**Polymer(Korea)** Vol. 24, No. 4, pp 556-563 (2000)

# 반응성 고분자 계면상을 도입한 PP/탄소섬유 복합재료의 제조와 물성

**김민영 · 김지홍 · 김원호† · 최영선 · 황병선***

부산대학교 공과대학 화학공학과, *한국기계연구원 복합재료연구실

(1999년 7월 15일 접수)

# Fabrication of PP/Carbon Fiber Composites by Introducing Reactive Interphase and its Properties

**Minyoung Kim, Jihong Kim, Wonho Kim†, Youngsun Choi, and Byungsun Hwang***

*Department of Chemical Engineering, Pusan National University*

**Korea Institute of Machinery and Materials*

†*e-mail : whkim@hyowon.cc.pusan.ac.kr*

*(Received July 15, 1999)*

**요 약**: 일반적으로 열가소성 복합재료는 섬유와 기지재료간의 결합력이 약하다는 단점을 가지고 있어 개발의 한계를 가져왔으나 점차적으로 수지의 개발, 공정의 개선, 계면상의 도입으로 지속적인 물성 향상을 이루고 있다. 특히 계면상의 도입은 외부에서 받은 충격을 잘 흡수할 뿐만 아니라 기지재료와 섬유와의 결합력을 높여 준다. 본 연구에서는 탄소섬유의 전기전도성을 이용하여 전착(electrodeposition)에 의해 탄소섬유와 수지 사이에 계면상을 도입하였으며 계면상 물질과 폴리프로필렌 수지와의 약한 결합력을 개선하기 위해 modified polypropylene을 수지에 첨가하였다. 대표적인 열가소성 수지인 폴리프로필렌을 기지재료로 사용하여 복합재료를 제조하여 층간전단강도, 충격강도 등의 기계적 물성을 평가한 결과, 전착을 통한 계면상을 도입하였을 경우가 물성이 우수함을 확인할 수 있었다. 전착 공정에서는 anhydride 또는 free acid group을 가진 반응성 고분자를 사용하여 수용액상에서 전하 운반체 역할을 수행할 수 있게 하였고 고분자의 종류를 달리하여 계면상 물질의 변화에 따른 복합재료의 물성 차이를 평가하였다. 또한 함침 용액의 농도, 전류밀도 및 전착시간을 변화시키면서 탄소섬유에의 전착수율을 평가하였다.

**ABSTRACT**: In general, the development of thermoplastic composites has been confronted with difficult problems such as the weak bonding strength between fibers and matrix. However, now, such problems are being surmounted by the development of resins, the improvement of processes, and introduction of interphase. Especially, the introduction of interphase between fiber and matrix can help a dissipation of the impact energy and provide a good adhesion between fibers and matrix. In this study, polymeric interphase was introduced by electrodeposition, modified polypropylene was added to improve the weak bonding strength between interphase and polypropylene matrix. By evaluation of interlaminar shear strength and impact strength of the composites, it was found that composites with introduced composites showed higher mechanical properties than those of composites without interphase. Reactive polymers which have either anhydride or free acid functional group were used as interphase materials, and these polymers also behave as charge carrier in aqueous solution during the electrodeposition process. Weight gain on the carbon fibers was evaluated by changing process parameters such as concentration of solution, current density, and electrodeposition time.

*Keywords*: *thermoplastic composites, electrodeposition, interphase, polypropylene, carbon fiber.*

## 서 론

최근 들어 PEEK를 비롯한 우수한 성능의 열가소성 수지들이 많이 개발됨에 따라 1980년대 후반까지 복합재료 시장의 80% 이상을 점유하고 있던 열경화성 수지를 강인성 및 저장안정성 등이 우수한 열가소성 수지로 대체하려는 노력들이 선진 각국에서 경주되고 있으며, 열가소성 복합재료에 대한 관심과 수요가 급격히 증가하고 있다.[1]

또한 열가소성 수지와 열경화성 수지는 물성면에서 장단점을 보완적으로 가지고 있으므로 이러한 물성의 차이를 극복하려는 연구가 동시에 이루어지고 있다. 이에 따라 열가소성 수지는 새로운 수지의 개발과 공정의 개선, 계면상(interphase) 도입[2,3] 등으로 섬유와 기지재간의 약한 결합력를 보완하고 프리프레그의 제조시 생기는 함침(impregnation) 문제를 상당히 개선하여 앞으로 복합재료의 다양한 용도개발과 더불어 점차 차세대 복합재료로서 각광받고 있다.[4]

