

論文

열방성 액정 고분자를 이용한 고성능 복합재료에 관한 연구

II. 탄소섬유/액정고분자 복합재료의 물성에 대한 고찰

최철림* · 장정식**

High Performance Polymer Composite by Using Thermotropic Liquid Crystalline Polymer

II. Mechanical Properties of Carbon Fiber/Liquid Crystalline Polymer Composite

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

ABSTRACT

For the fabrication of high performance polymer composite using thermotropic liquid crystalline polymer, liquid crystalline polyester was grafted on the surface of carbon fiber effectively. In order to improve the adhesion of carbon fiber/liquid crystalline polymer interface, carbon fiber surface was treated by plasma etching method.

Mechanical performance of carbon fiber/liquid crystalline polyester composite was strongly dependent on the surface treatment of carbon fiber. In the case of untreated carbon fiber, mechanical properties of liquid crystalline composite increase with increasing the volume fraction of carbon fiber. From the data of mechanical properties for plasma treated liquid crystalline polymer composites, maximum values of flexural and tensile properties have been occurred at 7.5 min of plasma treatment time.

As the plasma treatment time of carbon fiber increases gradually, thermotropic liquid crystalline polyester has grafted onto the carbon fiber surface increasingly and total amount of grafted polyester also increases.

초 록

열방성 액정고분자를 이용하여 고성능 복합재료를 제조하기 위해 탄소섬유표면에 액정고분자를 탄소섬유표면에 그래프트중합시켰다. 탄소섬유/액정고분자 계면의 접착을 향상시키기위해 탄소섬유

* 정회원, 한국과학기술원 고분자구조재료연구소

** 정회원, 서울대학교 공과대학 공업화학과

표면을 플라즈마에칭 방법에 의해 개질화시켰다.

탄소섬유 / 액정 폴리에스테르 복합재료의 기계적 물성은 탄소섬유의 표면처리정도에 의해 크게 좌우된다. 미처리 탄소섬유의 경우, 액정고분자 복합재료의 기계적 강도는 탄소섬유의 부피분율이 증가할수록 증가하였다. 플라즈마로 탄소섬유 표면을 처리한 경우, 인장강도 및 굽곡강도는 처리시간이 7.5분일때 최대값을 나타내었다.

탄소섬유의 플라즈마 처리시간이 증가할수록 열방성 액정 폴리에스테르는 탄소섬유 표면에 graft되는 양이 점진적으로 증가하였다. SEM에 의한 형태학적 분석 결과 플라즈마 처리시간이 증가할수록 액정고분자 복합재료의 기계적물성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서 론

신소재분야의 발전이 거듭됨에 따라 고성능, 고기능성 면에서 뛰어난 물성을 지니는 고분자 복합재료의 요구가 절실히 요구되는 실정이다.

고분자 복합재료는 재료의 강도향상을 위해 대부분 섬유상 강화제를 사용하며, 이들을 수지와 혼합하여 제조하게 된다. 이와같이 제조된 고분자 복합재료는 강화제와 수지의 계면에서 결합력이 취약하여 전체 물성을 저하시키는 주요 요인이 되고 있다[1-4].

이와같은 문제점을 보완하며 고분자 복합재료의 물성향상을 위해, 고성능 액정고분자를 이용하는 방법은 새로운 연구추세로서 현재 미국과 일본에서 경쟁적으로 활발히 진행되고 있다[5-21]. 액정고분자를 이용한 복합재료는 응용면에서 우주항공, 자동차, 정밀기기분야등 그 활용 범위가 광범위하며 특히 고강력 투명성 재료(판재, 필름), 경량 정밀 주형품은 고강도와 내후성이 뛰어나야 함으로 신소재의 개발이 절실히 요청되고 있다[22-34].

액정고분자를 이용한 복합재료는 이와같은 조건에 부응되는 새로운 소재로서, 열방성 액정 폴리에스테르와 강화제인 탄소섬유와 함께 In-situ 그래프트 중합을 통해 복합재료를 제조함으로써, 탄소섬유 / 액정고분자의 계면물성을 향상시킬수 있다[5, 6].

