

## 이중망상 탄성체의 팽윤거동과 인장특성

강 신 영<sup>†</sup> · 공 동 화 · 나 창 운\* · 김 승 재\*\* · 김 재 문\*\*\*

전남대학교 공과대학 정밀화학과, \*\*환경공학과, \*\*\*고분자공학과, \*금호타이어 연구소  
(1996년 11월 19일 접수)

### Swelling Behavior and Tensile Properties of Double-Network Elastomer

Shinyoung Kaang<sup>†</sup>, Donghwa Gong, Changwoon Nah\*, Seungjai Kim\*\*, and Jai Moon Kim\*\*\*

Department of Fine Chemicals and Process Eng., \*\*Department of Environmental Eng.

\*\*\*Department of Polymer Eng., College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

\*Kumho Tire R & D Center, Kumho Tire Co., Ltd., Kwangju 506-040, Korea

(Received November 19, 1996)

요약: 천연고무를 이용하여 일축방향으로 신장율을 달리한 상태에서 2단계 가교과정을 거쳐 이중망상을 설계하였다. 잔류신장율은 1.00에서 3.85까지 변화시켰고 이들 이중망상의 팽윤거동과 인장특성을 살펴보았다. 이중망상의 팽윤거동은 잔류신장율이 커질수록 팽윤속도가 상승하였고 잔류신장율의 증가로 강성도와 인장강도가 크게 향상되었다. 이중망상의 질김도는 2단계 가교의 도입으로 기존의 단일망상보다 높은 결과를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT: A double-network elastomer was designed using natural rubber through two-step vulcanization by applying a uniaxial extension during the 2nd vulcanization. The residual extension ratio of the double-networked natural rubber was changed from 1.00 to 3.85 in this study, and both swelling behavior and tensile properties were investigated for the double networks. The swelling rate was increased and also both the stiffness and the tensile strength at break were improved, as the residual extension ratio became higher. The toughness of the double-networked natural rubber became greater than that of the single-networked natural rubber by introducing the two-step vulcanization.

Keywords: double networks, natural rubber, swelling, tensile strength, toughness.

### 서 론

고분자 탄성체만이 갖는 고유특성 중의 하나는 긴 사슬분자의 물리적 얽힘(entanglements)현상이다.<sup>1</sup> 이 얽힘으로 말미암아 고분자 용융(melt)의 흐름은 지연되고 높은 수준의 탄성 회복거동이 보이게 된다. 이같은 탄성효과는 이웃 사슬분자 사이에 화학적인 가교(crosslink)로 극대화된다. 즉 황(sulfur)이나 dicumyl peroxide와 같은 가교제를 고분자재료에 섞어 가교반응시킴으로써 적정 탄성특성을 갖는 유연하고도 탄성적인 연속망상(continuous networks)구조를 설계할 수 있다.

고분자 탄성체의 기계적 거동은 가교밀도(crosslink density)에 크게 의존한다.<sup>2</sup> 고분자 탄성체의 영률(Young's modulus), 강도(strength), 그리고 인열(tearing) 등은 가교의 수준(level)이나 그 유형(type)에 따라 달라지게 된다. 황과 촉진제의 비율이나 가황시간의 조절로 고무 사슬간의 폴리설피드(polysulfide)나 모노설피드(monosulfide) 결합을 선택적으로 유도하거나 peroxide를 이용한 자유라디칼(free radical) 가교로 C-C결합의 망상을 얻어<sup>3</sup> 최종 물성을 조절할 수 있다. 이들 모두 가교의 독특한 결합특성 때문에 고무망상의 물리적 성질에 크게 영향을 미친다. 따라서 고분자 완제품을

설계할 때 사전에 고려하여야 할 인자 중의 하나는 가교기구를 어떻게 설계하느냐 하는 것이다.

