

論文

열방성 액정 고분자를 이용한 고성능 복합재료에 관한 연구

I. In-situ 그래프트 중합에 의한 탄소섬유/액정고분자 복합재료

최철림* · 장정식**

High Performance Polymer Composite by Using Thermotropic Liquid Crystalline Polymer

I. Carbon Fiber/Liquid Crystalline Polymer Composite by In-situ Graft Polymerization

Chul-Rim Choi* and Jyong-Sik Jang**

ABSTRACT

For the in-situ grafted polymerization of thermotropic liquid crystalline polyester/carbon fiber composite, pimelic acid, p-acetoxybenzoic acid and diacetoxyhydroquinone were used as monomers for this study and plasma treated carbon fiber was introduced during the polymerization. In order to create the active sites onto the carbon fiber, plasma etching method was used and the modification of carbon fiber surface has been carried out as a function of plasma treatment time.

As the plasma treatment time increases from 1 min to 10 min, the formation of carboxylic acid increases gradually and maximum value has been occurred at 7.5 min of plasma treatment time. From the DSC study, a well defined endotherm at 139°C corresponds to the solid-liquid transition of thermotropic liquid crystalline polyester. The amount of liquid crystalline polyester onto the carbon fiber surface increases with increasing plasma treatment time of carbon fiber surface. In addition, optical microscopic studies of liquid crystalline polyester and grafted carbon fiber have been also undertaken.

초 록

열방성 액정 폴리에스테르/탄소섬유 복합재료의 in-situ graft 중합을 위하여, pimelic acid, p-acetoxybenzoic acid와 diacetoxyhydroquinone을 단량체로 사용하여 중합을 행하였으며, 플라즈마로

* 정회원, 한국과학기술원 고분자구조재료연구실

** 정회원, 서울대학교 공과대학 공업화학과

표면처리된 탄소섬유를 액정단량체와 함께 중합반응을 행하였다. 탄소섬유는 플라즈마에칭 방법으로 섬유표면을 개질화시켰으며, 새롭게 생성된 극성 관능기와 열방성 액정 고분자의 화학적 결합을 유도하기 위하여 in-situ graft중합을 시도하였다. 탄소섬유표면은 플라즈마처리시간이 증가할수록 carboxylic기의 생성이 증가하였으며, 최대값은 플라즈마 처리시간이 7.5분일 때였다. DSC실험결과, 합성한 열방성 액정고분자는 139°C에서 solid-liquid 전이가 일어났으며, in-situ graft중합시 플라즈마처리시간이 증가할수록 탄소섬유표면에 효과적으로 액정고분자가 graft중합됨을 알 수 있었다. 광학현미경에 의한 열방성 액정고분자와 graft된 탄소섬유의 형태학적 연구도 함께 수행되었다.

1. 서 론

새로운 기술혁신에 병행하여 고기능, 고성능 소재에 대한 요구가 증대되는 가운데, 이와 보조를 맞추어 우수한 물성을 지닌 고분자 복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근들어 액정고분자를 고분자 복합재료의 매트릭스로 사용하는 연구들이 행해지고 있으며 액정고분자의 특이성으로 인해서 이 분야에 대한 연구가 활성화되고 있다[1-5].

열방성 액정고분자는 고성능 엔지니어링 플라스틱의 새로운 소재로서, semi-rigid한 고분자사슬의 자체배열로 인해 기계적 물성이 매우 우수하다. 내화학적, 내후성, 내열성 및 내수성에 탁월한 물성을 나타내며, 음향성능이 대단히 좋은 것으로 평가되고 있다. 이와같은 장점을 지닌 열방성 액정고분자는 그 응용분야가 광범위하며, 이에 대한 활용 영역도 점진적으로 확대되고 있다[6-14].

1970년 이후 열방성 액정고분자는 상업화되어 응용되기 시작하였으며, 이 중 Xydar와 Vectra가 현재까지 가장 사용빈도수가 많은 열방성 액정고분자로 알려져 있다[15-16].

최근에는 탄소섬유를 강화재로한 복합재료의 연구가 세계적으로 관심을 가지고 있으며, 액정고분자가 탄소섬유에 의해 강화될 경우, 섬유의 함량, 섬유의 배향, 섬유/액정고분자의 계면에 의해 복합재료의 물성이 크게 좌우되게 된다[17-20].

