 젖음성 (wettability)을 측정하는데 이용되며, 고체 물질의 친수성, 소수성 등의 물성을 측정할 수 있다.^{14,15}

카본블랙/고무 복합재료에 있어서 고분자 기체에 표면처리한 충전재를 첨가하여 기계적 물성을 증진시키는 연구는 진행되어 왔으나, 고분자 복합재료의 기계적 물성의 인자로서 충전재의 표면 또는 계면에서의 에너지 특성 변화가 어떠한 역할을 하는가에 대한 해석은 체계적으로 되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는, 화학적 표면처리로 카본블랙의 물리적 표면 변화가 카본블랙/고무

복합재료의 물리적-기계적 특성 인자로서 어떠한 상관 관계가 있는지를 표면 자유에너지 및 기계적 특성을 조사하여 고찰하였다.

II. 실험

1. 재료 및 배합

본 연구에서 사용된 카본블랙은 1400°C 이상의 온도에서 오일을 가열하여 제조한 순수한 카본블랙으로 Korea Carbon black Co.에서 제공하였다 (이하 VCB). 카본블랙의 화학적 표면 처리는 산-염기성 용액; 0.1 N H₃PO₄ (ACB), 0.1 N KOH (BCB) 그리고 무극성 용액; C₆H₆ (NCB)를 각각 24시간 이상 침적 처리한 후 이를 세척하여 90°C 건조기에서 건조시킨 후 사용하였다. Table 1에 나타낸 바와 같은 고무 배합으로 60°C 이하의 온도에서 two-roll mill을 이용하여 우선 고무를 분쇄시킨 다음 15분 동안 1차 작업으로 카본블랙과 혼합한 후, 2차로 고무 분자간의 가교를 형성시키는 가황제를 5분 동안 분산시켰다. 이때 실험에 사용된 배합물의 종류는 카본블랙의 화학적 표면처리에 따른 변화를 고찰하기 위하여 Table 1과 같은 가장 기본적인 배합 구성으로 혼합하였다.

Table 1. Compounding Formulations

Ingredients	Loading(phr)	Maker
Butadiene rubber(BR-01)	100	Kumho Petrochem Co.
Carbon black(N220)	40	Korea Carbon Black
Sulfur(Midas 101)	20	Miwon Co.

2. 카본블랙의 표면특성

화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 표면 성능기를 조사하기 위하여 Hartmann & Brawn Model Bomen MB 102 분광기로 KBr을 사용하여 FT-IR 스펙트럼을 얻었다.

3. 표면 자유에너지

고체의 표면 자유에너지 (γ_s)는 표면장력을 알고 있는 용액과 고체간의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 sessile drop 방법¹⁶ (Rame-Hart goniometer)을 사용하여 20±1°C의 온도 조건에서 카본블랙의 표면 자유에너지를 측정하였다. 이때 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 초중류수, diiodomethane, ethylene glycol, 그리고 glycerol의 4가지를 사용하였으며, Table 2에 용액에 대한 계면 (혹은 표면) 장력과 각각의 성분들의 특성값을 나타내었다.

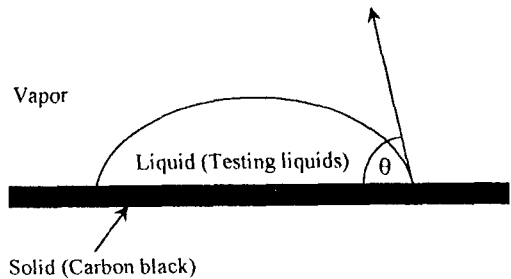


Fig. 1. A sessile drop of liquid on carbon blacks.

Table 2. Surface Free Energy Characteristics of the Testing Liquids, Measured at 20°C

	γ_L^L [mJ.m ⁻²]	γ_L^{SP} [mJ.m ⁻²]	γ_L [mJ.m ⁻²]
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	50.42	0.38	50.8
Ethylene glycol	31.0	16.7	47.7
Glycerol	33.9	29.8	63.7

γ_L^L : London dispersive component

γ_L^{SP} : specific (or polar) component

γ_L : surface free energy

4. 기계적 특성

경도 (Hardness)는 스프링식 경도 시험기

(Shore Durometer Hardness Type "A-2")를 사용하여 ASTM D2240-86에 따라 측정하였고, 인장강도는 ASTM D412에 따라 Fig. 2와 같은 시편을 만들어 UTM (Universal Testing Machine, Instron #1125)을 사용하여 crosshead speed가 500 mm/min인 조건에서 실험하였다.

