

반응성 실리콘 고무로 개질된 에폭시 수지의 특성 2: 열적, 기계적 물성 및 모폴로지

홍영기 · 이상목*[†]

(주)평일기술연구소, *단국대학교 화학공학과

(2017년 2월 4일 접수, 2017년 2월 16일 수정, 2017년 2월 25일 채택)

Properties of Reactive Silicone Rubber Modified Epoxy Resins 2: Thermal, Mechanical, and Morphological Properties

Young Gi Hong and Sangmook Lee*[†]

Pyungil R&D Center, 1475-10, Kwanyang2-dong, Dongan-gu, Anyang, Gyeonggi-do 13949, Korea

*Division of Chemical Engineering, Dankook University, 126, Jukjeon-dong, Suji-gu, Gyeonggi-do 16890, Korea

(Received February 4, 2017; Revised February 16, 2017; Accepted February 25, 2017)

초록: 말단에 아민기를 갖는 액상 실리콘 고무로 지환형 에폭시 수지를 개질한 후 지환형 산무수물로 경화시켰다. 제조된 에폭시 수지의 열적, 기계적 물성 및 모폴로지를 TGA, DMA, UTM, impact tester, SEM을 이용하여 조사하였는데 실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 열안정성, 유연성, 인장강도, 굴곡강도 및 충격강도가 증가하였다. 인장, 굴곡 및 충격강도는 실리콘 고무 함량이 5~10 wt% 일 때 최대값을 보였다. 모폴로지를 관찰한 결과 충격강도의 증가는 에폭시 망상구조에 유연한 실록산 분절이 도입됨으로써 파단시 거친 표면을 생성시켜 충격 에너지를 흡수하는데 기인한다고 판단되었다. 이에 반응성 실리콘 고무를 지환형 에폭시수지에 소량 첨가함으로써 우수한 내후성은 물론 개선된 열적, 기계적 특성을 갖는 에폭시 수지를 제조할 수 있으리라 사료된다.

Abstract: Cycloaliphatic epoxy resins were modified with amino group terminated silicone rubber and cured with cycloaliphatic anhydride. Thermal, mechanical properties and morphology of the epoxy resins were investigated by TGA, DMA, UTM, impact tester, and SEM. Thermal stability, flexibility, tensile, flexural, and impact strengths of the epoxy resins increased with increasing silicone rubber content. The tensile, flexural, and impact strength has a maximum value at 5~10 wt% of silicone rubber content. The morphology revealed that the impact strength increase was due to the flexible siloxane segment introduced into epoxy network, which caused the rough fractured surface and absorbed the impact energy. Therefore it was thought that the epoxy resins with improved thermal and mechanical properties as well as good weatherability can be manufactured by adding a small amount of the reactive silicone rubber into the cycloaliphatic epoxy resins.

Keywords: silicone rubber, cycloaliphatic epoxy, cycloaliphatic anhydride, weatherability, impact modified.

서 론

에폭시 수지는 기계적, 화학적, 전기적인 모든 특성이 우수하여 전기전자재료, 우주항공 복합재료 등으로 널리 사용되고 있는 우수한 범용소재이나, 소재가 취성(brittleness)인 특성을 갖고 있어 이를 개선하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 각종 고무를 첨가하거나 실리콘이나 우레탄 성분의 고분자와의 반응을 통한 물성개선 등이 소개되고 있다.^{1,2} 특히, 최근에는 실록산과의 에폭시와의 코폴리머화의 연구가 많이

진행되어 있다.³⁻⁵ 그러나 실록산과의 코폴리머화는 반응과정이 복잡하고 현장에서 즉시 적용하여 활용하기에는 여러 가지 공정을 거쳐야만 하는 매우 복잡하고 까다로운 관리가 수행되어야 한다.

에폭시 수지의 물성들은 경화 후의 망상구조뿐 아니라 경화 전에 수지와 경화제의 화학구조로 미리 결정된다. 따라서 분자사슬을 구성하는 분절의 종류와 구조, 가공시 경화조건 등은 망상구조에 지대한 영향을 미치게 된다. 상업공정에서 반응을 더 잘 조절하여 최종제품의 물리적 특성을 최적화하기 위해서는 여러 온도에서의 경화속도와 반응 활성화 에너지를 알아야 한다. 따라서 에폭시 수지의 구조와 물성의 관계를 조사하기 위해서는 경화 속도론의 연구가 필수적인바 본 연구에 앞서 DSC를 이용하여 반응속도론 연구를 기수행하였다.⁶

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s_mlee@naver.com

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

본 연구에서는 먼저, 상용화된 반응성 아민기를 함유하고 있는 액상 실리콘 수지를 지환형 에폭시 수지에 반응시켜 실록산 분절을 갖는 개질된 에폭시 수지로 개량하였다. 그리고 이렇게 개량한 수지를 산무수물 경화제와 이미다졸 반응 촉진제를 이용하여 경화하여 열적 특성과 기계적 특성을 살펴 보았다.

