

탄소섬유강화복합재료의 강인화 기술

최 철 립

한국과학기술연구원, 고분자연구부
(1993년 8월 13일 접수)

Toughness Improvement of Carbon Fiber Reinforced Plastics

Chul-Rim Choe

Division of Polymer Research
Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
(Received August 13, 1993)

1. 서 론

에폭시/탄소섬유 복합재료 (CFRP)의 우수한 점은 가벼우면서 강하고 주변환경에 안정하다는 데 있다. CFRP의 용도가 스포츠와 레저용품의 부품에서 항공기의 2차구조재로 확대되어 온 것은 이 때문이었다. 최근에는 항공기의 1차구조재에 CFRP를 응용하려는 시도가 늘어나고 있다. 항공기의 1차 구조재는 항공기가 비행할 때 힘을 집중적으로 받는 부분 즉 동체나 날개 등에 쓰이는 재료로 보다 엄격한 특성이 요구되는 분야이다. 이런 점을 고려할 때 기존의 CFRP에서 가장 문제시되고 있는 특성은 고온 습윤강도와 파괴인성의 균형이다. 지금까지 개발된 기술발전의 동향을 살펴보면 CFRP의 고온습윤강도와 파괴인성은 바람직하지 못한 상관관계를 가지고 있다. 고온습윤강도를 높히는 기술발전은 파괴인성을 저하시키는 결과를 초래하였으며 파괴인성을 향상시키는 기술발전은 결과적으로 고온습윤강도를 떨어뜨리는데 기여하였다(그림 1). 이 두 가지 특성의 균형을 이루기 위한 기술발전이 최근에도 지속적으로 이루어지고

있으며 새로운 시스템들이 소개가 되고 있어 CFRP의 항공기 1차구조재 응용에 발판을 마련하고 있다.

CFRP의 파괴인성을 향상시키기 위해서는 CFRP를 구성하고 있는 에폭시 수지와 탄소섬유의 특성을 개선해야하고 이들 사이의 계면현상을 충분히 이해하여야 한다. 일반적으로 에폭시 수지의 파괴인성을 향상시키고 탄소섬유의 신율을 높이면 CFRP의 파괴인성이 증가한다는 것이 알려져 있다. 계면현상과 파괴인성의 관계는 충분한 연구가 되어 있지는 않지만 계면의 접착은 CFRP를 구성하는 구성성분들의 물성을 CFRP의 물성으로 전환시키는 효율과 무관하지 않다. 접착이 좋으면 강도 전환 효율이 높아진다고 보고되어 있으나 접착강도가 너무 좋으면 가공시에 발생된 잔존응력이 계면에 존재하여 오히려 강도 전환 효율을 떨어뜨리는 효과도 있다. 따라서 CFRP의 파괴인성을 높이기 위해서는 에폭시와 탄소섬유 각각의 특성증가는 물론 계면 접착의 최적화라는 문제까지 생각해야 한다. 탄소섬유의 신율을 향상시키는 노력은 탄소섬유 제조업체에서 적극 경주되고 있으나 신율을 향상시키는 것이 기술적으로 쉽지 않을 뿐더러

