

論文

탄소섬유/고강도 폴리에틸렌섬유 이중복합재료에 관한 연구

I. 플라즈마 에칭방법에 의한 기계적 물성 향상

장정식* · 문성인*

Studies on Carbon Fiber/Ultra High Modulus Polyethylene Fiber Hybrid Composite

I. Performance Improvement by Using Plasma Etching

Jyongsik Jang* and Sungin Moon*

ABSTRACT

Hybrid composites have been made using carbon fiber and ultra high modulus polyethylene fiber(PE fiber) as reinforcing fibers and vinyl ester resin as a matrix resin. Interfacial adhesion of hybrid composite has been improved by plasma etching and chemical treatment.

In order to investigate the optimum plasma treatment condition, carbon fiber/vinyl ester and PE fiber/vinyl ester composites have been fabricated as model composite. Hybrid composites of carbon fiber/PE fiber have been evaluated using this optimal condition with variation of flexural properties and reinforcement stacking sequences.

In the case of reinforcement stacking sequences, outermost carbon fiber layers of hybrid composites play an important role to improve the flexural modulus and these outermost carbon layers also act as an important factor to get high flexural strength of hybrid composite.

초 록

탄소섬유와 고강도 폴리에틸렌섬유를 강화재로 사용하고 비닐에스테르 수지를 매트릭스 수지로 사용해서 이중복합재료를 만들었으며 플라즈마 처리와 화학적 처리를 통해 섬유와 수지의 계면 접착력을 증가시켰다.

이중복합재료의 모델복합재료로 탄소섬유/비닐에스테르, 고강도 폴리에틸렌섬유/비닐에스테르 복합재료를 제조하여, 플라즈마 처리시간을 변화시켜가며 최적 처리시간을 얻었으며 이 최적 조건을 이용해서 탄소섬유/고강도 폴리에틸렌섬유 이중복합재료를 제조했다.

탄소섬유/고강도 폴리에틸렌섬유 이중복합재료의 적층순서에 따른 굴곡 물성의 변화를 살펴본 결과, 굴곡탄성율은 최외각에 탄소섬유층이 어느 정도 두께를 이루고 지지층 역할을 할때 비교적 높은 값들이 나오며, 굴곡강도의 경우도 최외각 탄소섬유층이 중요한 역할을 함을 알 수 있었다.

* 정희원, 서울대학교 공과대학 공업화학과

1. 서 론

최근들어 고기능, 고성능화에 대한 연구가 새로운 기술혁신의 과제로서 그 중요성이 점차 높아지고 있는 가운데, 이와 보조를 맞추어 고강도, 고탄성율화에 대한 연구는 중요한 연구과제로서 등장되고 있다.

탄소섬유는 고강도, 고탄성율을 가지는 복합재료 분야에서 가장 잘 알려진 재료로서 지금까지 우주항공 분야외에 여러분야에서 광범위하게 사용되어 왔다 [1~5]. 그러나 내충격성이 낮아서 그 사용에 제약을 많이 받아왔으며 이의 향상을 위해 많은 연구가 진행되어 왔다[5~6].

고강도 폴리에틸렌 섬유도 고강도, 고탄성율을 가지는 신소재로서 특히 좋은 에너지 흡수율을 가지고 있으며 낮은 밀도로 인해서 높은 비강도와 비탄성율을 가지고 있어서 복합재료분야에 있어서 그 응용범위가 갈수록 넓어지고 있는 섬유이다[7~12]. 그러나 고강도 폴리에틸렌 섬유는 extended chain의 미세구조로 인하여 압축특성이 나쁘고 long term creep 특성이 불량하여 그 응용분야에 있어서 많은 제약을 받아왔다[13~14].

앞서 언급한 바와 같이 두 섬유가 각각의 장점과 단점을 가지고 있을때 상호 단점을 보완해 줄 수 있는 섬유들을 사용해서 이중복합재료를 만드는 방법은 이미 오래전부터 사용되어져왔다. 이중복합재료의 장점은 새로운 섬유를 개발하는 것에 비해 원하는 물성을 더욱 신속하고 저렴하게 얻을 수 있다는 것이다[6]. 1970년대 중반기부터 이 같은 상호단점을 보완하기 위해 여러가지 방법들이 시도되었으며, hybrid 형태에 관한 연구도 행하여졌다. P.K. Mallick은 유리섬유와 탄소섬유를 hybrid형태로 복합재료를 제조하여, 탄소섬유의 내충격성을 향상시키고자 하였으며, J.L. Perry는 Aramid섬유와 탄소섬유를 hybrid형태로 적용함으로써 우수한 내충격성을 탄소섬유 강화복합재료에 활용하고자 시도하였다 [15~16].

복합재료의 물성을 좌우하는 중요한 요인중의 하나가 섬유와 수지간의 계면접착력인데 이는 이중복합재료에 있어서도 역시 마찬가지이다. 탄소섬유나

고강도 폴리에틸렌 섬유 모두 표면에너지가 낮고 표면에 반응기가 없어서 복합재료 제조시 매트릭스수지와의 계면접착력이 약하다는 공통적인 문제점을 가지고 있다[17~19].

