

## CTBN 고무 첨가에 따른 에폭시-점토 나노복합체의 물성 변화

이헌봉 · 김호겸 · 윤근병 · 이동호 · 민경은<sup>†</sup>

경북대학교 공과대학 고분자공학과  
(2007년 8월 20일 접수, 2007년 12월 24일 채택)

## The Effect of CTBN Rubber on Mechanical Properties of Epoxy-Clay Nanocomposite

Hun-Bong Lee, Ho-Gyum Kim, Keun-byoung Yoon, Dong-ho Lee, and Kyung-Eun Min<sup>†</sup>

Department Polymer Science, Kyungpook National University,  
1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received August 20, 2007; Accepted December 24, 2007)

**초록 :** 유기화 처리된 MMT를 함유한 에폭시 나노복합체에 CTBN 고무를 도입하여 각종 물성의 변화를 조사하고 유기화 처리되지 않은 Na-MMT 나노복합체에 대한 CTBN 고무의 강인화 효과와 서로 비교하였다. 유기화 처리된 MMT가 도입된 CTBN 강인화 나노복합체의 경우 인장강도 및 강인성이 MMT 함량에 따라 향상되는 반면, Na-MMT가 도입된 경우 함량에 따라 강인성은 크게 증가하나 인장강도는 감소하는 것으로 확인되었다. 시편의 파괴면의 표면 모폴로지를 통해 CTBN 강인화 에폭시 나노복합체는 MMT의 도입에 의해 충격에 대한 에너지 소산효과가 발현됨으로써 보다 우수한 물성을 얻을 수 있다는 것을 확인하였다.

**Abstract :** The effect of MMT on mechanical properties of CTBN toughened epoxy nanocomposite is studied. In case of CTBN toughened epoxy nanocomposite with modified MMT, it is found that the enhancement of toughness and tensile properties are exhibited in CTBN toughened epoxy nanocomposite with modified MMT. From the results of fractured surface morphology of sample, it is clearly shown that the improved mechanical properties can be obtained in CTBN toughened nanocomposite due to the significant energy dissipation mechanism by MMT loading.

**Keywords :** nanocomposite, epoxy, CTBN, MMT, toughness.

### 서 론

고분자 나노복합체는 낮은 함량의 clay를 사용함으로써 기계적 강도, barrier 특성, 열적 특성 등의 물성 향상을 기대할 수 있기 때문에 최근까지 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1-7</sup> 일반적인 고온 구조용 에폭시 수지의 경우 가교 밀도를 높이거나 분자 사슬에 방향족 분자를 포함시킴으로써 고온 특성은 향상되나 내충격성이 떨어지는 단점으로 인해 사용상 제한점이 있다.<sup>8-12</sup> 이를 보완하기 위해 고온 구조용 에폭시 수지의 강인성을 향상시키기 위한 방법으로 고무입자,<sup>8,9</sup> 열가소성 수지,<sup>10</sup> 무기 충전제 등을<sup>11</sup> 도입하는 것들이 제시되고 있다. 특히 고무 입자의 함량을 20 phr까지 증가시킴으로써 에폭시 수지의 파괴 에너지가 15~20배 정도 향상되었다는 결과도 보고된 바 있다.

에폭시 수지의 강인화를 위해 도입되는 고무 상으로는 carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile(CTBN)이 대표적이라 할 수 있다. 그러나 경화가 진행됨에 따라 분자량이 증가하고 이로 인해 CTBN 고무 상과 에폭시 수지간의 상용성이 떨어져 상분리가 일어나기도 하

며 분산된 CTBN 고무 상의 평균 입자 크기와 분포는 경화 반응과 경화 사이클, 고무 함량에 의해 좌우되며 강인화도를 결정짓게 된다. 고무 상의 모폴로지는 에폭시 수지가 경화되는 과정 중에 결정되기 때문에 고무의 함량이 증가될수록 모폴로지의 제어가 어려운 단점이 있다. Kinloch 등은<sup>13,14</sup> 고무 상의 도입으로 인해 저하되는 탄성률을 보완하기 위해 충전제와 고무를 에폭시 수지에 동시에 도입한 hybrid 형태의 새로운 복합체를 연구하였다. Liu 등은<sup>15,16</sup> 충전제로서 유기화 처리된 clay를 도입한 에폭시 나노복합체를 연구하였으며 특히 15 phr의 CTBN 과 6 phr의 유기화 처리된 clay를 각각 도입함으로써 동일 함량의 CTBN 강인화된 에폭시 수지에 비해 G<sub>IC</sub>와 탄성률을 각각 94%와 4% 향상시켰다고 보고한 바 있다. 또한 나노 크기의 충전제가 도입됨에 따라 에폭시 수지의 강도와 탄성률은 향상되나 강인성과 파괴 신율은 오히려 감소하거나 영향이 없다는 연구도 보고되고 있다.<sup>17</sup>