실 험

원료. 본 연구에서 사용된 에폭시 수지는 지환형으로 당량이 164-177 g/mol인 하진캠텍의 ES602를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 액상 실리콘수지는 아민 당량이 250-270 g/NH인 Dow의 DC3055를 사용하였다. 경화제로는 당량이 166 g/mol인 하진캠텍의 HJ5500(methyl hexahydrophthalic anhydride)를 사용하였고, 반응촉진제는 일본 시코쿠카세이(四國化成)의 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole(2E4MZ-CN)을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 물질의 구조식과 경화반응 후 예상되는 분자구조를 각각 Figure 1과 Figure 2에 도시하였다.

반응성 실리콘고무 개질 에폭시 수지의 제조. 본 연구를 위한 시료의 혼합 배합비는 Table 1과 같다. 50 °C로 예열된 실리콘수지와 에폭시를 500 rpm으로 10분간 혼련한 후, 진공오븐에서 40분간 감압하여 혼련시 발생된 기포를 제거하면서 에폭시와 실리콘수지를 반응시켜 실리콘 고무 개질 에폭시 수지를 제조하였다. 여기에 경화제와 반응 촉진제를 넣고 실온에서 400 rpm으로 15분간 혼련하고 진공오븐에서 15분간 감압하여 기포를 제거한 뒤 시편 금형에 주입하였다. 금형을 진공 오븐에 넣고 15분간 기포를 제거하고 150 °C에서 18시간 경화시켜서 기계적 물성 측정을 위한 시편을 제작하였다. 인장강도 시편은 게이지 거리가 20 mm인 100×25×2 mm의 인장 크립형이고, 굴곡과 아이조드 강도시편은 120×10×4 mm, DMA시편은 60×10×2 mm의 크기로 제작하여 실험하였다.

열적특성 분석. 경화물의 유리전이온도를 측정하기 위하여

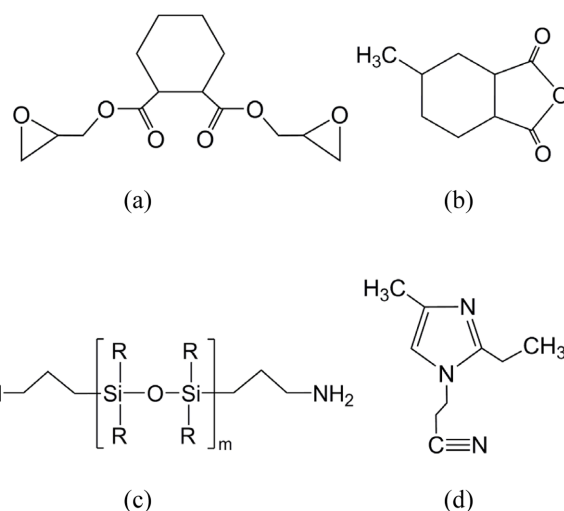


Figure 1. Chemical structures of epoxy resin, silicone rubber, hardener and accelerator used in this study: (a) epoxy (ES602); (b) hardener (HJ5500); (c) silicone rubber (DC3055); (d) accelerator (2E4MZ-CN).

Table 1. Compositions (by Weight) of Silicone Rubber Modified Epoxy Resins (SMEs) at Different Silicone Rubber Contents

Sample code	Epoxy	Silicone rubber	Hardener	Accelerator
SME0	100	0	105	1
SME5	95	5	97	1
SME10	90	10	88	1
SME20	80	20	71	1

시차주사 열량계(DSC, DSC2910, TA Instrument)를 사용하였다. 시료 10±3 mg을 hermetic pan에 담아 질소조건하에서 20 °C/min의 승온속도로 동적주사하여 측정하였다. 경화물의 열분해성은 열중량 분석기(TGA, TGA2950, TA Instrument)를 사용하여 질소조건 하에서 50~700 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 경화물의 온도 변화에 따른 기계적인