특히 탄소섬유는 표면이 inert하여 고분자물질과 반응하기 매우 어려우므로, 섬유표면의 반응성을 증진시키기 위해 일련의 방법들이 시도되었다 [20~21].

액체 산화방법으로는 질산, sodium hypochloride 등의 산화제가 사용되며, 기체 산화법은 액체 산화법에 비해 탄소섬유의 인장강도를 크게 저하시키지만, 계면전단강도의 향상을 도모하며 섬유표면적을 증가시킨다. 또한 탄소섬유의 표면개질화를 위해 $FeCl_3$, Phenylated polyquinoxaline과 같은 용액을 이용하여 처리하는 방법도 있으며[22~27], acrylic, styrene, acrylonitrile 단량체를 전기화학적 중합을 통해 탄소섬유의 표면을 개질시키는 방법도 있다. 최근에는 캐리어 가스로 산소나 공기를 이용한 저온플라즈마 에칭방법을 이용하여 탄소섬유 표면의 관능기를 도입시키는 방법이 시도되었다[28~32]. 탄소섬유의 표면개질화에 의해 표면에 생성되는 주요 관능기는 하이드록시기, 카르복시기, 및 카르보닐기로서 이들은 매트릭스수지와 실란카플링제를 통해서 공유결합을 형성함으로써 강한 계면결합력을 주게된다.

고강도 폴리에틸렌 섬유의 경우, 섬유/매트릭스수지 계면의 접착강도를 증진시키기 위해 섬유표면을 화학적산화제, corona discharge, plasma 저온 에칭 방법등을 통해서 산화시킴으로써 표면에 반응기를 도입하는 연구들이 진행되어 왔다[33~39].

본 연구에서는 섬유/매트릭스수지의 계면 접착강도를 증진시키기 위해 이중복합재료의 강화재인 탄소섬유와 고강도 폴리에틸렌 섬유를 저온 플라즈마에 에칭방법으로 표면처리한 후, 여기에 실란카플링제를 도입하여, 매트릭스 수지인 비닐에스테르 수지와 화학적 결합을 유도하고자 하였다.

플라즈마 처리시간에 따른 복합재료의 최적물성을 고찰하고자 하였으며, 이 최적 조건을 이용하여 이중복합재료를 제조하여 섬유표면 개질화와 기계적 물성에 대한 상관관계를 고찰하고자 하였다. 또한 제조된 이중복합재료의 적층순서에 따른 기계적물성

의 변화에 대해서도 함께 고찰하였다.

2. 실험

고강도 폴리에틸렌섬유는 Allied Chemical사의 Spectra 900 plain fabric을 사용하였으며, 탄소섬유는 ICI사의 fiberite중 W-322 fabric을 사용하였다. 각 섬유에 대한 기본적인 물성은 Table 1에 나타내었다. 고강도 폴리에틸렌섬유와 탄소섬유 모두 n-hexane을 용매로 사용하여, soxhlet 추출장치에서 48시간동안 환류시켜서 표면의 sizing agent 및 불순물을 제거한후, 60°C의 drying oven에서 48시간 동안 건조시켜 사용하였다.

Table 1. Basic Properties of Fibers used in Experiment

Property \ Fiber	Carbon Fiber	Ultra High Modulus PE Fiber
Tensile Modulus(GPa)	235	117
Tensile Strength(GPa)	3.53	2.59
Density(g/cm ³)	1.76	0.97

저온 Plasma처리는 carrier gas를 산소로 사용하여, 출력 100W, flow rate는 50cc/min로 행하였으며, 처리시간은 1분에서 10분까지 변화시켜 섬유표면을 처리하였다.

실란카플링제는 Petrach사의 γ -MPS를 사용하였는데, 이의 구조식과 그 가수분해경로는 Fig.1에 나타내었다. 실란카플링제는 pH 3.5에서 1시간동안 가수분해시킨 후 섬유를 10분간 함침시켜서, 실란

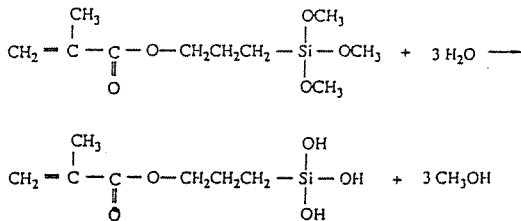


Fig. 1. The Structure of γ -MPS(γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane) and Its Hydrolysis Reaction.

카플링제로 표면처리된 섬유를 상온에서 48시간 동안 건조시켜 사용하였다.

상기방법으로 표면 처리된 fabric으로 prepreg를 제조하였으며, 매트릭스 수지는 vinyl ester수지의 일종인 DOW chemical사의 Derakane 8084수지를 사용하였는데, 이 수지는 vinyl ester의 말단에 carboxyl terminated butadiene(CTBN) rubber가 결합된 내충격성이 향상된 vinyl ester수지이다. Prepreg는 Table 2와 같은 조성을 가진 resin bath를

Table 2. The Composition of Resin Bath for making Prepregs.