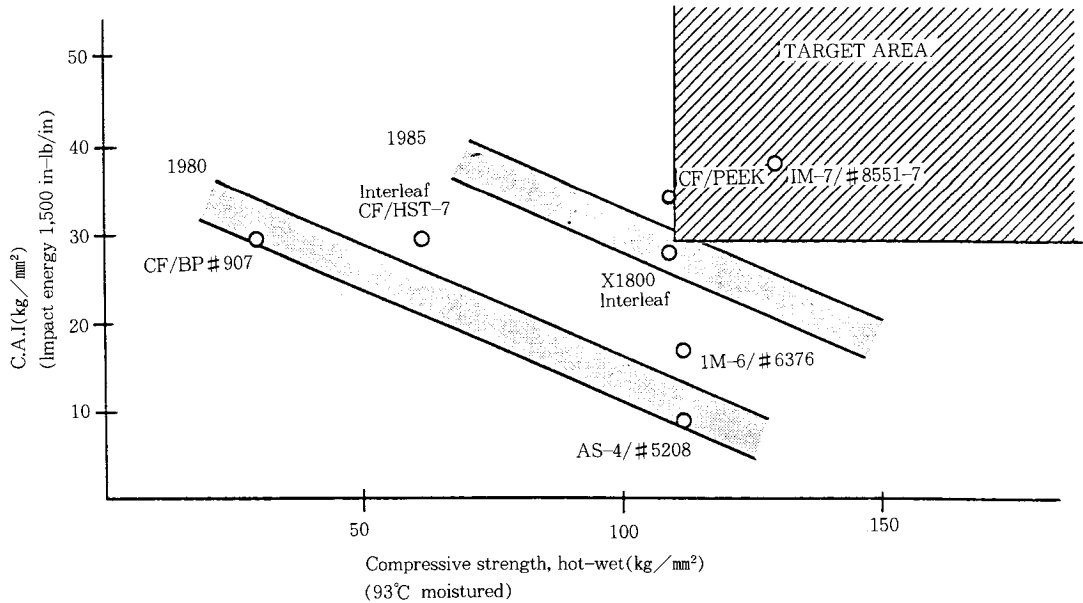


Fig. 1. Hot-wet property vs toughness of CFRP.

또한 경제적으로 부담이 되고 있어서 CFRP의 파괴인성 향상을 위한 기술 발전은 에폭시 수지의 개선과 개선된 수지와 탄소섬유간의 계면현상을 이해하는데 집중되어 왔다.

80년대 중반까지 문헌상으로는 상업적으로 알려진 CFRP의 파괴인성 향상기술은 에폭시 수지에 고무상이나 열가소성 수지를 분산시키는 개량에폭시 수지의 발전과 프리프레그의 층과 층 사이에 인성이 높은 접착필름을 끼워 넣는 interleafed system의 개발에 치중되어 왔다. 보다 최근에는 이들 시스템의 결점을 보완할 수 있을 것으로 평가되는 열가소성 수지 분말/에폭시 수지의 개념이 소개되어 주목을 받고 있다.

2. 변성에폭시 수지

2. 1. 고무변성 에폭시[1-6]

물성이 서로 다른 두 가지의 고분자재료를 혼합하여 계면접착을 적절히 조절하면 파괴인성을 향상시킬 수 있다. 파괴인성이 높은 고무상의 입자를 폴리스티렌에 적절히 분산시켜 제조한 HIPS(high impact polystyrene)에서 볼 수 있듯이 고무상 입자를 깨지기 쉬운 재료에 적절히 분산시키면 재료의 파괴인성

이 대폭 향상된다. 비교적 깨지기 쉬운 에폭시 수지의 파괴인성을 향상시키는 제일 첫 시도도 고무상입자의 도입이었다. CTBN(carboxyl terminated acrylonitrile butadiene copolymer), ATBN(amine terminated acrylonitrile butadiene copolymer)이 에폭시 수지의 파괴인성향상을 위해 가장 흔히 이용되고 있는 고무상 물질이며 이외에도 분자의 끝에 반응성기가 도입된 폴리실록산이나 폴리부틸아크릴레이트 등이 문헌에 보고되고 있다(그림 2). 이들 고무상 물질의 특성은 에폭시와 반응할 수 있는 반응기를 가지고 있으며 에폭시와의 상용성을 높이기 위해 극성기가 분자내에 존재한다는 것이다. CTBN과 ATBN의 경우 카복실기나 아민기가 에폭시와 반응할 수 있는 반응성기들이며 분자 내에 포함된 극성기인 아크릴로니트릴의 함량이 에폭시와의 상용성을 결정한다. 표 1에는 에폭시 수지의 파괴인성을 향상시키기 위해 가장 흔히 이용되고 있는 CTBN의 특성을 나타내고 있다. 아크릴로니트릴의 함량이 높을수록 에폭시와의 상용성이 좋아진다.

도입되는 고무상 물질은 경화전에는 에폭시 수지와 충분히 잘 섞여야 하고 경화 도중에 에폭시와 화학반응을 하여 상분리가 일어났을 때 계면 접착을 적절한

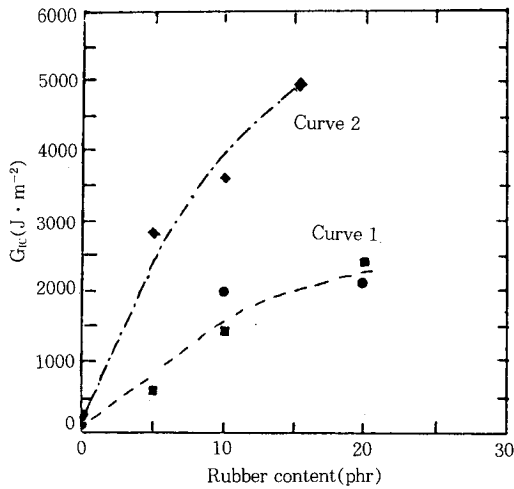


Fig. 3. Fracture energy G_{1C} against rubber content for three types of modifier(diamond : 828-BP-8, square : 828-15, circle : 828-8).