특히 탄소섬유/액정고분자의 계면은 탄소섬유의 표면조건에 따라 크게 영향을 받게 되며, 일반적으로 액정고분자/탄소섬유 복합재료의 경우 계면 물성이 크게 문제시되고 있다. 탄소섬유의 표면은 반응성이 적어 고분자물질과 반응하기에 매우 어려우므로,

섬유표면의 반응성을 향상시키기 위해 일련의 방법들이 시도되었다[21-22].

탄소섬유의 표면을 산화시키는 방법중의 하나인 액체산화 방법은 질산, sodium hypochloride, hypochlorous acid 및 acidic potassium permagnate 등의 산화제를 사용하여 탄소표면을 개질화시키며, 기체 산화법은 액체산화제에 비해 탄소섬유의 인장강도를 크게 저하시키지만, 계면 전단강도의 향상을 도모하며 섬유표면적을 증가시킬수 있는 장점이 있다. 또한 탄소섬유의 표면을 개질화시키기 위해 $FeCl_3$, $Fe(C_5H_5)_2$, Phenylated polyquinoxaline과 같은 용액을 이용하여 처리하는 방법도 제시되었으며, acrylic, styrene, vinyl acetate, acrylonitrile 단량체를 전기화학적 중합을 통해 탄소섬유 표면에 코팅시키는 방법도 보고되고있다[23-28]. 최근에는 캐리어 가스로 산소나 공기를 이용한 저온 플라즈마에칭 방법을 이용하여 탄소섬유 표면의 관능기를 도입시키는 방법이 시도되었다[29-33].

이상과 같은 방법에 의해 탄소섬유의 표면은 개질화하면 표면에 생기는 주요 관능기는 하이드록시기, 카르복시기 및 카르보닐기이며, 이와 같은 관능기를 이용하여 단량체와 함께 in-situ 중합을 시도할 경우 복합재료의 계면특성 및 형태를 크게 향상시킬수 있다.

Kochinski는 polyphenylene sulfide/carbon fiber 복합재료에 이 방법을 시도하여 fiber/matrix계면접착강도를 증진시켰으며, 물리적 블렌딩에 비해 기계적 강도의 향상을 도모하였다[23].

Zeng은 Nylon 10, 10/carbon fiber 복합재료를 in-situ 중합법으로 제조하였다[29]. 이와 같은 방법을 이용하여 탄소섬유/액정고분자 복합재료는

Bhama연구팀에 의해 시도되었으며, 섬유표면 위에 액정고분자사슬이 graft형태로 결합되어 있음을 확인하였다[6].

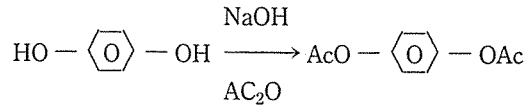
본 연구의 목적은 탄소섬유의 표면을 저온 플라즈마에칭 방법을 이용하여 개질화 시킨후, 탄소섬유 표면의 관능기와 thermotropic 액정고분자의 단량체를 in-situ방법을 통해 graft중합을 시도하여 우수한 액정고분자 복합재료를 제조하고자 한다. 또한 탄소섬유의 표면처리시 플라즈마에칭 조건과 in-situ graft중합의 상관관계를 고찰하여 탄소섬유 복합재료의 계면특성을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

2. 실험

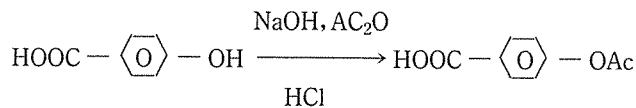
2-1. 단량체 합성

본 연구에서 사용된 diacetoxyhydroquinone의 합성은 다음과 같다. 500ml 3구 플라스크에 mechanical stirrer를 부착한 후 hydroquinone 0.4mol과 160ml의 5N NaOH수용액, crushed ice 300g을 넣은 후 5분간 stirrer를 이용하여 강력하게 교반시킨후, acetic anhydride 1.44mol을 첨가시켜 10분동안 교

반시켰다. 반응이 끝난 후 생성물을 여과, 세척하고 진공오븐기에서 24시간 동안 건조한후 benzene을 이용하여 재결정화 하였다. 결정화 후 얻어진 생성물의 수율은 83% 이었다. Diacetoxyhydroquinone의 합성경로는 아래와 같다.



p-acetoxybenzoic acid는 diacetoxyhydroquinone과 동일한 실험장치를 사용하였다. 500ml 3구 플라스크에 mechanical stirrer를 부착시킨후 0.4mol의 p-hydroxybenzoic acid와 6.25N NaOH수용액 160ml, 300g의 crushed ice를 넣고 교반시킨후, 60ml acetic anhydride를 넣어 10분간 강력하게 교반시킨다. 6.25N HCl 수용액 160ml를 넣은후 반응물을 여과, 세척하여 60°C 진공오븐기에서 24시간 건조를 행하였다. 벤젠을 이용하여 재결정화를 두번 시도하여 사용하였다. p-acetoxybenzoic acid의 합성경로는 다음과 같다.



