

## Acid Group이 도입된 TPV (Thermoplastic Vulcanizate)계 열가소성 탄성체의 기계적 물성에 관한 연구

김동호 · 김구니<sup>†</sup>

한국신발피혁연구원

(2015년 5월 12일 접수, 2015년 6월 11일 수정, 2015년 6월 13일 채택)

### Studies on Mechanical Properties of Thermoplastic Vulcanizate Containing Acid Group

Dong Ho Kim and Gu Ni Kim<sup>†</sup>

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received May 12, 2015; Revised June 11, 2015; Accepted June 13, 2015)

**요약:** 본 연구에서는 carboxylic acid group이 도입된 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane, TPU)과 동적 가교형 TPV (thermoplastic vulcanizate)계 열가소성 탄성체를 제조하였으며, 탄성체 분자구조 내 acid group의 도입에 따른 기계적 물성, 그림성, 데브리스, 접촉각 및 접착특성 변화에 대해서 평가하였다. 연구결과 acid group이 도입된 경우 수소결합의 증가로 인해 기계적 물성과 wet slip 특성이 향상되었으며, 카르복시산에 의해 표면 극성이 증가되었기 때문에 접착력 또한 향상되었다. 그리고 acid group이 도입된 TPU를 사용해서 TPV를 제조한 결과 TPU 자체에 비해 감성특성과 데브리스(debris) 특성이 향상되었다.

**Abstract:** We synthesized thermoplastic polyurethane elastomer containing carboxylic acid group and TPV (thermoplastic vulcanizate). We measured the mechanical, grip, debris, contact angle and adhesion properties according to introducing acid group in elastomer structure. Mechanical and wet slip properties were improved because of the hydrogen bonding by introduction of acid group. Also adhesion strength was increased as increasing of surface polarity by carboxylic acid group. The debris property of TPV made from TPU containing carboxylic acid group was improved.

**Keywords:** thermoplastic vulcanizate, polyurethane elastomer, carboxylic acid

## 1. 서 론

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)는 고무의 탄성과 플라스틱의 우수한 물성을 동시에 나타낼 수 있는 소재로서, 올레핀계 TPE, 폴리에스테르계 TPE, 폴리아미드계 TPE, 우레탄계 TPE 등 다양한 종류가 있다. 이러한 TPE는 열가소성 수지의 재가공성과 가교고무의 탄성을 모두 갖고 있기 때문에 우수한 물성으로 인해 많은 분야에서 사용되고 있는 가황 고무를 대체할 수 있는 소재로 연구되고 있다[1-5]. 일반적인 고무재료의 경우 물성보강을 위한 충전제 사용

으로 비중이 1.2~1.5로 높지만 열가소성 탄성체는 1 이하의 경량성과 소재의 리사이클, 그리고 공정 절감과 저에너지의 연속식 생산이 가능하여 친환경 소재로 부각되고 있다.

다양한 TPE 중에서 폴리우레탄은 일반적으로 쿠션재, 절연재, 내구성 타이어, 접착제 등 매우 폭넓은 산업 분야에 이용되고 있는 재료이며, 폴리우레탄이 지니고 있는 내마모성, 유연성, 내구성, 강인성 등으로 인해 산업적으로나 상업적으로 관심이 높은 소재이다 [6,7]. 현재에는 용도에 따라 높은 기계적 물성이나 내마모성, 내슬립성이 요구되는 경우가 많으며, 산업분야에 사용되고 있는 폴리우레탄의 내마모성과 내슬립성을 개선시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

<sup>†</sup>Corresponding author: Gu Ni Kim (gnkim@kiflt.re.kr)

