



디클로로아세트산 처리에 따른 무수말레산-그래프트 EPDM의 팽윤 거동

권혁민 · 최성신[†]

세종대학교 화학과

접수일(2012년 12월 12일), 수정일(2013년 1월 3일), 게재확정일(2013년 1월 9일)

Swelling Behaviors of Maleic Anhydride-Grafted EPDM by Treatment with Dichloroacetic Acid

Hyuk-Min Kwon and Sung-Seen Choi[†]

Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received December 21, 2013, Revised January 3, 2013, Accepted January 9, 2013)

요약 : 디클로로아세트산의 처리 여부에 따른 무수말레산-그래프트 EPDM (MAH-g-EPDM) 원재료(시험편-R)와 압축 시험편(시험편-C)의 팽윤 거동을 조사하였다. 시험편의 구조적 특징은 핵자기공명분광법(NMR)과 감쇠전반사-후리에 변환 적외선분광법(ATR-FTIR)으로 분석하였다. 디클로로아세트산으로 처리하지 않았을 때, 시험편-R의 팽윤비가 시험편-C의 팽윤비보다 2배 정도 컸으며 팽윤과 건조 과정을 반복하여도 팽윤비의 변화는 거의 없었다. 디클로로아세트산으로 처리하였을 때는 1차 팽윤비는 증가하였으나 건조 후 2차 팽윤비는 감소하였다. 시험편-C의 경우, 디클로로아세트산으로 처리하지 않았을 때의 팽윤비와 디클로로아세트산으로 처리한 시험편의 2차 팽윤비는 거의 유사하였다. 하지만, 시험편-R의 경우, 디클로로아세트산으로 처리한 시험편의 2차 팽윤비는 디클로로아세트산으로 처리하지 않았을 때의 팽윤비보다 크게 작았다. 디클로로아세트산으로 처리하였을 때 나타난 팽윤비 변화는 기존 가교점의 분해와 새로운 가교점의 형성으로 설명하였다.

ABSTRACT : Swelling behaviors of raw (Specimen-R) and compressed (Specimen-C) samples of maleic anhydride-grafted EPDM (MAH-g-EPDM) depending on the treatment with dichloroacetic acid were investigated. Structural characteristics of the samples were analyzed by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). When the samples were not treated with dichloroacetic acid, the swelling ratio of Specimen-R was greater than that of Specimen-C by about twice and the swelling ratio change was negligible though the process of swelling and drying was repeated. When the samples were treated with dichloroacetic acid, the first swelling ratios were increased but the second ones were decreased. For the Specimen-C, the swelling ratio of the sample without the dichloroacetic acid treatment and the second swelling ratio of the sample treated with dichloroacetic acid were nearly the same. However, for the Specimen-R, the second swelling ratio of the sample treated with dichloroacetic acid was strikingly lower than that of the sample without the dichloroacetic acid treatment. The swelling ratio change according to the dichloroacetic acid treatment was explained by dissociation of the existing crosslinks and formation of new crosslinks.

Keywords : MAH-g-EPDM, swelling behavior, dichloroacetic acid, toluene

I. 서론

Ethylene-propylene-diene rubber (EPDM)은 ethylene과 propylene의 공중합체에 탄소-탄소 이중 결합(-C=C-)의 diene이 도입된 것으로, ethylene과 propylene의 함량비는 물론이고 diene의 종류와 함량에 따라 그 특성이 좌우된다. 일반적으로 사용되는 diene은 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), dicyclopentadiene (DCPD), 1,4-hexadiene (HD) 등을 들 수 있으며, 이 중

ENB가 가장 광범위하게 적용되고 있다. EPDM은 불포화도가 낮아 산화나 오존에 대한 저항성이 매우 강하고 고온에서도 안정한 절연 특성을 갖고 있고, 충전제와 가소제를 충분히 첨가할 수 있으며 사출성이 우수하다. 이러한 우수한 특성으로 인해 EPDM은 내후성, 내절연성, 내열성이 요구되는 다양한 분야에 적용되고 있다.¹

