

첨가제에 따른 변성 스티렌계 열가소성 엘라스토머의 마찰에 의한 표면 파괴 거동 연구

전준하[†] · 박상민 · 이진혁 · 엄기용

한국신발피혁연구원

(2015년 7월 8일 접수, 2015년 8월 25일 수정, 2015년 8월 27일 채택)

A Study on Friction-induced Surface Fracture Behaviors of Carboxylic Acid Modified Styrenic Thermoplastic Elastomer as Additives

Jun-Ha Jeon[†], Sang-Min Park, Jin-Hyok Lee, and Gi-Yong Um

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

(Received July 8, 2015; Revised August 25, 2015; Accepted August 27, 2015)

요약: 본 연구에서는 실리카, 산화아연, 아연이온이 코팅된 실리카가 carboxylic acid로 변성된 스티렌계 열가소성 엘라스토머(m-TPS) film의 마찰시 표면 파괴에 미치는 영향을 관찰하였다. 일반 실리카를 첨가한 m-TPS film은 실리카 입자간의 강한 filler-filler interaction에 의한 낮은 분산성 때문에 기계적 강도, 내마모성과 마찰시 표면 파괴가 저하되는 것으로 나타났다. 산화아연 또는 아연이온이 코팅된 실리카를 첨가한 m-TPS는 zinc ion과 carboxylic acid group 간의 ionic cluster 형성을 통하여 기계적 강도, 내마모성과 마찰 시 표면 파괴가 개선되었다. Zinc ion과 carboxylic acid group 간의 ionic cluster 형성은 1550~1650cm⁻¹의 zinc carboxylate group stretch 피크의 FT-IR 분석 결과로 확인하였다.

Abstract: In this work, we observed the effect of silica, zinc oxide, zinc ion coated silica on carboxylic acid modified styrenic thermoplastic elastomer (m-TPS) film for friction-induced surface fracture. m-TPS film added general silica showed poor mechanical properties, anti-abrasion and friction-induced surface fracture, caused by strong filler-filler interaction of silica. In case of m-TPS films added zinc oxide or zinc ion coated silica, mechanical properties, anti-abrasion and friction-induced surface fracture were improved due to forming ionic cluster between carboxylic acid group of m-TPS and zinc ion. Ionic cluster were confirmed by FT-IR analysis that observed zinc carboxylated group stretch peak at 1550~1650 cm⁻¹.

Keywords: TPS, Zinc ion, ionic cluster, Surface fracture, Marking characteristic

1. 서 론

일반적인 고무 탄성체는 자유로운 회전이 가능한 고분자들 사이에 화학적 가교결합을 도입한 것으로, 가교결합이 형성된 후 용융형태가 곤란하여 재활용이 어려운 단점이 있다. 반면 열가소성 탄성체는 고무탄성을 가지면서 물리적 가교점을 형성하여 가역적인 변환을 통해 가교 비가교간 상호 전환이 가능해 재활용할 수 있는 친환경적 고분자 소재이다. 이때 사용되는 물리적

결합의 종류 상분리(예 : 스티렌계 열가소성 탄성체), 결정화(예 : 폴리에스테르계 열가소성 탄성체), 그리고 수소결합(예 : 폴리우레탄계 열가소성 탄성체) 등을 들 수 있다[1-4].

대표적인 열가소성 탄성체들 중의 하나인 스티렌계 열가소성 탄성체(styrenic thermoplastic elastomer, TPS)는 상온에서 폴리스티렌 블록(hard phase)과 엘라스토머(폴리부타디엔 등) 블록(elastomer block)이 상분리된(phase-separated) 구조를 가지며 상온에서 glassy 상태인 폴리스티렌 블록이 물리적 가교(physical crosslinking) 역할을 하게 되어 고무와 같은 탄성을 상온에서 가지게 되며, 폴리스티

[†]Corresponding author: Jun-Ha Jeon (juna@kiflt.re.kr)