본 연구진은, 전기 전도성을 갖는 탄소섬유에 전착에 의한 방법으로 계면상을 도입하여 열경화성 복합재료의 충격강도와 층간전단강도 모두를 향상시킬 수 있음을 확인한 바 있다.[5,6]

본 연구에서는 충격강도가 우수한 열가소성 복합재료의 물성에 계면상이 어떤 영향을 미치는지 연구하기 위하여 대표적 열가소성 수지인 폴리프로필렌을 사용하여 반응성 계면상이 도입된 탄소섬유와 복합재료화 하였다. 그러나 폴리프로필렌을 탄소섬유로 강화시킬 경우, 결합력을 가질 수 있는 작용기가 없어서 섬유와의 결합력이 약하고 점도가 높아서 복합재료 제조 공정상 문제가 발생하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 섬유와 기지재 사이의 결합력을 높일 수 있는 계면상과 modified polypropylene (MPP)을 동시에 도입하였으며, 기지재료인 폴리프로필렌도 함침성을 향상시키기 위해 유동성이 아주 우수한 등급(MI=400)을 사용하였다. 수용액에서 계면상 물질을 탄소섬유에 전착시키기 위하여 음이온화가 가능한 수용성 고분자를 선택하고 섬유표면에 작용기를 잔존시켜 기지재료와의 결합을 일으키게 하고 전착된 고분자의 두께를 최적화함으로써 복합재료의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 일반적으로 계면상의 두께가 0.1~0.2 $\mu$m인 경우, 계면상이 없는 기존 복합재료보다 높은 충격강도를 얻을 수 있다고 보고되어 있으며[6,7] 이러한 두께를 얻기 위하여 전착(electrodeposition) 공정변수의 최적화가 필요하다. 계면상의 두께는 식 (1)로 구할 수 있는데, 이 식으로부터 전착공정에서 쉽게 조절할 수 있는 수율을 조절하여 두께를 최적화할 수 있다. 본 연구에서 사용된 계면상 물질인, poly(methyl vinyl ether-*co*-maleic anhydride) (MVEMA)에 대한, 수율변화에 따른 계면상의 두께변화를 계산해보면 0.4~0.9% 범위의 수율에서 0.1~0.2 $\mu$m의 계면상을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

$$R_c = \sqrt{\frac{W\rho_f R_f^2}{\rho_i} + R_f^2} \quad (1)$$

$R_c$ = Radius of coated fibers
$W$ = Weight gain
$\rho_f$ = Density of fiber
$\rho_i$ = Density of interphase materials
$R_f$ = Radius of fiber

## 실 험

**전착고분자의 선정.** 전착에 의해 형성된 계면은 유연하여야 하고 수지와의 반응성을 가져야 하기 때문에 flexible한 주쇄와 free acid 또는 maleic anhydride group을 가진 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. Anhydride group은 가수분해되면 카르복실 이온과 카르복실산 관능기를 형성하는데, 카르복실 이온은 charge carrier 역할을 수행할 수 있고 잔류 카르복실산 관능기는 수지와의 반응성을 가질 수 있다. 위와 같은 점을 고려하여 poly(methyl vinyl ether-*co*-maleic anhydride) (MVEMA)와 poly(ethylene-*co*-maleic anhydride) (EMA), Poly(methyl vinyl ether-alt-maleic acid) (MVEMAcid) (Figure 1)를 계면고분자로 선정하였다. MVEMA와 EMA, MVEMAcid는 물에 용해될 수 있으므로, 용매로서 증류수를 사용하였으며 암모니아수를 전해질로 사용하였다.