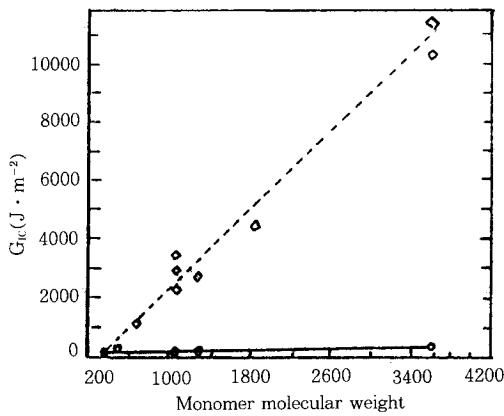


Fig. 4. Fracture energy G_{1C} against monomer molecular weight of epoxy(diamond : rubber-modified, circle : neat resin).

이 증가함에 따라 G_{1C} 값이 증가하는 것을 볼 수 있고 (curve 1, 2), CTBN을 에폭시에 첨가할 때 비스페놀 A (BPA)를 같이 사용하면 효과가 훨씬 좋아진다는 것을 알 수 있다(curve 2). 이와 같은 효과의 차이는 최종 경화물에 분산되어 있는 고무상 입자의 크기와 분포에 달려 있는 것으로 보고되어 있다. 에폭시 수지에 단순히 CTBN 만을 혼합하면 유사한 크기의 입자들이 생성되지만 BPA를 동시에 사용하면 서로 다른 크기의 입자군이 형성된다. 에폭시-CTBN

계에서는 고무 분산상 입자의 크기가 $1\mu m$ 에서 $5\mu m$ 로 분포되어 있을 때 가장 좋은 결과를 보여주고 있으며 에폭시-CTBN-BPA계에서는 이외에도 $0.1\mu m$ 내지 $0.5\mu m$ 에 달하는 보다 작은 크기의 입자군이 동시에 존재하는 이중 분포 (bimodal distribution)를 보여 준다. 이러한 형태의 분산상 입자 분포가 파괴 인성의 향상 효과를 배가 시키는 것으로 설명되고 있다.

사용된 에폭시 수지의 분자량도 CTBN의 파괴인성 증가효과와 밀접한 관계를 가지고 있다. 에폭시 수지의 분자량이 크다는 것은 경화되었을 때 경화점 사이의 분자길이가 길어진다는 것을 의미하고 이것은 바꾸어 말하면 경화밀도가 적은 것을 뜻한다. 그림 4에서 볼 수 있는 것처럼 CTBN으로 변성시킨 에폭시 수지의 파괴인성값 G_{1C} 는 경화전 에폭시 수지의 분자량이 클수록 높다.

CTBN으로 변성한 에폭시 수지의 파괴인성은 에폭시 수지와 경화제의 선택에 의한 경화밀도의 조절, 적절한 경화조건을 설정함으로써 얻어지는 최종 경화물의 형태, 다시말하면 고무상 입자의 크기와 분포상황에 따라 정도의 차이는 있지만 실제적으로 향상된다. 이러한 연구보고들의 결과는 실제 시스템에 응용이 되고 있으며 성과를 얻고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 CTBN 변성 에폭시 수지는 첨가된 고무상 물질에 의한 강도와 탄성률의 저하 그리고 고온습윤강도의 희생때문에 엄격한 특성이 요구되는 항공기의 1차 구조재 분야에는 사용이 제한된다.

