

충전제 함량과 형태에 따른 PP복합체의 모듈러스 변화에 대한 실증적 연구

김재민 · 정선경* · 심제현** · 황효연 · 이기윤†

충남대학교 고분자공학과, *자동차부품연구소, **LG화학

(2010년 2월 5일 접수, 2010년 2월 20일 수정, 2010년 2월 23일 채택)

Empirical Study for the Effects of Various Filler-Shapes on the Modulus of PP Composites

Jae Min Kim, Sun Kyoung Jeoung*, Je Hyeon Shim**, Hyo Yeon Hwang, and Kee Yoon Lee†

Department of Polymer Science and Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Automotive Technology Institute, Chonan 333-910, Korea

**LG Chem., Ltd., Daejeon 305-343, Korea

(Received February 5, 2010; Revised February 20 2010; Accepted February 23, 2010)

초록: 복합체의 기계적 물성 중에서 특히 충전제 형태와 함량에 따라 폴리프로필렌 복합체의 모듈러스 변화에 미치는 영향에 관해 연구하였다. Eshelby의 중첩원리를 바탕으로 Lee와 Paul에 의해 제안된 두 개의 종횡비, $\rho_a = a_1/a_3$ 과 $\rho_b = a_1/a_2$ 를 가지고 분석한 3차원 타원체의 이론적 예측을 실험값과 비교 분석하였다. 충전제의 형태를 SEM을 이용해 관찰하였고, 종횡비는 통계적 방법으로 계산하였다. 구의 형태를 띠는 황산바륨의 횡단방향과 종단방향의 모듈러스가 이론적 예측과 유사한 결과를 보였다. 유리섬유의 경우 충전제의 함량이 증가함에 따라 x_1 방향의 모듈러스가 증가하였지만, x_3 방향의 증가는 상대적으로 작았다. 또한, 2개의 종횡비가 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 운모를 가지고 연구하였다.

Abstract: The mechanical properties of polypropylene (PP) composites, especially the effects of the filler shapes on the modulus were studied. The experimental results were investigated and compared with the theoretical approaches proposed by Lee and Paul and based on Eshelby's principle, which three dimensional ellipsoids were filled as filler and analyzed in terms of aspect ratio, $\rho_a = a_1/a_3$ and $\rho_b = a_1/a_2$. The shapes of fillers were observed by SEM and aspect ratios were statistically calculated. Young's moduli in the longitudinal and transverse directions for barium sulfate whose shape was sphere ($\rho_a = \rho_b = 1$) had the same values, as predicted values. The modulus in the x_1 direction for a glass fibers increased as the filler content increased, while the modulus in the x_3 direction was increased relatively small. Furthermore, mica was also used to investigate the effects of the primary and secondary aspect ratios on the mechanical properties.

Keywords: composite, polypropylene, filler, aspect ratio, modulus.

서 론

복합재료는 두 가지 또는 그 이상의 조성으로 구성되며, 거시적으로는 단일상의 물성을 보유하나, 미시적으로는 개별적인 고유의 물성을 그대로 갖고 있는 재료를 의미한다. 따라서 복합재료는 크게 연속상과 충전제로 나뉘며, 고분자 복합재료의 경우는 상대적으로 유연한 연속상의 고분자가 높은 인장강도를 갖는 충전제를 둘러싸고 있는 구조를 갖고 있다. 충전제는 기계적 강도를 강화시키는 역할을 하여 고분자의 물성을 향상시켜 효율성을 극대화시키는 것이다. 따라서 여러 종류의 충전제와 고분자가 연속상인 복합재료의 연구개발

에 사용되고 있다.

효과적인 복합재료의 제품설계를 하기 위해 고분자와 충전제의 물성, 충전제의 양과 기하학적 형상으로부터 최종 물리적 성질을 예측하는 것은 매우 중요하다. 그러므로 실험 결과를 이론적으로 해석하는 연구는 지난 수십 년간 계속되고 있다.¹⁻¹²

복합재료의 기계적 열적 특성은 기지체인 고분자에 분산된 각각의 함유물에 영향을 받는다. 함유물의 물성, 모양, 배열 그리고 기지체와의 접촉성 등에 영향을 받아 복합재료의 기계적 특성이 결정된다는 것은 매우 당연한 생각이다. Lee 등은¹⁰ polypropylene(PP)에 고무 및 organoclay를 이축 압출기에서 혼련한 열가소성 올레핀 나노복합체의 기계적 특성에 대해 보고하였다. 기계적 특성은 열가소성 폴리올레핀 내의 organoclay 충전제의 형태와 배향 등에 영향받

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kylee@cnu.ac.kr

는다고 보고하였다. 강성의 증가와 같은 기계적 물성의 향상과 Izod 충격 강도로부터 복합체의 강성 효과를 볼 수 있었다. 이러한 결과를 통해 점토와 고무상 충전제에 의해 일어난 모폴로지의 변화에 대해 설명할 수 있다. TEM의 정량분석과 AFM 사진 등으로, 점토의 함유량이 증가함에 따라 충전제의 중량비가 감소하고, 고무상 충전제의 크기가 감소한다는 것이 밝혀졌다. 더구나, WAXD 스캔을 통해 사출 성형으로 만든 시편인 PP 결정과 점토 사이에 skin-core 효과가 일어났음을 확인하였다. 이러한 정보는 나노복합체의 기계적 물성의 향상에 관한 구조를 이해하는데 매우 중요하다.

