

CTBN/PU/Epoxy의 파괴인성에서 폴리우레탄의 영향

김 종 석 · 홍 석 표

전북대학교 화학공학부

(1997년 8월 19일 접수, 1998년 2월 23일 채택)

Effect of Polyurethane on Fracture Toughness in CTBN/PU/Epoxy

Jong Seok Kim and Suk Pyo Hong

School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received August 19, 1997, Accepted February 23, 1998)

요 약 : 에폭시 adduct carboxyl terminated butadiene acrylonitrile(CTBN)은 CTBN과 에폭시수지를 블렌딩하여 제조하였다. CTBN과 폴리우레탄(PU) 및 에폭시수지로 CTBN/PU/epoxy를 제조하였다. CTBN이 5 wt%에서 CTBN/PU/Epoxy는 PU의 함량이 증가할 수록 damping 피크가 이동하였다. PU의 함량이 증가할수록 상용성이 증가함을 의미한다. 그러나 CTBN의 함량이 증가함에 따라 상용성은 감소하였다. CTBN/PU/epoxy에서는 PU의 함량이 10wt%에서 최대 굴곡값을 나타냈으나, PU 함량이 증가할수록 감소하였다. CTBN/epoxy에서 PU를 첨가함에 따라 파괴인성은 증가하였다. 파괴단면에서 전단변형과 공동화에 의한 응력백화현상을 보였다. CTBN의 공동화와 PU를 도입한 에폭시 매트릭스의 전단변형이 CTBN/PU/epoxy의 강인화기구이다.

Abstract : Epoxy adduct carboxyl terminated butadiene acrylonitrile(CTBN) was prepared by blending of CTBN and epoxy resin. CTBN/PU/epoxy was prepared from polyurethane(PU), epoxy resin, and CTBN. The CTBN/PU/epoxy using 5 wt% of CTBN content showed shifting damping peak as PU content increased. It suggested that CTBN/PU/epoxy had good compatibility for all composition at 5 wt% of CTBN content. But miscibility of CTBN/PU/epoxy decreased with the increase of the CTBN content. PU content for maximum flexural properties of CTBN/PU/epoxy was 10 wt%, but decreased with the increase of the PU content. The fracture toughness of CTBN/epoxy was improved by addition of the PU. Fracture surfaces of CTBN/PU/epoxy showed the shear deformation and generation of stress whitening which is associated with the cavitation. Cavitation in the CTBN and shear deformation in the PU modified epoxy matrix are the toughening mechanisms for CTBN/PU/epoxy.

1. 서 론

에폭시 경화물은 고밀도의 가교도 때문에 취성(brittleness)을 지니고 있어, 가벼운 충격에도 쉽게 파단되는 단점을 가지고 있다[1]. 에폭시수지의 취성(brittleness)을 개선하기 위해서, core-shell형 고무상을 도입하여 강인성(toughness)을 향상시키는 연구가 진행되었다[2-4]. 액상고무로 개질한 에폭시수지의 경우 액상고무가 매트릭스내에 분산상을 형성하므로써 용해된 고무가 매트릭스의 연성을 부여하고, 상분리된 고무입자가 외부에서 가해지는 충격을 분산시켜 강인성은 크게 향상되는 반면, 인장강도와 인장탄성을 등이 감소하여 에폭시수지 고유의 물성이 저하하게 된다[5-7]. 에폭시수지에 bimodal 형태의 고무상의 첨가하여, 고무상의 작은 입자들은 큰입자들사이에서 전단대를 형성하고 큰 입자들은 크랙선단에서 소성변형을 유도함으로써 강인성을 증가시키는 것으로 보고하였다[8, 9]. 에폭시수지에 castor oil(CO)형 폴리우레탄 탄성체(PU)를 도입하여 interpenetrating polymer networks(IPNs) 구조를 형성한 에폭시 경화물은 에폭시 수지 고유의 물성을 유지하며 강인성이 향상될 수 있을 것으로 판단된다[10-13]. CO는 기존의 polyol들에 비해 값이 저렴하며, CO형 PU는 유연성, 내수성, 절연성, 내후성, 접착성이 우수하다[14-16].