열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer, TPE)는 열가소성과 탄성이 조합된 고분자로 상온에서는 고무의 탄성을 보이며 고온에서는 소성 변형이 가능해져 성형할 수 있는 재료다.² 무수말레산-그래프트 EPDM (MAH-g-EPDM)은 카르복

[†] Corresponding Author. E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

실기 간의 수소결합 등에 의해 가교점을 형성하는 TPE로서, 극성/비극성 수지 혼합에 상용성을 증가시키고 충전제와의 결합력을 증가시키는 역할을 한다.^{3,4} MAH-g-EPDM이 부식방지에 미치는 영향,⁵ 방염제와 유리섬유의 보강으로 인한 영향,⁶ 다른 고무들과 혼합에 따른 특성^{7,9} 등 많은 연구가 보고되었다.

일반적으로 고무의 물리적 성질 및 화학적 특성은 가교결합 형태 및 가교밀도에 크게 의존한다. 가교밀도는 핵자기공명분광법(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)¹⁰⁻¹²과 용매를 이용한 팽윤법을 이용하여 측정할 수 있고,¹³ 특히 간단히 용매를 이용한 팽윤법은 TPE 소재에도 적용이 가능하다. 디클로로아세트산은 아이오노머의 이온결합을 끊어 공유결합에 의한 가교만을 측정하는데 사용할 수 있다.¹⁴

본 연구에서는, 디클로로아세트산과 톨루엔 혼합 용액을 이용하여 MAH-g-EPDM의 팽윤거동을 관찰하였다. 톨루엔만을 사용한 팽윤거동과 비교하여 카르복실기에 의한 가교점에 대한 특성을 조사하였다. 시험편들의 특징은 감쇠전반사-후리에변환 적외선분광법(attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)과 NMR로 확인하였다.

II. 실험

MAH-g-EPDM으로 Chemtura 사의 Royaltuf 498 (ethylene 72.5 wt%, propylene 25.5 wt%, diene 1.0 wt%, maleic anhydride

1.0 wt%)을 사용하였다. 시험편은 아무 처리없이 사용한 원재료 MAH-g-EPDM(시험편-R, Specimen-R)과 원재료 MAH-g-EPDM에 노화방지제(Songnox 1076, octadecyl 3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxy phenyl)-propionate, 송원산업)를 첨가하여 배합한 후 압축몰드에서 제조한 인장시험편(시험편-C, Specimen-C) 등 2가지를 사용하였다. 시험편-C는 Haake Rheocord로 MAH-g-EPDM와 첨가제를 혼합(50 rpm, 180 °C, 15분)한 후, 압축몰드로 200 °C에서 10분 동안 처리하여 제조하였다.

디클로로아세트산은 Alfa Aesar 사의 것을, 톨루엔과 핵산은 대정화금(주)의 것을, 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF)은 Aldrich 사의 것을 사용하였다. 팽윤용매로는 톨루엔을 사용하였다. 디클로로아세트산과 톨루엔을 부피비 1 : 9의 비율로 혼합하여 공용매로 사용하였다. 팽윤비 측정 과정은 다음과 같다. (1) 시험편을 1 cm × 1 cm 정도로 자른다. (2) 시험편 내에 잔류하는 유기물을 제거하기 위해, 시험편을 THF에 3일간, 핵산에 2일간 담근 후 상온에서 2일간 건조시킨다. (3) 유기물이 제거된 시험편의 무게(W_u)를 측정한다. (4) 유기물이 추출된 시험편을 팽윤용매에 3일간 담근 후 팽윤된 시험편의 무게(W_s)를 측정한다. 팽윤비(Q)는 식(1)을 이용하여 구한다.

$$Q = (W_s - W_u) / W_u \quad (1)$$

일반적으로 팽윤비의 역수($1/Q$)를 겔보기 가교밀도로 사용한다.

