

판상형 충전제의 함량과 배향에 따른 PP복합체의 영률 변화 연구

서상범 · 이용현* · 정선경** · 이승구*** · 이기윤*†

동부 CNI 연구소, *충남대학교 고분자공학과

자동차부품연구원, *충남대학교 유기소재첨유시스템공학과

(2011년 8월 22일 접수, 2011년 10월 10일 수정, 2011년 10월 11일 채택)

Empirical Study on the Effects of the Content and the Orientation of the Disk Shape Fillers on the Modulus of PP Composites

Sang Bum Seo, Yong Hyun Lee*, Sun Kyoung Jeoung**, Seung Goo Lee***, and Kee Yoon Lee*†

Dongbu Create and Innovate Institute, Daejeon 305-708, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

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

***Department of Advanced Organic Materials & Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received August 22, 2011; Revised October 10, 2011; Accepted October 11, 2011)

초 록: 이 논문은 판상형 충전제의 함량과 배향에 따라 폴리프로필렌 복합체의 영률 변화에 미치는 영향을 연구하였다. 이론적인 예측은 Lee와 그의 연구자들에 의해 제안된 두 개의 종횡비, $\rho_\alpha = a_1/a_3$ 과 $\rho_\beta = a_1/a_2$ 를 이용하여 3차원 타원체의 형상을 계산하였고 실험값과 비교 분석하였다. 판상형 충전제로 운모와 탈크를 사용하였다. 충전제의 형태는 SEM을 이용해 관찰하였고, 종횡비는 고분자의 흐름을 기준으로 좌표축을 설정하여 통계적 방법으로 계산하였다. 충전제가 운모인 경우에 $\rho_\alpha = 13.5$ 와 $\rho_\beta = 1.8$ 이었고, 탈크의 경우는 $\rho_\alpha = 3.8$ 과 $\rho_\beta = 1.4$ 이었다. 또한 충전제의 2개의 종횡비와 함량이 기계적 물성에 미치는 영향을 실험적으로 연구하였다. 운모의 경우 30 wt% 함량일 때 E_{11} 이 약 2.7배 향상되었다. 탈크의 경우는 E_{11} 이 약 2.3배 향상하였다.

Abstract: This paper studied the effects of the content and the orientation of the disk shape fillers on the modulus of PP composites. The experimental results were compared with the theoretical calculations which included the three dimensional ellipsoids and analyzed by two aspect ratios, $\rho_\alpha = a_1/a_3$ and $\rho_\beta = a_1/a_2$ proposed by Lee and his researchers. Mica and talc were used as disk shape fillers in the composites. The shapes of mica and talc were observed by SEM and aspect ratios were statistically calculated. For the case of mica, the average aspect ratios were $\rho_\alpha = 13.5$ and $\rho_\beta = 1.8$, and for the case of talc, they were $\rho_\alpha = 3.8$ and $\rho_\beta = 1.4$. Also, the effects of two aspect ratios and the content of filler on the mechanical properties were studied: For 30 wt% of mica, E_{11} increased up to about 2.7 times, and for the other case of talc, E_{11} increased up to about 2.3 times, respectively.

Keywords: modulus, composite, aspect ratio, polypropylene, mica, talc.

서 론

두 가지 이상의 재료가 서로 혼합되어 목적에 적합하고 우수한 특성을 나타낼 수 있는 복합재료는 충전제의 형상에 따라 섬유강화 복합재료, 입자강화 복합재료로 구분되고 기지체에 따라 고분자복합재료, 금속복합재료, 세라믹복합재료로 나누어진다. 본 연구에서는 연구대상인 고분자 복합재료의 경우는 상대적으로 유연한 연속상의 고분자가

높은 인장강도를 갖는 충전제를 둘러싸고 있는 구조를 일반적으로 갖고 있다.

본 연구에서 고분자의 기지체로 사용된 PP(polypropylene) 수지는 밀도가 비교적 낮으며, 강한 내화학 약품성과 저수분 흡수율 등의 우수한 성질을 갖고 있고 성형 가공 시 안정된 작업을 보장할 수 있는 비교적 넓은 온도범위에서의 열 안정성을 보유하고 있다. 하지만, Nylon, PBT (polybutylene terephthalate), PET(polyethylene terephthalate), PC(polycarbonate) 등의 범용 엔지니어링 플라스틱과 비교할 때 기계적 강도가 현저히 낮은 것이 사실이다. 이러한 단점들을 보강하기 위해서 여러 가지 충전제를 사용하여

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

복합체로 만든다. 이 충전제는 기계적 강도를 강화시키는 역할을 하여 복합재료의 물성을 사용 용도에 적합한 정도로 향상시킨다.