Composition	Content
Derakane 8084	100 parts
Acetone	50 parts
Isopropyl Alcohol	50 parts
t-Butylperoxybenzoate	0.6 parts

만들어서, 이에 섬유를 30분간 함침시킨 후 실온에서 48시간 건조시켜 제조하였다. 이렇게 제조된 prepreg는 Open leaky mold방법을 이용하여 113°C에서 상압하에서 10분간을 유지한 후, 600psi에서 50분을 유지하여 적층 prepreg를 경화시켜 복합재료를 제조하였다. 이중복합재료의 경우는 탄소섬유와 고강도 폴리에틸렌 섬유를 각각 6ply씩 적층해서 총 12ply로 복합재료를 만들었으며 이때 복합재료의 두께는 약 3mm(± 0.1 mm)였다. 고강도 폴리에틸렌 섬유만의 복합재료는 8ply만으로 제조했으며 이 때의 두께는 약 2.8mm였다.

Intelaminal shear strength(ILSS)의 측정은 폭 1cm, 길이 2cm의 시편을 제조하여 span length 1cm, crosshead speed 2mm/min로 short beam method에 의해 측정하였으며, 굽곡물성은 폭 1cm, 길이 7cm의 시편을 제조하여 span length 5cm, crosshead speed 2mm/min로 three point bending test method에 의해 측정하였다[40~41].

3. 결과 및 고찰

이중 복합재료의 기계적 물성은 여러가지 요인에 의해 영향을 받으며, 특히 탄소섬유/고강도 폴리에

틸렌섬유 hybrid 복합재료의 경우, 강화재인 섬유와 매트릭스수지의 계면 결합상태에 의해 기계적물성이 크게 좌우된다.

Fig. 2는 탄소섬유/비닐에스테르 수지 복합재료의 층간전단강도(ILSS)를 나타내었다. 탄소섬유의 표면을 플라즈마 처리시간을 변화시키면서 개질화시켜, 개질된 탄소섬유와 비닐에스테르 수지의 접착강도를 측정하여 상대적 비교를 하였다. 플라즈마 처리시간이 증가할수록 탄소섬유/비닐에스테르 수지 계면접착 강도는 증가하였으며, 본 실험에서 사용한 조건범위에서는 5분의 처리시간에서 층간전단강도가 최대값을 나타내었으며, 처리 시간이 계속적으로 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 추세를 나타내었다. 일반적으로 탄소섬유를 플라즈마 에칭방법에 의해 표면처리시 극성 관능기인 hydroxyl, carboxyl, carbonyl기 등이 생겨난다고 알려져있다. [42]. 특히 플라즈마 처리 시간이 짧은 경우에는 탄소섬유 표면에 주로 hydroxyl기가 형성되고 처리시간이 증가할수록 carboxyl기와 carbonyl기가 증가한다고 보고되고 있다[42].

본 실험조건에서는 플라즈마 처리시간이 증가할수록 탄소섬유표면에 새롭게 형성된 hydroxyl기와 carboxyl기가 실란카플링제인 γ -MPS와 효과적으로

화학적 결합을 형성하고 γ -MPS중의 vinyl기가 vinyl ester와 공유 결합을 형성함으로써 미처리시료에 비해 높은 층간전단강도를 나타내는 것으로 사료된다. 플라즈마 처리시간이 5분을 지나 지속적으로 탄소섬유를 처리시 섬유표면에 carbonyl함량이 점진적으로 증가하여 실란카플링제와 화학적결합을 할 수 있는 관능기의 수가 감소하여 탄소섬유/비닐에스테르복합재료의 층간전단강도가 점진적으로 감소하게 되는 것으로 여겨진다.

이와 같은 현상은 기계적 물성인 굴곡강도와 탄성율에서도 같은 경향을 나타내고 있다. Fig.3은 탄소섬유/비닐에스테르 수지 복합재료의 굴곡탄성율을 플라즈마 처리시간의 함수로 나타낸 것이다. 미처리 탄소섬유에 비해 플라즈마로 표면개질화된 탄소섬유의 경우 플라즈마 처리시간이 5분까지 증가할수록 굴곡탄성율이 증가하였으며, 5분에서 최대값을 보인 뒤 점차 감소하였다.

이와 같이 5분에서 최대물성을 보이는 것은 탄소섬유와 비닐에스테르 사이의 계면 접착이 가장 효과적으로 형성되기 때문으로 사료된다. 5분에서 최대값을 보이고 그 이후부터 물성이 감소하는 것은 플라즈마 처리시간이 5분 이상으로 증가함에 따라 섬

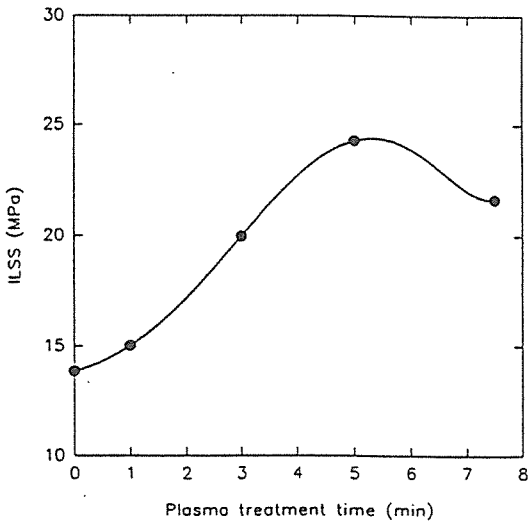


Fig. 2. Interlaminar Shear Strength of Carbon Fiber/Vinyl Ester Composites.