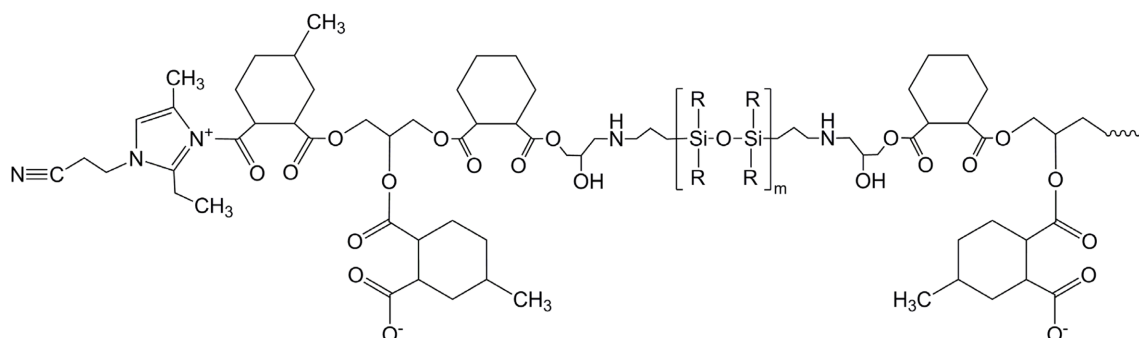


Figure 2. Schematic of molecular structure after cure reaction of silicone rubber modified epoxy resin with anhydride.

물성변화는 동력학적 분석기(DMA Q800, TA Instrument)로 -100~200 °C까지 1 Hz frequency, 5 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

모폴로지. 주사전자현미경(SEM, Hitachi model S-2200C)을 사용하여 모폴로지를 관찰하였다. 이를 위한 시험편은 충격강도 실험 후 파단된 시편을 이용하였다. 모든 시험편은 단면을 gold coating하여 사용하였다.

기계적 강도측정. 인장 및 굴곡시험은 만능시험기(UTM, LR-5K, Lloyd Instrument)를 사용하여 각각 5 mm/min, 2 mm/min 속도로 모든 시편에 대하여 측정하였다. 시편은 각각 ASTM D638, ASTM D790을 만족하는 시편으로 제작하였고, 측정값은 총 6개의 평균값을 구했다. 아이조드 충격시험은 notch를 1.5 mm×0.25R로 가공하여 이태리 CEAST사의 충격시험기를 사용하여 ASTM D256에 의거하여 측정하였다. 측정값은 총 6개의 평균값으로 얻었다.

결과 및 토론

열안정성. Figure 3에 실리콘 고무 개질 에폭시 수지의 TGA 곡선 및 DTG곡선을 도시하였다. 에폭시 수지는 약 300 °C 부근부터 서서히 질량이 감소하여 430 °C 부근에서 최대 분해 속도를 보이다가 450 °C 부근에서 거의 완전히 분해되었는데 실리콘 고무를 첨가함에 따라 이러한 경향은 더 낮은 온도로 이동되었고 분해 후에는 회분이 생성되었다. 실리콘 고무 첨가량이 증가함에 따라서는 경향에 그다지 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보였으며 결과를 Table 2에 정리하였다.

에폭시 수지의 열분해는 가수분해, 열적산화, 그리고 가교 구조의 절단으로 이어지는 일련의 과정을 통하여 일어난다. 열분해반응의 반응 활성화 에너지는 Horowitz와 Metzger의 반응 속도론 적분식으로부터 구할 수 있다.^{7,8}

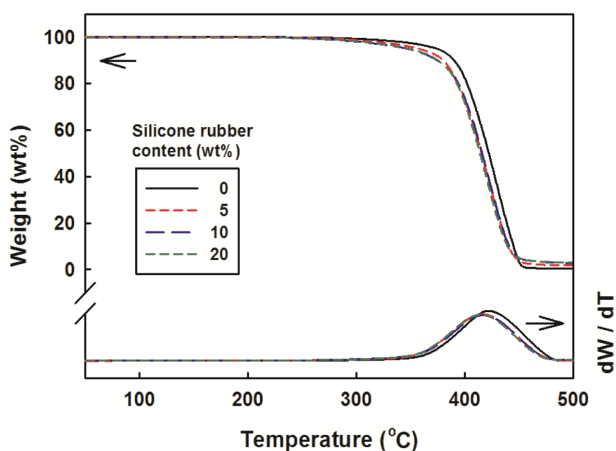


Figure 3. TGA thermograms of silicone rubber modified epoxy resins at different silicone rubber contents.