이러한 연구로는 폴리올, 이소시아네이트, 경화제의 종류 및 함량 조절, 폴리우레탄과 고무의 복합체 제조 등이 있으며, 실록산 화합물을 사용하여 폴리우레탄의 유연성과 내마모성을 향상시킨 연구결과가 많이 발표되었다. 그러나 실록산 화합물을 사용한 폴리우레탄의 경우 기계적 물성을 크게 저하시키고, 접착이 잘 되지 않는 문제점이 발생된다[8]. 또한 2차 결합력을 이용하여 고분자 구조 내에 hydrogen bonding이나 ionic bonding이 가능한 화합물을 도입함으로써 열가역성 탄성체의 기계적 물성을 향상시키는 연구결과도 발표되었다. 예를 들어 일본의 Yokohama Rubber에서는 amine, alcohol, thiol 등의 화합물을 사용해서 liquid isoprene rubber에 hydrogen bonding을 도입한 연구결과를 발표하였으며, 네덜란드의 DSM社에서는 ethylene-propylene copolymer에 maleic acid를 그래프트해서 hydrogen bonding이나 ionic bonding을 도입하는 연구를 진행하였다[9-14]. 그리고 수소결합과 이온결합을 동시에 도입한 탄성체에 대한 연구도 진행되었으며, 수소결합 단독보다는 이온결합 또는 수소결합과 이온결합의 병용에 의해 물성이 개선된다는 연구결과를 발표하였다[15,16].

TPE 재료가 가공이 쉽고 재활용이 가능하며 부드러운 감촉을 갖는 장점으로 많이 사용되고 있지만 최근에는 다양한 산업분야에서 더 우수한 물성이 요구되고 있는 상황이다. 일반적인 열가소성 탄성체 소재는 기계적 물성이 양호하고 재활용이 가능하지만 화학적 가교를 형성하지 않기 때문에 고물성이 요구되는 분야에서는 다소 낮은 마모특성과 테브리스(debris) 특성에 의한 내구성 문제가 발생된다. 따라서 이러한 열가소성 탄성체의 문제점을 개선하기 위해서 동적가황 방법을 사용해서 내구성이 우수하고 재가공이 가능한 열가소성 가황물(thermoplastic vulcanizate, TPV)이 TPE 재료 중에서 많이 연구되고 있다. TPV는 일반적으로 열가소성수지 매트릭스 내 고무상 엘라스토머 중합체의 동적 가황(dynamic vulcanization)에 의해 제조되며, 동적 가황 중에 고무입자는 연속 열가소성 매트릭스 중에 가교된 미세입자 형태로 분산된다. 이렇게 TPV로 제조되면 TPU 자체에 비해 탄성복원력, 연성 등의 특성이 향상되어 좀 더 부드러운 촉감을 갖고 물성 또한 우수하다. TPV는 고무가 열가소성 수지와 혼합되는 동안 가교제를 사용한 동적 가황에 의해 제조되며, TPV의 물리적 성질에 영향을 미치는 요인은 불연속 고무상의 물리적 특성, 열가소성 연속상의 물성, 고무입자의 크기, 경화제 및 다른 첨가제의 조성 등이 있다.

본 연구에서는 acid group이 도입된 동적 가교형 TPV계 열가소성 탄성체 제조실험을 진행하였으며, 탄

성체 분자구조 내에 carboxylic acid 도입한 경우 슬립 특성, 접착각, 접착 특성 및 기계적 물성의 변화를 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

열가소성 폴리우레탄 수지 제조를 위한 polyol로는 DT-3550 (AA/NPG, MW : 3,500, 대원포리머)을 사용하였으며, polyol 내에 포함되어있는 수분을 제거하기 위해서 합성 전에 진공펌프로 90~100°C에서 3 h 동안 탈포하였다. Diisocyanate로는 4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate) (MDI, Bayer material science)를 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 폴리우레탄 구조 내에 acid group을 도입하기 위하여 carboxylic acid group과 hydroxy group을 포함하고 있는 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid (DMBA, MW : 148.16, Sigma aldrich)를 사용하였으며, chain extender로는 1,4-butanediol (1,4-BD, MW : 90.12, Sigma aldrich)을 사용하였다. 그리고 폴리우레탄용 첨가제로는 열안정제(내부첨가제-1, 송원산업), 노화방지제(내부첨가제-2, 송원산업)를 사용하였다. TPV 제조를 위한 rubber masterbatch 재료로는 butadiene rubber (BR1208, cis-1,4 content 97 wt%, 비중 0.91, 엘지화학), low density polyethylene (LDPE 724, Hanwha chemical), 가교제(perkanox 14-40B, AkzoNobel), 가교조제(triallyl cyanurate (TAC), 50%), zinc oxide (ZnO, Sigma aldrich), stearic acid (St/A, Junsei)를 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 열가소성 폴리우레탄(TPU) 제조

