

## 실리카 나노입자의 표면처리와 이를 포함한 열가소성 폴리우레탄 복합소재의 특성

유선화 · 송현제 · 김창근<sup>†</sup>

중앙대학교 화학신소재공학부

(2012년 5월 1일 접수, 2012년 6월 21일 수정, 2012년 7월 5일 채택)

## Surface Treatment of Silica Nanoparticles and the Characteristics of their Composites with Thermoplastic Polyurethane Elastomer

Sun Hwa Yoo, Hyun Jae Song, and Chang Keun Kim<sup>†</sup>

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

(Received May 1, 2012; Revised June 21, 2012; Accepted July 5, 2012)

**초록:** 해수에서 사용되는 음향 소나 시스템의 호스 소재로 열가소성 폴리우레탄 탄성체가 사용되고 있다. 장기간 소나 운용을 위해서는 향상된 기계적 물성과 해수 및 오일에 의한 낮은 팽윤도를 갖는 소재가 요구된다. 해수 적용에 적합한 향상된 물성의 복합재료를 개발하기 위해 실리카 나노입자 표면에 폴리우레탄을 그래프트시킨 TPU-g-silica 나노입자를 제조하고 이를 폴리우레탄과 혼련하여 복합재료를 제조하였다. 실리카 나노입자를 포함한 폴리우레탄 복합재료는 실리카 입자의 표면 처리에 상관없이 폴리우레탄보다 향상된 인장강도와 낮은 팽윤도를 나타내었다. 폴리우레탄 복합재료들이 같은 함량의 실리카 입자를 포함한 경우, TPU-g-silica를 포함한 복합재료가 표면처리를 하지 않은 실리카 입자를 포함한 복합재료에 비해 보다 향상된 인장강도와 낮은 팽윤도를 나타내었다. 장시간 오일에 함침 후 인장강도를 측정한 결과 폴리우레탄에 비해 TPU-g-silica를 포함한 복합재료가 높은 인장강도를 유지하였다.

**Abstract:** Thermoplastic polyurethane (TPU) elastomer is used as an encapsulant in undersea sonar devices. A new material for sonar encapsulant exhibiting better mechanical strength than TPU along with a lower swelling ratio for seawater and oil is required to prolong its application. TPU grafted silica nanoparticles (TPU-g-silica) were prepared and then they were melt mixed with TPU to fabricate desirable composites for underwater applications. The composite containing silica nanoparticles exhibited better tensile strength and lower swelling ratios in the seawater and oil than TPU regardless of the surface treatment of the silica particles. At fixed silica content in the composite, the TPU/TPU-g-silica composite exhibited better tensile strength and lower swelling ratio than the TPU composite with the pristine silica particles. Furthermore, the TPU/TPU-g-silica composite exhibited enhanced tensile strength as compared to TPU after being impregnated with oil.

**Keywords:** thermoplastic polyurethane, silica nanoparticles, surface treatment, composite, underwater application.

## 서 론

열가소성 폴리우레탄 탄성체 소재는 반복단위에 포함되는 연질부와 경질부 종류에 따라 다양한 물성을 나타낸다.<sup>1,2</sup> 이에 따라 열가소성 폴리우레탄 탄성체(이후 폴리우레탄 혹은 TPU라 칭함) 소재의 반복 단위 구조를 조절하여 다양한 특성을 발현시켜 전선피복, 냉매와 연료 호스, 신발 소재, 코팅과 접착제 등으로 널리 사용되고 있다. 특히 폴리우레탄 소재는 여타의 탄성 소재들에 비해 우수한 물성을 갖고 있어

선배열 소나(sonar) 시스템용 호스, 해저케이블 등의 수중 응용 재료로 자주 사용되고 있다.<sup>2-5</sup>

선배열 소나 시스템은 군사 및 민수 분야에서 해저 지질 탐사와 수중 운동 표적의 탐지 분야에 널리 사용되는데, 수백여 개의 수중 청음기를 절연 오일이 채워진 탄성 호스 내부에 일정한 간격으로 설치하여 제작된다.<sup>3</sup> 운용 시 선상함 혹은 잠수함에 예인되는 선배열 소나 시스템에 사용되는 탄성 호스 소재는 예인에서 발생하는 변형에 견딜 수 있는 기계적 물성, 절연오일과 해수의 침투에 의한 형태 변화 및 물성 저하를 방지할 수 있는 내유성과 내해수성, 장기 운용 시 에이징에 의한 물성 저하를 최소화할 수 있는 내구성 등이 요구된다. 현재는 선배열 소나 시스템의 호스 재료로 경질부