Table 2. TGA Results of Silicone Rubber Modified Epoxy Resins

Sample code	Residual (wt%)	$T_{5\text{ wt\% loss}}$ (°C)	T_{max} (°C)	E_a (kJ/mol)	IPDT (°C)
SME0	0.49	375	431	226	368
SME5	1.60	348	419	207	371
SME10	2.03	350	423	198	382
SME20	2.17	355	421	196	389

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = E_a \theta / (RT_{\text{max}}^2) \quad (1)$$

여기서, α 는 분해분율, E_a 는 열분해 활성화 에너지, T_{max} 는 최대분해 속도에서의 온도, $\theta = T - T_{\text{max}}$ 이고 R 은 이상기체상수이다. Figure 4는 식 (1)에서 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ 와 θ 를 plot한 것으로 실리콘고무 함량이 증가함에 따라 회분량은 증가하였지만 열분해 활성화 에너지는 감소하는 경향을 보였고 10 wt%이상에서는 거의 일정하였다. 여기에서 구한 활성화 에너지 값을 Table 2에 추가하였다.

한편, 열안정성을 면적비로 얻어지는 정량적인 수치로 나타내는 적분 열분해 진행온도(IPDT, integral procedural decomposition temperature)는 Doyle에 의해 다음과 같은 식으로 제안되었다.⁹

$$IPDT = \frac{(S_1 + S_2)^2}{S_1(S_1 + S_2 + S_3)} \times (T_f - T_i) + T_i \quad (2)$$

여기서, T_f 와 T_i 는 각각 실험초기와 최종온도인데 본 연구에서는 각각 50 °C와 700 °C이다. S_1 , S_2 및 S_3 는 Figure 5에서와 같이 실험구간에서의 질량과 온도 구간의 곱을 나타내는

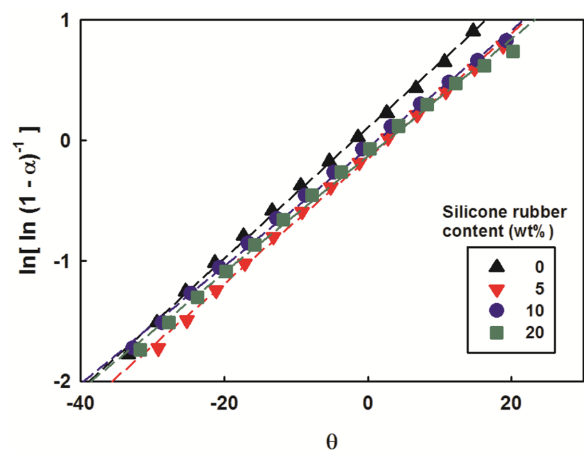


Figure 4. Kinetics of thermal decomposition of silicone rubber modified epoxy resins by Horowitz-Metzger method.

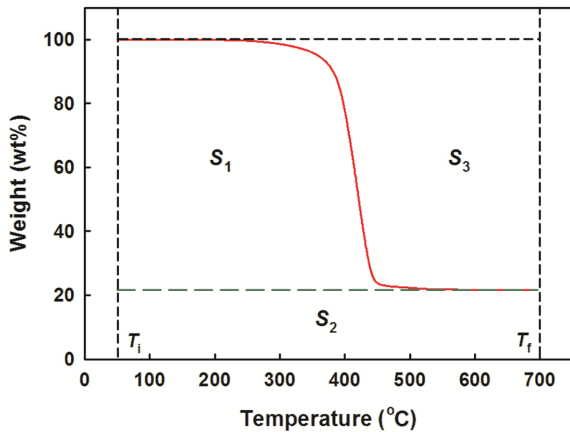


Figure 5. Schematic diagram of the Doyle's method for determining the IPDT.

것으로 그림에서 면적에 해당한다. S_2 는 회분량과 온도구간의 곱으로 정의되며 S_1 은 분해곡선 아래면적에서 S_2 를 뺀 값이고 S_3 는 전체면적에서 분해곡선 아래면적을 제외한 면적으로 정의된다.