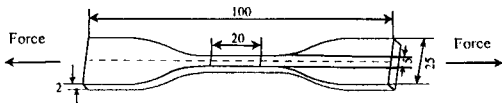


Fig. 2. A schematic diagram of tensile strength test.

III. 결과 및 고찰

1. 카본블랙의 표면특성

탄소표면의 관능기는 복합재료 제조시 기계적 물성에 미치는 중요한 인자 중 하나로서, 본 연구에서는 화학적 표면처리로 인해 카본블랙의 표면에 발달한 관능기를 FT-IR를 사용하여 Fig. 3에 나타내었다. 처리하지 않은 카본블랙 (VCB)은 3430 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} 그리고 1720 cm^{-1} 에서 나타나는 hydroxyl/ether groups (C-O), carboxyl/ester groups (C=O), 그리고 hydroxyl group (O-H)의 특성 피크가 표면에 존재하고 있으며, 산성과 염기성 용액으로 처리한 카본블랙의 경우 특성 피크들이 발달되어 intensity가 증가하는 것을 Fig. 3을 통하여 확인하였다. 보고된 바에 의하면 800°C 이상 고온 공정에서 생산된 카본은 pyrone과 chromene 그룹과 같은 oxide의 증가와 안정된 염기성 표면관능기의 발달을 보인다.¹⁷ 이런 이유에서 1400°C 이상의 고온공정에서 생산된 카본블랙의 표면은 이미 염기성 관능기가 발달되어 산성 용액으로 처리할 경우 산-염기 상호 작용에 의한 관능기 주입으로 2923 cm^{-1} 그리고 1720 cm^{-1} 등과 같은 oxidation group에 해당하는 특성 피크의

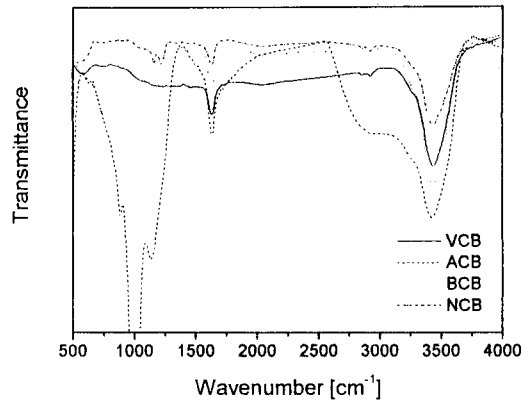


Fig. 3. FT-IR peaks of the carbon blacks.

intensity가 급격히 증가한 것을 볼 수 있었다. 한편 염기성 용액으로 화학적 표면처리한 카본블랙은 용액에서 생성되는 발생기 산소와 카본블랙의 표면이 반응하여 C-O, C=O, 그리고 O-H 등과 같은 산화물이 발달하여 피크들의 intensity가 약간 증가한다. 반면에 무극성 용액으로 표면 처리한 카본블랙 (NCB)의 경우 처리하지 않은 카본블랙의 표면에 존재하였던 피크의 intensity가 감소하는 것을 알 수 있었다.

2. 표면 자유에너지

여러 연구자들은 표면 자유에너지를 흡착, 젖음성, 접착성, 표면 현상 등의 물리적 성질뿐 아니라 복합재료의 기계적 특성까지 영향을 주는 중요한 인자로 보고하였다.¹⁴ Fowkes¹⁸는 표면 자유에너지의 개념을 식 (1)과 같이 London 비극성 요소 (윗첨자: L)와 극성 (specific or polar, SP) 요소로 나누어 설명하였다.

$$\gamma = \gamma^L + \gamma^{SP} \quad (1)$$

여기에서, γ 는 표면 자유에너지, γ^L 는 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며, γ^{SP} 는 물리적 상호 작용 (Debye 및 Keesom 인력에 대한 van der Waals, 수소결합, 그리고 다

른 작은 극성 효과)의 모든 극성 요소를 나타낸다.

고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 측정하여 얻은 접촉각을 Owens와 Wendt¹⁹ 그리고 Kaelble²⁰은 Fowkes¹⁸의 개념을 도입하여 식 (2)를 얻었다.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^L \times \gamma_S^L)^{1/2} + 2(\gamma_L^{SP} \times \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (2)$$

여기에서, 아래첨자 L과 S는 각각 액체와 고체를 나타내며, θ 는 접촉각을 나타낸다.