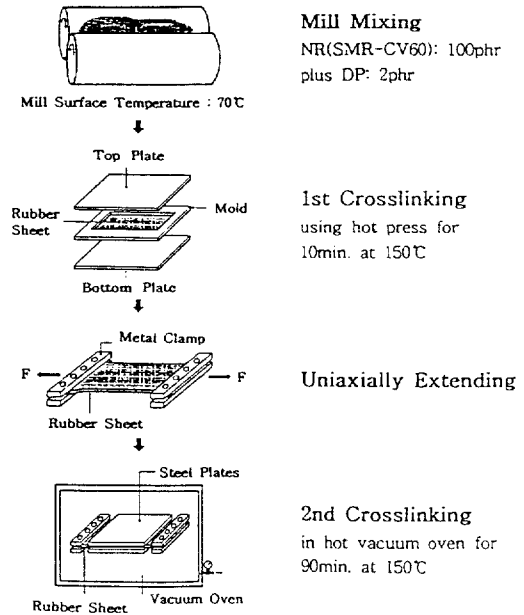
변형의 크기가 다른 두 망상의 존재여부로 구별되는 이중망상 (double networks) 고분자 탄성체는 오래 전부터 인식되었다. 이중망상의 개념은 노화된 고분자 탄성체의 응력-이완관계를 해석하거나<sup>4</sup> 가교된 고무의 기계적 거동에 있어 고분자 사슬 얽힘의 기여 정도를 평가하기 위해,<sup>5</sup> 또는 충전물로 보강된 탄성체의 변형거동을 설명하기 위한 모델로써<sup>6</sup> 사용되어져 왔다. 최근 들어 장력 (tension)의 크기를 달리하여 2단계로 가교시킨 두 망상이 적정수준으로 혼합된 이중망상 탄성체가 새롭게 조명되고 있다.<sup>7,8</sup> 본 연구에서는 기존 가교방법으로 얻은 단일가교 탄성체의 물성한계를 극복하고 보다 향상된 성능의 고분자 탄성체를 얻기 위해 그 대안으로 이중가교의 가능성을 조사하고, 이들 이중가교 망상의 팽윤거동과 이들 망상의 물리적 거동을 조사하고자 한다.

### 실 험

**재 료.** 이중망상구조의 설계를 위해 사용한 고분자 소재로는 천연고무인 SMR-CV60 (standard Malaysian rubber, constant viscosity: 60, 불순물 함유율: 0.03 wt%)을 선정하였다. 가교제로는 dicumyl peroxide (purity: 98%, Aldrich Chemical Co., Inc., USA)를 사용하였다. 가교망상의 팽윤실험을 위해 사용된 용제는 *n*-decane (Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)이었다.

**배 합.** 고무배합은 실험실용 밀링 혼합기 (laboratory two-roll mill mixer, Brabender Instruments, Inc., USA)를 이용하였다. 작은 조각으로 절단한 SMR-CV60을 5분간 분쇄한 후 dicumyl peroxide 2 phr (parts per hundred rubber)를 고르게 첨가하면서 계속해서 5분 동안 혼합하였다. 이 때 밀롤 (mill roll)의 표면온도는 70 °C를 유지하였다. 배합절차는 ASTM D3182와 D3184를 참고하였다.

**이중가교 망상의 준비.** 배합고무의 가교특성은 rheometer (oscillating disk type, Benz, USA)를 이용하여 조사하였고 그 결과로부터 1차 가교와 2차 가교의 조건을 설정하였다. 150 °C로 예열된 가교 프레스 (cure press, Dake, model 44-251, USA)에



**Figure 1.** Experimental procedures for preparation of double-network natural rubber.

2 mm 두께의 공동 (cavity)을 갖고 있는 금형을 이용하여 고무판을 1차 가교하였다. 이 때의 가교시간은 10분이었다.

