

고분자 복합재료의 계면 특성

박 수 진 · 이 재 락

1. 서 론

우수한 비경량, 비강도, 비탄성률, 내마모성, 내식성 등을 가장 큰 특징으로 하는 복합재료는 1950년대 이후 항공·우주산업의 시작과 더불어 급속하게 개발되기 시작하였으며, 1980년대 이르러서 항공·우주산업 분야로의 응용이 더욱 확대되었고 현재에는 전기·전자 재료, 토목·건축 재료, 자동차, 선박, 군사장비, 생체재료, 의료기기, 스포츠용품 등의 다양한 분야에서 사용되고 있는 소재이다.

이러한 복합재료는 그 조성에 따라 분류하면 여러 가지 고분자, 금속, 세라믹 및 탄소재료 등에서 한 가지 조성이 아닌 각각 또는 두 가지 이상의 조성이 다르며 서로간에 불용인 물질이나 상이 존재하는 시스템이라고 크게 정의할 수 있으며, 본 총설의 특집 주제인 고분자 복합재료(상세히 말하면, 고분자기지 복합재료)란 위의 고분자, 금속, 세라믹 및 탄소재료 등에서 얻은 하나 또는 그 이상의 강화재(reinforcement)와 연속상인 고분자 수지 결합재(binder) 또는 기지(matrix)로 구성되어져 있는 시스템이라고 말할 수 있다.¹⁻³

이와 같은 시스템에서 강화재로는 흔히 섬유(fiber)상과 충전(filler)상으로 나눌 수 있으며 현재 선진 고분자 복합재료에서는 탄소섬유(carbon fibers)와 카본블랙(carbon black)이 그 주종을 이루고 있다. 또한 흔히 사용되는 결합재로는 전통적으로 에폭시, 페놀 수지와 같은 열경화성 수지가 있으며 내충격성, 고내열성 등의 증진을 위하여 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르이미드(PEI)와

같은 엔지니어링 열가소성 수지 또한 연구 개발 중에 있다. 표 1에 많은 연구 개발이 이루어진 강화재에 대한 물성을, 그리고 표 2에 결합재에 대한 물성을 각각 나타내었다.

이러한 고분자 복합재료의 최종 기계적 물성은 일반적으로 두 조성의 부피분율에 의하여 아래의 식(1)과 같이 나타낸다고 알려져 있다.^{2,3}

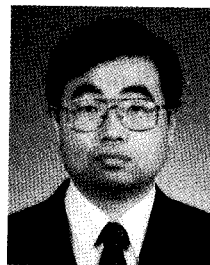
$$\sigma_{composites} = \sigma_{fiber} \cdot V_{fiber} + \sigma_{matrix} (1 - V_{fiber}) \quad (1)$$

여기서 σ 는 응력, V 는 부피분율을 나타낸다.



박수진

- 1986 아주대학교 화학공학과(학사)
- 1989 프랑스국립과학연구센터(CNRS) (석사)
- 1992 프랑스국립과학연구센터(CNRS) (공학박사)
- 1993 프랑스국립과학연구센터(CNRS) (Post doc)
- 1996 삼성전기(주) 기관연구소, 과장
- 1996~ 현재 한국화학연구소, 화학소재연구부 선임연구원



이재락

- 1976 서울대학교 화학공학과(학사)
- 1979 서울대학교 화학공학과(석사)
- 1985 프랑스 콩피엔느 기술공과대학교(공학박사)
- 1985~ 현재 한국화학연구소, 화학소재연구부 책임연구원

Interfacial Properties of Polymer Composite Materials

한국화학연구소(Soo-Jin Park and Jae-Rock Lee, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejon 305-600, Korea)

표 1. 몇 가지 강화재의 대표적인 특성

Reinforcement	Tensile Strength (psi × 10 ³)	Tensile Modulus (psi × 10 ⁴)	Specific Gravity	Properties/Characteristics
Glass	450-700	10.5-12.0	2.48-2.60	Good strength and processability, low cost
Carbon/Graphite	350-450	30-100	1.75-1.96	High modulus, electrical conductivity, high cost
Aramid	400-425	12-18	1.44	Good specific properties, moderate cost
Boron	500	58	2.55	High modulus, high cost
Polyester	150	1.4	1.38	Good impact resistance and chemical properties
Nylon	140	0.75	1.16	Good impact resistance, resistant to alkalis
Polyethylene (Ultra-high-molecular wt.)	174-217	5.8-9.1	0.97	Low density, good impact, low temperatures