본 논문에서는 Tandon과 Weng⁵ 제안한 이론적 접근을 Lee와 Paul⁹ 3차원 충전제 형상까지 발전시킨 이론적 모델과 비교하였고, 두 개의 중량비를 갖는 particle이 모듈러스와 같은 기계적 물성에 어떠한 영향을 미치는지 연구하였다. 이러한 연구를 바탕으로 이론적 예상값과 실험적 결과를 비교하였다.

이론

Figure 1(a)는 무한의 탄성 기질에 분포되어 있는 배향된 타원형 충전제로 구성된 복합재료에 대한 도식적인 예이다. 복합체 내의 기질과 충전제의 균일하고 완벽한 접착으로 인한 이상적인 상태로 일관된 응력과 변형률이 나타나는 경우에 Figure 1(b)와 같이 정의될 수 있다. 기질의 탄성 모듈러스는 C^m 로써 표기하며, 완전하게 배향된 타원형의 충전제는 C^f 로 주어진다. 일반적으로 충전제와 기질에 대한 구성 식은 각각 다음과 같다.

$$\sigma^f = C^f \epsilon^f \tag{1}$$

$$\sigma^m = C^m \epsilon^m \tag{2}$$

Figure 1(a)에서 정의될 수 있는 것과 같이, 국소적인 응력 $\sigma(x)$ 과 변형률 $\epsilon(x)$ 은 일반적으로 국소의 위치에서는 균일하지 않다. 부피평균 응력 $\bar{\sigma}$ 과 변형률 $\bar{\epsilon}$ 은 적당한 수의 충전제를 함유할 수 있도록 충분히 큰 체적에서의 국소양의 합으로서 결정될 수 있으며, 평균적으로 식 (3)으로 표현할 수 있다.

$$\bar{\sigma} = \bar{C} \bar{\epsilon} \tag{3}$$

실제의 복합체는 Figure 1(b)로 표현할 수 없으나, Eshelby의 중첩원리에 의해 표현되는 가상의 변형률을 이용하여 이론적인 접근을

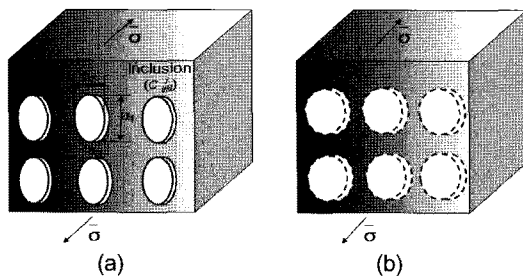


Figure 1. A composite formed from aligned ellipsoidal inclusions ($a_1 > a_2 > a_3$) with two aspect ratio.

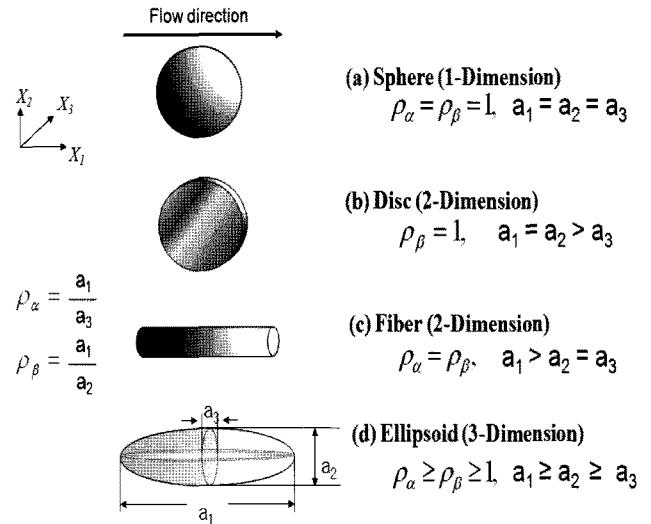


Figure 2. Schematic views of inclusions with the shape of a sphere (a); disc (b); fiber (c); ellipsoid (d) with their orientation relative to sample axes.