Pimelic acid는 벤젠, 물, 벤젠에 의해 세번 결정화한 후 사용하였다. 모든 단량체는 사용전 60°C 진공오븐기에서 24시간 건조한 후 사용하였다.

2-2. 열방성 액정고분자의 중합

중합을 위해 사용된 단량체 및 촉매의 함량은 Table 1과 같다. 4구 플라스크에 mechanical stirrer, 질소주입장치, 콘덴서 및 온도계를 부착하여 중합을 시도하였다. 반응은 oil bath를 이용하였으며, 180°C에서 반응물을 주입시킨 후 1시간에 걸쳐 240°C까지 승온시켰다. 반응초기까지 질소를 반응기에 도입하

여 잔존산소 및 반응부산물을 연속적으로 제거하였으며, 240°C에서 265°C까지 1시간동안 서서히 승온시키면서 반응물의 분자량 증가를 유도하였다. 이때

Table 1. Used Chemicals and Content for Polymerization

Chemicals	Content(g)
Pimelic acid	27.0
Diacetoxy hydroquinone	36.0
p-acetoxy benzoic acid	30.39
Lead acetate	0.041
Antimony oxide	0.036

반응부산물물을 효과적으로 제거하기 위해 진공하에서 반응을 진행하였다. 반응생성물은 tetrachloroethane을 녹인 후 ether에 침전시켜 100°C 진공오븐기에서 24시간 건조하였다. 이때 얻어진 생성물의 수율은 69%이었다.

2-3. 탄소섬유의 표면처리

실험에 사용된 탄소섬유는 Toray 사의 T-300 grade를 사용하였으며, 섬유의 물성은 Table 2에 나타나 있다. 탄소섬유는 실험목적상 표면의 불순물 및 sizing agent를 제거하여 사용하였다. 속스렛 추출장치를 이용하여 dichloromethane용매하에서 5일 동안 환류시켜 탄소섬유표면을 처리하였으며, 처리된 탄소섬유는 120°C에서 72시간동안 건조하였다.

Table 2. Properties of Carbon Fiber

Fiber Type	Tensile Strength (MN/m ²)	Tensile Modulus (GN/m ²)	Ultimate Elongation (%)	Density (g/cm ³)
T-300	3,530	230	1.50	1.76

탄소섬유표면에 관능기를 도입할 목적으로 플라즈마에칭처리를 시도하였다. 자체 제작한 저온 플라즈마에칭장치를 사용하였으며, 플라즈마 반응기의 출력은 100와트로 고정하고 처리시간을 변화시켰다. 이때 사용된 carrier gas는 산소이었으며, mass flow controller를 통해 플라즈마에칭챔버로 도입시켜 처리하였다.

저온 플라즈마 에칭에 의한 표면처리시간은 실험 목적상 1분, 2분, 3분, 5분, 7.5분, 10분으로 변화시켰다. 표면처리된 탄소섬유는 액정고분자의 중합 반응을 시도하기 위해 2mm 이하의 탄소섬유를 만들어 사용하였다.

2-4. 액정고분자 복합재료의 제조

탄소섬유와 열방성 액정고분자의 graft중합을 유도하기 위해 사용된 탄소섬유, 단량체 및 촉매의 함량은 Table 3과 같다. 액정고분자 복합재료를 제

조하기 위한 중합은 열방성 액정고분자의 중합시 사용했던 조건과 동일한 상태에서 시행하였다.

Table 3. Carbon Fiber and Chemicals for Polymerization

Materials	Content(g)
Carbon fiber	4.93
Pimelic acid	18.0
p-Acetoxy benzoic acid	20.26
Diacetoxy hydroquinone	24.0
Lead oxide	0.027
Antimony oxide	0.024

2-5. 분석 및 평가

본 연구에서 사용된 열분석장치는 일본 Rigaku DSC-8230B TAS 100 system을 이용하여 분석하였다. DSC의 calibration에는 고순도 indium을 사용하였으며 시료량은 5-10mg으로 하였으며, reference pan은 aluminium pan을 사용하였다. 공기 및 건조 질소의 flow rate는 30-50ml/min을 유지하였으며, heating rate는 20°C/min로 시행하였다.