열방성 액정 폴리에스테르와 탄소섬유를 이용하여 In-situ 중합방법으로 탄소섬유 표면에 액정고분자를 그래프트중합하고, 또한 탄소섬유 표면을 저온 플라즈마에칭 방법을 통해 표면처리하여, 표면처리에 따른 액정고분자 복합재료의 계면현상에 대한 고찰을 Part I 에서 다루었으며[35], 본 연구에서는 열방성

액정 폴리에스테르 / 탄소섬유 복합재료의 플라즈마 처리시간에 따른 형태학적 고찰을 하였으며, 구조와 물성에 관한 상관관계를 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 탄소섬유의 표면처리

본 실험에서 사용된 탄소섬유는 Toray사의 T-300 PAN계 고강도 섬유이며, 탄소섬유의 표면 불순물을 제거하기 위하여 디클로로메탄을 용매로 속스렛 추출장치를 이용하여 5일동안 환류추출하였으며, 이와 같이 표면처리된 탄소섬유는 진공오븐을 이용하여 상온에서 0.1 torr 진공하에서 3일동안 120°C에서 건조하여 사용하였다.

탄소섬유의 표면을 개질화하기 위하여 플라즈마 에칭 처리를 행하였다. 반응기출력을 100와트로 고정하고, carrier gas로는 산로를 사용하였으며, mass flow controller를 통해 플라즈마에칭챔버에 도입시켜 탄소섬유를 처리하였다. 실험 목적상 플라즈마 처리시간은 1분에서 10분으로 변화시켰으며, 액정고분자의 in-situ graft 중합을 위하여 2mm이하의 단 섬유 형태의 탄소섬유를 중합반응기에 도입하여 사용하였다.

2-2. 액정고분자의 중합

Mechanical stirrer, 콘덴서, 질소 주입장치 및 온도계를 부착한 4구 플라스크에 pimelic acid 27.0g, diacetoxyhydroquinone 36.0g, p-acetoxybenzoic

acid 30.4g을 넣고, 중합 촉매로 Lead acetate/antimony oxide(0.041g/0.036g)를 사용하여 중합을 행하였다. 질소를 반응초기부터 도입하여 잔존산소 및 반응부산물을 제거하였으며, 180°C에서 240°C까지 1시간에 걸쳐 승온시켰으며, 다시 240°C에서 265°C까지 1시간 동안 서서히 승온시켰다. 반응 생성물은 tetrachloroethane에 녹인 후 에테르에 침전시켜 100°C 진공오븐기에서 24시간 건조하였다.

2-3. 복합재료의 제조

In-situ graft 중합법을 이용하여 열방성 액정 폴리에스테르/탄소섬유 복합재료를 제조하였으며, 탄소섬유, 단량체 및 촉매의 함량은 Part I의 조성파 동일하게 사용하였다[35].

2-4. 기계적 물성측정

Universal Testing Machine (Instron 4201)을 사용하여 상온에서의 액정고분자의 복합재료의 인장강도와 탄성율, 굴곡강도와 탄성율을 측정하였다.

인장강도와 탄성율 측정을 위해 ASTM D 638 방법을 사용하였으며, 게이지 길이는 20mm로 고정하였고 3mm×3mm의 단면적을 가진 시편을 사용하였다.

시편의 굴곡강도 및 탄성율을 측정하기 위해 ASTM D 790M 방법을 사용하였으며, three-point bending test에 의해 측정하였다.