렌의 유리전이 온도 이상의 고온에서는 열가소성 수지와 같은 흐름성을 가져서 다양한 형태로 성형이 가능하게 된다. 이러한 TPS는 자동차 에어백커버, 인테리어 스킨, 인스트루먼트 패널, 튜브, 파이프, 필름 등의 자동차 부품 소재와 아스팔트 개질제, 접착제, 실란트, 폴리머 개질제, 신발창 등 산업 및 생활 소재로써 널리 사용되고 있다. 특히, 노동집약적이며 공정이 복잡한 프레스 성형으로 제조되는 가교 고무형 신발걸창을 고속 사출성형으로 대체할 수 있다는 장점으로 인해 아시아 지역을 중심으로 크게 활성화 되어왔지만 고무와 비교해서 낮은 내마모성과 순간적으로 큰 힘으로 마찰시 표면이 파괴되어 접촉면에 마킹(Marking)이 발생하는 문제 때문에 아동화 등의 일부 저가 신발에만 적용되고 있다[5-7].

TPS, 우레탄계 열가소성 탄성체(Thermoplastic urethane, TPU) 등의 열가소성 탄성체의 경우 수치적 마모보다는 순간적인 큰 힘에 의해서 발생하는 표면이 파괴되면서 접촉면에 마킹이 발생하는 것이 더 큰 문제지만 마킹에 관련된 측정 방법이나 개선에 관한 연구는 거의 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

내마모성 등의 물성 개선을 위한 가장 일반적인 방법으로 실리카 첨가를 통한 물성 개선 연구가 다양하게 이루어져왔다. 하지만, 실리카는 표면에 극성기인 silanol group (-OH)에 의한 강력한 filler-filler interaction은 분산성을 저하시켜 물성 보강 특성보다는 불순물로써 작용하여 오히려 물성이 저하되는 특성을 나타낸다.

실리카의 분산 특성을 개선하기 위하여 대표적으로 실란커플링제가 사용되어져 왔다. 실란커플링제는 양 끝단부에 alkoxy group과 organo-functional group을 갖는데 alkoxy group은 실리카 표면의 silanol group과 반응하여 안정한 siloxane 결합을 형성시키며 organo-functional group은 황 가교 시에 고무와 결합형 filler-matrix interaction을 형성시켜 실리카의 분산성을 높이고 고무와의 결합력을 강화시켜 실리카의 보강성을 효율적으로 증대시키는 것으로 보고되어 왔다[8]. 하지만 열가소성 탄성체의 경우 황에 의한 가교결합이 없고 사출성형 공정에 있어서 실란커플링제는 악취를 발생시키기 때문에 열가소성 탄성체에 대한 사용이 부적합하다.

최근 극성 고무를 이용하여 실리카 표면의 silanol group과 반응시킴으로써 실리카의 filler-filler interaction을 감소시킴으로써 실리카의 분산성 개선 연구가 보고되고 있다[9,10]. 또한, maleic carboxylic acid, citraconic carboxylic acid 등으로 변성된 고무에 Zn, K 등의 금속염을 반응시켜서 형성된 metal-carboxylic acid complex의 ionic interaction을 이용한 열가역성 탄성체가 발표되고 있다[11-15]. 이러한 실리카의 분산성 개선과 ion

Table 1. The Formulation of m-TPS Films

Material	TPS-1	TPS-2	TPS-3	TPS-4	TPS-5
m-TPS	100	100	100	100	100
Silica	-	10	-	10	-
Zinc oxide	-	-	5	5	-
Zn ⁺⁺ Silica	-	-	-	-	15

ic cluster 형성을 통해 TPS 복합체의 낮은 내마모성과 순간적으로 큰 힘으로 마찰시 표면이 파괴되어 접촉면에 마킹(Marking)이 발생하는 문제를 개선시킬 수 있을 것으로 기대되어진다.

