접착 및 계면 제7권 제2호, 2006년
〈연구논문(Original Articles)〉

Journal of Adhesion and Interface
Vol.7, No.2, 2006

고온 프레스를 이용한 자연섬유 복합재료 제조와 계면 결합 분석

이진우† · 황병선 · 이정훈 · 나창운[1]

한국기계연구원 복합재료팀, [1]전북대학교 신소재 공학부

(2006년 5월 4일 접수, 2006년 6월 8일 채택)

Fabrication of Natural Fiber Composites through Hot Press and Analysis of Interfacial Adhesion

Jin W. Yi†, Byung S. Hwang, Jung H. Lee, and Chang W. Nah[1]

KIMM Composite Materials Laboratory, [1]Chonbuk National University Advanced Materials Engineering

(Received May 4, 2006; Accepted June 8, 2006)

요 약: Jute와 PP의 계면 접착력을 향상시키기 위해 추가적인 단계 없이 친 환경적인 공정을 통해 MAPP를 적용하였고 자연섬유의 방향성 또한 부여하여 기존에 제안된 방법보다 우수한 기계적 물성을 나타내었다. 전단 속도를 일정하게 변화시켜 기지 수지의 용융점도 측정한 결과, 압출이나 사출 성형과 같이 높은 전단력이 작용하지 않는 고온 프레스에서도 MAPP를 증량함에 따라 섬유와의 결합 가능성을 높일 수 있음을 밝혔다. 더하여 MAPP와 jute 섬유의 계면에서 관능기 간 화학 결합이 생성됨을 FT-IR을 통해 확인하였다. 인장 강도의 경우 섬유 방향에서 높은 값을 보였으며 3 wt% MAPP 함량에서 최적화 되었고 인장 강성에서도 유사한 경향을 가졌다. 굴곡 강도는 인장에 비해 상대적으로 MAPP 함량에 따른 상승효과가 미비하였는데 함침의 영향으로 판단되었다.

Abstract: In order to effectively improve interfacial adhesion strength between polypropylene (PP) and jute fiber, we particularly incorporated maleic anhydride grafted PP (MAPP) into the matrix through the environment-friendly process without an additional method of process and had better mechanical performances by providing the alignment into the natural fiber than those of the conventional fabrication technology such as an extrusion or injection molding. We also proposed hot pressing method which applied relatively low shear to the composites and confirmed the chemical bonds among the functional groups of MAPP and jute using FT-IR approach. The concentration of MAPP for maximum tensile strength and modulus was optimized at 3 wt%. Flexural properties had no noticeable tendency to increase with MAPP contents compared to tensile strength, which could probably be explained by the degree in wetting of PP/MAPP matrix.

Keywords: *jute, polypropylene, composite, hot press, FT-IR*

1. 서 론

Jute[1,2], flax[3,4,5], hemp[6], kenaf[7,8] 등과 같은 자연섬유[9,10]는 몇 개의 지역에서 풍부하게 공급 받을 수 있으며 특별한 후 가공 없이 실제 적용이 가능하다. 특히 이러한 자연섬유들은 저 비용, 저밀도, 내마모성 및 친 환경 특성으로 인해 기존에 고분자 복합재료의 충전재로 이용되었던 무기섬유와 비교하여 경제성과 기계적 물성에서 경쟁할 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 다수의 연구들이 이러한 자연 재료들은 기계적 성질과 친환경 특성이 우수한 복합재료의 보강재가 될 수 있다는 사실을 증명하고 있다[7,9,11-13]. 친환경 유기물 보강재 중에는 목질[7,11,14]과 셀룰로스 섬유[12,15]가 많은 관심을 받고 있다. 이 두 재료는 오랫동안 플라스틱 산업에서 원가 절감형 충전재로서 사용되어 왔으며 내마모성, 다 관능성, 저 비중, 낮은 원가 등의 장점들이 고분자 복합재료에서 많은 응용을 낳았다. 더하여, 이미 자연섬유 보강재의 강도, 강성과 열가소성 고분자기지의 강인도가 결합된 복합재료가 자동차 산업[8,10]에 적용되고 있으며 그 시장을

† Corresponding author: e-mail: yjw0628@kmail.kimm.re.kr

확대해 나가고 있다.