위의 식 (2)는 또한 세 가지 이상의 액체를 사용할 경우 양변을 $2(\gamma_S^L)^{1/2}$ 로 나누어 다음의 식 (3)과 같이 $y = mx + n$ 의 형태로 유도하여 Fig. 4와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2(\gamma_S^L)^{1/2}} = (\gamma_S^{SP})^{1/2} \times \left(\frac{\gamma_L^{SP}}{\gamma_L^L}\right)^{1/2} + (\gamma_S^L)^{1/2} \quad (3)$$

Fig. 4에서 얻은 기울기와 절편으로부터 구한 고체표면의 γ_S^{SP} , γ_S^L 그리고 γ_S 를 각각 Fig. 5에

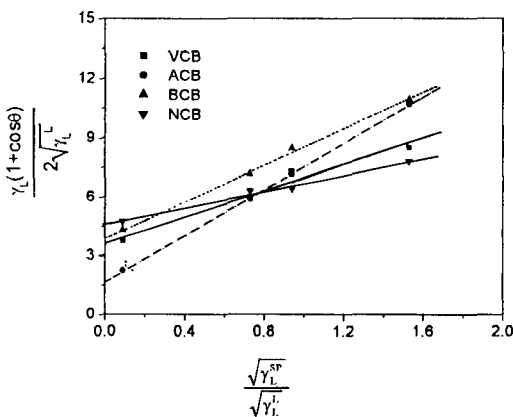


Fig. 4. Determination of the London dispersive and specific components of surface free energy.

나타내었다. 본 실험 결과 산성 용액으로 처리한 카본블랙 (ACB)은 염기성 관능기가 발달된 미처리 카본블랙의 표면과 용액에서부터 나온 발생기 산소의 활발한 산-염기의 상호작용으로 γ_S^{SP} 가 크게 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 반면에 염기성 용액으로 표면처리한 카본블랙 (BCB)은 안정적인 특성을 갖는 염기성 관능기 발달로 γ_S^{SP} 의 증가와 함께 γ_S^L 또한 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 무극성 용액으로 표면처리한 카본블랙, NCB는 Fig. 3의 FT-IR의 결과에서 볼 수 있듯이 극성 관능기가 감소하여 카본블랙 간의 결합력의 저하 또는 표면관능기의 안정화로 분산력이 발달하여 γ_S^L 가 증가하는 것으로 사료된다.

3. 기계적 특성

보고 된 바와 같이 카본블랙/고무 복합재료에서 기계적 특성 및 내구성은 충전재와 고분자 기재 간의 결합력에 큰 영향을 받는다는 것은 주지의 사실이며, 앞에서 언급한 바와 같이 우수한 기계적 특성 및 내구성을 얻기 위해서는 복합재료를 이루는 각 구성 요소들 사이의 물리적 결합력에 대한 정도의 이해가 더욱 요구되어진다고 하겠다.²¹ 본래 카본블랙/고무 복합재료 공정은 혼합, 분산, 분포 및 가소성의

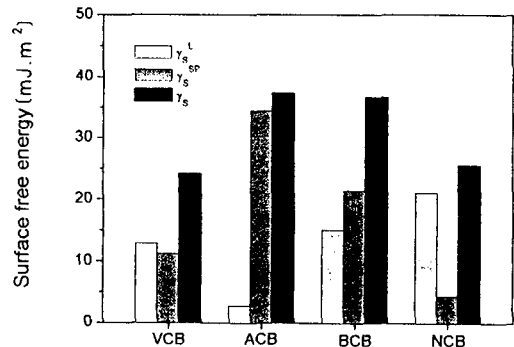


Fig. 5. Surface free energies and their components of the carbon blacks studied.

네 단계로 구성되어 있으며 10~100 μm의 크기의 응집체를 갖는 카본블랙은 혼합과정을 거쳐 분산단계에서 1 μm 이하의 크기로 고무 내에 분산된다. 이때 본 연구에서는 카본블랙의 표면에서 물리적 결합력 변화가 카본블랙/고무 복합재료의 분산공정 단계에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 기계적 물성 변화를 통해 알아보았다.

Fig. 6은 카본블랙의 화학적 표면처리에 따른 경도 변화를 나타낸 그래프이다. 고무의 경도 또는 탄성계수는 입자의 종류, 크기, 표면 성질 등과 같은 충전재의 특성과 고분자 기재의 가교 밀도에 크게 의존한다. 처리하지 않은 카본블랙 표면에 발달한 염기성 관능기와 산성 용액의 활발한 산-염기 상호 작용으로 전보에서 TEM을 통하여 확인한 바와 같이²² 응집 형태의 크기가 커져 고분자 기재의 가교밀도가 저하되어 경도가 감소되었다고 사료된다.²³ 반면에 경도가 증가한 염기성 또는 무극성 용액으로 처리한 BCB와 NCB는 카본블랙의 분산력 향상으로 충전재 자체의 강성과 함께 고분자 기재의 가교 밀도를 향상시켜준 것으로 사료된다. 한편, NCB는 BCB 보다 큰 London 비극성 요소를 갖고 있지만 오히려 표면 관능기의 감소로 고분자 기재와 충전재의 물리적 결합력을 약화시켜 낮은 경도 값을 보였다. BCB의 경우 고무

