방향족 구조가 포함된 열가소성 탄성체 Poly(ether-*b*-amide)의 합성 및 특성

이지훈 · 김형중[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부 고분자공학전공

(2014년 2월 5일 접수, 2014년 4월 8일 수정, 2014년 4월 8일 채택)

Synthesis and Characterization of Thermoplastic Elastomer Poly(ether-*b*-amide) Containing Aromatic Moiety

Ji Hun Lee and Hyung Joong Kim[†]

Major in Polymer Engineering, Dept. of Adv. Material Eng., Kongju National University,
275 Budae-dong, Cheonan 330-717, Korea

(Received February 5, 2014; Revised April 8, 2014; Accepted April 8, 2014)

초록: 방향족 구조를 포함하고 분자량이 조절된 polyamide(PA) 올리고머를 4-aminobenzoic acid와 12-aminododecanoic acid의 축합반응으로 합성하였다. 이 올리고머를 여러 분자량의 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)과 축합하여 PA를 hard segment로 하고 PTMG를 soft segment로 하는 열가소성 탄성체로서 poly(ether-*b*-amide)(PEBA)를 제조하였다. 합성된 PEBA의 구조는 FTIR과 ¹H NMR로 확인하였으며 DSC와 UTM을 사용하여 hard segment의 구조변화에 따른 열적특성과 기계적 성질의 변화를 비교해 본 결과 방향족 구조를 30%까지 포함할 때 결정성의 변화 없이 PEBA들의 용융온도는 높아졌고 초기 modulus와 strength는 더 크게 나타났다.

Abstract: Polyamide (PA) oligomers, which are the hard segment of poly(ether-*block*-amide) (PEBA), presenting thermoplastic and high performance elastomeric properties were prepared by polycondensation between 4-aminobenzoic acid and 12-aminododecanoic acid. Subsequently PEBA's were obtained by addition polymerization of the PA oligomers and various molecular weights of poly(tetramethylene glycol) (PTMG). The structure of the final PEBA was identified by using FTIR and ¹H NMR and the thermal properties depending on changes in the structure of hard segment were collected by using DSC and UTM analysis. As the results, the melt temperature (T_m), the initial modulus, and the maximum strength of PEBA's increased with an increase in aromatic moiety up to 30% without reducing crystallinity.

Keywords: oligomer, polyamide 12, ω -amino carboxylic acid, poly(ether-*b*-amide), thermoplastic elastomer.

서론

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)는 고무의 탄성과 열가소성 수지의 우수한 가공성을 동시에 갖고 있는 탄성소재이다. 이들은 특정 온도영역에서 탄성을 가진 블록 중합체 또는 hard segment와 soft segment를 구성하는 이성분계로 이루어진 복합체로 2차 분자간력으로부터 나오는 물리적 가교로 각종 성형가공이 가능한 소재이며 고무와 플라스틱의 성질을 동시에 지니고 있기 때문에 우수한 물리적 특성이 요구되는 고무소재의 대체 신소재로 각광받고 있다. 열가소성 탄성체는 올레핀계 TPE 및 올레핀계 TPV(thermoplastic vulcanizate), 스티렌계 TPE, 우레탄계 TPE(TPU), 불

소계 TPE, 폴리에스테르계 TPE, PVC계 TPE, polyamide계 TPE 등으로 다양하게 세분화되어 개발되었다.¹⁻⁸

특히 polyamide(PA)계 TPE는 결정성의 PA가 hard segment를 이루고 polyether polyol로 soft segment를 구성하는 블록 공중합체로 이 구성성분을 적당히 조절함으로써 다양한 특성을 가지는 열가소성 탄성체를 제조할 수 있다. 특히 hard segment인 PA가 TPE의 열적, 기계적 성질에 중요한 영향을 준다. Hard segment는 일반적인 약 800~5000 정도 분자량 범위의 PA 올리고머를 사용하고 있으며 PA 올리고머에 의해서 TPE의 물성이 좌우되기 때문에 PA 올리고머의 구조에 대한 적절한 설계와 제조 기술의 연구가 많이 시도되고 있다.⁹⁻¹²

본 연구에서는 TPE의 열적, 기계적 성질의 향상을 위하여 hard segment인 PA에 단단한 분자사슬 성질을 주는 방향족 구조를 도입하여 보았다. 즉, 방향족 구조를 일부 포함하고 분자량이 조절된 polyamide12(PA12) 올리고머를 4-aminobenzoic