**실험방법 및 재료.** 전착 cell의 구조를 Figure 2에

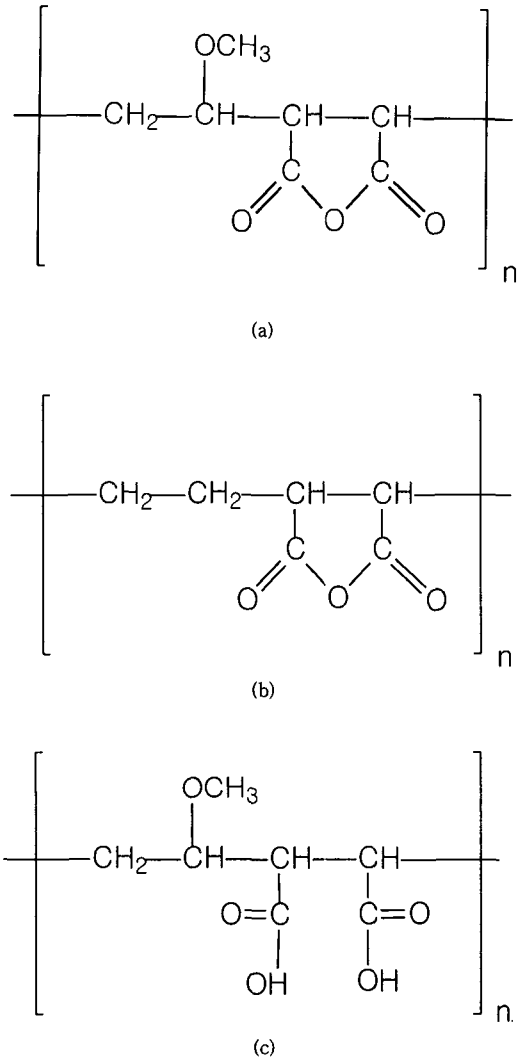



**Figure 1.** Chemical structures of interphase materials; (a) poly(methyl vinyl ether-*co*-maleic anhydride), (b) poly(ethylene-*co*-maleic anhydride), and (c) poly(methyl vinyl ether-alt-maleic acid).

나타내었다. 탄소섬유 다발(strand)을 알루미늄 재질인 H형의 frame (5×8 cm)에 감아서 작업전극으로 하였고, 상대전극은 내부식성이 좋은 dimensional stable anode (DSA; tantalum oxide coated with magnesium oxide)를, 5×12×0.3 cm의 크기로, 작업전극 양쪽에 설치하였다. 복합재료 물성 측정용 시편을 제조하기 위하여 위의 cell을 그대로 scale-up

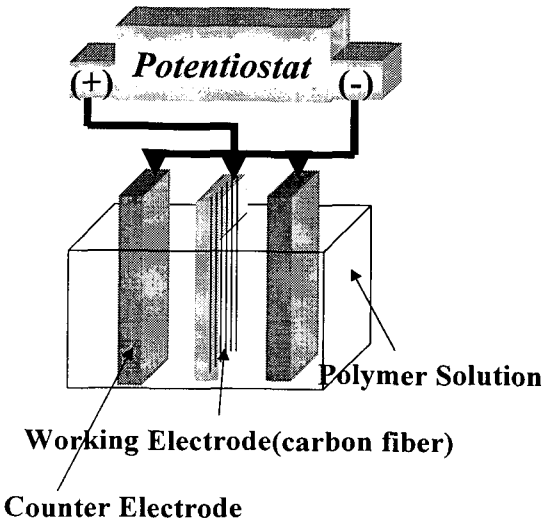



**Figure 2.** Schematic diagram of an electrodeposition cell.

하였으며, 전극은 stainless steel을 사용하였다.

EMA ($M_n$=100000~500000), MVEMA ($M_n$=79500), MVEMAcid ($M_n$=67000) 및 암모니아수는 미국 Aldrich사의 시약을 사용하였다. 전원 공급장치는 EG&G사의 potentiostat/galvanostat Model 362를 사용하였으며, 양극에서 전착을 실시하였다. 전착에 사용된 탄소섬유는 태광산업(주)의 oxidation 처리 후 sizing 처리가 되지 않은 12K (TZ-307) 다발을 사용하였다. 기지재료는 열가소성 범용수지로서 MI값이 400인 폴리프로필렌(대림산업)을 사용하였고, 계면상 물질과 열가소성 수지 사이의 결합력을 높이기 위해 호남석유화학(주)의 modified polypropylene (MPP) PH-200을 사용하였다.

**복합재료의 제조.** 복합재료는 계면상이 도입된 탄소섬유의 함침, 프레스 몰딩, 고형화 단계에 따라 제조하였다. 함침은 MPP를 10% 함유한 PP를 xylene에 용해시키고 PP의 유동성을 고려해 melting point보다 높은 온도인 160 ℃를 유지하면서 섬유로의 침투가 충분히 일어나도록 하였다. 그 다음, 오븐에서 약 100 ℃의 온도로 가열시켜 용매를 제거하여 프리프레그를 제조하였다. 만들어진 프리프레그를 일방향으로 적층한 후, 프레스에서 180 ℃/10분 동안 가열한 후 가압상태에서 자연냉각시켰다. 프레스 가

공 후 제조된 복합재료를 층간전단강도와 충격강도 시험을 위해 절단하였다.