본 연구에서는 CTBN과 에폭시수지를 반응시켜 CTBN말단의 카르복실기를 에폭시기로 전환한 epoxy adduct CTBN과 PU를 도입한 CTBN/PU/Epoxy의 삼성분(three component)계에서 CTBN과 PU의 변화량에 따른 굴곡특성과 강인성등을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

에폭시수지로 Shell Chemical사의 에폭시당량이 189 g/eq인 DGEBA형의 Epon-828을, 촉매형 경화제로는 Polyscience사의 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol(DMP-30)을 사용하였다. 디이소시아네이트는 toluene diisocyanate(TDI)와 폴리올로는 히드록시기의 관능기수가 평균 2.7개와 히드록시기의 당량이 336 g/eq인 Shinyo사의 CO를 사용하였다. 액상고무는 BFGoodrich Chemical사의 CTBN, 상품명 Hycar 1300×8을 사용하였다. 이들의 기본물성을 Table 1에 표시하였다. CTBN액상고무와 에폭시수지의 합성 촉매로는 BDH Chemical사의 triphenylene phosphine를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 폴리우레탄 프리폴리머(PU prepolymer)

이소시아네이트 말단을 가진 PU 프리폴리머는 디이소시아네이트를 가진 화합물인 TDI와 castor oil을 사용하여 당량비 NCO/OH = 2/1인 프리폴리머를 제조하였다. PU 프리폴리머는 80°C에서 질소로 치환하면서 반응시켰으며, di-n-buthylamine법에 의해 이소시아네이트함량이 이론치에 도달했을 때 반응을 중지하였다.

2.2.2. 액상고무변형 에폭시 프리폴리머

CTBN×8 액상고무와 에폭시수지의 중량비로는 30:50으로 하고

Table 1. Characteristics of the Epoxy Monomer(DGEBA), Castor Oil(CO) and CTBN

	Solubility parameter (δ) ^a	Density(ρ)	Molecular weight (M_n)
Epon 828	20.0 MPa ^{0.5}	1.134 g/cm ³	374 g/mol
CO	19.8 MPa ^{0.5}	0.96 g/cm ³	945 g/mol
CTBN 1300×8	18.5 MPa ^{0.5}	0.95 g/cm ³	3600 g/mol

δ^a : Solubility parameter calculated by group contribution tabulated in Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton, 1990.

에폭시기와 카르복실기의 당량비는 15.6로 하였다. CTBN과 에폭시 혼합물에 촉매 triphenylene phosphine을 0.25 phr(parts per hundred resin) 첨가하여 질소를 치환시키며 85°C에서 4시간 이상 반응시켜 CTBN을 합성하였다.

2.2.3. 에폭시수지의 경화

에폭시수지는 80°C에서 2시간 동안 감압건조하여 사용하였다. DMP-30을 각각 2 phr 균일하게 혼합한 다음 80°C에서 2시간 경화시킨 후 120°C에서 4시간 동안 후경화시켰다.

2.2.4. 액상고무변형 에폭시수지

CTBN변형 에폭시 프리폴리머를 CTBN이 에폭시수지에 대해 각각 5~20 wt% 조성에서 DMP-30을 2 phr 균일하게 혼합한 다음 감압하에서 기포를 제거하여 80°C에서 2시간 경화시킨 후 120°C에서 4시간 동안 후경화시켰다.

2.2.5. CTBN/PU/epoxy

CTBN/PU/epoxy는 CTBN을 포함한 에폭시 프리폴리머에서 CTBN 함량을 에폭시수지의 양에 대해 각각 5~20 wt%까지 균일하게 혼합한 다음, PU 프리폴리머와 DMP-30 및 castor oil을 1분간 고속 교반하였다. 감압하에 기포를 제거한 다음 80°C에서 2시간 경화시킨 후 120°C에서 4시간 동안 후경화시켰다.

2.2.6. 동역학적 거동

Gabo사의 Eplexor105N 모델인 Qualimeter를 이용하여 전단 저장탄성율(storage modulus)과 손실탄성율(loss modulus), loss tangent를 측정하였다. 승온속도는 3 °C/min로 하였고, -100°C에서 150°C의 온도범위에서 frequency는 1Hz로 하였다.

2.2.7. 굴곡강도와 탄성률

시편은 ASTM D790-82의 규격에 따라 제작하였다. Toyo Baldwin UTM-500을 이용하여 2 mm/min 변형속도로 하여 굴곡강도와 굴곡탄성율을 얻었다.