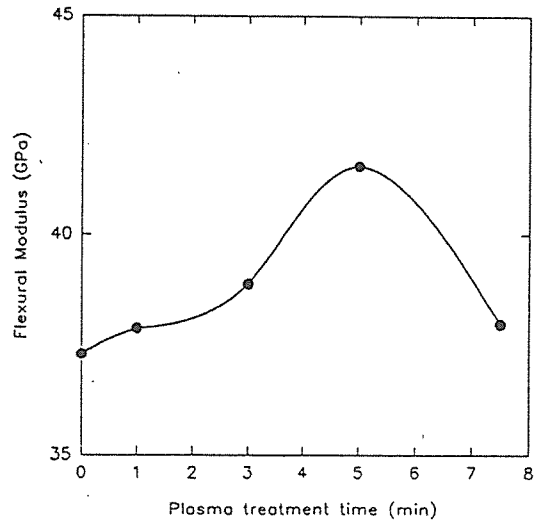


Fig. 3. Flexural Modulus of Carbon Fiber/Vinyl Ester Composites.

유표면에 도입되는 관능기들이 전술한 바와 같이 계면접착에 비효율적인 것들로 그 종류가 점차 변해나감과 동시에, 탄소섬유 표면에 micro pitting이 형성되어 섬유자체의 물성이 다소 감소하는 경향을 보여주기 때문인 것으로 사료된다.

탄소섬유/비닐에스테르 수지 복합재료의 굴곡강도는 Fig. 4에 나타내었으며, 굴곡탄성율과 같은 경향을 보여주고 있다. 층간전단강도의 증가폭에 비해 다소 낮은 증가추세를 보여주는 것은 탄소섬유의 고유물성에 주로 기인하는 것으로 여겨진다. 매트릭스수지에 비해 강화재인 탄소섬유의 굴곡강도가 월등히 높기 때문에 강화재의 기계적 물성에 주로 좌우되게 된다.

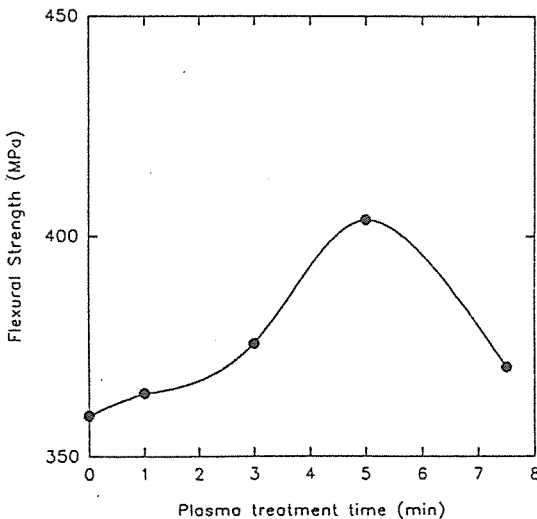


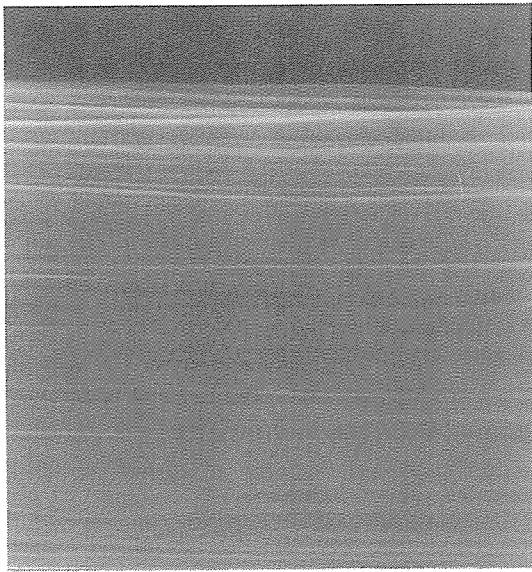
Fig. 4. Flexural Strength of Carbon Fiber/Vinyl Ester Composites.

Fig. 5는 미처리 탄소섬유(Fig. 5A)와 플라즈마 처리된 탄소섬유(Fig. 5B-D)의 Scanning Electron Micrograph를 나타내고 있다. Fig. 5A는 미처리 탄소섬유 표면을 나타내며 전체적으로 매끈한 섬유표면을 보여주고 있다. 이에 반해 탄소섬유표면을 플라즈마 처리시 처리시간이 증가함에 따라 섬유표면에 요철이 증가하는 것을 볼 수 있다. 강화재인 섬유와 매트릭스 수지와의 계면접착강도를 증진시키는 요인으로는 화학적 결합, 수지함침성, mechanical interlocking 등이 제시되고 있으며, 이와 같은 관점에서