## 결과 및 고찰

**필름 형성 메카니즘의 규명.** 전착된 공중합체가 어떻게 탄소섬유 표면에 코팅되는지 알아보기 위하여, 전착 전 분말 상태와 수용액 상태의 MVEMA 적외선 분광 스펙트라를 서로 비교하였다(Figure 3). 분말 상태에서는 1720~1800 $cm^{-1}$에서 anhydride의 전형적인 피크가 나타났으나 $NH_4OH$를 함유한 수용액에 용해된 MVEMA는 1710 $cm^{-1}$에서 전형적인 carboxylic acid의 carbonyl(C=O) 피크가 나타났고, 2700~3500 $cm^{-1}$사이에서 광범위한 carboxylic acid dimer의 OH 피크가 나타났다. 따라서 anhydride기가 수용액상에서 -OH에 의해 carboxylic acid와 carboxylate anion으로 분해되어 MVEMA는 (+)로 대전된 탄소섬유에 전착하게 된다.

반응 초기에는 전착고분자와 물의 전기분해 현상이 일어난다. 전기분해 현상이 어느 정도 진행되면, 대전된 고분자가 탄소섬유 쪽으로 이동하게 되며, 탄소섬유 표면에 점차 고분자가 흡착되게 된다. 전착된 고분자의 양이 많아지면서, 농도차이에 의하여 물분자가 코팅면 밖으로 빠져 나오는 전기삼투 현상이 일어나 고분자가 더욱 조밀하게 부착된다. 그러나 반응이 계속 일어남에 따라서 탄소섬유 표면에서 물의 전기분해에 의한 산소기체가 발생하여 전착된 고분자가 다시 소실되는 현상이 일어나기도 한다.[3,5,8] Figure 4에 고분자의 전착과 전착된 고분자가 산소발생에 의해 소실되는 과정을 나타내었다.

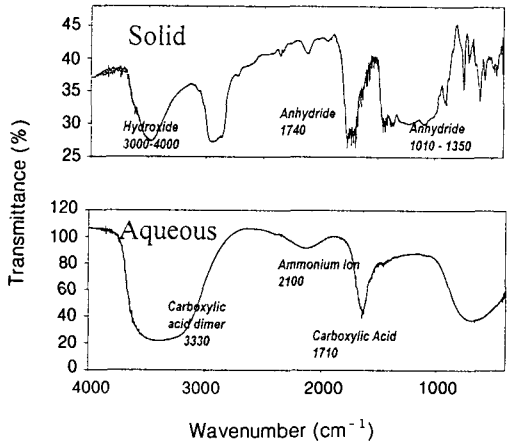



**Figure 3.** IR spectroscopy of the solid and aqueous MVEMA.

**전착공정변수 연구.** 계면상 물질의 전착공정변수로써, 농도, 전류밀도, 전착시간, 세척시간을 설정하였다. 전착공정변수 연구에서, 수율은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 먼저 전착 실험을 실시하기 전, H형 프레임에 탄소섬유를 감은 후 탄소섬유표면의 수분을 제거하기 위하여 80 ℃/1 hr 동안 건조오븐에서 건조시킨 후 중량을 측정한 다음 전착 실험이 끝난 프레임을 꺼내어 2분 정도 방치시켜 흘러내리는 고분자를 제거하고, 100 ℃/2 hr 동안 수분을 제거한 후의 무게를 측정하여 실험 실시 전과 후의 중량차이로 수율을 계산하였다.

**농도 변화에 따른 수율변화.** 전류밀도를 100 mA/g, 전착시간은 10분, pH는 11로 고정하고 고분자의 농도를 0~1.4%까지 변화시키면서 수율을 측정하였다. EMA의 경우에는 암모니아 전해질 수용액에서 약 1%까지 용해시킬 수 있었다. 이 실험은 상온에서