표 2. 몇가지 결합재의 대표적인 특성

	Tensile Strength (MPa)	Flexural Modulus (MPa)	Density (g·cm ⁻³)	Continuous-service Temperature (°C)	Coefficient of Thermal Expansion (10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	Water Absorption (24h%)
Epoxy	35-85	15-35	1.38	25-85	8-11	0.1
Polyimide	120	35	1.46	260-425	9	0.3
PEEK	92	40	1.30	310	-	0.1
Polyamideimide	95	50	1.38	-	6.3	0.3
Polyetherimide	105	35	-	170	5.6	0.25
Polysulfone	75	28	1.25	175-190	9.4-10	0.2
Polyphenylene sulfide	70	40	1.32	260	9.9	0.2
Phenolics	50-55	-	1.30	150-175	4.5-11	0.1-0.2

하지만 고분자 복합재료의 최종 기계적 물성은 위의 식 (1)만으로 필요 충분하다고는 볼 수 없다. 그 이유로는 외부로부터의 한 전달에너지가 복합재료의 결합재로부터 강화재로 전이될 때 강화재 및 결합재 각각의 고유물성보다는 그들 사이의 계면에 의하여 최종 물성이 좌우된다고 사료되기 때문이다. 다시 말하면 강화재 또는 결합재 각각은 주로 내부의 강한 화학적 결합을 이루고 있는 것에 반하여 그들 계면은 약한 물리적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘은 그 물리적 결합의 정도에 의존될 것이기 때문이다.⁴⁻⁶

따라서 본 특집에서는 고분자 복합재료 시스템에서 그 조성간 계면에서의 중요성 및 역할에 관하여 논의하고자 한다.

2. 계면 특성

물리화학적으로 고체상 표면 또는 계면 특성이라

함은 두 가지 서로 다른 조성 사이에 일어나는 분자 간의 인력성(molecular interaction properties)으로 동일시 할 수 있으며, 고체상 내부간의 인력에너지와는 상이한 현상을 나타내는데, 이를 흔히 표면 자유에너지(Gibbs surface free energy) 또는 과잉자유에너지(excess free energy)라 일컫는다.⁷⁻¹¹ 기준 고체상의 표면자유에너지는 그 주위에 어떤 기체 및 액체 또는 고체상 분자가 서로간의 인력이 작용될 수 있는 평형 거리에 도달하더라도 기준 고체 표면의 열역학적인 양은 변하지 않는다는 것은 일반적인 사항이다. 좀 더 상세하게 설명하면 고체-기체간의 계면 특성을 흡착(adsorption),¹²⁻²³ 고체-액체간을 젖음률(wettability),²⁴⁻²⁸ 그리고 고체-고체간의 일을 접착(adhesion)²⁹⁻⁴⁴ 또는 동일한 조성의 고체-고체간의 일을 부착(cohesion)이라 말한다. 따라서 고분자 복합재료의 계면 특성은 고체 표면 또는 계면 특성 중의 하나로 고체-고체간의 접착 현상으로 이해할 수 있다.

표 3. 고체 표면 현상 및 주요 연구 분야

Interfaces	Designation	Topical Areas
Solid-Gas	Adsorption	Solid aerosol, adsorption, catalysis, corrosion, diffusion, surface energy, thin films, permeation, osmosis, filtration, oxidation, charge transfer, condensation and nucleation
Solid-Liquid	Wettability	Sol, gel, colloidal suspension, solid emulsion, wetting, spreading, surface tension, friction, lubrication, diffusion, pervaporation, capillarity, electrochemistry, galvanic effects, corrosion, cleaning, filtration, ion electromigration, optical properties, charge transfer, nucleation and growth
Solid-Solid	Adhesion	Solid suspension, adhesion, cohesion, corrosion, passivation, epitaxial growth, wear, friction, diffusion, thin films, delamination, creep, mechanical stability, durability, solid state devices, blend and alloy, charge transfer, nucleation and growth abrasion

표 4. 결합종류에 따른 에너지 값 및 평형거리

Bond Type	Binding Energy (kJ·mol ⁻¹)	Equilibrium Distance (Å)
Primary or chemical bond		
ionic	550-1100	1-2
covalent(including coordinate)	60-750	1-2
metallic	100-400	1-2
Secondary or intermolecular (physical) bond		
London	≤ 45	3-5
Debye	≤ 3	3-5
Keesom	≤ 25	3-5
hydrogen	≤ 55	2.4-3.1

표 3에 위와 같은 고체 표면의 현상과 주요 연구 분야를 기술해 놓았으며, 필자의 짧은 소견이지만, 고분자 복합재료 분야 뿐만 아니라 많은 다른 연구 분야에서도 계면 현상의 이해는 다른 조성(element) 및 상(phase)간의 현상을 보다 깊이있게 이해하는데 도움이 되지 않을까 사료된다.

