

블렌딩을 이용한 폴리우레탄 그래프트 다중벽 탄소나노튜브/폴리우레탄 복합체의 전기 전도성 및 분산 특성

윤성진 · 임현구 · 김주현[†]

중앙대학교 공과대학 화학신소재공학부
(2010년 3월 26일 접수, 2010년 8월 2일 채택)

Dispersity and Electro-Conductivity of PU Grafted MWCNT/PU Composite via Simple Blending Method

Sungjin Yun, Hyungu Im, and Jooheon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Chungang University, Seoul 156-756, Korea
(Received March 26, 2010; Accepted August 2, 2010)

다중벽 탄소 나노튜브(Carbon nanotube, MWNTs)의 우수한 전기적 기계적 특성과 폴리우레탄의 우수한 기계적 물성을 이용하여 우수한 전기 전도성 복합체를 제조하기 위하여 말단기가 polyurethane로 기능화 된 탄소 나노튜브(PU-g-MWNTs)를 제조하였다. 말단기에 형성된 폴리우레탄과 고분자 매트릭스 간의 상용성으로 인한 계면 접합력으로 인해 기능화된 CNT 복합체 기능화 되지 않은 CNT에 비해 우수한 분산성을 나타내었다. PU-g-MWNT/PU 복합체의 전기 전도성을 PU-g-MWNT의 농도에 따라 측정하였으며 percolation threshold 이론에 의해 해석하였다. 그 결과 PU-g-MWNT/PU 복합체의 전기전도성은 임계농도 0.78 wt%과 임계지수 0.945를 가짐을 확인하였다.

The PU-g-MWNTs/PU film was synthesized by simple blending method to fabricate composites which have excellent mechanical and electrical properties. PU-g-MWNTs based composite revealed much enhanced dispersity than pristine MWNTs composite because of interfacial interaction related with interfacial compatibility between polymer matrix and PU on the MWNTs surface. The electro-conductivity of composite was measured as a function of PU-g-MWNTs concentration. The results were correlated with percolation threshold theory. As a result, the critical concentration and exponent of electro-conductivity behavior was equal to 0.78 wt% and 0.945.

Keywords: polyurethane, CNT, dispersion, electro-conductivity

1. 서 론

탄소 나노튜브(Carbon nanotube, CNT)는 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성을 가지고 있어 우주항공, 전기전자, 정보통신, 군수산업, 자동차 산업 등 공학전반에 응용가능성이 제시되고 있다. CNT는 단일벽(SWNT), 이중벽(DWNT), 다중벽(MWNT)으로 구분되어지며, 특히 MWNT의 경우 Van der Waals의 인력에 의하여 수십에서 수백 nm 단위로 뭉쳐있는 형태로 존재함이 알려져 있다[1-7]. 이러한 현상은 기존에 CNT/고분자 전도성 복합체 제조 시 분산성에 있어서 많은 영향을 주어 이 문제를 해결하는 것이 기존의 전도성 복합체를 만드는 데 있어서 반드시 고려되어야 한다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 CNT의 물리적 분산방법과 화학적 표면처리 방법이 많이 사용되고 있다[8]. 이는 고분자 매트릭스 안에서의 CNT와 고분자 사이에 결합력을 높여 기능화 시키지 않은 CNT보다 물성이 증가하는 결과를 유도하여 복합체의 제조를 용이하게 하는 결과를 가지고 온다. 물리적 방

법은 CNT의 표면에 손상을 감소시켜 본래 물성을 유지하나 화학적 표면처리보다는 분산성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 반면에 화학적 표면처리는 용액 내에서 CNT의 분산성을 높여주지만 강한 산이나 여러 가지 용매로 인한 CNT의 표면에 손상이 증가하여 본래 특성이 저하되는 문제점을 가지고 있다.

폴리우레탄(PU)은 우수한 인장강도, 기계적 강도, 열적 안전성 그리고 내약품성의 우수한 성질을 가지고 있어 많은 분야에 쓰이는 중요한 고분자이다. 또한 우수한 계면 접착성으로 인해 접착제 코팅제로 쓰이고 좋은 탄성을 이용하여 인공피혁이나 섬유 코팅제 등으로 사용된다[9-14]. 폴리우레탄은 우레탄 구조를 연속적으로 가지고 있는 polymer로써 연질부 분절(soft segment)부분을 polyol이 구성하고 경질부 분절(hard sement)은 isocyanate로 이루어져 있으며 각 segment의 함량에 따라 광범위한 물성조절이 가능하다[11-13]. soft sement는 주로 분자량이 1000~3000인 polyester과 poly ethylene glycol을 사용하며, hard sement는 polyol이나 diamine에 isocyanate가 결합되고 isocyanate의 종류와 분자량변화에 따라 경직성에 영향을 받게 된다.