2.2.8. 강인성

시편은 ASTM E399-90의 규격에 따라 제작하였다. Toyo Baldwin UTM-500을 이용하여 상온에서 single edge notch (SEN)-Three Point Bending법으로 변형속도를 2 mm/min로 하여 fracture toughness(K_c)를 구하였다.

$$K_c = \frac{P \cdot Y\left(\frac{a}{w}\right)}{B \cdot W^{0.5}}$$

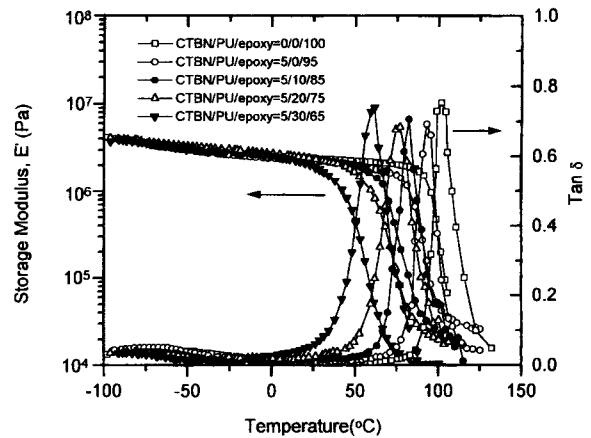


Fig. 1. Storage modulus and $\tan \delta$ of CTBN/PU/epoxy as a function of PU content in CTBN 5 wt.%.

$$Y\left(\frac{a}{w}\right) = 11.6\left(\frac{a}{w}\right)^{0.5} - 18.4\left(\frac{a}{w}\right)^{1.5} + 87.2\left(\frac{a}{w}\right)^{2.5} - 150.4\left(\frac{a}{w}\right)^{3.5} + 150.8\left(\frac{a}{w}\right)^{4.5}$$

P : peak load

B : thickness

W : width

a : crack length

Y(a/w) : geometric correction factor

K_c값이 아래와 같은 조건일 때, 응력집중인자인 fracture toughness (K_{Ic})값을 얻었다.

$$B(w-a), a \geq 2.5 \cdot \left(\frac{K_c}{\sigma}\right)^2$$

모폴로지 강인성시험에서 파단된 시편 등을 진공에서 금으로 코팅하여 시료를 만들었다. 주사전자현미경(HITACHI X-650, SEM)을 이용하여 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동역학적 거동

Fig. 1은 CTBN을 말단을 에폭시수지로 반응시킨 CTBN변형 에폭시 프리폴리머에서 CTBN의 함량이 에폭시수지에 대해 5 wt%로 고정된 CTBN/PU/epoxy에서 PU의 양에 따른 storage modulus와 $\tan \delta$ 를 나타내었다. CTBN이 5 wt%에서 에폭시 매트릭스보다 낮은 유리전이온도와 상분리된 CTBN의 2차 유리전이온도를 관찰하였다. PU의 함량이 증가할수록 storage modulus의 전이영역이 저온영역으로 이동하였으며, $\tan \delta$ 의 피크로부터 유리전이온도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 상분리된 CTBN의 고무상에서의 2차 유리전이온도가 고온쪽으로 이동함을 보이고 있다. CTBN/PU/epoxy에서 유리전이온도가 CTBN/epoxy보다 저온쪽으로 이동하는 것은 PU의 영향임을 알 수 있다.

Fig. 2는 CTBN이 15wt%인 CTBN/PU/epoxy에서 PU의 양에 따른 storage modulus와 $\tan \delta$ 를 나타내었다. CTBN의 조성이 15 wt%에서, PU의 함량이 10 wt%와 20 wt%에서는 CTBN/epoxy계의 유리전이온도와 근사치를 보이고 있으나 30 wt%에서는 damping 피크의 이동을 나타냈다. 이는 PU의 함량이 10 wt%와 20 wt%에서는 상분리된 CTBN의 함량이 증가함에 따라 PU도 상분리된 것

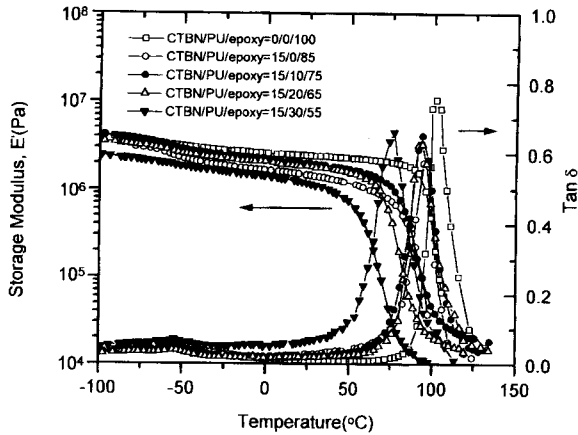


Fig. 2. Storage modulus and $\tan \delta$ of CTBN/PU/epoxy as a function of PU content in CTBN 15 wt.%.