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hyungjk@kongju.ac.kr

acid와 12-aminododecanoic acid를 이용하여 축합반응으로 합성하였다. 이 PA 올리고머를 말단단에 이소시아네트(-NCO) 작용기를 갖는 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)와 부가중합하여 방향족 구조를 일부 갖고 있는 PA12 올리고머를 hard segment로 하고 polyether polyol을 soft segment로 하는 poly(ether-*b*-amide)(PEBA)를 열가소성 탄성체로 제조하였다. 또한 이렇게 합성된 탄성체의 열적, 기계적 특성을 확인하여 TPE로서의 응용 가능성을 알아보았다.

실 험

재료. PA12 올리고머 제조에 사용된 기본 단량체는 12-aminododecanoic acid(12-ADA)를 TCI사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 분자량 조절을 위해 사용된 4,4'-methylene bis(cyclohexyl amine)(MC)는 TCI사에서 구입하여 정제 없이 감압 하에 건조한 후 사용하였다. 또한 방향족 구조 도입을 위해 4-aminobenzoic acid(ABA)를 Aldrich사로부터 구입하여 정제하여 사용하였다. PEBA의 soft segment를 구성하는 polyol로는 BASF사에서 공급받은 polyether형 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)인 PolyTHF2000®(PTMG2000)을 하루 이상 감압 건조한 후에 사용하였다. Isophorone diisocyanate(IPDI)는 TCI사로부터 구입하여 사용하였으며 isocyanate terminated polyol의 제조를 위한 촉매인 dibutyl tin dilaurate (DBTDL)는 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다. 또한 용매로는 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 JUNSEI사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

PA12 올리고머(oPA) 합성. Figure 1은 PA12 올리고머의 합성 반응식이다. 구체적인 합성과정은 다음과 같다. 4-neck resin kettle에 thermometer, mechanical stirrer를 장착하고 oil bath를 이용하여 가열하였으며, 수분의 유입과 반응 시 생성

Table 1. Theoretical Molecular Weights of PA Oligomers Prepared by Various Molar Ratios of Monomers

Sample	Molar ratio of MC/12-ADA/ABA	$M_{n,theo}$ (g/mol)
oPA	1/9/0	1986
oPA10	1/9/1	2105
oPA20	1/8/2	2027
oPA30	1/7/4	2068
oPA50	1/5/7	2031
oPA80	1/3/12	2232

되는 부산물(물)을 제거하기 위해 kettle 내부에 질소를 넣을 수 있도록 실험 장치를 구성하였다. 먼저 계산된 이론 평균 분자량이 2000 g/mol이 되도록 설계하여 Table 1과 같이 분자량 조절제인 MC를 1로 고정하고 각각 지방족과 방향족 구조를 구성하는 12-ADA와 ABA를 9:0~3:12로 변화시켜 생성되는 올리고머의 방향족 구성 비율이 10~80%가 되도록 정해진 양을 투입한 후 반응온도를 220~230 °C로 유지하면서 2시간 동안 혼합·교반한 다음 반응을 종료하였다. 미반응된 단량체 제거를 위해 반응물을 ethanol에 세척하여 거른 다음 오븐에 충분히 건조하여 양 말단이 amine(-NH₂) 작용기를 가지는 PA12 올리고머를 합성하였다.

Isocyanate Terminated PTMG2000 합성. Figure 2는 isocyanate terminated PTMG2000의 합성 반응식이다. 500 mL round bottom flask에 30 g(0.0103 mol)의 PTMG2000과 4.5 g(0.0206 mol)의 IPDI를 투입한 후 온도를 60~70 °C까지 상승시키고 촉매인 dibutyl tin dilaurate(DBTDL)를 첨가한 후 일정 시간마다 -NCO기를 정량하였으며 FTIR를 이용하여 NCO 흡수피크의 변화를 확인하였다. 반응은 반응물이 이론상 NCO%에 도달하면 반응을 종료하였다.

Figure 1. Reaction scheme of step polymerization for amine terminated PA oligomer.

Figure 2. Preparation of isocyanate terminated PTMG2000.

Figure 3. Preparation of PEBA with NCO terminated PTMG and PA oligomer.