본 연구에서는 우수한 성질을 갖는 전도성 접착제를 제작하기 위해

[†] 교신저자(e-mail: jooheonkim@cau.ac.kr)

폴리우레탄 매트릭스에 PU로 기능화 시킨 CNT를 분산시켜 복합체를 제작하는 방법을 사용하였다. In-situ 방법을 통하여 복합화하는 방법이 기존에 사용되었다[15,16], 이러한 방법은 블렌딩 방법을 이용한 복합체 제조보다 절차상 매우 복잡한 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위하여 매트릭스와 상용성을 가질 수 있는 PU를 MWNT에 기능화 시킨 후 매트릭스와의 상용성을 이용하여 분산도가 확보된 PU/MWNT 복합체를 제조하였으며, 전도성을 파악하였다. 또한 이러한 전도성 거동을 percolation threshold 이론을 이용하여 특징화 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험에서 사용한 MWNTs (Multiwall Carbon nanotube) (95%, Hanwha nano tech, Korea)는 CVD공법으로 제조되었다. MWNTs의 지름은 10~20 nm이고 별도의 정제과정 없이 사용하였으며 순도는 95%이다. Nitric acid, Sulfonic acid, Tetrahydrofuran (THF), N,N dimethylformamide (DMF) 그리고 Thyonyl Chloride (SOCl₂) (Samchun chemical, Korea)는 4 Å molecular sieve를 사용하여 수분 제거 후 사용하였다. Polyethylene glycol (PEG), 1,4-butanediol, hexamethyldiamine (Aldrich chemical, USA)은 진공오븐에서 120 °C, 24 h 건조 후 사용하였으며, PEG의 평균 분자량은 1450이다. Tolylene-2,4-diisocyanate (TICI, Japan) 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

2.2. MWNTs 개질

본 연구에서 시행된 MWNTs의 산처리 과정은 Nitric acid와 Sulfonic acid (3 : 1 by volume) 혼합용액에 넣은 후 1 h의 초음파처리를 통해 분산을 시킨 후 70 °C에서 6 h 동안 교반 가열함으로써 MWNTs 표면에 COOH가 붙은 MWNTs-COOH를 얻었다. 이를 초순수물에 분산시켜 450 nm의 나이론 필터로 여과한 후 여과된 MWNTs를 초순수물에 재 분산시켜 수차례 세척하여 PH 7이 되도록 중성화 하였다. 중성화된 MWNTs-COOH를 정량 된 Thyonyl chloride (SOCl₂)에 넣어 교반하여 초음파 처리를 이용하여 분산시킨 후 60 °C에서 12 h 교반 가열 후 400 nm 테프론 멤브레인 필터에 여과하여 MWNTs-COCl을 제조하였다. 제조된 MWNTs-COCl은 완전 건조 후 Tetra hydrofuran (THF)와 hexamethyldiamine의 혼합용액에 넣어 1 h 동안 초음파처리를 한 뒤 70 °C에서 12 h 동안 교반 가열 후 400 nm 멤브레인 필터에 여과하여 MWNTs-NH₂를 제조하였다. 제조된 MWNTs-NH₂는 THF로 세척하여 40 °C 진공오븐에서 완전 건조하였다.

2.3. TDI-g-MWNTs 합성

본 연구에서는 폴리우레탄 matrix안에서의 MWNTs의 우수한 분산성을 위하여 MWNTs의 말단기에 PU를 합성하는 과정을 진행하였다. 구체적으로 합성을 위하여 N,N dimethylformamide (DMF) (Samchun Chem.) 50 mL가 들어있는 3구 플라스크에 완전 건조된 MWNTs-NH₂를 넣어 30 min 동안 초음파 처리로 분산을 시켰다. 이 혼합용액에 우레탄의 Hard segment-용액인 Tolylene-2,4-diisocyanate (TICI, Japan), Polyethylene glycol 1450과 사슬 연장제 1,4-butandiol을 넣어 60 °C에서 교반 가열 후 400 nm 나이론 필터를 이용하여 여과하였다. 제조된 TDI-g-MWNTs를 70 °C 진공오븐에서 완전 건조 시킨 후 수분과 차단하여 보관하였다.

