

표면 처리된 중공 형태 유리 마이크론 입자가 포함된 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌-디엔 복합체의 음향 호스 응용

조민현 · 조용준 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2014년 10월 20일 접수, 2015년 1월 9일 수정, 2015년 1월 28일 채택)

Application of Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Composites Containing Surface Treated Hollow Glass Microsphere Particles as an Encapsulant in Sonar Device

Min Hyun Cho, Yong Jun Cho, and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,
221 Heuksuk-dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

(Received October 20, 2014; Revised January 9, 2015; Accepted January 28, 2015)

초록: 해수에서 사용되는 음향 탐지 시스템의 장기간 운용을 위해서는 음향 호스 소재로 우수한 기계적 물성과 충진 오일과 해수에 의한 낮은 팽윤도를 갖는 소재가 요구된다. 이층 구조의 음향호스의 외피 소재로 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌-디엔(PP/EPDM) 블렌드에 중공 형태 유리 마이크론 입자(HGM)가 포함된 복합재료를 실험하였다. 보다 향상된 물성의 복합재료를 개발하기 위해 아민 말단기를 갖는 HGM(HGM-NH₂), 폴리프로필렌-말레익안하이드라이드 상용화제가 사용되었다. HGM을 포함한 복합재료는 HGM의 표면 처리에 상관없이 PP/EPDM보다 향상된 인장강도와 해수에 대해 낮은 팽윤도를 나타내었다. 같은 함량의 HGM을 포함한 경우, HGM-NH₂를 포함한 복합재료가 표면처리를 하지 않은 HGM을 포함한 복합재료에 비해 보다 향상된 인장강도와 낮은 팽윤도를 나타내었다. 장시간 해수 함침 후 인장강도를 측정한 결과 복합재료의 물성 변화가 거의 없이 최초의 인장강도를 유지하였다.

Abstract: To be used as an encapsulant in undersea sonar devices, a material exhibiting excellent mechanical strength and a lower swelling ratio for seawater and oil is required to prolong its application. Polypropylene(PP)/ethylene-propylene-diene (EPDM) composites containing hollow glass microsphere (HGM) particles were examined to be used as an outer layer of a bilayer sonar encapsulant. To produce composites having enhanced properties, HGM particles grafted with 3-aminopropyltriethoxysilane having amine end groups (HGM-NH₂) and polypropylene-maleic anhydride as a compatibilizer were used. The composite containing HGM particles exhibited better tensile strength and lower swelling ratios in the seawater than PP/EPDM blends regardless of the surface treatment of the HGM particles. At a fixed HGM content in the composite, the composite containing HGM-NH₂ exhibited better tensile strength and lower swelling ratio than the composite containing untreated HGM. The tensile strengths of the composites examined here were not changed after impregnated with seawater.

Keywords: PP/EPDM composites, hollow glass microspheres, surface treatment, sonar encapsulant.

서 론

선배열 음향 탐지 시스템은 군사 및 민수 분야에서 해저 지질 탐사와 수중 운동 표적의 탐지 분야에 널리 사용된다. 이 시스템은 기본적으로 수중 청음기가 각각 설치된 센서 패키지 수백여 개를 직선 형태로 배열한 구조물인 선배열 음향

모듈로 구성되어 있고, 이 음향 모듈은 예인함 혹은 잠수함 후미에 설치된 예인케이블에 연결된다. 선배열 음향 탐지 시스템의 운용은 수중에 전개시킨 후 예인케이블에 의해 음향 모듈이 수중에서 예인되면서 사용된다. 음향 모듈에 포함된 수중 청음기는 절연 오일이 채워진 탄성 호스 내부에 일정한 간격으로 설치되어 보호된다.¹⁻⁶

선배열 음향 탐지 시스템에 사용되는 탄성 호스 소재는 예인에서 발생하는 변형에 견딜 수 있는 기계적 물성, 절연 오일과 해수의 침투에 의한 형태 변화 및 물성 저하를 방지할 수 있는 내유성과 내해수성, 장기 운용 시 에이징에 의한 물

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

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

성 저하를 최소화할 수 있는 내구성 등이 필요하다.^{1,3} 또한 음향센서라는 역할의 특수성에 기인하여 음향 탐지에 노이즈로 작용할 수 있는 유동성 유체 안에서의 움직임에 의한 호스 자체의 연동운동이 매우 적어야 하는 특징이 요구된다.^{3,6} 현재는 선배열 음향 시스템의 호스 재료로 열가소성 폴리우레탄 탄성체가 널리 사용되고 있다.^{1,6-11} 그러나 폴리우레탄 탄성체는 장시간 사용 시 충전 오일의 외부 유출과 충전 오일과 해수 침투에 의한 물성 저하 등의 문제점 때문에 선배열 음향 탐지 시스템의 호스 재료가 요구하는 특성을 만족하지 못하고 있다. 이에 따라 기존 호스 재료가 갖고 있는 단점을 해결한 새로운 선배열 음향 탐지 시스템용 호스 재료의 개발이 요구된다.