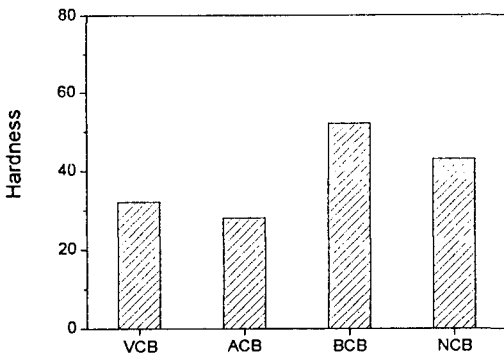


Fig. 6. Hardness of the carbon black/rubber vulcanizates.

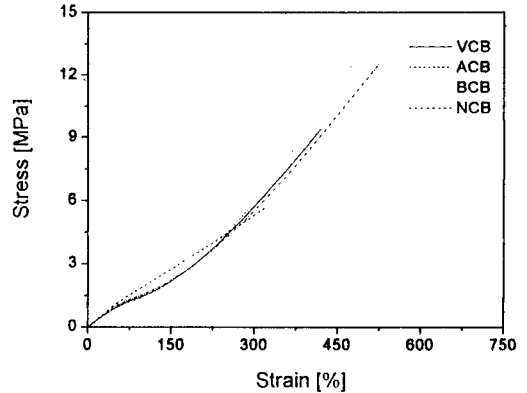


Fig. 7. Stress - strain curves of carbon black/ rubber vulcanizates.

분쇄 과정 중에 발생한 자유 라디칼 (free radical)이 염기성 용액으로 화학적 표면 처리한 카본블랙의 표면에 형성된 quinones 그리고 lactones 등과 같은 염기성 관능기와의 결합으로 카본블랙과 고무 사이 접착력 증가에 따른 것으로 사료된다.²⁴

Fig. 7은 표면처리한 카본블랙을 사용하여 제조된 카본블랙/고분자 복합재료의 응력-변형 곡선을 나타낸 것이다. 이를 카본블랙의 표면 처리에 따른 표면특성 변화에 따른 복합재료의 순수한 기계적 물성의 상관관계를 얻기 위해 고찰하였다. 이때 사용한 인장 강도와 파단신율은 시험편이 끊어질 때까지의 최대 하중과 신장을 구하여 다음과 같은 식으로 각각 구하였다.²⁵

$$T = \frac{F}{A} \quad (4)$$

$$E = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad (5)$$

여기에서, T 는 인장강도 (tensile strength, MPa), F 는 최대 하중 (N), A 는 시험편의 단면적 (mm^2), E 는 파단신율 (elongation at break, %), L_0 는 하중을 가하지 않았을 때 시험편에 표

시한 눈금거리 (mm), 그리고 L_1 은 절단될 때의 눈금 사이의 길이로 각각 나타낸다.

충전재의 부피와 응집 (agglomeration) 또는 분산도는 복합재료의 균열 형성 및 전파 등을 일으키는 요인으로써 기계적 고유 물성에 많은 영향을 준다.²⁶ 충전재의 특성에 따라 많은 영향을 받는 인장강도와 파단신율을 Fig. 7의 응력-변형 곡선으로부터 구하여 Table 3에 나타내었다. 특히, 최근에 보고 된 바에 의하면 충전재의 표면과 주위의 고분자 사이의 계면에서 응력의 전달이 원활하지 못하면 카본블랙 입자들은 고분자 모체 내에서 입자크기 만큼의 기공 (void)의 역할을 하게 되며 이로 인하여 충전재/고분자 복합재료는 그 기계적 강도가 급격히 감소하게 된다.²⁷ 본 실험 결과, ACB는 화학적 표면처리에 따라 산성관능기가 발달하여 발생한 응집 현상이 고분자 기재 내 기공 부피를 증가시켜 카본블랙/고무 복합재료의 균열 또는 파단 현상을 가져와 기계적 물성이 감소하였다. 반면에 BCB와 NCB에서 분산력의 향상은 VCB 보다 기공 부피가 감소하여 순수한 기계적 물성을 증가시킨 원인으로 사료된다.