2. 2. 열가소성 수지 변성 에폭시 [7-13]

고무변성에폭시 수지의 결점 즉 강도와 고온 습윤강도의 희생을 보완하기 위한 기술로 발전된 것이 열가소성 수지 변성 에폭시 수지이다. 내열성이 에폭시 수지보다 우수한 열가소성 수지가 1980년대 이후 일반화되면서 이들을 에폭시 수지의 강인화제로 이용하려는 시도가 자연적으로 태동하였다. 이 방법은 경화전의 에폭시 수지에 열가소성 수지를 고온에서 용융 혼합시킨후 냉각과정이나 경화중에 일어나는 상분리에 의해 일정한 크기의 열가소성 수지 분산입자를 얻는 것으로, 에폭시 수지보다 강인성이 우수한 열가소성 수지의 분산입자에 의해 강인성이 증가된다. 강인화 효과를 높이기 위해 고려되어야 할 점은 우수한 계면강도와 균일한 상분리이다. 이를 위해 에폭시와

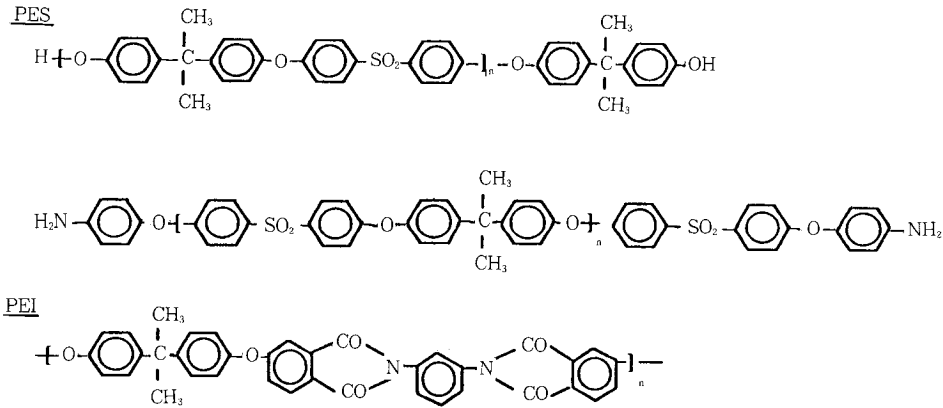


Fig. 5. Thermoplastic resin modifiers used for epoxy resins.

화학구조가 비슷하며 분자의 말단에 에폭시와 반응할 수 있는 반응기를 가지고 있는 폴리테라설펜 (PES) 이나 폴리테리미드 (PEI)계통의 내열성 열가소성 수지가 일반적으로 이용된다(그림 5).

분자의 말단에 반응성기를 가지고 있지 않는 PES 를 강인화제로 사용하면 상분리는 관찰되지만 변성에 폭시 수지의 파괴인성은 증가되지 않는다는 것이 알려져 있고 페놀성 수산기나 아민기를 분자말단에 가지고 있는 경우에 다소 효과가 있다. 표 2와 3은 각각 말단기가 페놀성 수산기와 아민기를 가지고 있는 PES를 강인화제로 사용하였을 때 변성에폭시 수지가 나타내는 열적, 기계적 성질을 보여준다. 페놀성 수산기가 아민기보다 강인화 효과가 높으며 두 경우 모두 고무 변성 에폭시 수지에 비해 굴곡강도의 저하율은 낮다. 분자량이 증가하면 강인화의 효율이 높아지는 것도 볼수 있다.

열가소성 수지 변성에폭시 수지는 고무변성 에폭시 수지의 결점을 상당히 보완하고는 있지만 강인화 효과가 기대하는 것만큼 보이지 않고 특히 고온에서 용융혼합하는 가공상의 단점 등으로 기술발전이 이루어 지지 못하고 있다.

3. Interleaved system [14-16]

Interleaved system은 변성에폭시 수지와는 전혀 다른 개념이다. 이것은 에폭시 수지를 변성시키는 것이 아니고 CFRP의 층과 층 사이에 에폭시 수지보다 강인한 접착필름을 도입함으로써 CFRP의 파괴인성을 향상시킨다는 발상이다(그림 6). CTBN 변성 에

Table 2. Thermal Characteristics and Mechanical Properties of Hydroxyl Terminated PES Oligomers and Its Modified Epoxy Networks

