

3차원적 타원 형태의 충전제를 함유하는 복합체의 열팽창 계수 연구

이기윤[†] · 김경환 · 정선경* · 전형진** · 주상일

충남대학교 고분자바이오재료공학과, *충남천안시 자동차부품연구소, **엔브이에이치코리아(주)
(2007년 2월 2일 접수, 2007년 3월 30일 채택)

Study on the Coefficient of Thermal Expansion for Composites Containing 3-Dimensional Ellipsoidal Inclusions

Kee-Yoon Lee[†], Kyung Hwan Kim, Sun Kyoung Jeoung*,
Hyoung Jin Jeon**, and Sang Il Joo

Department of Polymer and Biomaterial Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
*Korea Automotive Technology Institute, Chonan, Korea
**NVH Korea Test & Research Team Research Engineer,
Hwasung-Si, Gyeonggi-Do, Korea
(Received February 2, 2007; accepted March 30, 2007)

초록 : 3차원적 타원체 형태($a_1 > a_2 > a_3$)를 사용하여, 2가지의 종횡비(1차 종횡비 ρ_a 와 2차 종횡비 ρ_b)를 갖는 배열된 3차원 형태의 충전제를 포함하는 복합체의 열팽창 변화를 이론적으로 예측하는 모델을 연구하였다. Eshelby의 등가 텐서를 이용하여 배열된 타원형 충전제를 기지재의 이론에 의해 열팽창 계수를 예측할 수 있었다. 종단방향 열팽창 계수 α_{11} 는 두 가지 종횡비 모두 증가하면, 감소하여 충전제의 열팽창에 접근한다. 수직방향 열팽창 계수 α_{33} 는 충전제 함유량에 따라 초기에는 증가하여 최대값을 갖는 경향을 보인다. 1차 종횡비 ρ_a 가 증가하면, 횡단방향 열팽창 계수는 감소하나, 2차 종횡비 ρ_b 가 증가하면, 같이 증가한다. 또한, 수직방향 열팽창 계수 α_{33} 는 ρ_a 가 증가하면 증가하나, ρ_b 가 증가하면, α_{33} 는 반대로 감소한다.

Abstract : The theoretical study is developed for predicting the thermal expansion changes of composites which include complex inclusion, which is used three-dimensional ellipsoid model($a_1 > a_2 > a_3$), which has two aspect ratios (the primary aspect ratio, $\rho_a = a_1/a_3$ and the secondary aspect ratio, $\rho_b = a_1/a_2$). We can predict the feature of general thermal expansion factors by theoretical approach of matrix with aligned ellipsoidal inclusion using the Eshelby's equivalent tensor. The coefficients of longitudinal linear thermal expansion α_{11} decrease to those of inclusions, α_i , as both aspect ratios increase. The coefficients of transverse linear thermal expansion of composites α_{33} initially increase and show the parabolic curves with maximum values, as the concentrations of filler increase. The coefficient of thermal expansion, α_{22} in the transverse direction decreases, as ρ_a increases, however, α_{22} increases as ρ_b increases. The coefficient of linear thermal expansion of composites, α_{33} in the normal direction increases, as ρ_a increases, while α_{33} decreases as ρ_b increases.

Keywords : composite, three-dimension, primary aspect ratio, secondary aspect ratio, coefficient of thermal expansion.

서 론

충전제를 함유하는 고분자 기지재(matrix)로 구성된 복합체(composites)에 관한 연구가 지난 수 십 년간 지속적으로 진행되어져 왔다.¹⁻¹³ 복합체의 기계적, 열적 거동 특성은 함유된 충전제의 특성과 형상 및 함유량에 따라 변화 폭이 크다. 또한 복합

체의 물성을 예측하기 위한 이론적인 연구와 실험적인 시도가 병행되어 왔다. 최근 Lee와 연구자들은¹ 2차원적 모델 또는 단 하나의 종횡비로 특징되는 충전제를 함유하는 복합체의 열팽창에 관한 해석 방법을 제시하였다. 이는 Tandon and Weng의² 복합체의 기계적 성질을 2차원적 모델로 해석한 논문과 Chow의^{3,4} 열팽창 이론을 참고로 하였고 Lee and Paul의⁵ 3차원 타원 형태의 충전제를 함유하는 복합체 내에서의 기계적 성질 즉, 영률(Young's modulus)의 거동을 해석한 것을 기초로 복합체의 열팽창 이론으

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

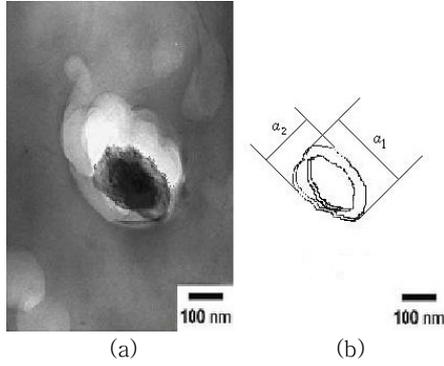


Figure 1. (a) TEM photomicrograph of a clay platelet pulled out by microtoming a polyamide-based nanocomposite formed from exfoliation of aluminosilicate platelets of montmorillonite-based organoclays in a polyamide-6 matrix; from Ref [7] and (b) its schematic illustration, where the secondary aspect ratio, $\rho_\beta = a_1/a_2$ is about 2.

로 발전시킨 결과이다. 본 연구는 발표 인쇄중인 Lee와 연구자들의¹ 2차원적인 열팽창 거동에 관한 연구를 3차원 해석으로 발전시켰다. 다만 좌표상의 정의에 차이가 있으므로 해석에 유의해야 한다. 3차원 충전제의 기하학적인 해석은 Mura의⁶ 타원형 충전제의 텐서의 요소에 대한 수식을 이용하였다.

3차원 모델이 복합체의 물성을 좌우하는 현상은 Yoon과 그 연구자들이⁷ 나노복합체의 사출-몰드의 시편에 대해서 종단 방향과 횡단 방향의 충전제의 형상이 Figure 1에 나타난 바와 같이 충전제의 조각 형태의 단면이 단순한 원형이 아니라 타원형에 가깝고 복잡한 형상임을 보여준다. 종횡비도 Figure 1(b)에 약 2의 값인 형상으로 나타났다. 이에 대해서는 Yalcin and Cakmak이⁸ 고분자 기지재 내부의 충전제들이 AFM을 이용하여 각각의 층상으로 분포된 montmorillonite (MMT) 조각의 불규칙한 형상인 것을 명확히 밝혀주었다. 이러한 예로부터 충전제가 불규칙한 면을 지니고 있으므로 하나의 종횡비로 가정하기 어렵다는 것을 알 수 있다. 또한 2차원 모델에 관한 Lee의 연구를¹ 통해서 종단 방향으로의 열팽창 계수는 충전제의 함량에 따라 감소하지만, 횡단 방향으로는 충전제의 함량에 따라 열팽창 계수가 초기에는 증가하는 현상을 알 수 있었다. 이에 특정 방향에서 열팽창 계수가 변화하는 현상을 설명하고자 3차원 모델을 제시하고자 한다.