이러한 많은 장점에도 불구하고 자연재료의 고분자 기지 복합재료 보강재로서 광범위한 응용이 제한되고 있다. 특히, 대 규모의 산업으로 발전하여 다양한 분야에 적용되기에는 공정 측면 및 재료 자체의 한계점들이 나타나고 있다. 이러한 취약성은 자연섬유와 polypropylene (PP)[7-9,11-13,15] 등의 고분자와의 극성 차이에 기인하며, 자연섬유 간의 강한 상호 작용이 고분자 기지에서 분산을 약하게 만든다. 자연재료를 이용한 고분자 복합재료의 주요한 한계점은 수분 흡수로 인한 물성 저하[15], 열에 대한 취약성[6,10], 균일하지 못한 품질과 기지 재료와의 부족한 접착성으로 인한 약한 계면강도 등으로 요약될 수 있다.

과거에도 상기 언급된 문제점들을 해결하기 위해 많은 연구와 제안들이 있었다. 대표적인 해결 방안으로는 자연재료, 특히 자연섬유를 이용한 고분자 복합재료 제조 시 보강재의 표면 처리[17]를 들 수 있다. 자연섬유는 많은 친수성 관능기를 가지고 있어서 표면으로부터 수분 흡수가 매우 용이하고 이로 인해 물성 저하를 불러 온다. 또한 소수성의 고분자 기지와의 결합도 방해 받아서 계면 강도 역시 취약하다. 이러한 자연섬유 표면의 성질을 몇 가지 방법들을 통해 변화시키면 어느 정도 해결 가능하며 기계적 성질 또한 보강되는 것을 알 수 있다. 대표적인 방법으로 셀룰로스 섬유 표면에 개질을 시도[12]하여 기지와의 접착성을 증가시키는 것을 들 수 있다. 표면 개질 방법으로 그래프트 중합, 플라즈마[9,11], 실란[17], 코로나 처리[16], 커플링제[12], 상용화제 및 기타 다른 화합물[4,13]을 적용한 방법 등이 있으며 이러한 화학적 표면 처리법들은 다소간 계면 접착력을 증가시켜 섬유와 기지 사이에 응력 전달을 용이하게 하는데 성공하였다. 그러나 추가적인 표면 개질[11,12]은 고가의 장비[10]나 공정을 이용하여 화학적으로 이루어지기 때문에 비용이 증가되고 처리가 어려운 유해 부산물이 발생한다[12]. 따라서, 자연섬유의 장점들이 다소 상쇄되는 영향을 미치게 된다.

자연섬유의 열에 대한 취약성과 균일하지 못한 품질에 대한 해결책으로는 공정을 최적화함으로써 해결이 가능하였다. 고분자 복합재료의 제조 공정으로는 사출 가공[8,17]이나 압출 가공[12] 방법들이 전통적으로 사용되었고, 고분자기지의 가공 온도는 자연섬유보다 높고 사출이나 압출 같은 높은 전단 혼합[1,2]의 환경에서 마찰로 인한 섬유 분해[14]를 일으킬 수 있으나 정밀한 온도와 압력 조정을 통해 최소한의 손상을 유도할 수 있다. 더하여, 단축 또는 이축 스크류를 이용하여 압출 하는 경우 전반적으로 자연섬유 고분자 복합 재료의 균일한 기계적 물성을 얻을 수 있고 대량 생산 체제를 갖출 수 있다. 그러나 사출 또는 압출 가공 방법은 단섬유[2] 형태로만 보강할 수밖에 없는데, 단섬유 보강은 섬유의 방향성이 무시되며 섬유의 overlap이나 interlock에서 유도되는 기계적 물성 향상은 기대할 수 없다[14].