시료의 관능기를 분석하기 위해 사용된 적외선 분광장치는 Digilab FTS-60이었으며, 액체질소에 의해 냉각된 MCT detector를 사용하였다. 1cm⁻¹에 resolution과 64 scan의 coaddition을 통해 스펙트럼을 얻었으며, 분말상 시편의 분석을 위해 Digilab DRA-100 type의 hemispherical diffuse reflectance attachment를 사용하였다. 공기중의 수분을 제거하기 위해 건조질소를 연속적으로 분석챔버에 도입시켰다.

온도에 따른 중합체의 액정 텍스투어를 확인하기 위해 충분히 건조된 시료를 슬라이드 글라스와 커버글라스 사이에 끼워넣고 가열판이 부착된 편광현미경으로 Zeiss사 제품인 Photomicroscope 3 pol을 사용하여 승온속도 20°C/min으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

열방성 액정고분자를 합성하기 위해 사용된

pimelic acid, p-acetoxybenzoic acid 및 diacetoxy hydroquinone과 제조된 액정고분자에 대한 분광학적 고찰을 행하였다.

Fig. 1은 pimelic acid의 FT-IR 스펙트럼이며, 3000cm⁻¹영역에 CH₂ stretching mode가 나타나고 있고, 3,500~3,100cm⁻¹영역에 broad하게 OH st-

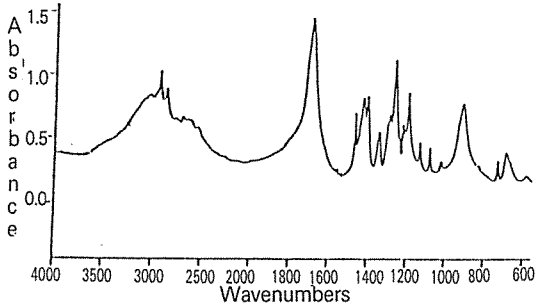


Fig. 1. 1 FT-IR Spectrum of Pimelic Acid.

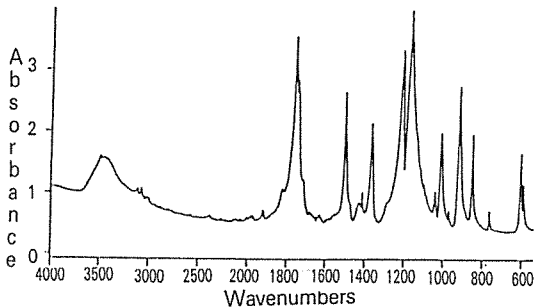


Fig. 2. FT-IR Spectrum of p-Hydroxy Benzoic Acid.

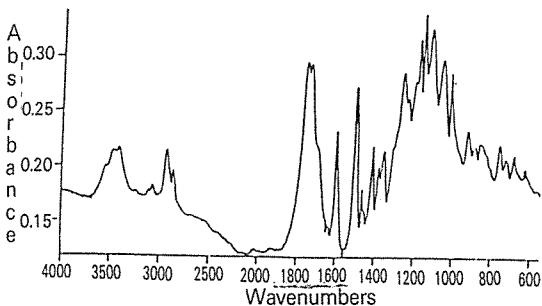


Fig. 3. FT-IR Spectrum of p-Acetoxy Benzoic Acid.

retching peak가 보여지고 있다. 1,720cm⁻¹영역에 매우 강한 C=O peak가 나타나고 있으며, 1,300cm⁻¹ 부근에 C-O stretching mode, 그리고 930cm⁻¹영역에 OH stretching mode가 나타나고 있다. 이상의 특성 피크를 종합해 볼때 aliphatic acid인 pimelic acid의 구조를 확인할 수 있다.

Fig. 2는 p-hydroxybenzoic acid의 적외선 분광스펙트럼이다. 3,400cm⁻¹영역에 broad한 OH stretching mode가 나타나고 있으며, 3,100cm⁻¹부근에 aromatic ring의 peak가 보이고 있다. 1,730cm⁻¹영역에 C=O stretching mode가 매우 강하게 나타나며, 1,360cm⁻¹영역에 OH deformation mode, 1,180cm⁻¹영역에 C-O stretching band가 보여지고 있다.