충전제의 함량과 종횡비의 함수로서 열팽창 계수를 3차원적 모델로 발전하기 위해 Eshelby 텐서를⁹ 이용한 기초적인 접근과 모델러스에 관한 Lee와 Paul의⁵ 모델을 기초로 하여 연구되었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 충전제는 3차원적 타원체 형태이며, 충전제의 좌표 방향은 세 방향의 길이가 $a_1 > a_2 > a_3$ 으로서 x_1, x_2, x_3 의 방향으로 각각 설정하였다. Figure 2에서 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. 3차원 타원형 충전제의 극한 형상인 구형은 1차 종횡비 $\rho_\alpha = 1$ 이며, $a_1 = a_2 = a_3$ 으로 표현할 수 있고, 섬유형은 1차 종횡비와 2차 종횡비가 동일($\rho_\beta = \rho_\alpha$)하며, $a_1 > a_2 = a_3$ 이다. 그리고 디스크형은 2차 종횡비 $\rho_\beta = 1$ 이며, $a_1 = a_2 > a_3$ 으로 표현할 수 있음을 Figure 2에서 알 수 있다.

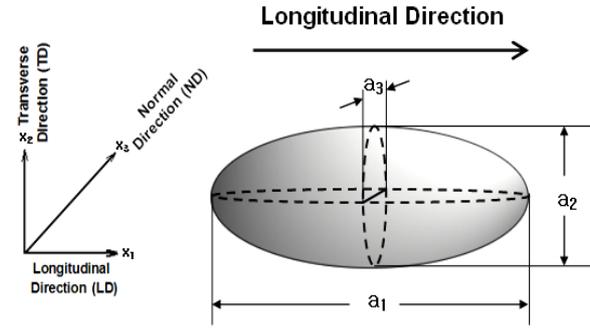


Figure 2. Schematic views of the ellipsoidal filler particles, characterized by three-dimensional geometry or two aspect ratios: a primary aspect ratio $\rho_\alpha = a_1/a_3$ and a secondary aspect ratio $\rho_\beta = a_1/a_2$ and three different directional dimensions: the longitudinal (LD), transverse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

이 논문에서는 복합체의 특성을 이론적으로 해석하기 위해 몇 가지 가정이 필요하다. 첫째로, 기지재와 충전제의 기계적, 열적 특성은 복합체 안에서 균일하고 등방성이며, 선형적 탄성체이며, 동일한 방향으로 배열되어 있고, 충전제의 함량은 탄성의 기지재 안에 충분히 크며, 균일하게 분산되었고, 복합체 안에서 충전제끼리의 거리는 충분히 떨어져 있고, 그리고 고분자 기지재와 충전제는 서로 잘 결합되어 있다고 가정한다. 또한, 복합체는 미시적으로 불균일하지만, 거시적으로 균일하다는 가정하에 이론적인 접근을 시도하였다.

연구 배경

Eshelby는⁹ 복합체의 물성을 해석하기 위해 Mori and Tanaka의¹⁰ 평균이론과 Eshelby 전이텐서를 이용하여 수학적 접근을 보여주었다. 고분자 기지재에 결합되어 있는 섬유형태의 충전제의 거동을 Halpin and Tsai는^{11,12} 간단한 수식으로 유용한 결과를 제공했다. 특히 충전제의 모양(종횡비)과 배향, 및 함유량, 그리고 기지재와 충전제의 접착과 연관된 화학적 특성에 크게 영향을 받는다. Tandon and Weng은² 기하학적인 해석을 이용하고, 탄성 이론을 적용하여, 최종적으로 복합체의 기계적 물성을 2차원으로 해석하였다. 최근 Lee and Paul은⁵ 평균이론과 Eshelby 전이텐서를 이용하여 복합체의 모델러스를 예측하는 3차원 모델을 제시하였다. 이로써, 복합체의 3차원 탄성계수의 거동에 대하여 예측할 수 있게 되었다.

Schapery는¹³ 섬유형상의 충전제가 복합체에서 극한 상태의 물성을 이론적으로 해석하여 주었고, Chow와 Wilson은^{3,4} 배열된 타원체의 충전제를 함유한 고분자 복합체의 열팽창 성질을 예측하고 유리섬유를 이용하여 2차원적 모델로 해석한 바 있다. Mura의⁶ 3차원 텐서를 이용하여 수학적 표현을 제시한 충전제의 기하학적인 해석을 도입하여 연구된 Lee and Paul의⁵ 탄성 이론을 적용하여, 복합체의 열팽창 계수를 해석하였다.

열팽창 거동의 중요성은 현재 개발중인 전자부품의 소형화와 무관하지 않다. 이에 대한 실험은 여러 연구자들이 활발하게 진행하고 있다. 특히 유기점토를 기반으로 한 MMT 용융 혼합, 즉 나노복합체에 관한 실험실적 연구는 Paul과 그의 연구자들에 의해 보

고되었다.^{8,14} Yoon과 그의 연구자들은⁸ 나일론6 나노복합체의 열팽창 거동을 보고하였다. 그들은 Chow의 이론과 비교하였고 사출성형으로 제작된 Izod 충격측정용 샘플의 흐름방향(FD), 횡단방향(TD), 그리고 수직방향(ND)으로 측정되었다. 용융 공정에서 형성된 나일론6 나노복합체의 결정화 거동은 Fornes와 Paul에^{14,15} 의해 연구되었다. 충전강화 효과는 MMT의 박리에 의해 판상의 길이와 두께의 비, 즉 종횡비에 따라 크게 변화하였다. 박리가 잘되는 MMT의 처리나 낮은 용융 점도를 갖는 나일론6 복합체에 관한 연구성과를 발표하였다. Shah와 Paul은¹⁶⁻¹⁸ 에틸렌과 이오노머 나노복합체를 연구하였고 용융혼합공정 중에 masterbatch에 의한 영향에 대해 실험하였다. Laura 등은^{19,20} 유리강화 섬유와 고무 보강된 나일론6의 복합체에서 고무의 종류와 입자 크기에 따라 기계적 물성변화를 연구하였다. MMT 충전제로 강화된 열가소성 올레핀 고분자(TPO)의 기계적 물성과 열팽창 거동의 관계는 Lee와 그의 연구자들에^{21,22} 의해 보고되어졌다. 나노복합체의 열팽창 거동에 있어서 탄성체 영역과 충전제 입자의 영향은 투과전자현미경(TEM)과 원자현미경(AFM)을 사용하여 조사되어 본 연구분야에서 활발한 연구 활동을 보여준다.

본 연구에서는 Eshelby 텐서를 이용하여 발전된 접근과 모듈러스에 관한 Lee와 Paul 모델, 그리고 열팽창의 2차원 모델에 관한 Lee의 이론을 종합하여 충전제의 함량과 1차 종횡비(ρ_a)와 2차 종횡비(ρ_b)에 관한 함수로서 종단방향(x_1 방향; α_{11}), 횡단방향(x_2 방향; α_{22})과 수직 방향(x_3 방향; α_{33})의 선팽창 계수와 부피팽창 계수(γ)를 해석하였다.

열팽창 계수를 정규화시키는(normalized, α_i/α_m , $i=1, 2$ and 3), 또는 기지재의 열팽창 계수의 비율로 환산(coefficient of thermal expansion ratio; CTE ratio)한 표현 방법도 2차원 모델과는¹ 달리하였다. 또한, Figure 2에서 보는 바와 같이 충전제의 좌표 방향은 2차원 모델과는 달리하여 모형길이가 $a_1 > a_2 > a_3$ 으로 지정하여 $\rho_a > \rho_b$ 의 조건을 만족한다.