시도하였으며, 좀 더 자세한 이론적인 전개는 Lee와 Paul의 문헌을 참고해 주기 바란다.⁹

Figure 2에 대표적인 충전제의 모양을 나타내었다. 본 실험에서 시도한 충전제의 형상은 먼저 구(a)의 형태를 갖는 충전제로써 황산바륨(BaSO₄)을 선택하였고, 섬유(c) 형태를 갖는 충전제로써 유리섬유(glass fiber, G/F)를 선택하였으며, 마지막으로 판상형 타원체(d)의 형태를 갖는 운모(mica)를 선택하여 실험하였다.

실험

PP로는 대한유화공업의 CB530을 사용하였다. 황산바륨은 Koch사의 KCB-8000의 분말형태를, 운모는 Suzorite사의 M 200S를, 유리섬유는 Green chemical사의 480을 사용하였다. 사용된 물질의 물성은 Table 1에 정리하였다.

PP와 충전제를 혼합하기 위해 L/D가 40인 이축 압출기를 사용하였다. 압출조건은 공급부에서 압출기 헤드까지 150 °C에서 200 °C까지 온도 분포를 주었으며, 다이 온도는 220 °C로 설정하였으며 스크류 회전수는 300 rpm으로 고정하였고 전체적인 토출량은 30 kg/h로 설정하였다. 압출된 복합체를 펠렛화하여 고화시킨 후 LG에서 제작한 IDE 100EN 사출성형기를 사용하여 ASTM D3763에서 제시한 금형에 주사하여 시편을 제작하였다. 사출 성형 조건은 공급부의 온도를 40 °C로 하여 노즐까지 210 °C로 설정하였고 금형의 온도는 40 °C로 하였다. 사출 압력 및 보압은 40 bar로 하였다. 사출성형을 통해 제작된 시편은 Yasuda사의 다이아몬드 커팅 장치를 이용하여 모듈러스 측정을 위한 시편을 만들었다. Figure 3에서 보는 것과 같이 high velocity impact strength(HVIS)시험 시편의 중앙부분을 취했다. 모서리 부분으로부터 4 cm 부분을 제외하고 2 cm×2 cm를 다이아몬드 커터로 준비하였다. 여기에서 각각 시편의 방향은 세 가지로 표현되는데 먼저 흐름방향 즉 flow direction(FD, x₁방향)이며 평면으로는 transverse direction(TD, x₂방향)–normal direction(ND,

Table 1. Material Properties of Polymer Matrix and Various Fillers¹³⁻¹⁷

Materials	Density (Kg/m ³)	Modulus (GPa)	Poisson's ratio
PP	910	1.9	0.38
BaSO ₄	4430	58.9	0.33
G/F	2600	72.4	0.2
Mica	2760	172	0.25

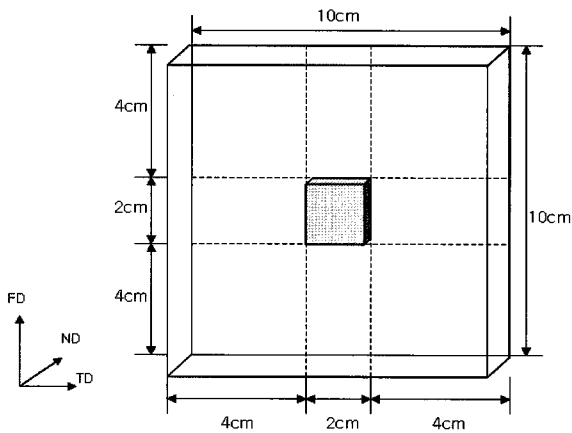


Figure 3. A specimen with the size of 2 cm×2 cm cut 4 cm away from the edge of HVIS specimens for a morphology analysis.

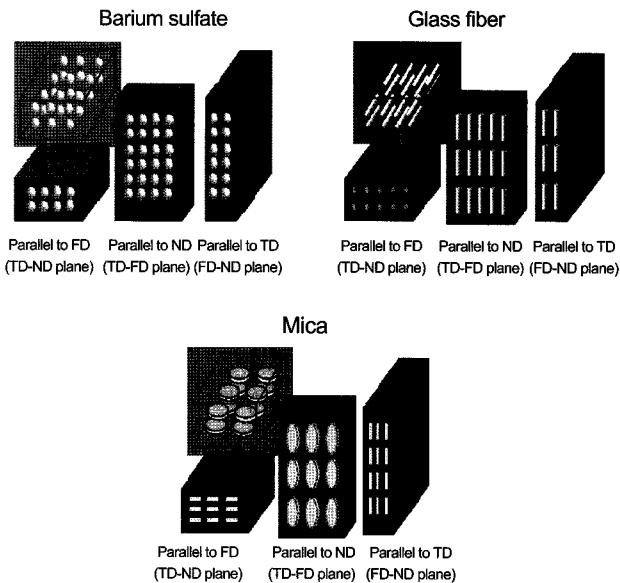


Figure 4. Schematic view of the alignment of filler in the composites as a view point.

x₃방향)로 표현 가능하고, 횡단방향은 TD와 FD-ND 평면으로, 수직방향은 ND와 FD-TD 평면으로 표현할 수 있다.