따라서 본 연구에서는 carboxylic acid로 변성된 SEBS (Styrene ethylene butylene styrene block copolymer, m-TPS)에 실리카, 산화아연, 아연이온이 코팅된 실리카를 첨가하여 실리카의 분산성을 개선하고 ionic cluster를 형성하여 마킹 문제가 개선된 신발 걸창용 소재로 TPS를 활용할 수 있는 방안을 조사하였다.

2. 실험

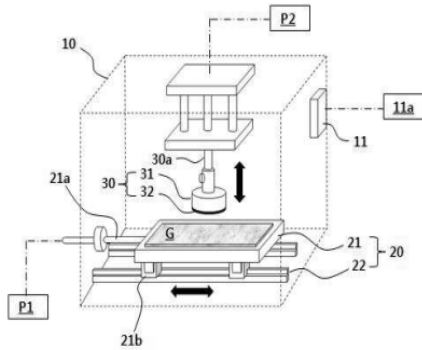
2.1. 실험 재료

본 연구에 사용된 m-TPS는 Asahi-kasei chemicals사에서 공급받은 carboxylic acid modified SEBS (경도 : 84 A, carboxylic acid number : 10 mgCH₃ONa/g)를 사용하였다. 실리카는 Solvay사에서 판매되는 Zeosil 175 (비표면적 : 155 m²/mg)를 사용하였다. 산화아연은 한일화학공업에서 판매되는 KS-1호를 사용하였다. 아연이온이 코팅된 실리카는 Asahi-kasei chemicals사에서 공급받아서 사용하였다.

2.2. 샘플 제조

m-TPS와 첨가제를 cam type rotor가 장착된 내부 혼합기(Haake PolyLab 3000P)를 이용하여 rpm 50, 130°C의 조건에서 15 min 동안 혼합하였고 상온까지 냉각 후 분쇄하여 제조하였다. 본 연구에서 제조한 TPS의 조성을 Table 1에 나타내었다. m-TPS의 carboxylic acid group이 실리카 분산에 미치는 영향을 관찰하기 위해 실리카를 10 phr 첨가하였으며(TPS-2), 산화아연 첨가에 따른 zinc ion과 carboxylic acid group 간의 ionic cluster 유도와의 다른 영향을 관찰하기 위해 산화아연을 5 phr 첨가하여 배합물을 제조하였다(TPS-3). 또한, 일반 실리카와 산화아연을 각각 10, 5 phr 첨가하였으며(TPS-4), 아연이온이 코팅된 실리카 첨가에 따른 첨가에 따른 영향을 관찰하기 위해 아연이온 코팅된 실리카를 15 phr 첨가하여 배합물을 제조하였다(TPS-5).

제조된 배합물을 60°C로 유지되는 진공 건조기에서



- | | |
|-------------|-------------|
| 10 : 챔버 | 11 : 온도조절수단 |
| 11a : 냉,난방기 | 20 : 이동수단 |
| 21 : 지지부 | 21a : 수평 축부 |
| 21b : 체결부 | 22 : 레일부 |
| 30 : 가압수단 | 30a : 가압 축부 |
| 31 : 가압부 | 31a : 돌출부 |
| 32 : 고정부 | T : 시험편 |
| G : 바닥부재 | P1 : 수평 동력원 |
| P2 : 가압 동력원 | |

Figure 1. Marking test apparatus.

12 h 건조 후 Arburg (850-210)사의 사출성형기에서 사출해 시편을 제조하였다. 사출온도는 hopper에서 nozzle까지 130~160°C로 설정하였으며, 금형은 상온으로 유지하였고, 금형에 원료 주입한 다음 1 min 후 시편을 이형하였다. 금형 cavity 크기가 40 mm × 120 mm × 2 mm (폭 × 길이 × 깊이)인 금형을 이용하여 직사각형태의 시편을 제조하였다.

2.3. 측정

2.3.1. 적외선 분광분석

Carboxylic acid group과 Zinc ion간의 ionic cluster 형성을 확인하기 위해 JASCO 6100 FT-IR Spectrophotometer를 사용하였다. 시험 조건은 적외선 범위 4000~650 cm⁻¹, resolution은 4, 30 scans를 기본으로 하였고 mode는 ATR 방식을 사용하였다.