복합재료의 기계적 성질을 결정하는 충전제의 영향에 대한 이론적인 연구와 실험적인 연구가 오랫동안 진행되어 왔다.^{1,12} Eshelby는¹ 복합체의 물성을 해석하기 위해 Mori & Tanaka의² 평균이론과 전이텐서를 이용하여 수학적 접근을 가능하게 해주었다. 또한 배향된 충전제의 기계적 특성을 예측하기 위해 많은 수학적 접근이 제안되었는데 그 중에 Halpin & Tsai는³ 고분자 기지체에 보강된 섬유형태의 충전제를 함유한 복합체의 거동을 간단한 수식으로 정리하였다. 특히 복합재료는 충전제의 종횡비 (aspect ratio)와 배향성, 함유량에 따라 영향을 받으며, 충전제와 기지체의 접착과 연관된 화학적 특성에도 큰 영향을 받는다는 것을 보여주었다. Tandon & Weng은⁴ 기하학적인 해석을 이용하고 탄성 이론을 적용하여 복합체의 기계적 물성을 2차원으로 해석하였고 Lee & Paul은⁵ 복합체의 영률을 예측하는 3차원 탄성계수의 거동을 해석하였다. 그리고 3차원 충전제 형상의 이론과, 고분자 PP를 연속상의 기지체로 사용하여 구형, 실린더형 등에 관한 실험적인 고찰이 Lee와 그 연구자들에 의해 발표되었으며^{16,17} 본 연구는 연속되는 것으로 3가지 축의 변수를 해석하는 두 개의 종횡비를 도입하며 판상형 충전제의 함유량과 배향에 따라 복합체의 3차원 탄성계수의 거동에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 실험적인 연구를 진행하였다.

이론

Tandon & Weng은⁴ Figure 1로 무한의 탄성 기지체에 타원형 충전제로 구성된 복합재료에 대해 해석하였다. 복합체 경계에서 기지체와 충전제가 균일하고 완벽한 접착의 이상적인 상태로 가정되며, 일관된 응력과 변형률이 나타나는 경우에 Figure 1(a)는 균일한 물질인 Figure 1(b)와 같이 나타낼 수 있고 그와 대응하여 충전제의 부분에 transformation strain tensor ϵ^f 를 도입하는 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다. 균질의 기지체의 탄성 영률은 C^m 로써 표기하며, 배향된 3차원의 충전제는 C^f 로 주어지고, 복합체의 평형식은 Eshelby의 이론과¹ Mori & Tanaka의² 평균이론을 바탕으로 충전제와 기지체의 물성치로 구성되는 해석을 하면 다음 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} + \bar{\sigma}^m + \bar{\sigma}^f &= C^f(\epsilon^m + \tilde{\epsilon}^m + \epsilon^f) \\ &= C^m(\epsilon^m + \tilde{\epsilon}^m + \tilde{\epsilon}^f - \epsilon^f) \end{aligned} \quad (1)$$

Figure 1(a)에서 국소적인 응력 $\alpha(x)$ 과 변형률 $a(x)$ 은 일반적으로 균일하지 않으나 복합체의 평균적인 영률로 표현하면, 식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$\bar{\sigma} = \bar{C}\bar{\epsilon} \quad (2)$$