새로운 음향 호스 재료를 개발하기 위해서 이전의 연구에서는 폴리우레탄에 유리섬유, 탄소섬유, 클레이, 탈크, 실리카 입자 등의 필러를 도입한 복합재료를 검토하였다.^{4,6,9-14} 이들 연구를 통해 개발된 음향 호스 소재들은 기존의 폴리우레탄에 비해 다소 향상된 충전 오일 및 해수에 대한 차단 특성과 기계적 강도를 나타내었지만 필러 포함으로 인한 밀도 증가, 탄성력 감소 등으로 인해 널리 사용되지 않고 있다. 복합 다층 구조를 이용하여 기계적 물성을 증진시키는 동시에 노이즈 감소를 위한 진동 감쇄를 구현하는 연구 역시 진행되었다.^{3,6,14} 다층 구조에서 오일이 충전되는 내피에는 내유성에 강한 폴리우레탄 탄성체에 금속 함유물이나 혹은 탄소 섬유 등의 진동 감쇄를 유도할 수 있는 물질이 포함된 복합체가 주로 사용되었다. 외부에 노출되어 해수, 자외선 등의 영향을 받는 외부 층은 내피층보다 강한 기계적 강도, 장기 안정성이 높은 고분자 혹은 이의 복합 소재의 선택이 필요하다. 따라서 폴리우레탄에 폴리에틸렌 혹은 폴리에틸렌 아이오노머가 포함된 소재, acrylonitrile-co-butadiene rubber(NBR) 혹은 이와 폴리우레탄의 블렌드 소재, 폴리(비닐 클로라이드) 등과 이들 고분자에 필러가 포함된 복합체가 연구되었다.¹⁵⁻¹⁹

본 연구에서는 폴리프로필렌(PP)/폴리에틸렌-폴리프로필렌-디엔(EPDM) 블렌드에 중공 형태 유리 마이크로 입자(hollow glass microsphere, HGM)가 포함된 복합체를 이층 구조 음향 호스의 외피 소재로의 사용 가능성을 실험하였다. PP/EPDM 블렌드는 탄성체로서의 특성, 블렌드 조성 조절에 의한 기계적 강도 조절 등이 가능할 뿐만 아니라 우수한 내후성과 소수성으로 인한 해수 차단 특성 등에 의한 장기 안정성을 기대할 수 있다. 또 밀도가 낮은 HGM을 필러로 포함함으로써 기계적 강도 보강과 차단 특성 향상은 물론 음향 호스의 무게 감소도 기대할 수 있다. HGM같은 유리 입자를 이용하여 복합재료를 제조하는 것은 입자와 PP/EPDM간의 계면 접착력 결여에 의한 입자간의 응집 현상으로 제한을 받아오고 있다. 따라서 PP/EPDM과 HGM 입자간에 우수한 계면 접착력 부여와 PP/EPDM 매트릭스에 HGM 입자를 고르게 분산시키기 위해서는 HGM 입자의 표면 처리 혹은 계면 상용화제

도입이 요구된다. 이를 위해 본 연구에서는 HGM의 표면에 아민 말단기를 도입하고, 아민 말단기와 압출 가공 중에 반응이 가능한 말레익 안하이드리를 포함하고 있는 폴리프로필렌(PP-MAH)을 상용화제로 사용하여 PP/EPDM/HGM 복합체를 제조하였다. 또 상용화제 도입과 HGM 함량 변화에 따른 PP/EPDM/HGM 복합체의 미세구조 변화, 기계적 특성과 차단 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