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

로는 4,4'-diphenylenemethane diisocyanate(MDI) 연질부로는 polytetramethylene glycol(PTMG)로 구성된 폴리우레탄 소재를 널리 사용하고 있다.<sup>3-5</sup> 그러나 이 폴리우레탄 소재는 기계적 강도 특히 인열 저항이 낮아 찢김 현상, 장시간 사용 시 충전된 오일이 외부 유출 등의 문제점 때문에 선배열 소나 시스템의 호스 재료가 요구하는 특성을 만족하지 못하고 있다. 이에 따라 기존 호스 재료가 갖고 있는 단점을 해결한 새로운 선배열 소나 시스템용 호스 재료의 개발이 요구된다.

새로운 음향 호스 재료를 개발하기 위해서 이전의 연구에서는 충전 오일과 해수에 대한 차단 특성이 우수한 acrylonitrile-co-butadiene rubber(NBR)과 폴리우레탄의 블랜드와<sup>1</sup> 폴리우레탄에 유리섬유, 크레이, 탈크 등의 무기 필러를 도입한 복합재료, 이들 소재를 이용한 다층 호스를 제조하는 방법 등이 연구되었다.<sup>6-8</sup> 음향 호스 소재로 개발된 폴리우레탄 복합재료들은 폴리우레탄에 비해 다소 향상된 충전 오일 및 해수에 대한 차단 특성과 기계적 강도를 나타내었지만 무기필러 포함으로 인한 밀도 증가, 탄성력 감소 등으로 인해 널리 사용되지 않고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 소량 포함되어도 기계적 강도와 차단 특성 향상을 기대할 수 있는 실리카 나노입자를 포함한 폴리우레탄 복합재료를 제조하고 이들의 음향 호스 소재로서의 특성을 연구하였다. 실리카 나노입자를 이용하여 복합재료를 제조하는 것은 입자와 폴리우레탄간의 계면 접착력 결여, 입자간의 인력과 높은 표면적으로 인한 입자간의 응집 현상으로 제한을 받아오고 있다.<sup>9-15</sup> 따라서 폴리우레탄과 실리카 입자간에 우수한 계면 접착력 부여와 폴리우레탄 매트릭스에 실리카 나노입자간의 응집없이 고르게 분포시키기 위해서는 실리카 입자를 표면 처리 혹은 계면 상용화제 도입이 요구된다. 이를 위해 본 연구에서는 폴리우레탄이 그래프트된 실리카 입자(TPU-g-silica)를 제조하고, 이를 사용하여 폴리우레탄 복합재료를 제조하였다. 또 실리카 입자 표면에 그래프트된 폴리우레탄이 복합체의 미세구조, 기계적 특성과 차단 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

## 실험

**재료.** 폴리우레탄 소재로는 SK Chemicals에서 상업적으로 생산하는 Skythane R-185A를 사용하였다. 이 폴리우레탄의 수 평균 분자량과 질량 평균 분자량은 각각 175000, 337000 g/mol이며, 제조 시 2 mol의 MDI를 경질 세그먼트로 분자량 1000 g/mol의 PTMG를 연질 세그먼트로 1 mol의 1,4-butanediol(BD)을 사슬 중량제로 사용하였다. 실리카 나노입자로는 독일 Degussa Chem. Co.의 Aerosil OX-50을 사용하였고 이의 평균 입경은 약 50 nm이다. 아민 말단기를 갖는 실리카 입자 제조를 위한 실란계 카플링제로는 3-aminopropyltriethoxysilane(APTS, Aldrich Chemicals)<sup>9</sup> 사용되었다. MDI와 PTMG(1000 g/mol)은 각각 TCI사와 BASF사

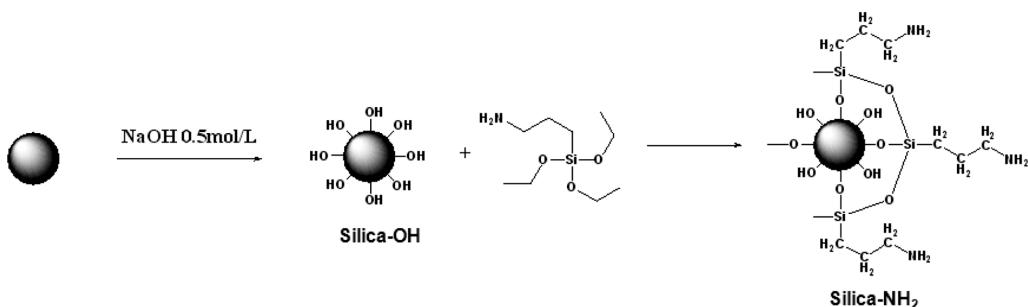
로부터 구입하였고, BD는 Aldrich Chemicals로부터 구입해 사용하였다. PTMG와 BD는 80 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 수분을 제거한 후 사용하였다.

