

論文

계면확산에 의한 **Poly(hydroxy ether)** 코팅된 탄소섬유의 계면접착력 변화 연구

강현민* · 윤태호*

Effect of Diffusion on the Interfacial Adhesion of Poly(hydroxy ether) Coated Carbon Fibers

H. M. Kang* and T. H. Yoon*

ABSTRACT

Carbon fibers were coated with carboxy modified poly(hydroxy ether)(C-PHE, water dispersed), water soluble polymers poly(hydroxy ether ethanol amine)(PHEA) or water insoluble poly(hydroxy ether)(PHE). Interfacial shear strength of polymer coated carbon fibers was measured by micro-droplet tests with vinyl ester resin, and approximately 30 samples were tested. The interfacial adhesion of polymers to carbon fibers was also evaluated, and diffusion behavior of polymer films in vinyl ester resin was investigated. The carbon fibers after testing and diffusion samples were analysed by SEM in order to understand adhesion mechanism. Interfacial shear strength of carbon fibers was enhanced by the coating of PHE and C-PHE which have good or marginal solubility in vinyl ester resin, respectively, but not by the coating of PHEA possibly due to the poor solubility in vinyl ester resin.

초 록

비닐에스테르 수지와 탄소섬유의 계면접착력 향상을 위하여 탄소섬유에 물에 분산된 carboxy modified poly(hydroxy ether) (C-PHE)와 수용성 고분자인 poly(hydroxy ether ethanol amine) (PHEA) 및 비수용성인 poly(hydroxy ether) (PHE) 로 코팅하였다. 고분자로 코팅된 탄소섬유와 수지의 계면전단강도는 micro-droplet 시편을 제조하여 측정하였으며, 각 시료마다 30개 이상의 시편을 사용하였다. 접착기구 규명을 위하여 코팅재로 사용된 고분자와 비닐에스테르 수지와 계면에서 확산현상을 고찰하였으며, 접착성 시험 후 탄소섬유의 표면을 SEM 을 이용하여 분석하였다. PHE와 C-PHE 코팅으로 탄소섬유의 계면전단강도가 크게 증가하였으며, 이는 이들 고분자의 비닐에스테르에 대한 우수한 용해도(solubility) 때문으로 보여진다. 하지만 용해도가 낮은 PHEA 코팅은 접착력 향상에 효과가 없었다.

* 광주과학기술원 신소재공학과

1. 서 론

에폭시 수지에 acrylic acid 또는 methacrylic acid 를 반응시켜 제조되며 수지의 가공성을 높이기 위하여 스티렌이 첨가된 비닐에스테르 수지는 저렴한 가격, 우수한 가공성, 내용매성 및 내부식성으로 인하여 코팅 및 복합재료 분야에 널리 사용되고 있다 [1, 3]. 이러한 비닐에스테르 수지는 에폭시 수지와는 달리 사슬 말단에 존재하는 이중결합의 라디칼 반응에 의하여 경화되며, 따라서 이중결합을 가진 스티렌 또한 경화에 참가할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 특성으로 인하여 비닐에스테르 수지는 유리섬유강화 복합재료의 매트릭스로 널리 사용되어 왔으며, 최근에는 탄소섬유를 이용한 복합재료의 제조에 사용이 증가되고 있다.

일반적으로 복합재료의 성능을 결정하는 중요한 인자 중의 하나가 보강재와 수지의 계면접착력이며, 비닐에스테르/탄소섬유 복합재료에서도 계면접착력 향상이 중요한 과제로 대두되고 있다 [2, 3]. 계면 접착력 향상을 위하여 보강섬유의 표면개질이 가장 보편화된 방법이며, 유리섬유의 접착성 향상에는 실란계 코팅제가 널리 사용되고 있다 [4, 5]. 하지만 탄소섬유는 유리섬유와 다른 화학적 특성을 가지고 있기 때문에 실란계 코팅제 보다는 표면산화 [6, 7], 전기증착(electrochemical deposition) [8], 플라즈마 또는 코로나 에칭이 [9, 10] 주로 사용되어 왔으며, 최근에는 환경친화적인 방법으로 알려진 플라즈마 고분자 코팅과 [11, 12], 접착성이 우수한 열가소성 고분자 코팅이 널리 연구되고 있다 [13, 17].