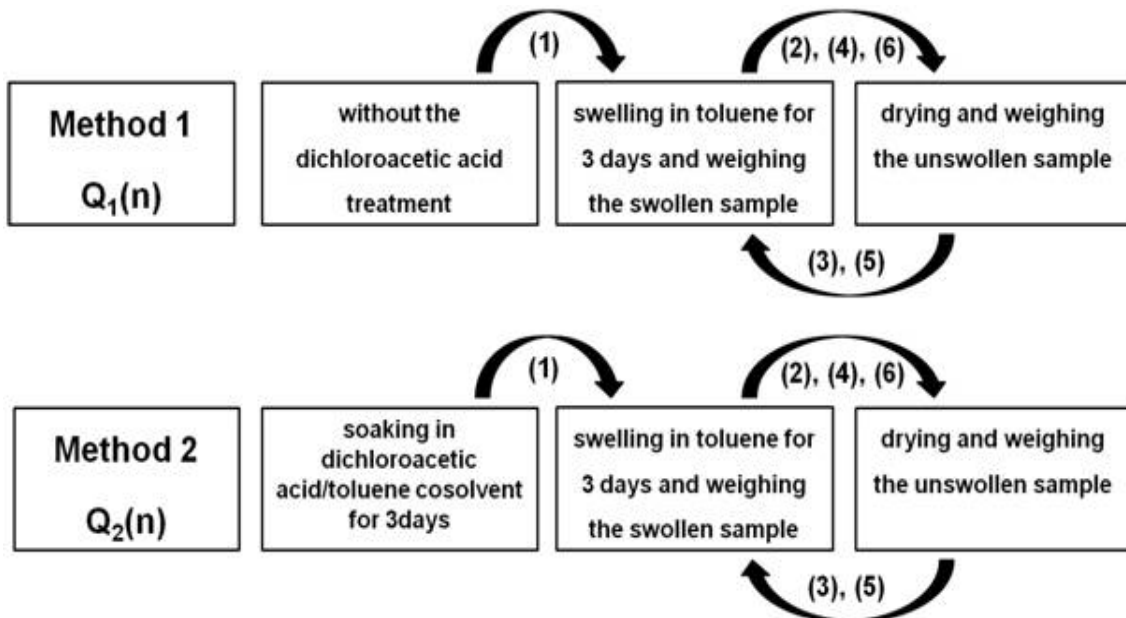


Figure 1. Experimental procedures. Methods 1 and 2 are the measurement procedures without and with dichloroacetic acid treatment, respectively.

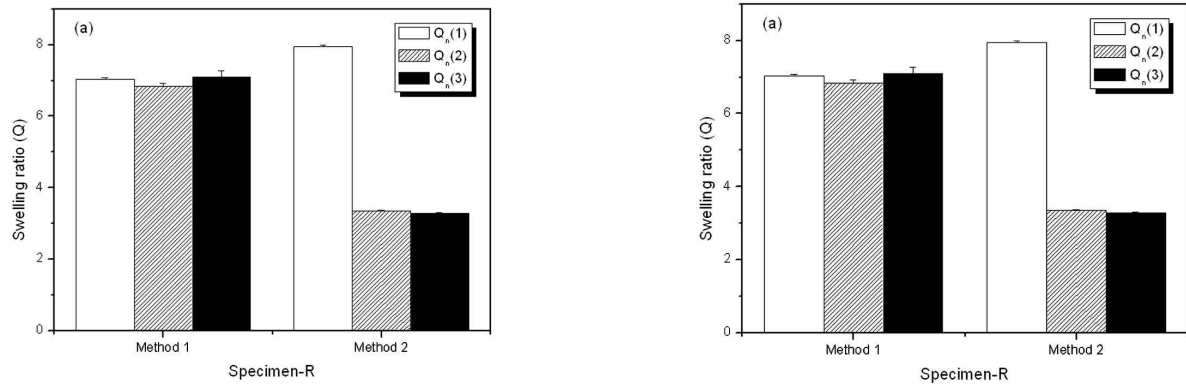


Figure 2. Swelling ratios (Q_s) of the Specimen-R (a) and Specimen-C (b) measured by the methods 1 and 2.