1차 가교된 고무판을 자체 제작한 일축신장 (uniaxial extension)장치를 이용하여 최대 750%까지 잡아 늘린 후 강철판으로 늘린 시편을 고정시켰다. 이와 같이 준비한 1차 가교시편은 150 °C를 유지하고 있는 진공 건조기 (vacuum oven, Fisher, model 13-261-50, USA) 속에서 약 90분 동안 2차 가교하였다. 2차 가교를 마친 시편은 실온에서 24시간이 지난 후 강철판을 해체하여 응력을 이완시켰다. 이중가교 망상의 고무판을 준비하는 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다. 최종적으로 얻은 시편의 두께는 0.7 mm에서 1.5 mm까지의 분포를 보였다.

**팽윤도 측정.** 가교된 시편의 가교밀도를 조사하기 위해 팽윤실험을 실시하였다. 시편을 *n*-decane 용제 속에 잠기게 한 후 시간에 따라 주기적으로 팽윤과정에 있는 시편의 무게를 측정하였다. 시편의 무게는 시편의 표면에 붙어 있는 용제를 여파지를 이용하여 순간적으로 제거한 후 측정하였다. 팽윤실험은 팽윤시편의 무게가 평형상태에 도달할 때까지 계속하였으

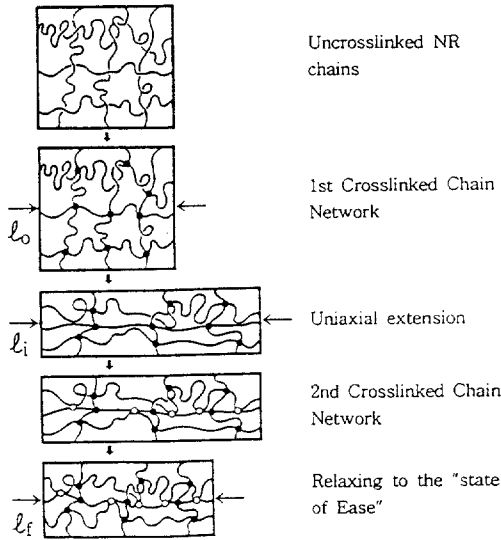


Figure 2. Formation of double-network structure.

며 총 팽윤시간은 약 24시간이었다.

가교시편의 물성측정. 가교시편의 stress-strain 거동을 살피기 위해 인장실험을 실시하였다. 폭과 길이가 각각 15×50 mm인 시편을 만능인장 시험기 (universal tensile tester, Shimadzu, model AGS-500D, Japan)를 이용하여 영율 (Young's modulus), 질감도 (toughness), 그리고 인장강도 등을 측정하였다. 이 때 적용한 인장속도는 2.5 min<sup>-1</sup>이었다.

결과 및 고찰

이중망상의 형성. Fig. 2는 이중망상의 형성과정을 도식적으로 나타낸 그림이다. 처음에 불규칙적인 형태의 고무사슬을 1차 가교시켰다. 1차 가교된 고무망상을 일축방향으로 장력을 가하여 신장시켰고 이때 사슬의 일부는 신장의 크기 여하에 따라 결정화의 가능성이 있다. 연신 상태를 유지하면서 2차 가교를 도입하였다. 그림에 1차 가교점 (●)과 2차 가교점 (○)을 구분하여 표시하였다. 가교점에는 물리적으로 트랩된 (trapped) 얽힘도 포함된 것으로 보지만 신장상태에서 2차 가교점의 도입은 신장이 가해진 방향에서 고무분자 사슬의 변형정도가 다른 두 망상, 즉 이중망상을 형성하는 역할을 하게 된다. 이와 같이 얻은 이중망상에 대해 2차 가교 중에 가해진 응력

Table 1. Dimensional Values for Single and Double-Networked Natural Rubber

sample #	$l_0$	$l_1$	$l_f$	$l_f/l_0$	residual extension ratio $l_f/l_0$
1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
2	1.00	2.00	1.32	2.00	1.32
3	1.00	2.50	1.55	2.50	1.55
4	1.00	3.00	2.20	3.50	2.20
5	1.00	4.00	2.45	4.00	2.45
6	1.00	4.50	2.55	4.50	2.55
7	1.00	6.00	3.05	5.50	3.05
8	1.00	7.50	3.85	7.50	3.85

All samples have equal crosslinking density.