한편 표 4에 화학적 및 물리적 결합종류에 따른 에너지 값과 평형 거리를 기술해 놓았다.⁴⁴ 본 표를 바탕으로 부연하자면 고분자 복합재료에서의 결합도 향상을 위해서는 물리적 결합력 또는 이차적 결합인 van der Waals(London, Debye and Keesom) 힘과 수소결합의 정도를 증진시키는 일이 필수적이라고 사료되며, 따라서 선진 고성능 고분자 복합재료의 제조를 위해서는 강화재에 대한 표면처리, 결합재에 대한 interpenetrating polymer network (IPN)과 같은 polymer blend system의 도입 및 coupling/toughening agents와 같은 첨가제에 의하여 두 조성간의 결합력을 증진시키는 것이 중요하다고 사료된다. 따라서 다음 절에서 일부 고체 표면처

표 5. 탄소재료에 대한 표면처리 및 층간전단 강도(ILSS) 향상

Treatment	Improvement in ILSS (%)	Refs.
Gaseous oxidation (air, ozone, RF and MW plasmas)	10-15	16, 18, 53-62
Liquid-phase oxidation (HNO ₃ , NaClO, H ₃ PO ₄ , electrolytic)	100-200	33, 34, 63-70
Whiskerization (Si ₃ N ₄ , SiC, TiO ₂)	200-300	71, 72
Pyrolytic coating (CH ₄ , FeC, SiC)	60-100	73-75
Polymer grafting (PA, PI, SAM, silane)	80-100	76-79

리에 관한 사항을 기술하고자 한다.

3. 표면처리

본 절에서는 고체 표면처리에 관하여 논하고자 하며 그 주된 내용은 탄소섬유 강화재에 대한 것으로 한정하고자 한다. 그 이유로는 이론적으로나 분석, 실험적으로 데이터를 수집이 용이하며, 기타 표면처리 조건에도 유사적으로 적용이 가능하기 때문이다.

우선 표 5에 표면처리에 대한 여러 가지 방법과 그것에 의한 층간전단 강도(interlaminar shear strength, ILSS)의 증가를 나타내었다. 이 표에서 나타내는 바와 같이 조성물이 같은 강화재와 결합재로 이루어진 고분자 복합재료를 비교하였을 경우 그 층간전단 강도가 약 10-300% 향상되었음을 나타냈으며 그것은 곧 앞 절에서 기술하였듯이 고분자 복합재료의 기계적 특성이 그와 같이 향상되었음을 의미한다고 하겠다.¹ 그림 1에 그동안 많은 연구자들

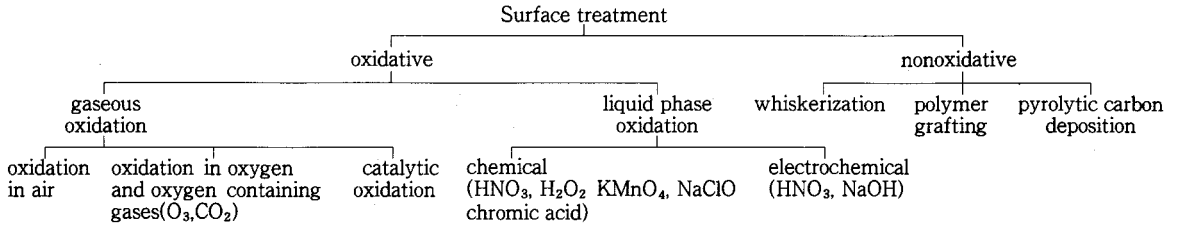


그림 1. 강화재로서의 탄소 및 탄소섬유에 대한 표면처리.