사용된 support span은 30mm로 고정하였으며, support span과 시편 두께의 비(L/t)는 약 16이 되도록 고정하였다. 측정에 사용된 load cell은 5kg이었으며, head속도는 0.5mm/min이었다. 굴곡탄성율은 stress-strain곡선이 초기 기울기를 이용하여 다음 공식을 통해 구했다[36].

$$E_b = L^3m/4bd^3$$

E_b : modulus of elasticity in bending(kg/mm²)

L : support span(mm)

m : slop of the tangent to the initial straight line portion of the load deflection curve

(kg/mm)

b : width of specimen tested(mm)

d : depth of specimen tested(mm)

2-5. 표면상태 분석

액정고분자 복합재료의 파단면을 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하였다. 시편 위에 골드로 얇게 코팅하여 파단면을 관찰하였으며, 그 이유는 전자 빔이 고분자와 같은 절연물질에 부딪히면 흡수된 전자들이 그라운드로 전도되지 못하고 시편표면위에 쌓여 전하부위를 형성하므로, 입자 빔을 불규칙하게 회절시켜 상변화를 초래하기 때문이다. 열방성 액정 폴리에스테르/탄소섬유 복합재료의 파단면 분석을 위해 ISI-DS-BO Dual Stage SEM(Microengineering Inc)를 사용하였다.

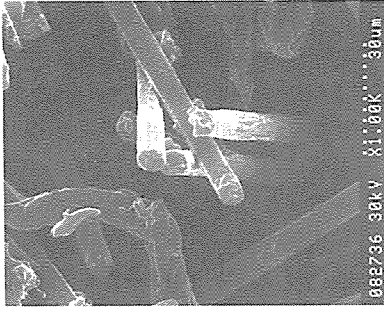
3. 결과 및 고찰

열방성 액정고분자 복합재료의 기계적 물성은 여러가지 요인에 의해 영향을 받으며, 특히 액정고분자와 탄소섬유의 계면결합상태에 의해 크게 영향을 받게된다.

Fig.1(A)는 탄소섬유 표면을 미처리한 열방성 액정고분자 복합재료의 파단면을 주사현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 미처리 탄소섬유의 경우, 탄소표면에 액정고분자와 공유결합할 수 있는 카르복실산이나 카르보닐기, 하이드록시가 거의 없기 때문에 주로 물리적 흡착(physisorbed)상태에서 복합재료를 형성하고 있기 때문이다.

Dichloromethane용매를 이용하여 탄소표면의 sizing agent나 불순물을 제거한 경우는 Fig.1(B)에 나타나 있다. 이 경우도 미처리 탄소섬유와 유사한 경향을 나타내지만, 탄소표면에 액정고분자의 흡착상태가 약간 향상되었음을 볼 수 있다. 용매로 탄소섬유표면을 처리한 경우, 탄소표면의 요철상태(roughness)가 미처리 섬유 표면보다 조금 정도 더 크기 때문에 물리적 흡착이 향상된 것으로 사료된다.

