

FBPE를 함유하는 PET/PEN-FBPE 공중합체의 열적 기계적 성질

공이성 · 이영실 · 윤관한[†]

금오공과대학교 화학공학과, 산학협력단

(2017년 3월 20일 접수, 2017년 4월 28일 수정, 2017년 5월 7일 채택)

Thermal and Mechanical Properties of PET/PEN-FBPE Copolymers Containing Fluorenylidenebis(2-phenoxyethanol)

Lee Sung Kong, Young Sil Lee, and Kwan Han Yoon[†]

Dept. of Chemical Engineering, Industry-Academic Cooperation Foundation, Kumoh National Institute of Technology,
1 Yangho-dong, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea

(Received March 20, 2017; Revised April 28, 2017; Accepted May 7, 2017)

초록: Fluorenylidenebis(2-phenoxyethanol)(FBPE)의 농도에 따라 PET/PEN-FBPE 공중합체를 제조하였다. 이때 PEN의 농도는 8 mol%로 고정하였다. 공중합체의 T_g 는 FBPE의 함량에 따라 증가하였고, FBPE의 함량이 20 mol% 일 때 117 °C로 45 °C 증가하였다. 공중합체의 열분해온도 또한 FBPE의 함량에 따라 증가하여 FBPE가 없는 PET/PEN 공중합체의 값인 369 °C에서 FBPE의 함량이 20 mol%인 PET/PEN-FBPE 공중합체의 값인 423 °C로 54 °C의 증가가 얻어졌다. 공중합체의 열변형온도 또한 FBPE가 없는 PET/PEN 공중합체의 값인 66 °C에서 FBPE의 함량 20 mol%에서 105 °C로 39 °C 증가하였다. 공중합체의 충격강도는 FBPE 함량에 따라 증가하였고 FBPE가 없는 PET/PEN 공중합체의 값인 6.2 J/m에서 FBPE의 함량 20 mol%에서 10.5 J/m로 증가하였다. FBPE 함량에 따라 탄성률에서는 큰 차이를 나타내지 않았지만 인장강도의 경우는 FBPE 함량에 따라 51 MPa에서 74 MPa로 증가하였다. 공중합체의 광투과율은 FBPE 함량에 따라 90%에서 87%로 약간 감소하는 경향을 보였다.

Abstract: PET/PEN-FBPE copolymers containing fluorenylidene bis(2-phenoxyethanol) (FBPE) were prepared with various FBPE concentrations. The concentration of PEN in PET/PEN copolymer was fixed at 8 mol%. The glass transition temperature of copolymer was increased from 72 °C for PET/PEN copolymer to 117 °C for PET/PEN-FBPE copolymer containing 20 mol% of FBPE. The thermal decomposition temperature of copolymer measured at 5 wt% loss was increased from 369 °C for PET/PEN copolymer to 423 °C for PET/PEN-FBPE copolymer containing 20 mol% of FBPE. Also, the heat deflection temperature was increased from 66 to 105 °C with FBPE concentration. The impact strength was also increased from 6.2 to 10.5 J/m with increasing FBPE concentration. The effect of FBPE on the tensile modulus was not observed, but the tensile strength increased from 51 to 74 MPa at 20 mol% loading of FBPE. The optical transparency of copolymer was slightly decreased from 90 to 87% with increasing FBPE concentration.

Keywords: PET/PEN copolymer, fluorenylidenebis(2-phenoxyethanol), glass transition temperature, heat deflection temperature, transmittance.

서 론

폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)는 섬유, 포장재 뿐 아니라 다양한 용기분자와 같이 플라스틱 산업에서 많이 사용되고 있는 고분자이다.¹ 그러나 PET는 낮은 유리전이온도와 낮은 열변형 온도 뿐 아니라 낮은 충격강도에 의해 공학 플

라스틱으로서의 응용분야에 사용이 제한되어왔다. 이러한 문제점들을 해결하고자 소량의 공단량체를 첨가하여 공중합체를 제조하면 PET 자체의 성질에 큰 변화없이 결정화도 및 결정화속도를 감소시킬 수 있고 또한 분자의 유동성을 억제하여 PET의 열적, 기계적 성질을 변화시킬 수가 있다.²⁻¹² Po 등은² naphthalenedicarboxylic acid(NDC)를 첨가하여 PET/PEN 공중합체의 유리전이온도가 NDC의 함량에 따라 증가하여 PET의 76 °C에서 PEN의 119 °C까지 증가하였다고 보고하였다. Colonna 등은³ bisphenol S를 첨가하여 PET 공중합체의 유리전이온도가 PET에 비해 40 °C 증가하였다고 보