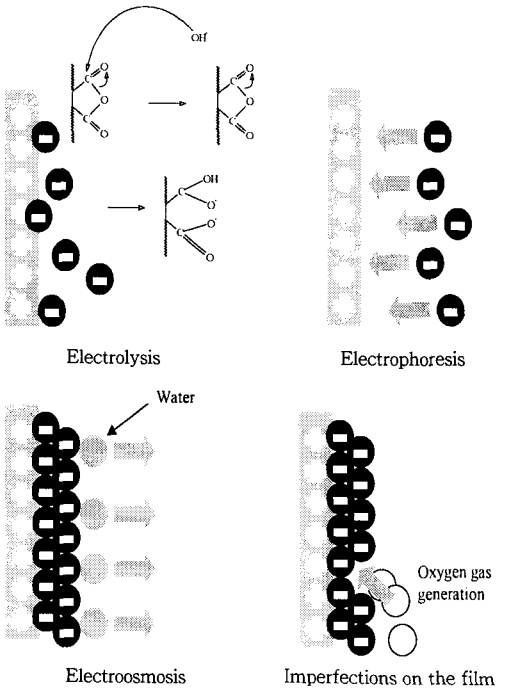



**Figure 4.** Mechanism of electrodeposition.

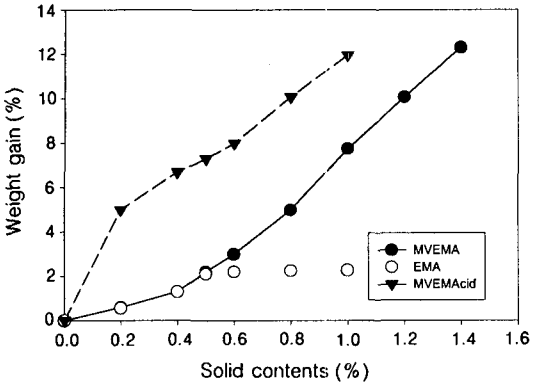



**Figure 5.** Weight gain as a function of solid contents: 100 mA/g of current density, 10 min of deposition time, and 11 of pH.

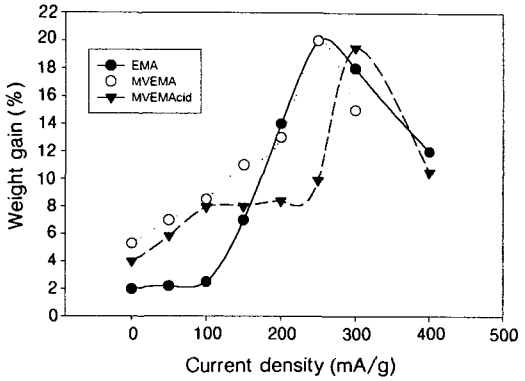



**Figure 6.** Weight gain as a function of current density: 1% of solid contents, 10 min of deposition time, and 11 of pH.

실시되었으며, 수분을 제거하여 수분에 따르는 수율의 변화를 최소화하였다. 고분자의 농도를 변화시키면서 전착수율을 측정한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 전반적으로 고분자의 농도가 증가할수록 용액상의 점도가 증가하고 concentration coagulation이 일어나 수율이 증가함을 알 수 있다.

MVEMA와 EMA 경우 초기 0.5%까지는 수율변화율이 거의 같았다. EMA의 경우 수용액상에서 포화상태로 용해되는 농도는 1%까지이며 농도를 0.5% 이상으로 증가시켜도 수율은 거의 변화하지 않았다. 반면 MVEMA의 경우는 0.5% 이후에 오히려 수율 증가율이 높아지는데 이는 MVEMA의 곁가지인 methoxy기의 산소가 비공유전자쌍을 갖고 전기음성도가 높으므로 탄소섬유에 부착될 확률이 더 높기 때문으로 해석된다. MVEMAcid의 경우에는 MVEMA에서의 anhydride기 대신에 카르복실기가 곁가지에 붙어있는 것으로 물에 대한 용해도가 높기 때문에 free acid group의 농도가 높아 탄소섬유에의 전착수율이 더 높은 것으로 판단된다.

**전류밀도 변화에 따른 수율변화.** 계면상 물질인 MVEMA, EMA, MVEMAcid의 농도는 1%, 전착시간은 10분, pH는 11로 고정하고 전류밀도를 0~400 mA/g까지 변화시키면서 수율을 측정하였다. 과전류가 걸렸을 때의 변화를 관찰하여 경향을 분석하고 최적 범위의 전류밀도를 정하고자 하였다. 이 실험은 실온에서 실시하였고 수분에 대한 영향을 최소화하기 위해 전착을 하기 전 후에, 100 ℃ 진공오븐에서 탄소섬유에 부착된 수분을 제거한 후 중량을 측정하였다. 수율의 측정은 전착이 되어있는 시편의 중량에서 전착하기 전의 시편의 중량 차이로 수율을 계산하였다. 전류밀도에 따른 전착수율을 측정한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 전반적으로 전류밀도가 증가할수록 탄소섬유의 potential이 증가되어 음극을 띄는 반응성 고분자 물질이 양극으로 연결된 탄소섬유 표면에 더 많이 부착하게 된다.