2.3.2. 기계적 강도 측정

기계적 강도 측정하기 위해 각 5개의 시험편에 대하여 cross-headspeed를 분당 500 mm의 속도로 하여 만능시험기(Universal Testing Machine, Instron, UTM 3345)를 이용하여 측정한 후 평균값을 취하였다.

2.3.3. 마모특성 측정

마모특성을 측정하기 위해 NBS 마모 시험기(Daesung Tester, NBS Abrasion Tester)를 사용하여 측정하였으며 NBS 내마모성은 다음의 식으로 계산되었다.

$$NBS \text{ abrasion resistance } (\%) = \frac{R1}{R2} \times 100 \quad (1)$$

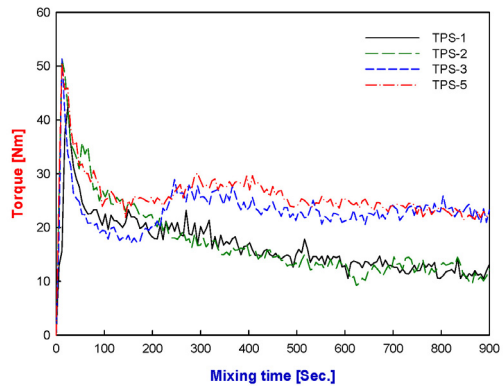


Figure 2. Mixing torque of m-TPS with formulations.

여기서 R1은 시험편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전수이고 R2는 마모용 기준 시험편(RMA)이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전수이다.

2.3.4. 마킹특성 측정

마킹특성 측정을 위해 실제 보행 환경과 유사한 조건에서 신발 걸창의 마킹특성을 평가할 수 있는 Figure 1과 같은 구조의 측정 장치를 자체 설계·개발하였다 [16]. 보행 중 미끄러지게 될 때 넘어지지 않고 멈추기 위해 평균적으로 가해지는 조건(바닥면에서 미끄러질 때 정지하기 위해 가해지는 압력, 미끄러지는 속도 및 압력에서 거리)을 족저압력분석 등을 통해 확인하였다. 개발된 장치에서 20 kgf/cm²의 300 mm/sec 속도로 시험편을 20 cm 거리동안 검정 아크릴 판에 마찰한 후 표면을 디지털 카메라로 촬영하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 배합 특성

첨가제에 따른 m-TPS 배합 특성을 확인하기 위해 내부혼합기에 걸리는 토오크(torque)를 혼합시간별로 관찰하였다. 대표적인 혼합 토오크 곡선을 Figure 2에 나타내었다. 순수한 m-TPS인 TPS-1의 경우 용융 배합 시 점도가 급격히 낮아지는 것으로 나타났으며 일반 실리카 투입한 TPS-2의 경우 초기 토오크는 높지만 점점 감소되어 3 min 이후 순수한 m-TPS만을 혼합한 경우와 유사한 토오크가 나타났다. 산화아연을 투입한 TPS-3과 아연이온이 코팅된 실리카를 투입한 TPS-5의 경우 3 min 이후 토오크가 증가함을 알 수 있다. 이러한 토오크의 증가는 m-TPS의 carboxylic acid group과 zinc ion이 ionic cluster를 형성하여 m-TPS 매트릭스의 점도를 높이는 효과를 나타내어 토오크의 증가로 이어지는 것으로 생각할 수 있다.