실 험

재료. EPDM 함량을 달리한 세 종류의 PP/EPDM 소재(PP/EPDM-1, PP/EPDM-2, PP/EPDM-3)를 LG화학에서 본 연구를 위해 제조하여 공급하였다. PP/EPDM-1, PP/EPDM-2, PP/EPDM-3의 EPDM 함량은 각각 15, 20, 25 wt%이다. 필러로는 소듐 보로실리케이트로부터 제조된 HGM(grade: HGM-im30K, 입자 직경: 10-25 μm , 밀도: 0.66 g/cm^3)을 미국 3M사에서 구입해 사용하였다. HGM의 표면 처리에 사용된 NaOH, 아민 말단기를 갖는 HGM 제조를 위한 실란계 커플링제인 3-aminopropyltriethoxysilane(APTS), 노말 헥산 등의 용매류는 Aldrich Chemicals에서 구입해 사용하였다. PP-MAH는 Crompton Corp.에서 구입하였으며, 제조사에 의하면 MAH 함량은 0.5 wt%, 중량평균 분자량은 330000 g/mol 이다. PP/EPDM와 PP-MAH는 80 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 24시간 건조하여 수분을 제거한 후 사용하였다.

실험 방법 및 특성 분석. 본 연구를 위해 아민 말단기를 갖는 HGM 입자(HGM-NH₂)를 제조하였다. 제조의 자세한 과정은 결과 및 토론 부분에 기술하였다. 제조된 아민 말단기를 갖는 HGM-NH₂의 분자 구조는 FTIR(Magna 750, Nicolet), ¹³C CP-MAS NMR(AVANCE II, Bruker)를 사용하여 확인하였다. PP/EPDM 복합재료의 모폴로지 관찰을 위해 FE-SEM(Sigma, Carl Zeiss)을 사용하였다.

HGM 입자를 포함하는 PP/EPDM 복합재료는 이축 압출기(BA-11, L/D 비=40, Bau Tech.)를 사용하여 용융 혼합으로 제조하였다. HGM-NH₂의 아민 말단기와 압출시 반응을 위해 투입되는 PP-MAH 상용화제의 투입량은 PP/EPDM의 5 wt%로 고정하였다. PP/EPDM 블렌드 혹은 이의 컴포짓을 제조할 때 물성의 향상을 위해 가교제를 투입하는 경우도 있지만, 본 연구에서는 HGM의 표면처리 및 상용화제의 사용으로 인한 복합재료의 특성 변화를 관찰하기 위해 가교제를 사용하지 않았다. 이축 압출기의 공급 구역 온도는 190 $^{\circ}\text{C}$, 용융 구역과 혼합 구역 온도는 220 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였다. 인장강도와 팽윤도 측정을 위한 시편은 220 $^{\circ}\text{C}$, 20 MPa 하에서 압축 성형에 의해 제조되었다. 제조된 시편들은 공기 순환 오븐에서 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 24시간 건조 후 사용하였다. 인장 시험을 위한 시편들은 ASTM D412 규격에 의해 제작되었다. 인장 시험은 만능시험기(UTM, UTM-301, R&B Corp)를 사용하여

크로스 헤드 속도 500 mm/min로 진행하였다. 절연 오일과 해수 함침에 따른 팽윤도는 압축 성형된 시료(가로×세로×두께 = 1 cm×3 cm×0.3 cm)를 사용하여, 함침 시간에 따른 무게 변화를 측정하여 계산하였다. 함침 해수는 ASTM D1141에 의해 준비되었고, 절연 오일로는 평균 분자량이 약 500 g/mol 인 파라핀 오일(YU-8, SK Energy)을 사용하였다.

결과 및 토론

아민 말단기를 갖는 HGM 입자 제조. 아민 말단기를 갖는 HGM 입자(HGM-NH₂) 제조 과정을 Scheme 1(a)에 나타내었다. 모든 반응은 질소 분위기 하에서 진행하였다. HGM 입자(5 g)를 NaOH(0.5 mol/L) 수용액에(200 mL) 분산시켜 90 °C에서 2시간 반응시켜 하이드록실기를 형성시킨 후 멤브레인 필터를 사용하여 회수하였다. 회수된 HGM 입자를(HGM-OH) 물로 세척한 후 30 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였다. HGM-OH 입자를 반응물인 APTS와 (5g) 촉매인 n-propylamine을 (0.1 g) 포함한 핵산 용액에 분산시킨 후 60 °C에서 한 시간 반응시켜 회수한 후, 80 °C 진공오븐에서 건조하여 HGM-NH₂를 제조하였다. Figure 1과 Figure 2에는 HGM과 HGM-NH₂의 FTIR 결과와 ¹³C CP-MAS NMR 결과를 나타내었다. HGM의 FTIR에서는 Si-O-Si 결합에 의한 피크(1100 cm⁻¹)가 관찰되고 HGM-NH₂에서는 이외 아민기에 의한 피크들(3500, 1650 cm⁻¹)과 메틸렌기에 의한 피크들(2850-3000 cm⁻¹)이 관찰된다. 또 HGM-NH₂ 입자의 ¹³C CP-MAS NMR에서는 11.0, 23.2, 43.6 ppm에서 아미노프로필기에 의한 피크들이 관찰된다. 이들 결과는 APTS가 그래프트된