고분자 코팅에 의한 탄소섬유의 접착력 향상에서 poly(vinylpyrrolidone) [15], phosphine oxide를 함유하는 poly(arylene ether phosphine oxide) [16] 및 polyurethane [17] 등이 사용되었으며, 우수한 계면접착력을 얻은 것으로 보고되고 있다. 고분자 코팅에 의한 접착력 향상은 계면에서 고분자와 수지의 반응성, 상호확산 또는 compatibility에 따라 변하는 것으로 추측되고 있다 [18, 19]. 하지만 이러한 고분자의 코팅에 사용되는 유기 용매는 환경오염을 유발하기 때문에 최근에는 환경오염을 줄이기 위한 수용성 고분자 코팅에 관심이 증대되고 있다 [20].

본 연구에서는 탄소섬유와 비닐에스테르 수지간의 계면접착력 향상을 위하여 수용성 고분자인 PHEA (poly(hydroxy ether ethanol amine))와 물에 분산되는 C-PHE (carboxy modified poly(hydroxy ether)

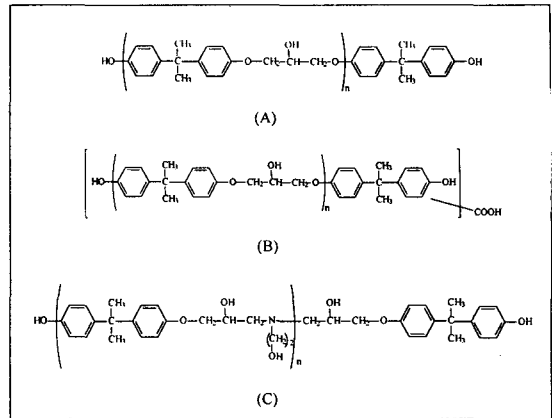


Fig. 1. Chemical structure of polymers for coating of carbon fibers (A) poly(hydroxy ether), (B) poly(hydroxy ether ethanol amine) (C) carboxy modified poly(hydroxy ether)

및 이와 비슷한 구조를 가졌지만 비수용성인 PHE (poly(hydroxy ether))를 사용하였다. 계면접착력은 micro-droplet test로 측정하였으며, 접착메카니즘 연구를 위하여 코팅 고분자와 비닐에스테르 수지간의 확산현상을 고찰하였으며, 또한 탄소섬유의 파괴 표면을 SEM으로 분석하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

비닐에스테르 수지는 DERAKANE® 441-400 (Dow Chemical, Mn = 690g/mole)로 33wt%의 스티렌을 함유하고 있었으며, 개시제로는 benzoyl peroxide (Aldrich)를, 탄소섬유는 unsized AS-4(Hercules Inc.)를 사용하였다. 탄소섬유 코팅용 고분자로 poly(hydroxy ether) (PHE)와 PHE에 carboxy group을 그래프트시킨 carboxy modified poly(hydroxy ether)(C-PHE) 그리고, 에폭시 수지에 ethanol amine group을 도입한 poly(hydroxy ether ethanol amine)(PHEA)를 Phenoxo Associates (Rock Hill, SC, U.S.A.)와 Dow Chemical사로부터 각각 제공받아 사용하였다 (Fig. 1). C-PHE는 물에 분산된 고분자로 2wt.%의 용액을 탄소섬유에 코팅하였으나, PHEA는 수용성으로 아세트산 (3.75 vol.%) 이 첨가된 물에 녹여 그리고 비수용성인 PHE는 THF에 녹여 2wt.%의 고분자 용액을 준비하여 사용하였

다. 탄소섬유는 고분자용액에 1분간 담근 다음 100℃에서 12시간 동안 건조하였다.