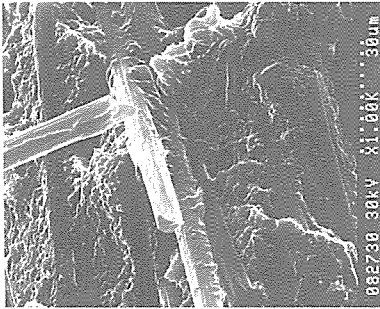
Fig.1(C)는 탄소섬유 표면을 저온 플라즈마 에칭



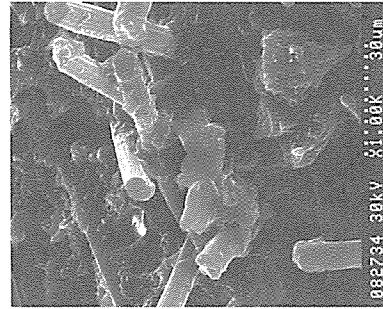
A) Untreated



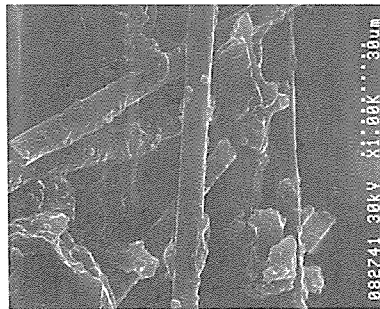
B) Dichloromethane treated



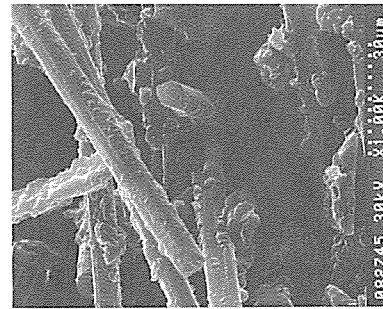
C) 1 min plasma treated



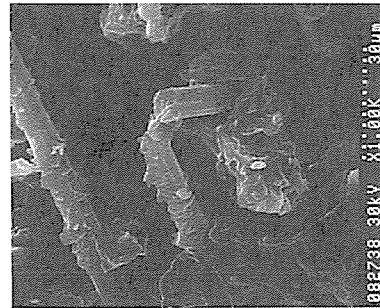
D) 2 min plasma treated



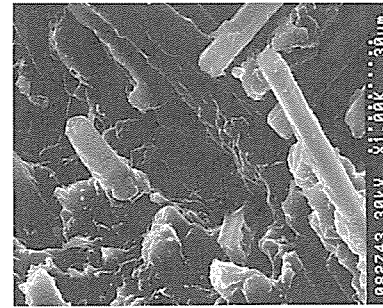
E) 3 min plasma treated



F) 5 min plasma treated



G) 7.5 min plasma treated



H) 10 min plasma treated

Fig. 1. SEM Micrograph of Fractured Surface in Liquid Crystalline Polymer Composites.

방법으로 1분간 처리후 액정고분자 복합재료를 제조한 파단시편의 SEM사진이다. 플라즈마로 표면처리를 하지 않은 경우에 비해, 탄소섬유표면에 액정고분자의 흡착상태가 현저히 증가하였으며, 이는 주로 화학적흡착(Chemisorbed)상태에 의해 이루어진 것이다. 플라즈마로 표면처리를 할 경우, 액정고분자와 반응할 수 있는 관능기들이 탄소표면에 생성되어, 이 관능기들과 액정고분자가 공유결합을 하기 때문이다. 이때 탄소섬유와 액정고분자는 graft 중합에 의해 공유결합을 유지하게 되며, 탄소섬유와 액정고분자의 계면상태는 미처리 경우보다 현저하게 양호한 상태가 된다. 이와같은 현상은 플라즈마의 처리시간이 증가함에 따라 더욱 현저하게 나타났다.

Fig. 1(D)는 플라즈마 처리를 2분간 하였을때의 SEM사진이며, Fig. 1(E)는 3분간 탄소표면을 플라즈마 에칭 방법에 의해 처리하였을때 복합재료 파단면의 SEM사진이다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 탄소섬유 표면에 polar한 관능기가 증가하게 되며, 이는 액정고분자 / 탄소섬유의 계면접착을 증가시키는데 주된 역할을 하게 된다.

탄소섬유 표면에 액정고분자가 화학적 흡착상태로 존재하는 현상은 플라즈마 처리를 5분간 행하였을 때(Fig. 1(F))보다 7.5분간 처리하였을 때(Fig. 1(G)) 최대치를 나타내고 있다. 탄소섬유 표면에 적은 입자상의 액정고분자가 잔존하는 현상은 최대량을 보여주는 Fig. 1(G)의 경우, 탄소섬유 표면의 대부분을 액정고분자가 감싸고있는 상태이며, 이들의 상태가 강력한 상호화학적 결합에 의한 것임을 확인할 수 있다. 이는 탄소섬유 표면에 액정고분자가 효율적으로 그래프트중합을 통해 계면물성을 향상시켰음을 알 수 있다.

Fig. 1(H)는 플라즈마 처리를 10분간 행하였을 때의 파단시편의 SEM사진이며, 7.5분 처리시보다 탄소섬유 표면에 액정고분자의 잔존량이 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이 플라즈마 처리시간에 따라 탄소섬유의 표면에 생성되는 관능기들의 함량이 변하기 때문이며, 새로 생성된 관능기가 액정고분자와의 화학적 결합이 용이하지 않음을 나타낸다.