이 론

기본 이론. Lee와 Paul과⁵ Lee와 그의 연구자들¹의 발표에서 논의된 기초이론을 바탕으로, 두 상의 복합체에서 온도가 변할 때, 내부 변형률은 다음과 같이 표현될 수 있다.⁶

$$e_{ij} = (\alpha_i - \alpha_m) \Delta T \delta_{ij} \quad (1)$$

여기에서 α_m 와 α_i 는 각각 기지재와 충전제의 선형 열팽창 계수이며, $\bar{\epsilon}_{ij}$ 는 α_i 와 α_m 의 차이에 의해 발생하는 내부 변형률이다. 그리고 ΔT 는 온도 변화이고 δ_{ij} 는 Kronecker 델타이다. 내부 변형률은 복합체의 선형 열팽창 계수로 다음과 같이 표현될 수 있다.⁶

$$e_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \delta_{ij} \quad (2)$$

외부 응력이 없고 복합체의 표면에서 마찰이 균일할 때, 열팽창에 의한 내부 변형률과 외부 변형률은 평균 응력에 의해서 분석할 수 있다.¹⁰

복합재료에서 외부 변형률 $\bar{\epsilon}$ 은 열팽창에 의한 내부 변형률 e 과

실제적인 연관이 있다. 또한 완전하게 배열된 타원형 충전제와 기지재료에 대한 복합체의 탄성 모듈러스 텐서에 의해서 표현된다.

$$\bar{\sigma} = \bar{C} (\bar{\epsilon} - e) \quad (3)$$

외부 변형률로 표시하면 다음과 같다.

$$\bar{\epsilon} = \bar{C}^{-1} \bar{\sigma} + e \quad (4)$$

외부에서 작용하는 힘이 없고 온도가 변할 때, 외부 응력은 0이 되어, 열에 의해 팽창하는 내부 변형률은 외부 변형률 $\bar{\epsilon}$ 에 의해서 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\bar{\epsilon} = e \quad (5)$$

적당한 시스템의 부피 하에서 평균 변형률 $\bar{\epsilon}$ 와 동일한 열팽창의 내부 변형률 e 는 충전제가 존재하므로 기지재의 균일한 변형률 ϵ^m 과는 같지 않다. 이런 문제에 있어서 국부 변형률과 평균 변형률의 차이인 기지재($\bar{\epsilon}^m$)와 충전제($\bar{\epsilon}^f$)의 교란된 변형률을 각각 나타내 주어야 한다. 그리고 기지재와 충전제의 교란된 평균 응력은 각각 $\bar{\sigma}^m$ 와 $\bar{\sigma}^f$ 으로 대응된다. 이것은 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$e = \epsilon^m + \bar{\epsilon}^m + \bar{\epsilon}^f \quad (6)$$

선형 열팽창 계수를 분석하기 위해 타원형 충전제의 외부 평균 응력 값이 0일 경우($\bar{\sigma} = 0$), 충전제의 등가 원리에⁹ 의하여 다음과 같이 간단하게 유도된다. 따라서, 충전제에서의 등가 응력은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}^m + \bar{\sigma}^f &= C^f (\epsilon^m + \bar{\epsilon}^m + \bar{\epsilon}^f) \\ &= C^m (\epsilon^m + \bar{\epsilon}^m + \bar{\epsilon}^f - \epsilon^f) \end{aligned} \quad (7)$$

여기서, ϵ^f 는 Eshelby의 등가 원리에 의한 전이 변형률이다.

기지재와 충전제가 혼합된 복합체의 열팽창의 변형률 e 는 충전제의 함량 ϕ 과 관련되며 다음과 같이 표현된다.

$$e = \epsilon^m + \phi \epsilon^f \quad (8)$$

온도가 변할 때, 외부 응력이 없는 완전 균일한 기지재의 열팽창은 3방향으로 동일하며, 내부 변형률도 동일하므로 다음을 얻을 수 있다.

$$\epsilon^m = \epsilon_{11}^m = \epsilon_{22}^m = \epsilon_{33}^m \quad (9)$$

$$\alpha_m = (\alpha_m)_{11} = (\alpha_m)_{22} = (\alpha_m)_{33} \quad (10)$$

식 (8) - (10)으로부터 다음을 얻을 수 있다.

$$\frac{e}{\epsilon^m} = 1 + \phi \frac{\epsilon^f}{\epsilon^m} \quad (11)$$

충전제의 교란된 $\bar{\epsilon}^f$ 은 Eshelby 전이 텐서와의⁹ 관계를 Hill의²³

제안에 따라 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\tilde{\varepsilon}^f = S \varepsilon^t \quad (12)$$

여기에서 S는 Eshelby 4차 전이 텐서 S_{ijkl} 로서 3차원 충전제를 종합적인 표현이 가능하므로, 충전제의 기하학적 형태와 중형비 그리고 지지재의 포아송비에 의존하는 함수로 Lee와 Paul의⁵ Appendix A 와 B에 자세히 설명하였다. 단, 그 논문에서는 1차 중형비를 α 로, 2차 중형비를 β 로 나타내었다.

복합체의 열팽창 계수의 비는 온도변화가 있으나 외부응력이 없는 상태에서 변형률의 비로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\alpha_{ij}}{\alpha_m} = \frac{e}{\varepsilon^m} \quad (13)$$

그리고 식 (2), (5), (11), (12) 와 (13)으로부터 표현할 수 있다.

$$\frac{\alpha_{ij}}{\alpha_m} = 1 + \phi \frac{\varepsilon_{ij}^t}{\alpha_m \Delta T \delta_{ij}} \quad (14)$$

다음으로, 복합체의 열팽창 계수 α_{ij} 는 ε_{kl}^t 를 계산한 후에 순수한 지지재의 열팽창 계수 α_m 과 충전제의 함량으로부터 식 (14)에서 계산될 수 있다.

ε_{kl}^t 와 열팽창 계수의 계산. 복잡한 충전제의 형태를 Figure 2의 타원형으로 표현하여 극한적인 형상인 디스크형이나 섬유상은 정확히 표현되지 않는 단점이 있다. 그러나, Mura가⁶ 타원 형태로 표현한 타원형 텐서는 3차원의 종합적인 표현이 가능하고, 따라서 Eshelby 전이 텐서를 한가지 방법으로 표현할 수 있는 장점이 있다. 식 (7)에서 지지재의 텐서인 C^m 는 C_{ijkl}^m 로, 충전제의 C^f 는 C_{ijkl}^f 로 다시 표현되고, 이는 4차 강성 텐서로서 각각 등방성 재료로 간주되므로 라메 상수로 나타낼 수 있다. 식 (2), (7) 그리고 (11)에 의해서 등가 전이 변형률 ε^t 는 ε_{kl}^t 로 나타내어 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$(C_{ijkl}^f - C_{ijkl}^m) [\varepsilon_{kl}^m + (1-\phi) S_{klmn} \varepsilon_{mn}^t + \phi \varepsilon_{kl}^t] + C_{ijkl}^m \varepsilon_{kl}^t = 0 \quad (15)$$

변수인 ε_{kl}^m , ϕ , C_{ijkl}^m , C_{ijkl}^f , S_{klmn} 는 기지의 변수이므로, 식 (15)에서 ε_{kl}^t 을 계산할 수 있다. 이때 4차 텐서 중에 탄성 텐서인 C_{ijkl}^m 를 간단히 표현하기 위해 2차 텐서인 C_{IJ}^m 로 식 (16)과 같이 변환시킬 수 있다.

$$\begin{aligned} (ijkl) &\leftrightarrow IJ \\ (ij) &\leftrightarrow I \\ (11) &\leftrightarrow 1, (22) \leftrightarrow 2, (33) \leftrightarrow 3 \\ (12) &= (21) \leftrightarrow 4, (13) = (31) \leftrightarrow 5, (23) = (32) \leftrightarrow 6 \end{aligned} \quad (16)$$