2.2. Micro-droplet 시편의 제조

Micro-droplet 시편은 문헌에 보고된 바와 같이 용액법과 필름법을 이용하여 제조하였다 [16, 21]. 비닐에스테르 수지는 개시제(benzoyl peroxide) 1.1wt%를 용해시킨 다음 freeze & thaw 방법으로 건조한 후 탄소섬유 가닥을 사용하여 지름이 약 30-80µm 크기의 micro-droplet을 형성하였다. 시편은 최적 화된 경화 조건인 130℃에서 20분 동안 질소분위기에서 경화시켰다. 코팅에 사용된 고분자를 이용한 시편은 고분자를 필름으로 만든 후 용융시켜 micro-droplet을 제조하였다. PHE와 PHEA는 180℃의 프레스로 약 100-150µm 두께의 필름을 만들어 1.5mm×10mm 크기로 자른 다음, 가운데 부분을 잘라 펼쳐 탄소섬유에 걸쳐 놓는다. 이를 350℃ 오븐에서 약 10분간 방치하여 약 30~80µm 직경의 micro-droplet을 형성하였다. 하지만 C-PHE는 가열하면 필름이 녹지 않고 분해되기 때문에, 35wt%에 분산된 용액으로 micro-droplet을 형성한 후 65℃ 오븐에서 3시간동안 건조시켜 시편을 제조하였다.

2.3. 계면전단강도의 측정

계면전단강도는 micro-droplet test 방법으로 저울(Mettler, BB 2400)이 부착된 Instron 5567을 이용하여 0.3mm/min의 속도로 측정하였으며, 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$\tau = \frac{F_d}{\pi d L}$$

여기에서 F_d 는 최대 파괴 하중, d_r 는 탄소섬유의 직경, L 은 droplet 내의 탄소섬유 길이를 나타낸다. 계면전단강도는 30개 이상의 시편에 대한 평균을 취하였으며, 계면전단강도 측정 후 시편의 파괴단면을 SEM(JEOL, JSM-5600)을 이용하여 분석하여 접착메커니즘을 규명하고자 하였다.

2.4. 코팅 고분자와 비닐에스테르 수지간의 확산현상

코팅용 고분자와 비닐에스테르 수지간의 확산현상을 고찰하기 위하여 PHE, C-PHE와 PHEA를 고온프레스로 약 100~150µm 두께의 필름을 제조한 후 3mm

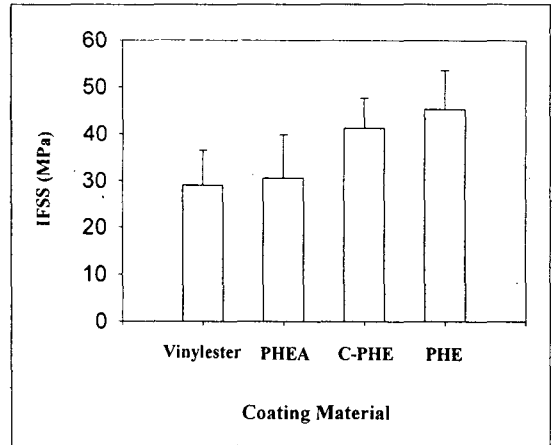


Fig. 2. Interfacial shear strength of the polymer coated carbon fiber with vinyl ester resin

×6mm의 크기로 잘라 비닐에스테르 수지에 넣은 다음 130℃에서 20분 동안 경화시켜 시편을 제조하였다. 경화된 시편을 자른 후 필름과 수지 사이의 계면을 SEM(JEOL, JSM-5600)을 이용하여 분석하였다. 비닐에스테르에 첨가된 스티렌 단량체가 계면확산에 미치는 영향을 연구하기 위하여 33wt.%의 스티렌을 포함하고 수지에 스티렌을 첨가하여 스티렌 함량이 40 및 50wt.%이 되도록 하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자 코팅된 탄소섬유의 계면전단강도

비닐에스테르 수지와 고분자로 코팅된 탄소섬유간의 계면전단강도 측정 결과 PHE코팅이 45.3±8.3MPa로 가장 우수한 결과를 보였으며, 다음으로 C-PHE코팅이 41.3±6.4MPa의 값을 보였다. 하지만 PHEA로 코팅된 시편은 30.5±9.4MPa로 코팅되지 않은 시편 정도의 낮은 계면전단강도를 나타내었다 (Fig. 2). SEM 분석 결과 PHE 및 C-PHE로 코팅된 탄소섬유의 표면에서 고분자로 사료되는 물질이 조금 남아 있었으나, PHEA로 코팅된 탄소섬유의 표면에는 거의 보이지 않았는데, 이는 계면전단강도 결과와 잘 일치하고 있다 (Fig. 3).