$l_0$ : Original dimension of 1st crosslinked rubber sheet.

$l_1$ : Stretching dimension of the rubber sheet after uniaxial extension.

$l_f$ : Final dimension of the rubber sheet relaxed to the state of ease after 2nd crosslinking.

을 충분히 완화시켰을 때 이들 망상은 변형이 일부 복원되면서 "편함상태 (state of ease)"에<sup>5</sup> 도달하게 된다. 이 편함상태에서 등방성의 가교가 형성된 1차 가교된 망상은 초기길이, 즉  $l_0$ 로 복원되려는 경향과 일축 (uniaxial) 방향의 신장 중에 가교된 2차 가교된 망상은 신장길이인  $l_1$ 을 유지하고자 하는 경향이 대립하게 된다. 따라서 긴 이완시간이 경과되어 편함상태에 도달한 이중망상은 1차 가교된 망상의 장력과 2차 가교된 망상의 압축이 평형을 이루게 된다. 이때 평형상태에 도달한 이중망상의 변형된 길이를 잔류변형이라고 할 수 있다. 평형상태에 있는 시편의 최종길이를  $l_f$ 로 할 때 잔류신장율 (residual extension ratio)은  $l_f/l_0$ 로 결정하였고 본 실험에서는 3.85까지 변화시킬 수 있었다. 잔류신장율이 다양한 이중망상에 대해 Table 1에 정리하여 나타내었다.

팽윤거동. 신장정도를 달리하고 있는 두 망상의 혼합체인 이중망상의 팽윤거동을 살폈다. 가교된 고분자 망상이 용제와 접촉하고 있을 때 망상의 배열 엔트로피가 총 엔트로피 변화에 기여하게 된다. 또한 팽윤에 의한 망상의 탄성적 팽창과 연관된 자유에너지의 변화도 고무분자 사슬의 묽힘 (dilution)에 따른 총 자유에너지 변화를 결정하는데 기여한다. 결과적으로 총 자유에너지 변화 ( $\Delta G_t$ )와 망상의 팽윤도 ( $Q$ )와의 관계식은 두 기여인자를 모두 포함하여 다음의 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.<sup>9</sup>

$$\Delta G_t = RTQ^{-2} [Q^2 \ln(1-Q^{-1}) + Q + \chi + (\rho_r V_s / M_c) (Q^{5/3} - 2Q/f)] \quad (1)$$

여기서  $R$ 은 기체상수이며  $T$ 는 온도,  $\chi$ 는 고무-용제간 상호작용 파라미터이다. 또한  $\rho_r$ 는 고무의 밀도이고,  $V_s$ 는 용제의 몰부피,  $M_c$ 는 가교점간의 분자량이며,  $f$ 는 가교점의 작용성 (functionality)을 나타낸다. 고무망상의 팽윤이 평형상태에 도달했을 때 총 자유에너지의 변화 ( $\Delta G_t$ )가 없다고 보면 식 (1)로부터 가교점간의 분자량, 즉  $M_c$ 를 결정할 수 있다. 가교점의 작용성,  $f$ 를 4로 가정할 때 평형상태에서의 식 (1)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$M_c = \frac{-\rho_r V_s (Q^{5/3} - Q/2)}{Q^2 \ln(1-1/Q) + Q + \chi} \quad (2)$$

여기서  $Q$ 는 팽윤된 시편의 부피 ( $V_t$ )에 대한 순수 고무시편의 부피 ( $V_0$ )의 비이다. 가교시편이 용제 속에 잠긴 순간부터 주기적으로 팽윤시편의 무게를 측정하여 다음 식을 이용, 부피팽윤비 ( $Q$ )를 결정하였다.

$$Q = V_t / V_0 = (m_t / \rho_t + m_s / \rho_s) / (m_t / \rho_t) \quad (3)$$

여기서  $m_t$ 과  $m_s$ 는 각각 순수 고무시편과 시편에 흡수된 용제의 무게이며,  $\rho_t$ 과  $\rho_s$ 는 각각 고무와 용제의 밀도를 나타낸다.