방향족 구조가 도입된 PEBA의 합성. 제조한 방향족 구조를 함유한 PA12 올리고머를 hard segment로 하고 isocyanate terminated PTMG2000을 soft segment로 하는 PEBA를 제조하였다. Figure 3은 방향족 구조를 도입한 PEBA의 반응식이다. 구체적인 합성 과정은 다음과 같다. 3-neck flask에 온도를 장착하고 oil bath를 이용하여 가열하도록 하고 내부에 질소를 넣을 수 있도록 실험 장치를 구성하였다. 앞서 제조된 oPA를 용매인 NMP에 110~120 °C에서 충분히 용해시킨 후 같은 몰 비의 isocyanate terminated PTMG2000을 투입하여 1시간 30분 동안 반응시킨 뒤 최종적으로 중합생성물을 증류수에 넣어 침전시키고 이를 아세톤으로 세척하여 PEBA를 얻었다.

구조 확인. Perkin Elmer사의 FTIR spectrum 1000을 사용하여 합성 여부와 구조를 확인하였다. 시편은 필름 형성이 가능한 것은 KRS-5 디스크 위에 얇게 casting하였고, 필름 형성이 어려운 것은 KBr로 디스크를 만들어 spectrum을 얻었다. 모든 spectrum은 resolution 2 cm⁻¹로 4000~400 cm⁻¹의 영역에서 24회 scan하여 얻었다. 또한 더욱 정확한 구조와 방향족 구조의 정량분석을 위해 ¹H NMR(AVANCE III 400 MHz)을 사용하였는데 이때 용매로는 trifluoroacetic acid-d₁을 사용하였다.

열적 특성 분석. TA Instrument사의 Q20(DSC)을 사용하여 결정영역의 용융온도(T_m)와 용융 엔탈피(ΔH)를 측정하였다. 각 시료들은 실온의 감압 오븐에서 충분히 건조시켰으며 측정 온도 범위는 -80~200 °C, 승온 속도는 10 °C/min로 질소 분위기 하에서 측정하였다.

기계적 물성 측정. 기계적 물성의 측정을 위해 두께가 2.6 mm, 너비가 5.8 mm, 길이 35 mm로 dog-bone형태의 시편을 제작하였고, 인장속도 10 mm/min로 하여 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 인장강도는 Hounsfield사의 H10KS 만능시험기(universal testing machine, UTM)를 이용하였다.

평균분자량 측정. 말단기 분석법을 사용하여 amine 작용기의 함량을 측정하여 합성된 PA12 올리고머들의 수평균분자량($\bar{M}_n$)을 계산하였다. 구체적인 측정방법은 다음과 같다. 삼각플라스크에 시료를 0.2 g 채취하고 hole pipette으로 benzyl alcohol 25 mL을 넣은 후 온도를 올려 15분간 교반시킨다. 완

전히 시료가 용해된 후 온도를 상온으로 낮추어 지시약인 bromophenol blue 용액을 2~3방울 떨어뜨려 0.1 N HCl로 초록색이 나타나는 종말점까지 적정하였다. 적정결과에 따라 아래의 식으로 계산하여 최종 수평균분자량을 결정하였다.

$$\bar{M}_n = \frac{1000 \times n(\text{한분자당 적정할 말단기 개수}) \times \text{sample 무게(g)}}{\text{적정용액 } M \text{ 농도(mL/N)} \times \text{적정용액부피(mL)}}$$

결정성 분석. 합성된 블록 공중합체의 결정성 분석을 위해 X-선 회절분석기를 이용하였다. XRD는 Rigaku사의 MiniFlex600 모델을 사용하였으며 X-ray generator는 600 W (40 kV-15 mA)이며 scanning range는 3~50 °C, scanning speed는 2 °C/min으로 측정하였다.

결과 및 토론

oPA의 구조 확인. Figure 4는 PA12 올리고머의 IR spectrum이다. PA의 특성 피크인 3307 cm⁻¹(N-H stretching), 1645 cm⁻¹(C=O amide stretching), 1544.6 cm⁻¹(N-H bending and C-N amide stretching)에서 흡수밴드의 존재로 구조를 확인하였다. 특히 방향족 구조인 ABA가 포함된 PA 경우 방향족 특성 피크인 1604, 1485 cm⁻¹(C=C aromatic bending), 807 cm⁻¹

Figure 4. FTIR spectra of oPAs.