팽윤 실험은 다음 2가지 방법으로 진행하였다 (Figure 1). 방법 1(Method 1)은 디클로로아세트산으로 처리하지 않고 팽윤 용매에 넣어 팽윤시킨 후 무게를 측정하고, 건조 후 다시 팽윤시키는 과정을 3회 반복하여 첫번째 팽윤비, $Q_1(1)$, 두번째 팽윤비, $Q_1(2)$, 그리고 세번째 팽윤비, $Q_1(3)$ 를 측정하였다. 방법 2(Method 2)는 디클로로아세트산 용액으로 먼저 처리한 후, 팽윤 용매에 바로 넣어 팽윤시킨 후 무게를 측정하고, 건조 후 다시 팽윤시키는 과정을 3회 반복하여 첫번째 팽윤비, $Q_2(1)$, 두번째 팽윤비, $Q_2(2)$, 그리고 세번째 팽윤비, $Q_2(3)$ 를 측정하였다. 방법 2의 첫번째 팽윤비, $Q_2(1)$ 은 디클로로아세트산-톨루엔 공용매에서 3일간 담근 후 바로 톨루엔에 팽윤시켜 얻은 결과이다.

ATR-FTIR과 NMR을 이용하여 시험편들의 구조적 특징을 분석하였다. ATR-FTIR 분석은 PerkinElmer 사의 spectrum100을 사용하여 $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 파장에서 실행하였다. 액체 $^1\text{H-NMR}$ 분석은 Bruker 사의 Bruker Avance II 500 spectrometer를 이용하여 실행하였다. 용매는 CDCl_3 (0.1% TMS, 알드리치사)를 사용하였다. 시료는 유기물을 추출한 후, $0.2 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 정도의 크기로 잘라 NMR 튜브에 넣고 용매를 넣어 분석하였다. 시료는 용매를 흡수한 팽윤 상태에서 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

원재료 시험편(시험편-R, Specimen-R)과 인장시험편(시험편-C, Specimen-C)을 디클로로아세트산으로 처리하지 않고 톨루엔 팽윤 용매로 사용하여 팽윤과 건조를 3회 반복(방법 1)한 결과와 디클로로아세트산으로 처리한 후 톨루엔 팽윤과 건조를 3회 반복(방법 2)한 결과를 비교하였다 (Figure 2). 디클로로아세트산으로 처리하지 않은 경우, 시험편-R과 시험편-C 모두 팽윤/건조 과정의 회수에 관계없이 거의 비슷한 팽윤비를 보

였다. 이는 최초 3일간의 팽윤으로 팽윤 평형에 도달한 것을 의미하며, 팽윤과 건조 과정 중에 시험편 내에 물리적 변화나 화학적 변화가 일어나지 않았음을 의미한다. 방법 1로 측정된 팽윤비의 경우, 시험편-R의 팽윤비는 시험편-C의 팽윤비보다 2배 정도 높았다. 이는 원재료 MAH-g-EPDM을 배합 압축몰드에서 열을 가하여 인장 시험편을 제조하면 가교밀도가 2배 가량 증가한다는 것으로, 가교점이 2배 정도 증가한 것으로 볼 수 있다. 인장 시험편 제조 과정 중에 가교점이 증가했다는 것은 원재료 MAH-g-EPDM에서 가교점 형성에 참여하지 않은 카르복실기나 한 분자에 묻혀진 카르복실기가 혼합과 압축 시험편 제조 과정을 거치면서 가교점이 형성된 것으로 해석할 수 있다.