잔류신장율이 1.0, 즉 단일망상의 팽윤비 측정결과를 팽윤시간에 대해 Fig. 3에 나타내었다. 본 그림에서는 1차 가교된 시편과 2차 가교된 시편의 팽윤과정을 비교하였다. 1차 가교시편의 팽윤거동은 초기에 비교적 완만하게 팽윤이 진행되어  $Q$ 가 6.76에서 평형상태에 도달하였다. 반면에 2차 가교된 시편의 경우 초기에 급격히 팽윤이 진행되어  $Q$ 가 3.60에서 평형상태에 도달하였다. 팽윤속도에 대한 가교도의 영향은 다른 연구에서 관찰한 실험결과와 일치하였으며<sup>10</sup> 이는 낮은 가교도의 사슬망상에서 가교점간 긴 분자사슬의 입체적 장애와 느린 거동으로 단분자인 용제의 확산이 오히려 지연된 결과로 보여진다. 평형상태에 도달한 팽윤비를 식 (2)에 대입하여 결정한  $M_c$ 는 1차

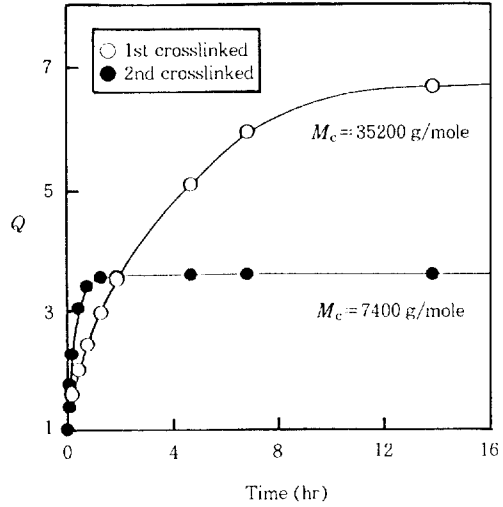


Figure 3. Comparison of swelling behaviors between 1st crosslinked and 2nd crosslinked natural rubbers.

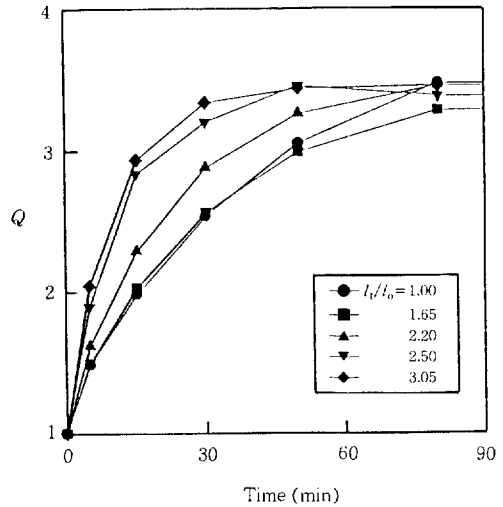


Figure 4. Volume swelling ratios at initial swelling time for various double-networked natural rubbers.

가교망상의 경우 35200 g/mol이었고 2차 가교된 망상은 7400 g/mol이었다. 이 결과로부터 1차 가교후의 가교밀도는 2차 가교된 시편의 총 가교밀도에 대해 약 20%의 가교가 진행되었음을 알 수 있었다.