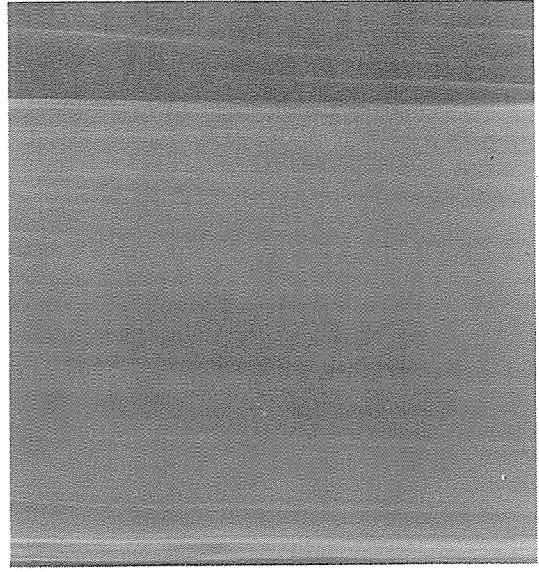
볼때 탄소섬유표면의 요철이 증가하면 수지와 의 mechanical interlocking이 증가하여 계면접착강도가 상대적으로 증가하게 된다. 그렇지만 이와 같은 증가폭은 수지와의 공유결합을 야기하는 화학적 결합에 비해 다소 낮은 것으로 사료되며 요철이 지나치게 증가할 경우 섬유자체의 기계적 물성이 떨어져서 복합재료의 기계적 물성 역시 떨어질 것으로 사료된다.

Fig. 6은 고강도 폴리에틸렌섬유/비닐에스테르 수지 복합재료의 층간전단강도를 나타내었다. 고강도 폴리에틸렌섬유/비닐에스테르 복합재료의 경우에도 탄소섬유/비닐에스테르 복합재료의 경우와 마찬가지로 플라즈마 처리시간에 따라 층간전단강도가 증가하다가 최대값을 보이고 있는데 이 경우는 최대값이 7.5분에서 나타남을 알 수 있다. 이와 같이 7.5분에서 최대값을 보이는 것은, 플라즈마 처리시간이 지속적으로 증가함에 따라 표면에 도입되는 관능기들이 계면접착에 비효율적인 것들로 바뀌어감과 동시에 표면의 구조가 변하기 때문이다. 고강도 폴리에틸렌섬유의 경우에는 플라즈마 처리를 하면 초기에는 섬유의 물성에 별로 영향을 끼치지 않으며 cellular 구조를 형성해서 mechanical interlocking을 촉진시켜서 계면접착력이 향상되나 처리시간이 길어짐에 따라 이 구조가 없어지면서 다시 표면이 매끈해져서 계면접착력이 감소하는 것으로 사료된다. 또한 플라즈마처리에 의해 새롭게 형성되는 관능기가 ether기, carbonyl기, carboxyl기 및 hydroxyl기가 형성된다고 알려져 있는데, 이 경우에는 플라즈마 처리시간이 7.5분인 경우가 매트릭스수지와 의 화학적 결합이 가장 효과적으로 형성되는 것으로 여겨진다. [43].

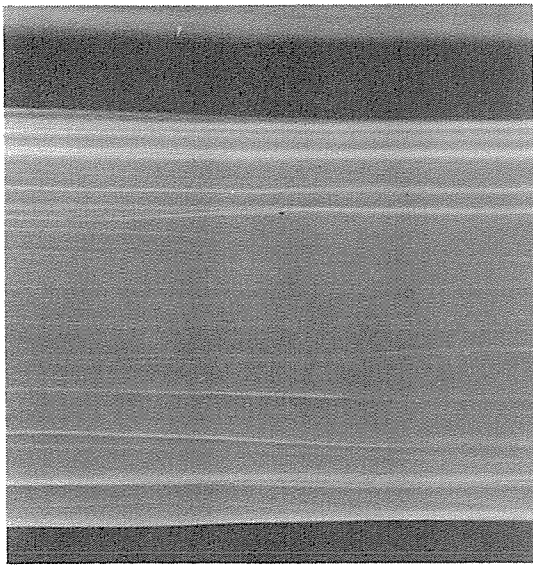
고강도 폴리에틸렌섬유/비닐에스테르 수지 복합재료의 기계적 물성은 Fig. 7 및 8에 나타내었다. Fig. 7은 고강도 폴리에틸렌섬유/비닐에스테르수지 복합재료의 굴곡탄성율을 플라즈마 처리시간의 변화에 따라 나타내었으며, 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 초기에는 굴곡탄성율 증가폭이 적다가 3분이 지나면서 급격히 증가하였으며, 최대값은 7.5분일 때였다. 플라즈마 처리시간에 따라 굴곡탄성율이 증가하는 현상은 앞에서 기술한 바와 같이 초기에는 매트릭스수지인 비닐에스테르 수지와 의 화학적 결합이 다소 약하게 형성되다가, 플라즈마 처리시간이



A) 0 min



B) 3 min



C) 5 min



D) 7.5 min

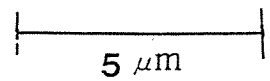


Fig. 5. Scanning Electron Micrographs of Untreated Carbon Fiber and Plasma Treated Carbon Fiber.