Table 3. Mechanical Properties of the Carbon Black/Rubber Vulcanizates Studied

	T(MPa)	E[%]
VCB	9.4	448
ACB	5.8	350
BCB	11.7	550
NCB	12.5	525

T: tensile strength

E: elongation at break

Fig. 8은 앞 절에서 구한 표면 자유에너지의 London 비극성 요소 (γ_s^L) 값과 인장강도와의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 물리화학적으로 구한 표면 자유에너지와 기계적 물성으로 알아본 인장 강도는 밀접한 관계

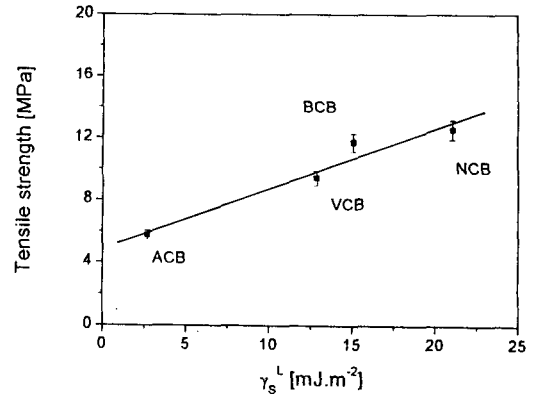


Fig. 8. Dependence of tensile strength on the London dispersive component of surface free energy of carbon black/rubber vulcanizates.

가 성립함을 알 수 있었다 ($R=0.97$). 이를 통하여 표면 자유에너지의 London 비극성 요소는 기계적 인장 물성에 크게 영향을 주는 주요 인자임을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

화학적 표면처리에 따른 카본블랙이 카본블랙/고무 복합재료의 순수한 기계적 물성에 미치는 영향을 FT-IR과 접촉각 측정을 통하여 알아보았다. 본 실험에서 무극성 용액으로 처리한 NCB는 London 비극성 요소의 증가와 함께 기계적 물성이 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 특히 BCB의 경우 London 비극성 요소의 증가와 함께 극성 요소도 증가를 보여 카본블랙 자체의 강성뿐만 아니라, 고분자 기재의 가교밀도를 발달시켜 경도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 비극성 유기 탄성체를 매트릭스로 한 복합재료 있어서 충전재의 표면 자유에너지의 한 요소인 γ_s^L 와 복합재료의 인장강도 사이의 경향이 직선상임을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. I. Medalia, "Plastics Engineering", Marcel Dekker, New York (1984), pp. 1-49.
2. J. B. Donnet, R. C. Bansal, and M. J. Wang, "Carbon Black", Marcel Dekker, New York, 1993.
3. M. Q. Zhang, G. Yu, H. M. Zeng, H. B. Zhang, and Y. H. Hou, *Macromolecules*, **31**, 6724 (1998).
4. M. D. Ellul and A. N. Gent, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1823 (1985).
5. J. J. G. van Soest, K. Benes, D. de Wit, and J. F. G. Vliegthart, *Polymer*, **37**, 3543 (1996).
6. C. Wang and C. I. Chang, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **35**, 2017 (1997).
7. H. Ishida and J. L. Koenig, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 128 (1978).
8. J. B. Donnet and S. J. Park, *Carbon*, **29**, 955 (1991).
9. S. Hayashi, S. Handa, and N. Tsubokawa, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **34**, 1589 (1996).
10. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 410 (1975).
11. E. Papirer and D. Y. Wu, *Carbon*, **28**, 393 (1990).
12. C. A. Frysz and D. D. L. Chung, *Carbon*, **35**, 1111 (1997).
13. G. Akovali and I. Ulken, *Polymer*, **40**, 7417 (1999).
14. S. J. Park, in "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. J. P. Hsu, pp. 385-442. Marcel Dekker, New York, 1999.
15. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, San Diego, 1992.
16. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5th ed., John Wiley, New York, 1990.
17. S. J. Park and K. D. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 186 (1999).
18. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
19. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
20. D. H. Kaelble, *J. Adhesion*, **2**, 66 (1970).
21. G. R. Cotton, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 61 (1981).
22. S. J. Park, J. S. Kim, J. R. Lee, C. H. Shin, and C. Nah, *Elastomer*, **34**, 222 (1999).
23. Y. H. Kim and R. P. Wool, *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).
24. W. Jia and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1885 (1997).
25. B. J. Hunt and M. I. James, "Polymer Characterisation", Chapman & Hall, London 1993.
26. Y. Yoo and D. K. Kim, *Polymer(Korea)* **18**, 602 (1994).
27. J. Oakey, D. W. M. Mart, K. B. Schwartz, and M. Wartenberg, *Macromolecules*, **32**, 5399 (1999).