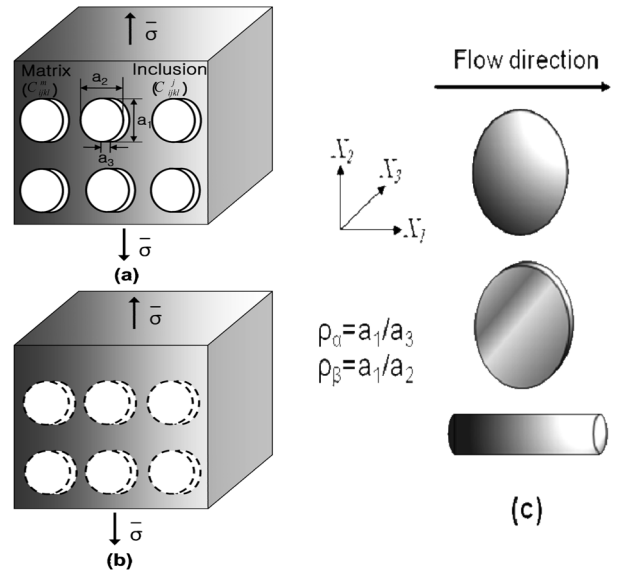


Figure 1. A composite formed from aligned ellipsoidal inclusions ($a_1 > a_2 > a_3$) with two aspect ratios. (a) schematic view of heterogeneous composites; (b) schematic view of homogeneous materials; (c) schematic view of inclusions with the shapes of sphere, disc, and fiber with their orientation relative to sample axes.

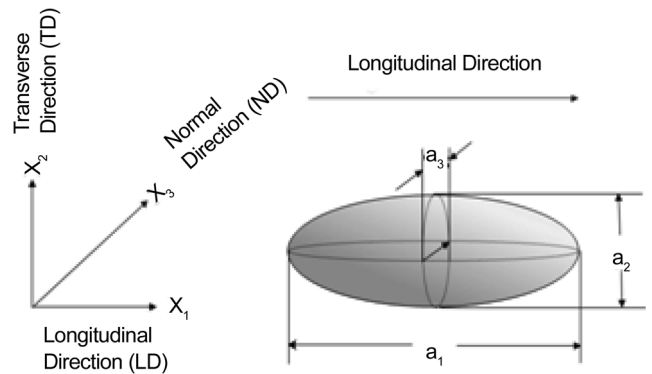


Figure 2. Schematic view of the ellipsoidal filler particles, characterized by three-dimensional geometry or two aspect ratios: a primary aspect ratio $\rho_\alpha = a_1/a_3$ and a secondary aspect ratio $\rho_\beta = a_1/a_2$ and three different directional dimensions: the longitudinal (LD), transverse (TD), and normal (ND) directions.

Figure 2에서 충전제의 좌표 방향은 세 방향의 길이가 $a_1 > a_2 > a_3$ 으로서 x_1, x_2, x_3 의 방향으로 3차원의 해석이 가능하도록 하였다. x_1 은 종단방향(longitudinal direction; LD)의 좌표축을, x_2 는 횡단방향(transverse direction; TD)의 좌표축을, 그리고 x_3 는 수직방향(normal direction; ND)의 좌표축을 뜻한다. 이를 위의 식으로 해석하기 위해 행렬식으로 표현하면 식 (3)과 같다.⁵

$$(C_{ijkl}^f - C_{ijkl}^m)[\epsilon_{kl}^m + (1 - \phi)S_{klmn}\epsilon_{mn}^f + \phi\epsilon_{kl}^f] + C_{ijkl}^m\epsilon_{kl}^f = 0 \quad (3)$$

$\epsilon_{kl}^m, \phi, C_{ijkl}^m, C_{ijkl}^f$ 은 알려진 변수이며, 변수 ϵ_{kl}^t 을 계산할 수 있다. ϕ 는 volume fraction을 나타내며 S_{klmn} 는 Eshelby의¹ 전이텐서의 성분이다. 4차 강성 텐서를 용이하게 표현하기 위해 다음과 같이 C_{ijkl}^m 을 C_{IJ}^m 로 표기를 바꾸면 행렬식으로 계산할 수 있다.⁵

$$(C_{IJ}^f - C_{IJ}^m)[\epsilon_J^m + (1 - \phi)S_{JK}\epsilon_K^t + \phi\epsilon_J^t] + C_{IJ}^m\epsilon_J^t = 0 \quad (4)$$

다시 식 (4)를 1차 연립방정식으로 재배열하여 M_{IJ} 로 표현하면 다음과 같다.⁵

$$M_{IJ}\epsilon_J^t = M_{I7}, \quad (I \text{ and } J = 1, 2, \dots, 6) \quad (5)$$