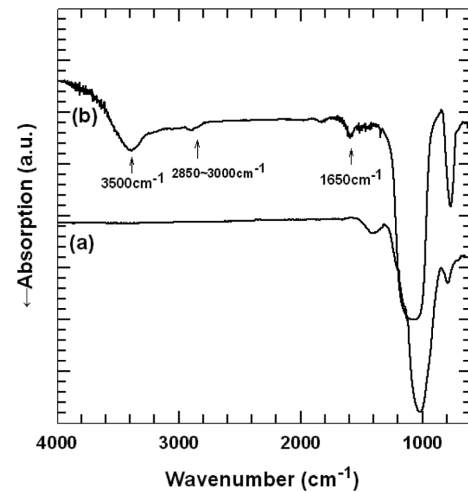


Figure 1. FTIR spectra of (a) HGM; (b) HGM-NH₂.

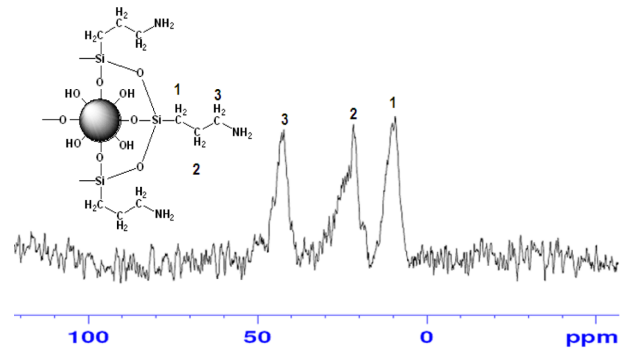
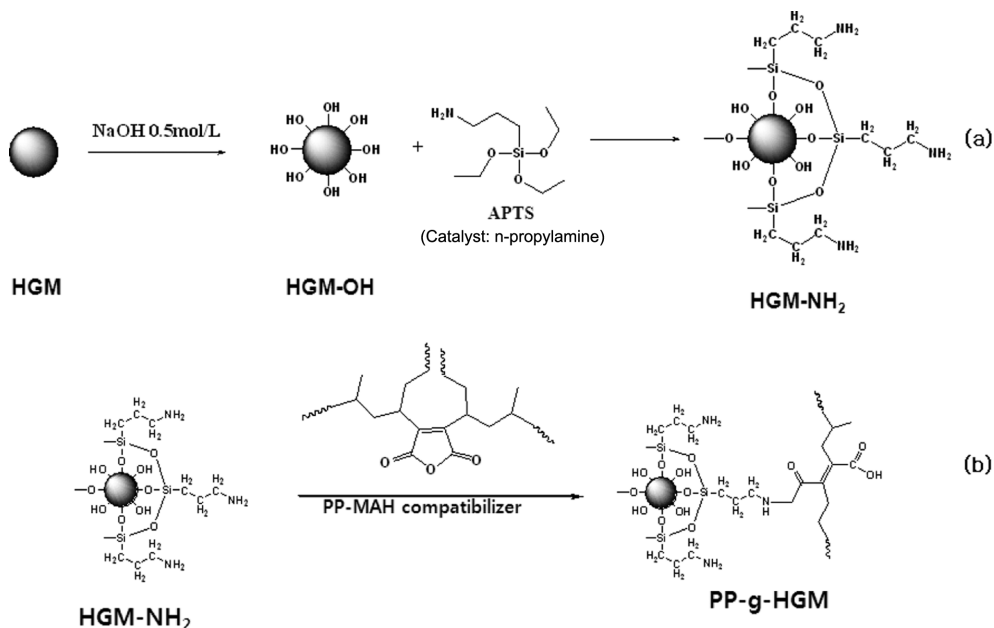


Figure 2. Structure of HGM-NH₂ and its ¹³C CP-MAS NMR spectrum.



Scheme 1. Reaction procedure for the preparation of (a) amine terminated HGM particles (HGM-NH₂); (b) PP grafted HGM (PP-g-HGM).

HGM-NH₂이 제조되었음을 나타낸다.