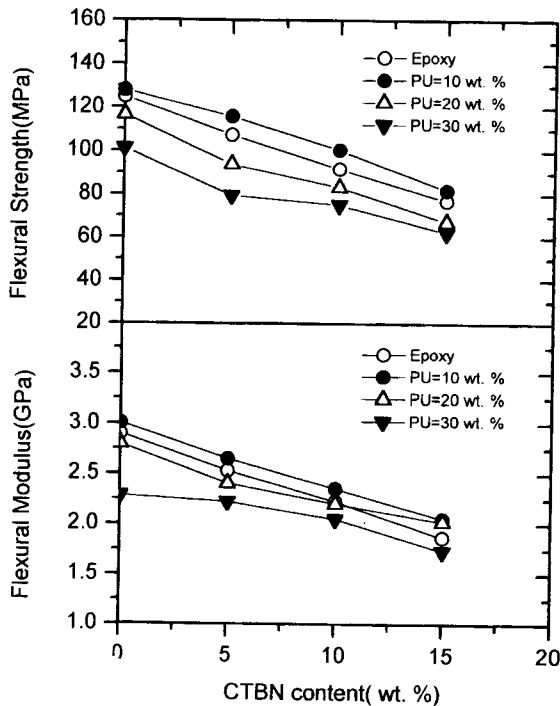


Fig. 3. Flexural strength and flexural modulus of CTBN/PU/epoxy as a function of CTBN and PU content.

으로 생각된다. 그러나 PU의 함량이 30 wt%에서는 유리전이온도가 저온쪽으로 전이됨을 보이고 있다. 이는 CTBN의 양에 비해 PU의 양이 과량일 경우 CTBN보다는 PU의 영향에 따라 상용성이 증가함을 알 수 있다.

3.2. 굴곡강도와 탄성율

Fig. 3에 CTBN/PU/epoxy에서 PU와 CTBN의 변화량에 따른 굴곡강도와 굴곡탄성율을 나타내었다. CTBN의 양이 증가함에 따라 굴곡강도와 굴곡탄성율은 급격히 감소할 보이고 있다. 이 경향들은 CTBN만을 도입한 굴곡강도와 굴곡탄성율의 결과와 일치하였다. PU가 증가할수록 CTBN/PU/epoxy의 굴곡강도와 굴곡탄성율이 급격하게 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 PU를 10 wt% 도입한 CTBN/PU/epoxy의 경우 CTBN만을 도입한 에폭시

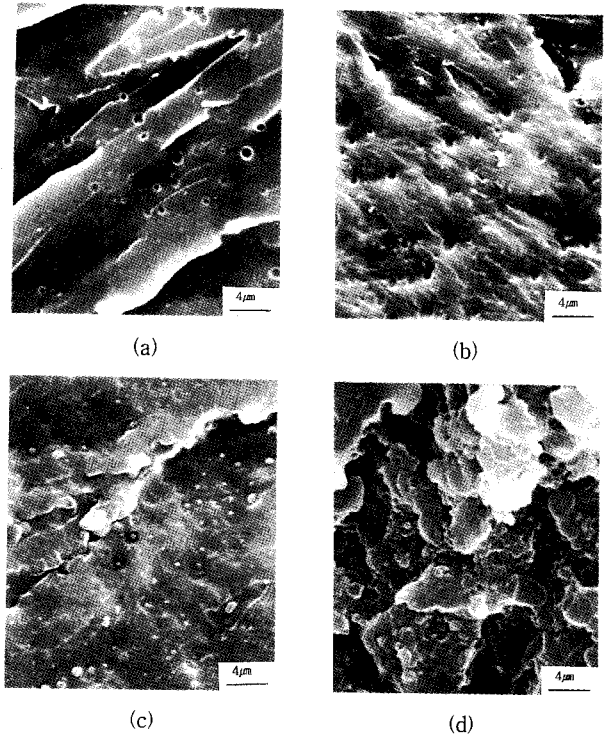


Fig. 4. SEM micrographs for fracture surfaces of CTBN toughened epoxy resins:(a) 5 wt.% ; (b) 10 wt.% ; (c) 15 wt.% ; (d) 20 wt.%.