또한 다음과 같은 행렬식으로 표현할 수 있다.⁵

$$\begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & 0 & 0 & 0 \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & 0 & 0 & 0 \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & M_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & M_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & M_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1^t \\ \epsilon_2^t \\ \epsilon_3^t \\ \epsilon_4^t \\ \epsilon_5^t \\ \epsilon_6^t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{17} \\ M_{27} \\ M_{37} \\ M_{47} \\ M_{57} \\ M_{67} \end{bmatrix} \quad (6)$$

실 험

기지체로서 대한유화공업의 PP(CB530)를 사용하였다. 충전제로서 Suzorite사의 운모(200S)와 Luzenac사의 탈크(JETFINI 3 CA)를 사용하였다. 기지체와 충전제의 물성을 Table 1에 정리하였다.

기지체와 충전제를 혼합하기 위해 L/D가 40인 이축 압출기를 사용하였다. 압출조건은 공급부부터 압출기 헤드까지 70 °C에서 200 °C로 변화시키며 설정하였으며, 다이 온도는 220 °C로 설정하였다. 스크류 회전수는 300 rpm으로 고정하였고, 이때 전체적인 토출량은 30 kg/h이었다. 시편은 상기 압출과정을 통해 만든 펠렛으로 Engel사 70 ton 사출기를 이용하여 제작하였다. 사출온도는 200 °C로 설정하였고 사출압력 및 보압은 40 bar, 사출속도는 40 mm/sec이었다. 사출성형 몰드는 HVIS(high velocity impact strength) 시험시편을 사용하였고 그의 중앙부분을 취하여 2 cm×2 cm의 실험용 샘플을 만들었다.

Table 1. Material Properties of Polymer Matrix and Disk Shape Fillers¹³⁻¹⁵

Materials	Density(Kg/m ³)	Modulus(GPa)	Poisson's ratio
PP	910	1.9	0.38
Mica	2760	172	0.25
Talc	2700	107	0.23

결과 및 토론

중형비 구하기. 복합체 내의 충전제 입자를 SEM(scanning electron microscope) 이미지로 관찰하였고 이를 통하여 중형비를 측정하였다. Figure 3에 탈크가 충전된 SEM 이미지와 이를 도식화하여 길이와 두께를 각각 표시하였다.

Figure 3(a)에 PP와 탈크의 복합체 시편사진 중 ND 방향에 평행한 부분을 SEM 사진으로 촬영하여 나타내었다. 탈크 충전제가 PP 기지체에 잘 배향되어 있어 3차원 형상의 탈크 3면 중 판상의 모양을 잘 보여주고 있음을 알 수 있다. 복합체 내의 탈크의 중형비를 계산하기 위해, FD방향에 평행한 PP/talc SEM 사진(Figure 3(b)) 위에 투명한 비닐 필름을 이용하여 실제 크기를 측정하였다. Figure 3(c)는 충전제의 길이를 표시하며 그렸고, Figure 3(d)는 충전제의 두께를 그려서 측정하였다. 통계적인 방법에 의해서 수평균, 가중평균, 표준편차를 각각 계산할 수 있었다. 그리고 PP/mica의 복합체의 경우는 Lee와 그의 연구자들에 의해 발표되었다.¹⁶

약 300~400개 샘플 중의 충전제 입자 배열 과형상 및 분포를 조사하였다. 특히 10 wt%의 운모가 포함된 복합체의 충전제 약 200개의 입자의 길이와 두께를 측정하여 그 결과를 Figure 4의 막대 그래프로 보여주고 있다. 도수 분포도에서의 운모 충전제 크기의 분포로부터 장축(l)과 단축(t)의 평균길이를 구하는 방식은 Lee와 그 연구자들에 의해 발표되었다.¹⁶