본 연구에서는 CTBN과 유기화 처리된 대표적인 clay인 montmorillonite(MMT)를 강화제로 도입하고 경화제로 Jeffamine D-400을 사용한 hybrid 형태의 에폭시 나노복합체를 제조하고 CTBN 이 첨가되지 않은 경우와 비교하여 각종 물성의 향상 정도를 비교하

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: minky@knu.ac.kr

였다. 또한 유기화 처리되지 않은 Na-MMT를 강화제로 사용하였을 경우와도 각종 물성을 비교 평가하였다.

### 실 험

**재료.** 본 연구에서 사용된 에폭시 수지는 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA) 형태의 에폭시 수지(YD-128, 국도 화학)이며, 강인화제로 사용된 CTBN 고무는 Hycar™ CTBN 1300×8(B. F. Goodrich) 수지를 사용하였다. 경화제로는 Jeffamine™ D-400(Huntsman)을 사용하였다. Clay로는 대표적인 유기화 처리된 MMT인 Cloisite™30B(90 meq/100g)와 유기화 처리되지 않은 Na-MMT인 Cloisite™ Na(Southern Clay)를 사용하였다. Table 1은 Cloisite 30B의 특성을 요약한 것이다.

에폭시 나노복합체의 제조 CTBN의 강인화 효과를 조사하기 위해 CTBN이 30 phr 도입된 것과 CTBN이 도입되지 않은 것의 두 가지 형태의 나노복합체를 제조하였다.

**에폭시 나노복합체의 제조.** 300 mL 플라스크에 100 g의 에폭시 수지를 넣은 후 점도를 낮추기 위해 65 °C 오븐에서 30분간 방치 후, 120 °C에서 2시간 건조한 일정량(0, 3, 5, 10, 15 phr)의 Cloisite 30B를 에폭시 수지에 투입하였다. 기계식 교반기로 300 rpm에서 10분간 혼합하였고 이어서 초음파 분산기로 65 °C에서 40 kHz의 진동수로 30분간 추가 분산시켰다. 53.5 g의 경화제를 투입하고 250 rpm에서 다시 20분간 교반하여 균일한 혼합물을 만들었다. 발생된 기포를 제거하기 위해 50 °C로 설정된 진공오븐에 혼합물을 넣고 30분간 기포를 제거하였다.

인장강도와 충격강도 측정을 위한 시편 제조를 위해 테프론 형틀에 혼합물을 주입한 후 80 °C에서 3시간 동안 경화시키고, 130 °C에서 다시 3시간 후 경화시켰다.

**CTBN 강인화된 에폭시 나노복합체의 제조.** 300 mL 플라스크에 100 g의 에폭시 수지와 30 phr의 CTBN을 혼합한 후 실험 (1)과 동일한 방법으로 나노복합체를 제조하였다.

**MMT의 박리정도 확인.** 에폭시 나노복합체 및 CTBN 강인화된 에폭시 나노복합체에 분산된 MMT의 분산 및 박리 정도를 확인하기 위해 Phillips사의 X'pert-APD 단결정 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer)를 사용하였다. 2θ scan은 1.2~10°로 하였으며 35 KV의 가속전압과 25 mA의 전류 조건 하에서 X-선 광원으로 CuKα(λ=1.54 Å)를 사용하였다. 경화 전 시편은 점성 액체로 유리판 위에 코팅한 다음 압력을 가하여 표면을 수평으로 만든 다음 관찰하였으며 경화 후 시편은 분말 상태로 만들어 관찰하였다. MMT의 층간 간격(d)은 Bragg's law를 통해 직접 계산하였다.

**기계적 물성.** 에폭시 나노복합체의 기계적 물성은 충격강도와 인장강도를 각각 측정하여 평가하였다. 우선 충격강도는 ASTM

D256에 따라 아이조드(Izod)형 충격 시험 장비를 이용하여 실온에서 측정하였으며 인장강도는 ASTM D638 규격에 따라 UTM(universal testing machine)을 사용하여 역시 실온에서 측정하였다. 이때 시험편에 가해진 인장속도는 50 mm/min로 하였고 두 시험 모두 5개의 시편의 결과를 산술평균하여 그 값을 결과로 취하였다.