Figure 6에 실리콘 고무 함량에 따라 Doyle의 식으로 구한 IPDT와 함께 Horowitz와 Metzger 적분식으로 구한 활성화 에너지를 도시하였다. 실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 IPDT는 증가하는 경향을 보인 반면에 열분해 활성화 에너지는 근소하게 감소하는 상반된 결과를 나타내었다. 위의 두 가지 방법 다 내열성의 지표를 의미하나 열분해 활성화 에너지는 단순히 분해곡선의 모양에 따른 최대 반응속도 과정만을 이용하여 구한 값으로는 실용적인 내열성을 나타내는데 있어서 다소 부족한 면이 있다. 반면에, IPDT의 경우는 열분해 초기부터 시작하여 내열성에 민감한 반응 종료 후의 회분량에 대한 데이터를 포함하는 등 열분해 전체 과정을 반영하기 때문에 본 연구의 목적에 보다 더 부합한 것으로 사료된다.^{10,11}

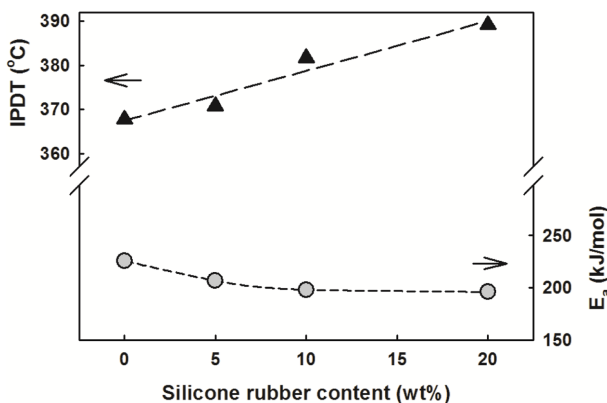


Figure 6. IPDTs and activation energies at different silicone rubber contents.

동력학적 특성. Figure 7은 DMA로 측정된 완전히 경화된 에폭시 수지의 저장 탄성률 결과이다. 경화된 저장 탄성률은 -100 °C 부근에서 3500 MPa에 가까운 값을 보이는데 이는 주로 망상의 분자구조가 동결되기 때문이다. 높은 온도(>100 °C)에서는 이러한 저장 탄성률이 급격히 감소하는데 전체 망상을 구성하는 분자 분절들의 움직임에 따라 재료가 유연하게 되기 때문이다. 실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라서는 저온에서는 큰 영향이 없는 반면에 고온에서는 전이 온도가 감소하는 경향을 나타냈는데 이는 고온에서의 고무상의 낮은 저장 탄성률 값에 기인하는 것으로 사료된다.

Figure 8은 온도변화에 따른 감쇄율(damping factor, $\tan \delta$)의 변화를 보여주고 있다. -100~0 °C 온도 범위에서 작고 넓은 피크가 나타나는데 β 전이라고 부르는 이러한 완화과정은 매우 낮은 온도에서 나타나고 경화된 에폭시의 충격강도를 좋게 해준다. 또 다른 높은 강도의 완화피크는 저장 탄성률의 급격한 감소와 함께 높은 온도에서 나타나는데 이 과정은

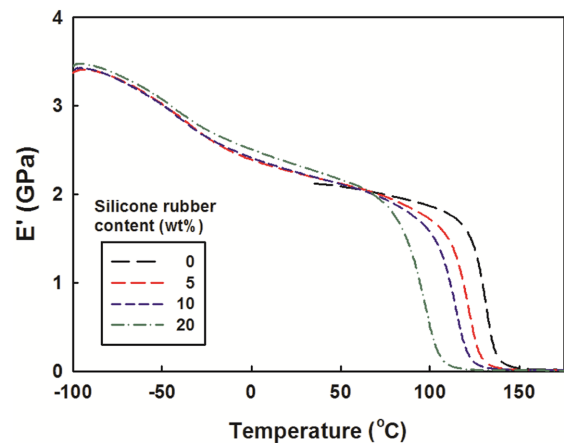


Figure 7. Storage modulus of silicone rubber modified epoxy resins at different silicone rubber contents.

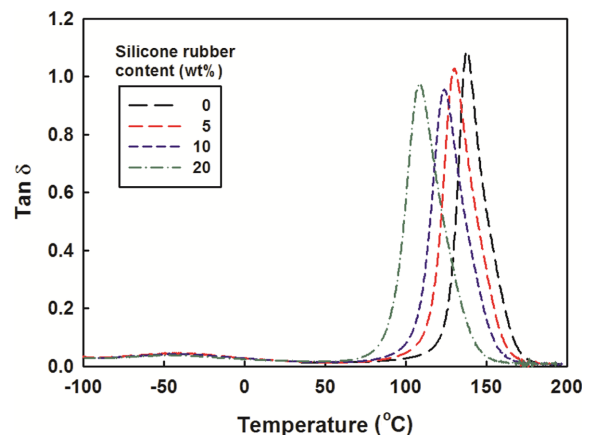


Figure 8. Tan δ of silicone rubber modified epoxy resins at different silicone rubber contents.