**실험 방법 및 특성 분석.** 본 연구를 위해 폴리우레탄이 그래프트된 실리카 나노입자(TPU-g-silica)를 제조하였다. 제조의 자세한 과정은 결과 및 토론 부분에 기술하였다. 제조된 아민 말단기를 갖는 실리카 입자(silica-NH<sub>2</sub>)와 TPU-g-silica의 분자 구조는 각각 <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR(400 MHz, AVANCE DSX-400, Bruker)와 <sup>13</sup>C CP-MAS NMR(AVANCE II, Bruker)를 사용하여 확인하였다. 폴리우레탄 복합재료의 모폴로지 관찰을 위해 FE-SEM(Sigma, Carl Zeiss)를 사용하였고, 처리진 실리카 입자와 TPU-g-silica의 형상은 TEM(JEM 2000EXII, JEOL)을 사용하여 관찰하였다. 표면처리 전후의 실리카 입자의 열 무게 분석을 위해 열 중량 분석기(TGA, TGA-2050, TA Instrument)가 사용되었다.

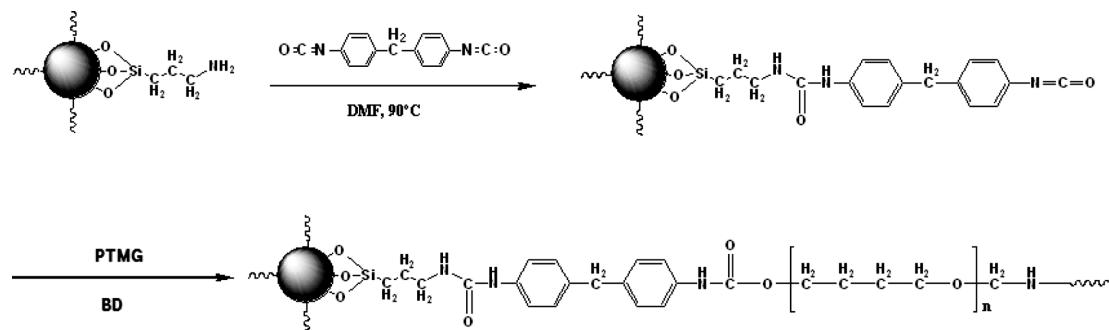
실리카 나노입자를 포함하는 폴리우레탄 복합재료는 이축 압출기(BA-11, LD 비 = 40, Bau Tech.)를 사용하여 용융 혼합으로 제조하였다. 이축 압출기의 공급 구역 온도는 175 °C, 용융 구역과 혼합 구역 온도는 190 °C로 고정하였다. 인장강도와 팽윤도 측정을 위한 시편은 180 °C, 20 MPa 하에서 압축 성형에 의해 제조되었다. 제조된 시편들은 공기 순환 오븐에서 80 °C로 24시간 건조 후 사용하였다. 인장 시험을 위한 시편들은 ASTM D412 규격에 의해 제작되었다. 인장 시험은 만능시험기(UTM, UTM-301, 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. 합성 해수는 ASTM D1141에 의해 준비되었고, 절연 오일로는 평균 분자량이 약 500 g/mol인 파라핀 오일(YU-8, SK Energy)을 사용하였다.