 Figure 5. ^1H NMR spectrum of oPA30.

(C-H aromatic bending)가 방향족 단량체 비율이 커질수록 흡수가 증가되는 것으로 확인되었다. 그리고 Figure 5는 oPA30의 ^1H NMR spectrum으로 특성피크인 $\delta_a=3.446(-\text{CH}_2-)$, $\delta_b=8.35\text{--}8.37(-\text{NH}-)$, $\delta_c=2.72\text{--}2.74(-\text{CH}_2-)$, $\delta_d=1.98\text{--}1.99(-\text{CH}_2-)$, $\delta_e=1.53\text{--}1.57(-\text{CH}_2-)$, $\delta_f=3.75\text{--}3.79(-\text{CH}_2-)$, $\delta_g=6.85(-\text{NH}-)$, $\delta_h=8.52\text{--}8.54(\text{phenyl group})$, $\delta_i=7.85\text{--}7.87(\text{phenyl group})$ 이 확인됨에 따라 합성이 성공적으로 이루어졌다고 판단하였다.

Isocyanate Terminated PTMG의 구조 확인. Figure 6은 isocyanate terminated PTMG2000의 FTIR spectrum이다. 반응이 진행됨에 따라 PTMG의 특성 피크인 3474 cm^{-1} (O-H stretching) 피크가 사라지고 3333 cm^{-1} (N-H stretching), 2258 cm^{-1} (N=C=O stretching), 1719 cm^{-1} (C=O ester bending) 피크가 존재하는 것으로 확인됨에 따라 합성이 성공적으로 이루어졌다고 판단하였다.

PEBA의 구조 확인. Figure 7은 PEBA의 FTIR spectrum이다. Hard segment인 PA의 특성 피크인 3307 cm^{-1} (N-H stretching), 1645 cm^{-1} (C=O ester bending)가 나타나며 soft segment인 polyether의 특성 피크인 1119 cm^{-1} (C-O ether

Figure 6. FTIR spectra of PTMG2000 and isocyanate terminated PTMG2000.

Figure 7. FTIR spectra of PEBAs.

bending)가 존재하는 것으로 확인됨에 따라 합성이 성공적으로 이루어졌다고 여겨진다.

oPA의 평균분자량 확인. Table 2는 PA 올리고머의 평균분자량과 방향족 함량을 정리한 것이다. 이론적인 분자량과 적정을 통해 알아낸 분자량 및 ^1H NMR 분석을 통해 확인한 분자량이 2000 g/mol 에서 크게 벗어나지 않고 또한 NMR 분석을 통해 얻은 방향족 함량이 실제 투입된 이론값과 일치하는 것으로 보아 합성이 성공적으로 이루어졌다고 판단된다.

열적 특성 확인. Figure 8은 방향족 구조인 4-aminobenzoic acid 함량변화에 따른 PA12 올리고머의 DSC thermogram이다. Table 3을 보면 PA에 방향족 구조를 주는 단량체를 30% 정도까지 도입한 경우 분자사슬이 더욱 단단해진 탓에 T_m 과 ΔH 가 약간 증가하였다. 하지만, 50 mol% 이상 함유되었을 경우 오히려 T_m 과 ΔH 가 떨어졌다. 그 이유는 많은 양이 방향족 구조가 도입됨으로써 오히려 아미드기에 의한 수소결합을 방해하여 결정성을 떨어뜨린 결과라고 생각된다. 한편, Figure 9는 방향족 구조인 4-aminobenzoic acid의 함량을 변화시켜

Table 2. Theoretical and Analysed Contents of Aromatic Structures and Average Molecular Weights of PA Oligomers

Sample	Content of aromatic structure (mol%)		$M_{n,theo}^a$ (g/mol)	$M_{n,obs}^b$ (g/mol)	$M_{n,nmr}^c$ (g/mol)
	Theoretical content	Calculated by ^1H NMR			
oPA	0	0	1986	2132	2098
oPA10	9	10.1	2105	2209	2279
oPA20	18	17.2	2027	2018	1988
oPA30	33	34.2	2068	2111	2075
oPA50	54	51.8	2031	1992	1953
oPA80	75	68.9	2232	2001	1976

^aTheoretical molecular weight. ^bObtained by titration. ^cObtained by ^1H NMR.