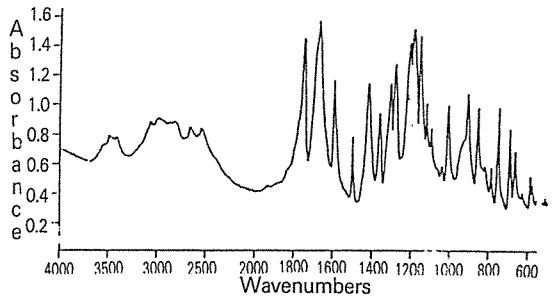


Fig. 4. FT-IR Spectrum of Diacetoxy Hydroquinone

p-acetoxybenzoic acid의 FT-IR 스펙트럼이 Fig. 3에 나타나있다. 3,400cm⁻¹영역에 acid기의 OH stretching mode가 보여지며, 2,900cm⁻¹ band에 CH₃ stretching이 나타나고 있고, 1,750cm⁻¹영역에 carboxylic acid기의 C=O stretching이 위치하고 있다. 3,100과 1,600cm⁻¹, 1,540cm⁻¹영역에 aromatic ring이 assign되어지며, 1,200cm⁻¹부근에서 C-C-O stretching mode가 보여진다. 또한 950cm⁻¹부근에서 OH dimer의 피크가 나타나고 있다. 이와 같은 dimer band는 carboxylic acid 화합물의 전형적인 피크로 나타난다.

Fig. 4는 diacetoxy hydroquinone의 적외선 분광스펙트럼이다. CH₃ stretching mode가 3,200~

2,800 cm^{-1} 영역에 걸쳐 나타나고 있으며, 1,750 cm^{-1} band에 C=O stretching peak가 보여지고 있다. 1,630, 1,540 cm^{-1} 에 aromatic ring. 1,440 cm^{-1} 에 CH₃ stretching mode, 1,330 cm^{-1} 부근에 CH₃CO가 나타나고 있다. 또한 1,270 cm^{-1} 영역에 Φ -C의 특성피크가 나타나고 있다. 합성된 액정고분자의 경우, 앞에서 설명한 특성피크들이 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

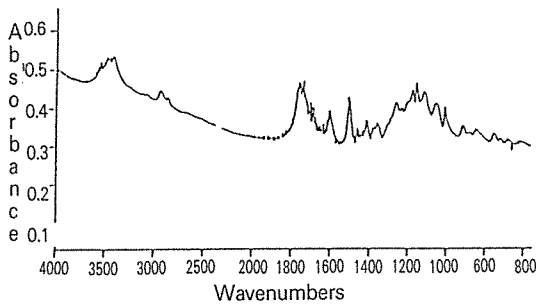


Fig. 5. FT-IR Spectrum of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester.

Fig. 5는 열방성 액정 폴리에스테르의 FT-IR 스펙트럼이다. 3,400 cm^{-1} 영역에 OH stretching mode가 보이고 있으며, 3,000 cm^{-1} 부근에서 CH₂ stretching mode가 나타나고 있다. 1,740 cm^{-1} band에 C=O stretching mode가 보여지고 있다. 1,540 cm^{-1} 영역에 aromatic ring이 나타나고 있다. 또는 C-C-O 피크가 1,200 cm^{-1} 부근에서 보여지고 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 열방성 액정 폴리에스테르의 열적거동을 보여주고 있다. 시차열량분석기(Differential Scanning Calorimeter)에 의해 분당 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 속도로 승온시키면서 열적거동을 추적하였다. 139 $^{\circ}\text{C}$ 에서 강한 흡수영역이 나타나고 있으며, 이는 열방성 액정 폴리에스테르의 고체-액체 결정 전이를 의미한다.

탄소섬유의 표면을 개질화하기 위하여 산소를 carrier gas로 저온 플라즈마에칭방법을 이용하여 탄소섬유표면에 극성 관능기를 도입하였다.