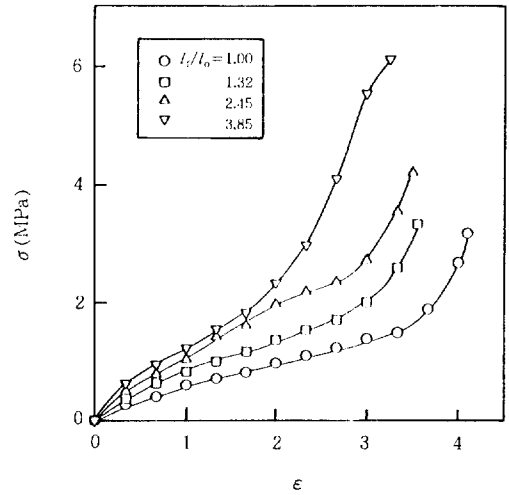
잔류신장율이 다양한 이중망상의 팽윤거동을 살펴보고 Fig. 4에는 이들의 초기 팽윤거동을 보다 확대하여 나타내었다. 초기 팽윤속도는 잔류신장율이 커질

수속 빠르게 진행되어 평형상태에 먼저 도달하였고 잔류신장율이 낮은 시편에서는 비교적 완만하게 팽윤이 진행되어 긴 팽윤시간이 지나 평형상태에 도달하였다. 평형상태에서의 팽윤비는 잔류신장율의 크기에 관계없이 비교적 일치하였으며 이는 서로 다른 잔류신장율에도 불구하고 총 가교밀도가 같다는 것을 의미한다. 결국 동일한 가교밀도의 이중망상에서 잔류신장으로 말미암아 일부 사슬이 장력을 받게 되면 결과적으로 그 장력의 크기에 따라 팽윤속도가 영향을 받고 있음을 나타내고 있다. 이와 같은 실험결과는 가교망상의 가교점간 사슬에 장력이 주어진 경우 높은 진동수와 낮은 진폭의 사슬분절의 운동이 오히려 용제분자의 확산운동을 촉진했을 가능성이 하나의 요인일 수 있다. 용제확산에 있어 가교밀도의 영향에 대해서는 서로 상반된 실험결과가 보고되어 있어<sup>11,12</sup> 이는 별도의 연구과제로 생각된다.

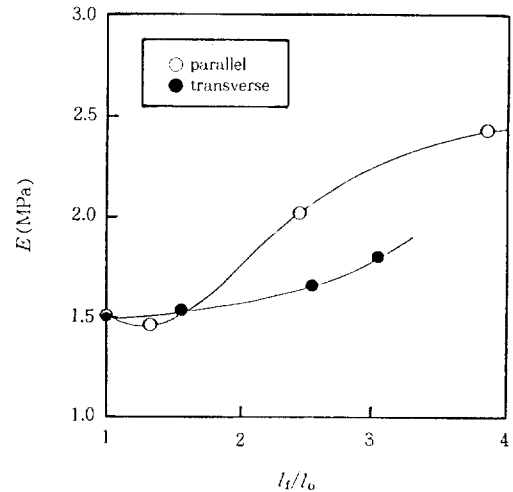
**인장특성.** 이중망상의 인장특성을 조사하기 위해 잔류신장율이 다른 각각의 가교망상의 stress-strain 거동을 Fig 5에 나타내었다. 여기서  $\sigma$ (응력)는 시편의 단위면적에 가해진 힘으로부터 결정하였고  $\epsilon$ (변형)는 시편의 늘어난 길이 ( $\Delta L$ )에 대해 초기길이 ( $L_0$ )의 비로 결정하였다. 잔류신장율이 1.0인 단일망상과 비교할 때 이중망상의 경우 몇 가지 특기할만한 인장거동을 보이고 있다.

천연고무는 그 구조적 특성 때문에 인장시 결정화되는 경향이 있다.<sup>13</sup> Fig. 5에서 보는 것처럼 단일망상에서는 약 350%의 변형에서 응력이 급격히 상승하였고 잔류신장율이 커질수록 보다 낮은 변형에서 이와 같은 응력상승 현상이 관찰되어진다. 잔류신장율이 3.85인 경우 약 200%의 변형에서 응력상승이 일어났다.