이 행한 강화재 표면처리 방법에 관한 사항을 정리 하였다.¹ 물론 열경화성 수지간의 IPN,^{37,45,46} 열경화성-열가소성 등과⁴⁷ 같은 블렌드 시스템을 이용한 고분자 개질 및 유리섬유 강화재와 같은 무기질과 고분자 유기질과의 계면특성을 향상시키기 위한 silane coupling agents 첨가와 같은 방법⁴⁸⁻⁵² 또한 층간전단 강도가 향상되었다고 보고되어져 있음을 밝혀 둔다.

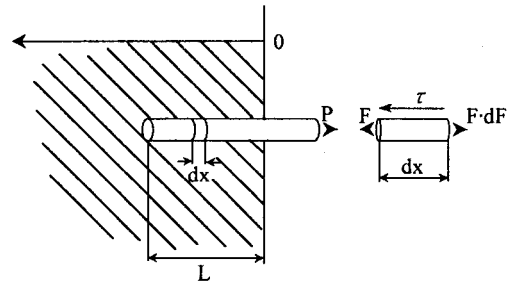


그림 2. Pull-out test 모델.

4. 기계적 계면물성

앞 절에서 기술한 표면처리 효과에 관한 계면에서의 기계적 물성 및 그의 측정 방법에 관하여 본 절에서 단섬유에 의한 평가방법과 복합재료에서의 평가방법으로 나누어 논의하고자 한다.

4.1 단섬유에 의한 평가방법

단섬유에 의한 계면 강도라 함은 단섬유와 고분자(수지) 기지간의 계면전단 강도(interfacial shear strength, IFSS) 또는 접착 정도(degree of adhesion at interfaces)를 말하며, 본 시험 방법으로는 Greszczuk이⁸⁰ 제안한 pull-out test와 Ohsawa와 그의 공동 연구자들이⁸¹⁻⁸⁴ 제안한 fragmentation test가 알려져 있다.

그림 2는 pull-out test 방법으로 단섬유가 기지에 함침되어 있는 것으로 계면전단 강도, τ 는 아래의 식 (2)와 (3)에 의하여 기지에 함침된 단섬유 길이(embedded fiber length)의 함수로부터 구할 수 있다.^{43,85}

$$\tau = \frac{F}{2\pi \cdot r_f \cdot L} \quad (2)$$

$$\tau_i = \left(\frac{F_i}{2\pi \cdot r_f} \right) \times \alpha \times \{ \coth(\alpha L) \times \cosh(\alpha L) - \sinh(\alpha L) \} \quad (3)$$

$$\text{여기서 } \alpha = \left(\frac{2G_m}{b_i \cdot r_f \cdot E_f} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ 및 } b_i = r_f \times \ln\left(\frac{R}{2r_f} \right),$$

F 는 섬유가 기지로부터의 파괴 하중(debonding load), r_f 는 섬유의 반지름, L 은 함침된 섬유 길이, b_i =Greszczuk에 의하여 정의된 계면의 유효 두께, R 은 Cox에⁸⁶ 의하여 정의된 전단강도가 지배되는 기지의 반경이며 E_f 는 섬유의 Young's modulus, G_m 은 Greszczuk 실험상의 기지의 shear modulus이다. 즉 여기서 α 는 섬유와 기지상에 의존하는 고유상수이다.

즉, 함침된 섬유의 길이가 작아질수록 기지로부터 섬유가 파괴되려는 하중은 커지며 실험상 최소의 함침된 섬유길이를 식 (3)의 τ_i 에 따라서 도시하면 maximum pull-out 하중 또는 maximum IFSS, τ_{max} 을 구할 수 있다.

그림 3은 single fiber composites(또는 fragmentation) 시험법으로 주로 열경화성 수지를 기지로 사용하는데, 그 원리는 Kelly와 Tyson의^{87,88} 모델을 이용하여 single fiber composites이 섬유가 파괴될 때까지 잡아 당겨지는 동안 인장응력은 계면에 전단응력을 발생시켜 계면을 파괴함으로써 계면전단 강도를 구하는 방법으로 Oshawa와 그의 공동 연구자⁸¹⁻⁸⁴ 및 Frazer 등은⁸⁹ 유리섬유의 계면전단 강도를, Drzal 등은⁹⁰⁻⁹² 및 Piggott⁹³ 등은 탄소섬유의 계면전단 강도를, 그리고 Eagles 등은⁹⁴ Kevlar와 열가소성 수지간의 계면전단 강도를 연구하였으

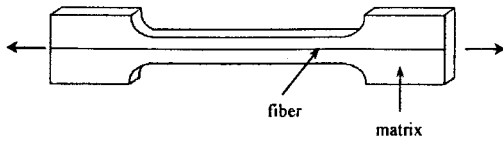


그림 3. Single fiber composites (fragmentation) test 모델.