## 결과 및 토론

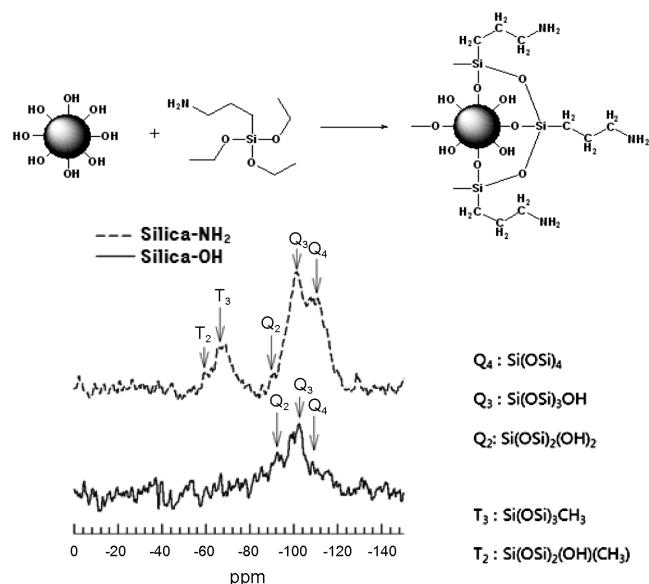
**폴리우레탄이 그래프트된 실리카 입자 제조.** 폴리우레탄이 그래프트된 실리카 나노입자(TPU-g-silica) 제조 과정은 Scheme 1과 2에 나타내었다. 모든 반응은 질소 분위기 하에서 진행하였다. Scheme 1에 나타낸 것과 같이 폴리우레탄의 경질부인 MDI를 실리카에 그래프트시키기 위해 전 단계로 아민 말단기가 그래프트된 실리카 입자를 제조하였다. 실리카 입자(5 g)를 NaOH(0.5 mol/L) 수용액(200 mL)에 분산시켜 90 °C에서 2시간 반응시켜 하이드록실기를 형성시킨 후 멤브레인 필터로 회수하였다. 회수된 실리카 입자(silica-OH)를 물로 세척한 후 30 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 이 실리카 입자를 반응물인 APTS와 (5 g) 촉매인 n-propylamine (0.1 g)을 포함한 혼산 용액에 분산시킨 후 60 °C에서 한 시간 반응시킨 다음 80 °C 진공오븐에서 건조하여 아민 말단기를



**Scheme 1.** Reaction procedure for the preparation of amine terminated silica nanoparticles (silica-NH<sub>2</sub>).



**Scheme 2.** Reaction procedure for the preparation of TPU grafted silica nanoparticles (TPU-g-silica).



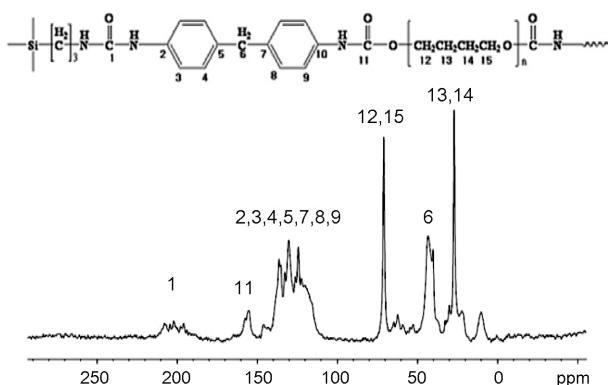
**Figure 1.** <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR spectra of the pristine silica nanoparticles and silica-NH<sub>2</sub>.

포함하는 실리카 입자(silica-NH<sub>2</sub>)를 제조하였다. Figure 1에 있는 silica와 silica-NH<sub>2</sub>의 <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR 결과를 나타내었다. 실리카 입자의 <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR에서는 Q<sub>2</sub>(Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), Q<sub>3</sub>(Si(OSi)<sub>3</sub>(OH)), Q<sub>4</sub>(Si(OSi)<sub>4</sub>)만이 관찰되는 반면 silica-NH<sub>2</sub>의 <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR에서는 Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>외에도 T<sub>2</sub>

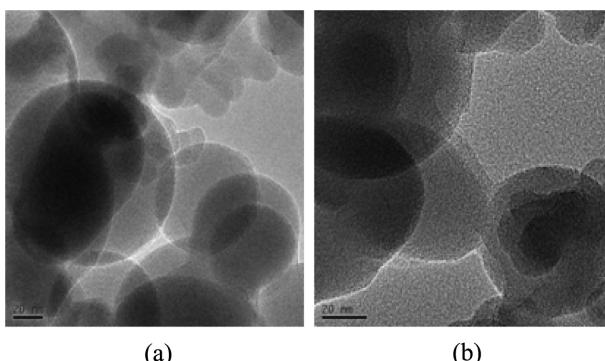
(Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)(CH<sub>3</sub>)), T<sub>3</sub>(Si(OSi)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>))에 해당하는 피크들이 관찰되었다. <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR 결과는 APT가 그래프트된 silica-NH<sub>2</sub>이 제조되었음을 나타낸다.