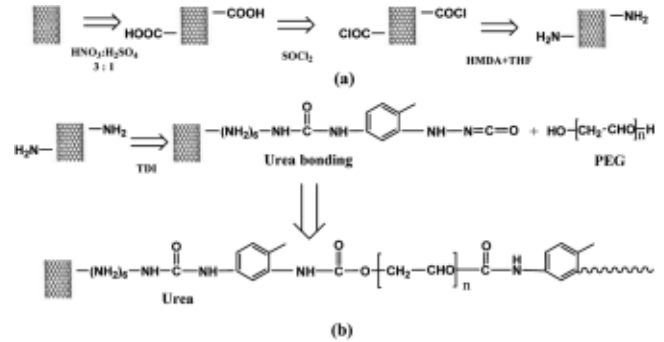


Figure 1. The Scheme of (a) amine terminated MWNTs and (b) TDI-g-MWNTs.

2.4. TDI-PU 필름의 제조

나노 복합체 필름을 제조하기 위하여 사용되는 PU 매트릭스는 다음과 같이 제조되었다. 3구 플라스크에 80 mL의 DMF용액과 Polyethylene glycol (PEG) (Aldrich chemical), 1,4-butanediol (Aldrich chemical)을 넣고 50 °C에서 교반 가열시킨다. PEG과 모두 용해되어 균일상이 된 혼합용액에 Tolylene-2,4-diisocyanate (TDI)를 PEG와 1 : 3 (by mole fraction)비율로 넣어 85 °C에서 교반 가열 후 PU 매트릭스를 얻었다. 이렇게 얻은 PU 매트릭스와 제조된 TDI-g-MWNTs를 단순한 블렌딩을 통해 섞은 후 초음파를 사용하여 고르게 분산시킨 뒤 테프론 필름에 Casting하여 복합체 필름을 제조하였다.

2.5. TDI-g-MWNTs 및 TDI-PU 필름의 특성

2.5.1. 적외선 분광 분석

TDI-PU는 적외선 분광분석(FT-IR, Magna 750, FTS-165, Nicolet)을 사용하여 분석하였으며 KBr시료를 기준으로 4000~600 cm⁻¹ 영역에서 순수한 MWNTs, 산처리로 기능화된 MWNTs와 TDI-g-MWNTs의 IR peak를 확인하였다.

2.5.2. 전자 현미경 분석

TDI-g-MWNTs의 TDI-PU 필름 안에서의 분산성을 확인하기 위하여 scanning electron microscope (SEM, S-4300SE, Hitachi)를 사용하였다. SEM을 통하여 5000 배의 비율에서 필름 내 TDI-g-MWNTs의 분포를 확인하였다.

2.5.3. 열적 정량분석

열적 정량분석(TGA-2050, TA instrument)은 질소분위기 하에서 20 °C/min의 승온 속도로 0~800 °C까지 분석하여 MWNTs 표면에 도입된 PU의 정량적 분석을 실시하였다.

2.5.4. 전기 전도도 측정

전기전도성(σ)는 백금코팅이 된 양쪽 전극을 스프링을 이용하여 완벽하게 고정된 후 impedance analysis (IM-6ex, zahner)로 전압을 인가하여 흐르는 전류를 측정하고 저항을 계산하였다. 측정된 값은 다음 식을 이용하여 계산한다.

$$\sigma = h / (R \cdot S) \quad (1)$$

여기에서 h는 필름두께, R (Ω)은 전기저항을 나타내며, S (cm²)는 필름의 면적을 나타낸다.