며, 본 계면전단 강도는 아래의 식 (4)에 의하여 파 단된 섬유들의 평균 임계파단 길이, L_c 를 측정함으로써 구한다.

$$\tau = \frac{\sigma_f \cdot r_f}{L_c} \quad (4)$$

여기서 σ_f 는 섬유 인장강도, r_f 는 섬유의 반지름이다.

한편, 단섬유상에 기지의 droplet를 형성시켜 섬유방향으로 잡아 당겨 계면에 전단응력을 발생시켜 계면전단 강도를 구하는 microbonding 방법 등도 알려져 있다.⁹⁵

4.2 복합재료에 의한 평가방법

복합재료에 의한 평가방법으로는 가장 널리 알려진 short-beam에 의한 삼점굽곡 시험으로부터 얻을 수 있는 층간전단 강도가 있으며 그 외 임계변형에너지 방출속도(critical strain energy release rate, G_c) 및 임계응력세기 인자(critical stress intensity factor, K_{Ic}) 등이 있다.

그림 4는 층간전단 강도의 측정방법에 관한 것으로 일방향 복합재료의 양단을 단순히 지지하고 중앙에 하중 F 를 가하여 시편의 중앙면에 최대전단 응력을 발생시켜 전단파괴 시킴으로서 층간계면전단 강도를 측정하는 방법으로 그 식은 아래와 같다.

$$\tau_{max} = \frac{3F}{4bd} \text{ (at } L/d \text{ being a constant)} \quad (5)$$

여기서 b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께 그리고 L 은 span간의 거리를 나타내며 보통 L/d 는 4-6으로 일반적 재료의 기계적 특성 중의 하나인 long-beam에 의한 삼점굽곡 시험에 비하여 약 4-8배정도 span-to-ratio가 짧다. 본 층간전단 강도는, 쉽게 예상할 수 있는 바와 같이, L/d 에 의존적이며 L/d 가 짧을수록 그 층간전단 강도의 크기는 커진다. 본 층간전단 강도 시스템은 시편 제조나 방법 등이 쉽고 간단하여 많은 연구자들이 고분자 복합재료에서

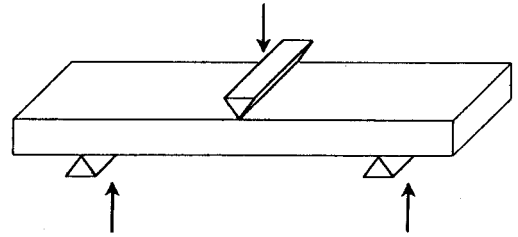


그림 4. ILSS test 모델.

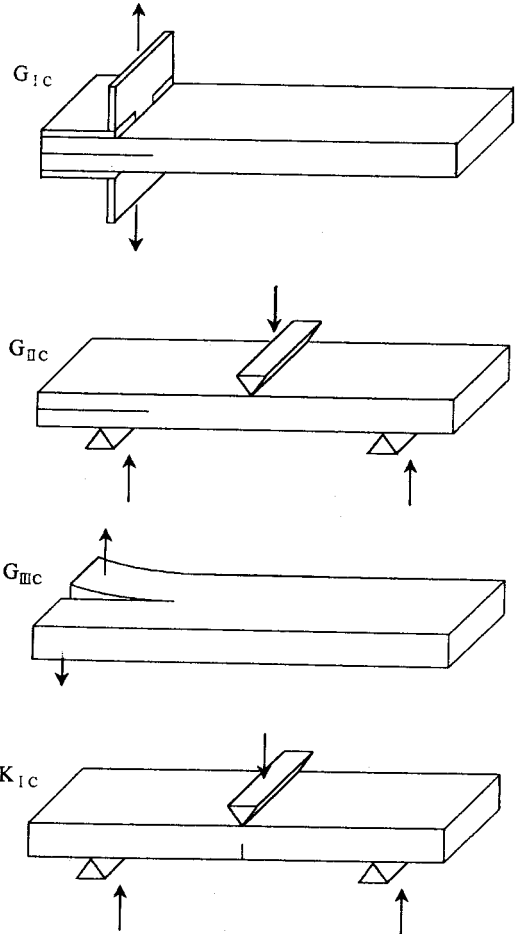


그림 5. 복합재료 계면 파괴거동 test 모델.