결과 및 토론

중량비 구하기. Figure 4는 방향별로 각각 FD, ND, TD의 각 방향

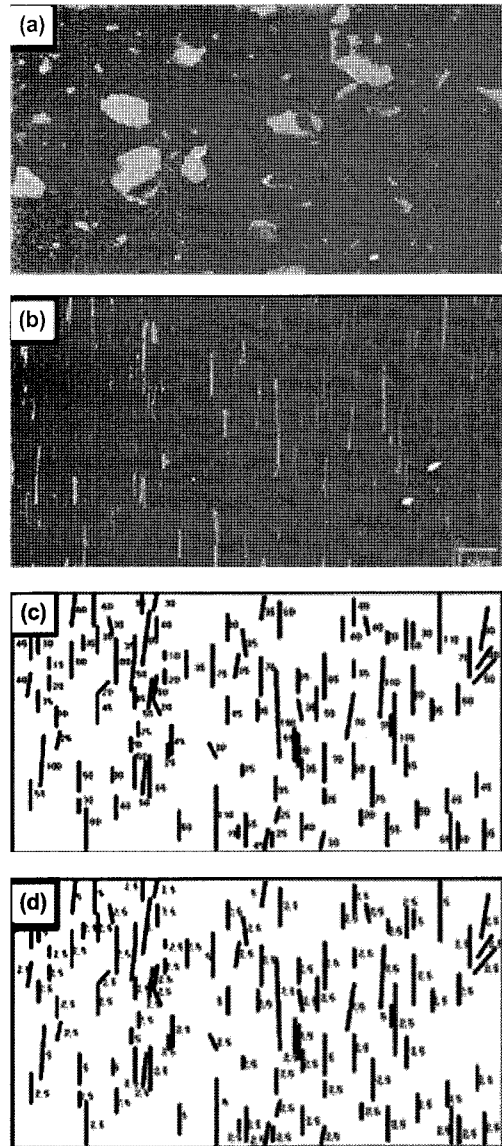


Figure 5. Image of SEM for the PP/composites filled with 10 wt% of mica parallel to ND (a); parallel to FD (b); schematic illustration of the length (μm) (c); thickness(μm) (d).

에 따라 보여지는 모폴로지의 대략적 모식도를 구형, 섬유형, 판상형 타원체로 나타내었다.

Figure 5(a)에 PP와 운모의 복합체 시편사진 중 ND 방향에 평행한 부분을 SEM사진으로 나타내었다. 운모 충전체가 PP 기질에 잘 배향되어 있어 판상의 모양을 잘 보여주고 있음을 알 수 있다. 복합체 내의 운모의 중량비를 계산하기 위해 FD방향에 평행한 PP/mica SEM 사진(Figure 5(b)) 위에 투명한 비닐 필름을 이용하여 실제 크기를 측정하였다. Figure 5(c)로 충전체의 길이를, Figure 5(d)로 보강체의 두께를 측정하였고 수평균, 기중평균, 표준편차를 각각 계산하였다. 최고의 통계적 타당성을 위해 약 300~400개의 상당수의 입자 배열을 조사하였다. 낮은 함량을 가진 복합체의 경우 약 200개 정도의 입자의 길이와 두께를 적용하였다. 유사한 방법을 황산바륨과 유리섬유에도 적용하였다. 대표적으로 10 wt%의 운모가 포함된 복합체의 충

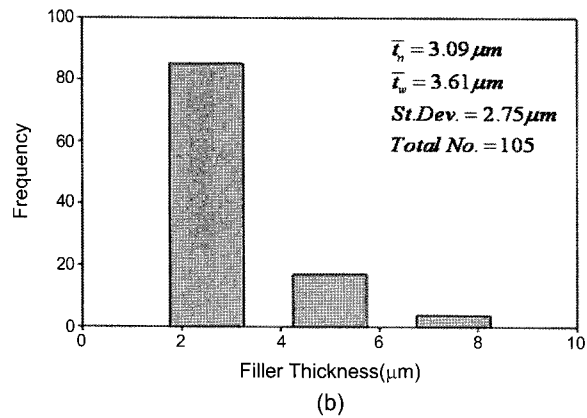
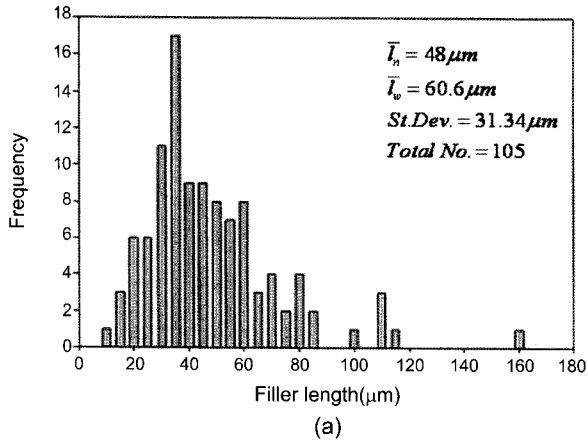


Figure 6. Histogram of mica filler length (a); filler thickness (b) in PP/mica composites.