이와같은 현상은 Part I의 편광학적 고찰에서의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다[35]. 이상의

SEM사진을 통해 파단시편을 관찰한 결과 액정고분자와 효과적으로 공유결합을 형성할 수 있는 최적조건은 플라즈마에칭 처리를 7.5분 정도 하였을 때이며, 이 결과를 종합해보면, 이때 가장 최대치의 기계적 물성을 나타낼 것으로 사료된다.

고분자 복합재료의 기계적 물성은 강화재의 표면처리조건과 강화재의 함량에 따라 크게 좌우되게 된다. Table 1의 경우는 액정고분자 복합재료의 탄소섬유의 함량변화의 탄소섬유 표면을 dichloromethane-용제처리시의 인장강도와 인장탄성율을 나타내고 있다. 탄소섬유표면을 처리하지 않은 경우, 인장강도 및 탄성율은 탄소섬유 부피율이 증가할수록 증가하는 추세를 나타내고 있다. 이는 고분자 복합재료의 매트릭스 수지와 강화재 함량에 따른 기계적 물성을 나타내는 혼합법칙(mixture rule)에 기인하는 것이다. 이에 반해 dichloromethane-용매로 탄소표면을 처리한 경우, 탄소섬유의 부피분율이 10% 인 미처리 경우에 비해, 인장강도 및 탄성율이 증가됨을 나타내고 있다. 탄소섬유 표면을 용매로 처리한 경우는 미처리시 보다 액정고분자와 반응 및 물리적 흡착이 증진되기 때문으로 사료된다.

Table 1. Tensile Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester Composite

Treatment Condition	Carbon Fiber Volume fraction(%)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)
Untreated	5.0	91.7	0.91
Untreated	10.0	103.5	1.09
Untreated	15.0	117.2	1.26
Dichloromethane treated	10.0	110.4	1.19

Fig. 2와 3은 탄소섬유 표면을 플라즈마 에칭 처리시 열방성 액정고분자 복합재료의 인장강도 및 탄성율이 플라즈마 처리시간에 따른 영향을 나타내고 있다. 기준값(control)은 탄소섬유 표면을 미처리한 경우의 복합재료의 물성을 나타내며, 기준값에 반해 플라즈마 처리를 함으로써 인장강도 및 탄성율이

증가하는 것을 알 수 있다. 인장강도 및 탄성율은 플라즈마 처리시간이 점진적으로 증가하여 7.5분의 경우가 최대값을 나타내며, 그후에는 다소 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 플라즈마 처리에 의해 탄소섬유 표면에 액정고분자와 반응할 수 있는 활

성기가 생성되기 때문에, 처리시간이 길어지면 탄소섬유 표면이 요철 및 활성기의 감소로 인해 인장물성이 감소하는 것으로 사료되어진다. 이와같은 추세는 굴곡강도와 탄성율에서도 유사한 경향을 볼 수 있다.

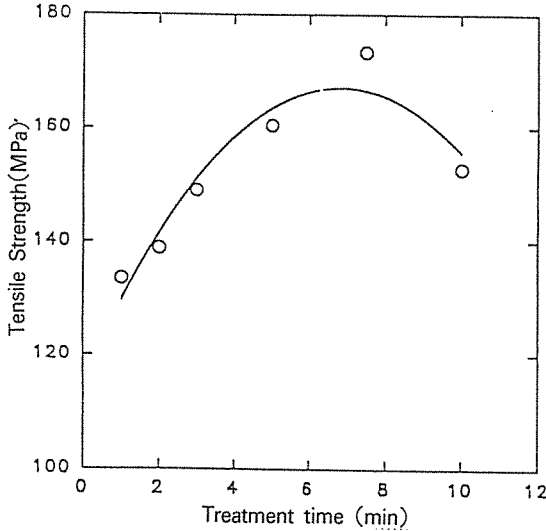


Fig. 2. Tensile Strength of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester Composite as a Function of Plasma Treatment Time.