PP/EPDM 복합 재료의 특성. Figure 3에는 세 종류의 PP/EPDM과 음향호스 소재로 사용되는 폴리우레탄(Skythane R-185A, SK Chemicals)의 인장강도 실험 결과를 나타내었다. 기대하는 것과 같이 EPDM 함량이 증가할수록 인장강도와 인장 탄성률은 감소한 반면 신율은 증가하였다. 낮은 신율 부근에서 PP/EPDM-3의 인장 탄성률이 폴리우레탄과 비슷하기 때문에 음향호스 특성 실험에서 주로 사용하였다.

Figure 4에는 PP/EPDM과 이의 복합재료들의 인장강도의 변화를 100% 신율에서 HGM 입자 함량에 따라 나타내었다. 같은 신율에서의 인장강도는 실리카의 함량 증가에 따라 증가하였다. 일정 함량의 HGM 입자를 포함한 복합재료에서 HGM-NH₂를 포함한 복합체가 표면 처리 전의 HGM을 포함한 복합체보다 높은 인장강도를 나타내었다. 관찰된 복합

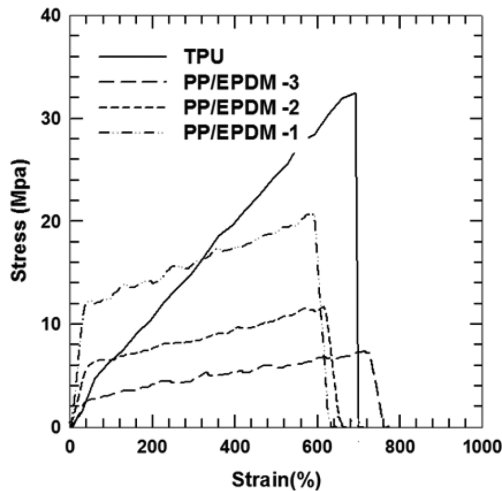


Figure 3. Tensile behavior of polyurethane and PP/EPDM blends.

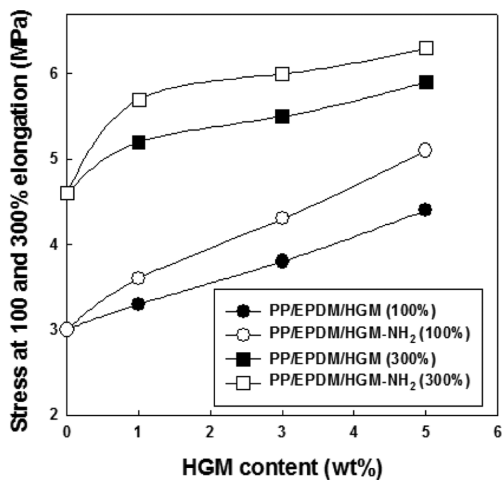


Figure 4. Tensile stresses of PP/EPDM composites containing various amounts of HGM particles at 100 and 300% elongation.

재료의 인장강도 변화는 PP/EPDM과 HGM 입자 사이의 계면 접착력 변화로 설명될 수 있다. Scheme 1(b)에 나타난 것과 같이 HGM의 표면에 형성되어 있는 아민 말단기는 PP-MAH의 MAH와의 반응성을 가지며 용융 혼합 과정에서 반응에 의해 아마이드기를 형성한다. PP-MAH와 아민기의 반응으로 HGM 표면에 그래프트되어 있는 PP가 매트릭스 PP/EPDM과의 상용성을 부여함은 물론 HGM 입자에 그래프트된 PP와 매트릭스 PP/EPDM간의 시슬 얽힘에 의한 계면 접착력 향상도 이루어지기 때문에 높은 인장강도를 나타내는 것으로 사료된다. Figure 5에는 HGM-NH₂를 포함한 PP/EPDM 복합체와 HGM을 포함한 PP/EPDM 복합체 파단면의 구조를 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 복합체들에 포함된 HGM들은 표면처리 유무에 상관없이 압출과정 혹은 파단시에 파괴되는 현상은 거의 관찰되지 않았다. PP/EPDM 내에서 HGM과 HGM-NH₂는 고르게 분포되어 있지만 계면에서는 차이를 보이고 있다. HGM은 매트릭스 고분자와 상호작용 부재로 파단시 추가되는 힘에 의해 계면에서 균열이 관찰된다. 반면에, HGM-NH₂의 경우에는 계면에서의 균열이 관찰되지 않았고 HGM-NH₂ 주위를 고분자가 둘러싸고 있음을 확인할 수 있다. 이 결과는 HGM-NH₂의 표면에 반응에 의해 그래프트된 PP가 매트릭스 고분자와의 상용성 부여로 계면 특성이 향상되었음을 나타낸다. 필러의 함량이 동일할 때 HGM-NH₂를 포함한 복합체가 HGM을 포함한 복합체보다 높은 기계적 강도를 나타내는 것은 향상된 계면 접착력에 기인한 것으로 사료된다.