전체 크기에 관한 막대 그래프를 Figure 6에 보여주고 있다. 도수 분포도에서 보여주고 있는 복합체중의 운모 충전제 크기의 분포로부터 수평균과 가중평균의 길보기 입자 크기 장축(l)과 단축(t)의 평균길이를 다음 식으로부터 계산할 수 있다.

$$\bar{l}_n = \frac{\sum n_i l_i}{\sum n_i}, \quad \bar{t}_n = \frac{\sum n_i t_i}{\sum n_i} \quad (4)$$

$$\bar{l}_w = \frac{\sum n_i l_i^2}{\sum n_i l_i}, \quad \bar{t}_w = \frac{\sum n_i t_i^2}{\sum n_i t_i} \quad (5)$$

여기서, n_i 는 l_i 와 t_i 의 지정된 크기에서의 운모 충전제의 개수이며, l_n 과 l_w 는 각각 입자의 장축의 수평균과 가중평균이며, t_n 과 t_w 는 각각 입자의 단축의 수평균과 가중평균이다. Table 2는 PP와 충전제 3종류(황산바륨, 유리섬유, 운모)로 구성된 복합체의 사출 시편에 대한 SEM 사진으로부터 얻어진 통계적인 결과를 보여주고 있다.

Table 2를 보면 황산바륨에서는 각각 TD와 ND 그리고 FD방향에 평행한 충전제의 길이 \bar{l}_n 과 두께 \bar{t}_n 은 모든 방향에서 동일하다. 이러한 이유는 황산바륨이 구의 형태를 가지고 있기 때문이다. 반면에 운모의 경우 TD와 ND방향에 평행한 충전제의 길이 \bar{l}_n 과 FD 방향에 평행한 충전제의 길이 \bar{l}_n 과 거의 같지만, TD와 FD 방향에 평행한 두께 \bar{t}_n

Table 2. Statistical Results Obtained for SEM Micrographs of Injection Molded Composites of PP/Variou Fillers(10 wt%)

Filler type	Direction	\bar{l}_n	\bar{l}_w	\bar{t}_n	\bar{t}_w	\bar{l}_n/\bar{t}_n	\bar{l}_w/\bar{t}_w
Barium sulfate	Parallel to FD	0.49	0.59	0.46	0.54	1.06	1.09
	Parallel to TD	0.43	0.52	0.42	0.49	1.02	1.06
	Parallel to ND	0.42	0.54	0.41	0.52	1.02	1.03
Glass fiber	Parallel to FD	14.8	15.3	13.6	14.2	1.08	1.07
	Parallel to TD	472	541	12.9	13.1	36.6	41.3
	Parallel to ND	472	541	15.7	15.8	30.1	34.3
Mica	Parallel to FD	38	55.1	3.09	4.32	12.3	12.7
	Parallel to TD	40.6	54.1	3.19	4.05	12.7	13.4
	Parallel to ND	47.9	60.2	28.2	35.8	1.69	1.68

Number average of filler length (μm) : \bar{l}_n
 Weight average of filler length (μm) : \bar{l}_w
 Number average of filler thickness (μm) : \bar{t}_n
 Weight average of filler thickness (μm) : \bar{t}_w
 Number average aspect ratio of filler (μm) : \bar{l}_n/\bar{t}_n
 Weight average aspect ratio of filler (μm) : \bar{l}_w/\bar{t}_w

Table 3. Aspect Ratios of Various Fillers

Materials	Aspect ratio	Filler content (wt%)			
		5	10	20	30
BaSO ₄	Primary	1.2	1.1	1.2	1.0
G/F	Primary	42	37	25	20
Mica	Primary	14.9	13	15.7	10.3
	Secondary	1.5	1.7	2.1	2.1

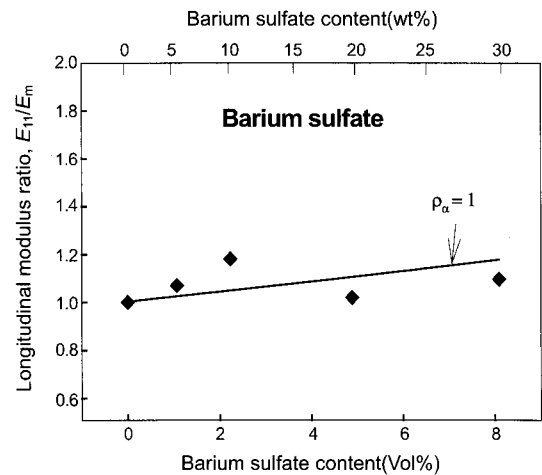


Figure 7. Comparison of longitudinal Young's modulus ratio, E_{11}/E_m , of experimental data with the theoretical prediction as a function of the content of barium sulfate.