C_{IJ}^m 은 지지재의 2차 텐서로서 Eshelby의 전이 변형률 ε_{kl}^t 을 구하기 위한 수식을 다음과 같이 간단히 표현할 수 있다.

$$(C_{IJ}^f - C_{IJ}^m) [\varepsilon_J^m + (1-\phi) S_{IK} \varepsilon_K^t + \phi \varepsilon_J^t] + C_{IJ}^m \varepsilon_J^t = 0 \quad (17)$$

타원형태 충전제의 Eshelby 텐서는 Lee와 Paul의⁵ Appendix A와 B에 기술되었고, 기질재의 탄성 텐서 C_{IJ}^m 그리고 충전제 C_{IJ}^f 로 나타낼 수 있다. 식 (17)을 선형연립 방정식으로 표시하면, M_{IJ} 는 다음 같이 표현할 수 있다

$$M_{IJ} \varepsilon_I^t = M_{I4}, \quad (I \text{ and } J = 1, 2, \text{ and } 3) \quad (18)$$

또는

$$\begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1^t \\ \varepsilon_2^t \\ \varepsilon_3^t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{14} \\ M_{24} \\ M_{34} \end{bmatrix} \quad (19)$$

이다.

$$\begin{aligned} M_{11} &= \phi D_1 + D_2 + (1-\phi) (D_1 S_{11} + S_{21} + S_{31}) \\ M_{12} &= \phi + D_3 + (1-\phi) (D_1 S_{12} + S_{22} + S_{32}) \\ M_{13} &= \phi + D_3 + (1-\phi) (D_1 S_{13} + S_{23} + S_{33}) \\ M_{21} &= \phi + D_3 + (1-\phi) (S_{11} + D_1 S_{21} + S_{31}) \\ M_{22} &= \phi D_1 + D_2 + (1-\phi) (S_{12} + D_1 S_{22} + S_{32}) \\ M_{23} &= \phi + D_3 + (1-\phi) (S_{13} + D_1 S_{23} + S_{33}) \\ M_{31} &= \phi + D_3 + (1-\phi) (S_{11} + S_{21} + D_1 S_{31}) \\ M_{32} &= \phi + D_3 + (1-\phi) (S_{12} + S_{22} + D_1 S_{32}) \\ M_{33} &= \phi D_1 + D_2 + (1-\phi) (S_{13} + S_{23} + D_1 S_{33}) \end{aligned}$$

그리고,

$$M_{I4} = -\varepsilon_I^m (D_1 + 2), \quad (I = 1, 2 \text{ and } 3) \text{ 이다.}$$

여기서 D_1, D_2, D_3 는 Lee와 Paul에⁵ 기술되어 있다. 3차 행렬식에 의한 3가지 요소 M_{IJ} 는 기지의 변수이며 적당한 수치해석 방법을 이용하여 등가 전이 변형률 ε_I^t 을 계산할 수 있다. 마지막으로, 복합체의 선열팽창 계수는 식 (14)로부터 계산될 수 있다.

타원형 충전제의 경우, 부피열팽창 계수 γ 는 선열팽창 계수의 합으로 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\gamma = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33} \quad (20)$$

결과 및 토론

Table 1에서 본 연구에 사용된 에폭시 레진과 유리섬유의 특성을 나타내었다. Figure 2의 좌표에서 x_1 방향의 열팽창 계수는 α_{11} 이고, x_2 방향의 열팽창 계수는 α_{22} 이며, x_3 방향의 열팽창 계수는 α_{33} 이다.

충전제 부피 분율에 따른 열팽창 계수 거동. Figures 3-5는 정규화시킨(normalized), 또는 지지재의 열팽창 계수와의 비율(CTE ratio)로 나타난 종단방향, 횡단방향 그리고 수직방향의 열팽창 계

Table 1. Material Properties of Epoxy Resin and Glass Fiber

	Density (Kg/m ³)	Modulus (GPa)	Linear CTE* (K ⁻¹)	Poisson's ratio
Epoxy	1240	2.8	81 × 10 ⁻⁶	0.35
Glass Fiber	2540	72.4	5. × 10 ⁻⁶	0.22

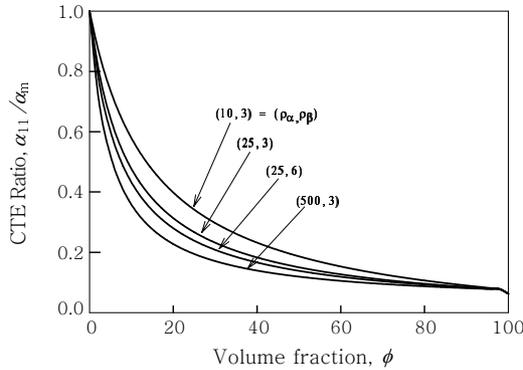


Figure 3. Normalized coefficient of longitudinal thermal expansion, α_{11}/α_m , as a function of volume fraction of filler ϕ , for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha=10, 25, 100, \text{ and } 500$, and secondary aspect ratios, $\rho_\beta=3 \text{ and } 6$.

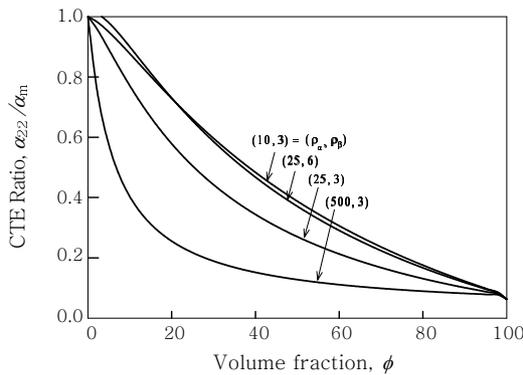


Figure 4. Normalized coefficient of transverse thermal expansion, α_{22}/α_m , as a function of volume fraction of filler ϕ , for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha=10, 25, 100, \text{ and } 500$, and secondary aspect ratios, $\rho_\beta=1.5, 3, \text{ and } 6$.

수 α_{11}/α_m , α_{22}/α_m 및 α_{33}/α_m 을 종횡비에 따라 충전제의 부피 분율의 함수로 나타내었다. Figure 3에서는 충전제의 함량이 증가함에 따라 복합체의 종단방향의 열팽창 계수 α_{11}/α_m 은 일률적으로 감소함을 보인다. 1차 종횡비 ρ_α 가 증가함에 따라 열팽창 계수가 감소함을 보인다. 또한 2차 종횡비 ρ_β 가 증가함에 따라 열팽창 계수가 역시 감소함을 보인다. Figure 4에서는 충전제의 함량이 증가함에 따라 횡단방향의 열팽창 계수는 종단방향과 같은 경향을 보인다. 1차 종횡비가 증가함에 따라 종단방향과 같이 횡단방향 열팽창 계수 α_{22}/α_m 가 감소함을 보인다. 그러나 2차 종횡비가 증가함에 따라 열팽창 계수는 반대로 증가함을 보인다.

Figure 5에서는 충전제의 함량이 증가함에 따라 복합체의 수직방향의 열팽창 계수 α_{33}/α_m 는 처음에는 증가하였다가 감소하여

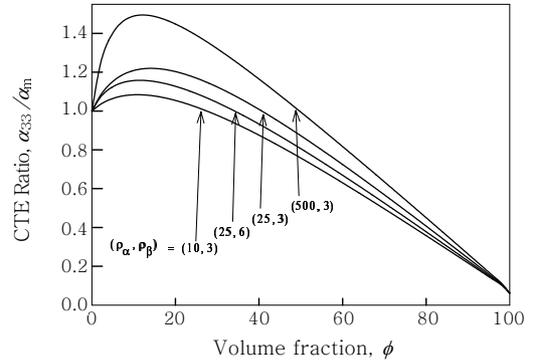


Figure 5. Normalized coefficient of normal thermal expansion, α_{33}/α_m , as a function of volume fraction of filler ϕ , for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha=10, 25, 100, \text{ and } 500$ and secondary aspect ratios, $\rho_\beta=3 \text{ and } 6$.