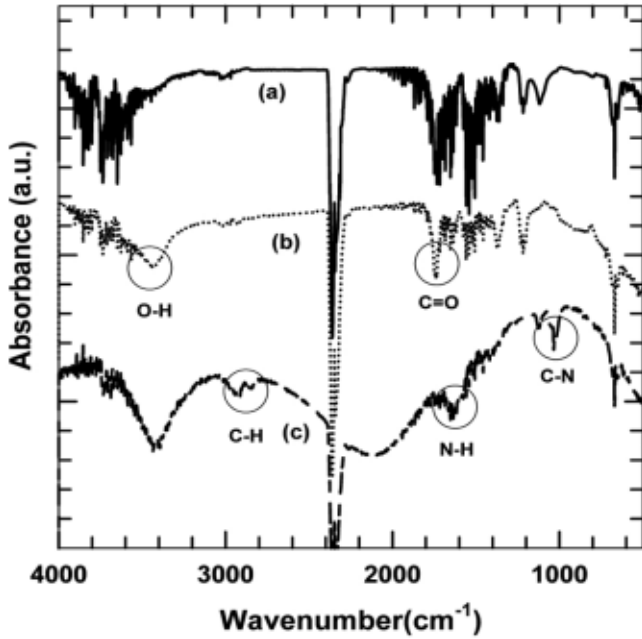


Figure 2. FT-IR spectra of (a) pristine MWNTs, (b) MWNTs-COOH, and (c) TDI-g-MWNTs.

3. 결과 및 고찰

3.1. Synthesis of TDI-g-MWNTs

MWNTs에 기능화된 폴리우레탄의 작용기를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였으며 PU 작용기의 유무를 보다 구체적으로 비교 분석하기 위하여 표면 개질 과정을 거치지 않은 순수 MWNTs, 작용기 도입을 위한 산처리 과정을 거친 MWNTs-COOH, 그리고 PU가 도입된 MWNTs의 스펙트럼을 각각 Figure 2에 도식하였다.

Figure 2(b)에서 관찰할 수 있는 바와 같이 산처리 과정을 거친 MWNTs에서는 산처리 과정을 거치지 않은 MWNTs에 비하여 비정질 탄소에 의한 광역 흡수 파장이 매우 감소한 것을 확인할 수 있으며 또한 표면에 도입된 카르복시산에 의한 히드록시기(-OH)의 흡수 파장을 3500 cm^{-1} 와 C=O의 신축 피크(1720 cm^{-1})를 관찰할 수 있다. PU가 도입된 MWNTs 스펙트럼(c)에서는 앞선 산처리 과정을 거친 MWNTs와는 달리 에틸렌 글리콜에서 관찰될 수 있는 C-H의 신축영역($2920\sim 2852\text{ cm}^{-1}$)과 우레탄 결합에서 관찰될 수 있는 아민(N-H) 흡수영역($1650\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), 지방족 아민(C-N) 흡수영역($1020\sim 1205\text{ cm}^{-1}$)을 관찰할 수 있으며, 이를 통하여 효과적으로 MWNTs 표면에 우레탄이 도입되었음을 확인할 수 있다.

PU가 도입된 MWNTs의 표면 변화모습을 관찰하기 위하여 SEM 분석을 실시하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 기존 연구에 의하면 고분자를 이용한 MWNTs 표면의 개질은 MWNTs 표면에 고분자 층이 공유결합에 의한 고분자 층을 형성 시켜 MWNTs 표면이 산처리된 MWNTs에 비해 매우 거칠기의 심화가 관찰되며 이에 본 연구 그룹은 PMMA가 도입된 MWNTs에서 이러한 결과를 보고한 바 있다[17]. 본 연구에서 역시 마찬가지로 PU가 도입된 MWNTs에서 앞서 기술한 내용과 같은 결과를 관찰할 수 있으며 Figure 3에서 보는 바와 같이 PU가 도입된 MWNTs에서 표면 거칠기의 심화와 더불어 표면에 그래프트된 PU로 인해 일부 응집된 형태를 보이고 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 이러한 관찰을 통해 PU가 MWNTs 표면에 효과

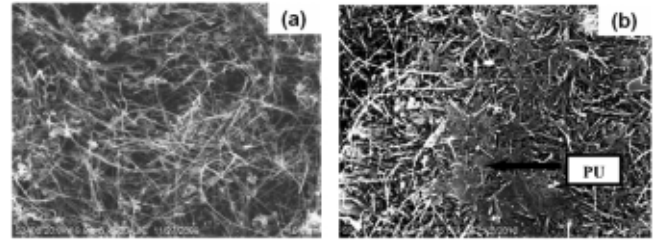


Figure 3. SEM image of the (a) MWNTs-COOH after acid treatment. (b) TDI-g-MWNTs.