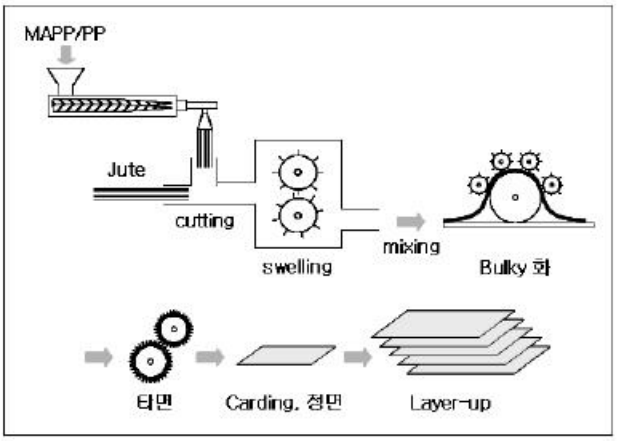

Figure 1. Schematic diagram of production process of jute/PP composite.

자연섬유 복합재료를 효율적으로 물성을 향상시키기 위해서는 기존의 표면 처리법과 가공 방법을 개선해야 하며 두 가지 주요한 문제를 해결해야 한다. 첫째, 경제성과 생산성을 위해 추가적인 단계 없이 자연섬유와 고분자기지 간의 계면강도를 증가시킬 수 있어야 한다. 둘째, 장섬유 형태의 보강재를 투입하여 효과적으로 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 공정이 필요하다.

이러한 문제점을 동시에 해결하기 위한 공정으로 매트 보강 복합재료[14]를 들 수 있다. 매트 보강 복합재료는 1970년대에 소개 되었으며 고온 프레스를 이용하여 매우 저렴한 비용으로 복합재료를 만들었다. 기계적 물성 측면에서도 사출 성형, 플라이 적층법과 비교하여 동등 수준이며 대표적인 예로는 유리 매트 PP 기지 복합재료[10,19]가 있다. 매트 공정과는 전반적으로 다른 과정을 가지고 있지만, 최종적으로 유사한 매트를 만들어서 고온 프레스로 가공하는 carding 공정(Figure 1)을 이용하면 장섬유 형태의 보강재를 투입 할 수 있다. 먼저 기지 재료를 요구되는 함량 비로 혼합하고 이축 압출기를 이용하여 가공한다. 상기 블렌드 수지는 다수의 미세 구멍을 가진 spinneret die를 통해 섬유화 하고 적절한 길이로 절단한 다음 이 블렌드 섬유에 자연섬유를 투입하고, swelling 공정에서 부풀린 후, 공기를 이용하여 이송하면서 균일하게 섞었다. 혼합된 복합섬유는 bulky화하여 carding하게 되는데, 이때 어느 정도 일방향성을 가지게 된다. 방향성을 가진 복합섬유의 매트는 기계적 물성 테스트를

위해 방향성을 유지하면서 적층하여 고온 프레스로 패널을 제작한다. Carding 공정을 통해서 자연섬유 역시 PP 섬유와 혼합되어 매트로 가공되기 때문에 장섬유로 유지가 가능하다. 공정 중에서 균일하게 PP 섬유와 혼합될 수 있기 때문에 일정한 기계적 물성 구현에 문제가 없다.

Carding 공정에서 자연섬유와 PP 기지 사이의 계면 접착력을 증가시키기 위한 방법으로는 PP에 maleic anhydride grafted PP (MAPP)[15]를 투입하게 된다. MAPP는 잘 알려진 커플링제(coupling agent)로서 컴파운딩하여 PP/MAPP 블렌드를 만들고 이를 이용하여 매트를 제작한다. 그러나 기존에 자연섬유를 전 처리하는 방법과 같은 효율로 표면이 개질되는 효과를 예상할 수 없다. 또한 고온 프레스와 같이 낮은 전단 속도와 높은 혼합 효과를 기대할 수 없는 조건에서 MAPP와 자연섬유가 화학 반응을 하여 계면강도가 증가 되는지는 의문이다.