각 stress-strain 곡선의 초기 기울기로부터 얻은 영율(Young's modulus)을 Fig. 6에 나타내었다. 이중망상의 2차 가교시 잡아당긴 방향에 대해 평행방향(parallel direction)에서 측정된 영율과 수직방향(transverse direction)에서 측정된 영율을 비교하였다. 수직방향에서의 영율은 잔류신장율의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 보이거나 동일 가교밀도를 가지고 있는 단일망상의 영율과 큰 차를 보이지 않았다. 반면에 평행방향에서 이중망상의 영율은 초기의 잔류신장율, 즉  $l_i/l_0=1.3$ 에서 동일 가교밀도의 단

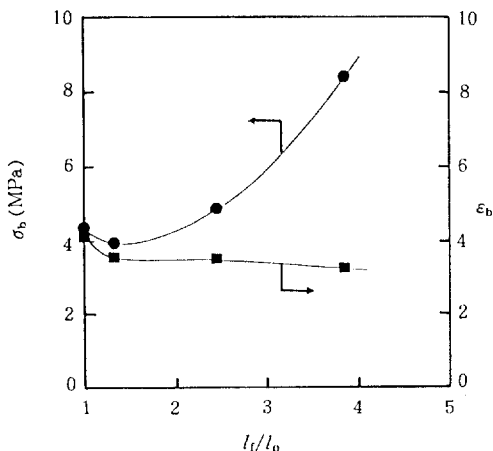


**Figure 5.** Stress-strain relation in parallel direction for double-networked natural rubber of various residual extension ratios.



**Figure 6.** Young's modulus in parallel and transverse to the crosslink extension vs. residual extension ratio for double-network natural rubber.

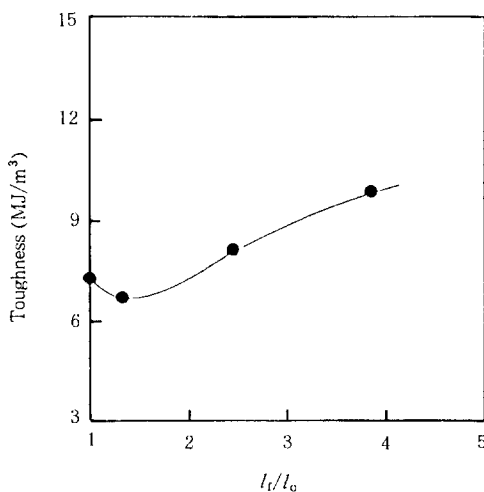
일망상보다 낮은 최소점을 보인 후 뚜렷이 상승하는 추세를 보였다. 낮은 잔류변형을 갖고 있는 시편에서는 2차 가교 중에 1차 망상의 최소변형을 갖게 되며 신장방향에서의 최소변형의 존재로 오히려 같은 방향에서 낮거나 비슷한 강성도를 갖게 되었을 것으로 해석된다. 이는 이중망상의 낮은 잔류신장율에서 단일



**Figure 7.** Tensile strength and tensile strain at break vs. residual extension ratio for double-network natural rubber.

망상보다 낮은 영율은 본래 결합의 절단에 기인한다고 설명되거나, C-C 가교의 적용으로 망상접합의 2차 가교 중에 1차 가교망상의 변화가 최소화된 결과로 설명될 수 있다. 또 하나의 가능한 설명으로는 2차 가교 중 신장을 가했을 때 얽힘에 의한 물리적 가교점의 일부가 풀리면서 미치는 영향이 영율 상승요인을 증가했을 경우를 가정할 수 있다. 높은 잔류변형을 갖고 있는 시편에서는 이중망상의 사슬에 높은 장력이 가해져 신장방향에서의 강성도가 보다 크게 상승하였다. 이는 2차 가교 중에 가해진 신장방향으로 분자사슬이 배향되어 그 결과 사슬의 일부가 높은 인장시 결정화의 가능성이 커지기 때문으로 보여진다.