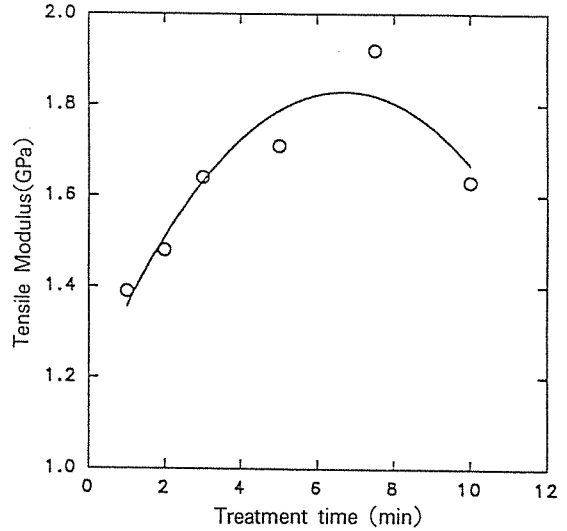


Fig. 3. Tensile Modulus of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester Composite as a Function of Plasma Treatment Time.

액정고분자 복합재료의 굴곡강도 및 탄성율이 탄소섬유 함량 및 용매처리에 따른 영향을 Table 2에 나타내었다. 탄소섬유 표면을 미처리하는 탄소섬유

부피분율(volume fraction)이 증가함에 따라 굴곡강도 및 탄성율이 증가하였으며, 이는 인장강도 및 탄성율과 비슷한 경향을 보여주고 있으며, 그 증가 폭은 매우 적은 것으로 나타났다. 이는 사용된 탄소섬유가 단섬유(chopped fiber)형태로서 aspect ratio값이 적어 강화재인 탄소섬유의 굴곡물성이 장섬유에 비해 낮기 때문이다. 디클로로메탄은 용매로 처리시, 미처리시의 탄소섬유의 부피분율 10%와 비교하면, 약간 높은 굴곡정도 및 탄성율이 나타나고 있으며, 용매처리로 인하여 액정고분자의 탄소섬유에 대한 접촉이 증가하였기 때문이다.

Table 2. Flexural Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester Composite

Treatment Condition	Carbon Fiber Volume fraction(%)	Flexural Strength (MPa)	Flexural Modulus (GPa)
Untreated	5.0	32.5	6.14
Untreated	10.0	34.4	7.03
Untreated	15.0	36.8	7.32
Dichloro-methane treated	10.0	35.4	7.18

Fig. 4와 5는 플라즈마 처리시간에 따른 액정고분자 복합재료의 굴곡물성을 나타내고 있다. 기준값에 비해 플라즈마 처리시 굴곡강도 및 탄성율의 값이

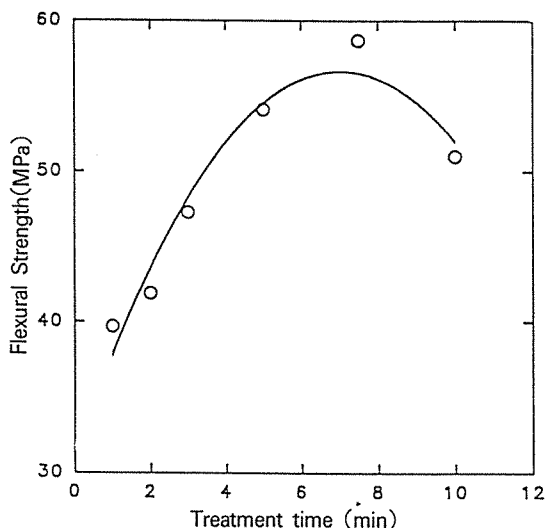


Fig. 4. Flexural Strength of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester Composite as a Function of Plasma Treatment Time.