본 연구에서는 자연섬유와 PP/MAPP 기지가 고온 프레스 조건에서 에스테르 반응을 하는 지와 이를 통해서 자연섬유 PP 복합재료의 기계적 물성이 향상될 수 있는지의 여부에 초점을 맞추었다.

2. 실 험

2.1. 재료

자연섬유 고분자 복합재료 제조를 위해 본 연구에 사용된 재료는 열가소성 고분자 기지재로서 PP (HP652P, Polymirae사)을 적용하였고, 커플링제는 MAPP (E-43, Eastman사)였다. MAPP는 중량평균 분자량이 9100 g/mol이며 acid number는 47 (mg KOH/g)이다. 자연섬유는 방글라데시 jute로서 1.35 g/cm^{3}의 밀도에 40~120 μm 직경의 연속섬유 제품을 사용하였다.

2.2. 시편제작 및 분석

실험용 시편은 각 변수 별로 전체 실험을 통해 데이터 당 5개씩 제조하였다. PP/MAPP 블렌드는 순수 PP 대비하여 MAPP를 무게 비로 0, 1, 3, 5 wt% 비율을 선택하여, 이축 압출기를 통해 고온 혼합하였다. PP/MAPP 블렌드는 100 kg 단위의 섬유방사 공정을 거친 후 jute 섬유와 함께 부풀리고 혼합하였다. Bulky화 후 타면하고 carding, 정면 공정을 통하여 매트를 제작했다.

섬유의 제조 공정에서 얻어진 매트 형태의 jute/PP를 일방향으로 적층하여 복합재료 패널을 제조하였다. 패널은 50톤 및 150톤 유압 프레스를 이용하여 200°C에서 2분간 34 kg$_f$/cm^{2}으로 가온 가압한 후 50톤의 냉각된 프레스에서 압력을 가한 상태에서 냉각시켜 패널을 제작하였다. 패널의 크기는 200 × 190 mm 이었고, 테스트 시편은 템플렛에 의하여 펀칭 작업하여 최종 시험 규격인 ASTM D-638 및 D-790에 따라 만들어졌다.

Jute와 PP/MAPP 블렌드 섬유와의 화학적 결합을 확인하기 위해 프레스로 제조된 최종 시편에서 jute 섬유를 분리하였다. 시편을 잘게 분쇄하고 과량의 xylene에 투입하여 3 시간 동안 130°C 온도에서 교반하여 PP와 미 반응 MAPP를 녹여 내었다. 과량의 비용매를 이용하여 침전, 세척하고 jute 섬유만 분리한 후, 80°C 진공 오븐에서 8 시간 건조하여 분석 시편을 얻었다.

기계적 특성 시험을 위해서 사용된 장비는 3톤 load cell의 Instron 5567과 데이터 수집 장치(MDS-4P, 명진테크) 등을 사용하였다. 인장시험에서 crosshead 속도는 2 mm/min로 하였으며 스트레인 게이지는 FCA-5-11-1L (Tokyo Sokki Kenkyuio사) 였다. 굴곡시험 속도는 2 mm/min였고 span 길이는 51 mm로 두고 시험하였다.

화학적 결합 확인을 위한 jute 섬유 분석은 FT-IR (Abb Bomem MB 100모델)로 시행하였다. PP는 가열하여 얇은 필름 형태로 측정하였으며 복합재료 시편에서 분리된 jute 섬유와 MAPP는 KBr과 함께 분쇄하여 진공 하에서 펠렛을 제작하였다. 분해능은 4 cm^{-1}, 64번 주사하여 측정하였다.