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khyoon@kumoh.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

고하였다. 1,4-cyclohexanedicarboxylate(CHD)를 포함하는 PET 공중합체의⁶ 경우는 CHD의 함량에 따라 유리전이온도는 감소하지만 인장강도 및 영탄성률은 증가하였다. Tsai 등은⁷ bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfone(BHEPS)를 함유하는 PET 공중합체를 제조하여 BHEPS의 함량이 10 mol% 미만의 농도에서는 결정성을 보이지만 그 이상에서는 무정형이 얻어진다고 보고하였다. 또한 유리전이온도에도 영향을 주어 BHEPS 95 mol%의 경우는 PET에 비해 48 °C가 증가하는 결과가 얻어졌고 광학적 특성에서도 86% 이상의 투명도를 보였다. Cyclohexanedimethanol(CHDM)을 포함하는 PET 공중합체의¹¹ 경우, 무정형과 결정성 공중합체의 경계가 되는 CHDM의 농도는 20 mol%이고 투명도는 88% 이상의 결과가 얻어졌다. 이와 같이 공중합체를 이용하는 방법 이외에 점토나¹³⁻¹⁸ 탄소나노입자를¹⁹⁻²⁴ 이용하여 PET 나노복합체를 제조하여 PET의 단점을 보완하려는 많은 연구가 진행되어 왔다.

본 연구에 앞서 사전연구로 4개의 단량체(isosorbide, 4,8-bis(hydroxymethyl)tricyclodecane, 1,3-dioxane-5,5-dimethanol, fluorenylidenebis(2-phenoxyethanol))를 6 mol%의 함량으로 고정된 공중합체를 제조하였고 유리전이온도를 측정된 결과가 가장 크게 증가한 fluorenylidenebis(2-phenoxyethanol)(FBPE)를 공단량체로 선정하였다. 본 연구에서는 PEN의 함량이 8 mol%로 고정된 PET/PEN 공중합체에 FBPE를 함량별로 투입하여 PET/PEN-FBPE 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 유리전이온도, 용융온도 및 열변형온도와 같은 열적 성질 뿐 아니라 인장성질 및 충격강도 등 기계적인 성질을 측정하였고 투명도를 통해 광학적 성질을 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. PET 및 공중합에 사용한 단량체인 dimethyl terephthalate(DMT)는 (주)SK petrochemical사 제품을 사용하였고 naphthalen edicarboxylate(NDC)와 ethylene glycol(EG)은 코오롱 플라스틱사에서 공급받은 것으로 사용하였다. 중합에 사용된 촉매로는 Sigma Aldrich Korea에서 구입한 titanium(IV) isopropoxide(97%)를 사용하였다. 공단량체인 fluorenylidenebis(2-phenoxyethanol)(FBPE)는 Sigma Aldrich Korea에서 구입하였다. PET 및 공중합체의 점도를 측정하기 위하여 사용된 phenol과 tetrachloroethane은 TCI사에서 구입하였다.

공중합체의 제조. PET/PEN-FBPE 공중합체는 코오롱플라스틱이 보유한 크기가 2 gal인 Parr 반응기에서 제조되었다. NDC의 함량은 8 mol%로 고정하고 FBPE 함량에 따라 제조하였다. DMT, NDC, EG, FBPE 및 촉매가 혼합된 반응물을 반응기에서 190 °C에 도달할 때까지 온도를 승온시킨다. 그 후 이 온도에서 2시간 동안 반응을 진행시킨다. 다시 반응기의 온도를 210 °C까지 가열한 후, 2시간 동안 반응을 추가로

진행시킨다. 반응 후에 반응기의 온도를 점차적으로 280 °C까지 승온시킴과 동시에 반응기에 진공을 걸어주어 정반응을 유도시킨다. 이와 같은 반응을 30분에서 1시간 정도 유지한 후 공중합체를 얻었다. 비교목적으로 NDC 8 mol%가 함유된 PET/PEN 공중합체도 같은 방법으로 제조되었다.