의 탄소섬유^{36,66,68,96} 및 유리섬유^{97,98} 강화재 등의 표면처리 전·후의 계면 특성 파악을 위하여 실행한 방법이다.

한편, 그림 5에 보이는 바와 같이, 복합재료 파괴거동 중 계면 특성과 밀접한 관계가 있으며, 층간성장 저항(delamination growth resistance)을 나타내는 임계변형에너지 방출속도 (G_c) 및 크랙성장

저항(crack growth resistance)을 나타내는 임계응력세기 인자 (K_{Ic})에 관하여 간략히 논의하고자 한다. 본 계면거동은 Griffith의 이론을⁹⁹ 기준으로 하고 있으며 그 중 G_{Ic} , K_{Ic} 등은 short-beam에 의한 삼점굽곡 시험방법과 유사하며 아래의 식으로부터 그 값을 구할 수 있다.

$$G_{Ic} = \frac{P^2}{2b} \left(\frac{dC}{da} \right) \quad (6)$$

여기서 P 는 하중, b 는 시편 넓이, a 는 성장된 크랙 길이, 그리고 C 는 시편의 compliance이다.

$$\text{또한, } K_{Ic} = \sigma \sqrt{\pi a} \cdot Y \quad (7)$$

여기서 σ 는 응력, a 는 성장된 크랙 길이, 그리고 Y 는 크랙 길이, 크랙 위치, 하중방법에 의존하는 기하학적 함수(geometric function)이다.

위와 같은 방법에 의하여, 최근 Barbier와 공동연구자 등이^{100,101} 고분자 복합재료에서 기계적 계면 특성을 측정하였으며, Bascom 등은¹⁰² 금속/유리 계면 간의 현상을, 그리고 Chen 등은¹⁰³ 열경화성-열가스 성 블렌드 시스템에의 상용성에 관하여 연구하였다.

5. 맺음말

이상에서 고분자 복합재료의 계면에 관하여 개괄적으로 고찰하였으며, 계면에서의 물리화학적 현상과 강화재에 대한 표면처리 방법 및 단섬유와 복합재료에서의 기계적 측정방법에 관하여 주로 설명하였다. 필자가 모든 복합재료의 계면특성에 관하여 설명을 할 수 있는 입장은 아니지만 선진(advanced) 고분자 복합재료의 이해와 제조를 위해서는 그것의 표면 또는 계면현상의 이해가 우선되어야 한다고 사료된다.

아울러 본 특집에서의 내용 이외에, 강화재에 대한 표면처리 및 결합재에 대한 개질에 있어서 비표면적, 분산성, 극성도, 관능기의 유무, 결정화도, 표면 자유에너지/엔탈피, 산-염기반응, 상용화도, 에너지 분포, 임계구동 에너지, 그리고 표면 비균일성 등의 연구가 세계적으로 많이 진행되고 있음을 지적하고 싶으며, 복합재료의 최종 특성이 기계적 물성이며 그 물성은 곧 기계적 계면 물성임을 본 특집에서 기술하였

던 것을 감안하면, 앞으로 위와 같은 여러 가지 계면현상에 대한 이해와 연구가 우리에게도 체계적으로 진행되어야 될 필요성이 있다고 사료된다.

참 고 문 헌

1. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
2. M. M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1992.
3. P. K. Mallick, "Fiber-reinforced Composites", Marcel Dekker, New York, 1988.
4. T. Norita, J. Matsui, and H. S. Matsuda, "Composite Interfaces", eds. by H. Ishida and J. L. Koenig, Elsevier, New York, 1986.
5. F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, "Polymer Surfaces", John Wiley, New York, 1994.
6. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
7. R. Aveyard and D. A. Haydon, "An Introduction to the Principles of Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1973.
8. D. K. Chattoraj and K. S. Birdi, "Adsorption and the Gibbs Surface Excess", Plenum Press, New York, 1984.
9. P. C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1986.
10. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5th ed., John Wiley, New York, 1990.
11. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", 2nd ed., Academic Press, London, 1991.
12. D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London, 1962.
13. S. Ross and J. P. Olivier, "On Physical Adsorption", Interscience, New York, 1964.
14. M. Jaroniec and R. Madey, "Physical Adsorption on Heterogeneous Solids", Elsevier, New York, 1988.
15. W. Rudzinski and D. H. Everett, "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces", Academic Press, San Diego, 1992.
16. J. B. Donnet, S. J. Park, and H. Balard, *Chromatographia*, **31**, 434 (1991).
17. J. B. Donnet and S. J. Park, *Carbon*, **29**, 955 (1991).
18. J. B. Donnet, S. J. Park, and M. Brendle, *Carbon*, **30**, 263 (1992).
19. J. B. Donnet, R. Y. Qin, S. J. Park, S. K. Ryu, and B. S. Rhee, *J. Mater. Sci.*, **28**, 2950 (1993).
20. S. J. Park and M. Brendle, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 336 (1997).
21. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 46 (1998).
22. S. J. Park, B. J. Park, and S. K. Ryu, *Carbon*, in