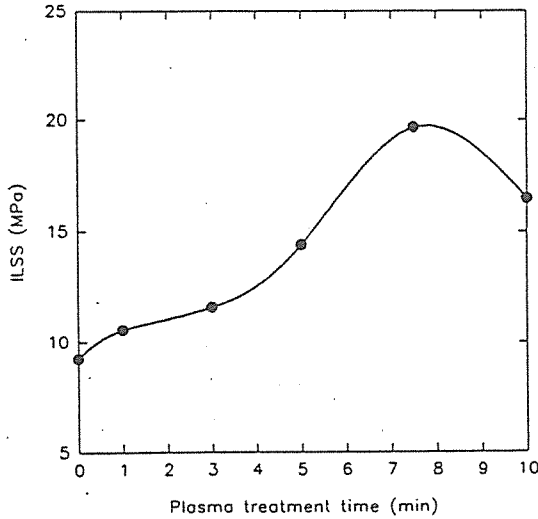


Fig. 6. Interlaminar Shear Strength of Ultra High Modulus Polyethylene Fiber/Vinyl ester Composites.

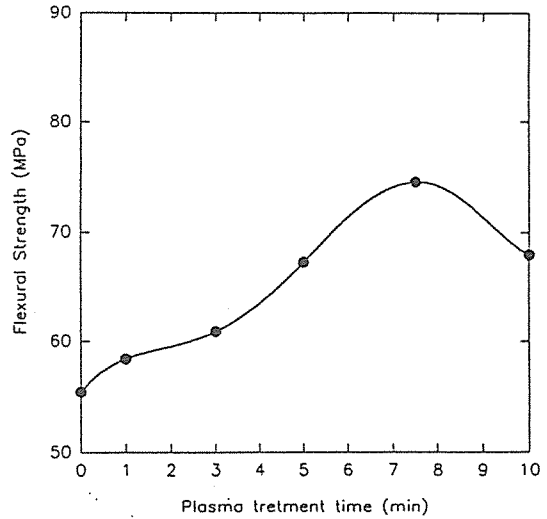


Fig. 8 Flexural Strength of Ultra High Modulus Polyethylene Fiber/Vinyl Ester Composites.

증가함에 따라 효과적인 공유결합이 형성되기 때문으로 사료된다. 이와 같은 현상은 고강도 폴리에틸렌섬유/에폭시 수지 복합재료의 경우에도 유사한 결과를 나타내고 있다[43]. 고강도 폴리에틸렌섬유/비닐에스테르 수지 복합재료의 굴곡강도는 Fig. 8에 제시하였으며, 복합재료의 굴곡강도 변화는 굴곡탄

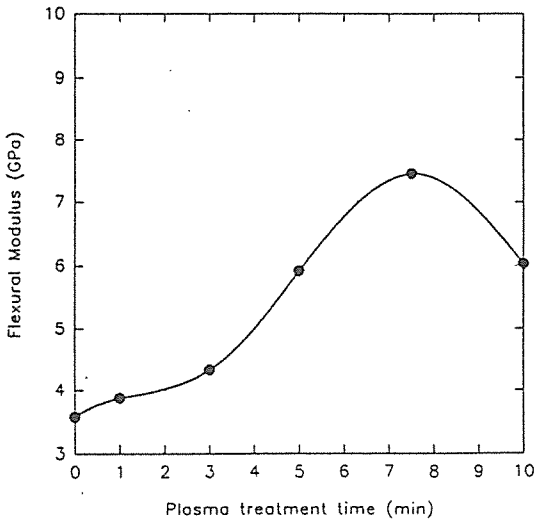
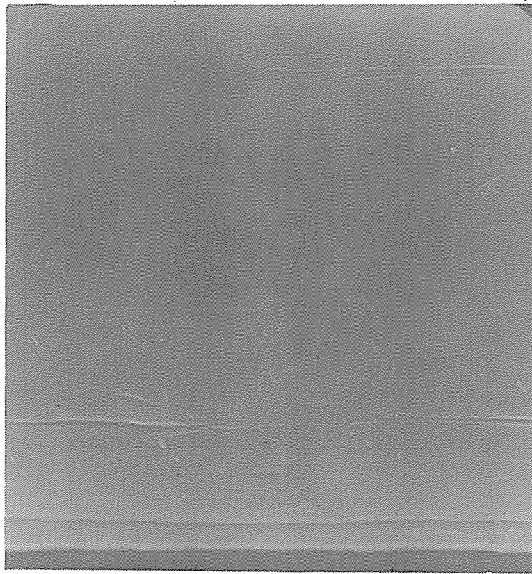


Fig. 7. Flexural Modulus of Ultra High Modulus Polyethylene Fiber/Vinyl Ester Composites.

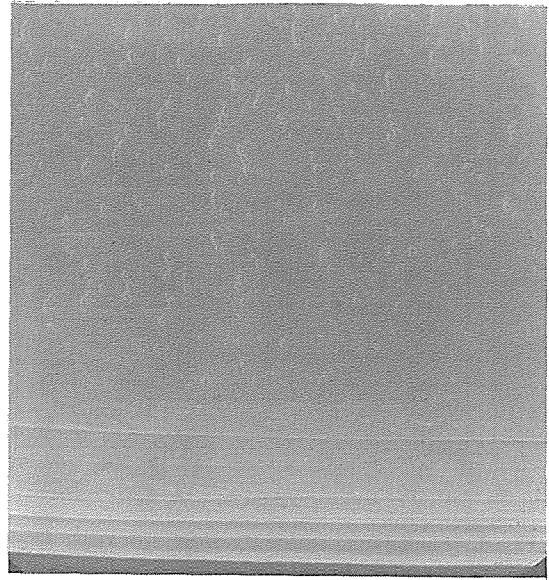
성을과 비슷한 경향을 보여주고 있다.