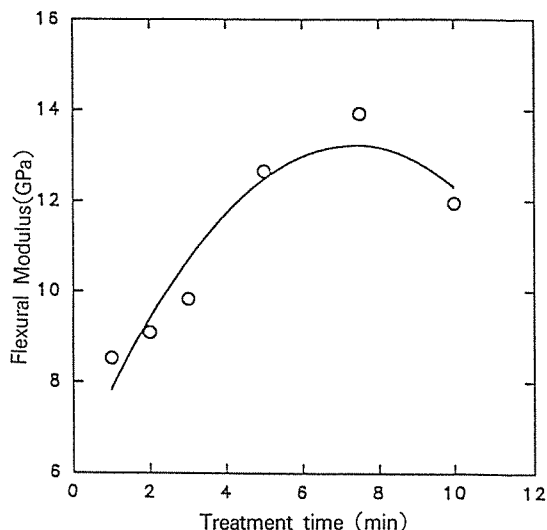


Fig. 5. Flexural Modulus of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester Composite as a Function of Plasma Treatment Time.

증가하였으며, 처리시간이 증가함에 따라 굴곡물성이 현저한 향상을 나타내고 있다. 기준값에 비해 플라즈마 처리시 굴곡강도 및 탄성율의 값이 증가하였으며, 처리시간이 증가함에 따라 굴곡물성의 현저한 향상을 나타내고 있다. 탄소섬유와 액정고분자의 graft증합에 따른 계면접착력의 향상은 굴곡강도 및 탄성율 증가를 나타내기 때문이며, 이와같은 관점에서 보면 탄소섬유 표면의 플라즈마 처리는

복합재료의 굴곡물성을 증진시키는데 매우 효율적인 방법으로 여겨진다. 굴곡탄성율의 경우는 기준값에 비해 7.5분 플라즈마 처리시 거의 2배에 가까운 증가를 보여주고 있다.

이상의 결과를 토대로 보면, 열방성 액정 폴리에스테르/탄소섬유의 계면을 graft 증합방법을 통해 개질화함으로써, 복합재료의 기계적 물성을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

Table 3. Tensile Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester Composite by Plasma Treatment

Plasma treatment time(min)	Tensile strength (MPa)	% Improvement	Tensile Modulus (GPa)	% Improvement
Control	103.5	—	1.09	—
1.0	133.6	29.1	1.39	27.5
2.0	138.9	34.2	1.48	35.8
3.0	149.1	44.1	1.64	50.5
5.0	160.5	55.1	1.71	56.9
7.5	173.4	67.5	1.92	76.1
10.0	152.8	47.6	1.63	49.5

Table 4. Flexural Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester Composite by Plasma Treatment

Plasma treatment time(min)	Flexural strength (MPa)	% Improvement	Flexural Modulus (GPa)	% Improvement
Control	34.4	—	7.03	—
1.0	39.7	15.4	8.52	21.2
2.0	41.9	21.8	9.09	29.3
3.0	47.3	37.5	9.83	39.8
5.0	54.1	57.3	12.66	80.1
7.5	58.7	70.6	13.92	98.0
10.0	51.0	48.3	11.95	70.0

4. 결 론

열방성 액정고분자 복합재료를 제조하기 위해 액정고분자를 탄소섬유와 함께 in-situ중합방법을 통해 그래프트중합을 하였으며, 탄소섬유의 표면에 액정고분자와 반응할 수 있는 관능기를 생성시키기 위해 저온 플라즈마 에칭 방법을 사용하였다. 탄소섬유의 플라즈마 처리시간과 액정폴리에스테르 / 탄소섬유 복합재료의 기계적 물성, 형태학적 관찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 액정고분자 복합재료의 기계적 물성이 탄소섬유를 미처리시 섬유의 부피분율이 증가할수록 기계적물성이 증가하였다.
2. 탄소섬유 표면을 플라즈마 에칭 방법으로 처리시, 플라즈마 처리시간이 증가할수록 굴곡물성 및 인장물성 모두 증가하였으며 최대치는 처리시간이 7.5분일때였다.
3. 플라즈마로 처리시, 미처리시에 비해 인장탄성율은 76%, 굴곡탄성율은 98%의 높은 증가율을 나타내었다.
4. 액정고분자 / 탄소섬유의 계면을 그래프트중합방법을 통해 개질화함으로써 복합재료의 기계적 물성을 효과적으로 향상시킬수 있음을 알 수 있다.
5. 계면개질화 방법으로 탄소섬유 표면의 플라즈마에칭 방법이 유용한 테크닉으로 간주된다.