정확한 파단면 분석을 위하여 load-displacement curve를 분석한 결과 코팅되지 않은 시편은 파단 후 friction force가 상당히 큰데 이는 파괴가 비닐에스테

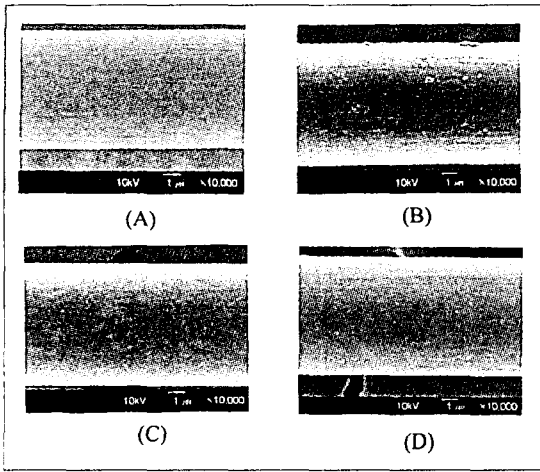


Fig. 3. SEM micrographs of polymer coated carbon fiber after testing (A) As-received carbon fiber, (B) PHE coated carbon fiber, (C) C-PHE coated carbon fiber, (D) PHEA coated carbon fiber

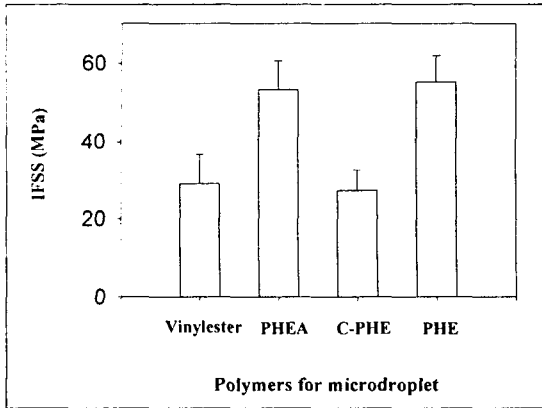


Fig. 4. Interfacial shear strength of the polymers for coating

르와 탄소섬유의 계면에서 일어났기 때문에 판단된다 (16). 반면에 높은 계면전단강도를 보여준 PHE 및 C-PHE 코팅된 시편은 파괴가 코팅층에서 일어났기 때문에 friction force가 매우 낮은 것으로 보여지며, PHEA로 코팅된 시편은 파괴가 고분자 코팅과 비닐에스테르 계면 부근에서 일어났기 때문에 비교적 낮은 friction force를 보이는 것으로 판단된다 (Fig. 4). 이러한 결과는 SEM으로 부터 얻어진 결과와 잘 일치한다.

3.2. 코팅용 고분자와 탄소섬유간의 계면전단강도

접착 메커니즘을 규명하기 위하여 코팅용 고분자와

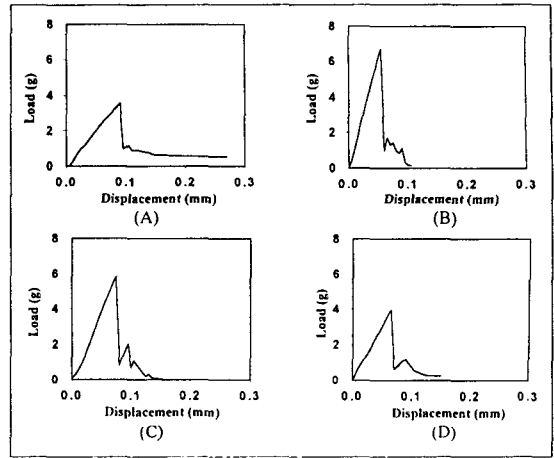


Fig. 5. Load vs. displacement curves of micro-droplet samples of vinyl ester resin (A) As-received carbon fiber, (B) PHE coated carbon fiber, (C) C-PHE coated carbon fiber, (D) PHEA coated carbon fiber

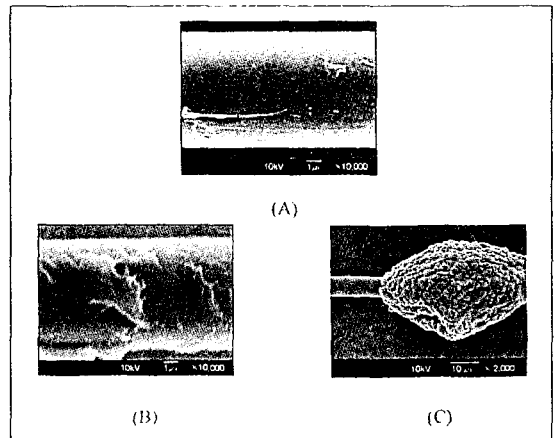


Fig. 6. SEM micrographs of carbon fiber after polymer micro-droplet testing (A) poly(hydroxy ether), (B) poly(hydroxy ether ethanol amine), (C) carboxy modified poly(hydroxy ether)