교반기, 냉각기, 온도계, dropping funnel, N<sub>2</sub> 주입장치가 장착된 kettle에 먼저 DT-3550과 DMBA, 1,4-BD 전체양의 10%, 첨가제를 투입하고 110°C로 승온한 다음 30 min간 교반해서 잘 혼합하였다. 이때, 공기 중의 수분 및 산소와 반응물이 반응하지 않도록 질소를 주입시켰다. 이후 MDI와 2 h 동안 반응시켜 NCO content가 이론치에 도달된 것을 확인한 후 나머지 1,4-BD를 투입하여 1000 rpm으로 2 min간 교반한 다음 teflon mold에 붓고 90°C oven에서 12 h 동안 aging하여 열가소성 폴리우레탄을 제조하였다. 제조된 수지를 분쇄 및 사출공정을 통해서 폴리우레탄 탄성체 시트를 제조하였으며, 사출 온도는 nozzle에서 die까지 150/160/170/180°C로 설정하였다. Acid group을 도입하지 않은 열가소성 폴리우레탄(G-TPU)과 carboxylic acid group이 도입된 열가소성 폴리우레탄(A-TPU)의 조성은 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Compositions of Thermoplastic Polyurethanes (unit : g)

Materials	G-TPU	A-TPU
DT-3550	770 g	770 g
DMBA	-	9.6 g
내부첨가제-1	1.7 g	1.7 g
내부첨가제-2	4.2 g	4.2 g
1,4-BD	70.3 g	64.4 g
MDI	250.3 g	250.3 g
DMBA 함량(%)	-	0.9
Acid 함량(%)	-	0.3

### 2.2.2. Acid group이 도입된 TPV 제조

TPV 제조를 위한 TPU로는 앞서 합성한 G-TPU, A-TPU를 사용하였으며, rubber masterbatch의 조성은 Table 2에 나타내었다. 사전실험을 통해서 TPU와 rubber masterbatch의 비율은 경도와 기계적 물성을 고려하여 70 : 30으로 선정하였으며, TPV 조성은 Table 3에 나타내었고 제조공정은 다음과 같다. 80~90°C 온도의 오븐에서 2 h 이상 건조한 TPU와 rubber masterbatch를 니더(kneader, Moriyama社)에 투입하여 180°C에서 50 rpm의 속도로 10 min간 용융 혼합한 다음 상온까지 냉각 후 분쇄하여 TPV를 제조하였다. 제조된 TPV는 80°C 오븐에서 2 h 이상 건조한 후 사출성형기에서 사출해 시편을 제조하였다. 사출 시 die 온도는 180°C이었으며 금형에 원료를 주입한 다음 60 s 후에 시편을 탈형하여 물성을 평가하였다.

## 2.3. TPU, TPV 특성 평가

### 2.3.1. 기계적 물성 평가

경도는 ASTM D2240에 따라 ASKER A type의 경도계로 시편의 임의 지점을 열 번 이상 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 열가소성 탄성체의 인장강도와 신장률은 ASTM D412에 따라 만능인장시험기(UTM, Zwick, Zwick-1435)를 이용하여 측정하였으며, 시험속도는 500mm/min, 시료의 너비는 5 mm로 하여 5회 측정 후 평균치를 사용하였다. 인열강도는 KS M6518에 준하여 만능인장시험기를 이용하여 측정하였으며, 5회 측정값을 평균값으로 하였다. 마모평가는 NBS 마모시험기를 이용하여 예비마모 100회를 실시한 후, 150회 마모 값을 측정하였다. 마모 시편은 6회 측정값을 평균값으로 하였다.