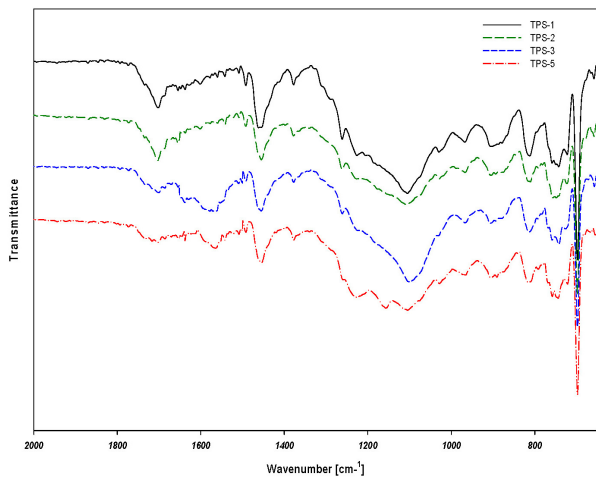


Figure 3. FT-IR spectrum of m-TPS films with formulations.

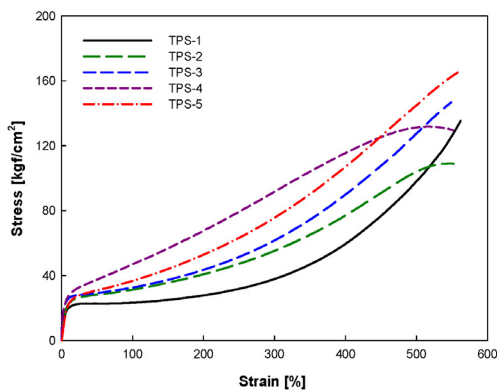


Figure 4. Stress-strain curves of m-TPS films with formulations.

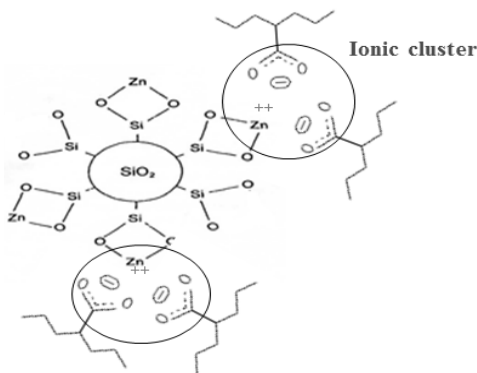


Figure 5. Mechanism of ionic cluster between carboxylic acid group and zinc ion coated silica.

3.2. 적외선 분광분석

m-TPS의 carboxylic acid group과 zinc ion 간의 ionic cluster 형성을 FT-IR을 통하여 분석하였으며, 이를 Figure 3에 나타내었다. TPS-1의 FT-IR 분석 결과로써 1710 cm^{-1} 에서의 carboxylic acid의 특성 피크를 확인하였다. Zinc-ionomer는 1585 cm^{-1} 에서 특정 피크를 나타

내는 것으로 보고되고 있는데[17], 산화아연과 아연이온이 코팅된 실리카를 투입한 TPS-3과 TPS-5의 FT-IR spectrum에서 1710 cm^{-1} 에서의 carboxylic acid의 특성 피크가 감소되면서 $1650\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 zinc carboxylate group 피크가 나타남을 통하여 ionic cluster를 형성함을 확인하였다.

3.3. 기계적 강도

Figure 4에 각 시편의 응력-변형 곡선을 나타내었다. 순수한 m-TPS로만 설계되어진 TPS-1의 경우 135 kgf/cm^2 의 인장강도가 나타났다. 일반 실리카를 첨가한 TPS-2의 경우 108 kgf/cm^2 의 인장강도로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 m-TPS의 carboxylic acid group과 실리카의 표면의 silanol group 간의 수소결합을 형성되지 못해 실리카의 agglomerate와 이로 인한 분산성 저하와 1991년에 A. C. Yang 등이 보고한 바와 같이 실리카와 기재의 계면간의 damage zone이 형성되어지기 때문에 대표적인 보강성 충전제인 실리카를 첨가하였음에도 불구하고 인장강도가 감소하는 것으로 생각된다[18].