탄소섬유간의 계면전단강도를 측정된 결과 PHE ($55.2 \pm 6.7\text{MPa}$) 및 PHEA ($53.2 \pm 7.4\text{MPa}$)는 아주 우수한 접착력을 보였으며 (Fig. 5), 이는 이들 고분자로 코팅된 탄소섬유로부터 얻어진 계면전단강도 보다 1.3~1.8배 정도 높은 결과이다. 이러한 결과는 탄소섬유와 코팅 고분자간의 접착력이 코팅 고분자와 비닐에스테르 수지간의 접착력 보다 더 우수하기 때문으로 보여진다. 하지만 C-PHE는 $27.3 \pm 5.2\text{MPa}$ 로 아주 낮은 접착력을 보였는데, 이는 C-PHE가 녹지 않고 열분

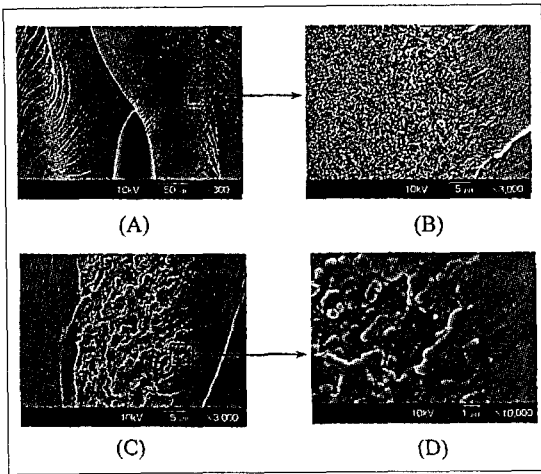


Fig. 7. SEM micrographs of diffusion layer of PHE/vinyl ester resin (A) 33wt.% styrene ($\times 300$), (B) 33wt.% styrene ($\times 3,000$), (C) 40wt.% styrene ($\times 3,000$), (D) 40wt.% styrene ($\times 10,000$)

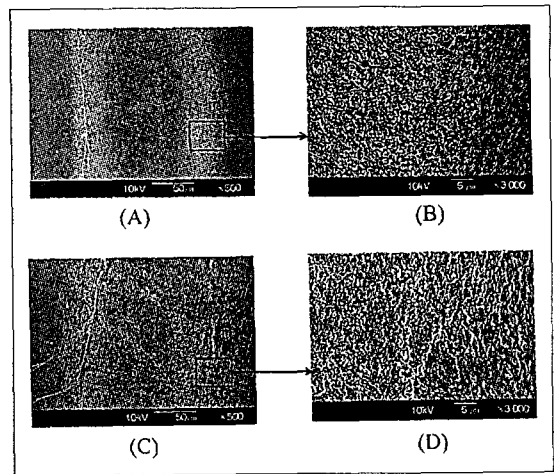


Fig. 8. SEM micrographs of diffusion layer of C-PHE/vinyl ester resin (A) 33wt.% styrene ($\times 500$), (B) 33wt.% styrene ($\times 3,000$), (C) 50wt.% styrene ($\times 500$), (D) 50wt.% styrene ($\times 3,000$)

해되어 35% 수용액을 사용하여 micro-droplet을 제조하여 기공이 많은 droplet이 형성되었기 때문에 판단된다 (Fig. 6). 계면전단강도 측정 후 탄소섬유의 표면을 SEM으로 분석한 결과 PHE와 PHEA가 사용된 시편에서 탄소섬유의 많은 부분이 고분자로 덮여있는 것을 볼 수 있었으며 (Fig. 6), 이는 PHE와 PHEA가 탄소섬유와 접착력이 우수하여 파괴가 계면보다는 PHE 또는 PHEA 층에서 일어났기 때문에 판단된다.