Table 4는 탄소섬유를 서로 다른 플라즈마 처리 시간에 따라 섬유표면 처리시 생겨나는 극성 관능

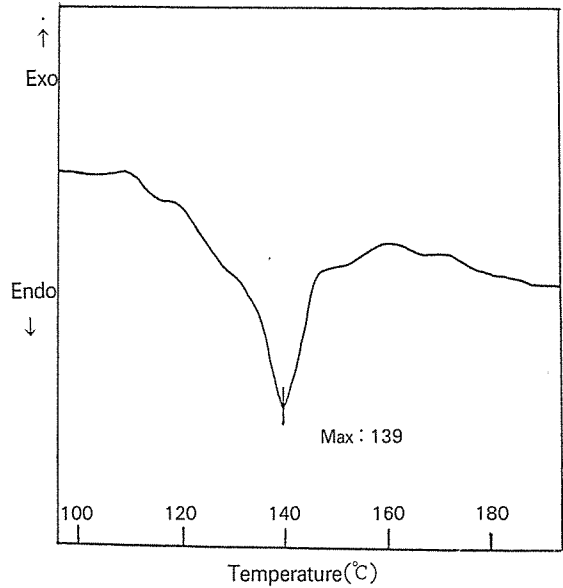


Fig. 6. DSC Scan of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester.

기인 hydroxyl, carboxyl, carbonyl기에 대한 상대적인 함량을 나타내는 것이다. 플라즈마 처리시간이 짧은 경우에는 탄소섬유표면에 hydroxyl기가 주로 형성되고 carboxyl기가 적은 반면, 플라즈마 처리시간이 점진적으로 증가함에 따라 carbonyl기의 함량이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 탄소섬유 표면을 플라즈마에칭 방법을 통해 처리해줌에 따라 그래프트중합시에 화학적 결합을 유도할 수 있는 carboxyl기는 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 점진적으로 증가하며, 지속적으로 처리해줄게 되면 일부가 carbonyl기로 변하는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 탄소섬유의 표면을 개질화시킬때 산화정도가 탄소섬유 표면의 극성 관능기 생성에 중요한 변수임을 알 수 있다.

Table 4. Functional Group of Carbon Fiber Surface as a Function of Plasma Treatment Time

Functional groups(%)	Plasma treatment time(min)				
	1	3	5	7.5	10.0
Hydroxyl	84	73	46	24	18
Carboxyl	9	17	20	22	17
Carbonyl	7	10	34	54	65

열방성 액정고분자의 편광학적 관찰은 순수한 액정고분자의 용융상태에 비해 탄소섬유표면에 존재함으로 인해 특이한 현상을 나타내고 있다. Fig.7은 열방성 액정고분자의 편광학적 텍스투어를 나타내고 있으며, 전반적으로 균일한 액정성 텍스투어를 보여주고 있다. 액정고분자에 탄소섬유가 존재하는 경우는 순수한 액정고분자와는 상이한 현상이 나타나며, 이는 존재하는 탄소섬유가 액정형성에 있어 결함(defect)을 제거시켜주기 때문이다.

Fig.8a는 탄소섬유 표면을 1분간 플라즈마로 처리한후 액정고분자와 중합하여 만들어진 액정고분자 복합재료를 테트라클로로에탄올 용매로 24시간동안 속스렛 추출장치를 이용하여, 탄소표면에 물리적으로 흡착한 액정고분자를 추출한 후 편광현미경으로 관찰한 탄소표면의 사진이다. 이 경우 탄소표면 위에

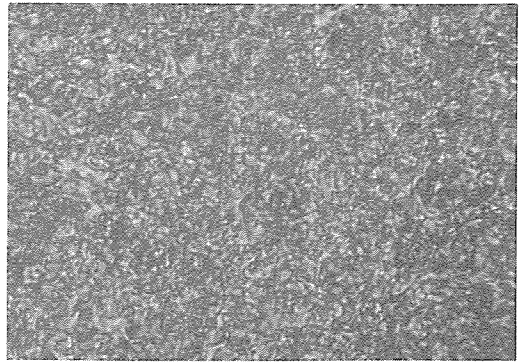
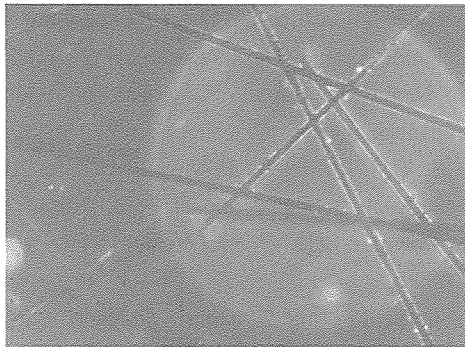
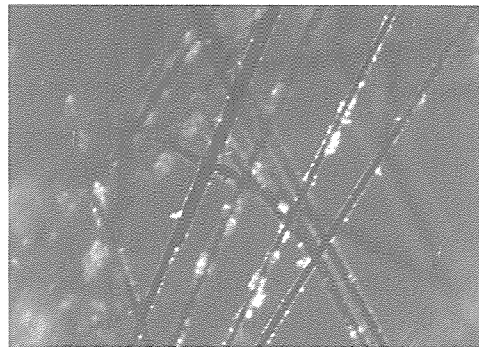