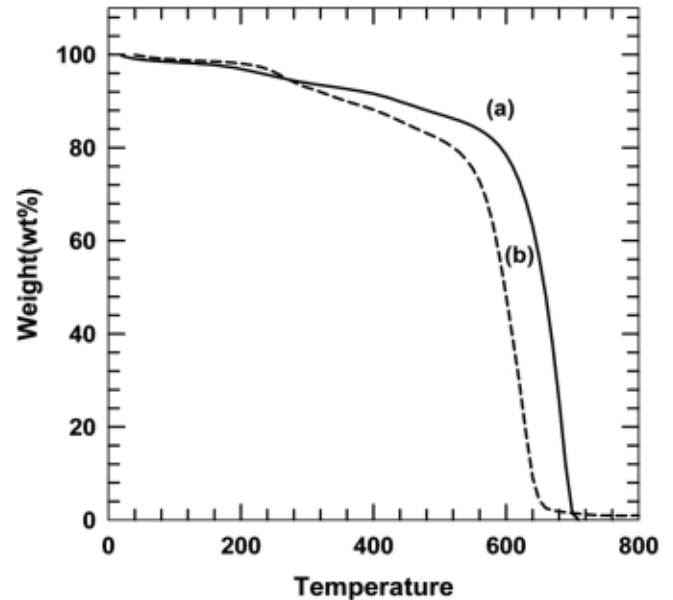


Figure 4. TGA thermograms of (a) MWNTs-COOH and (b) TDI-g-MWNTs.

적으로 그래프트 되었음을 확인할 수 있으며 이렇게 도입된 PU의 함량을 보다 정량적으로 관찰하기 위하여 TGA 분석을 실시하였고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 산처리 되어 있는 MWNTs에 비해 표면에 우레탄 작용기가 도입된 MWNTs의 경우 낮은 열 분해 온도를 보이고 있으며 이는 표면에 도입된 유기 작용기인 PU가 무기물인 MWNTs보다 낮은 열분해 온도를 가지는 것에 기인하며 TDI-g-MWNTs의 경우 일반적인 폴리우레탄의 열분해 온도인 약 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 근방에서부터 열분해가 시작되어 약 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 근방에서는 MWNTs-COOH에 비해 약 10%의 중량비 차이를 보임을 관찰 할 수 있다. 이를 통하여 MWNTs 표면에 도입된 PU의 양이 TDI-g-MWNTs 전체 중량의 약 10%임을 알 수가 있다.

3.2. Dispersibility of TDI-g-MWNTs in the PU Matrix

Figure 5(a)는 순수한 MWNTs를 PU 매트릭스 안에 분산시킨 필름의 단면을 보여주고 있다. 순수한 MWNTs는 고르지 못한 분산성을 갖지 못하고 응집하는 현상을 볼 수 있으며, MWNTs 사이의 미세 구멍으로 보아 PU 매트릭스와 MWNTs의 상용성(compatibility)이 떨어짐을 알 수 있다. 본 연구에서는 PU 매트릭스와 같은 구조의 PU를 MWNTs에 도입함으로써 MWNTs와 PU 매트릭스 사이의 상용성을 향상시켜 MWNTs의 응집현상 없이 좋은 분산성을 가짐을 Figure 5(b)

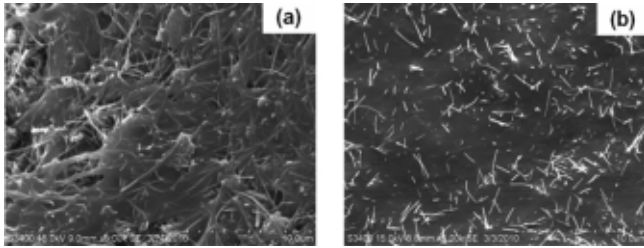


Figure 5. SEM image of the (a) TDI-PU (Surface) and (b) TDI-PU (Cross section).

에 도식하였다. 기존의 연구는 동시 중합(in-situ)법을 이용하여 분산성을 향상시키는 방법에 국한되었으나, 본 연구에서는 MWNTs의 말단기를 PU구조로 기능화 시키면서 간단한 블렌딩 방법으로 분산성이 확보되는 PU/CNT 복합체를 제조하였다.