Table 2는 PP와 판상형 충전제의 복합체를 사출하여 만든

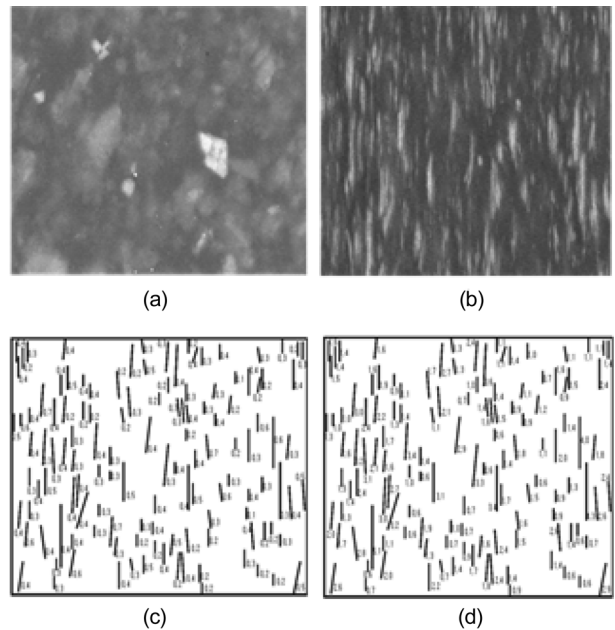


Figure 3. Images of SEM for the PP/talc composites parallel to ND (a); parallel to FD (b); schematic illustration of the length(μm) (c); thickness(μm) (d) of filler particles of 10 wt% of talc.

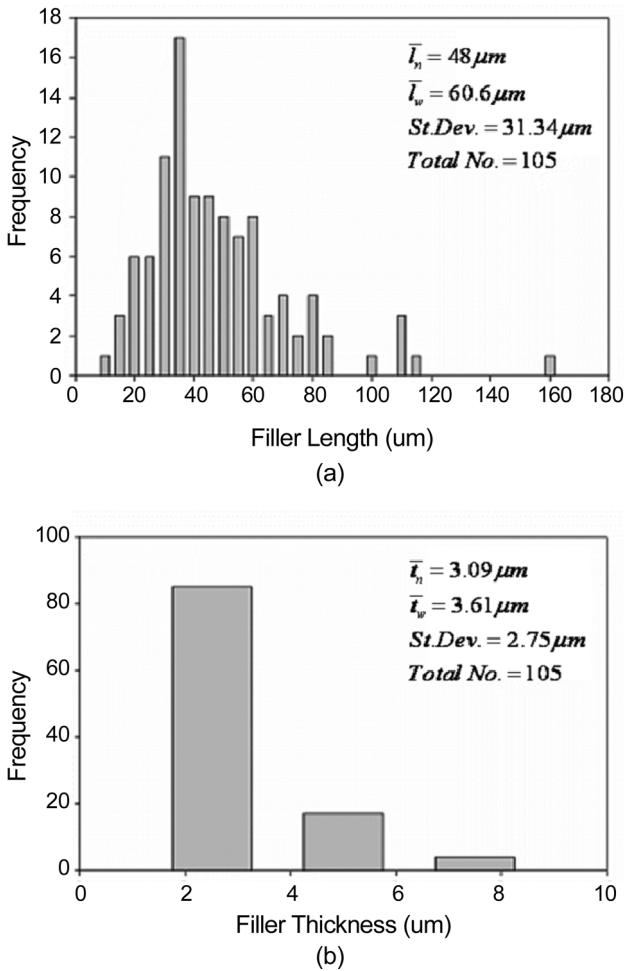


Figure 4. Histogram of mica filler length (a); filler thickness (b) for PP/mica composites.

시편의 SEM 사진으로부터 얻은 통계적인 결과를 보여주고 있다. \bar{l}_w 와 \bar{l}_n 는 충전제의 가중평균이며, \bar{l}_n 과 \bar{l}_n 는 충전제의 수평균 값이다. \bar{l}_n/\bar{l}_n 은 충전제의 수평균 종횡비이고, \bar{l}_w/\bar{l}_w 는 가중평균 종횡비이다.

Table 3은 PP/mica, PP/talc 복합체의 충전제 함량에 따른 종횡비를 나타내었고 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) PP/mica 복합체의 종횡비는 1차 종횡비와 2차 종횡비 두 가지의 종횡비가 차이가 나며, 운모의 변화에 따라 측정하였으나 평균적으로는 1차 종횡비는 13.5이고 2차 종횡비는 1.8을 보였다.

(2) PP/talc 복합체의 종횡비는 1차 종횡비와 2차 종횡비가 운모에 비해 작은 차이를 보였다. 디스크 형상에 더 가까운 특성을 보인다. 탈크에서의 평균적으로는 1차 종횡비는 3.8이고, 2차 종횡비는 1.4이었다.