시험편을 팽윤 상태에서 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하였다. 0 - 2 ppm 사이에서 주요 피크가 나타났다. 각 피크에 대한 해석을 Figure 3의 NMR 스펙트럼과 같이 표기하였다. 이들 피크들은 포화탄화수소로 0.86, 1.09, 1.27 ppm의 피크들은 각각 $\sim\text{CH}_3$, $\sim\text{CH}\sim$, $\sim\text{CH}_2\sim$ 에 해당한다.^{15,16} 카르복실기($\sim\text{CO}_2\text{H}$)와 diene에 해당하는 피크가 나타나지 않은 것은 MAH-g-EPDM에 있는 카르복실기는 대부분 가교점 형성에 참여하였고 diene은 가교점 내에 존재하는 것으로 해석할 수 있다.

디클로로아세트산으로 처리한 경우에는 시험편 종류에 관계없이 첫번째 팽윤비인 $Q_2(1)$ 값이 두번째와 세번째 팽윤비인 $Q_2(2)$ 와 $Q_2(3)$ 값보다 컸고, $Q_2(2)$ 와 $Q_2(3)$ 는 거의 비슷하였다 (Figure 2). 특히, 시험편-R의 경우에는 $Q_2(1)$ 값과 $Q_2(2)$ 값의 차이가 매우 크다. 디클로로아세트산으로 처리하였을 때 팽윤비의 변화를 자세히 조사하기 위해 팽윤비 차이(ΔQ)를 식(2)에 의해 구하였고, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 팽윤비 차이는 $Q_1(1)$ 값을 기준으로 하여 구하였다.

$$\Delta Q(\%) = 100 \times [Q_n(m) - Q_1(1)]/Q_1(1) \quad (2)$$

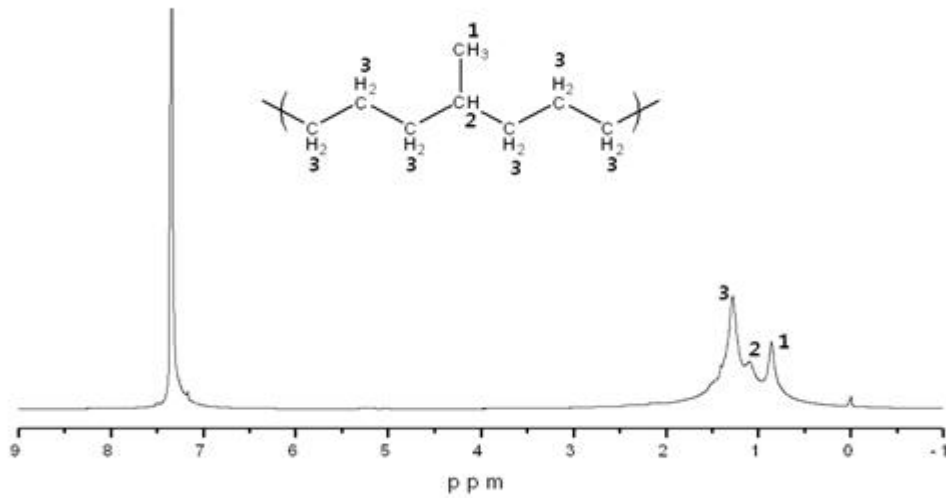


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the Specimen-C.