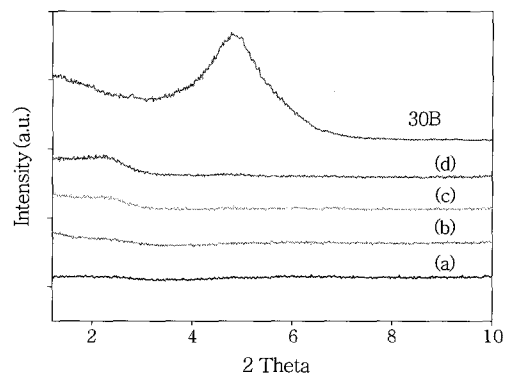
**형태학적 특성.** 시편의 파단면 형태 및 고무 입자의 분산 상태를 확인하기 위해 SEM(scanning electron microscope, Joel JSM-840)과 TEM(transmission electron microscope, Hitachi, H-7600)을 이용하여 관찰하였다.

**점탄성 거동.** 시편의 온도에 따른 점탄성 거동은 Paar Physica사의 UDS-200 레오미터를 사용하여 측정하였다. 진동수 1 Hz, 0.03% 변형률의 조건 하에서 비틀림 진동 방법으로 전단 저장 탄성률(shear storage modulus, G')과 전단 손실 탄성률(shear loss modulus, G'')의 온도에 따른 변화를 관찰하였다. 이때 온도 범위는 25~300 °C로 하였다. 시편의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 손실 탄젠트(loss tangent, tanδ)의 최대값으로 평가하였다.

### 결과 및 토론

**MMT의 박리정도.** Figure 1은 유기화 처리된 MMT가 첨가된 나노복합체의 MMT함량에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 최상단의 아무것도 표시되지 않은 XRD 패턴은 순수한 Cloisite 30B의 것으로 결과에서 MMT 함량이 10 phr 이상에서부터 2.2° 부근에서 약한 특성 피크가 나타남을 알 수 있다. 교반과정에 따른 MMT 박리 정도를 Figure 2에 나타내었다. 역시 최상단의 XRD 패턴은 순수한 Na-MMT(Cloisite-Na)의 것으로 동일한 MMT 함량에서 기계식 교반기만을 사용한 경우와 추가적인 초음파 분산과정을 실시한 경우의 XRD 패턴의 차이가 거의 없는 것으로 보아 기계식 교반 후의 초음파 분산과정은 MMT의 층간 박리정도에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

CTBN이 첨가된 에폭시 나노복합체의 XRD 패턴을 Figure 3에 나타내었다. 앞서 CTBN이 첨가되지 않은 시편의 결과와 마찬가지로 10 phr 이상의 MMT 함량에서 약한 특성피크가 관찰되었다. 따라서 CTBN의 첨가가 MMT의 박리정도에 큰 영향을 미치지 않는

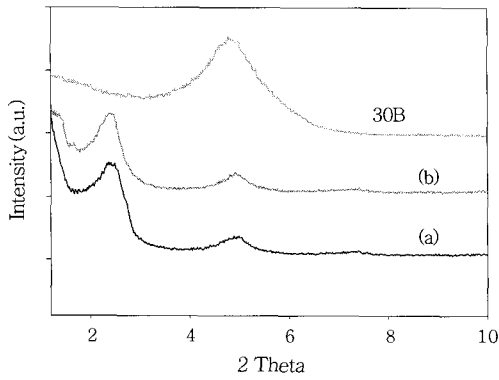


**Figure 1.** XRD patterns of epoxy/Cloisite 30B nanocomposite with different MMT content. (a) 3, (b) 5, (c) 10, and (d) 15 phr.

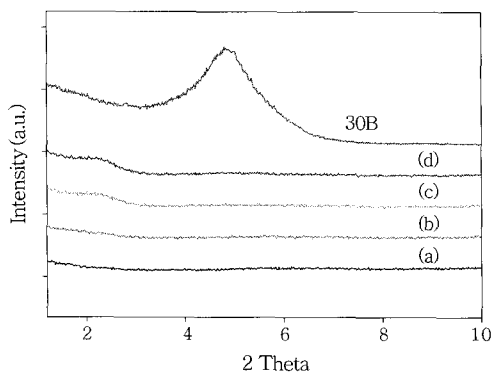
**Table 1. The Properties of Cloisite 30B**

MMT	Organic modifier	Modifier concentration (meq/100 g)	d-Spacing (Å)	Company
Cloisite 30B	MT2EtOH <sup>a</sup>	90	18.5	Southern Clay Products Inc.

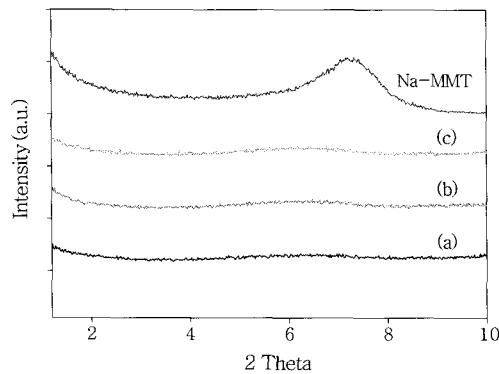
<sup>a</sup>Methyl tallow bis-2hydroxyethyl.