Scheme 2에 나타낸 것과 같이 silica-NH<sub>2</sub>로부터 TPU-g-silica를 제조하기 위해 silica-NH<sub>2</sub>를 DMF(200 mL)에 분산시킨 후 MDI(5 g, 0.02 mol)와 80 °C에서 2시간 반응시킨 후 PTMG(10 g, 0.01 mol)를 투입하여 80 °C에서 30분 반응시켜 이소시아네이트 말단기를 갖는 예비 중합체를 실리카에 그래프트시켰다. 여기에 1,4-butanediol(PTMG/1,4-butanediol = 1/1 몰비)을 사슬 익스텐드로 첨가하여 90 °C에서 3시간 중합시켰다. 여과를 통해 반응 결과물을 회수한 후 DMF(300 mL × 3)로 세척하여 잔류 단량체와 DMF에 녹아 있는 폴리우레탄을 제거한 후 80 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 TPU-g-silica를 회수하였다. TPU-g-silica 형성은 <sup>13</sup>C CP/MAS NMR과 HR-TEM, TGA를 이용하여 확인하였다. Figure 2에는 TPU-g-silica의 <sup>13</sup>C CP/MAS NMR 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서처럼 형성된 폴리우레탄에 포함되어 있는 각 군에 해당하는 피크들이 <sup>13</sup>C CP-MAS NMR 스펙트럼에서 관찰되었다. Figure 3에는 FE-TEM으로 관찰한 처리전 실리카 나노입자와 TPU-g-silica를 나타내었다. 처리전 실리카 입자는 평균 지름 50 nm의 구형의 형태를 갖고 있는 반면 TPU-g-silica에서는 표면이 형성된 폴리우레탄으로 코팅되어 있음을 확인할 수 있다. Figure 4에는 처리전 실리카 입자와 TPU-g-silica를 TGA로 열 분석한 결과를 나타내었다. 처리 전 실

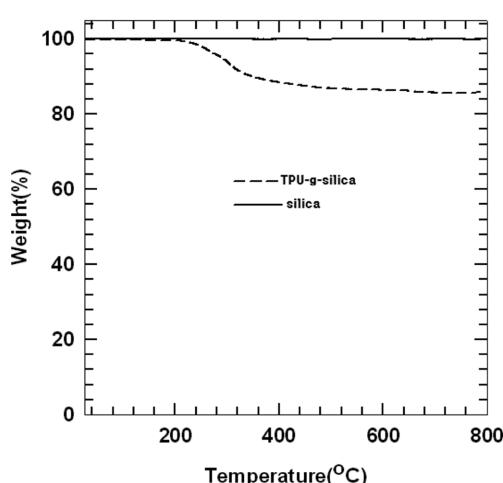
리카 입자는  $800^{\circ}\text{C}$ 까지 열분해가 관찰되지 않은 반면 TPU-g-silica의 경우에는 약  $220\text{-}320^{\circ}\text{C}$  범위에서 실리카 입자에 그래프트된 폴리우레탄의 열분해에 의해 약 14 wt%의 무게



**Figure 2.**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectrum of the TPU grafted silica nanoparticles (TPU-g-silica).



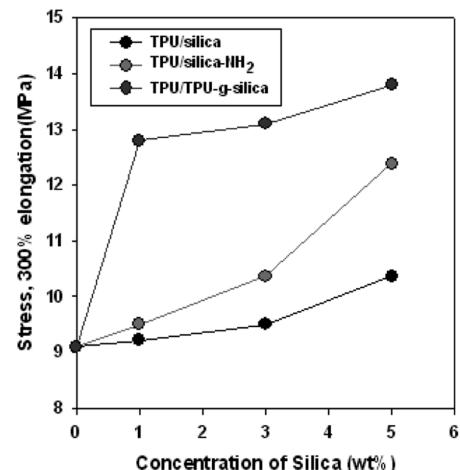
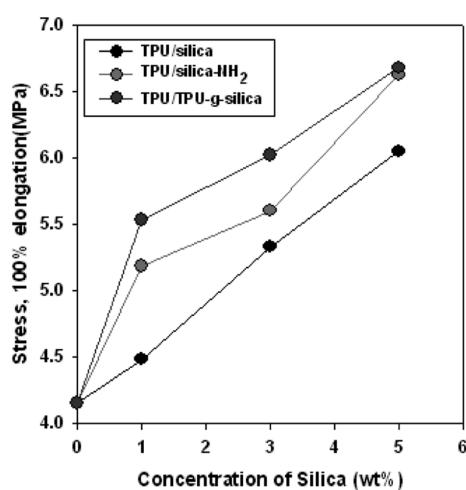
**Figure 3.** Photomicrographs of (a) the pristine silica nanoparticles; (b) TPU-g-silica observed with HR-TEM.