선배열 음향 시스템의 탄성 호스의 내부는 절연 오일로 채

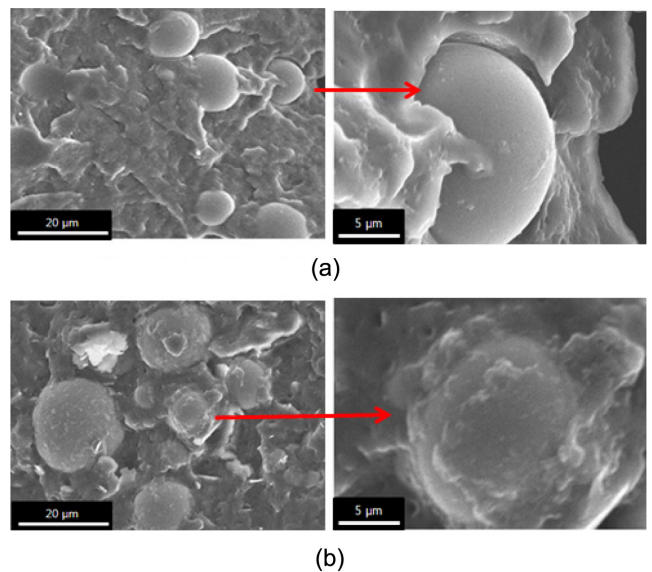


Figure 5. Cross-sectional photomicrographs of PP/EPDM composites containing 3 wt% of (a) pristine HGMs; (b) HGM-NH₂. Note that the specimens were fractured under liquid nitrogen.

위지고 외부는 해수에 접하기 때문에 오일과 해수에 함침할 때 낮은 팽윤도를 나타내어야 한다. Figure 6에는 폴리우레탄과 PP/EPDM 블렌드들의 오일과 해수에 함침 시간에 따른 팽윤도 변화를 나타내었다. 폴리우레탄의 경우 오일과 해수 함침 후 팽윤도는 약 7일까지는 증가하다가 이후에는 거의 일정한 값을 유지하였다. 반면에, PP/EPDM 소재는 오일에 대해서는 폴리우레탄과 유사한 거동을 나타내지만 해수에서는 약 40일 동안 팽윤도가 증가하다가 일정한 값으로 수렴하였다. 이와 같은 거동은 PP/EPDM 소재의 소수성에 기인한 것으로 사료된다. PP/EPDM 소재는 폴리우레탄에 비해 오일에 대해서는 높은 팽윤도를 나타내는 반면 해수에 대해서는 낮은 팽윤도를 나타내었다. 파라핀 오일과 PP/EPDM과 분자 구조가 유사해 오일과의 높은 친화성으로 폴리우레탄 소재에 비해 높은 팽윤도를 나타내는 반면 PP/EPDM의 소수성으로 인해 해수에 대해서는 낮은 팽윤도를 나타내는 것으로 사료

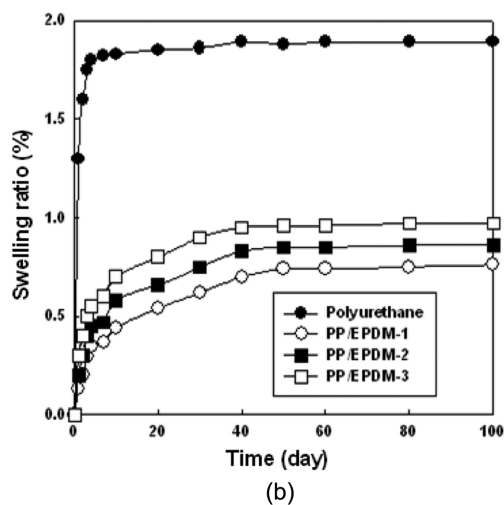
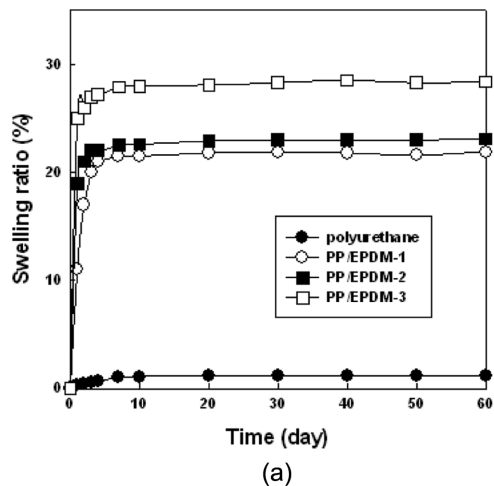