**Figure 2.** XRD patterns of epoxy/Cloisite 30B(5 phr) nano-composite with different mixing condition. (a) Only mechanical stirring(10 min) and (b) mechanical stirring(10 min)+sonication (30 min).



**Figure 3.** XRD patterns of CTBN toughened epoxy/Cloisite 30B nanocomposite with different MMT content. (a) 3, (b) 5, (c) 10, and (d) 15 phr.



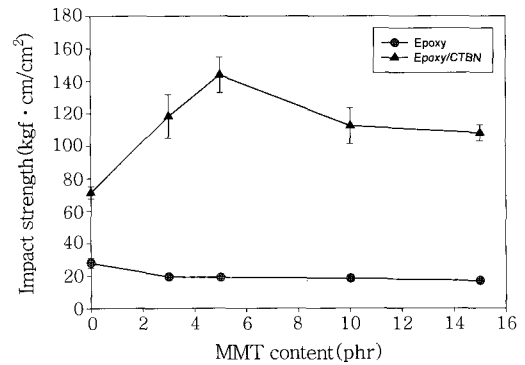
**Figure 4.** XRD patterns of CTBN toughened epoxy/Cloisite-Na nanocomposite with different MMT content. (a) 5, (b) 10, and (c) 15 phr.

다는 것을 알 수 있다. Figure 4는 유기화 처리되지 않은 Na-MMT가 첨가된 나노복합체의 XRD 패턴을 나타낸 것으로 유기화 처리된 MMT가 첨가된 시편의 결과와 차이가 없다는 것을 알 수 있다. 이것은 유기화 처리되지 않은 MMT라도 CTBN 강인화된 에폭시 수지에 효과적으로 분산이 일어남을 의미한다.

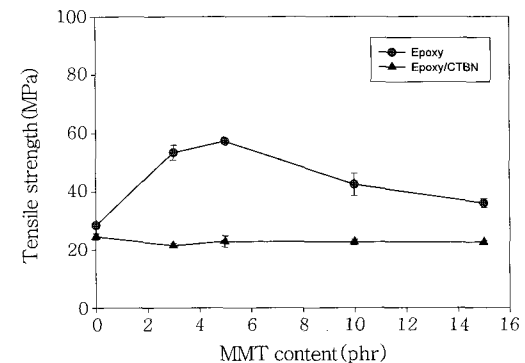
**기계적 물성.** Figure 5는 CTBN 강인화된 에폭시 나노복합체와 CTBN이 도입되지 않은 에폭시 나노복합체의 MMT 함량에 따른 충격강도 측정 결과를 나타낸 것이다. 결과에서 CTBN 강인화된 시편의 경우 5 phr의 MMT 함량에서 최대 충격강도가 관찰된 후 크게 감소하는 반면 CTBN이 도입되지 않은 시편의 경우 MMT 함량에 따른 충격강도의 증감이 나타나지 않았다. CTBN이 도입된 시편의 경우 MMT 함량이 5 phr일 때 MMT가 첨가되지 않은 시편에 비해 약 6.2배 정도 충격강도가 증가되는 것으로 확인되었다. 이것은 brittle한 에폭시 나노복합체의 경우 MMT 도입에 따른 물성의 증가가 미약한 반면 CTBN과 같은 고무 상이 도입된 나노복합체의 경우 과량의 MMT의 도입으로 탄성률의 증가에 따른 충격강도의 저하가 관찰된 Zilc 등의 결과와도 일치하였다.<sup>5</sup>

MMT의 함량이 10 phr 이상 증가할 경우 CTBN 강인화된 시편의 충격강도가 감소하는 것은 미분산된 MMT의 응집이 취약점(weak point)으로 작용하여 충격강도를 떨어뜨리는 것으로 판단된다. Figure 6은 동일 시편에 대한 인장강도의 측정 결과를 나타낸 것으로 충격강도 측정 결과와 유사한 것을 알 수 있다.