No	PES		PES (wt%)	Network Tg (°C)	Flex. Modulus (N/mi)	Fracture toughness K _{IC} (N/m ^{2/3})
	Mn(g/mole)	Tg(°C)				
1	Epoxy/DDS Control			195	2.5×10 ⁹	0.6×10 ⁶
2	5300	180	10	196	2.0×10 ⁹	0.9×10 ⁶
3	5300	180	15	196	2.0×10 ⁹	0.9×10 ⁶
4	8200	183	10	198	—	1.0×10 ⁶
5	8200	183	15	200	2.2×10 ⁹	1.3×10 ⁶
6	PES Udel P-1700 Control					2.4×10 ⁶

Table 3. Thermal Characteristics and Mechanical Properties of Amine Terminated PES Oligomers and Its Modified Epoxy Networks

No	PES		PES (wt%)	Network Tg (°C)	Flex. Modulus (N/m ²)	Fracture toughness (N/m ^{2/3})
	Mn(g/mole)	Tg(°C)				
1	Epoxy/DDS Control			195	2.5×10 ⁹	0.6×10 ⁶
2	4100	148	15	193	1.8×10 ⁹	0.6×10 ⁶
3	7100	167	15	187	—	0.8×10 ⁶
4	13100	178	15	190	1.9×10 ⁹	1.0×10 ⁶

폭시의 경우 일반적으로 파괴인성의 향상효과가 변성 수지 자체에서는 뚜렷하게 나타나지만 이를 탄소섬유

Table 4. Typical Characteristics of Composite Lamina, Epoxy Matrix and Adhesives Used for Interleaved Specimens

Mat'l system	Density (g/cm ³)	Curing Temp. (°C)	Tensile modulus (GPa)	Shear Modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Shear strength (MPa)	Fracture Toughness (J/m ²)
AS-4/3502	1.6	175	140	6	1750	85	160~225
FM 73	1.2	175	2.2	0.8	47	31	-
FM 300	1.2	120	2.45	0.88	53	35	900
3502 resin	1.27	175	4.0	1.5	40	20~30	70

와 조합한 복합재료에서는 변성수지의 파괴인성이 제대로 발휘되지 못한다는 연구보고들이 새로운 시스템을 찾게 하였고 결과적으로 복합재료의 파괴는 층과 층 사이에서 발생하는 것이 대부분이므로 약한 부분인 층과 층사이에 강인한 필름을 도입함으로써 강인성을 향상시킬 수 있다는 연구결과에 따라 American Cyanamid사에서 처음으로 interleaving의 개념을 도입하여 상품화와 연결시켰다. 표 4는 이러한 시스템에 응용하기 위하여 개발된 여러 가지 필름에 대한 물성을 나타내고 있다.

Interleaved system에서는 물론 사용되는 필름의 특성과 두께에 따라 파괴인성의 향상정도가 달라진다. 표 5와 6은 세 가지 다른 종류의 필름을 사용했을 때 interleaved system의 파괴인성이 어떻게 달라지나를 보여주고 있다. 시험방법에 따라 절대치는 같지 않으나 interleaved system의 향상된 파괴인성치 (G_{IC} 혹은 G_{IIC})를 볼 수 있다. 표 5의 DCB(double cantilever beam) 시험과 표 6의 ENF(edge notch flexure) 시험은 재료의 파괴인성을 시험하는 다른 방법으로 DCB시험은 인장력하에서의 파괴인성(Mode I)을 ENF 시험은 전단력하에서의 파괴인성(Mode II)을 보여주며 각각의 시험결과에 의한 파괴인성을 G_{IC} 와 G_{IIC} 로 표시한다.

복합재료의 파괴인성을 나타내는 시험방법으로 Mode I을 택하느냐 Mode II를 택하느냐 하는 문제는 그간 다소간의 이견이 있어 왔었으나 최근에는 Mode II에 의한 결과치를 더욱 중요시하게 되었다. 이것은 복합재료의 파괴인성을 평가하는 중요한 물성 중의 하나인 CAI(compressive strength after impact) 값이 Mode II와 일정한 상관관계를 가진다는 것이 밝혀졌기 때문이다. CAI값은 복합재료 파넬이 충격을

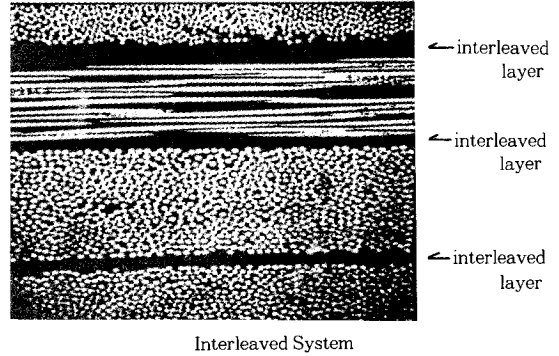


Fig. 6. Interleaved system.