과 ND 방향에 평행한 두께 \bar{t}_n 은 다르다. 실린더형태인 유리섬유의 경우 TD와 ND방향에 평행한 섬유의 길이를 측정하는데 있어 한계를 갖는다. 유리섬유의 길이 \bar{l}_n 은 두 개의 값을 갖는다. \bar{l}_w 와 \bar{t}_w 는 충전제의 \bar{l}_n 과 \bar{t}_n 가중 평균값이다. \bar{l}_n/\bar{t}_n 은 충전제의 수평균 중형비이고, \bar{l}_w/\bar{t}_w 는 가중평균 중형비이다.

Table 3은 PP/BaSO₄, PP/GF, PP/mica 복합체의 충전제 함량에 따른 중형비를 나타내었고 다음과 같이 정리하였다.

(1) PP/BaSO₄ 복합체의 종횡비는 황산바륨의 함량이 증가함에 따라, 황산바륨의 함량이 변해도 오직 하나인 1의 값을 갖는다.

(2) PP/GF 복합체의 종횡비는 유리섬유의 경우 함량에 따라 1차 종횡비가 변화하였다. 유리섬유의 함량을 증가시키에 따라 PP/GF의 1차 종횡비는 각각 42, 37, 25, 20으로 감소하고 유리섬유가 서로 충돌하며 길이방향으로 파괴되는 것을 알 수 있다.

(3) PP/mica 복합체의 종횡비는 운모의 함량이 증가함에 따른 1차 종횡비와 2차 종횡비 두 가지의 종횡비를 가지며 운모함량의 변화에도 불구하고, 평균 13.5의 1차 종횡비와 1.8의 2차 종횡비를 갖는다.

이론적인 모듈러스와 실제 모듈러스와의 비교. SEM사진 분석에서도 언급한 바와 같이 황산바륨의 종횡비는 약 1이며, Figure 7에선 황산바륨의 함량에 따른 실험적 결과값인 E_{11} (FD방향의 모듈러스 (Young's modulus)) 값과 이론적으로 계산한 값을 비교하였다. 실험값과 이론값이 유사한 경향을 나타낸다. 또한 PP/BaSO₄ 복합체의 모듈러스의 나머지 방향에서도 동일하므로 TD 방향의 모듈러스와 ND 방향 모듈러스의 결과는 제시하지 않았다.

PP/GF 복합체의 흐름 방향인 종단방향의 모듈러스 비의 계산 결

과는 Figure 8에서처럼 유리섬유의 함량의 함수로써 나타내었다. 유리섬유의 1차 종횡비는 충전제의 함량이 1.8, 3.7, 8.0 13.0 vol% 또는 5, 10, 20, 30 wt%로 증가하면서 42, 37, 25, 20의 값을 갖는다. Figure 2(c)에서 보듯이 2차 종횡비는 1차 종횡비와 동일한 값을 갖는다. Figure 8(a)는 종단방향의 모듈러스 비 E_{11}/E_m (FD방향)에 대해 유리섬유의 함량에 따른 실험적 결과와 이론적 결과를 비교한 것이다. 유리섬유의 함량에 따른 실험적 결과와 이론적 계산값이 일치하지는 않았다. 그 이유는 SEM 사진의 결과로부터 유리섬유의 경우 배향이 완전히 발생되지 않고 x_1 방향의 시편이라도 x_2 및 x_3 방향으로 기울어져 있었기 때문이다. 따라서 x_1 방향에서의 모듈러스는 감소하나 x_2 방향에서의 모듈러스는 오히려 이론값보다 상승하는 결과를 Figure 8(b)에서 볼 수 있다. 따라서 Figure 8(a)와 (b)를 종합해 볼 때 이론적인 예측은 실제 모듈러스의 거동과 합리적으로 일치함을 알 수 있다.