### 2.3.2. Wet slip 평가

Wet slip은 ASTM D1894에 준하여, 만능인장시험기를 이용하여 측정하였다. 시편은 3 × 3 cm의 정사각형 형태로 제조하여 평가하였으며, 고정된 유리판 위

**Table 2.** Composition of Rubber Masterbatch (unit : g)

Materials	Rubber M/B
BR 1208	70
LDPE 724	30
ZnO	5
St/A	1
Perkanox 14-40B	0.05
TAC	0.2

**Table 3.** Compositions of TPVs (unit : g)

Component	TPV (G-TPU)	TPV (A-TPU)
G-TPU	70	-
A-TPU	-	70
Rubber M/B	30	30

에 물을 분무한 다음 시편을 장치한 후 일정한 무게의 추를 올려놓고 시편을 끌어 당겨 시편에서 발생하는 하중 값을 측정하였다. 측정된 결과는 동마찰계수(kinetic coefficient of friction)의 값으로 표시하였으며, 5회 측정 후 평균값을 나타내었다. 그리고 동마찰계수는 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{동마찰계수} = \frac{W}{B}$$

위의 식에서 B 측정시편의 움직임에 지속하기 위한 평균 힘이고, W는 추의 무게를 나타낸다.

### 2.3.3. 접촉각 평가

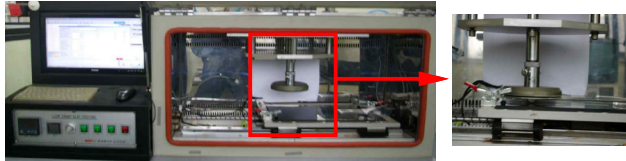
접촉각은 contact angle analyzer (Phoenix 300, S.E.O. Co., Ltd)를 이용하여 측정하였으며, 탄성체 표면 위에 증류수를 1방울 떨어뜨린 후 접촉각을 확인하였다. 결과치는 5회 이상 접촉각을 측정하여 평균값으로 나타내었다.

## 2.4. 접착 평가

접착강도는 KSM 3725 (접착제의 박리강도 시험방법)에 준하여 측정하였다. 접착제로는 유성 폴리우레탄 접착제(5100U-2, 헨켈)를 사용하였으며, TPV 시편을 1 min 동안 초음파 수세척한 후 60°C 오븐에서 20 min간 건조해서 접착 평가를 실시하였다. 평가시편에 접착제를 도포하고 60°C에서 5 min 동안 건조한 후 서로 압착한 다음 24 h 뒤에 만능인장시험기를 사용하여 200 mm/min의 박리속도로 peel test를 실시하여 접착강도를 측정하였으며 접착력은 동일시편 3개의 평균 측정값으로 하였다.

**Table 4.** Mechanical Properties of TPUs

Mechanical properties	G-TPU	A-TPU
Hardness (ASKER A)	77	77
Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	259	311
Elongation (%)	570	550
Tear strength (kgf/cm)	91	100
NBS abrasion (%)	660	1,000

**Figure 1.** Debris tester.

### 2.5. 데브리스(debris) 평가

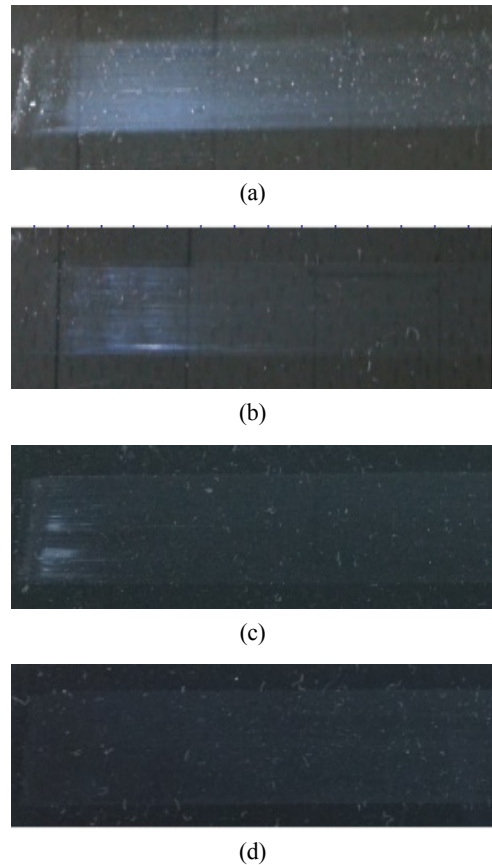
탄성체 시편의 데브리스 특성은 Figure 1의 데브리스 측정기를 사용하여 평가하였다. 데브리스 평가는 다음과 같이 실시하였다. 먼저 평가하고자 하는 시편을 50 mm × 15 mm × 2mm 크기로 절단한 다음 Figure 1의 지그에 장착하여 아래쪽 면과 맞닿게 설치한다. 시편 장착 후 25 kgf의 압력으로 노면과 밀착하여 20 cm의 거리를 20 cm/sec의 속도로 마찰 이동하게 된다. 시편당 4회 반복 측정된 다음 아래쪽 아크릴 판에 발생된 데브리스를 육안으로 판정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열가소성 탄성체의 기계적 물성