**Figure 4.** TGA thermograms of the pristine silica nanoparticles and TPU-g-silica.

감소가 관찰되었다. 관찰된 이들 결과는 반응을 통해 실리카 입자 표면에 폴리우레탄이 그래프트된 TPU-g-silica가 형성되었음을 나타낸다.

**폴리우레탄 복합재료의 특성.** Figure 5에는 폴리우레탄과 이의 복합재료들의 인장강도의 변화를 100%, 300% 신율에서 실리카 입자 함량에 따라 나타내었다. 기대하는 것과 같이 같은 신율에서의 인장강도는 실리카의 함량 증가에 따라 증가하였다. 일정 함량의 실리카 입자를 포함한 복합재료의 인장강도는  $\text{TPU}/\text{silica} < \text{TPU}/\text{silica}-\text{NH}_2 < \text{TPU}/\text{TPU-g-silica}$  순으로 증가하였다. 관찰된 복합재료의 인장강도 변화는 폴리우레탄과 실리카 입자 사이의 계면 접착력 변화로 설명될 수 있다. 처리 전 실리카 입자에 비해  $\text{silica}-\text{NH}_2$ 는 포함된 아민기에 의한 폴리우레탄의 우레탄기와 수소결합으로 인해 폴리우레탄 매트릭스와 계면 접착이 향상된다. TPU/TPU-g-silica를 포함한 복합재료에서는 수소결합 외에 실리카 입자에 그래프트된 폴리우레탄과 매트릭스 폴리우레탄간의 사슬 얹힘



**Figure 5.** Tensile strengths of TPU and TPU composites containing various amounts of silica nanoparticles at 100% and 300% elongation.

에 의한 계면 접착력 향상도 이루어지기 때문에 가장 높은 인장강도를 나타내는 것으로 사료된다.

Figure 6에는 처리전 실리카 입자와 TPU-g-silica를 포함한 복합재료의 단면 구조를 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 처리 전 실리카 입자를 포함한 복합재료에서는 입자들

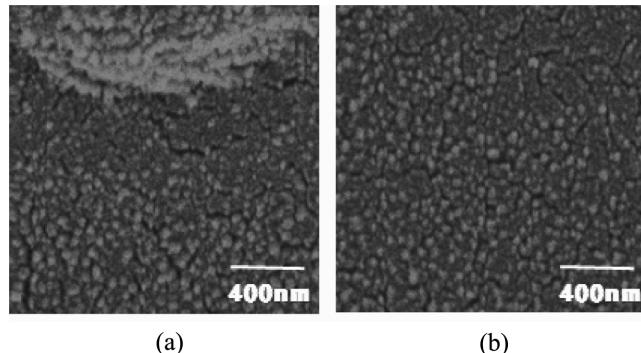


Figure 6. Cross-sectional microphotographs of TPU composites containing 3 wt% of (a) untreated silica particles; (b) TPU-g-silica.

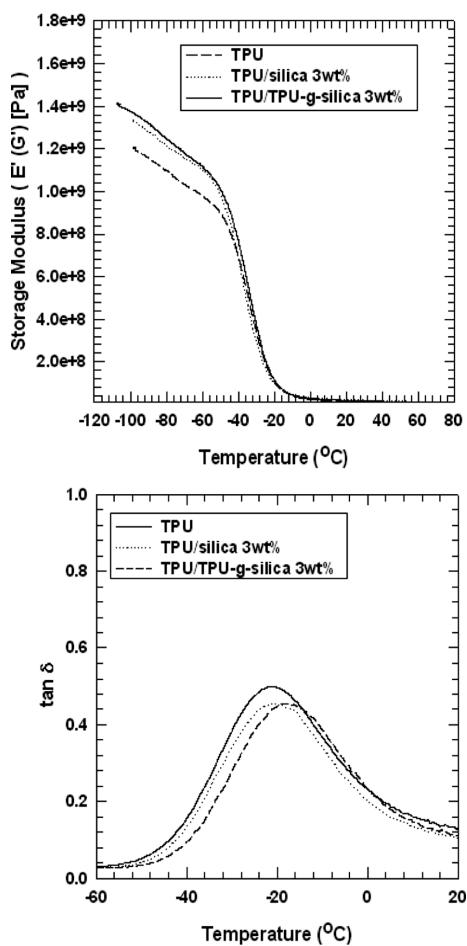


Figure 7. The storage moduli and  $\tan \delta$  of TPU and the TPU composites containing 3 wt% of silica nanoparticles observed by DMA.