참 고 문 헌

1. H. Ishida, Polym. Composites, 5, 101 (1984).
2. P.W. Ericson and E.P. Pleuddemann, "Composite Materials", Chap.6, Academic Press, 1974.
3. K.Hoh, H. Ishida, and J.L. Koenig, "Composite Interfaces", Elsevier Science, p.251, 1986.
4. C. Chiang and J.L. Koenig, J. Colloid Interf. Sci., 83, 361 (1981).
5. S. Bham and S.I. Stupp, Polym. Eng. and Sci., 30, 227 (1990).
6. S. Bham and S.I. Stupp, Ibid., 30, 603 (1990).
7. K.G. Blizard, C. Federici, O. Federico, and L.L. Chapoy, Ibid, 30, 1442 (1990).
8. D. Berry, S. Kenig, and A. Siegmman, ibid., 30, 459 (1990).
9. D. Berry, S. Kenig, and A. Siegmman, ibid., 31, 451 (1991).
10. 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).
11. K. Friedrich, Composite Sci., & Tech., 22, 43 (1985).

12. J.s. Wa, K. Friedrich, Composites, May 1989.
13. T.S. Chung, "Liquid Crystal Polyester-Carbon Fiber Composites", NASA Report 172328, 1984.
14. A. Ciferri and B. Balenti, "Ultra-High Modulus Polymers", Chap.7, Applies Science Publishers, London, 1979.
15. A. Ciferri, W.R. Kringbaum, and R.B. Meyer, "Polymer Liquid Crystals", Chap.12, Academic Press, New York, 1982.
16. R.V. Subramanian, and J.J. Jakubowski, Polymer Eng. Sci., 18, 590 (1978).
17. W.J. Jackson, and H.F. Kubfuss, Journal of Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 14, 2043 (1976).
18. D.J. Blundell, Polymer, 23, 359 (1982).
19. Y. Ide, and Z. Ophir, Polym. Eng. and Sci., 23, 261 (1983).
20. M.G. Dobb, and J.E. McIntyre, Advance in Polymer Science, Vols 60-61, Liquid Crystall Polymers, Springer-Verling, 1984.
21. 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. Papanicolaouals, Omega Scientific, p.78, 1988
22. D.W. Mckee and V.J. Memeault, Chem-Phys. Carbon, 9, 151 (1973).
23. R.J. Danksys, J. Adhesion, 5, 211 (1973).
24. I. Koschinski and K.H. Reichert, Makromol. Chem. Rapid Commun., 9, 291 (1988).
25. J.B. Donnet, Carbon Vol.20, p.268, 1982
26. E. Fitzer, F.V. Strum, and R. Weiss, 16th Bienn. Conf. Carbon, p.494, 1983.
27. A. Proctor and P.M.A. Sherwood, Carbon 21, 53 (1983).
28. C. Kozlowski, and P.M.A. Sherwood, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 81, 45 (1985).
29. C. Kozlowski, and P.M.A. Sherwood, Carbon 24, 357 (1986).
30. H. Zeng and K. Bailing, "Composite Interfaces", Elsevier Science, p.55, (1986).
31. J.B. Donnet, T.L. Dharni, S. Dong, and O.P. Bahl, Carbon 24, 757 (1986).
32. J.B. Donnet, M. Brendle, T.C. Dharni, and O.P. Bahl, J. Phys. D : Appl. Phys. 20, 269 (1987).
33. M. Brendle, S. Dong, and J.B. Donnet, 5th Intern. Conf. Ion Plasmic Assist. Tech. IPAT, Brighton, U.K., May 1987.
34. M. Brendle, S. Dong, and J.B. Donnet, 18th Bienn. Conf. Carbon, p.7, 1987.
35. C.R. Choe and J. Jang, J. Korean Society for Composite Materials, 5, 65 (1992).
36. American Society for Testing and Materials (ASTM) D 790M, 1987.