Table 5. Interlaminar Fracture Toughness(G_{IC}) Values from DCB Test Curves

Specimen	Interlayer	Adhesive thickness (mm)	G_{IC} (J/m ²)
DCB-0	-	-	194
DCB-1	Tuff-ply	0.03	444
DCB-2	FM 73	0.12	975
DCB-3	FM 300	0.36	1164

Table 6. Interlaminar Fracture Toughness(G_{IIC}) Values from ENF Test Curves

Specimen	Interlayer	Adhesive thickness (mm)	G_{IIC} (J/m ²)
ENF-0	-	-	700
ENF-1	Tuff-ply	0.04	1050
ENF-2	FM 73	0.12	2400
ENF-3	FM 73	0.24	3300
ENF-4	FM 300	0.38	2800

받았을 때 잔존하는 압축강도를 나타내는 것으로 복합재료의 파괴인성을 실제적으로 평가하는 수단으로 이용되고 있는 것이다. 그림 7에서 보는 것처럼 interleaved system의 CAI값은 그렇지 않을 경우와 비교하여 대폭 높다.

Interleaved system의 단점은 사용되는 강인한 필름의 강도와 탄성률이 낮다는 것에서 비롯된다. 설계치에 상당하는 강도와 탄성률(강성)의 저하를 보완하기 위해서는 제조되는 복합재료의 두께가 늘어나야 하고 이것은 경량화시도에 위배되는 접근방법이다.

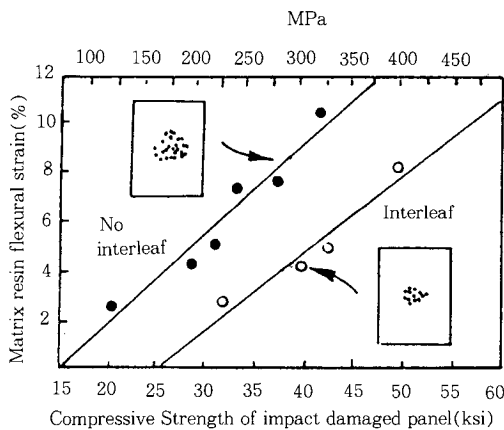


Fig. 7. Effect of interleaving on impact damage resistance.

4. 에폭시수지와 열가소성수지 분말시스템 [17-20]

강도와 탄성률을 그대로 유지하고 높은 고온 습윤 강도를 가지며 무게 증가에 대한 부담없이 CFRP의 파괴인성을 향상시킬 수 있는 방법은 무엇인가? 최근의 기술개발 시도는 이러한 물음에 대한 해답을 얻는 방향으로 발전되고 있다. 에폭시 수지에 열가소성수지 분말을 도입하는 방법이 하나의 해결책으로 등장하고 있다. 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)나 나일론 6과 같은 비교적 강도가 높고 에폭시보다 강인성이 월등 우수한 고성능 열가소성 수지의 분말이 에폭시 수지의 파괴인성강화제로 도입된 것이다.

최근에 알려진 연구보고에 의하면 PBT의 분말을 에폭시에 도입하는 것이 가장 효과적인 것으로 알려지고 있다. 경화전에는 균일용액으로 존재하고 있다가 경화도중 상분리가 일어나 분산입자의 형태가 결정되는 CTBN-에폭시 수지와는 다르게 에폭시 수지-열가소성수지 분말의 경우는 열가소성수지 분말이 처음부터 일정한 크기로 에폭시에 분산되어 있고 경화 후에 최초의 형태가 거의 그대로 유지된다. 단지 경화반응 중에 기대할 수 있는 것은 에폭시 수지와 분산된 수지 분말의 계면접착이 향상될 것이라는 것이다. 특히 PBT의 경우 고온에서 에폭시 수지와 상용성을 나타내므로 더욱 이러한 가능성이 높다.