열가소성 탄성체의 기계적 물성을 측정하여 폴리머 구조 내에 acid group의 도입이 물성에 미치는 영향을 검토하였다. 먼저, acid group 도입에 따른 TPU의 기계적 물성을 Table 4에 나타내었다. Carboxylic acid가 도입된 열가소성 폴리우레탄의 경우 acid group이 도입되지 않은 폴리우레탄 보다 유사한 정도에서 인장강도, 인열강도, NBS 마모특성이 더 우수하였다. 이러한 결과는 수소결합에 의한 영향으로 볼 수 있으며, 이전 연구결과에서 acid group을 도입한 경우 DMA 측정 결과 실온에서의 storage modulus가 더 높은 것도 이러한 결과를 뒷받침해줄 수 있다[17,18].

G-TPU, A-TPU를 사용해서 TPV를 제조한 결과 TPU 자체에 비해 고무와 같은 부드러운 감성과 데브리스(debris) 특성의 향상을 나타내었으며, 데브리스 평가결과는 Figure 2에 나타내었다. TPU 중에서는 내마모성이 낮은 G-TPU가 표면 마찰에 의한 데브리스가 많이 발생하였으며, A-TPU는 acid group이 도입되

**Figure 2.** Debris results ((a) G-TPU, (b) A-TPU, (c) TPV (G-TPU) (d) TPV (A-TPU)).

지 않은 G-TPU에 비해서 데브리스 특성이 우수하였지만 여전히 개선이 필요한 정도의 수준을 나타내었다. TPV로 제조한 경우에는 표면 마찰에 대한 저항이 높아져서 데브리스가 크게 향상되었다. TPV (G-TPU) 시편의 표면 마모가 가장 적게 발생되었으며, 이는 도입된 carboxylic acid group의 수소결합에 의한 내마모성을 포함한 기계적 물성의 향상과 열가소성 TPU 매트릭스 중에 가교된 미세입자 형태로 분산되어 있는 고무입자에 의한 마찰 저항성의 향상 때문인 것으로 추정되었다.

TPV의 기계적 물성 면에서는 고무성분의 영향으로 TPU 자체에 비해 경도와 인장강도, 마모 등의 강도특성이 낮아졌고 신장률도 약간 감소되었다. 기계적 물성을 평가한 결과, TPV의 물성은 TPU 물성에 크게 영향을 받았으며 TPV로 제조 시 기계적 물성은 일정한 비율로 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 TPU의 경우와 마찬가지로 TPV도 carboxylic acid가 도입되었을 때 유사한 정도에서 인장강도, 인열강도, 마모성이 더 우수하였다. TPV의 기계적 물성은 Table 5에 나타내었다.