Figure 6. Changes in the swelling ratios of polyurethane and PP/EPDM blends as a function of impregnation time in (a) oil; (b) seawater.

된다. 이 결과는 오일에 접촉하는 내피 소재로는 폴리우레탄이, 해수에 접촉하는 음향호스의 외피 소재로는 PP/EPDM 복합체가 적절함을 나타낸다. 또 PP/EPDM 소재에서는 EPDM의 함량이 높을수록 오일과 해수에 대해 높은 팽윤도를 나타내었다. 이는 팽윤도를 실험하는 측정 온도 부근에서의 PP와 EPDM의 상태가 다름에 기인한 것으로 사료된다. 즉 컴포지트에서 결성성이 PP함량이 감소할수록 즉 고무상인 EPDM 함량이 높을수록 해수 팽윤도가 증가한다.

Figure 7에는 PP/EPDM과 그의 복합재료들을 해수에 60일 동안 함침 후 나타나는 팽윤도 변화를 HGM 함량의 함수로 나타내었다. 해수에 의한 팽윤도는 복합재료 내에서 HGM 함

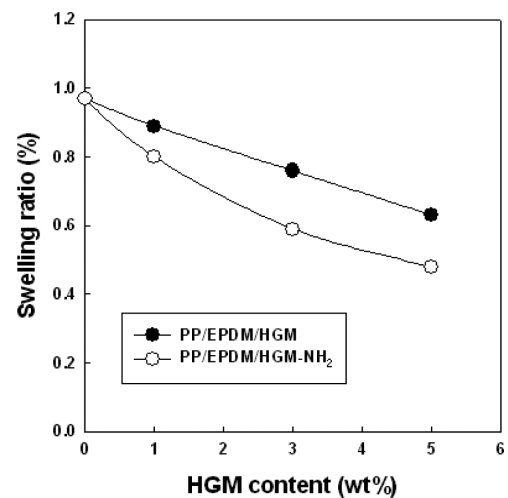


Figure 7. Changes in the swelling ratios of PP/EPDM-3 composites as a function of HGM content. Note that specimens were impregnated with seawater for 60 days.

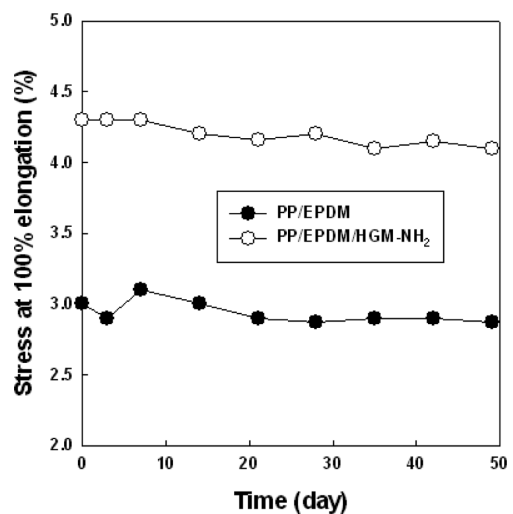


Figure 8. Changes in the tensile strengths of PP/EPDM-3 and its composites containing 3 wt% of HGM-NH₂ as a function of impregnation time in seawater.

량이 증가할수록 감소하였다. 한편, 같은 필러 함량에서 HGM-NH₂를 포함한 복합재료가 HGM을 포함한 복합재료에 비해 낮은 팽윤도를 나타내었다. Figure 8에는 PP/EPDM과 HGM-NH₂를 3 wt% 포함한 복합재료 해수 함침 시간에 따른 인장강도 변화를 나타내었다. PP/EPDM과 그의 복합체의 인장강도는 실험 시간 범위 내에서는 거의 변화가 없었다. 반면에, 폴리우레탄의 경우 해수 함침 시 약 15%의 인장강도 감소가 나타난다.³ 이상의 결과들은 PP/EPDM 매트릭스에 표면 처리된 HGM 입자를 도입한 복합재료는 기존의 폴리우레탄 소재에 비해 오일에 대한 저항성은 낮지만, 해수에 대해서는 폴리우레탄보다 우수한 저항성을 갖고 있음을 알 수 있다. 즉 PP/EPDM/HGM-NH₂ 복합재료는 해수 함침에 의한 물성 저하가 없어 선배열 음향 탐지 시스템에 사용되는 탄성 호스의 외피 소재로 적합함을 알 수 있었다.