PP/mica 복합체의 흐름 방향인 종단방향의 모듈러스 비는 Figure 9에서 운모의 함량의 함수로써 나타내었다. 운모의 종횡비는 $\rho_\alpha=13.5$

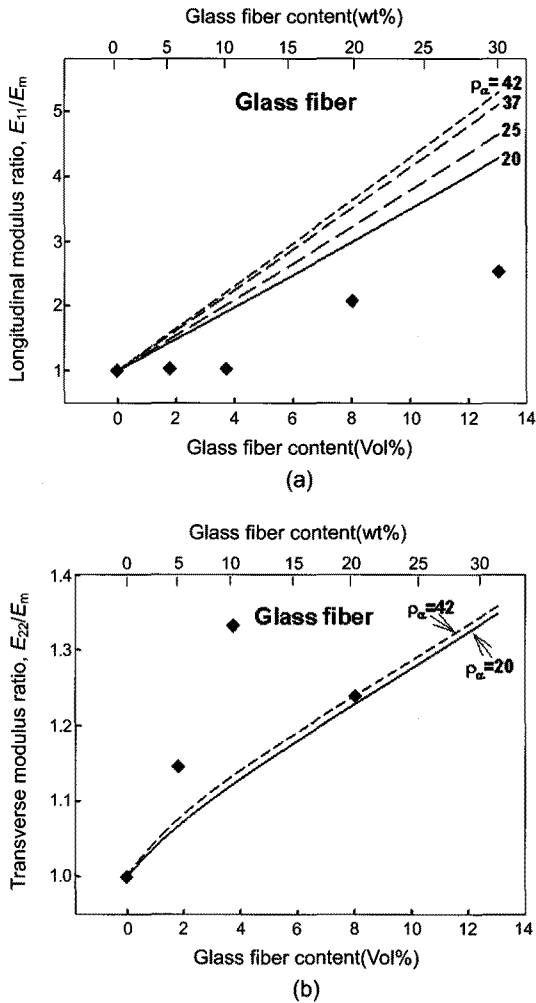


Figure 8. Comparison of longitudinal Young's modulus ratio, E_{11}/E_m (a); transverse Young's modulus ratio, E_{22}/E_m (b) of experimental data with theoretical prediction as a function of the content of glass fiber.

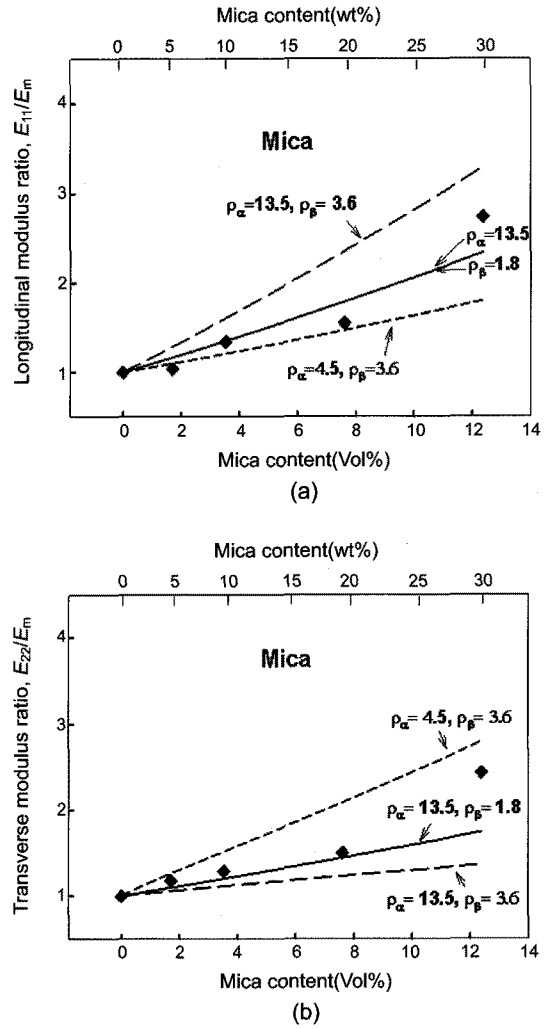


Figure 9. Comparison of longitudinal Young's modulus ratio, E_{11}/E_m (a); transverse Young's modulus ratio, E_{22}/E_m (b) of experimental data with theoretical prediction as a function of the content of mica.

와 $\rho_B=1.8$ 임을 SEM 사진 결과에서 얻었으므로 이론적으로 1차 중형비를 13.5와 4.5로, 2차 중형비를 1.8과 3.6으로 나누어 비교 검토하였다. Figure 9(a)는 E_{11}/E_m 에 대해 운모의 함량에 따른 실험적 결과와 이론적 계산값을 비교하였고, 모듈러스 값이 유사하게 증가하는 경향을 보였다. 운모의 함량이 증가할수록 종단방향의 모듈러스 또한 증가하였고 운모 함량이 12.3 vol%(30 wt%)일 때 종단방향의 모듈러스 비는 173% 증가하였다.