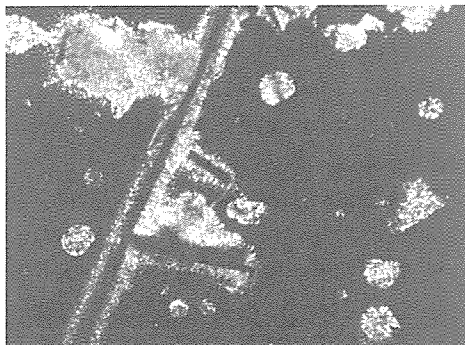
Fig. 7. Optical Micrograph of the Liquid Crystalline Polyester at 170°C (X 320).



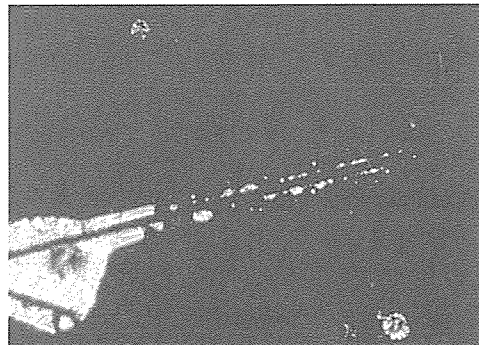
a)



b)



c)



d)

Fig. 8. Optical Micrograph of the Grafted Liquid Crystalline Polyester with Carbon Fiber(X 320).

- a) 1 min plasma treatment time
- c) 7.5 min plasma treatment time

- b) 2 min plasma treatment time
- d) 10 min plasma treatment time

소량의 액정고분자가 잔존하고 있으며, 액정고분자의 기핵성장은 선택적으로 액정고분자/탄소섬유의 계면에서 일어나고 있음을 알 수 있다.

이는 액정고분자의 배향이 탄소섬유가 존재함으로써 고분자사슬의 거시적 배향이 용이하기 때문으로 사료된다. 24시간동안 tetrachloroethane으로 추출한 후에도 탄소섬유와 graft중합에 의한 액정고분자가 잔존하고 있음을 확인할 수 있으며, 이를 통해 탄소섬유/액정고분자의 계면 물성이 미처리시에 비해 양호해졌음을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 탄소표면을 플라즈마에칭 방법으로 2분간 처리하였을때(Fig. 8b) 현저하게 나타나고 있으며, 탄소섬유의 표면처리 시간이 증가할수록 더욱 더 탄소섬유표면에 액정고분자가 크게 성장하여 있음을 확인할 수 있다. 플라즈마 처리를 7.5분간 행하였을 때의 탄소섬유 표면의 편광현미경 사진은 Fig. 8c에 나타나 있다. 탄소섬유 표면에 액정고분자가 두드러지게 잔존하고 있음을 볼 수 있으며, 탄소섬유 표면을 플라즈마에칭 방법에 의해 개질화 시킴으로써 액정고분자의 graft중합을 매우 효과적으로 진행하여 탄소섬유/액정고분자의 계면 물성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

탄소섬유 표면은 10분간 플라즈마에칭 방법에 의해 처리한 경우(Fig. 8d), 탄소섬유 표면에 잔존하는 액정고분자의 양이 감소하는 추세를 나타내고 있으며, 이는 탄소섬유 표면에 생성되는 관능기가 액정고분자와의 공유결합 정도가 감소하였기 때문으로 여겨진다.

4. 결 론

In-situ graft 중합시 열방성 액정고분자와 효과적으로 화학적 결합을 유도하기 위하여 탄소섬유 표면을 플라즈마에칭 방법에 의해 개질화하였다. 플라즈마 처리시간에 따라 탄소섬유의 표면개질 정도, 열방성 액정고분자 중합 및 탄소섬유 표면처리에 따른 액정고분자의 graft정도 등을 측정, 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저온 플라즈마에칭 방법은 탄소섬유의 표면에

극성 관능기를 도입하는데 효과적이었다.

2. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 탄소섬유 표면에 carboxyl기의 생성이 증가하였으며, 지속적으로 처리시 carbonyl기의 생성이 점진적으로 증가하였다.