3.3. 코팅 고분자와 비닐에스테르 수지의 확산현상

비닐에스테르 수지와 코팅용 고분자 사이의 접착 메카니즘을 규명하기 위한 확산현상 연구에서 PHEA 시편에서는 뚜렷한 계면을 보이고 상호확산이 거의 일어나지 않은 반면에 PHE 및 C-PHEA 시편에서는 뚜렷한 계면이 보이지 않고 계면에서 상호 확산이 일어난 것으로 보여진다 (Fig. 7, 8, 9). 따라서 상호확산 현상은 비닐에스테르(또는 스티렌)에서 코팅용 고분자의 용해도와 깊은 관련이 있는 것으로 사료된다.

PHE/비닐에스테르 수지

PHE가 사용된 시편에서 필름과 비닐에스테르 수지 (33wt.% 스티렌)의 계면에서 뚜렷한 계면은 관찰되지 않았으며, 상호확산에 의한 확산층이 형성되었음을 알 수 있었다 (Fig. 7). 3,000배의 배율에서도 상호확산층

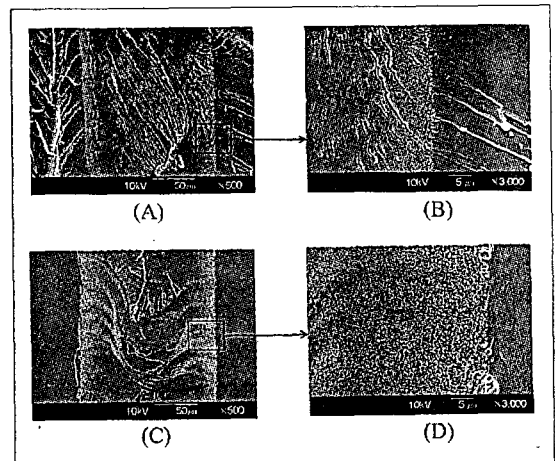


Fig. 9. SEM micrographs of diffusion layer of PHEA/vinyl ester resin (A) 33wt.% styrene ($\times 500$), (B) 33wt.% styrene ($\times 3,000$), (C) 50wt.% styrene ($\times 500$), (D) 50wt.% styrene ($\times 3,000$)

을 확인 할 수 있었으며, 이 영역에서는 고분자 영역이나 수지 영역과는 달리 작은 구형의 물질이 존재함을 알 수 있었다. 이 구형의 물질은 비닐에스테르 영역에서 고분자 영역으로 갈수록 크기가 작아지고, 덜 조밀해지는 것으로 보아 스티렌의 확산과 관련이 있을 것으로 판단된다. 스티렌이 먼저 PHE 층으로 확산되어 필름을 팽윤시킨 다음 용해가 시작되면 비닐에스테르 올리고머(oligomer)가 확산될 수 있는 공간이 형성되

어 비닐에스테르의 확산이 가능하기 때문에 내부에서는 스티렌에 의하여 작은 구형의 물질이, 그리고 계면 부근에서는 스티렌과 비닐에스테르가 확산되어 좀더 큰 구형의 물질이 형성된 것으로 보여진다.

스티렌의 함량이 40wt.%인 수지가 사용된 시편에서는 필름의 대부분이 용해되어 필름 영역이 매우 작아져 있음을 확인할 수 있었으며, 필름 영역은 큰 구형의 물질들이 뭉쳐 있는 것처럼 보이는데 (Fig. 7-D), 이는 필름 내부까지 스티렌 뿐만 아니라 비닐에스테르가 확산되었기 때문으로 사료된다. 스티렌의 양이 50wt.%에서는 필름이 모두 용해되어 흔적을 찾아볼 수 없었는데, 이는 PHE 고분자의 비닐에스테르 또는 스티렌에 대한 용해도가 높아 경화전에 모두 용해되었으며, 또한 경화 후에는 혼화도가 매우 좋아 상 분리를 일으키지 않은 결과로 보여진다. 따라서 PHE 코팅에 의한 접착력 향상은 경화전의 높은 용해도와 경화후의 우수한 혼화도에 기인하는 것으로 판단된다.