경화물의 굴곡성질보다 약간 큰 값을 보이고 있다. 이는 에폭시가 교구조와 PU의 가교구조간의 상용성에 의해 가교밀도가 증가하여 굴곡강도와 탄성율이 증가하였음을 알 수 있다.

3.3. 모폴로지

Fig. 4는 CTBN의 양에 따른 CTBN/epoxy의 전자현미경 사진이다. CTBN이 5 wt%는 에폭시 매트릭스에 상분리된 CTBN입자들이 분산되어 있고, 0.3~1µm의 고무입자만이 공동화되었음을 관찰하였다. CTBN이 10 wt%에서는 CTBN이 증가하였음에도 상분리된 고무입자의 크기는 증가하지 않았다. 이는 CTBN의 말단을 에폭시수지로 adduct한 CTBN과 에폭시수지의 계면결합의 증가에 의해 상분리가 억제된 것으로 생각된다. CTBN이 15 wt%는 에폭시 매트릭스안에 CTBN입자들이 내포됨을[7] 나타냈다. CTBN이 20 wt%일 경우, 연속상의 에폭시 매트릭스에서 분산된 고무상으로 상전이가 일어나 고무상의 입자가 묻혀있음이 관찰되었다. 전단변형과 공동화에 의해 에폭시 경화물의 강인성이 증가하였으나, 분산된 고무상의 공동화는 아주 작은 정도를 보이는 반면 전단변형은 크게 일어남을 알 수 있다.

Fig. 5는 CTBN의 양에 따라 PU를 10 wt% 도입한 CTBN/PU/epoxy의 파괴단면의 주사전자현미경 사진이다. CTBN이 5 wt%에서 CTBN의 공동화된 입경은 0.3µm에서 1.0µm범위를 나타내고 있으며, 공동화된 입경 주위에서 응력백화현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 PU 주위의 작은 입경을 가진 CTBN입자들이 PU에 의해 다발공동화가 촉진되었음을 알 수 있다. 10 wt%의 CTBN은 5 wt%보다 공동화된 CTBN의 파괴분율이 증가하였으며 공동화된 입경이 0.3~2µm범위를 나타냈다. CTBN/PU/epoxy에서 CTBN고무입자들은 내부공동화와 매트릭스의 팽창에, PU는 전단변형에 의한 소성변형에 주로 관여함을 알 수 있다. 에폭시 매트릭스내에서

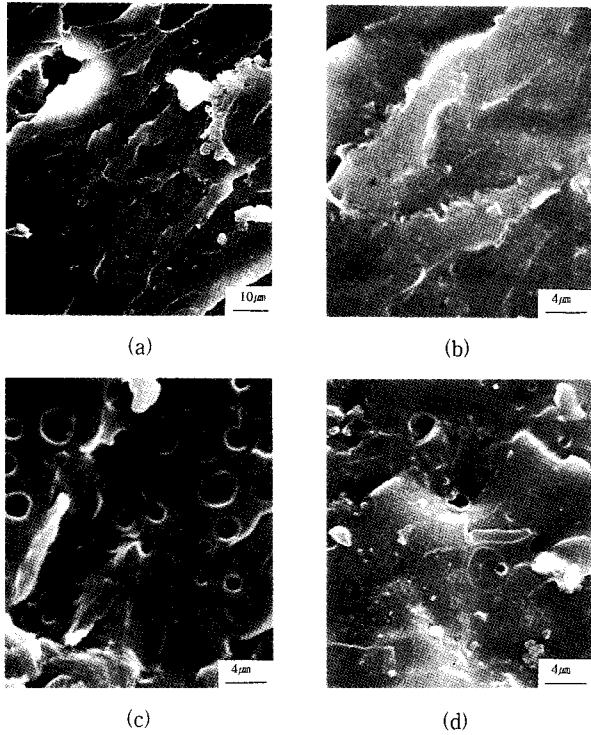


Fig. 5. SEM micrographs for fracture surfaces of CTBN/PU/epoxy as a function of CTBN/PU/epoxy ratios, by wt.%: (a) 5/10/85 ; (b) 5/10/85, high magnification ; (c) 10/10/80 ; (d) 15/10/75.