그림 8은 PBT, 나일론 6, 폴리비닐리덴플루오라이

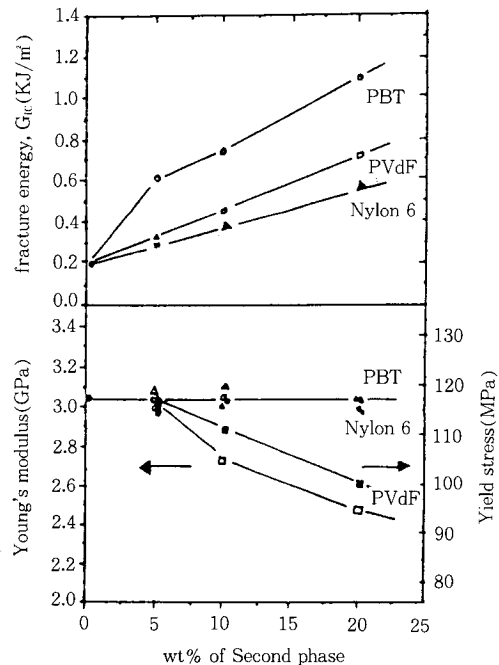


Fig. 8. Fracture energy G_{1c} , Young's modulus and yield stress of modified epoxy resin against weight percentage of second phase.

드 (PVdF)의 분말을 에폭시 수지에 혼합하였을 때 이들의 무게분율에 따라 변화하는 파괴인성과 탄성률, 항복응력을 나타내고 있다. 탄성률이나 항복응력을 저하시키지 않고 파괴인성을 향상시키는 시스템은 PBT와 나일론 6을 첨가한 변성 에폭시 수지인 것을 알 수 있으며 PBT가 나일론 6에 비해 훨씬 효과적이라는 것도 관찰할 수 있다. 여기에 사용된 열가소성수지 분말의 크기는 PBT와 나일론 6의 경우 지름 $15\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 이며 PVdF는 $0.1\mu\text{m}$ 정도이다.

열가소성수지 분말로 변성된 에폭시 수지를 매트릭스로 하는 CFRP의 파괴인성값 (Mode II의 ENF 시험에 의한 G_{1c})도 열가소성수지 분말의 무게분율이 높아지면 증가한다 (그림 9). 그러나 그 증가되는 정도는 무게분율 10% 일 경우 전혀 수지 분말이 첨가되지 않았을 때와 비교하면 PBT의 경우 2배이다. 이 비율은 변성수지만을 고려할 때 그림 8의 3배 이상에 비하면 다소 그 효과가 완화된 것이다. 일반적으로 복합재료의 경우에 변성수지의 파괴인성이 증가하는 만큼 그 효과를 볼 수 없다는 것이 인정되고 있다.

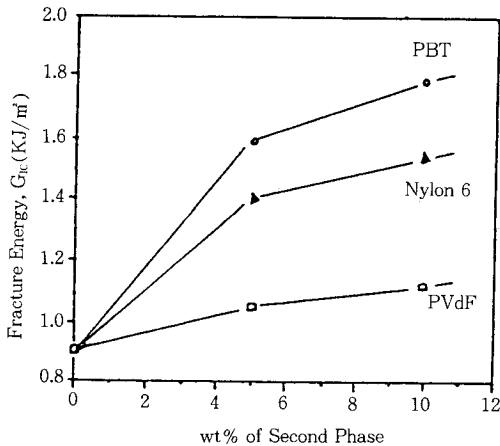


Fig. 9. Fracture energy G_{IC} of composites against weight percentage of second phase in modified epoxy matrix.

위에서 설명한 연구보고와는 별도로 열가소성 수지 분말의 효과와 interleaved system을 조합한 새로운 프리프레그 시스템이 최근 화제가 되고 있다. 이것은 일본의 토레이에서 개발되어 보잉사의 다음 세대 민간항공기인 보잉 777에 응용하기로 채택된 것으로 알려져 있다. 종래 interleaved system에서 필름형태의 강인한 접착제층이 그 효과를 발휘하였지만 이 새로운 시스템에서는 강인한 접착제층이 열가소성 수지 분말로 대체된 것이다 (그림 10). 알려진 바에 의하면 토레이사가 개발한 제품은 interleaved system에 응용되고 있는 연속상 필름의 결점을 보완하기 위해 대신에 나일론 6의 분말층을 도입하여 소기의 성과를 거두었다고 한다. 에폭시 수지의 농도가 높아지는 프리프레그의 층과 층 사이에 입자의 크기가 약 20 μ m에 이르는 나일론 6분말을 균일하게 분포시켜 층간 전단강도를 향상시킨 것이다. 이 새로운 시스템을 이용하여 제조한 복합재료는 CAI값과 고온습윤강도의 균형이 잘 이루어져 있고 지금까지 개발된 어떤 시스템보다도 높은 수치를 나타낸다고 한다.