Figure 7은 CTBN 강인화된 에폭시 나노복합체의 인장강도 측정 시 응력-변형 곡선을 나타낸 것으로 MMT가 도입된 시편이 그렇지 않은 시편에 비해 파단 시까지 신율이 훨씬 높은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 일정량의 MMT가 도입됨에 따라 파괴 시 외부 응력을 효율적으로 분산시킴으로써 강인성을 향상시킬 수 있으나 과량이 도입될 경우 오히려 미분산된 MMT로 인해 파괴가 더 쉽게 일어남을



**Figure 5.** Impact strength of epoxy/Cloisite 30B nanocomposite with different MMT content.

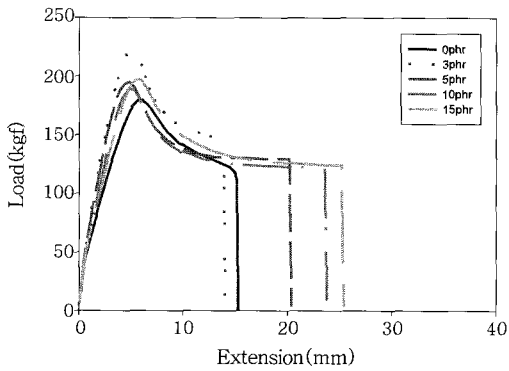


**Figure 6.** Tensile strength of epoxy/Cloisite 30B nanocomposite with different MMT content.

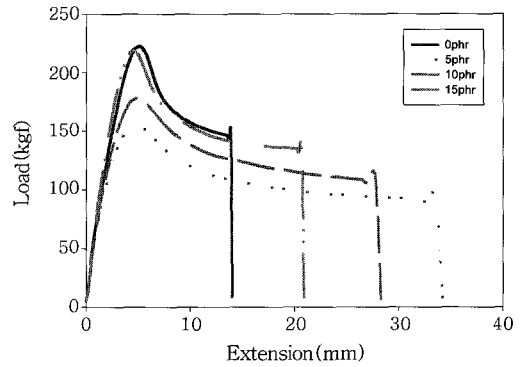
의미한다.

유기화 처리되지 않은 MMT가 도입된 CTBN 강인화된 시편의 응력-변형 곡선을 Figure 8에 나타내었다. 대체로 유기화 처리된 MMT가 도입된 시편의 결과와 유사하며 특히 파단 시까지의 신율은 유기화 처리된 MMT가 도입된 시편에 비해 훨씬 더 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 상대적으로 좁은 층간 간격에도 불구하고 경화제로 사용된 Jeffamine이 gallery내 외의 이온들과의 인력으로 유기화 처리되지 않은 MMT의 gallery 내로의 층간삽입이 쉽게 이루어지면서 전체 에폭시 수지와의 당량 비의 균형이 깨지고 경화 후 가교 밀도의 저하를 가져옴으로써 파괴신율의 증가를 나타낸 것으로 추측되며 보다 명확한 원인을 조사할 필요가 있다.

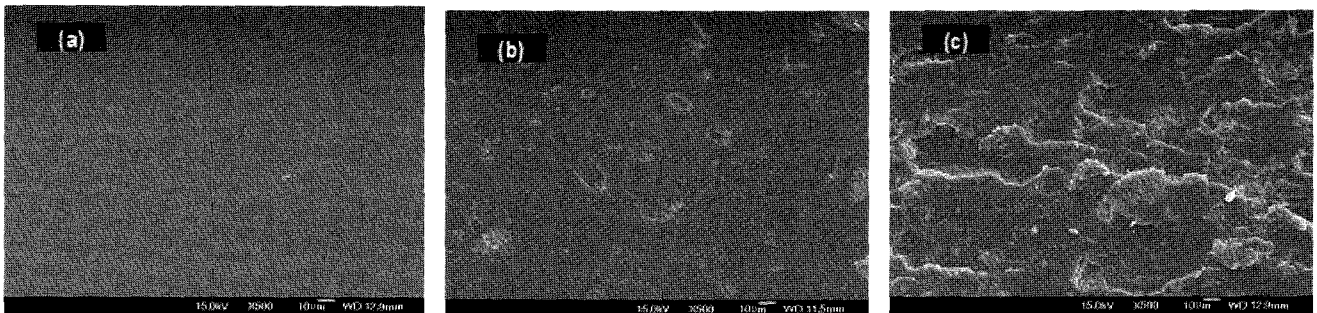
**형태학적 특성.** 유기화 처리된 MMT가 첨가된 에폭시 나노복합체의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 Figure 9에 나타내었다. MMT가 도입된 경우 그렇지 않은 시편에 비해 함량이 증가함에 따라 파단면의 표면이 거칠게 변하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상에 대해 Nohales 등은 MMT의 존재로 인해 파단 경로가 비틀린(tortuous) 경로를 가지게 됨으로써 파단 면적이 증가하게 되고 이로 인해 파단면의 표면이 더욱 거칠어진다고 설명하고 있다.<sup>17</sup> Figure 10은 CTBN 강인화된 에폭시 나노복합체의 파단면을 역시 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것으로 앞서 CTBN이 도입되지 않은 시편에 비해 동일한 MMT 함량에서 표면이 더욱 거칠다는 것을 알 수 있다. 이것은 분산된 고무 입자에 의해 에폭시 매트릭스의 plastic shear-