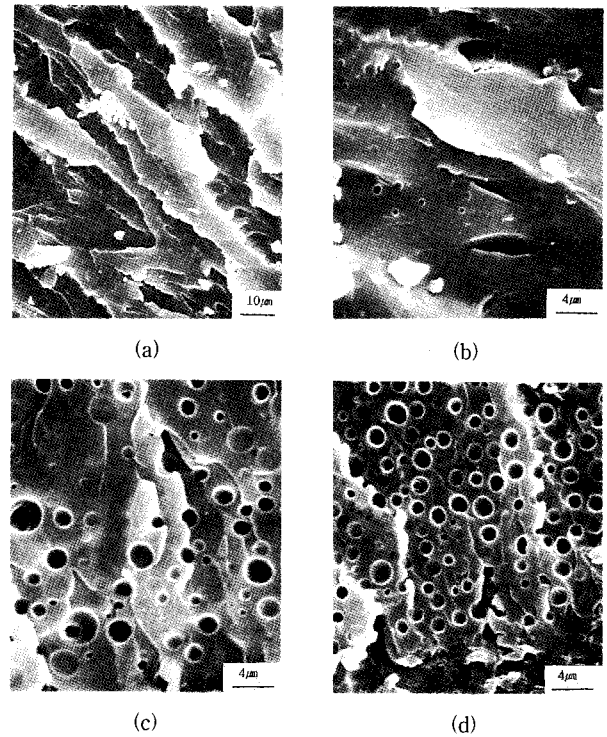


Fig. 6. SEM micrographs for fracture surfaces of CTBN/PU/epoxy as a function of CTBN/PU/epoxy ratios, by wt.%: (a) 5/20/75 ; (b) 5/20/75, high magnification ; (c) 10/20/70 ; (d) 15/20/65.

공동화된 CTBN입자들은 평균응력을 저하시켜 에폭시 매트릭스의 파괴기구를 변화시킴으로써 전단항복을 증진시키는 반면, 공동화가 일어나지 않는 고무입자들은 다발적인 전단항복을 유도하지 못한다고 보고하였다[17]. CTBN변형 에폭시 매트릭스의 경우 고무입자들은 균분원(equator)에서 항복이 시작된다. 그 후 하중이 증가할수록 전단대가 형성되며, 더 큰 소성항복이 이들 전단대 안에 집중되면 내부공동화와 고무입자변형 에폭시 매트릭스간의 계면파괴가 일어나는[18] 입자들에 인접한 매트릭스에서 삼축응력정도를 크게 완화시킬 수 있다. 고무입자들에 인접한 매트릭스에서의 PU와 계면파괴된 CTBN입자들이 같은 정도의 공동화를 가지고 있고, 공동화된 고무입자와 에폭시 매트릭스간의 계면파괴는 매트릭스의 삼축응력장을 증가시키지 못하므로 전단대를 형성하지 않았다.

Fig. 6은 PU를 20 wt% 도입한 CTBN/PU/epoxy에서 CTBN의 함량에 따른 파괴단면의 주사전자현미경 사진이다. CTBN의 함량이 5 wt%는 공동화된 고무상의 입경이 0.3~0.6 µm이고, tearing의 직경은 6 µm정도로 관찰되었다. 이 결과는 매트릭스내에서 상분리된 PU의 평균직경보다 크을 나타냈으며, 상분리된 CTBN과 인접한 PU가 연속상을 이루는 곳에서 고무상의 tearing과 공동화가 발생함을 알 수 있다. CTBN/epoxy에서 CTBN을 10 wt% 도입한 에폭시 매트릭스의 파괴단면에서 공동화된 고무상의 입경은 0.3~1 µm 범위를 나타냈으나 CTBN/PU/epoxy에서는 고무상의 직경은 0.3~4 µm의 범위를 나타냈다. CTBN/PU/epoxy에서 CTBN의 함량이 15 wt%는 10 wt%에 비해 공동화된 고무상의 부피분율은 증가하였으나 입경은 0.7~2 µm로 작은 범위를 보였다. 이 결과로부터 CTBN의 함량이 증가할수록 공동화된 고무상의 부피분율이 증가하였으며, PU를 도입함에 따라 에폭시 매트릭스의 소성변형이 증가함을 알 수 있다.