3.3. Electro Conductivity

전기 전도성 충전제로 이루어진 복합체의 전기 전도성은 이른바 percolation threshold 현상을 보이는 것이 일반적이며 아래의 식에 의해 전기전도성의 거동을 해석할 수 있다[17,18].

$$\sigma = \sigma_0 (\phi_f - \phi_{f0})^S \quad (2)$$

여기에서 σ_0 는 충전제의 전도도에 따른 비례상수, ϕ_{f0} 는 percolation threshold에 해당하는 전류가 흐르기 위한 임계 농도이고, 임계지수는 충전입자 클러스터(cluster), 입자간의 tunneling 효과 등에 의해 결정지어질 수 있는 변수는 S로 표현하고 있다. 탄소 나노튜브와 같이 무질서하게 배열된 로드(rod)형 충전제는 percolation threshold상의 critical concentration 값이 매우 낮음이 알려져 있다. 탄소 나노튜브와 같이 로드(rod)형을 가지고 있으며 고분자 매트릭스상 안에서 무질서하게 배열이 되는 물질은 percolation threshold상의 임계농도가 낮은 값을 가지게 된다. 또한 S는 로드(rod)형 입자가 3차원에 무질서하게 배열되어 있을 시 그 값이 2.0에 가까워짐이 알려져 있고, 일반적으로 높은 aspect ratio를 가지는 탄소 나노튜브 충전제의 경우 임계농도 값은 0.01에서 0.001사이에서 존재하게 된다고 알려져 있다[17].

본 연구에서는 앞서 제조된 TDI-PU 복합체의 전기전도성을 TDI-g-MWNTs의 농도에 따라 측정하였으며 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 기능화된 TDI-g-MWNTs의 농도가 0.7 wt%에서부터 percolation threshold 현상이 일어남을 관찰할 수 있으며 1.5 wt%에서 10^7 배에 가까운 전도성 변화가 생김을 알 수 있다. 또한 0.7~1.5 wt%에서 전도성 충전제의 전도성 영역이 형성되는 임계농도(critical concentration)가 형성됨을 확인할 수 있다.

앞서 기술한 percolation threshold 형태의 전기 전도성 거동에 있어서 특징 변수(characteristic parameter)들을 각각 최소 자승법(least square fitting)을 이용하여 구하였으며 그 값을 Table 1에 나타내었다.

일반적으로 무질서하게 배열된 로드(rod)형 충전제는 percolation threshold상의 critical concentration 값이 매우 낮음이 알려져 있다. 또한 임계지수 S는 탄소나노튜브와 같은 형태의 로드형 입자가 3차원에 무질서하게 배열되어 있을 시 그 값이 2.0에 가까워짐이 알려져 있다 [17-20]. 이와 관련하여 CNT-고분자 복합체의 다양한 임계지수 및 percolation 현상에 대한 연구가 매우 많이 진행되어 왔으며 W. Bauhofe 그룹은 최근 연구를 통하여 여러 연구를 통한 복합체의 다양한 percolation threshold 현상에 대한 고찰과 임계지수 및 임계 농도에

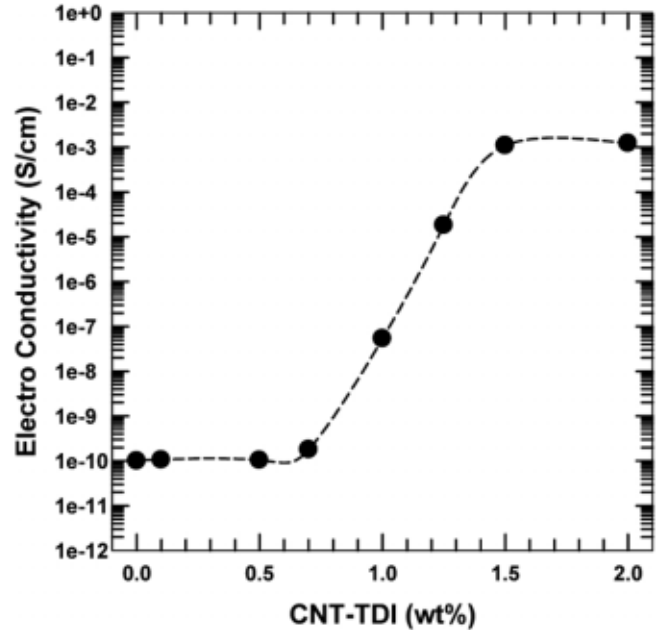


Figure 6. The electro-conductivity of TDI-PU.