결 론

선배열 음향 시스템의 이층 탄성 호스의 외피 소재가 요구하는 특성을 만족하는 PP/EPDM 탄성체의 복합재료를 개발하기 위해 APTS를 사용해 HGM 입자 표면에 아민 말단을 그래프트시킨 HGM-NH₂를 제조하였다. 제조된 HGM-NH₂의 분자 구조는 FTIR과 ¹³C CP-MAS NMR을 이용하여 확인하였다. 개발된 복합재료를 오일에 함침할 경우에는 기존의 폴리우레탄에 비해서는 높은 팽윤도를 나타낸 반면 해수에 대해서는 낮은 팽윤도를 나타내었다. 이 결과로 해수에 접촉하는 음향 호스의 외피 소재로는 PP/EPDM 복합체가 적합함을 알 수 있었다. 복합재료에 포함된 HGM 입자의 함량이 증가할수록 표면 처리 유무와 관계없이 인장강도는 증가하였고 해수 함침 시 팽윤도는 감소하였다. 복합재료가 같은 함량의 실리카 입자를 포함할 경우 HGM-NH₂와 상용화제인 PP-MAH를 포함한 복합재료가 표면 처리를 하지 않은 HGM을 포함한 복합재료보다 향상된 계면 접착을 나타내었고, 이에 따라 전자가 후자에 비해 높은 인장강도와 해수에서 낮은 팽윤도를 나타내었다. 결론적으로 PP/EPDM 블렌드에 표면 처리된 HGM-NH₂와 상용화제인 PP-MAH 도입함으로써 선

배열 음향 탐지 시스템의 탄성 호스의 외피 소재가 요구하는 특성을 만족하는 소재의 제조가 가능하였다.

감사의 글: 본 연구는 2014년도 중앙대학교 연구장학기금과 (주)한화의 연구지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. G. M. Stack, J. M. Miller, and E. Y. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 911 (1991).
2. R. N. Capps, *J. Acoust. Soc. Am.*, **78**, 406 (1985).
3. H. G. Im, K. R. Ka, and C. K. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 7336 (2010).
4. T. S. Ramotowski, U. S. Patent 0265384A1 (2007).
5. A. L. Carpenter, U. S. Patent 5,272,679 (1992).
6. D. C. Evans, U. S. Patent 7,322,379 (2008).
7. E. M. Wouterson, F. Y. C. Boey, X. Hu, and S. C. Wong, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1840 (2005).
8. G. Tagliavia, M. Porfiri, and N. Gupta, *J. Compos. Mater.*, **43**, 561 (2009).
9. J. S. Huang and L. J. Gibson, *J. Mech. Phys. Solids*, **41**, 55 (1993).
10. G. M. Gladysz, B. Perry, G. McEachen, and J. Lula, *J. Mater. Sci.*, **41** 4085 (2006).
11. H. S. Kim and M. A. Khamis, *Compos. Part A*, **32**, 1311 (2001).
12. K. Choi, H. S. Lee, B. C. Kang, and H. Yang, *Polym. Korea*, **34** 294 (2010).
13. Q. Lin, Y. Xu, H. Zhang, Y. Li, and B. Deng, *Polym. Korea*, **38** 613, (2014).
14. J. Cha and J. H. Yim, *Polym. Korea*, **37**, 507 (2013).
15. J. J. Redding, R. I. Robert, and O. Hauptmann, U. S. Patent 4,410,012 (1983).
16. J. S. Im, E. Jeong, S. J. In, and Y. Lee, *Comp. Sci. Tech.*, **70**, 763 (2010).
17. T. P. Chua, M. Mariatti, A. Azizan, and A. A. Rashid, *Comp. Sci. Tech.*, **70** 671 (2010).
18. Y. Huang, C. M. Ma, S. Yuen, C. Chuang, H. Kuan, C. Chiang, and S. Wu, *Mat. Chem. Phys.*, **129**, 1214 (2011).
19. P. Davis and G. Evrard, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1455 (2007).