**Table 5.** Mechanical Properties of TPVs

Mechanical properties	TPV (G-TPU)	TPV (A-TPU)
Hardness (ASKER A)	65	65
Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	138	156
Elongation (%)	510	530
Tear strength (kgf/cm)	48	55
NBS abrasion (%)	400	650

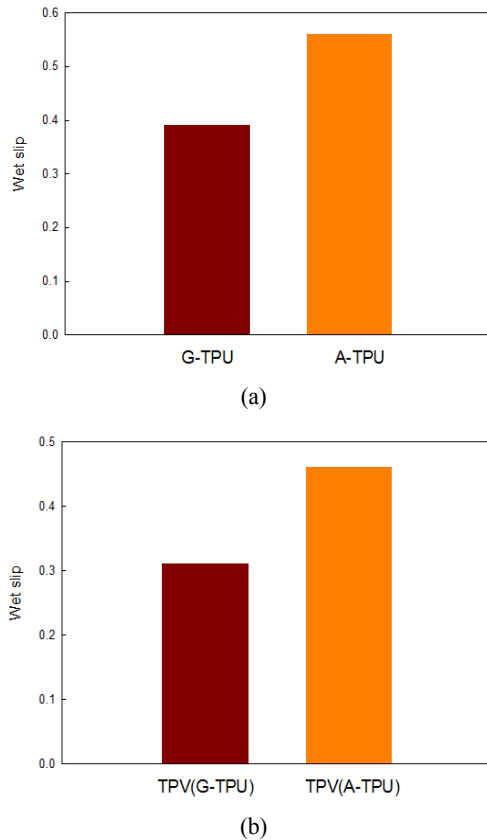
**3.2. 열가소성 탄성체의 wet slip 특성**

열가소성 탄성체의 슬립 특성을 조사하였으며, 평가 결과를 Figure 3에 나타내었다. 측정된 동마찰계수는 G-TPU의 경우 0.39, A-TPU의 경우 0.56으로 A-TPU가 44% 향상된 내슬립특성을 나타내었다. 그리고 TPV의 경우 동마찰계수는 TPV (G-TPU)가 0.31이고, TPV (A-TPU)가 0.46으로 acid group 도입에 의해 48% 향상된 내슬립특성을 나타내었다. 열가소성 탄성체의 wet slip 특성 평가결과 TPU, TPV 모두 carboxylic acid group의 도입에 의해 동마찰계수가 높아지는 것을 확인할 수 있었다. Acid group이 포함되지 않은 탄성체와 acid group을 포함한 탄성체의 wet slip 특성은 큰 차이를 나타내었으며, 이러한 결과는 acid group 내에 OH기에 의해 친수성이 증가함에 따라 미끄럼저항성이 커진 것으로 판단된다. TPU와 TPV를 비교했을 때 TPU의 경우 동마찰계수가 더 높게 평가되었으며, 두 경우 모두 acid group에 의한 내슬립특성 향상효과가 나타났다.

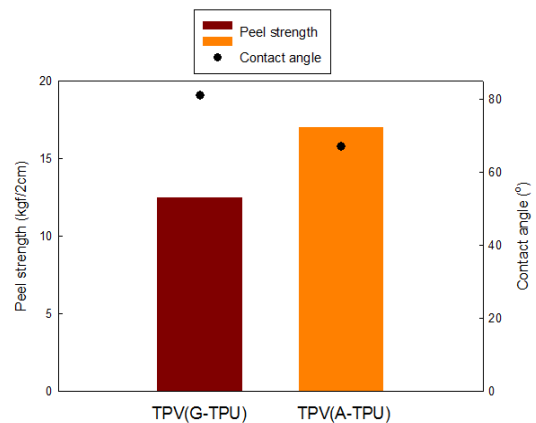
**3.3. 접착특성**

TPV 종류에 따른 물 접촉각 변화를 측정한 결과 acid group을 도입하지 않은 TPV (G-TPU)는 접촉각이 81°이었으며, 이와 비교하여 acid group이 도입된 TPV (A-TPU)의 물 접촉각은 67°로 감소되었다. 이와 같은 결과는 탄성체에 도입된 DMBA 구조 내의 카르복시산에 의해 친수성이 증가되어 물 접촉각이 낮아진 것으로 보여진다.