특성분석. 공중합체의 대수점도(inherent viscosity)는 0.5 g/dL의 농도로 phenol과 tetrachloroethane이 50/50으로 혼합된 용매를 사용하여 30 °C에서 측정하였다. 측정된 대수점도로부터 Jabarin에²⁵ 의한 실험식을 사용하여 무게평균분자량을 계산하였다. 제조된 공중합체의 합성여부를 확인하기 위하여 deuterated chloroform과 trifluoroacetic acid가 70/30으로 혼합된 용매에 녹여 ¹H NMR(Avance III 400, Bruker)을 사용하였다. 공중합체의 열분석은 Netzsch사의 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 유리전이온도, 용융온도 및 결정화 온도를 측정하였다. 공중합체의 열 안전성을 측정하기 위하여 TA사의 TA Q500을 이용하여 열무게분석(TGA)을 수행하였다. 공중합체의 열변형온도와 충격강도를 Tinius Olsen Instrument를 이용하여 측정하였다. 열변형온도는 0.45 MPa의 하중하에 승온속도를 2 °C/min하여 0.25 mm 변형시의 온도를 측정하였다. 충격강도는 ASTM D 256에 의해 측정되었다. 공중합체의 기계적인 성질은 Shimadzu사의 AG-Xplus 장비를 사용하여 측정하였다. 기계적 성질과 충격강도의 측정에 사용된 시편은 사출성형에 의해 제조되었다. 이때 사출조건은 30 rpm으로 hopper와 die의 온도를 230 °C와 250 °C로 설정하였다. 공중합체의 투명성은 UV transmittance(Konica Minolta CM-366d)에 의해 측정되었는데, 이때의 시료는 필름으로 제조되었다.

결과 및 토론

공중합체의 합성. PET/PEN-FBPE 공중합체는 Figure 1에서 보이는 것과 같이 2단계의 용융축중합으로 제조되었고 Table 1에 공중합체의 조성 및 제조된 공중합체의 대수점도를 나타내었다. FBPE의 함량에 따라 대수점도의 차이는 관찰되지 않았고 0.64-0.69 dL/g의 고른 값이 얻어졌다. 이는 반응 마지막 단계인 축합반응에서 반응기에 장착된 torque meter가 일정 값에 도달할 때를 기준으로 하였기 때문으로 판단된다. Figure 2에 FBPE 10 mol%가 함유된 합성된 PET/PEN-FBPE 공중합체의 ¹H NMR spectra를 나타내었다. PET와 PEN의 에틸렌에 기인하는 g 피크와 FBPE와의 공중합체의 에틸렌에 기인하는 g 및 h 피크가 관찰되었다. 또한 테레프탈레이트와 나프탈레이트 H moiety인 피크 a와 b가 확인되었고 FBPE와의 공중합체에 의해 기인된 a' 피크가 관찰되어 공중합체의 합성을 확인할 수 있었다.

PET/PEN-FBPE 공중합체의 열적 성질. 제조된 공중합체의 열적거동은 시차주사열량계(DSC)와 열무게분석(TGA)에

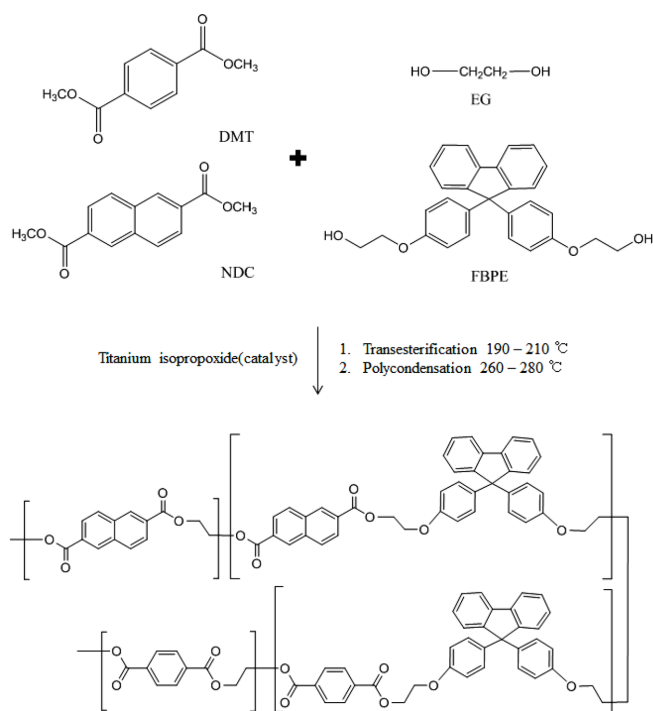


Figure 1. Outline of synthetic route for preparing PET/PEN-FBPE copolymers.

의해 측정되었고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Figure 3은 분당 20 °C/min의 속도로 승온과 냉각하는 동안 공중합체의 DSC 곡선을 보여주고 있다. FBPE의 함량에 따라 PET/PEN-FBPE 공중합체의 유리전이온도는 꾸준히 증가하는 경향을 보이고 있다. FBPE가 없는 PET/PEN 공중합체의 유리전이온도인 72 °C로부터 FBPE가 20 mol% 함유된 PET/PEN-FBPE 공중합체의 117 °C까지 45 °C 증가하였다. Bailly²⁶ 등은 FBPE의 함량이 10 mol%인 PET-FBPE 공중합체에서 유리전이온도가 10 °C 증가하였다고 보고하였는데, 본 연구에서는 같은 함량에서 25 °C 증가하였다. 이는 FBPE가 PET 단독보다는 PET/PEN 공중합체 사슬의 움직임을 더 억제하는 능력이 있음을 보여주고 있다. FBPE의 투입은 PET/PEN 공중합체의 용융온도와 결정화 온도에도 큰 영향을 주고 있다.