Fig. 9는 미처리 고강도 폴리에틸렌섬유와 플라즈마처리된 고강도 폴리에틸렌섬유 표면의 Scanning Electron Micrograph를 나타내고 있다. Fig. 9A는 미처리 고강도 폴리에틸렌섬유의 표면을 나타내며, 섬유 표면이 매우 매끈함을 볼 수 있다. 이에 해 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 섬유 표면의 요철 및 micro pitting이 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 9B는 플라즈마 처리를 5분한 경우이며, 미처리 고강도 폴리에틸렌섬유에 비해 micro pitting이 증가하였음을 확인할 수 있다. 처리시간이 7.5분인 경우 (Fig. 9C), micro pitting 및 cellular 구조를 형성하여 매트릭스 수지와 효과적으로 mechanical interlocking을 형성할 수 있을 것으로 사료된다. 처리시간이 10분인 경우 (Fig. 9D), 고강도 폴리에틸렌섬유 표면은 지속적인 플라즈마 처리에 의해 smoothing 현상을 보여주고 있다. 이로 인해 고강도 폴리에틸렌섬유 표면의 micro pitting 및 cellular 구조가 다소 감소하였음을 확인할 수 있다.

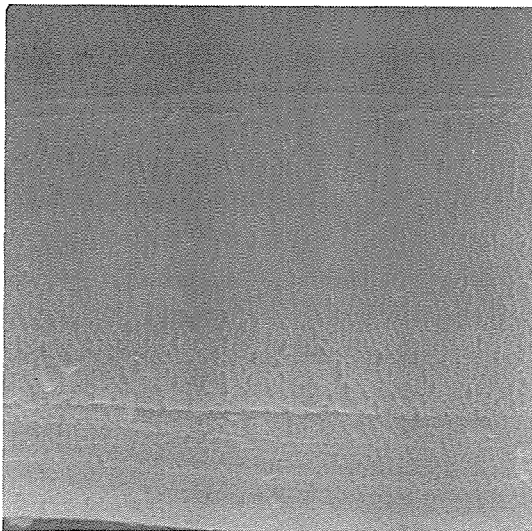
이상의 결과에서 볼때 탄소섬유 및 고강도 폴리에틸렌섬유 표면을 플라즈마 처리에 의해 개질화시키면, 그들 섬유 표면에 새로운 극성 관능기들이 도입되어 이와같은 반응성기가 비닐에스테르 수지와 효



A) 0 min



B) 5 min



C) 7.5 min



D) 10 min

A horizontal scale bar with vertical end caps, labeled '5 μm'.

Fig. 9. Scanning Electron Micrographs of Untreated Ultra High Modulus Polyethylene fiber and Plasma Treated Ultra High Modulus Polyethylene Fiber.

경우가 비교적 큰 값들을 보이며 그 값들이 낮은 경우에는 그 경향이 다소 다른데 이는 중간층의 역할 또한 무시할 수 없기 때문인 것으로 보인다.