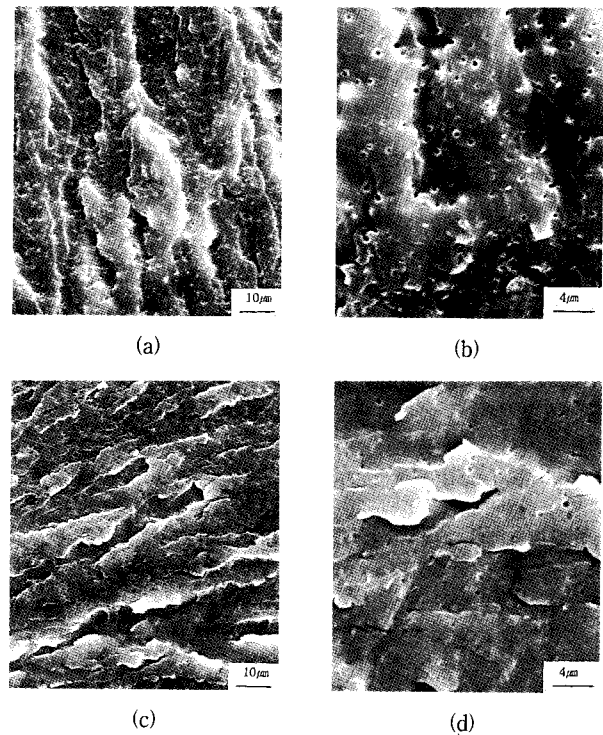


Fig. 7. SEM micrographs for fracture surfaces of CTBN/PU/epoxy as a function of CTBN/PU/epoxy ratios, by wt.%: (a) 5/30/65 ; (b) 5/30/65, high magnification ; (c) 10/30/60 ; (d) 10/30/60, high magnification.

Table 2. Fracture Toughness of CTBN/PU/Epoxy

Formulation	Composition(wt.%)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
CTBN/epoxy	0/100	0.87
	5/95	1.83
	10/90	1.97
	15/85	1.85
CTBN/PU/epoxy	5/10/85	1.91
	5/20/75	2.01
	5/30/65	2.21
	10/10/80	2.13
	10/20/70	2.04
	10/30/60	1.89
	15/10/75	2.03
	15/20/65	1.90
	15/30/55	1.76

Fig. 7은 PU를 30 wt% 도입한 CTBN/PU/epoxy에서 CTBN이 5 wt%와 10 wt%의 주사전자현미경 사진이다. CTBN을 5 wt% 도입한 경우 PU의 함량이 증가함에 따라 CTBN의 입경은 일정한 반면 다발적인 공동화가 관찰되었다. PU의 함량이 30 wt%에서는 공동화된 CTBN의 부피분율이 증가함을 나타냈다. 이는 PU가 증가함에 따라 에폭시 매트릭스와 CTBN의 계면결합력이 감소하여 CTBN이 상분리되는 것으로 판단된다.

CTBN을 10 wt%와 PU가 30 wt%인 CTBN/PU/epoxy에서는 CTBN의 입경이 0.3 μm로 일정하였으나, 1.7~5 μm범위의 tearing을 나타냈다. 이러한 결과는 PU가 증가함에 따라 공동화된 고무입자와 에폭시 매트릭스간의 계면파괴에 의한 에너지 흡수기구가 중요한 요소임을 알 수 있다.

3.4. 파괴인성

Table 2에 CTBN/PU/epoxy에서 PU와 CTBN함량의 변화에 따른 파괴인성을 나타내었다. CTBN/epoxy의 파괴인성은 CTBN을 10 wt% 도입하였을 때 최대값을 나타내었다. CTBN이 20 wt%에서는 연속상의 에폭시 매트릭스에서 분산된 고무상으로 상전이가 일어나 파괴인성이 급격히 감소하였다. 파괴단면의 모폴로지에서도 공동화와 전단변형이 동시에 발생한 고무변성 에폭시 매트릭스 보다는 전단변형만이 우세한 변형기구를 갖는 경우가 약간 작은 파괴인성이 나타났다. 전단변형과 공동화에 의해 파괴인성이 증가하였으나, 분산된 고무상의 공동화는 아주 작은 정도를 보이는데 비해 전단변형은 크게 일어남을 알 수 있다. 이 결과로부터 에폭시 매트릭스내의 상분리된 고무의 부피분율과 입자크기보다는 고무입자의 분산도가[19] 에폭시 매트릭스의 파괴인성의 증가에 중요한 역할을 하였음을 알 수 있다.