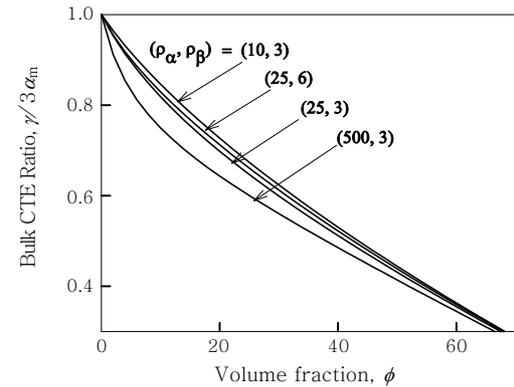


Figure 6. Normalized coefficient of bulk thermal expansion $\gamma/3\alpha_m$, as a function of volume fraction of filler ϕ , for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha=10, 25, 100, \text{ and } 500$ and secondary aspect ratios, $\rho_\beta=3 \text{ and } 6$.

최종적으로는 충전제의 열팽창 계수와 같아진다. 1차 종횡비가 증가함에 따라 수직방향 열팽창 계수가 증가함을 보인다. 그러나 2차 종횡비가 증가함에 따라 열팽창 계수는 반대로 감소함을 보인다. 이는 횡단방향의 열팽창 계수 α_{22}/α_m 와는 정반대의 경향이다. 상대적으로 열팽창 계수가 작은 충전제($5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)는 온도가 증가함에 따라 열팽창하려는 수지를 방해하여 열팽창을 억제한다. 이러한 현상은 종단방향(LD)에서 가장 크게 나타나며, 억제된 열팽창 계수는 수직방향(ND)으로는 반대로 팽창하려는 성질을 나타낸다. 따라서 복합체의 수직방향 열팽창 계수는 오히려 증가하여 비교적 큰 에폭시 수지의 열팽창 계수($81 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)보다 더 크게 증가하는 현상을 보인다.^{4,12,13} 이미 실험 결과가 발표된 문헌과 Figure 5에서 보듯이 1차 종횡비가 증가함에 따라 수직방향의 열팽창 계수는 더 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 6은 정규화시킨 부피열팽창 계수 γ/α_m 를 종횡비에 따라 충전제의 부피 분율의 함수로 나타내었다. 충전제의 함량이 증가함에 따라 복합체의 부피열팽창 계수는 일률적으로 감소함을 보인다. 또한 부피열팽창 계수는 선형열팽창 계수의 합이므로 종단방향과 횡단방향의 감소하는 경향과 수직방향의 증가하는 경향의

합이므로 서로 상쇄되어 종횡비에 따른 효과는 감소되어 그 차이를 구별하기 어려울 정도로 적게 나타난다.

충전제 종횡비에 따른 열팽창 계수 거동. Figure 7은 정규화된 종단방향, 횡단방향 그리고 수직방향의 열팽창 계수, α_{11}/α_m , α_{22}/α_m 및 α_{33}/α_m 을 충전제 10 vol%와 2차 종횡비 3의 경우에 1차 종횡비($\rho_\alpha = a_1/a_3$)의 함수로 나타내었다. 2차 종횡비가 3인 경우 섬유상과 디스크상의 중간이므로 종단방향의 열팽창 계수 α_{11}/α_m 는 섬유상의 α_{11}/α_m 보다 크고 디스크상의 α_{11}/α_m 보다 작다. 또한 횡단방향의 열팽창 계수 α_{22}/α_m 는 디스크상의 α_{22}/α_m 보다 크고 섬유상의 α_{22}/α_m 보다 작다. 왜냐하면 디스크상의 α_{22}/α_m 는 α_{11}/α_m 와 같고 섬유상의 α_{22}/α_m 는 α_{33}/α_m 과 동일하기 때문이다. 따라서 수직방향의 열팽창 계수 α_{33}/α_m 는 섬유상의 α_{33}/α_m 보다 크고 디스크상의 α_{33}/α_m 보다 작은 것이 Figure 7에 잘 나타나 있다. 1차 종횡비에 따라 종단방향과 횡단방향의 열팽창 계수는 감소하는 경향을 나타내고 수직방향의 열팽창 계수는 증가하는 경향을 보여, 충전제의 혼합효과는 종횡비가 증가됨에 따라 더욱 뚜렷이 부각됨을 알 수 있다.

Figure 8은 Figure 7의 경우와 같이 정규화된 열팽창 계수를 충전제 50 vol%와 2차 종횡비 $\rho_\beta = 3$ 의 조건에서 1차 종횡비의

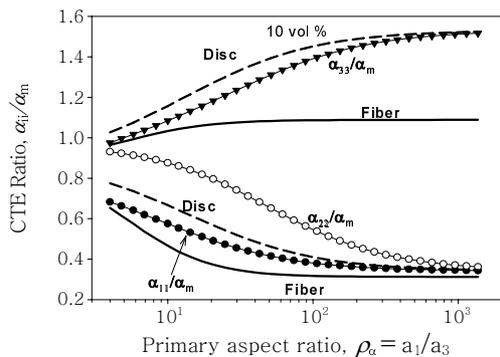


Figure 7. Normalized coefficients of thermal expansion, as a function of the primary aspect ratio, $\rho_\alpha = a_1/a_3$, for fixed secondary aspect ratio $\rho_\beta = 3$, and volume fractions of filler $\phi = 0.1$.

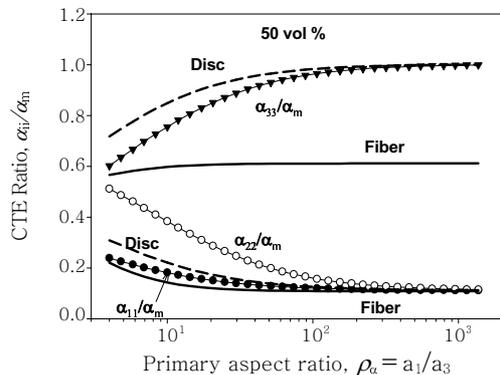


Figure 8. Normalized coefficient of longitudinal thermal expansion, as a function of the primary aspect ratio, $\rho_\alpha = a_1/a_3$, for fixed secondary aspect ratio $\rho_\beta = 3$, and volume fractions of filler $\phi = 0.5$.

함수로 나타낸 것이다. Figure 8은 Figure 7과 같은 경향을 보이거나 복합체의 종단방향 열팽창 계수가 감소하는 경향이 훨씬 빨라지고 수직방향의 열팽창 계수는 10 vol%의 경우보다 증가하는 경향이 둔화됨을 볼 수 있다. 이는 Figure 5의 경향에서도 충전제 함량의 따른 효과로 볼 수 있는데 10 vol%의 경우는 복합체의 열팽창 계수가 최대 꼭지점에 근접하고 있으나 50 vol%의 경우는 열팽창 계수가 상당부분 감소하고 있는 부분에 위치하고 있음을 알 수 있다.