3. 액정고분자의 반응할 수 있는 carboxyl기의 생성을 플라즈마 처리시간이 7.5분일때 최대값을 나타내었다.

4. 액정고분자의 열적분석결과를 통해 139°C에서 solid-liquid 전이가 일어남을 확인하였다.

5. 플라즈마 처리시간이 증가할수록 탄소섬유 표면에 액정고분자가 효과적으로 graft중합되었다.

참 고 문 헌

1. K. Friedrich and H. Voss, "Structure-Property Relationships for Short Fiber-Liquid Crystal Polymer Composites", Engineering Applications of New Composites, S.A. Paipetis and G.C. Papanicolaou, Omega Scientific, p.78, 1988
2. D.J. Blundell, Polymer, 23, 359 (1982).
3. W.J. Jackson, and H.F. Kubfuss, Journal of Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 14, 2043 (1976).
4. Y. Ide and Z. Ophir, Polymer Engineering and Science, 23, 261 (1983).
5. M.G. Dobb and J.E. McIntyre, Advances in Polymer Science, Vols 60-61, Liquid Crystal Polymers, Springer-Verling, 1984.
6. S. Bhamu and S.I. Stupp, Polym. Eng. and Sci., 30, 227 (1990).
7. S. Bhamu and S.I. Stupp, Ibid., 30, 603 (1990).
8. K.G. Blizard, C. Federici, O. Federico, and L.L. Chapoy, Ibid, 30, 1442 (1990).
9. D. Beery, S. Kenig, and A. Siegmann, Ibid., 30, 459 (1990).
10. D. Beery, S. Kenig, and A. Siegmann, Ibid., 31, 451 (1991).
11. V.G. Kulichikhin, O.V. Sasiléva, I.A.

- Litvinov, E.M. Antipov, I.L. Parsamyan, and N.A. Platé, *Journal of Appl. Polym. Sci.*, **42**, 363 (1991).
12. K. Friedrich, *Composite Sci., & Tech.*, **22**, 43 (1985).
13. J.S. Wa, K. Friedrich, *Composites*, May 1989.
14. T.S. Chung, "Liquid Crystal Polyester-Carbon Fiber Composites", NASA Report 172328, 1984.
15. A. Ciferri and B. Balenti, "Ultra-High Modulus Polymers", Chap.7, *Applies Science Publishers*, London, 1979.
16. A. Ciferri, W.R. Kringbaum, and R.B. Meyer, "Polymer Liquid Crystals", Chap.12, *Academic Press*, New York, 1982.
17. H. Ishida, *Polym. Composites*, **5**, 101 (1984).
18. P.W. Ericson and E.P. Pleuddemann, "Composite Materials" Chap.6, *Academic Press*, 1974.
19. K. Hoh, H. Ishida, and J.L. Koenig, "Composite Interfaces", *Elsevier Science*, p.251 (1986).
20. C. Chiang and J.L. Koenig, *J. Colloid Interf. Sci.*, **93**, 361 (1981).
21. D.W. Mckee and V.J. Memeault, *Chem-Phys. Carbon*, **9**, 151 (1973).
22. R.J. Danksys, *J. Adhesion*, **5**, 211 (1973).
23. I. Koschinski and K.H. Reichert, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 291 (1988)
24. J.B. Donnet, *Carbon Vol.20*, p.268, 1982.
25. E. Fitzer, F.V. Strum, and R. Weiss, 16th Bienn. Conf. Carbon, p.494, 1983.
26. A. Proctor and P.M.A. Sherwood, *Carbon* **21**, 53 (1983).
27. C. Kozlowski, and P.M.A. Sherwood, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **81**, 45 (1985).
28. C. Kozlowski, and P.M.A. Sherwood, *Carbon* **24**, 357 (1986).
29. H. Zeng and K. Bailing, "Composite Interfaces", *Elsevier Science*, p.55, (1986).
30. J.B. Donnet, T.L. Dhimi, S. Dong, and O.P. Bahl, *Carbon* **24**, 757 (1986).
31. J.B. Donnet, M. Brendle, T.C. Dhimi, and O.P. Bahl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 269 (1987).
32. M. Brendle, S. Dong, and J.B. Donnet, 5th Intern. Conf. Ion Plasmic Assist. Tech. IPAT, Brighton, U.K., May 1987.
33. M. Brendle, S. Dong, and J.B. Donnet, 18th Bienn. Conf. Carbon, p.7 (1987).
-