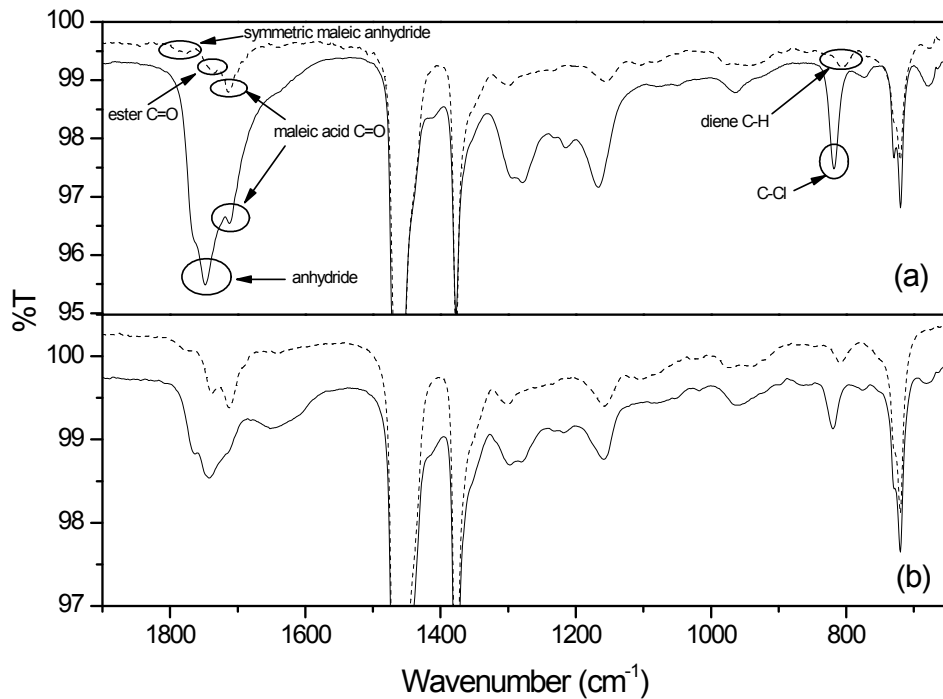


Figure 4. ATR-FTIR spectra of the Specimen-R (a) and Specimen-C (b). The dash and straight lines indicate the organic materials-extracted sample and the dichloroacetic acid-treated sample, respectively.

방법 1의 경우에는 ΔQ 값이 최대 3%를 넘지 않았으나, 방법 2의 경우에는 ΔQ 값이 매우 크다. 방법 2의 팽윤비 차이는 시험편-R의 경우에는 ΔQ 값이 최대 50% 이상이고 시험편

-C의 경우에는 최대 26% 정도다. $Q_2(1)$ 은 $Q_1(m)$ 에 비해 값이 크다. 이는 디클로로아세트산으로 처리하면 기존 가교결합 중 일부가 분해되었음을 의미한다. 따라서 디클로로아세트산이

Table 1. Differences in the swelling ratios (ΔQ_s) of the Specimen-R and Specimen-C (%).*

Sample	Specimen-R			Specimen-C		
	$Q_n(1)$	$Q_n(2)$	$Q_n(3)$	$Q_n(1)$	$Q_n(2)$	$Q_n(3)$
Method 1	reference	-2.8	0.7	reference	-0.6	0.6
Method 2	13.1	-52.3	-53.4	25.9	5.9	6.2

$$* \Delta Q(\%) = 100 \times [Q_n(m) - Q_1(1)]/Q_1(1)$$

카르복실기 간의 가교점 내에 침투하여 가교점을 분해한 것으로 해석할 수 있다. $Q_2(2)$ 가 $Q_2(1)$ 보다 작다는 것은 첫번째 팽윤 후 건조 과정 중에 새로운 가교점이 형성된 것을 의미한다. $Q_2(2)$ 와 $Q_2(3)$ 의 차이가 거의 없다는 것은 더이상 팽윤 후 건조 과정에 의해 새로운 가교점이 형성되지 않는다는 것을 의미한다.

Figure 4는 시험편-R과 시험편-C를 ATR-FTIR로 분석한 결과다. MAH-g-EPDM의 기본 피크들을 볼 수 있다. 1778 cm^{-1} (anhydride)과 1735 cm^{-1} (ester)은 무수말레산의 C=O 진동에 해당하는 피크들이고, 1713 cm^{-1} (carboxylic acid)는 EPDM에 결합된 말레산의 C=O 진동에 해당하는 피크다.¹⁷ 806 cm^{-1} 에 나타난 피크는 EPDM의 diene에 해당되고 719 cm^{-1} 에 나타난 피크는 알킬기에 해당된다.¹⁸ 디클로로아세트산으로 처리하기 전에는 위의 MAH-g-EPDM에 해당하는 피크들만 나타나나, 디클로로아세트산으로 처리한 후에는 1750 cm^{-1} 과 810 cm^{-1} 의 새로운 피크들이 나타났다. 1750 cm^{-1} (anhydride)은 디클로로아세트산과 EPDM에 결합된 말레산의 반응에 의해 형성된 언하이드라이드에 해당된다.¹⁷⁻¹⁹ 810 cm^{-1} 은 CCl_2 진동에 해당된다.²⁰ 따라서, 1750 cm^{-1} 과 810 cm^{-1} 피크들은 디클로로아세트산이 EPDM에 결합된 말레산과 반응한 증거로 볼 수 있다.