MVEMA와 EMA의 경우 전류밀도 250 mA/g에서 최대수율을 갖는다. 그러나 그 이상의 과도한 전류밀도는 물의 전기분해에 의해 탄소섬유 표면에서 산소기체가 발생하고 산소기체는 필름형성을 저해하는 역할을 하여 전착된 고분자를 오히려 제거시키기 때문에 수율이 크게 감소하게 된 것으로 추정된다. MVEMAcid의 경우는 200~400 mA/g 사이에서 필름형성의 변화가 일어났고 300 mA/g에서 최대수율을 나타내었다.

**반응시간에 대한 영향.** 고분자의 농도는 1%, 전류밀도 100 mA/g, pH 11의 조건에서 전착시간을 0~30분까지 변화시키면서 수율을 측정하였다. 전착시간의 증가에 따른 수율의 변화를 측정한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 전착시간이 증가함에 따라 8~10%까지 수율이 증가하다가 다시 감소하였다. 이는 electrophoresis와 electrolysis 반응에 의해 탄소 섬유 표면에 고분자 필름이 형성되기 시작하고 점차 전착수율이 증가함에 따라 형성된 필름의 두께가 점점 두꺼워지면서 탄소섬유의 electrode potential

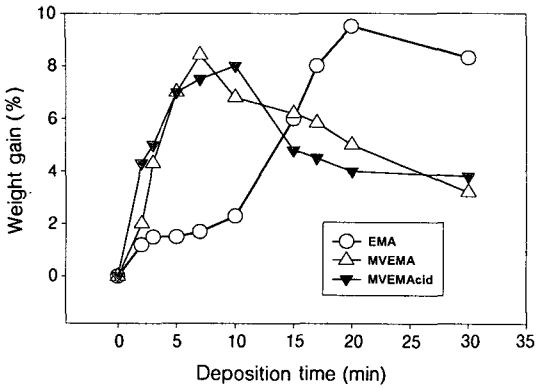



**Figure 7.** Weight gain as a function of deposition time: 100 mA/g of current density, 1% of solid contents, and 11 of pH.

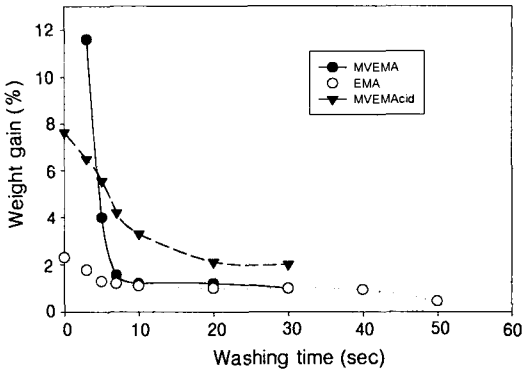



**Figure 8.** Weight gain as a function of washing time: 100 mA/g of current density, 1% of solid contents, 11 of pH, and 10 min of deposition time.

도 동시에 증가하게 된다. 이는 필름 내부의 산소 발생량을 증가시켜 형성된 필름을 탈착시키기 때문에 결과적으로 전착 수율의 감소를 야기시킨다.

**세척시간에 대한 영향.** 일반적으로 전착에 의해 탄소섬유 표면에 형성된 계면상 물질들은 일정한 두께 이상에서는 결합력이 약하고 불순물이 많이 함유될 것으로 예상된다. 특히, 전해질 수용액상의 암모니아수가 잔류할 것으로 예상되어 복합재료의 제조시 물성 차이를 가져올 수 있다. 따라서 아세트산 수용액으로 세척함으로써 염기성 잔류물을 중화시키고 옴이온의 상태로 남아있는 고분자 물질들을 제거하여 수율을 조절하였다. 일반적으로 0.1~0.2 $\mu$m 두께의 계면상을 도입할 경우 복합재료의 물성을 극대화시킬 수 있으므로 이에 적합한 수율의 범위를 약 0.4~0.9%로 설정하였다. 최적필름 두께를 정하기 위해 세척시간을 0~30초까지 변화시키면서 수율의 변화를 측정하였다. MVEMA, EMA, MVEMAcid의 경우 모두, 20~30초간 세척하면 결합력이 없는 고분자는 제거되고 탄소섬유와 결합력이 있는 고분자만 남아 일정한 수율을 나타내었다. MVEMA와 EMA의 경우, 20초를 최적세척조건으로 설정할 경우, 전착수율은 약 1% 정도였으며, MVEMAcid의 경우 30초를 최적세척조건으로 설정할 경우 전착수율은 약 2% 정도였다 (Figure 8 참조).