**Figure 7.** Stress-strain curve of CTBN toughened epoxy nanocomposite with different MMT content.



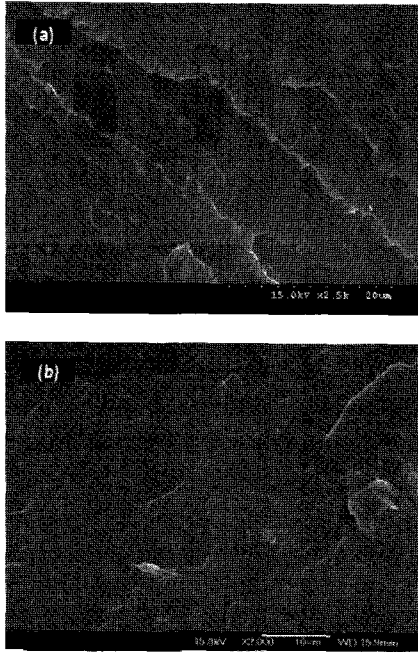
**Figure 8.** Stress-strain curve of CTBN toughened epoxy/Cloisite-Na nanocomposite with different MMT content.



**Figure 9.** SEM image of fracture surface of epoxy/Cloisite 30B nanocomposite with different MMT content. (a) 0, (b) 5, and (c) 15 phr ( $\times 500$ ).



**Figure 10.** SEM image of fracture surface of CTBN toughened epoxy/Cloisite 30B nanocomposite with different MMT content. (a) 0, (b) 5, and (c) 15 phr ( $\times 500$ ).



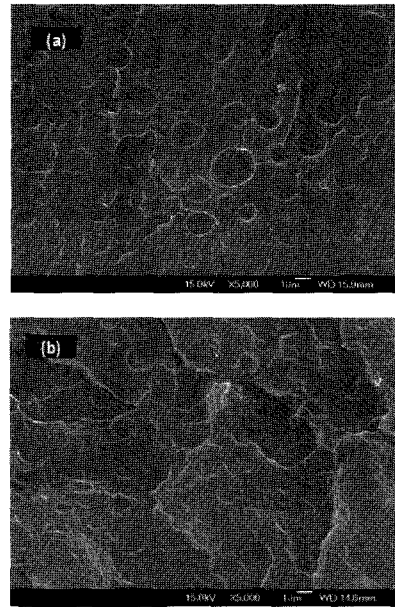
**Figure 11.** SEM image of fracture surface of CTBN toughened epoxy/Cloisite 30B nanocomposite with different MMT content. (a) 0 and (b) 5 phr ( $\times 2000$ ).

yielding으로 강인성이 증대되고 이로 인해 파단면이 더욱 거친 형태를 취하는 것으로 판단된다.<sup>13</sup> MMT의 첨가는 이러한 고무 입자의 파단 경로를 더욱 복잡하게 만드는 것으로 추측된다. Liu 등은 MMT의 함량이 낮을 경우 고무 강화에 의한 영향이 크며 MMT의 함량이 6 phr 이상으로 증가할 경우 MMT로 인한 3차원적인 파괴거동을 보임으로써 파단면의 표면이 더욱 거칠어지고 에너지 분산 효과도 커진다고 설명한 바 있다.<sup>15,16</sup>

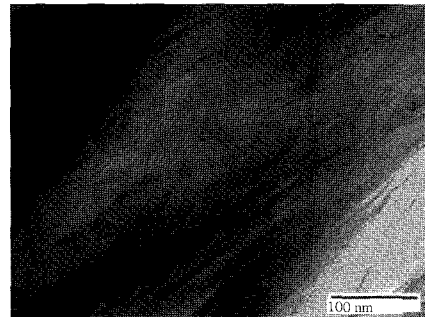
Figure 11은 CTBN 강인화된 에폭시 나노복합체의 MMT 존재 유무가 CTBN 고무 입자의 분산 형태에 미치는 영향을 확인하기 위해 SEM을 통해 파단면을 2000배 확대한 결과이다. CTBN 고무 입자는 2  $\mu\text{m}$  미만의 구형 입자로 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있으며 따라서 MMT의 존재가 CTBN 고무 입자의 분산에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