Figure 8. DSC thermograms of PA12 oligomers.

Table 3. Melting Temperature (T_m) and Enthalpy of Crystal Fusion (ΔH) of oPA and PEBA

	oPA		PEBA	
	T_m (°C)	ΔH (J/g)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
PEBAX®	-	-	159.3	15.4
oPA	166.1	48.9	159.8	16.5
oPA10	167.2	54.1	161.6	16.5
oPA20	168.6	57.6	164.6	16.9
oPA30	167.4	58.7	167.0	18.4
oPA50	158.6	38.7	158.1	11.2
oPA80	147.5	23.4	147.5	9.1

얻은 PEBA 블록 공중합체의 DSC thermogram이다. 블록 공중합체인 PEBA의 T_m 과 ΔH 는 일반적으로 결정성의 hard segment인 PA에 직접적으로 연관되어 있고 그래서 앞에서 확인한 PA 올리고머와 유사하게 방향족 구조의 함량이 증가할수록 T_m 과 ΔH 가 증가하는 것을 뚜렷하게 확인할 수 있었다.

Figure 9. DSC thermograms of PEBA.

Figure 10. XRD patterns of PEBA.

이는 방향족 구조를 포함한 PEBA 블록 공중합체의 hard segment가 더 강직해짐과 동시에 soft segment와의 화학적인 상이성이 커짐에 따라 soft matrix와 뚜렷하게 상분리된 hard domain을 형성한 결과라고 생각된다. 또한 비슷한 구조를 가지고 있는 것으로 알려진 PEBA로 상업적으로 시판되고 있는 PEBAX와 비교하였을 때 oPA30의 T_m 은 약 7°C 정도 높은 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 방향족 함량이 50 mol% 이상인 경우 T_m 과 ΔH 는 오히려 감소하는 경향을 보였다.

결정성 분석. Figure 10은 방향족 구조의 함량 변화에 따른 블록 공중합체의 XRD pattern이다. PA12는 특정 회절 피크 $2\theta=5.5^\circ$ 부근에서 γ -crystal form이 비교적 안정하게 존재한다. XRD pattern에서 방향족 구조 함량이 증가할수록 γ -crystal form이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 PA에 방향족 구조의 도입으로 분자사슬이 더욱 단단해지고, hard segment로 구성된 domain의 상분리에 유리하게 작용하여 결정성이 증가된 결과라 생각된다. 하지만, 50 mol% 이상 함량하였을 경우 오히려 γ -crystal form이 떨어진다. 그 이유는 많은 양이 방향족 구조가 들어감으로써 오히려 아미드 결합의 수소결합을 방해하여 결정성이 떨어졌기 때문이라 여겨진다. 또한 이러한 결과는 위의 DSC 결과에서 방향족 함량이 증가시 ΔH 값이 증가하는 경향과 일치한다.

기계적 물성. Figure 11은 방향족 구조의 함량 변화에 따른 블록 공중합체의 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이다. 그리고 초기 탄성률, 최대 인장강도 그리고 파단신율에 관한 결과를 Table 4에 정리하였다. 비슷한 구조로 상업화된 PEBA인 PEBAX®보다 방향족 구조가 도입된 공중합체의 경우 우수한 초기 탄성률 및 최대 인장강도를 가지며, 파단신율 또한 우수하였다. 또한 방향족 구조 함량이 30 mol%일 때는 강한 hard segment에 의해 결정성 고분자와 비슷한 기계적 거동을 보였다. 하지만, 50 mol% 이상 함유되었을 경우 위의 DSC, XRD결과에서 확인하였듯 결정성이 떨어지면서 초기

Figure 11. Stress-strain curves of PEBA.

Table 4. Initial Modulus, Tensile Strength and Strain at Break of PEBA

	Initial modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Strain at break (%)
PEBAX [®]	0.34	15.67	510.85
oPA	0.53	16.63	414.29
oPA10	0.47	21.82	577.14
oPA20	0.57	22.01	611.43
oPA30	1.60	17.09	360.00
oPA50	0.19	18.41	934.85
oPA80	0.15	10.32	823.54

탄성률과 인장강도는 떨어지지만 최대 900% 이상의 우수한 신율을 가졌다. 이렇게 방향족 구조를 일부 포함한 블록 공중합체가 순수한 지방족 구조만을 가진 PEBA인 oPA에 비해 방향족 구조의 함유 정도에 따라 초기 탄성률 혹은 최대 인장강도, 파단신율까지 우수한 것으로 나타나고 있는데 이는 단단한 성질의 PA 올리고머 부분이 soft matrix와 더 뚜렷하게 상분리된 hard domain을 형성하여 보다 우수한 탄성효과를 나타내는 물리적 가교점 역할을 하고 있는 효과로 볼 수 있다.