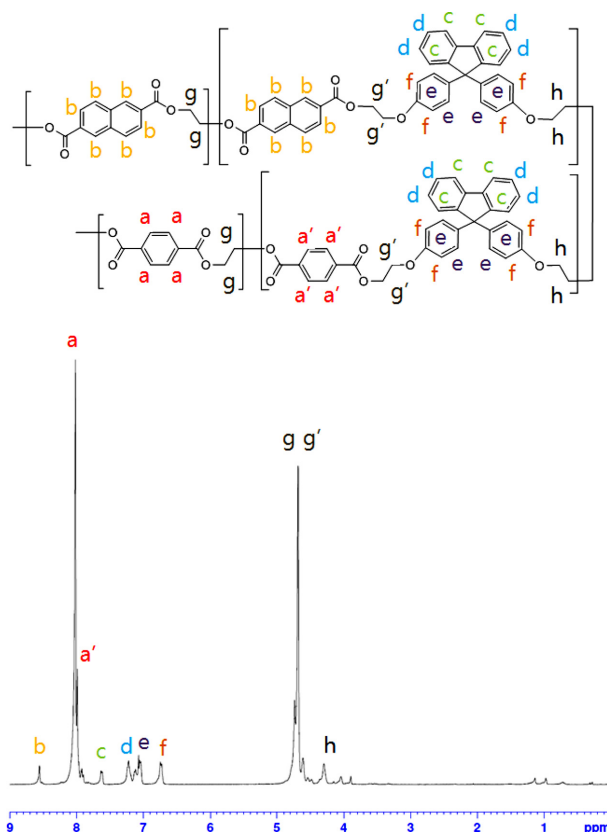


Figure 2. ¹H NMR spectrum of PET/PEN-FBPE copolymer containing 10 mol% of FBPE.

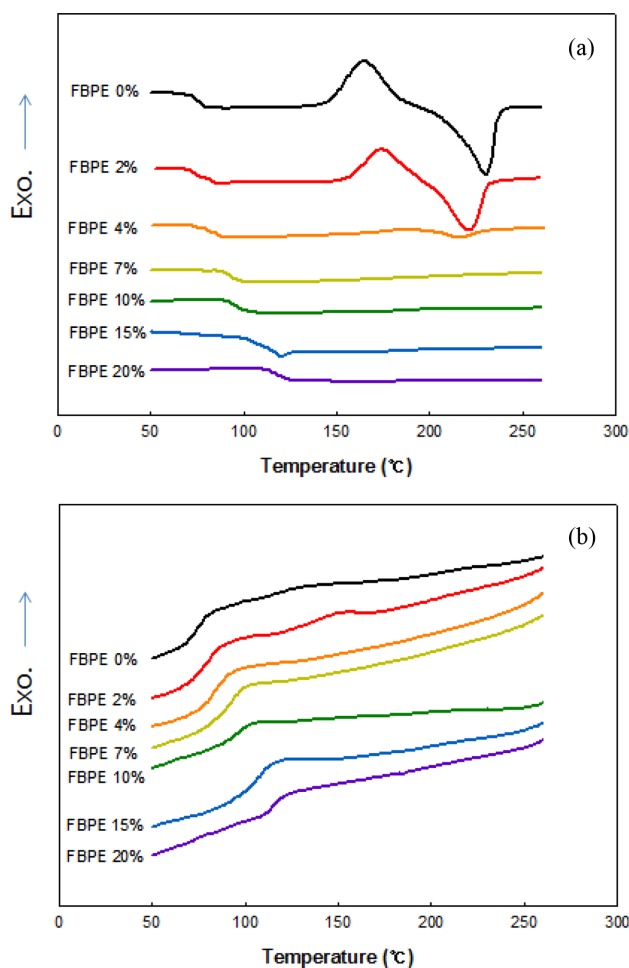
FBPE 4 mol%까지는 PET/PEN 공중합체의 결정성을 보이고 있지만 그 이상의 FBPE 함량에서는 무정형의 공중합체를 나타내고 있다. 이러한 현상으로 보아 FBPE 4 mol%까지는 결정속에 많은 결함이 있음을 알 수 있고, 그 이상의 FBPE 함량에서는 단단한 FBPE의 존재로 인해 PET/PEN 공중합체의 결정화하는 능력을 완전히 억제한다고 사료된다. 또한 FBPE 투입은 Figure 4에서 보이는 것과 같이 PET/PEN 공중합체의 열분해온도에도 크게 영향을 주고 있다. FBPE가 없는 PET/PEN 공중합체의 열분해온도는 369 °C인데 반하여 PET/PEN-