나노복합체에 도입된 MMT의 종류에 따른 파단면의 표면 형태를 SEM으로 관찰한 결과를 Figure 12에 나타내었다. Cloisite 30B와 Cloisite Na이 각각 5 phr 도입된 CTBN 강인화된 에폭시 나노복합체의 파단면을 5000배로 확대한 결과 Cloisite 30B가 사용된 나노복합체의 경우 CTBN 고무 입자들과 에폭시 수지간의 상분리가 확연히 일어났음을 알 수 있는 반면 Cloisite Na이 사용된 시편의 경우 입자와 수지간 상 분리가 명확히 구분되지 않았고 또한 에폭시 수지 파단면에 상당한 변형이 일어났음을 알 수 있었다. 이것은 파괴 시 에폭시 수지 자체의 에너지 분산이 크게 발생하는 것을 의미하는 것으로 추정되며 이러한 현상으로 인해 유기화 처리되지 않은 Cloisite Na이 사용된 시편의 강인성이 상대적으로 높게 나타난 것으로 추측된다.

5 phr의 Cloisite 30B가 도입된 CTBN 강인화된 에폭시 나노복합



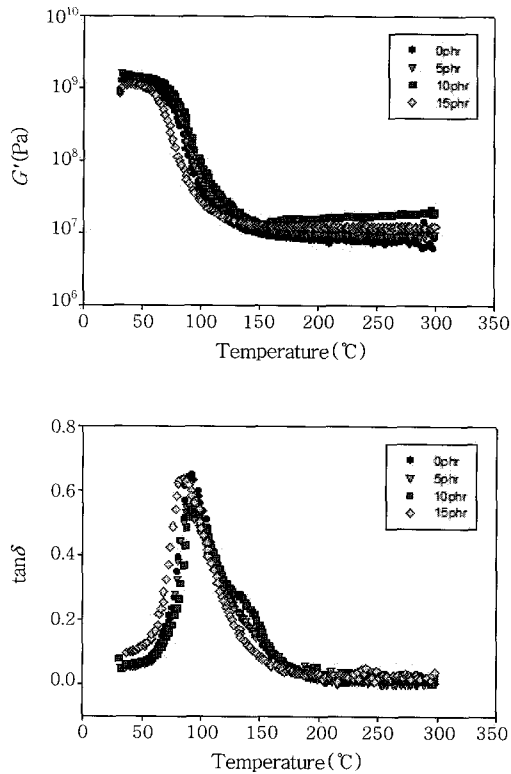
**Figure 12.** SEM image of fracture surface of CTBN toughened epoxy/MMT (5 phr) nanocomposite with different MMT type. (a) Cloisite 30B and (b) Cloisite Na ( $\times 5000$ ).



**Figure 13.** TEM image of fracture surface of CTBN toughened epoxy/Cloisite 30B (5 phr) nanocomposite.

체의 박리 거동을 확인하기 위한 TEM 관찰 결과를 Figure 13에 나타내었다. MMT는 5~20 nm 정도의 박리된 layer층들이 분산되어 있으며 일부는 단일 layer로 박리되어 독립적인 sheet를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 Cloisite 30B가 도입된 시편의 경우 일부 박리가 일어난 층간 삽입형 (intercalated) 나노복합체의 형태를 취하는 것으로 판단된다.

점탄성 거동 CTBN 강인화된 에폭시 나노복합체의 MMT 함량 변화에 따른 점탄성 거동을 Figure 14에 나타내었다. MMT의 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률이 증가하는 경향을 알 수 있으나 유리전이온도 부근에서의 탄성률은 함량에 따른 변화가 없는 것을 알 수 있다. Cloisite Na이 도입된 시편의 결과를 Figure 15에 나타내었다. 결과에서 MMT함량이 증가할수록 저장 탄성률이 감소하고 유리전이온도 부근에서의 탄성률도 함량에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 앞서 XRD 결과에서 확인된 바와 같이 MMT의 박리 정도와 관련된 것으로 상대적으로 Cloisite 30B의 박리 정도가 Cloisite Na에 비해 박리 정도가 우수하므로 MMT의 분