산화아연을 첨가한 TPS-3의 경우 147 kgf/cm^2 의 인장강도가 나타났다. 이는 m-TPS의 carboxylic acid group이 zinc ion과의 ionic cluster를 형성함으로써 인장강도가 증가되는 것으로 판단된다.

일반 실리카와 산화아연을 함께 첨가한 TPS-4의 경우 130 kgf/cm^2 의 인장강도로 순수한 TPS-1이나 산화아연만을 첨가한 TPS-3에 비해 인장강도가 낮게 나타났다. 이는 m-TPS의 carboxylic acid group이 zinc ion과의 ionic cluster를 형성하더라도 일반 실리카만을 첨가한 TPS-2의 경우와 마찬가지로 실리카와 m-TPS 간의 filler-matrix interaction을 형성하지 못해 실리카와 기재의 계면간의 damage zone이 형성되어지기 때문으로 생각된다.

아연이온이 코팅된 실리카를 첨가한 TPS-5의 경우 165 kgf/cm^2 의 인장강도로 가장 높게 나타났는데 m-TPS의 carboxylic acid group이 zinc ion과의 ionic cluster를 형성함과 동시에 filler-matrix interaction이 이루어지기 때문에 인장강도가 증가하는 것으로 판단된다. Figure 5에 m-TPS의 carboxylic acid group과 아연이온이 코팅된 실리카 간의 ionic cluster 형성 메커니즘을 나타내었다.

3.3. 마모 특성

각 시편의 NBS 마모 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 순수한 m-TPS로만 설계되어진 TPS-1의 경우 NBS 마모율이 101%로 낮은 내마모 특성을 나타내었다. 일반 실리카가 첨가된 TPS-2의 경우 NBS 마모율이 100%로 TPS-1과 유사한 내마모 특성을 나타내었다. 이는 보강성 충전제인 실리카가 첨가에도 불구하고 실리

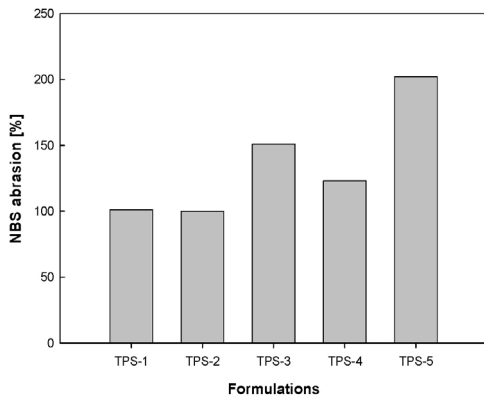


Figure 6. Stress-strain curves of m-TPS films with formulations.

카의 높은 filler-filler interaction 때문에 용융배합 시 분산성이 낮고 filler-matrix interaction의 형성이 이루어지지 않아 실리카와 기재의 계면간의 damage zone이 형성되어지기 때문에 내마모성이 개선되지 않는 것으로 생각된다.

TPS-3의 경우 m-TPS의 carboxylic acid group과 zinc ion간의 ionic cluster 형성으로 NBS 마모율이 151%로 증가하는 경향을 나타내었다. 일반 실리카와 산화아연을 함께 첨가한 TPS-4의 경우 NBS 마모율이 113%로 TPS-3에 비해 저하되었는데 이는 첨가된 일반 실리카가 분산성이 낮고 filler-matrix interaction을 형성하지 못하기 때문으로 판단된다. 아연이온이 코팅된 실리카를 첨가한 TPS-5의 경우 carboxylic acid group과 zinc ion간의 ionic cluster 형성과 동시에 filler-matrix interaction 형성을 통하여 NBS 마모율이 202%로 증가하는 것으로 나타났다.