Table 1. Characteristics of PET/PEN and PET/PEN-FBPE Copolymers

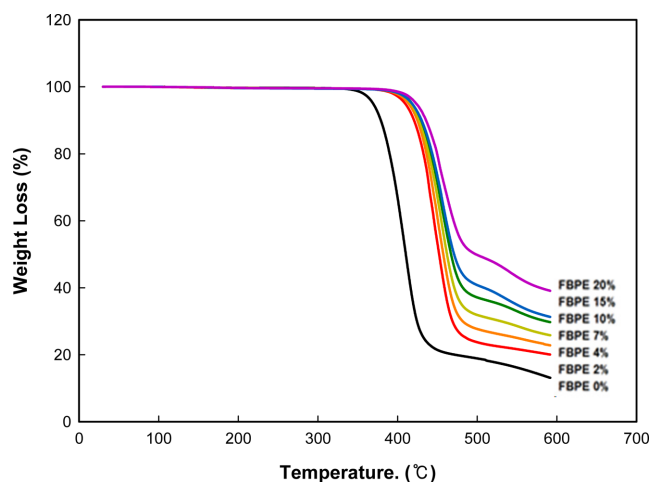
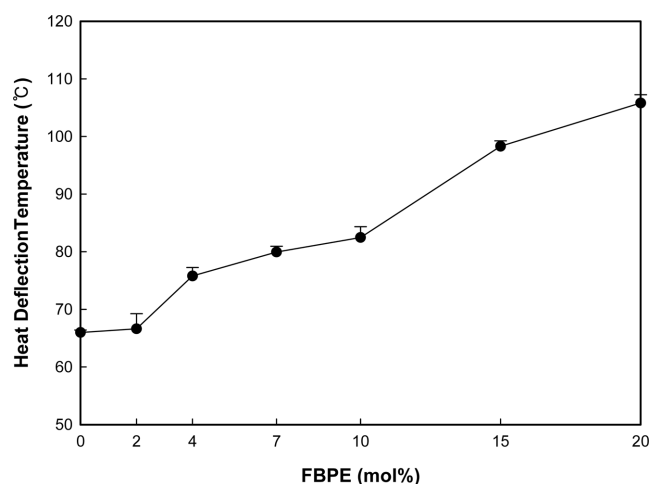
Polymer codes	DMT (mol%)	NDC (mol%)	EG (mol%)	FBPE (mol%)	IV (dL/g)	M_w (g/mol)
PET/PEN	92	8	100	0	0.64	40900
PET/PEN-FBPE 2	92	8	98	2	0.69	45700
PET/PEN-FBPE 4	92	8	96	4	0.65	41800
PET/PEN-FBPE 7	92	8	93	7	0.66	42700
PET/PEN-FBPE 10	92	8	90	10	0.66	42700
PET/PEN-FBPE 15	92	8	85	15	0.64	40900
PET/PEN-FBPE 20	92	8	80	20	0.64	40900

Table 2. Thermal Properties of PET/PEN and PET/PEN-FBPE Copolymers

Polymer codes	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	T_d^a (°C)
PET/PEN	72	230	-	369
PET/PEN-FBPE 2	74	220	-	409
PET/PEN-FBPE 4	82	215	-	413
PET/PEN-FBPE 7	91	-	-	416
PET/PEN-FBPE 10	97	-	-	418
PET/PEN-FBPE 15	107	-	-	418
PET/PEN-FBPE 20	117	-	-	426

^aTemperature measured at 5 wt% weight loss.

Figure 3. DSC curves of PET/PEN and PET/PEN-FBPE copolymers: (a) second heating; (b) first cooling.

FBPE 공중합체의 열분해온도는 FBPE의 함량에 따라 일정하게 증가하고 있고 FBPE 20 mol%의 함량에서는 423 °C로 54 °C가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 FBPE가 EG보다 열적으로 더 안정하다는 것을 알려준다.