접착력 결과에서도 acid group이 도입되지 않은 TPV (G-TPU) 보다 carboxylic acid group이 포함된 TPV (A-TPU)의 접착력이 더 높게 측정되었으며, 결과를 Figure 4에 나타내었다. TPV (G-TPU)의 접착력은 12.5 kgf/2 cm이었으며, TPV (A-TPU)의 접착력은 17 kgf/2 cm로 36% 향상된 접착강도를 나타내었다. 이러한 결과는 카르복시산에 의해 표면 극성이 증가되었기 때문으로 추정되었다[19,20]. 접착력 평가결과 acid group을 도입함에 따라 수소결합으로 인한 기계적 물성 향상과 친수성 증가에 따른 슬립특성 향상 뿐만 아니라 탄성체 표면개질에 의한 접착력 향상 효과도



**Figure 3.** Wet slip property ((a) TPUs, (b) TPVs).



**Figure 4.** Contact angle and adhesion strength.

있는 것으로 확인되었다.

**4. 결 론**

본 연구에서는 carboxylic acid group을 포함하는 DMBA를 도입하여 열가소성 폴리우레탄과 동적 가교형 TPV계 열가소성 탄성체를 제조하였으며, 탄성체 분자구조 내 acid group의 도입에 따른 기계적 물성,

그립성, 데브리스, 접촉각 및 접착력에 대해서 고찰했으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Carboxylic acid group이 도입된 경우 수소결합의 증가로 인해 인장강도, 내마모 특성이 향상되었다.

2. Acid group이 도입된 경우, 친수성이 증가되어 물 접촉각이 낮아지고 내슬립 특성이 향상되었으며, 카르복시산에 의해 표면 극성이 증가되었기 때문에 접착력 또한 향상되었다.

3. Acid group이 도입된 TPU를 사용해서 TPV를 제조한 결과 TPU 자체에 비해 고무와 같은 부드러운 감성과 데브리스(debris) 특성이 향상되었다.

4. 결론적으로 TPV에 acid group을 도입하면 다양한 분야에 적용가능한 우수한 감성특성과 데브리스 특성을 나타내면서 기계적 물성, 내마모성, 접착특성 또한 향상되는 것이 확인되었다.

## 감 사

본 연구는 지식경제부에서 시행한 산업융합기반구축사업(과제번호 : N001400002)의 지원을 받아 수행되었으며 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. Folkes and P. S. Hope, In *Polymer Blends and Alloys*, Blackie Academic Press, New York (1992).
6. G. Woods, *The ICI Polyurethane Book*, ICI Polyurethanes (1987).
7. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Carl Hanser Verlag, Munich (1985).
8. M. J. Jeong, J. M. Cheon, J. H. Chun, D. Y. Mok, and H. M. Lee, *Journal of adhesion and interface*, **10**, 4 (2009).
9. R. P. Sijbesma and E. W. Meiger, *chem. commun.*, **5** (2003).
10. M. Muller, R. Stadler, F. Kremer, and G. Williams, *Macromolecules*, **28**, 6942 (1995).
11. T. Loontjens, J. Put, B. Coussens, R. Lange, J. Palmen, T. Sleijen, and B. Plum, *Macromol. symp.*, **174**, 357 (2001).
12. C. C. Peng and V. Abetz, *Macromolecules*, **38**, 5575 (2005).
13. K. Chino, M. Ashiura, and J. Natori, *Rubber chem. Technol.*, **75**, 713 (2002).
14. K. Chino and M. Ashiura, *Macromolecules*, **34**, 9201 (2001).
15. S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee, and J. H. Kim, *Polymer(korea)*, **21**, 375 (1997).
16. D. G. Hundiwale, U. R. Kapadi, and M. V. Pandya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1329 (1995).
17. D. Y. Mok, H. D. Shin, D. H. Kim, and G. N. Kim, *Journal of adhesion and interface*, **14**, 68 (2013).
18. T. L. Wang, C. H. Yang, Y. T. Shieh, and A. C. Yeh, *Eur. Polym. J.*, **45**, 387 (2009).
19. J. P. Soo, C. S. Ki, and L. Slusarski, *Elastomers and composites*, **37**, 99 (2002).
20. L. S. Son, H. N. Lee, and H. K. Lee, *J. Inst. Struf. Eng.*, **45**, 8 (2012).