결론

방향족 구조를 가지는 새로운 형태의 PA12 올리고머를 합성하고 이들 PA12 올리고머를 hard segment로 하고 PTMG를 soft segment로 하는 블록 공중합체를 제조하였으며 열적 특성, 기계적 물성 등의 결과로부터 열가소성 탄성체로의 응용 가능성에 대해 알아본 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

축합중합을 통하여 방향족 구조가 도입된 PA12 올리고머의 합성이 성공적으로 이루어졌으며 측정된 분자량이 이론적

분자량에 근접함을 확인하였다. 또한 방향족 구조의 도입으로 분자사슬이 더욱 단단해진 탓에 T_m 과 ΔH 가 약간 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 방향족 구조 함량이 증가할수록 γ -crystal form이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

이들로부터 합성된 PEBA 역시 비슷한 구조의 상업화된 PA계 열가소성 탄성인 PEBAX[®]와 비교하였을 때 oPA30의 T_m 은 약 7 °C 정도 높아졌으나 방향족 함량이 50 mol% 이상인 경우 오히려 T_m 과 ΔH 는 감소하는 경향을 나타냈다.

기계적 성질에서 제조된 PEBA들이 방향족 구조의 함량에 차이는 있었지만 전반적으로 PEBAX[®]에 비해 우수한 초기 탄성률 및 최대 인장강도, 파단신율을 나타냈는데 이는 방향족 구조를 포함한 블록 공중합체가 더 단단하고 matrix와 명확하게 상분리된 hard domain을 형성하여 보다 우수한 탄성효과를 나타내는 물리적 가교점 역할을 하는 효과로 볼 수 있다.

결론적으로 방향족 구조를 함유한 PA12와 PTMG를 기본으로 하는 PEBA 열가소성 탄성체를 적절한 단량체와 분자량 조절제를 이용하여 계획된 평균분자량의 올리고머를 합성하고 이를 통해 성공적으로 제조할 수 있었다. 또한 이들이 기존의 상용화된 PA12계 열가소성 탄성체에 비해 우수한 기계적 성능과 열적 성질을 나타냄을 확인하였다.

참고 문헌

1. J. P. Sheth, J. Xu, and G. L. Wikes, *Polymer*, **44**, 743 (2003).
2. G. Holdn, N. R. Legge, R. P. Quirk, and H. E. Schroedder, *Thermoplastic Elastomers*, 2nd Ed., Immergut & Glober, New York, 1996.
3. D. H. Kim, J. H. Lee, and H. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 513 (2012).
4. H. M. Jeong, S. W. Moon, J. Y. Jho, and T. O. Ahn, *Polymer(Korea)*, **20**, 823 (1996).
5. M. Peyravi, A. A. Babaluo, M. A. Ardestani, M. K. Razavi Aghjeh, S. R. Pishghadam, and P. Hadi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 1211 (2010).
6. T. H. Kim, J. S. Lee, and K. J. Kim, *J. Korean Fiber Society*, **41**, 458 (2004).
7. A. Boulares, M. Tessier, and E. Marechal, *Polymer*, **41**, 3561 (2000).
8. Y. Song, H. Yamamoto, and N. Etomo, *Macromolecules*, **37**, 6219 (2004).
9. K. S. Lee, M. C. Choi, S. M. Kim, and Y. W. Chang, *Elast. Compos.*, **45**, 156 (2010).
10. F. X. Lin, Y. F. Zou, X. L. Luo, Y. H. Huang, and G. F. Zhou, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **8**, 50 (1992).
11. R. J. Gaymans, P. Scherwing, and J. L. de Haan, *Polymer*, **30**, 974 (1989).
12. P. F. van Hutten, E. Walch, A. H. M. Veecken, and R. J. Gaymans, *Polymer*, **31**, 524 (1990).