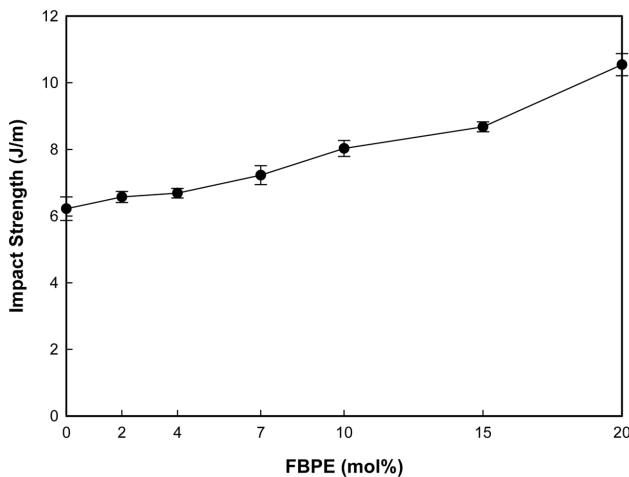

Figure 4. TGA traces of PET/PEN and PET/PEN-FBPE copolymers.

Figure 5. Heat deflection temperature of PET/PEN and PET/PEN-FBPE copolymers as a function of FBPE content.

FBPE의 함량에 따라 PET/PEN-FBPE 공중합체의 열변형 온도의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 공중합체의 열변형 온도는 FBPE의 함량에 따라 일정하게 증가하는 경향을 보이고 있다. FBPE가 없는 PET/PEN 공중합체의 값인 66 °C에서 FBPE 20 mol%가 함유된 공중합체의 105 °C까지 일정하게 증가하였다. 이는 PET/PEN 공중합체 사슬의 움직임이 FBPE에 의해 제한되어 외부의 영향에 대해 열적변화에 대한 저항성을 증가시키기 때문이다.

PET/PEN-FBPE 공중합체의 기계적 성질. 공중합체의 충격강도, 항복응력, 영탄성률 및 항복점 신장률을 측정하여 Table 3에 나타내었다. 기계적 성질의 측정에 사용된 시편은 사출성형에 의해 만들어졌다. Figure 6은 FBPE의 함량에 따른 PET/PEN-FBPE 공중합체의 충격강도를 나타내고 있다. FBPE의 함량에 따라 PET/PEN-FBPE 공중합체의 충격강도

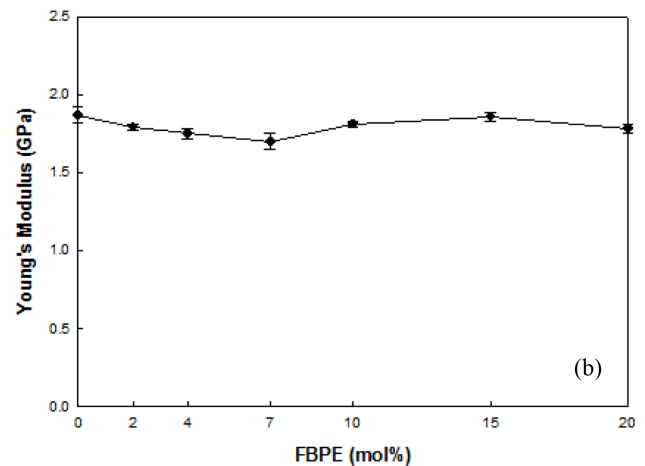
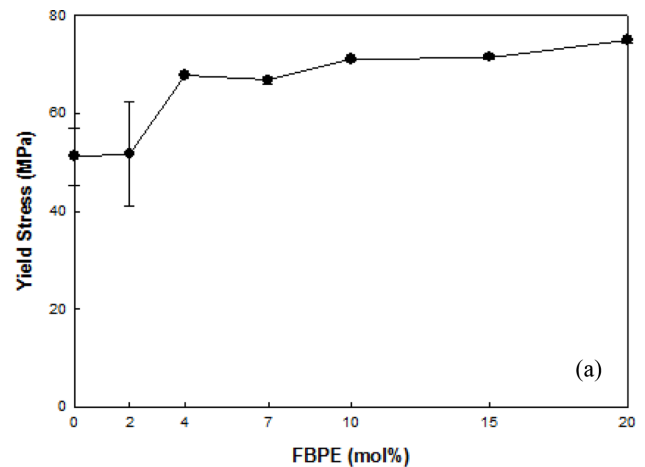
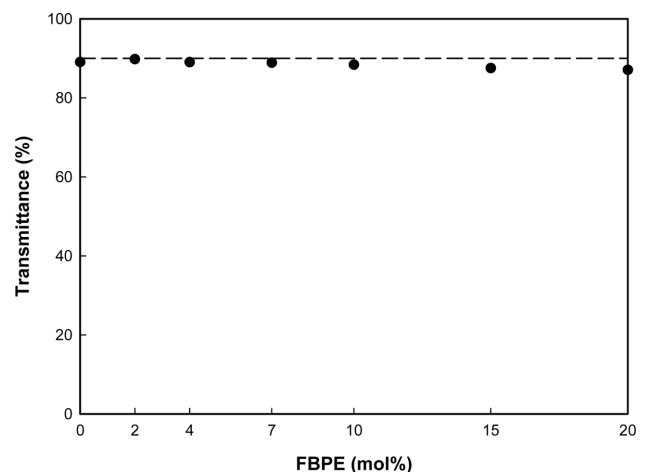
Table 3. Mechanical Properties of PET/PEN and PET/PEN-FBPE Copolymers