의 집합체가 관찰된 반면 TPU-g-silica를 포함한 복합체에서는 집합체의 형성없이 입자들이 폴리우레탄 매트릭스에 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 또 파단 시 TPU/silica 복합체에서는 입자와 폴리우레탄 계면에서 탈결합이 관찰되는 반면 TPU/TPU-g-silica에서는 계면에서의 탈결합이 거의 관찰되지 않았다. Figure 7에는 DMA로 관찰한 폴리우레탄과 이의 복합재료들의 저장 탄성률과  $\tan \delta$ 의 변화를 온도의 함수로 나타내었다. 폴리우레탄에 비해 실리카 입자 표면 처리에 상관없이 복합체들이 높은 저장 탄성률을 나타내었다. 폴리우레탄과 TPU/silica 복합재료의 유리전이온도는  $-22^{\circ}\text{C}$ 로 유사한 반면 TPU/TPU-g-silica 복합재료의 유리전이온도는  $-17^{\circ}\text{C}$ 로 상승하였다. 이 결과는 폴리우레탄이 그라프트된 강성의 실리카 입자가 폴리우레탄 사슬의 유동성을 제한하기 때문으로 사료된다.<sup>16-18</sup> 이상의 결과를 종합하면 폴리우레탄에 표면 처리된 TPU-g-silica 입자를 도입한 복합재료는 처리 전의 실리카 입자를 포함한 복합재료에 비해 계면 접착력이

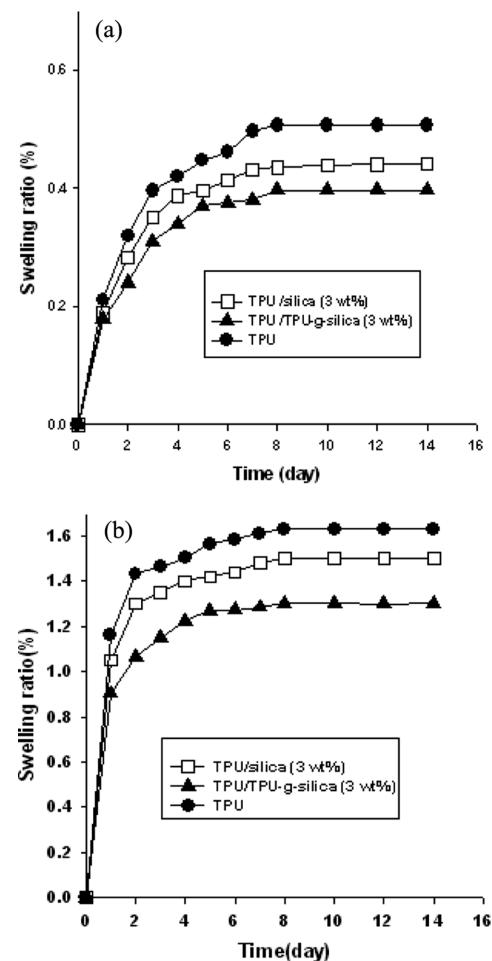


Figure 8. Changes in the swelling ratios of TPU and TPU composites containing 3 wt% of pristine silica and TPU-g-silica as a function of impregnation time in (a) oil; (b) seawater.

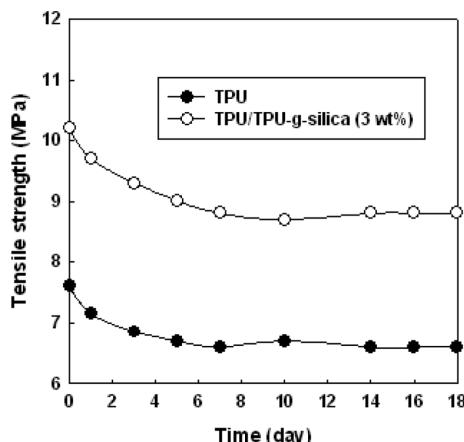


Figure 9. Changes in the tensile strengths of TPU and TPU composites containing 3 wt% of pristine silica and TPU-g-silica as a function of impregnation time in oil.

향상되고 이에 따라 인장강도와 탄성을 등의 기계적 강도가 상승됨을 알 수 있었다.