Table 3. Thermo-mechanical Properties of Silicone Rubber Modified Epoxy Resins at Different Silicone Rubber Contents

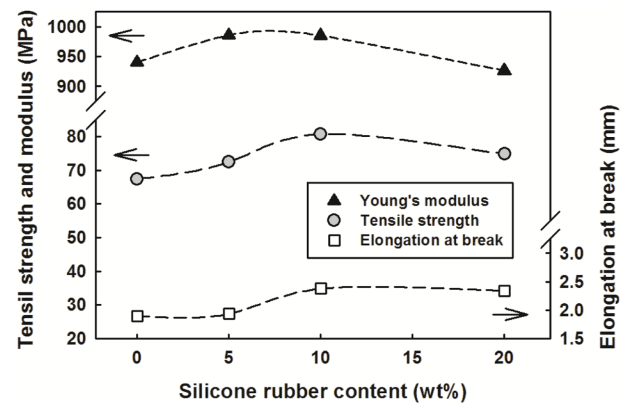
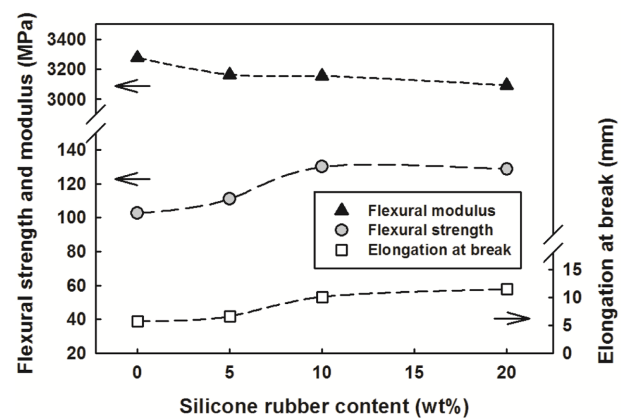
Sample code	T_g DSC ($^{\circ}\text{C}$)	T_g DMA ($^{\circ}\text{C}$)	T_{β} ($^{\circ}\text{C}$)	E' at 25 $^{\circ}\text{C}$ (MPa)	E' at T_g+30 $^{\circ}\text{C}$ (MPa)
SME0	135	146	-41	2290	18
SME5	130	139	-44	2241	10
SME10	124	132	-47	2252	11
SME20	116	118	-49	2334	8

망상구조의 유리전이로 큰 저장 에너지를 소멸시키는 전체 망상구조의 운동에 기인한다. 이러한 에폭시의 유리전이온도는 여러 응용분야에서의 조건을 만족시키기 위해 중요하다. 실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 $\tan \delta$ 의 $-50 \sim -40$ $^{\circ}\text{C}$ 근방의 T_{β} (β 전이)와 $100 \sim 150$ $^{\circ}\text{C}$ 근방의 T_g (α 전이)가 모두 저온방향으로 이동하는 경향을 보여주고 있는데 이는 에폭시 사슬보다 유연한 실록산 분절이 에폭시 망상구조 내에 증가함에 따라 나타나는 현상으로 사료된다.^{12,13} 또한 $\tan \delta$ 피크의 폭은 넓어지고 높이는 낮아지는 경향이 있는데 이는 실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 재료의 비균질성(heterogeneity)이 증가되기 때문에 나타나는 현상이라고 판단된다.^{14,15}

Table 3에 DMA 결과로 얻어진 α 및 β 전이온도와 일반적으로 사용되는 상온과 가공 온도에서의 저장 탄성률을 DSC 결과와 함께 정리하였다. DMA 데이터로부터 얻은 $\tan \delta$ 피크 온도와 DSC 결과에서 얻은 T_g 와 같은 경향을 보였다. DMA 결과에서 얻은 T_g 가 DSC 측정 값보다 단지 10 $^{\circ}\text{C}$ 정도 높은 결과를 나타내었는데 이는 DSC와 DMA의 측정 메커니즘의 차이에 의한 열적지연(thermal lag) 때문이라 생각된다.

기계적 물성. Figure 9에 인장실험 결과를 도시하였다. 실리콘 고무를 첨가함에 따라 인장 탄성률은 증가하다가 5~10 wt% 사이의 영역에서 다시 감소하는 것을 볼 수 있고 인장강도 또한 약 10 wt% 첨가할 때 최대값을 보였다. 반면에, 신장 변위는 증가하다가 10 wt% 첨가 이후에도 일정한 값을 유지하였다.