3.4. 마킹 특성

각 시편의 마킹 특성 측정 결과를 Figure 7에 나타내었다. 내마모 특성이 낮은 순수한 m-TPS인 TPS-1과 일반 실리카가 첨가된 TPS-2의 경우 접촉면에 크고 작은 파편이 많이 전사되었다. 산화아연을 첨가한 TPS-3의 경우 접촉면에 전사된 파편이 TPS-1과 TPS-2에 비해 적어졌는데 zinc ion 간의 ionic cluster 형성을 통한 순간적인 큰 힘에 대한 마찰저항을 증가시키기 때문으로 판단된다. 아연이온이 코팅된 실리카를 첨가한 TPS-5의 경우 접촉면에 전사된 파편이 가장 적게 발생되었다. 이는 zinc ion 간의 ionic cluster 형성과 filler-matrix interaction 형성을 통하여 내마모성과 순간적인 큰 힘에 대한 마찰저항이 증가되기 때문으로 생각된다.

각 시편의 마킹 시험 후 시험편을 Figure 8에 나타내었다. 순수한 m-TPS로만 설계되어진 TPS-1은 표면 파괴가 크게 발생되면서 시편 파단이 발생되었다. 일반 실리카가 첨가된 TPS-2의 경우도 시험편의 표면이

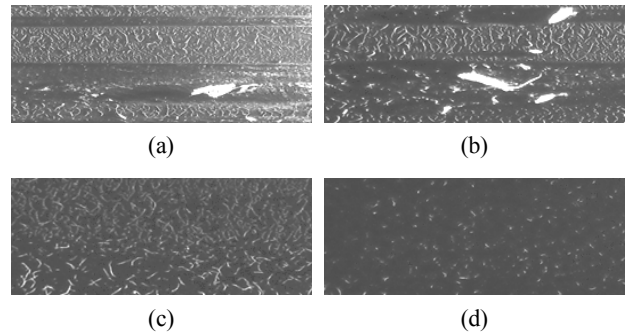


Figure 7. Marking characteristics : (a) TPS-1; (b) TPS-2; (c) TPS-3 and (d) TPS-5.

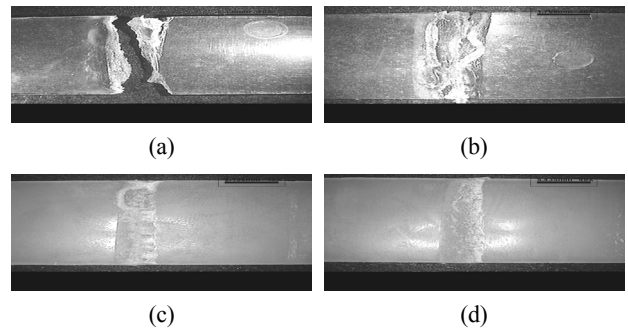


Figure 8. Specimen after marking test : (a) TPS-1; (b) TPS-2; (c) TPS-3 and (d) TPS-5.

크게 파괴되었다. 산화아연을 첨가한 TPS-3와 아연이온이 코팅된 실리카를 첨가한 TPS-5의 경우 시험편의 표면 파괴가 적게 발생되었다.

4. 결 론

순간적인 큰 힘에 의한 마찰 시 스티렌계 열가소성 탄성체의 표면 파괴와 접촉면에 마킹 발생하는 문제의 개선 위해 본 연구에서는 carboxylic acid modified SEBS에 실리카, 산화아연과 아연이온이 코팅된 실리카를 첨가해 특성 변화를 관찰하였다.

일반 실리카를 첨가한 TPS-2의 경우 용융배합 시 m-TPS의 점도가 급격히 낮아져 실리카 분산성이 낮고 m-TPS의 carboxylic acid group이 실리카의 silanol group과 결합을 형성하지 못해 실리카와 기재의 계면간의 damage zone이 형성되어 기계적 강도, 내마모성, 마킹 특성이 전체적으로 감소하는 것으로 나타났다. 산화아연을 첨가한 TPS-3의 경우 m-TPS의 carboxylic acid group과 zinc ion 간의 ionic cluster 형성을 통하여 기계적 강도, 내마모성, 마킹 특성이 개선되었다. 일반 실리카와 산화아연을 함께 첨가한 TPS-4의 경우 carboxylic acid group과 zinc ion 간의 ionic cluster 형성되더라도 실리카의 낮은 분산성과 filler-matrix interaction을 형성하