시험편-R에 대한 $Q_2(1)$ 과 $Q_2(2)$ 의 차이는 시험편-C에 대한 것보다 월등히 높다. 시험편-R의 $Q_2(1)$ 은 $Q_2(2)$ 보다 2배 이상 크지만, 시험편-C의 경우에는 20% 정도 크다. 또한, 시험편-R의 $Q_2(2)$ 는 $Q_1(m)$ 보다 2배 이상 작지만, 시험편-C의 $Q_2(2)$ 는 $Q_1(m)$ 보다 5% 정도 크다. 디클로로아세트산으로 처리한 시험편-R의 극적인 변화는 분자 내에 묻혀진 카르복실기가 디클로로아세트산에 의해 풀어지고, 건조 과정 중에 새로운 가교점이 형성되었기 때문으로 해석할 수 있다.

MAH-g-EPDM과 같이 수소 결합이나 이온 결합 등에 의해 가교점을 형성하는 TPE의 가교점 특성은 디클로로아세트산의 처리 유무에 따른 팽윤 거동을 측정함으로써 평가할 수 있을 것이다. 본 연구에서 제시한 방법을 이용하면, 원재료 상태 TPE의 초기 가교점의 특성을 평가할 수 있으며 가공 후의 가교점의 변화 정도도 측정할 수 있다. 또한, 어떤 TPE의 최대 가교점 상태를 예측할 수 있으므로 가공의 적절성 여부 판단에 활용할 수 있으며, 노화나 재사용에 의한 소재의 변화

정도를 평가하는데도 활용할 수 있을 것이다.

IV. 결론

NMR 분석 결과로 MAH-g-EPDM에 존재하는 카르복실기와 diene은 말단에 존재하지 않음을 확인하였다. ATR-FTIR 분석 결과로 디클로로아세트산이 MAH-g-EPDM의 카르복실기와 반응하였음을 확인하였다. MAH-g-EPDM을 디클로로아세트산으로 처리하면 가교점 일부가 끊어져 팽윤비가 증가하였고, 건조 과정을 거치면서 새로운 가교점이 형성되어 2차 팽윤비는 감소하였다. 디클로로아세트산으로 처리하지 않은 경우, 시험편-R의 팽윤비는 시험편-C의 팽윤비보다 2배 높았다. 디클로로아세트산으로 처리한 경우, 시험편-R의 2차 팽윤비는 오히려 시험편-C보다 낮았다. 디클로로아세트산 처리에 따른 팽윤 거동의 변화를 이용하면, 가교점 변화 정도를 측정할 수 있으며 최대 가교점 상태의 예측과 가공 공정 조절 및 재사용에 의한 소재의 변화 정도를 평가하는데 활용할 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업 (10037176)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S.-S. Choi and H.-S. Chung, "Influence of filler and cure systems on whitening of EPDM composites by formation of metal salt", *Elast. Compos.*, **47**, 210 (2012).
2. Y.-W. Chang, J. K. Mishra, S.-K. Kim, and D.-K. Kim, "Effect of supramolecular hydrogen bonded network on the properties of maleated ethylene propylene diene rubber/maleated high density polyethylene blend based thermoplastic elastomer", *Mater Lett.*, **60**, 3118(2006).
3. G. M.O. Barra, J. S. Crespo, J. R. Bertolino, V. Soldi, and A. T. Nunes Pires, "Maleic anhydride grafting on EPDM : Qualitative and quantitative determination", *J. Braz. Chem. Soc.*, **10**, 31 (1999).