이론적인 영률과 실제 영률과의 비교. PP/mica 복합체의 영률비(E_{ii}/E_m , $i=1,2,3$)를 Figure 5에서 운모 함량의 함수로서 나타내었다. 운모의 종횡비는 $\rho_\alpha=13.5$ 와 $\rho_\beta=1.8$ 임을

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
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
Talc	Parallel to FD	2.08	2.55	0.62	0.74	3.38	3.5
	Parallel to TD	1.69	2.12	0.50	0.56	3.4	3.8
	Parallel to ND	2.07	2.39	1.28	1.6	1.62	1.5

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%)				Average
		5	10	20	30	
Mica	Vol%	1.71	3.53	7.62	12.38	
	Primary	14.9	13	15.7	10.3	13.5
	Secondary	1.5	1.7	2.1	2.1	1.8
Talc	Vol%	1.17	3.61	7.77	12.62	
	Primary	4.0	3.6	3.9	3.6	3.8
	Secondary	1.4	1.5	1.3	1.3	1.4

통계적인 결과에서 얻었으므로 실험치를 근거로 이론 예상 값과 비교하기 위해 1차 종횡비 13.5와 그의 1/3인 4.5로, 2차 종횡비를 1.8과 그의 2배인 3.6로 나누어 검토하였다. Figure 5(a)는 PP/mica 복합체의 종단방향 영률비(E_{11}/E_m)에 대해 운모의 함량변화에 따른 실험적 결과와 이론적 계산 값을 비교하였다. 운모의 함량이 증가할수록 종단방향의 영률 값은 증가하였으며 실험적 결과는 이론적으로 계산된 데이터와 유사한 경향을 보였다. 운모의 함량이 12.3 vol% (30 wt%)일 때, 종단방향의 영률 비는 173% 증가하였다.

운모함량의 함수로서 PP/mica 복합체의 횡단방향의 영률비(E_{22}/E_m)를 Figure 5(b)에 나타내었다. 운모의 함량이 증가할수록 횡단방향 영률의 이론 값과 실험값이 유사하게 증가하였고, 12.3 vol%(30 wt%)의 함량일 때 종단방향의 영률 비는 143% 증가하였다. 다만, x_3 방향(ND)에서의 충전제의 효과는 그 실험 측정이 용이하지 않아 실행하지 못하였다.