PP/mica 복합체의 횡단방향의 모듈러스 비 E_{22}/E_m 의 계산 결과는 Figure 9(b)에 운모의 함량의 함수로써 나타내었다. 운모의 함량이 증가할수록 횡단방향 모듈러스의 이론값과 실험값이 동반하여 증가하였고, 12.3 vol%(30 wt%)의 함량일 때 종단방향의 모듈러스는 143% 증가하였다. x_3 방향(ND)에서의 충전제의 효과는 그 실험 측정이 용이하지 않아 실행하지 못했다.

결 론

복합체의 모듈러스에 관한 이론적 해석의 발전과 실험적 데이터와의 비교를 목적으로 복합체에서 충전제의 형태를 구형($\rho_a=\rho_b=1$)과 섬유형($\rho_a=\rho_b$), 판상형 타원체($\rho_a \neq \rho_b \neq 1$)와 같은 충전제를 함유하도록 실험하였다. PP를 연속상 기질(matrix)로 하였으며, 충전제로서는 황산바륨과 유리섬유, 운모를 사용하였다. 이를 이론적 수치와 실험적 결과로 나누어 비교 검토하였다. 이론적 분석에서 사용된 모델에서는 충전제의 배향이 완전한 일방향이라는 것과 기질과 충전제는 균일하게 분산되어 있으며 완전한 계면접착 상태를 갖는다는 것을 가정하였다. 일반적으로 종단방향의 모듈러스 E_{11} 는 일차 중형비와 이차 중형비가 증가할수록 증가하며 횡단방향의 모듈러스는 이차 중형비가 증가할수록 증가한다. PP/BaSO₄의 경우 황산바륨의 중형비는 1이었으며 충전제의 함량에 따라 이론과 같이 증가하는 경향으로 잘 일치하였다. PP/GF 복합체의 경우 유리섬유의 중형비는 유리섬유의 함량이 1.8, 3.7, 8.0, 13.0 vol%(5, 10, 20, 30 wt%)로 증가할수록 감소하였다. 또한 유리섬유의 함량이 증가할수록 횡단방향과 종단방향의 모듈러스 값은 증가하였다. PP/mica 복합체의 경우 운모의 중형비는 $\rho_a=13.5$ 와 $\rho_b=1.8$ 이었고 종단방향과 횡단방향의 모듈러스는 복합체에서 운모의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. E_{11} 에서 173% 증가인 반면에 E_{22} 에서는 143% 증가하는 경향을 보였다. 이번 연구에서 다양한 형태의 충전제를 함유하는 복합체의 기계적 특성인 모듈러스에 관한 이론식을 사용하였고, 이론적 분석데이터를 이용하여 실험적 결과로서 이를 검증하여 보았다.

감사의 글: 이 논문은 지식경제부 화학소재정보은행 구축사업에 지원을 받아 연구하였습니다(2010).

참 고 문 헌

1. J. D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A241**(1226), 376 (1957).
2. R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, **12**, 199 (1964).
3. T. Mori and K. Tanaka, *Acta Metall.*, **21**, 571 (1963).
4. J. C. Halpin, *Primer on Composite Materials Analysis*, Technomic Pub. Co. Inc., Lancaster, 1992.
5. G. P. Tandon and G. J. Weng, *Polym. Compos.*, **5**, 327 (1984).
6. T. Mura, *Micromechanics of Defects in Solids*, The Hague Martinus Nijhoff, 1987.
7. C. L. Tucker and E. Liang, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 655 (1999).
8. P. J. Yoon, T. D. Fornes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 6727 (2002).
9. K. Y. Lee and D. R. Paul, *Polymer*, **46**, 9064 (2005).
10. H. S. Lee, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers, and D. R. Paul, *Polymer*, **46**, 11673 (2005).
11. K. Y. Lee, K. H. Kim, S. K. Jeoung, S. I. Ju, J. H. Shim, N. H. Kim, S. G. Lee, S. M. Lee, J. K. Lee, and D. R. Paul, *Polymer*, **48**, 4174 (2007).
12. K. Y. Lee, S. R. Hong, S. K. Jeoung, N. H. Kim, S. G. Lee, and D. R. Paul, *Polymer*, **49**, 2146 (2008).
13. D. V. Howe and J. E. Mark, *Polymer data handbook*, Oxford University Press, New York, 1998.
14. S. M. Lee, *International Encyclopedia of Composites*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1991.
15. J. C. Hill, J. W. Foulk III, P. A. Klein, and E. P. Chen, *A Three-dimensional Validation of Crack Curvature in Muscovite Mica*, IACMAG 10, Tuscon, 2001.
16. G. Mavko, T. Muukerji, and J. Dvorkin, *The Rock Physics Handbook*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
17. J. M. Margolis, *Advanced Thermoset Composites Industrial and Commercial Applications*, Van Nostrand Reinhold. Co., NY, 1986.