Polymer codes	Yield stress (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at yield (%)	Impact strength (J/m)
PET/PEN	51.2	1.87	2.9	6.2
PET/PEN-FBPE 2	51.7	1.79	3.0	6.6
PET/PEN-FBPE 4	67.8	1.75	5.6	6.7
PET/PEN-FBPE 7	66.7	1.71	5.8	7.2
PET/PEN-FBPE 10	71.0	1.81	5.8	8.0
PET/PEN-FBPE 15	71.5	1.76	6.6	8.7
PET/PEN-FBPE 20	74.9	1.78	9.3	10.5

**Figure 6.** Impact strength of PET/PEN and PET/PEN-FBPE copolymers as a function of FBPE (values measured with notched samples).

는 일정하게 증가하는 경향을 보이고 있다. FBPE가 없는 PET/PEN 공중합체의 값인 6.2 J/m로부터 FBPE의 함량이 20 mol%인 공중합체의 값인 10.5 J/m까지 증가하였다.

Figure 7은 공중합체의 항복응력과 영탄성률을 나타내고 있다. 공중합체의 항복응력은 FBPE 없는 PET/PEN 공중합체의 값인 51.2 MPa에서 FBPE 20 mol%가 함유된 PET/PEN-FBPE 공중합체의 값인 74.9 MPa까지 증가하는데, 단지 FBPE 4 mol%에서 PET/PEN 공중합체에 비해 32%의 큰 증가가 얻어지고 그 이상의 FBPE 함량에서는 점차적인 증가를 보이고 있다. 공중합체의 영탄성률은 FBPE가 없는 PET/PEN 공중합체의 값인 1.87 GPa에서 FBPE 함량에 따라 감소하다가 FBPE 7 mol%가 함유된 PET/PEN-FBPE 공중합체에서 최저 값인 1.71 GPa를 보이고 그 이상의 함량에서 다시 약간 증가하는 경향을 보이고 있지만 그 차이는 크지 않다. 흥미 있는 것은 항복점 신장률이다. 일반적으로 강성의 공단량체가 첨가되면 PET/PEN 공중합체의 항복응력은 증가하게 되지만 항

**Figure 7.** (a) Yield stress; (b) Young's modulus of PET/PEN and PET/PEN-FBPE copolymers.**Figure 8.** Optical transmittance of PET/PEN and PET/PEN-FBPE copolymers at $\lambda=550$ nm.

복점 신장률은 감소하게 된다. 그러나 PET/PEN-FBPE 공중합체의 경우, 강성의 FBPE가 첨가되어 항복응력이 증가하였

지만 항복점 신장률 또한 증가하였다. FBPE 7 mol% 이상의 함량에서 PET/PEN-FBPE 공중합체는 무정형을 나타내었다. 무정형에 의한 항복응력의 감소효과보다는 강성의 FBPE의 첨가에 의한 항복응력의 증가효과가 더 크기 때문에 위와 같은 결과가 얻어졌다고 생각된다.

PET/PEN-FBPE 공중합체의 투과도. $\lambda=550$ nm에서 측정된 PET/PEN-FBPE 공중합체의 투과도를 Figure 8에 나타내었다. 투과도를 측정하기 위한 시료인 필름은 열 압착 후 급냉을 하여 제조하였고 두께를 0.1 mm로 일정하게 하였다. FBPE가 없는 PET/PEN 공중합체의 투과도인 90%에서 PET/PEN-FBPE 공중합체는 FBPE의 함량에 따라 약간 감소하여 FBPE 20 mol%에서 87%를 나타내었다.