**층간전단강도 (ILSS, Interlaminar Shear Strength).** 전착에 의해 계면상이 도입된 복합재료 시편과 계면상이 도입되지 않는 복합재료 시편을 비교 실험하였고, 기지재인 폴리프로필렌 (MI=400)과 계면상물질과의 상용성을 위해 MPP를 10% 첨가한 것과 MPP를 첨가하지 않은 시편을 비교하였다. 복합재료 제조는 프레스를 이용하였으며 190 ℃에서 성형하였다.

함침공정에서, 폴리프로필렌을 탄소섬유다발(12k strand)에 균일하게 함침시키기 어렵기 때문에 복합재료에서 섬유의 부피분율이 일정하다고 보기 힘들다. 본 연구에서 이러한 점을 고려하여 하나의 parameter 당 10개의 시편을 만들어 층간전단강도 시험을 실시한 후 시편의 탄소섬유 부피분율을 측정하여 부피분율 60%에서의 층간전단강도로 보정하였으며, 최대값과 최소값을 제외한 나머지 시편의 평균값을 Figure 9에 나타내었다. 층간전단강도는 maleic anhydride기를 가진 MVEMA와 EMA의 경우, 계면상이 없고 MPP를 첨가하지 않은 경우보다 각각 70%와 48% 정도의 향상을 보였으며, MVEMAcid는 약 37%의 향상을 보였다. MVEMAcid의 경우 세척 후 전착수율이 높아 층간전단강도 증가율이 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.

계면상을 도입한 시편과 도입하지 않은 시편의 파단 형태를 SEM 사진으로 나타내었다 (Figure 10 참조). 계면상을 도입하지 않은 경우 섬유-기지재료 사이의 결합력에 관계되는 작용기가 없는 상태이므로 층과 층 사이가 완전히 분리되어 있음을 알 수 있다. 반면 계면상을 도입한 경우 응력집중이 일어난 부분에서만 층간파괴가 일어났음을 알 수 있고 기지재가

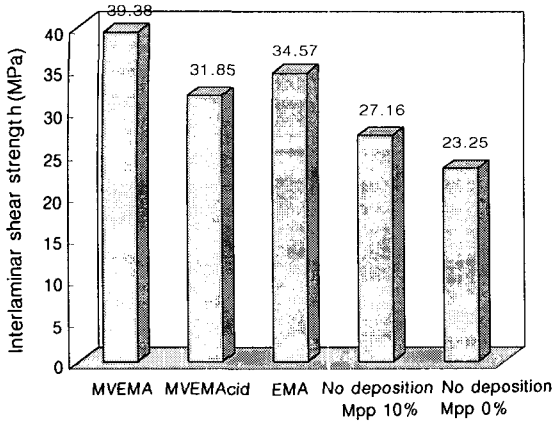
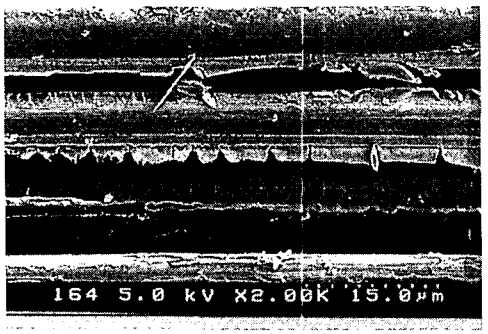
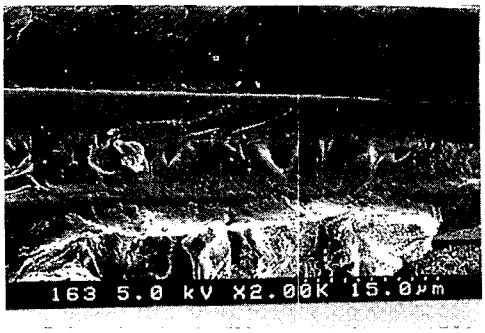



**Figure 9.** Interlaminar shear strnegth of thermoplastic CFRC according to the treatments.




(a)




(b)

**Figure 10.** SEM photomicrographs of the failure surfaces from the test specimens of interlaminar shear strength specimens: (a) with treatment of interphase materials and (b) without treatment of interphase materials.