Table 1. The Percolation Threshold Fraction ϕ_c and the Critical Exponent S for TDI-PU Composite

Percolation parameters	TDI-PU
ϕ_c (wt%)	0.78
S	0.945

대한 비교 분석을 하였다[21]. 위의 연구에 따르면 복합체의 임계지수는 CNT의 종류 및 고분자 매트릭스에 따라 매우 광범위한 값을 가지며 또한 복합체 제조 방법 및 표면처리 기술에 따라서도 그 값이 매우 다양하게 나타나게 된다.

Table 1에서 나타난 바와 같이 본 연구에서 나타는 전도성 거동은 각기 특징 변수, 즉 임계농도 약 0.78 wt%와 임계 지수 0.945에서 가장 정확한 거동을 묘사할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 TDI를 기본으로 한 PU 매트릭스 내에 고른 분산성을 가질 수 있게 MWNTs말단기에 TDI의 PU 매트릭스의 구조와 같은 PU기를 도입하여 전도성 복합체를 제조하였다. MWNTs의 말단기에 PU를 도입하는 각 단계는 FT-IR, TGA 그리고 SEM 분석을 통하여 도입여부를 확인하였다. 복합체 내에서의 MWNT의 분산성은 SEM을 통해 순수한 MWNTs보다 기능화 시킨 MWNTs의 분산성이 PU 매트릭스 내에서 향상되었다. 이는 PU 매트릭스와 MWNTs의 말단기가 PU를 갖고 있어 복합체 제조 시 고분자 매트릭스와의 상용성이 향상되어 분산성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 복합체의 전기전도성은 PU 매트릭스의 polymer 대비 질량비에 따라 측정하였으며 임계농도는 0.78%에서 나타났고, 임계지수는 S = 0.945를 나타내었다. 본 연구에서의 복합체의 전도성은 percolation threshold의 거동을 보임을 확인하였다.

감 사

이 논문은 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2009-0089952).

참 고 문 헌

1. J. Xiong, Z. Zheng, X. Qin, M. Li, H. Li, and X. Wang, *Carbon*, **44**, 2701 (2006).
2. T. Uchida and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 985 (2005).
3. V. Datsyuka, M. Kalyvaa, K. Papagelis, J. Partheniosa, D. Tasisb, A. Siokoua, I. Kallitsisa, and C. Galiotisa, *Carbon*, **46**, 833 (2008).
4. S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4613 (2000).
5. Y. Gao, Y. Wang, J. Shi, H. Bai, and B. Song, *Polym. Test.*, **27**, 179 (2008).
6. S. M. Yuen, C. C. M. Ma, Y. Y. Lin, and H. C. Kuan, *Comp. Sci. Technol.*, **67**, 2564 (2007).
7. J. Ryszkowska, *Mater. Charact.*, **60**, 1127 (2009).
8. J. H. Ko, J. C. Kim, and J. H. Chang, *Polymer (Korea)*, **33**, 333 (2009).
9. H. G. Im, H. M. Kim, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **32**, 340 (2008).
10. H. G. Im, H. S. Lee, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **31**, 543 (2007).
11. T. C. Wen, Y. L. Du, and M. Digar, *Euro. Polym. J.*, **38**, 1039 (2002).
12. H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, and R. A. Vaia, *Polym.*, **46**, 4405 (2005).
13. Y. L. Du and T. C. Wen, *Mater. Chem. Phys.*, **71**, 62 (2001).
14. S. M. Kim, N. S. Kwak, Y. K. Yang, B. K. Yim, B. Y. Park, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **29**, 253 (2005).
15. J. Y. Kwon and H. D. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **43**, 3973 (2005).
16. S. D. Lee, O. J. Kwon, B. C. Chun, J. W. Cho, and J. S. Park, *Fib. Polym.*, **10**, 71 (2009).
17. S. J. Yun, H. G. Im, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **34**, 97 (2010).
18. L. Hu, D. S. Hecht, and Gruner, *Nano Lett.*, **4**, 2513 (2004).
19. R. Zhang, A. Dowden, H. Deng, M. Baxendale, and T. Peijs, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1499 (2009).
20. C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, *Comp. Sci. Technol.*, **64**, 2309 (2004).
21. W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, *Comp. Sci. Technol.*, **69**, 1486 (2009).