지 못해 발생된 특성 저하가 더 커서 기계적 강도, 내마모성, 마킹 특성이 감소하는 것으로 나타났다. 아연이온이 코팅된 실리카를 첨가한 TPS-5의 경우 carboxylic acid group과 zinc ion 간 ionic cluster 형성과 동시에 filler-matrix interaction이 형성되어 물성이 크게 증가되었다. TPS-3과 TPS-5의 carboxylic acid group과 zinc ion 간 ionic cluster 형성은 배합 시 토오크 증가와 1650~1550 cm^{-1} 의 zinc carboxylate group stretch 피크의 FT-IR 분석 결과로 확인하였다.

m-TPS에 아연이온이 코팅된 실리카를 첨가한 TPS-5의 경우 인장강도 165 kgf/cm^2 , NBS 202%로 일반 걸창 소재에서 요구되는 인장강도 150 kgf/cm^2 (최소), NBS 내마모성 200% (최소)를 만족하였다. 또한, TPS를 일반적인 신발 걸창에 적용할 수 없었던 가장 큰 문제였던 순간적으로 큰 힘으로 마찰 시 표면이 파괴되며 접촉면에 마킹이 발생하는 문제가 개선되어 신발 걸창 부품에 활용할 수 있을 것으로 예상되어진다.

감 사

본 연구는 2012년도 사업융합기반구축사업(과제번호 : N00140002)의 지원으로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Holdend, E. T. Bishop, and N. R. Lege, *J. Polym. Sci. C.*, **26**, 37 (1969).
2. D. J. Meier, *J. Polym. Sci. C.*, **26**, 81 (1969).
3. P. S. Pillai, D. J. Livingston, and J. D. Strang, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 241 (1972).
4. K. C. Choi, E. k. Lee, S. Y. Choi, and S. J. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 87 (2002).
5. M. S. Jeon, *Rubber Technology of Korea*, **8**, 129 (2007).
6. Y. Lee, J. Jeong, and J. Park, *Elast. Compos.*, **45**, 245 (2010).
7. E. J. Choi, J. H. Yoon, J. K. Jo, S. E. Shim, J. H. Yun, and I. Kim, *Elast. Compos.*, **45**, 170 (2010).
8. P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, and K. Hattapanit, *Eur. Polym. J.*, **42**, 479 (2006).
9. Y. S. Choi, J. H. Lee, J. S. Kim, G. J. Kim, J. W. Bae, and C. Y. Park, *Autumn Academic Symposium of Rubber Society of Korea*, A-8 (2012).
10. J. H. Lee, J. W. Bae, J. S. Kim, Y. M. Yoon, and N. J. Jo, *Elast. Compos.*, **48**, 225 (2013).
11. H. D. Shin, D. H. Kim, and G. N. Kim, *Elast. Compos.*, **49**, 191 (2014).
12. R. A. Weiss, J. A. Fitzgerald, and D. Kim, *Macromolecules*, **24**, 1071 (1991).
13. P. Antony and S. K. De, *J. Macromol. Sci. Polim. Rev.*, **C41**, 41 (2001).
14. S. Bagrodia, G. L. Wilkes, and J. P. Kennedy, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 662 (1986).
15. J. W. Bae, J. S. Kim, J. H. Lee, G. N. Kim, S. T. Oh, Y. H. Lee, and H. D. Kim, *Asian J. Chem.*, **25**, 5272 (2013).
16. J. H. Jeon, S. M. Park, G. Y. Um, and J. W. Bae, *Journal of Adhesion and Interface*, **14**, 121 (2013).
17. B.A. Brozoski, M. M. Coleman, and P. C. Pianter, *Macromolecules*, **17**, 230 (1984).
18. A. C. Yang, J. E. Ayala, and J. Campbell Scoot, *J. Mater. Sci.*, **26**, 662 (1986).