- press.
23. S. J. Park and K. D. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
 24. S. T. Hwang and K. Kammermeyer, "Membrane in Separations", John Wiley, New York, 1975.
 25. F. M. Fowkes, "Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers", ed. by J. D. Andrade, Plenum Press, New York, 1985.
 26. Y. Moroi, "Micelles: Theoretical and Applied Aspects", Plenum Press, New York, 1992.
 27. C. E. Harland, "Ion Exchange: Theory and Practice", 2nd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
 28. A. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 119 (1998).
 29. S. Wu, "Polymer Blends", eds. by D. R. Paul and S. Newman, Academic Press, New York, 1978.
 30. J. E. Mark, C. Y.-C. Lee, and P. A. Branconi, "Hybrid Organic-Inorganic Composites", ACS, Washington DC, 1995.
 31. R. P. Wool, "Polymer Interfaces", Hanser, Munich, 1995.
 32. P. Parsons, "Surface Coatings", Chapman & Hall, London, 1995.
 33. J. B. Donnet, S. J. Park, and W. D. Wang, *Polym. Adv. Technol.*, **5**, 395 (1994).
 34. S. J. Park, E. Papirer, and J. B. Donnet, *J. Chim. Phys.*, **91**, 203 (1994).
 35. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
 36. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29 (1998).
 37. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **31**, 28 (1999).
 38. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Compo. Sci. Technol.*, in press.
 39. S. J. Park and B. J. Park, *J. Mater. Sci.*, in press.
 40. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, in press.
 41. S. J. Park and M. S. Cho, *J. Mater. Sci.*, in press.
 42. S. J. Park, M. S. Cho, J. R. Lee, and P. K. Pak, *Carbon*, in press.
 43. Y. C. Kim and S. J. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
 44. S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Application", ed. by J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, 1999.
 45. M. S. Lin and R. J. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 815 (1992).
 46. G. S. Mukherjee and M. N. Saraf, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, **33**, 855 (1995).
 47. R. S. Raghava, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, **25**, 1017 (1987).
 48. M. E. J. Dekkers and D. Heikens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3809 (1983).
 49. G. M. Nishioka, *J. Non-Crystalline Solids*, **120**, 102 (1990).
 50. S. Mebarkia and C. Vipulanandan, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1287 (1994).
 51. J. Jang and H. S. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2297 (1996).
 52. M. Ulrich, C. Caze, and P. Laroche, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 201 (1998).
 53. C. Jones, *J. Mater. Res.*, **4**, 327 (1989).
 54. D. W. McKee and V. J. Mimeault, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 8, ed. by P. A. Thrower, Marcel Dekker, New York, 1973.
 55. J. B. Donnet, E. Papirer, and H. Danksch, "Carbon Fibers-Their Place in Modern Technology", The Plastic Institute, London, 1974.
 56. D. W. McKee, *Carbon*, **8**, 623 (1970).
 57. R. E. Allred, E. L. Merrill, and D. K. Roylance, *Polym. Prepr.*, **24**, 223 (1983).
 58. L. T. Drzal, M. J. Rich, and M. F. Koenig, *J. Adhesion*, **18**, 49 (1985).
 59. I. H. Loh, R. E. Cohen, and R. F. Baddour, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2937 (1987).
 60. W. Weisweiler, E. Fitzer, G. Nagel, and H. Jager, *Thin Solid Films*, **148**, 93 (1987).
 61. G. Guilpain, J. Messiet, and J. B. Donnet, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1190 (1990).
 62. J. Felix, P. Gatenholm, and H. P. Schreiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 285 (1994).
 63. A. Carre and J. Schultz, *J. Adhesion*, **17**, 135 (1984).
 64. D. Schmal, J. Van Erkel, and P. J. Van Duin, *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 422 (1986).
 65. J. B. Donnet, T. L. Dhami, S. Dong, and M. Brendle, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 269 (1987).
 66. J. Harvey, C. Kozlowski, and P. M. A. Sherwood, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1585 (1987).
 67. S. Neffe, *Carbon*, **25**, 761 (1987).
 68. Y. Xie and P. M. A. Sherwood, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 1621 (1990).
 69. H. Li, A. Moshonov, and J. D. Muzzy, *Polym. Compo.*, **12**, 191 (1991).
 70. E. Fitzer, N. Popovska, and H. P. Rensch, *J. Adhesion*, **36**, 139 (1991).
 71. R. V. Crane and V. J. Krukonic, *Ceram. Bull.*, **54**, 184 (1974).
 72. J. N. Rabotnov, B. V. Perov, V. G. Lutsan, T. G. Ssorina, and E. I. Stepanitsov, "Carbon Fibers-Their Place in Modern Technology", The Plastic Institute, London, 1974.
 73. G. H. Reynolds and J. L. Kaae, *J. Nuclear Mater.*, **56**, 239 (1975).
 74. Y. Le Petitcorps, R. Pailler, M. Chambon, and M. Lahaye, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, **12**, 461 (1987).
 75. R. Naslain, *Compo. Interfaces*, **1**, 253 (1993).
 76. B. Harris, P. W. R. Beaumont, and A. J. Prosen, *J. Mater. Sci.*, **4**, 432 (1969).
 77. E. B. Trostyanskaya and L. P. Kobets, *Plast. Massen Wiss. Technol.*, **1**, 53 (1970).