이중망상의 파단점에서의 인장특성을 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 파단점의 인장특성은 Fig. 5의 stress-strain 곡선의 파단점으로부터  $\sigma_b$ 와  $\epsilon_b$  값을 각각 취하였다. 이중망상의 경우 잔류변형의 증가로 인장강도가 크게 상승되었다. 이와 같은 실험결과는 잔류변형의 증가로 영율이 증가하였음에도 불구하고 인장강도에서 거의 변화를 보이지 않은 Santangelo와 Roland의<sup>7</sup> 연구결과와는 일치하지 않았다. 본 실험에서 관찰된 파괴점에서의 변형 (strain at break)은 동일 총가교밀도의 단일망상과 비교하여 잔류신장율의 증가에도 불구하고 약간 감소하는 경향을 보였으나 크게 영향을 받지 않았다. 따라서 이중망상을 통해 영율뿐 아니라 질감 (toughness)까지 동시에



**Figure 8.** Dependence of toughness on residual extension ratio for double-network natural rubber.

향상시킬 수 있었다. 인장강도가 잔류신장의 도입으로 크게 향상된 것은 이중망상을 구성하고 있는 가교점간 사슬의 일부가 결정화되었을 가능성과 무관하지 않다. 이와 같은 인장특성 때문에 이중망상의 질감도 (toughness) 특성도 또한 영향을 받게 된다. 잔류신장율이 각각 다른 이중망상의 응력-변형 곡선으로부터 결정된 질감도를 Fig. 8에서 나타내었다. 잔류신장율의 증가와 더불어 질감도가 향상되는 이중망상의 파괴특성을 관찰하였다. 이와 같은 이중망상의 특성으로 미루어 지금까지의 단일망상의 가교방법을 개선하여 신장율을 달리한 두 망상의 혼합으로 망상구조를 설계하면 보다 향상된 기계적 특성을 갖는 탄성체의 출현이 가능할 것으로 본다.

### 결론

천연고무의 가교를 2단계로 나누어 실시하였으며 1차 가교에서 총가교밀도의 20%를 얻었고 나머지 가교는 2차 가교를 통해 완성하였다. 2차 가교 중에 다양한 크기로 일축방향의 신장을 적용하였고 그 결과 잔류신장율이 1.00에서 3.85인 이중망상의 탄성체를 얻을 수 있었다. 이중망상 시편에 대한 팽윤실험과 인장실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

이중망상의 잔류신장율이 증가할수록 초기 팽윤속

도가 상승되어 상대적으로 짧은 시간내에 평형상태에 도달하였다. 또한 천연고무에 이중망상이 도입되면 인장에 의한 결정화 결과, 응력의 상승현상이 보다 낮은 변형에서 발생하였다. 이중망상 가교탄성체에서 신장방향의 영율은 잔류신장율이 클수록 현저하게 상승되었다. 잔류신장율의 증가로 파괴점에서의 변형은 거의 영향을 받지 않았으나 전반적으로 인장강도는 증가하였다. 그 결과 이중망상의 질감도는 단일망상에 비해 향상되었다.

감사의 글: 이 논문은 1994년도 전남대학교 학술연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. L. R. G. Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 538 (1940).
2. G. R. Hamed, in "Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components", ed. by A. N. Gent, chap. 2, Hanser, New York, 1992.
3. A. Y. Coran, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed. by J. I. Kroschwitz, vol. 17, p. 666-698, John Wiley & Sons, New York, 1989.
4. K. T. Gillen, *Macromolecules*, **21**, 442 (1988).
5. J. D. Ferry, *Polymer*, **20**, 1343 (1979).
6. W. F. Reichert, D. Goritz, and E. J. Duschl, *Polymer*, **34**, 1216 (1993).
7. P. G. Santangelo and C. M. Roland, *Rubber Chem. Technol.*, **67**(2), 359 (1994).
8. P. G. Santangelo and C. M. Roland, *Rubber Chem. Technol.*, **68**(1), 124 (1995).
9. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
10. S. Y. Kaang, C. K. Hong, and D. E. Kweon, *Polymer (Korea)*, **18**(4), 492 (1994).
11. Y. Diamant, G. Marom, and L. J. Broutman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3015 (1981).
12. M. J. Heyes and G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1134 (1955).
13. A. Stevenson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 553 (1983).