PP/mica 복합체의 경우 이론적인 결과와 실험적인 경향

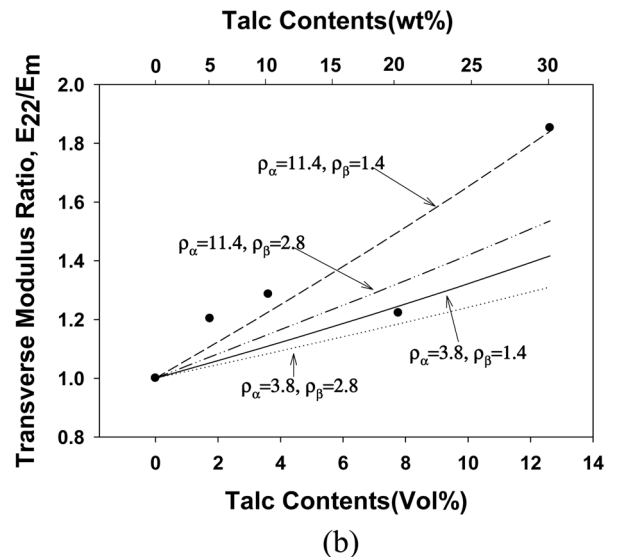
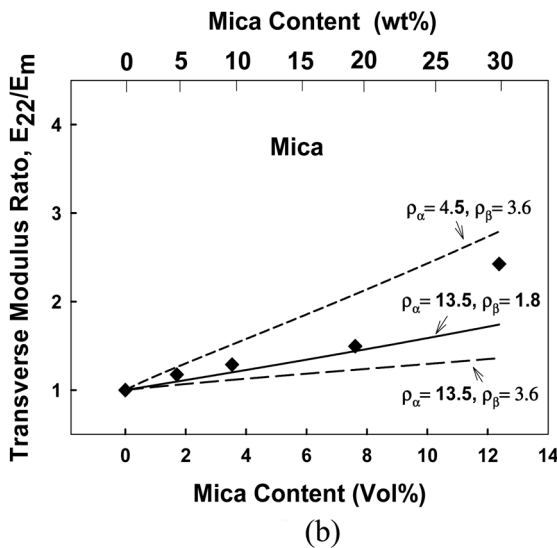
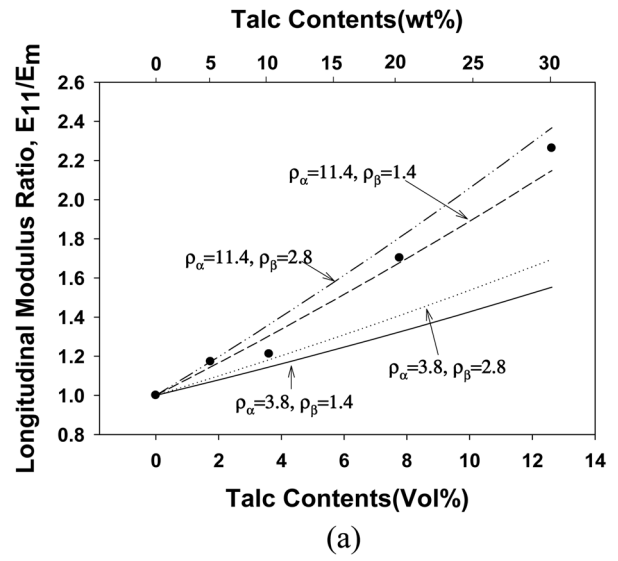
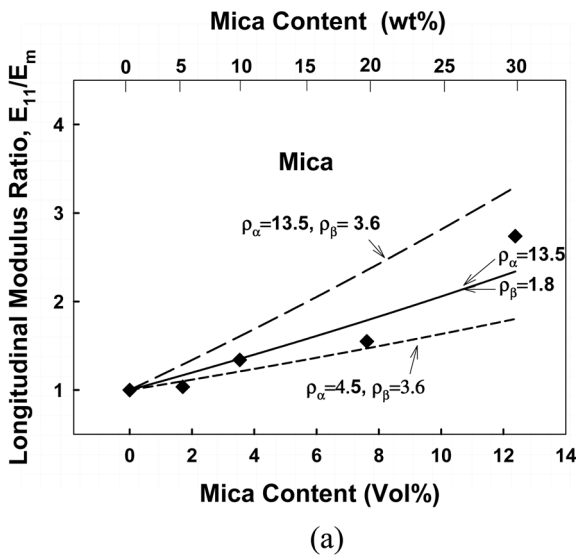


Figure 5. Comparison of longitudinal Young's modulus ratio, E_{11}/E_m (a); transverse Young's modulus ratio, E_{22}/E_m (b) of experimental data with theoretical prediction as a function of the content of mica.

Figure 6. 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 talc.

이 비교적 일치함을 보였다.

PP/talc 복합체의 영률 비를 Figure 6에서 탈크 함량의 함수로서 나타내었다. 운모와 같이 탈크의 종횡비는 $\rho_\alpha=3.8$ 와 $\rho_\beta=1.4$ 임을 SEM 사진결과에서 얻었으므로 이론 예상 값과 비교하기 위해 1차 종횡비의 실험값인 3.8과 그의 3배인 11.4, 그리고 2차 종횡비의 실험값인 1.4와 그의 2배인 2.8을 적용하여 비교, 검토하였다. 1차 종횡비는 반드시 2차 종횡비보다 커야 하므로 PP/talc 복합체의 경우에는 3배의 값인 11.4를 이용하여 비교 검토하였다. PP/talc 복합체의 흐름방향인 종단방향의 영률 비(E_{11}/E_m) 계산 결과는 Figure 6(a)에 나타내었다. 탈크의 함량변화에 따른 실험적

결과와 이론적 계산 값이 유사한 경향을 보였다. 탈크의 함량이 증가할수록 종단 방향의 영률 또한 증가하였고, 12.6 vol%(30 wt%)의 탈크 함량을 가질 때, 종단 방향의 영률비는 127% 증가하였다. 경향은 같았으나 양적인 예측에는 큰 차이가 있었다. Figure 6(b)에서 PP/talc 복합체의 횡단방향 영률 비(E_{22}/E_m) 계산결과를 탈크 함량의 함수로서 나타내었다. 탈크의 함량이 증가할수록 횡단방향 영률의 이론 값과 실험값이 유사하게 증가하였고, 12.6 vol%(30 wt%)의 함량일 때 종단방향의 영률 비는 85% 증가하였다. 운모의 이유와 같이 x_3 방향(ND)은 실험을 실행하지 못했다. 결과적으로 PP/mica 복합체의 경우와 비교하여 볼 때에