C-PHE/비닐에스테르 수지

C-PHE 시편에서도 PHE 시편에서와 같이 계면이 뚜렷하지 않았으며, 상호확산에 의한 확산층은 관찰되었다 (Fig. 8). 또한 PHE 시편에서와 같이 확산층에서 구형의 물질이 관찰되었으며, 구형 물질의 크기가 필름 영역 내부로 갈수록 작아짐을 알 수 있었으나, 수지와 인접한 영역에서도 구형 물질의 크기가 작은 것으로 보아 C-PHE 시편에서는 비닐에스테르 올리고머의 확산은 많지 않았던 것으로 보여진다. 스티렌이 40wt.%인 시편에서도 33wt% 시편과 비슷한 결과를 보였다. 50wt.%의 스티렌이 함유된 시편에서 스티렌이 필름의 중심부까지 확산되어 구형을 물질을 형성한 것을 확인할 수 있었으나, C-PHE 필름이 거의 원형을 유지하고 있었다(Fig. 8-C & D). 따라서 C-PHE 필름의 스티렌(비닐에스테르)에 대한 용해도가 PHE 필름에 비하여 낮은 것으로 사료되나, 계면에서는 어느 정도 용해되어 상호확산영역이 형성된 것으로 판단된다. C-PHE로 코팅된 시편은 PHE로 코팅된 시편보다 다소 낮은 접착력을 보였는데, 이는 C-PHE의 용해도가 PHE의 용해도 보다 낮아 상호확산 영역이 작았기 때문으로 풀이된다.

PHEA/비닐에스테르 수지

PHEA 시편은 PHE 및 C-PHE 시편과는 달리 3,000배의 배율에서도 매우 선명한 계면을 보이고 있

으며, 확산영역이 또한 다른 시편에 비해 매우 작은 것을 알 수 있었다 (Fig. 9). 따라서 상호확산 보다는 스티렌이 일방적으로 PHEA 필름 영역으로 확산된 것으로 사료되며, 구형 물질의 작은 크기로 보아 비닐에스테르는 거의 확산되지 못한 것으로 판단된다. 스티렌 함량이 50wt.%까지 증가하여도 선명한 계면은 유지되고 있으며, 필름 안쪽으로의 확산층이 약간 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 PHEA 고분자의 스티렌 또는 비닐에스테르에 대한 낮은 용해도 때문으로 사료된다. 따라서 비닐에스테르와 고분자 코팅의 계면에서 파괴가 일어나 계면접착력이 매우 낮은 것으로 판단되며, 이는 Fig. 3의 결과와 잘 일치한다.

위의 결과에서 스티렌 (또는 비닐에스테르)에 대한 PHE, C-PHE 및 PHEA의 용해도를 살펴볼 때 PHE가 가장 높고, C-PHE 그리고 PHEA 순이다. 이는 앞에서 얻어진 계면전단강도와도 잘 일치되는 결과이다. 또한 100% 스티렌에 대한 용해도 측정 결과 (PHE > C-PHE >> PHEA)와도 잘 일치한다. 용해도가 높은 PHE에 의한 우수한 계면전단강도는 고분자 코팅과 비닐에스테르 수지간의 상호확산에 의한 강한 interphase를 형성하였기 때문으로 사료된다. 물론 실제의 micro-droplet 시편에서의 상호확산과 확산시편과의 확산 현상에는 차이가 있겠지만 상호확산에 의한 강한 interphase의 형성은 우수한 계면접착력에 필수적인 것으로 사료된다.

4. 결 론

1. 탄소섬유/비닐에스테르의 계면전단강도는 PHE 및 C-PHE 코팅에 의하여 증가한 반면, PHEA 코팅은 영향을 주지 못하였다. 하지만 고분자를 이용한 계면전단강도 측정에서는 PHEA가 PHE와 비슷한 결과를 보였으며, 이는 고분자 코팅에 의한 계면전단강도에 비하여 거의 2배정도 높았다.

2. 계면확산연구에서 PHE에 의한 상호확산영역은 비교적 잘 형성되었으며, 스티렌의 증가에 따라 필름이 용해되어 50wt.% 스티렌에서는 필름이 모두 용해되었다. 이는 PHE의 스티렌(비닐에스테르)에 대한 높은 용해도 때문으로 보여진다.

3. C-PHE는 PHE와 비교하여 거의 비슷한 확산현상을 보였으나, 스티렌의 증가에 따라 필름이 스티렌에

의하여 팽윤되었으나, 50wt.%에서도 필름이 원형을 거의 유지하고 있었다. 따라서 C-PHE의 용해도는 PHE에 비하여 낮으나 어느 정도 용해되기 때문에 확산영역이 형성된 것으로 보여진다.