PU의 함량이 10 wt%인 CTBN/PU/epoxy의 경우, CTBN의 함량이 증가할수록 CTBN의 공동화와 부피분율이 증가함을 보이고 있으나, 파괴인성은 소폭 증가함을 나타내었다. 이러한 결과는 전단변형에 의한 소성변형이 공동화에 의한 강인화보다 중요한 강인화기구를 알 수 있다. CTBN/PU/epoxy에서 CTBN이 5 wt%일 때, PU의 함량이 증가함에 따라 파괴인성이 증가하였다. CTBN입자들의 경우 주로 에폭시 매트릭스의 소성변형에 의해 강인성이 향상되었으며, 상분리된 PU입자들만이 공동화에 기여하였음을 알 수 있다. CTBN이 15 wt%와 PU가 30 wt%에서는 파괴인성이 감소하였으며 이는 고무상으로 상전이가 되어 파괴인성이 감소하는 경향을 보였다.

4. 결 론

CTBN을 말단을 에폭시수지로 반응시킨 CTBN변형 에폭시 프리폴리머와 CO를 이용한 PU 및 에폭시계에서 CTBN과 PU의 양에 따른 기계적 특성과 강인성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 동력학적 거동에서 CTBN/epoxy에서 PU를 도입함으로써 유리전이온도가 감소하였으며, CTBN의 함량에 비해 PU가 과량일 경우 PU의 영향에 따라 상용성이 증가하였다.
- 2) CTBN/epoxy에서 CTBN의 함량이 증가함에 따라 상분리된 액상고무의 입자의 크기가 감소하였으며, 파괴인성은 CTBN의 함량이 10 wt%에서 최대값을 나타내었다.
- 3) CTBN/PU/epoxy에서 PU의 함량이 10%일 때, CTBN만을 도입한 에폭시 경화물보다 굴곡강도와 탄성율이 약간 증가하였다.
- 4) CTBN/PU/epoxy에서 PU의 함량이 증가할수록 공동화된 고무상의 부피분율이 증가하였으며, PU를 도입함에 따라 에폭시 매트릭스의 소성변형이 증가하였다.
- 5) PU를 도입함에 따라 CTBN의 공동화와 에폭시 매트릭스의 전단변형의 증가에 의해 CTBN/PU/epoxy의 파괴인성이 증가하였다.

참 고 문 헌

1. H. J. Sue, E. I. Garcia and N. A. Opchard, *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed.*, **31**, 595(1993).
2. D. S. Kim, K. Cho, J. K. Kim and C. E. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 755(1996).
3. H. R. Azimi, R. A. Pearson, and R. W. Hertzberg, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2352(1996).
4. M. Kimoto, K. Mizutani, *J. Mater. Sci.*, **32**, 2497(1997).
5. A. J. Kinloch and D. L. Hunston, *J. Mater. Sci. letter.*, **6**, 137(1987).
6. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475(1986).
7. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571(1989).
8. G. Levita, A. Marchetti, A. Lazzeri, and V. Frosini, *Polym. Comp.*, **8**, 141(1987).
9. T. K. Chen, Y. H. Jan, *J. Mater. Sci.*, **27**, 111(1992).
10. X. Han, Y. Wang, S. Pan, and Q. Zheng, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **65**, 190(1991).
11. L. H. Sperling, C. E. Carraher, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 222(1991).
12. F. C. Naughton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 65(1974).
13. N. Devia, J. A. Manson and L. H. Sperling, *Macromolecules*, **12**, 360(1979).
14. F. C. Naughton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 65(1974).
15. J. G. Homan, X. H. Yu, T. J. Connor, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2257(1991).
16. T. I. Kadurina, V. A. Prokopenko, and S. I. Omelshenko, *Polymer*, **33**, 3858(1992).
17. D. Li, X. Li, and A. F. Yee, *Poym. Mater. Sci. Eng.*, **63**, 296(1990).
18. Y. Huang, D. L. Hunston, A. J. Kinloch, and C. K. Riew., "Toughened Plastics I: science and engineering", ed. by C. K. Riew; A. J. Kinloch, p. 1, *Advances in Chemistry* 233, American Chemical Society, Whashington DC, 1993.
19. D. Verchere, J. P. Pascault, H. Sautereau, S. M. Moschiar, C. C. Riccardi, and R. J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 701(1991).