4. P. Pasbakhsh, H. Ismail, M.N. Ahmad Fauzi, and A. Abu Bakar, "Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes", *Polym. Test.*, **28**, 548 (2009).
5. C. Shao, G. Xu, X. Shen, H. Yu, and X. Yan, "Infrared emissivity and corrosion-resistant property of maleic anhydride grafted ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM-g-MAH)/Cu coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 4075 (2010).
6. L. Li, B. Li, and F. Tang, "Influence of maleic anhydride-grafted EPDM and flame retardant on interfacial interaction of glass fiber reinforced PA-66", *Eur. Polym. J.*, **43**, 2604 (2007).
7. L.-P. Li, B. Yin, Y. Zhou, L. Gong, M.-B. Yang, B.-H. Xie, and C. Chen, "Characterization of PA6/EPDM-g-MA/HDPE ternary blends: The role of core-shell structure", *Polymer*, **53**, 3043 (2012).
8. C. Wang, J. X. Su, J. Li, H. Yang, Q. Zhang, R.N. Du, and Q. Fu, "Phase morphology and toughening mechanism of polyamide 6/EPDM-g-MA blends obtained via dynamic packing injection molding", *Polymer*, **47**, 3197 (2006).
9. X. Jiang, Y. Zhang, and Y. Zhang, "Study of dynamically cured PP/MAH-g-EPDM/epoxy blends", *Polym. Test.*, **23**, 259 (2004).
10. Y. K. Chae, W. Y. Kang, J.-H. Jang, and S.-S. Choi, "A simple NMR method to measure crosslink density of natural rubber composite", *Polym. Test.*, **29**, 953 (2010).
11. M. E. Ries, M. G. Brereton, P. G. Klein, and P. Dounis, "A proton NMR investigation of crosslinks and entanglements in polyethylene networks and star polymers", *Polymer Gels and Networks*, **5**, 285 (1997).
12. J. Sohma, C. Qun, W. Yuanshen, X.-W. Qu and M. Shiotani, "Solid-state high-resolution ^{13}C -NMR study of crosslinks in heavily gamma-irradiated polyethylen", *Radial. Phys. Chem.*, **37**, 47 (1991).
13. S.-S. Choi and S.-H. Ha, "Water swelling behaviors of silica-reinforced NBR composites in deionized water and salt solution", *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 238 (2010).
14. B. Guo, F. Chen, Y. Lei, X. Liu, J. Wan, and D. Jia, "Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid", *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7329 (2009).
15. K. Doudin, A. Ahmad, and S. A. Malaika, "Reactive processing of polymers: Structural characterisation of products by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy for glycidyl methacrylate grafting onto EPR in the absence and presence of a reactive comonomer", *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1599 (2009).
16. A. O. Ramona, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. V. Duin, and M. A. J. Michels, "Solid-state ^1H NMR study on chemical cross-links, chain entanglements, and network heterogeneity in peroxide-cured EPDM rubbers", *Macromolecules.*, **40**, 8999 (2007).
17. M.-T. Sandrine, E. Fanton, N. S. Tomer, S. Rana, R.P. Singh, and J.-L. Gardette, "Photooxidation of ethylene-propylene-diene/montmorillonite nanocomposites", *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 78 (2005).
18. M. Sclavons, P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent, and F. C. Thyron, "Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy", *Polymer.*, **41**, 1989 (2000).
19. O. P. Grigoryeva and J. Karger-Kocsis, "Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)", *Eur. Polym. J.*, **36**, 1419 (2000).
20. S.-W. Phang, T. Hino, M.H. Abdullah, and N. Kuramoto, "Applications of polyaniline doubly doped with p-toluene sulphonic acid and dichloroacetic acid as microwave absorbing and shielding materials", *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 327 (2007).