4. 하지만 PHEA의 용해도는 매우 낮기 때문에 비닐에스테르(스티렌)에 용해되지 못하고, 스티렌 만이 PHEA 표층으로 확산되어 뚜렷한 계면을 가지는 확산영역을 형성하였다.

5. PHE 및 C-PHE 코팅에 의한 계면전단강도 향상은 계면에서 상호확산에 의한 확산층의 형성 때문으로 판단되며, 따라서 상호확산이 전혀 없는 PHEA 코팅은 계면전단강도에 영향을 주지 못하였다.

참고문헌

1. Li, H., Rosario, A. C., Davis, S. V., Glass, T., Journal of advanced materials/Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Vol. 28, No. 4, 1997, pp. 55-62

2. Rao, V. and Drzal, L. T., Polymer Composites, Vol. 12, No. 1, 1991, pp. 48-56

3. Peebles, L. H., "Carbon Fibers", CRC Press, Inc., Florida, 1990.

4. Suzuki, Y., Maekawa, Z., Hamada, H., Kibune, M., Hojo, M., Ikuta, N., J. of Material Science, Vol. 27, 1992, pp. 6782-6790

5. Ikuta, N., Suzuki, Y., Maekawa, Z., Hamada, H., Polymer, Vol. 34, No. 11, 1993, pp. 792-799

6. Baillie, C. A., Bader, M. G., Journal of Material Science, Vol. 29, 1994, pp. 3822-2836

7. Krekel, G., Zielke, U. J., Huttinger, K. J., Hoffman W. P., Journal of Material Science, Vol. 29, 1994, pp. 3984-3992

8. Chiu, Hsein-Tang., Lin, Jeng-Shyong., Journal of Material Science, Vol. 27, 1992, pp. 319-327

9. Morra, M., Occhiello, E., and Garbassi, F., Composites Science and Technology, Vol. 42, 1991, pp. 361-368

10. Jones, C. and Sammann, E., Carbon, Vol. 28, 1990, pp. 515-523

11. Shaker, M., Kamel, I., Frank, Ko, J. of Composite Technol. & Research, Vol. 18, No. 4, 1996, pp. 249-255

12. Verghese, N., Carrier, C., Hayes, M., Garcia, K., and Lesko, J. J., 20th Annual Anniversary Meeting of the Adhesion Society, 1997, pp. 663-666.

13. Dilsiz, N. and Akovali, G., Polymer, Vol. 37, No. 2, 1996, pp. 333-342

14. Dilsiz, N., Ebert, E., Weisweiler, W. and Akovali, G., J. of Colloid and Interface Science, Vol. 170, 1995, pp. 241-248

15. Lesko, J. J., Swain, R. E., Cartwright, J. M., Chin, J. W., Reifsnider, K. L., Dillard, D. A. and Wightman, J. P., J. Adhesion, Vol. 45., 1994, pp. 43~48.

16. Kim, I. C., Kang, H. M., Yuck, J. I., and Yoon, T. H., "Enhanced Interfacial Adhesion of Carbon Fibers by Poly(arylene ether phosphine oxide) Coatings", J. of The Korean Society for Composite Materials, Vol. 12, No. 4, 1999, pp-55-61.

17. Bump, M. B., Bedsaul, S. A., Jelen, R. K., Robertson, M. A. F., Verghese, K. E., Lesko, J. J., and Riffle, J. S., "Designed Polymeric Interphases in Carbon Fiber Reinforced Vinyl Ester Composites", J. Adhesion, in press, 1999

18. Li, H., Davis, S. V., Broyles, N., Verghese, K. E., Rosario, A. C., Robertson, M., Flynn, M. C., Lesko, J. J., and Riffle, J. S., 20th Annual Anniversary Meeting of the Adhesion Society, 1997, pp. 497-499.

19. Xie, Ming., Weitzsacker, C. L., Rich, Michael and Drzal, L. T., 20th Annual Anniversary Meeting of the Adhesion Society, 1997, pp. 555-557.

20. Fan, Junhua., Wan, Meixiang., Zhu, Daoben., J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 36, 1996, pp. 3013-3019

21. Commercon, P. C. and Wightman, J. P., J. Adhesion. 47, 1994, pp. 257-268 .