5. 결 론

탄소섬유 강화복합재료의 강인성을 향상시키는 방법인 변성에폭시 수지시스템, interleaved system, 열가소성수지분말/에폭시 수지 시스템 등에 관한 개략

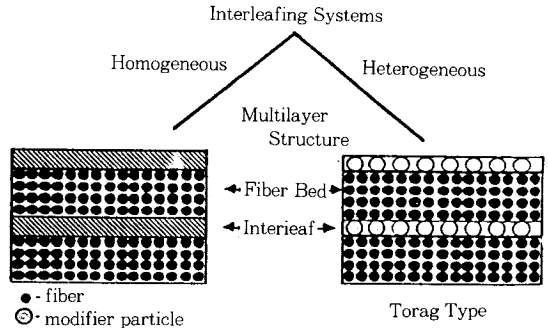


Fig. 10. Two types of interleaving systems : homogeneous and heterogeneous.

적인 고찰과 이들의 현황을 검토하였다. 최종용도가 원하는 물성에 따라 강인화의 방법을 적절히 고려할 수 있을 것이다. 그러나 변성에폭시 수지시스템이나 interleaved system에서는 강성이 다소 저하되는 것을 감수하여야 한다. 열가소성수지분말/에폭시 수지 시스템은 강성을 희생시키지 않고 강인성을 향상시킬 수 있는 기술로 평가를 받고 있으나 입자크기가 일정한 열가소성수지 분말의 제조기술이나 이들을 에폭시 수지에 균일하게 분산시키는 응용기술이 간단하지만은 않은 것으로 알려져 있다.

여기서는 개개의 강인화 방법을 독립적으로 취급하고 있으나 경우에 따라서는 서로 다른 기술을 조합함으로써 보다 효과적인 성과를 거둘 수 있을 것이다, 마지막으로 다시한번 상기시키고 싶은 점은 에폭시 수지 시스템의 강인화가 그대로 탄소섬유 강화 복합재료의 강인화로 전환되지 않으므로 강인화 메카니즘을 철저히 분석 이해함으로써 보다 효율적인 결과에 도달할 수 있다는 것이다.

참고문헌

1. C. K. Riew and J. K. Gillham (Ed.), "Rubber - Modified Thermoset Resins", American Chemical Society, Washington DC(1984).
2. NASA Langley Research Center (Hampton, Virginia), "Tough Composite Materials", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1985).
3. C. K. Riew and A. J. Kinloch(Ed.), "Toughened Plastics 1", American Chemical Society, Washington DC(1993).

4. C. R. Choe and C. R. Oh, *Polymer(Korea)*, **12**, 627 (1987).
5. C. R. Choe and C. R. Oh, *Polymer (Korea)*, **13**, 515 (1989).
6. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571 (1989).
7. C. B. Bucknall and L.K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
8. C. B. Bucknall and L. K. Partridge, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 54 (1986).
9. J. L. Hedrick and J. E. McGrath et. al., *Polym. Bull.*, **13**, 201 (1985).
10. J. E. McGrath et. al., *ACS Polym. Prepr.*, **26** 293 (1985).
11. J. E. McGrath et. al., *ibid*, **26**, 283 (1985).
12. J. E. McGrath et. al., *ibid*, **27**, 297 (1986).
13. C. B. Bucknall and A.H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
14. U. S. Patent 4,604,619 (1986).
15. O. Ishai et. al., *Composites*, **19**, 49 (1988).
16. N. Sela and O. Ishai, *Composites*, **20**, 423 (1989).
17. U. S. Patent 5,028,478 (1991).
18. J. K. Kim and R. E. Robertson, *J. Mater. Sci.*, **27**, 161 (1992).
19. J. K. Kim and R. E. Robertson, *J. Mater. Sci.*, **27**, 300 (1992).
20. C. R. Choe and J. K. Kim, "Matrix Toughening for CFRP", KIST Report UCN 826-4458-6 (1992).