선 배열 소나 시스템의 탄성 호스의 내부는 절연 오일로 채워지고 해수에 접하기 때문에 오일과 해수에 함침할 때 낮은 팽윤도를 나타내어야 한다. Figure 8에는 폴리우레탄과 이의 복합재료들의 오일과 해수에 함침 시 나타나는 시간에 따른 팽윤도 변화를 나타내었다. 함침 후 팽윤도는 소재의 종류에 관계없이 약 7일까지는 증가하다가 이후에는 거의 일정한 값을 유지하였다. 폴리우레탄에 비해 복합재료들은 같은 오일과 해수 함침시간에서 낮은 팽윤도를 나타내었다. 한편, 같은 실리카 함량에서 TPU/TPU-g-silica 복합재료가 TPU/silica 복합체에 비해 낮은 팽윤도를 나타내었다. Figure 9에는 폴리우레탄과 TPU/TPU-g-silica 복합재료의 오일 함침 시간에 따른 인장강도 변화를 나타내었다. 인장강도는 약 1주 일간 서서히 감소하다 이후에는 거의 일정한 값으로 수렴하였다. 그럼에 나타낸 것처럼 시간에 따른 복합재료의 인장강도의 감소율이 폴리우레탄에 비해 낮을 뿐만아니라 함침 후에도 높은 인장강도를 유지하였다. 이상의 결과를 종합하면 폴리우레탄 매트릭스에 폴리우레탄으로 적절히 표면처리된 실리카 나노입자를 도입한 복합재료가 기존의 폴리우레탄 소재에 비해 향상된 기계적 강도와 오일과 해수 함침에 따른 낮은 팽윤도를 갖고 있어 선배열 소나 시스템의 탄성 호스 소재로 보다 적합함을 알 수 있다.

## 결 론

선 배열 소나 시스템의 탄성 호스 소재가 요구하는 특성을 만족하는 열가소성 폴리우레탄 탄성체의 복합재료를 개발하기 위해 실리카 나노입자 표면에 MDI와 PTMG로부터 유도된 폴리우레탄을 그래프트시킨 TPU-g-silica 입자를 제조하였

다. 제조된 TPU-g-silica의 분자 구조는  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR, HR-TEM을 이용하여 확인하였다. 복합재료에 포함된 실리카 나노입자의 함량이 증가할수록 표면처리 유무와 관계없이 인장강도는 증가하였고 해수와 오일 함침 시 팽윤도는 감소하였다. 복합재료가 같은 함량의 실리카 입자를 포함할 경우 TPU/TPU-g-silica 복합재료가 표면처리를 하지 않은 실리카를 포함한 복합재료보다 향상된 계면 접착을 나타내었고, 이에 따라 전자가 후자에 비해 높은 인장강도와 낮은 팽윤도를 나타내었다. 폴리우레탄과 TPU/TPU-g-silica 복합재료의 인장강도를 오일 함침 시간에 따라 관찰한 결과 TPU/TPU-g-silica 복합재료의 인장강도가 함침 시간에 상관없이 폴리우레탄보다 항상 높은 값을 유지하였다. 결론적으로 폴리우레탄 소재에 표면 처리된 TPU-g-silica를 도입함으로써 선배열 소나 시스템의 탄성 호스가 요구하는 특성을 만족하는 소재제조가 가능하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 ADD (ADD-09-01-07-21) 지원에 의해 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley & Sons, New York, 1986.
2. M. S. Jo, J. S. Choi, S. J. Lee, J. C. Goo, and Y. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **34**, 104 (2010).
3. G. M. Stack, J. M. Miller, and E. Y. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 911 (1991).
4. R. N. Capps, *J. Acoust. Soc. Am.*, **78**, 406 (1985).
5. H. G. Im, K. R. Ka, and C. K. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 7336 (2010).
6. T. S. Ramotowski, US Patent 0265384A1 (2007).
7. A. L. Carpenter, US Patent 5,272,679 (1992).
8. D. C. Evans, US Patent 7,322,379 (2008).
9. E. M. Wouterson, F. Y. C. Boey, X. Hu, and S. C. Wong, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1840 (2005).
10. G. Tagliavia, M. Porfiri, and N. Gupta, *J. Compos. Mater.*, **43**, 561 (2009).
11. J. S. Huang and L. J. Gibson, *J. Mech. Phys. Solids*, **41**, 55 (1993).
12. G. M. Gladysz, B. Perry, G. McEachen, and J. Lula, *J. Mater. Sci.*, **41**, 4085 (2006).
13. H. S. Kim and M. A. Khamis, *Compos. Part A*, **32**, 1311 (2001).
14. J. W. Kim, L. U. Kim, and C. K. Kim, *Biomacromolecules*, **8**, 215 (2007).
15. K. C. Cha, J. S. Song, S. M. Lee, and M. S. Moon, *Polymer(Korea)*, **34**, 8 (2010).
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).