4. 결 론

비닐에스테르 수지를 매트릭스로 사용하여 탄소 섬유/고강도 폴리에틸렌섬유 복합재료를 제조하였으며, 이종복합재료의 기계적 물성을 향상시키기 위해 강화재표면을 플라즈마 처리 및 화학적 처리를 이용하여 섬유/수지의 계면을 개질화하였다. 이종복합재료의 기계적 물성을 플라즈마 처리시간 및 강화재 적층순서에 따른 변화에 따라 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탄소섬유/비닐에스테르 복합재료의 경우, 플라즈마 처리와 실란카플링제 처리에 의해 층간전단강도 및 굴곡물성이 현저히 증가하였으며, 사용된 조건범위내에서는 5분의 처리시간에서 최대값을 나타내었다.
2. 고강도 폴리에틸렌섬유/비닐에스테르 복합재료의 경우도 탄소섬유의 경우와 마찬가지로 플라즈마 처리와 실란카플링제 처리에 의해 층간 전단강도 및 굴곡물성이 현저히 증가하였으며 어느 한계이상에서는 물성들이 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.
3. 탄소섬유/고강도 폴리에틸렌섬유 이종복합재료의 경우, 플라즈마 처리와 실란카플링제 처리에 따라 계면결합력이 증가하였으며 굴곡물성이 현저히 증가하였다.
4. 이종복합재료의 굴곡물성은 강화재의 적층순서에 의존하였다. 굴곡탄성율의 경우에는 최외각층에 탄소섬유층이 위치할 때 좋은 물성을 나타냈으며, 굴곡강도의 경우도 최외각층의 탄소섬유층이 중요한 역할을 하며 중간층의 기여도 무시할 수 없음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 신소재 분야 연구 지원에 의해 이루어 졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. L.N. Phillips, Proc. Inst. Mech. Eng., 185, 793(1971).
2. W.Patten, Composite, 3, 119(1972).
3. N.L.Hancox, G.Garnet, and R.A.P.Spencer, 3rd Conf. Res.Proj., Plastic Institute, London, (1971).
4. E.E.Hardesty, 29th Reinforced Plastics Tech. Conf., Soc. Plastics Ind., (1973).
5. E.Fitzer, Carbon Fibers and Their Composites, Springer-Verlag, New York, (1985).
6. J.B.Donnet and R.C.Bansal, "Carbon Fibers", 2nd ed, Marcel Dekker, New York, (1990).
7. R.S.Adams and R.S.Zimmerman, Adv. Tec-h. Proc.30th National SAMPE symposium, Anaheim, CA, 280(1985).
8. H.W.Chang, L.C.Lin, and A. Bhatnagar, Proc. 31st National SAMPE symposium, Anaheim, ca, 859(1986).
9. D.F.Adams and R.S.Zimmerman, 31st National SAMPE symposium, Anaheim, CA, 1456(1986).
10. R.F.Gibson, V.S.Rao, and R. Magenta. 32nd National SAMPE symposium, Anaheim, CA, 231(1987).
11. "Ultra-high Modulus Polymer", Eds. A. Ciferri and I.M.Ward, Applied Science Publishers, London, Chap 1-3(1979).
12. I.M.Ward, "Advances in Polymer Science", 70, 1 (1985).
13. A.A.J.M.Peijs and P.J.Lemstra, Technische Universiteit Eindhoven.
14. D.C.Prevorsek, "Reference Book for Composite Technology", Ed S.M.Lee, Technomic Publishing co. Inc., 167-174(1989).
15. P.k.Mallick and L.J.Broutman, J. Test. Eval., 5, 190 (1977).
16. J.L. Perry and D.F. Adams, Composite,

4, 166(1975).

17. I.M.Ward and N.H.Ladizesky, "Composite Interface", Eds H.Ishida and J.L.Koenig, 37(1986).

18. D.E.Yuhas, B.P.Dolgin, C.L.Vorres, H.Nguyen and A.Schrifer, "Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composite", ED. H. Ishida, 595(1988).

19. S.L.Kaplan, P.W.Rose, J.X. Nguyen, and H.W.Chang, SAMPE Quarterly, July, 55 (1988).

20. D.W.Mckee and V.J.Memeault, Chem-Phys. Carbon, 9, 151(1973).

21. R.J.Dabkys, J.Adhesion, 5, 211(1973).

22. I.Koschinski and K.H.Reichert, Makromol. Chem. Rapid Commun., 9, 291(1988).

23. J.B.Donnet, Carbon, 20, 268(1982).

24. E.Fitzer, F.V.Strum, and R.Weiss, 16th Bienn. Conf. Carbon, 494(1983).

25. A.Proctor and P.M.A.Sherwood, Carbon, 21, 53(1983).

26. C.Kozlowski and P.M.A.Sherwood, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 81, 45(1985).

27. C.Kozlowski and P.M.A.Sherwood, Carbon, 24, 357(1986).

28. H.Zeng and K.Bailing, "Composite Interfaces", Elsevier Science, 55(1986).

29. J.B.Donnet, T.L.Dhami, S.Dong, and O.P.Bahl, Carbon, 24, 757(1986).

30. J.B.Donnet, M.Brendle, T.C.Dhami, and O.P.Bahl, J.Phys. D : Appl.Phys., 20, 296 (1987).

31. M. Brendle, S. Dong, and J.B. Donnet, 5th Intern. Conf. Ion Plastic Assist. Tech. IPAT, Brighton, U,K, (1987).

32. M.Brendle, S.Dong, and J.B.Donnet, 18th Bienn. Conf. Carbon, 7(1987).

33. N.H.Ladizesky and I.M.Ward, J.Mater. Sci., 18, 533(1983).

34. N.H.Ladizesky, I.M.Ward, and L.N. Phillips, U.S.Patent No. 4110586(1983), European Patent Application No. 82301689(1982).

35. R.Wong, "Fundamental Aspect of Fiber Reinforced Plastic Composites", Eds R.T.Schwartz and H.S.Schwartz, Interscience, New York, 237 (1968).

36. P.W.Erickson, J.Adhesion, 2, 131(1970).

37. E.P.Plueddemann, J.Adhesion, 2, 184 (1970).

38. "Interfaces in Polymer Matrix Composites" in Composite Materials, Ed.E.P.Plueddemann, Academic, New York, (1974).

39. H.Ishida and J.Jang, J.Die Makromol. Chem., Macromol. Symp., 22, 1991(1988).

40. American Society for Testing and Materials (ASTM) D 4475-85(1987).

41. American Society for Testing and Materials (ASTM) D 790M(1987).

42. C.R.Choi and J.Jang, J.Korean Society for Composite Materials, Vol.5, 65(1992).

43. C.R.Choi and J.Jang, "Controlled Interphases in Composite Materials", ed by H. Ishida, Elsevier Science Publishing co. Inc., 97(1990).