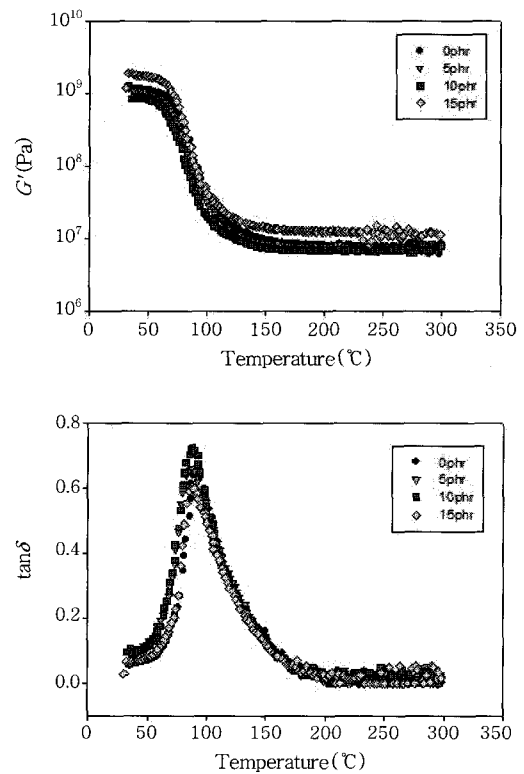


**Figure 14.** Storage modulus and  $\tan\delta$  of CTBN toughened epoxy/Cloisite 30B nanocomposite with different MMT content.

산에 따라 에폭시 수지의 탄성률이 증가된 것으로 추측된다. 이것은 에폭시 수지에 분산된 MMT의 박리 정도가 우수할수록 저장 탄성 계수가 향상된다는 Daniel 등의 연구결과와도 일치한다.<sup>18</sup>

## 결론

CTBN 강인화된 에폭시 수지에 유기화 처리된 MMT를 도입하여 에폭시 나노복합체를 제조하고 CTBN이 도입되지 않은 에폭시 나노복합체와 유기화 처리되지 않은 Na-MMT를 첨가한 에폭시 나노복합체와 비교하여 MMT에 의한 물성의 변화를 관찰하였다. XRD 결과로부터 유기화 처리된 MMT와 그렇지 않은 MMT 모두 특정 함량까지 삽입형 나노복합체를 형성함을 확인하였으며 CTBN이 도입되지 않은 나노복합체의 경우 MMT의 함량이 증가할수록 탄성률의 증가로 인해 충격강도가 저하하고 CTBN 강인화된 나노복합체의 경우 5 phr 정도의 함량에서 가장 높은 충격강도를 보이고 그 이상의 함량에서부터 감소하는 경향을 나타내었다. CTBN 강인화된 나노복합체의 경우 유기화 처리된 MMT가 도입된 시편은 인장강도 및 강인성이 증가한 반면 유기화 처리되지 않은 MMT가 도입된 시편은 인장강도는 저하되고 강인성은 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 MMT의 도입으로 파괴 시 외부 응력을 효과적으로 분산시켜 물성의 향상을 가져옴을 알 수 있었다. 그러나 과량의 MMT가 도입될 경우 전자현미경 관찰 결과 미분산된 MMT의 존재로 이러한 물성보강 효과가 저하됨을 알 수 있었다.



**Figure 15.** Storage modulus and  $\tan\delta$  of CTBN toughened epoxy/Cloisite Na nanocomposite with different MMT content.

## 참고문헌

1. H. G. Kim, D. H. Lee, K. H. Seo, W. S. Kim, S. Y. Park, and K. E. Min, *Polymer(Korea)*, **27**, 589 (2003).
2. Y. K. Jang, W. N. Kim, J. K. Kim, M. Park, and H. G. Yoon, *Polymer(Korea)*, **30**, 492 (2006).
3. S. J. Kim, M. K. Mun, and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **29**, 190 (2005).
4. K. Yani, A. Usuki, and A. Okada, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2289 (1997).
5. C. Zilc, R. Mulhaupt, and J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 661 (1999).
6. A. S. Zerda and A. J. Lesser, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1137 (2001).
7. X. Kornmann, R. Thomann, R. Mulhaupt, J. Finter, and L. A. Berglund, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1815 (2002).
8. C. K. Riew, E. H. Rowe, and A. R. Sievert, *Adv. Chem. Ser.*, **154**, 326 (1976).
9. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
10. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
11. W. J. Cantwell, J. W. Smith, and H. H. Kausch, *J. Mater. Sci.*, **25**, 633 (1990).
12. W. D. Bascom, C. O. Timmons, R. L. Jones, and P. J. Peyser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2545 (1975).

13. C. K. Riew and A. J. Kinloch, *Toughened Plastics I: Science Series No. 233*, American Chemical Society, Washington, DC (1993).
14. A. J. Kinloch and R. J. Young, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 1276 (1985).
15. W. P. Liu, S. V. Hoa, and M. Pugh, *CANCOM-4* (August, 2003).
16. W. P. Liu, S. V. Hoa, and M. Pugh, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1178 (2004).
17. A. Norhales, L. Solar, I. Porcar, C. I. Vallo, and C. M. Gomez, *Eur. Polym. J.*, **42**, 3093 (2006).
18. A. Yasmin, J. J. Luo, L. Abot, and I. M. Daniel, *Composites Sci. Tech.*, **66**, 2415 (2006).