Figures 9–12는 정규화된 종단방향, 횡단방향, 수직방향 그리고 부피열팽창 계수, α_{11}/α_m , α_{22}/α_m , α_{33}/α_m , 및 γ/α_m 을 충전제 10 vol%와 정해진 2차 종횡비에서 1차 종횡비($\rho_\alpha = a_1/a_3$)의 함수로 나타내었다. 2차 종횡비가 $\rho_\beta = 1.5$ 에서 12까지 변하면서 변화량을 보여준다. Figure 9에서는 복합체의 종단방향의 열팽창 계수 α_{11}/α_m 가 섬유상의 α_{11}/α_m 보다 크고 디스크상의 α_{11}/α_m 보다 작은 것을 알 수 있으며 2차 종횡비가 증가함에 따라 점차 섬유상의 열팽창 계수로 접근하는 것을 알 수 있다. 따라서 종단방향 열팽창 계수는 감소한다.

Figure 10에서는 복합체의 횡단방향의 열팽창 계수 α_{22}/α_m 가 디스크상의 α_{11}/α_m 보다 크고 섬유상의 α_{33}/α_m 보다 작은 것을 알 수 있다. 2차 종횡비가 증가함에 따라 열팽창 계수는 증가하여 점차 섬유

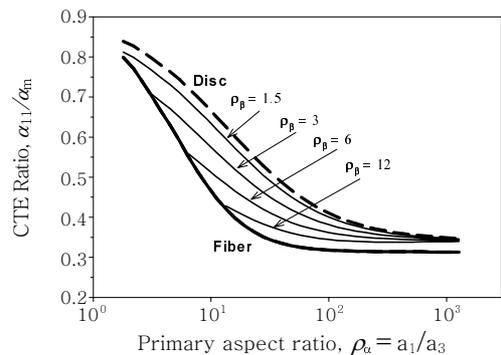


Figure 9. Normalized coefficient of longitudinal thermal expansion, α_{11}/α_m , as a function of the primary aspect ratio, $\rho_\alpha = a_1/a_3$, for various secondary aspect ratios, $\rho_\beta = 1, 1.5, 3, 6, 12$, and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.1$.

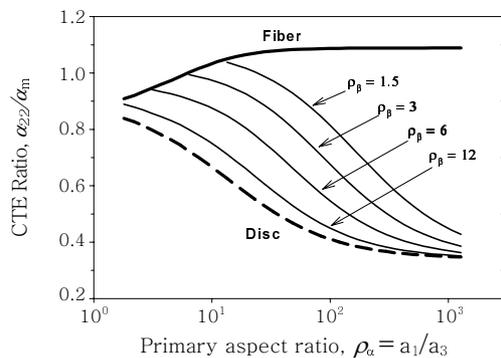


Figure 10. Normalized coefficient of transverse thermal expansion, α_{22}/α_m , as a function of the primary aspect ratio, $\rho_\alpha = a_1/a_3$, for various secondary aspect ratios, $\rho_\beta = 1, 1.5, 3, 6, 12$, and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.1$.

유상의 열팽창 계수와 근접하여지나 1차 종횡비가 증가함에 따라 디스크상의 열팽창 계수의 접근하는 것을 알 수 있다. 이는 정해진 2차 종횡비에서 1차 종횡비를 증가시키면 그 형상은 디스크상에 가까워지는 것을 알 수 있다.

Figure 11에서는 복합체의 수직방향의 열팽창 계수 α_{33}/α_m 가 섬유상의 α_{33}/α_m 보다 크고 디스크상의 α_{33}/α_m 보다 작은 것을 알 수 있다. 2차 종횡비가 증가함에 따라 열팽창 계수는 감소하여 점차 섬유상의 열팽창 계수와 근접하여지는 것을 알 수 있다. 또한 1차 종횡비가 증가함에 따라 Figure 10과 같은 원인으로 디스크상의 열팽창 계수의 접근하는 것을 볼 수 있다.

Figure 12에서는 복합체의 부피열팽창 계수 γ/α_m 가 디스크상의 γ/α_m 보다 크고 섬유상의 γ/α_m 보다 작은 것을 알 수 있다. 부피팽창 계수는 디스크상일 때 충전제의 효과가 더욱 좋아 1차 종횡비가 증가함에 따라 디스크상은 부피열팽창 계수가 더 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 총 변화량이 0.88~0.74로, 종단방향 열팽창 계수의 변화량이 0.85~0.33인 것에 비해 매우 적다. 이는 앞서 논술했듯이 충전제의 열팽창에 대한 상반되는 영향력을 전부 합하여 증감의 효과가 서로 상쇄되는 경향이 있기 때문이다.

Figures 13-16은 정규화된 종단방향, 횡단방향, 수직방향, 그리고 부피열팽창 계수, α_{11}/α_m , α_{22}/α_m , α_{33}/α_m , 및 γ/α_m 을 충전제 10

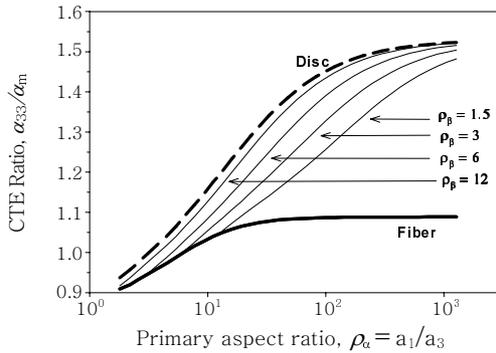


Figure 11. Normalized coefficient of normal thermal expansion, α_{11}/α_m , as a function of the primary aspect ratio, $\rho_\alpha = a_1/a_3$, for various aspect ratios, $\rho_\beta = 1, 1.5, 3, 6,$ and 12 , and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.1$.

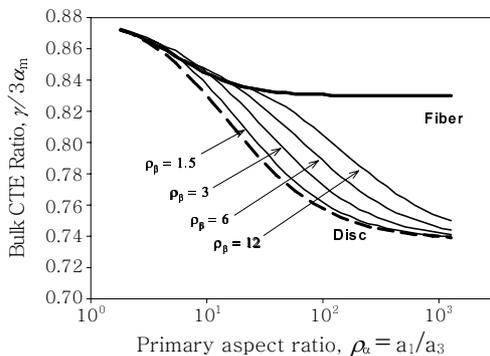


Figure 12. Normalized coefficient of bulk thermal expansion, α_{33}/α_m , as a function of the primary aspect ratio, $\rho_\alpha = a_1/a_3$, for various secondary aspect ratios, $\rho_\beta = 1, 1.5, 3, 6,$ and 12 and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.1$.

vol%와 정해진 1차 종횡비에서 2차 종횡비($\rho_\alpha = a_1/a_3$)의 함수로 나타내었다. 1차 종횡비가 25에서 1600까지 변하면서 변화량을 보여준다. Figure 13에서는 종단방향의 열팽창 계수 α_{11}/α_m 가 섬유상과 디스크상의 α_{11}/α_m 사이에 값이 존재한다. 디스크상은 $\rho_\beta = 1$ 이므로 그림상에는 수직으로 나타난다. 디스크상과 섬유상이 교차하는 점은 구형의 충전제를 뜻하며 $\rho_\alpha = \rho_\beta = 1$ 을 의미한다.

Figure 14는 복합체의 횡단방향의 열팽창 계수 α_{22}/α_m 가 디스크상에서는 1을 넘지 못하나 섬유상에서는 1을 넘어 지지체의 열팽창 계수를 초과하는 현상이 나타난다. 충전제의 형상(종횡비)에 따라 다양한 열팽창 계수를 갖는 것이 특징이다.