Figure 10에 굴곡실험 결과를 도시하였다. 전반적으로 굴곡강도 및 신장변위는 인장실험의 결과와 유사한 경향을 보였으나 굴곡 탄성률은 인장실험 결과와 다르게 실리콘 고무

**Figure 9.** Tensile properties of silicone rubber modified epoxy resins at different silicone rubber contents.**Figure 10.** Flexural properties of silicone rubber modified epoxy resins at different silicone rubber contents.

첨가함에 따라 약간의 감소를 보였다. 이는 인장실험과 굴곡실험의 작용 메커니즘의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 본 실험에서는 인장특성과 굴곡특성 모두에서 실리콘 고무가 약 10 wt% 첨가되었을 때 최대값을 보였다. 인장실험과 굴곡실험의 결과를 Table 4에 정리하였다.

Figure 11은 실리콘 고무 함량에 따른 아이조드 충격강도의 변화를 보여준다. 실리콘 고무가 첨가되지 않았을 때 충격강도가 약 13 kJ/m였으나 실리콘 고무를 첨가함에 따라 강

Table 4. Tensile Properties of Silicone Rubber Modified Epoxy Resins at Different Silicone Rubber Contents

Sample code	Tensile properties			Flexural properties		
	Modulus (MPa)	Strength (MPa)	Elongation at break (mm)	Modulus (MPa)	Strength (MPa)	Elongation at break (mm)
SME0	940	67.4	1.90	3280	103	5.8
SME5	986	72.5	1.93	3160	111	6.7
SME10	985	80.8	2.38	3150	130	10.1
SME20	926	74.8	2.34	3090	129	11.5

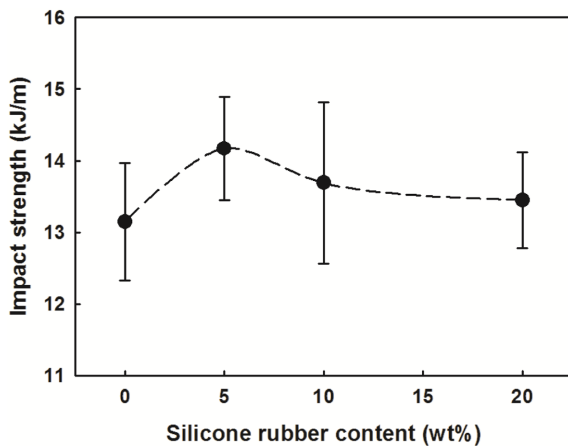


Figure 11. Notched Izod impact strength of silicone rubber modified epoxy resins at different silicone rubber contents.

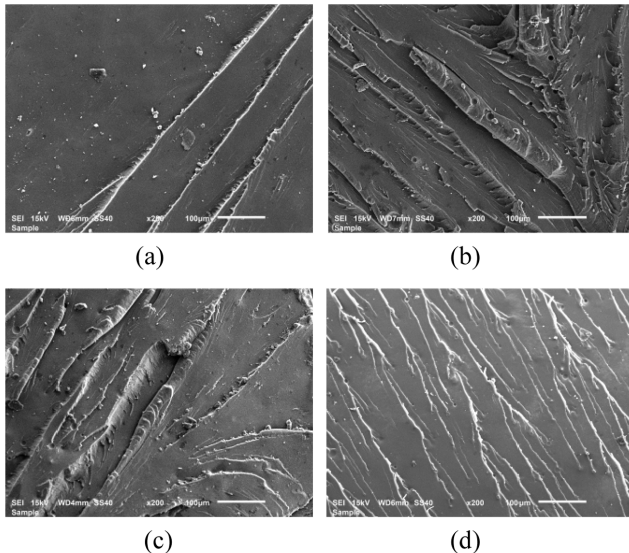


Figure 12. SEM micrographs of the failure impact surface of silicone rubber modified epoxy resins: (a) SME0; (b) SME5; (c) SME10; (d) SME20.

도가 증가하여 5 wt%를 첨가하였을 경우 충격강도가 약 14.1 kJ/m로 약 8.5% 증가하였다. 첨가량이 더 증가함에 따라서는 다시 약간 감소하였으나 순수 에폭시에 비해서는 다소 향상된 값을 보였다. 이는 인장강도와 굴곡강도의 결과와 마찬가지로 유연한 실록산 분절이 도입되어 충격시의 파괴에너지를 흡수하여 강인성(toughness)이 향상되기 때문이라 사료된다. 이러한 경향은 저장 탄성률과 가교점간의 분자량의 관계로도 설명할 수 있는데 다음과 같은 식으로 알려져 있다.¹⁶

$$E' = \frac{3\rho RT}{M_c} \quad (3)$$

여기서, E' 는 저장 탄성률, ρ 는 재료의 밀도, R 은 이상기체 상수, T 는 절대온도, M_c 는 가교점간의 분자량이다. 따라서 가교점간의 분자량은 저장 탄성률 값에 반비례하게 되는데 DMA 결과인 Table 3을 보면 충격실험을 한 상온에서의 저장 탄성률 값이 SME5가 가장 낮은 것을 볼 수 있다. 즉, SME5의 가교점간 분자량이 상대적으로 가장 크기 때문에 충격강도 값에서의 최대값이 나온 것으로 판단된다.