78. G. Reiss, M. Bourdeux, M. Brie, and G. Jouquet, "Carbon Fibers-Their Place in Modern Technology", The Plastic Institute, London, 1974.
79. R. V. Subramanian and J. J. Jakubowski, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 590 (1978).
80. L. B. Greszczuk, ASTM STP 452, Americal Society for Testing and Materials, 42 (1969).
81. T. Ohsawa, A. Nakayama, and M. Miwa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3203 (1978).
82. M. Miwa, A. Nakayama, and N. Tsujii, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1679 (1979).
83. M. Miwa, T. Ohsawa, and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2957 (1979).
84. M. Miwa, T. Ohsawa, and K. Tahara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 795 (1980).
85. G. Desarmot and J. P. Favre, *Compo. Sci. Technol.*, **42**, 151 (1991).
86. H. L. Cox, *British J. Appl. Phys.*, **3**, 72 (1952).
87. A. Kelly and W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 329 (1965).
88. A. Kelly and W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **14**, 177 (1966).
89. W. A. Frazer, F. H. Ancker, A. T. DiBenedetto, and B. Eberli, *Polym. Compo.*, **4**, 3203 (1978).
90. L. T. Drzal, M. J. Rich, and P. F. Lloyd, *J. Adhesion*, **16**, 1 (1982).
91. L. T. Drzal, M. J. Rich, M. F. Koenig, and P. F. Lloyd, *J. Adhesion*, **16**, 133 (1983).
92. V. Rao, P. Herrera-Franco, A. D. Ozzello, and L. T. Drzal, *J. Adhesion*, **34**, 65 (1991).
93. M. R. Piggott, *Compo. Interfaces*, **1**, 211 (1993).
94. D. B. Eagles, B. F. Blumentritt, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 435 (1976).
95. L. S. Penn and B. Jutis, *J. Adhesion*, **30**, 67 (1989).
96. D. S. Varma, H. L. Needles, D. A. Kourtides, and R. H. Fish, *Polym. Compo.*, **4**, 98 (1983).
97. A. Kaminski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2577 (1982).
98. I. Palley and A. J. Signorelli, *J. Adhesion*, **25**, 161 (1988).
99. A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc.*, **221**, 163 (1921).
100. B. Barbier, M. Vilatte, and G. Desarmot, *Third European Conference on Composite Materials (ECCM 3)*, March 20-23, Bordeaux, 249 (1989).
101. B. Barbier, J. Pinson, D. Desarmot, and M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1757 (1990).
102. W. D. Bascom, P. F. Becher, J. L. Bitner, and J. S. Murday, "Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings", ed. by K. L. Mittal, ASTM, Baltimore, 1978.
103. M. C. Chen, D. J. Hourston, and W. B. Sun, *Eur. Polym. J.*, **31**, 199 (1995).