Figure 15에서는 복합체의 수직방향의 열팽창 계수 α_{33}/α_m 는 디스크상과 섬유상에서 모두 1보다 큰 값을 갖는다. 특히 디스크상의 경우는 약 1.5배를 초과하는 값을 갖는다. 이는 수직방향의 열팽창 계수가 지지체의 $81 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 보다 최대인 50% 증가된 $121.5 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 의 값을 갖는 것을 의미한다. 충전제가 10 vol% 함유된 경우에 복합체의 정규화된 열팽창 계수 α_{33}/α_m 는

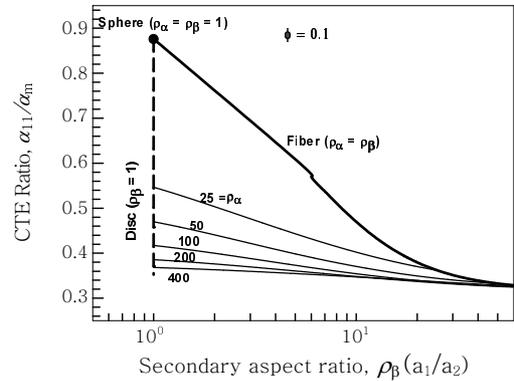


Figure 13. Normalized coefficient of longitudinal thermal expansion, α_{11}/α_m , as a function of secondary aspect ratio, $\rho_\beta = a_1/a_2$, for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha = 25, 50, 100, 200, 400,$ fiber, disk and sphere, and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.1$.

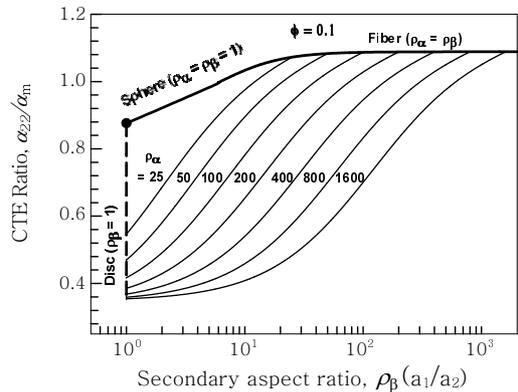


Figure 14. Normalized coefficient of transverse thermal expansion, α_{22}/α_m , as a function of secondary aspect ratio, $\rho_\beta = a_1/a_2$, for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha = 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600,$ fiber, disk and sphere, and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.1$.

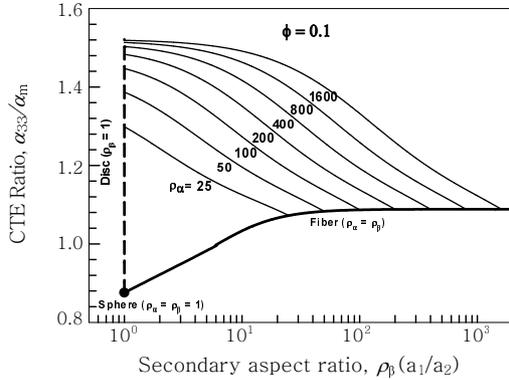


Figure 15. Normalized coefficient of normal thermal expansion α_{33}/α_m , as a function of secondary aspect ratio, $\rho_\beta = a_1/a_2$, for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha = 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600$, fiber, disk and sphere, and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.1$.

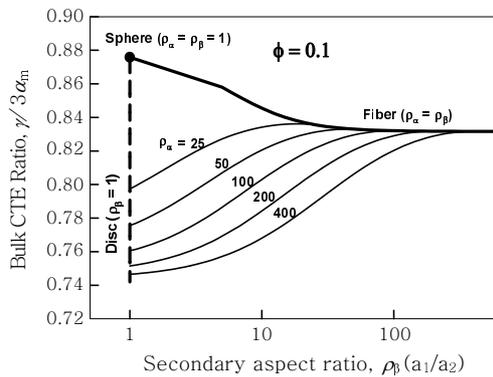


Figure 16. Normalized coefficient of bulk thermal expansion $\gamma/3\alpha_m$, as a function of secondary aspect ratio, $\rho_\beta = a_1/a_2$, for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha = 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600$, fiber, disk and sphere, and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.1$.

대부분 1보다 크다. 이는 복합체의 수직방향 열팽창 계수 α_{33} 는 기지재의 열팽창 계수 α_m 보다 큰 값을 갖는다.

Figure 16에서는 부피열팽창 계수 γ/α_m 가 섬유상과 디스크상의 γ/α_m 사이에 값이 존재하며 디스크상의 부피열팽창 계수가 섬유상보다 더 작으며 충전제의 효과가 더 좋았다.

Figures 17-19는 정규화된 종단방향, 횡단방향, 수직방향, α_{33}/α_m , α_{22}/α_m , 및 α_{33}/α_m 을 충전제 50 vol%와 정해진 1차 종횡비에서 2차 종횡비($\rho_\alpha = a_1/a_3$)의 함수로 나타내었다. 충전제 10 vol%의 경우와 비슷한 경향을 보이거나 50 vol%의 경우는 열팽창 계수의 비 값이 전반적으로 감소되었다.

Figure 17에서는 종단방향의 열팽창 계수 α_{11}/α_m 가 섬유상과 디스크상의 α_{11}/α_m 사이에 값이 존재한다. 디스크상은 $\rho_\beta = 1$ 이므로 그림에는 수직으로 나타난다.

Figure 18은 복합체의 횡단방향의 열팽창 계수 α_{22}/α_m 가 디스크상에서보다 섬유상에서 더 큰 값을 나타냈다.

Figure 19의 수직방향의 열팽창 계수 α_{33}/α_m 는 디스크 형상의 경우 최대값은 약 1.0배에 불과하였으며, 섬유 형상의 경우는 0.6

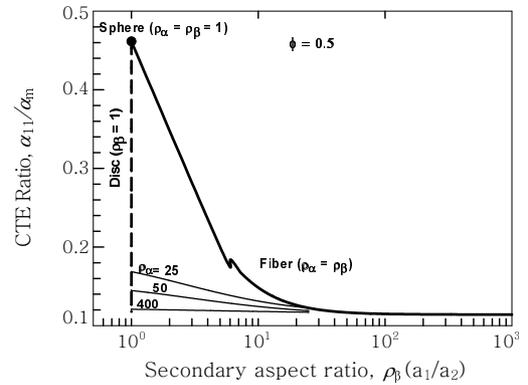


Figure 17. Normalized coefficient of longitudinal thermal expansion, α_{11}/α_m , as a function of secondary aspect ratio, $\rho_\beta = a_1/a_2$, for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha = 25, 50, 100, 200, 400$, fiber, disk and sphere, and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.5$.

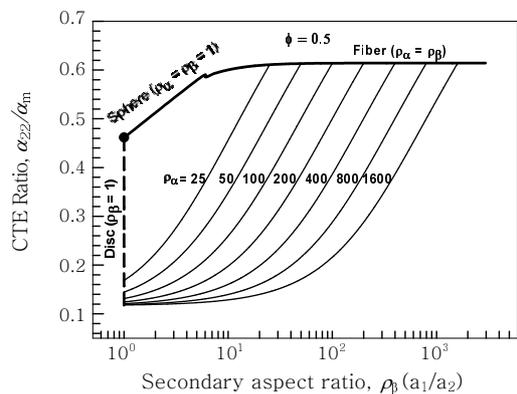


Figure 18. Normalized coefficient of transverse thermal expansion, α_{22}/α_m , as a function of secondary aspect ratio, $\rho_\beta = a_1/a_2$, for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha = 25, 50, 100, 200, 400$, fiber, disk and sphere, and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.5$.