이러한 경향은 충격강도 실험 후 파단된 시편의 단면 모폴로지의 관찰에 의해서도 확인할 수 있다. Figure 12의 SEM 사진을 보면 실리콘 고무가 첨가되지 않은 에폭시 수지의 경우 파단면이 깨끗하게 보이는 반면에 실리콘 고무가 첨가됨에 따라 충격에 의한 파단시 거친 표면을 생성시켜 에너지를 흡수한 것을 알 수 있었고 실리콘 고무가 5 wt%일 때 표면이 제일 거칠게 보였는데 이는 충격강도 결과에 부합하였다.

결론

말단에 아민기를 포함하는 반응성 액상 실리콘 수지와 옥화용 지환형 에폭시수지를 반응시킨 후 다시 지환형 산무수물로 경화시켜 반응성 실리콘 고무로 개질된 에폭시 수지를 제조하였다. 이렇게 경화된 에폭시 수지의 열안정성을 TGA로 평가하였다. 실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 IPDT 값이 증가한 바 열안정성이 다소 개선되는 것을 알 수 있었다. DMA 분석결과 실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 $\tan \delta$ 피크온도가 낮아지는 볼 수 있는데 이는 유연성 증가에 기인하는 것이라 사료되었다. 인장강도, 굴곡강도 및 충격강도같은 기계적 물성은 실리콘 고무 첨가에 따라 전체적으로 다소 증가하였는데 인장강도 및 굴곡강도는 실리콘 고무 함량이 10 wt%일 때, 아이조드 충격강도는 실리콘 고무 함량이 5 wt%일 때 최대값을 보였다. 충격시험 후 파단면의 모폴로지를 관찰한 결과 실리콘 고무가 첨가됨에 따라 파단시 요철이 생겨 에너지를 흡수하기 때문이라 판단되었고 5 wt%에서 제일 거친 표면을 보였다. 따라서 반응성 실리콘 고무를 지환형 에폭시수지에 소량 첨가함으로써 우수한 내후성 뿐만 아니라 보다 향상된 열안정성 및 기계적 특성을 지닌 에폭시 수지를 제조할 수 있으리라 생각된다.

감사의 글: 이 연구는 2015년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음(과제번호 R201500215).

참고문헌

1. S. Kar and A. K. Banthia, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2446 (2005).
2. D. M. Dhevi, S. N. Jaisankar, and M. Pathak, *Eur. Polym. J.*, **49**, 3561 (2013).
3. K.-C. Jung, I.-T. Roh, and S.-H. Chang, *Compos. Struct.*, **119**, 195 (2015).

4. R. Li, C. Zhou, Y. Chen, H. Zou, M. Liang, and Y. Li, *High Perform. Polym.*, **29**, 36 (2016).
5. Y. Meng, J. Chu, J. Xue, C. Liu, Z. Wang, and L. Zhang, *RSC Adv.*, **4**, 31249 (2014).
6. Y. G. Hong, S. Lee, Y. J. Yoo, and J. W. Lee, *Polym. Korea*, **41**, 260 (2017).
7. M. Yaday and K. Y. Rhee, *Carbohydr. Polym.*, **90**, 165 (2012).
8. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
9. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
10. S.-J. Park, M.-S. Cho, and J.-R. Lee, *Polym. Korea*, **23**, 305 (1999).
11. Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, *Compos. Part A; Appl. Sci. Manuf.*, **41**, 806 (2010).
12. S. G. Tan and W. S. Chow, *Polym.-Plast. Techn. Eng.*, **49**, 1581 (2010).
13. R. Wang and T. P. Schuman, *Expr. Polym. Lett.*, **7**, 272 (2013).
14. J. F. Gerard, J. Galy, J. P. Pascault, S. Cukierman and J. L. Halary, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 615 (1991).
15. J. Unsworth and Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1375 (1992).
16. L. W. Hill, *J. Coat. Tech.*, **64**, 29 (1992).