결 론

FBPE를 함유하는 PET/PEN-FBPE 공중합체가 제조되었고 강성의 FBPE의 첨가로 인하여 PET/PEN 공중합체의 유리전이온도와 열변형온도 뿐 아니라 충격강도도 증가하였다. FBPE 7 mol% 이상의 함량에서는 PET/PEN-FBPE 공중합체는 무정형을 나타내었고 항복점 신장률의 증가를 보였다. 그러나 공중합체가 무정형의 상태임에도 불구하고 강성의 FBPE로 인하여 항복응력 또한 증가하였다. PET/PEN 공중합체의 경우, 낮은 유리전이온도와 열 변형온도 및 낮은 충격강도로 인하여 응용분야에 많은 제약을 받아왔는데, 강성의 FBPE가 함유된 PET/PEN-FBPE 공중합체는 PET/PEN 공중합체의 투과도에 큰 영향을 주지 않으면서 열적 성질과 기계적 성질이 증가하는 결과가 얻어져 식품포장용기 및 광학렌즈 등의 응용분야에 사용이 가능할 것으로 판단되어 매우 고무적이다.

감사의 글: 이 논문은 2015년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2015H1C1A1035932).

참 고 문 헌

1. D. Paszun and T. Spychaj, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1373 (1997).
2. R. Po', E. Occhiello, G. Giannotta, L. Pelosini, and L. Abis, *Polym. Adv. Technol.*, **7**, 365 (1996).
3. N. Lotti, M. Colonna, M. Fiorini, L. Finelli, and C. Berti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 416 (2013).
4. D. P. R. Kint, E. Rude, J. Llorens, and S. Murioz-Guerra, *Polymer*, **43**, 7529 (2002).
5. D. P. R. Kint and S. Murioz-Guerra, *Polym. Int.*, **52**, 321 (2003).
6. N. Sanchez-Arrieta, A. M. Ilarduya, A. Alla, and S. Murioz-Guerra, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1493 (2005).
7. D. P. R. Kint, A. M. Ilarduya, and S. Murioz-Guerra, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3761 (2000).
8. Y. Tsai, C. H. Fan, C. Y. Hung, and F. J. Tsai, *Eur. Polym. J.*, **45**, 115 (2009).
9. D. P. R. Kint, A. Alla, E. Deloret, J. L. Campos, and S. Murioz-Guerra, *Polymer*, **44**, 1321 (2003).
10. Y. S. Hu, V. Prattipati, A. Hiltner, E. Baer, and S. Mehta, *Polymer*, **46**, 5202 (2005).
11. Y. Tsai, C. H. Fan, C. Y. Hung, and F. J. Tsai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 279 (2007).
12. G. P. Karayannidis, I. D. Sideridou, D. N. Zamboulis, D. N. Bikiaris, and A. J. Sakalis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 200 (2000).
13. A. Ghanbari, M. C. Heuzey, P. J. Carreau, and M. T. Ton-That, *Polymer*, **54**, 1361 (2013).
14. G. Z. Papageorgiou, E. Karandrea, D. Giliopoulos, D. G. Papageorgiou, A. Ladavos, A. Katerinopoulou, D. S. Achilias, K. S. Triantafyllidis, and D. N. Bikiaris, *Thermochim. Acta*, **576**, 84 (2014).
15. W. Luecha and R. Magaraphan, *Surf. Sci. Nanotech.*, **13**, 107 (2015).
16. Z. Chen, P. Luo, and Q. Fu, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 916 (2009).
17. Y. Ke, C. Long, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).
18. Y. Wang, J. Gao, Y. Ma, and U. S. Agarwal, *Composites Part B*, **37**, 399 (2006).
19. V. J. Cruz-Delgado, C. A. Avila-Orta, A. B. Espinoza-Martinez, J. M. Mata-Padilla, S. G. Solis-Rosales, A. F. Jalbout, F. J. Medellin-Rodriguez, and B. S. Hsiao, *Polymer*, **55**, 642 (2014).
20. C. Ding, K. Liu, C. Guo, D. Jia, and B. Cheng, *Polym. Eng. Sci.*, **56**, 408 (2016).
21. G. Gorrasi, C. Milone, E. Piperopoulos, and R. Pantani, *Composites Part B*, **81**, 44 (2015).
22. J. S. M. Zanjani, B. S. Okan, and Y. Menciloglu, *Mater. Chem. Phys.*, **176**, 58 (2016).
23. S. Paszkiewicz, M. Nachman, A. Szymczyk, Z. Spitalsky, J. Mosnacek, and Z. Roslaniec, *Pol. J. Chem. Technol.*, **16**(4), 45 (2014).
24. R. Pilawka, S. Paszkiewicz, and Z. Roslaniec, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **115**, 451 (2014).
25. S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 376 (1984).
26. C. Bailly, C. A. Fustin, G. J. Clarkson, D. A. Leigh, F. V. Hoof, and A. M. Jonas, *Macromolecules*, **37**, 7884 (2004).