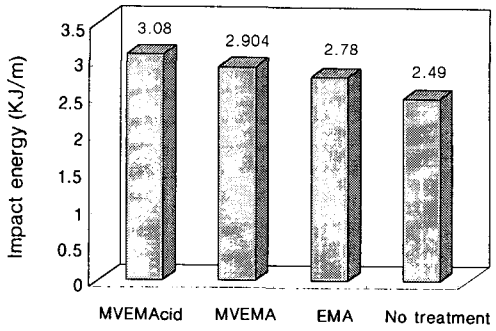
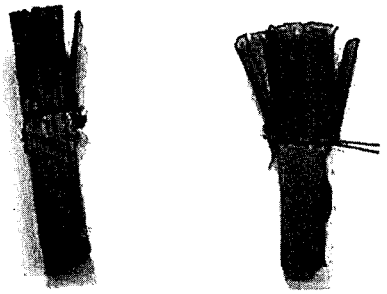



**Figure 11.** Izod impact strength.



(a) (b)

**Figure 12.** Photographs of the fractured izod impact test specimens: (a) with treatment of interphase material and (b) without treatment of interphase material.

섬유 표면에 보다 강하게 결합되어 있음을 나타내고 있다.

**Izod 충격강도.** 복합재료를 제조한 후 ASTM D256에 의해 Izod impact test를 한 결과 세척 후 전착수율이 높은 MVEMAcid 계면상을 도입한 복합재료가 가장 높은 내충격성을 가진 것으로 나타났다. MVEMAcid 계면상을 도입한 경우 계면상을 도입하지 않았을 경우보다 약 23% 향상된 충격강도를 나타내었고, MVEMA 및 EMA 계면상의 경우 각각 16%, 11% 정도 향상된 충격강도를 나타내었다 (Figure 11 참조). 따라서, 전착에 의한 계면상 도입은 열가소성 복합재료의 경우에도 내충격성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

파단면의 형태를 보면 층간 파괴가 일어나는데 일반적으로 외부에서 가한 응력은 전달되는 과정에서 층간의 결합상태에 따라 응력집중 현상이 발생하고 그러한 부분에서 우선적으로 파괴가 일어난다. 특히

열경화성 복합재료의 경우, 충격시험에서 응력파괴가 많이 발생하지만, 열가소성 복합재료의 경우 섬유-기지재간의 결합력이 약할 때 층간파괴 현상이 발생하게 된다. Izod 충격시험 후의 시편의 모습(Figure 12)을 관찰해 보면 계면상이 없는 복합재료의 경우 탄소섬유와 기지재료 사이의 결합력이 약하다고 판단된다. 따라서, 계면상을 도입한 복합재료의 층간 파괴를 일으키는데 더 많은 충격 에너지가 소비됨을 알 수 있다.

## 결 론

전착수율은 고분자의 농도, 전류밀도, 전착시간에 따라 상승하였으나 과도한 산소발생이 일어날 경우 감소하였다. 탄소섬유에 결합력 없이 전착된 고분자는 세척에 의해 대부분 제거되고 1~2%만 잔류하여 0.1~0.2 $\mu$m 두께의 계면상을 도입할 수 있었다. 그 결과 최적화된 계면상을 도입한 탄소섬유로 보강된 폴리프로필렌 복합재료의 충격강도와 층간전단강도 측정 결과, 층간전단강도의 경우 계면상을 도입한 경우가, 그렇지 않은 경우보다 40~70% 이상의 물성 향상이 있었으며, 충격강도도 10~20% 향상되었다. 따라서 전착공정에 의한 반응성 계면상 도입으로 열가소성 복합재료의 층간전단강도를 크게 향상시킬 수 있었으며 충격강도도 향상시킬 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 1997년 교육부 학술연구조성비(신소재분야)의 지원으로 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. F. L. Mathews, "Composite Materials: Engineering and Science", Champmnan & Hall, 1993.
2. R. V. Subramanian, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1929 (1980).
3. D. R. Hays and C. S. White, *J. Paint Technology*, **41**, 961 (1969).
4. Bor Z. Jang, "Advanced Polymer Composites: Princeples and Application", ASM International, 1994.
5. M. Kim, J. Kim, W. Kim, B. Kim, B. Hwang, and Y. Choi, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **9**, 894 (1998).
6. M. Kim, J. Kim, J. Bae, W. Kim, B. Hwang, and Y. Choi, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **10**, 336 (1999).
7. J. P. Bell *et al.*, *J. Adhesion*, **53**, 103 (1995).
8. A. S. Crasto, "Interphase Modification in Carbon Fiber Composites via Electrodeposition", Doctor Thesis, University of Washington State, 1986.