PP/talc 복합체의 이론 값은 실험 값과 큰 차이를 보임을 알 수 있었다. 이는 운모의 경우 두께가 일정한데 반해 탈크의 경우 두께의 분포에 있어 종횡비를 평균적으로 산출하는데 오차가 있었다고 사료된다. 종횡비의 통계적 처리의 새로운 접근이 필요함을 알 수 있었다.

결 론

이 연구에서는 복합체의 영률에 관한 이론적 해석의 발전과 실험적 데이터와의 비교를 목적으로 판상형 충전제를 함유하여 실험하였다. PP를 연속상 기지체로 하였으며, 충전제로서는 운모와 탈크를 사용하였다. 이론적 분석에서 사용된 모델에서는 충전제의 배향이 완전한 일방향이라는 것과 기지체와 충전제는 균일하게 분산되어있으며, 완전한 계면접착 상태를 갖는다는 것을 가정하였다. PP/mica 복합체의 경우 그 종횡비는 $\rho_\alpha=13.5$ 와 $\rho_\beta=1.8$ 이었고, 종단방향과 횡단방향의 영률은 복합체에서 운모의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. E_{11} 에서 운모 함량이 30 wt%일 때 173% 증가하였고 E_{22} 에서는 143% 증가하는 경향을 보였다. PP/talc 복합체의 경우 그 종횡비는 $\rho_\alpha=3.8$ 와 $\rho_\beta=1.4$ 이었고, 운모의 경우와 같이 탈크의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 탈크 함량이 30 wt%일 경우 종단방향의 영률 비는 127% 증가하였고 횡단방향 영률비는 85% 증가하였다. 이는 같은 판상형태일지라도 충전제 함량뿐만 아니라 종횡비도 기계적 물성에 영향을 미친다는 것을 보였다. 본 연구를 통해 충전제의 종횡비와 함량에 따라 영률에 미치는 영향을 알 수 있었고 이론적 계산을 통해 얻어진 데이터를 실험적인 결과와 비교분석하여 그 유사함을 보였다. 추후 종횡비를 통계적 처리로 분석함을 더 발전시킬 필요가 있겠다.

참고문헌

1. J. D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A241**, 376 (1957).
2. T. Mori and K. Tanaka, *Acta Metall.*, **21**, 571 (1963).
3. J. C. Halpin, *Primer on Composite Materials Analysis*, Technomic Pub. Co. Inc., Lancaster, 1992.
4. G. P. Tandon and G. J. Weng, *Polym. Compos.*, **5**, 327 (1984).
5. K. Y. Lee and D. R. Paul, *Polymer*, **46**, 9064 (2005).
6. 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).
7. K. Y. Lee, S. R. Hong, S. K. Jeoung, N. H. Kim, S. G. Lee, and D. R. Paul, *Polymer*, **49**, 2146 (2008).
8. R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, **12**, 199 (1964).
9. T. Mura, *Micromechanics of Defects in Solids*, 2nd Ed., The Hague Martinus Nijhoff, p.74 (1987).
10. C. L. Tucker and E. Liang, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 655 (1999).
11. P. J. Yoon, T. D. Fornes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 6727 (2002).
12. H. S. Lee, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers, and D. R. Paul, *Polymer*, **46**, 11673 (2005).
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*, **5**, 27 (1997).
15. J. W. Foulk III, P. A. Klein, and E. P. Chen, *A Three-Dimensional Validation of Crack Curvature in Muscovite Mica*, J. C. Hill Carnegie Mellon University, Pittsburgh, 2001.
16. J. M. Kim, S. K. Jeoung, J. H. Shim, H. Y. Hwang, and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **34**, 346 (2010).
17. H. Y. Hwang, S. K. Jeoung, J. H. Shim, J. M. Kim, and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **34**, 352 (2010).