배를 넘지 않았다.

Figure 20에서는 충전제 10 vol%이며, 고정된 1차 종횡비 값 ($\rho_\alpha = 50, 500, 5000$)의 횡단방향의 열팽창 계수 비 값 α_{22}/α_m 을 나타낸 그림이다. Figure 14에서는 2차 종횡비 $\rho_\beta = a_1/a_2$ 를 독립변수로 표시한 결과이나 독립변수를 새로운 종횡비 즉, $\rho_\beta/\rho_\beta (= a_2/a_3)$ 로 바꾸면 Figure 20과 같이 1차 종횡비의 차이가 나타나지 않으며 한가지의 곡선으로 표시된다. 이는 특이하게 횡단방향의 열 팽창경향이 또 다른 종횡비, ρ_β/ρ_β 의 함수로 표시됨을 알 수 있다.

결론

충전제의 함량과 1차 종횡비와 2차 종횡비에 관한 함수로서 종단방향, 횡단방향과 수직방향의 선팽창 계수와 부피열팽창 계수를 해석하였다. 충전제의 함량이 증가함에 따라 종단방향과 횡단방향의 열팽창 계수는 일률적으로 감소함을 보인다. 종단방향에서는 열팽창 계수가 1, 2차 종횡비가 증가함에 따라 감소하였지만 횡단방

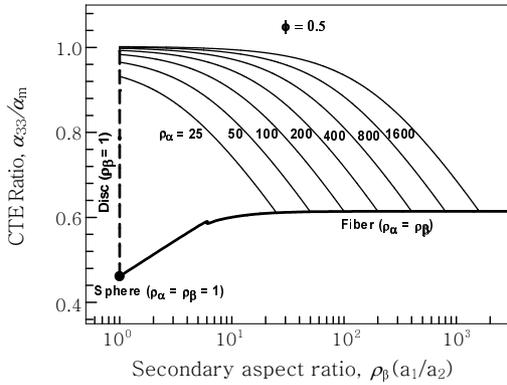


Figure 19. Normalized coefficient of transverse thermal expansion, α_{33}/α_m , as a function of secondary aspect ratio, $\rho_\beta = a_1/a_2$, for various primary aspect ratio, $\rho_\alpha = 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600$, fiber, disk, and sphere, and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.5$.

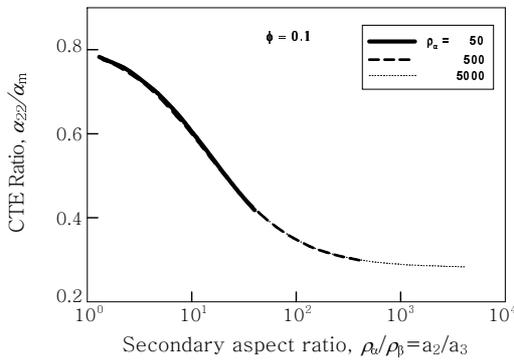


Figure 20. Normalized coefficient of transverse thermal expansion, α_{22}/α_m , as a function of aspect ratio, ρ_α/ρ_β , for various primary aspect ratios, $\rho_\alpha = 50, 500, \text{ and } 5000$, and fixed volume fraction of filler $\phi = 0.1$.

향에서는 2차 중횡비가 증가함에 따라 열팽창 계수는 반대로 증가함을 보인다. 수직방향의 열팽창 계수는 횡단방향에서의 경우와 정반대의 경향을 보였다.

열팽창 계수가 작은 충전제 ($5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)는 온도가 증가함에 따라 열팽창하려는 수지를 방해하여 열팽창을 억제한다. 이러한 현상은 종단방향(LD, x_1 방향)에서 가장 크게 나타나며, 억제된 열팽창 계수는 수직방향(ND, x_3 방향)으로 팽창하려는 성질을 나타낸다. 따라서 복합체의 수직방향 열팽창 계수는 오히려 증가하여 비교적 큰 에폭시 수지의 열팽창 계수 ($81 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)보다 더 상회하는 현상을 보인다. 또한 부피열팽창 계수는 선형열팽창 계수의 합이므로 종단방향과 횡단방향의 감소하는 경향과 수직방향의 증가하는 경향의 합이므로 서로 상쇄되어 변화량이 비교적 작다. 각각 방향에 따른 열팽창 계수는 2차 중횡비가 3인 경우 섬유상과 디스크상의 중간이므로 섬유상과 디스크상 사이의 값을 갖는다. 열팽창 계수는 종단방향으로 2차 중횡비가 증가함에 따라 감소하고 횡단방향으로 증가하며 수직방향으로는 감소하는 특성을 갖고 있다.

고정된 충전제 10 vol%와 1차 중횡비에서 열팽창 계수는 또 다른 중횡비 ($\rho_\beta/\rho_\alpha = a_2/a_3$)의 함수로 나타낼 때에 전혀 다른 경향을 보인다.

감사의 글 : 이 논문은 2006학년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

참고 문헌

1. K. Y. Lee, K. H. Kim, H. J. Jun, and S. I. Joo, *Polymer (Korea)*, **31**, 160 (2007).
2. G. P. Tandon and G. J. Weng, *Polym. Compos.*, **5**, 327 (1984).
3. T. S. Chow, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 959 (1978).
4. T. S. Chow, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 967 (1978).
5. K. Y. Lee and D. R. Paul, *Polymer*, **46**, 9064 (2005).
6. T. Mura, *Micromechanics of Defects in Solids*, 2nd Ed., The Hague, Martinus Nijhoff, p.74 (1987).
7. P. J. Yoon, T. D. Fornes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 6727 (2002).
8. B. Yalcin and M. Cakmak, *Polymer*, **45**, 6623 (2004).
9. J. D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc. London*, **A241**, 376 (1957).
10. T. Mori and K. Tanaka, *Acta Metall.*, **21**, 571 (1963).
11. J. C. Halpin, AFML, TR 67-423 (1969).
12. J. C. Halpin, *Primer on Composite Materials Analysis*, Technomic Pub. Co. Inc., Lancaster, 1992.
13. R. A. Schapery, *Compos. Mater.*, **2**, 380 (1968).
14. T. D. Fornes and D. R. Paul, *Polymer*, **44**, 3945 (2003).
15. T. D. Fornes and D. R. Paul, *Polymer*, **44**, 4993 (2003).
16. R. K. Shah and D. R. Paul, *Polymer*, **45**, 2991 (2004).
17. R. K. Shah and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 4075 (2006).
18. R. K. Shah, R. K. Krishnaswamy, S. Takahashi, and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 6187 (2006).
19. D. M. Laura, H. Keskkula, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **44**, 3347 (2003).
20. D. M. Laura, H. Keskkula, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **44**, 3347 (2003).
21. H.-S. Lee, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers, and D. R. Paul, *Polymer*, **46**, 11673 (2005).
22. H.-S. Lee, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers, and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 3528 (2006).
23. R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, **11**, 357 (1963).
24. C. L. Tucker and E. Liang, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 655 (1999).
25. Y.-C. Ahn and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 2830 (2006).
26. H. A. Stretz, D. R. Paul, and P. E. Cassidy, *Polymer*, **46**, 3818 (2005).
27. H. A. Stretz, D. R. Paul, R. Lib, H. Keskkula, and P. E. Cassidy, *Polymer*, **46**, 2621 (2005).
28. R. K. Shah, D. L. Hunter, and D. R. Paul, *Polymer*, **46**, 2646 (2005).