순수 PP와 PP/MAPP 블렌드의 용융점도를 측정하기 위한 장치는 Bohlin Instruments사의 Rheometer System Model Gemini 150/200이었다. Instantaneous melt viscosity는 200°C에서 용융된 수지를 평행 판을 통해 일정한 속도로 전단력을 증가 시켜 측정하였다. 전단 속도는 ~10^2 까지 sweep time 200초 동안 상승 시켰으며, 잔류 응력을 제거하기 위해 190°C에서 3분 동안 샘플을 방치한 후 진행하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. PP/MAPP 용융점도

순수 PP 수지와 MAPP의 블렌드 양에 따른 용융점도의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 블렌드 수지의 용융점도는 낮은 전단속도(0~20) 구간에서 MAPP 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었고, 비교적 높은 전단속도(20~10^2) 구간에서는 MAPP 함량에 따른 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 압출이나 사출과 같은 높은 전단력이 작용하는 가공 방법에서는 MAPP 증량에 따른 용융점도의 뚜렷한 감소를 유도할 수 없으나 낮은 전단력의 고온 프레스에서는 높은 점

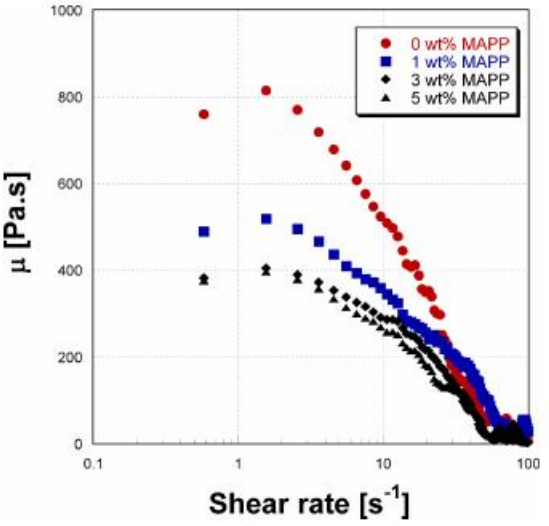

Figure 2. Melt viscosities with content of MAPP at various shear rates.

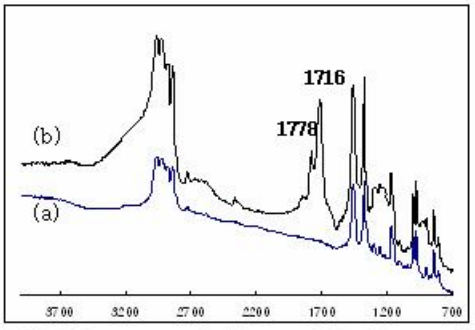

Figure 3. FT-IR spectra of: (a) neat PP, (b) neat MAPP.

도 하강을 얻을 수 있음을 나타낸다. 기지 수지의 용융점도는 가공 중 섬유와의 접촉 면적과 화학적 결합 기회에 영향을 미치는데, 고온 프레스 조건에서 MAPP 투입하여 기지 수지의 용융점도 감소 효과를 볼 수 있었다.

3.2. FT-IR을 이용한 계면 분석

Jute 섬유는 다른 자연섬유들과 유사하게 친수성의 OH 기를 다수 포함하고 있으며 이로 인해 소수성의 열가소성 고분자와 강한 계면 접착력을 기대 할 수 없다. 따라서 복합화 하였을 때 인장 강도, 굴곡 강도 등의 기계적 물성 또한 취약하다. 이러한 단점을 극복하기 MAPP 등의 커플링제로 자연섬유를 미리 표면 처리[3,17]하는데, 상기 과정을 통해 jute의 OH 기와 MAPP의 anhydride가 에스테르 결합을 형성하고 기계적 물성 또한 향상된다는 사실이 이미 보고되어 있다 [1,3,12,17].

그러나 기존의 표면 처리 과정이 친 환경적이지 못하며 공정 단계가 추가되는 단점으로 인해, 본 연구에

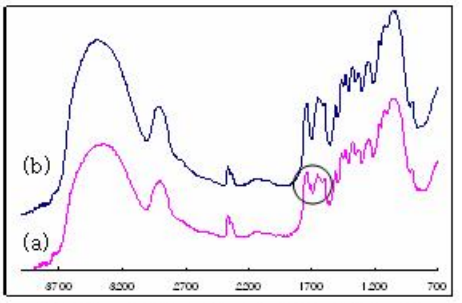

Figure 4. FT-IR spectra of: (a) jute fiber separated from composite specimen, (b) neat jute fiber.

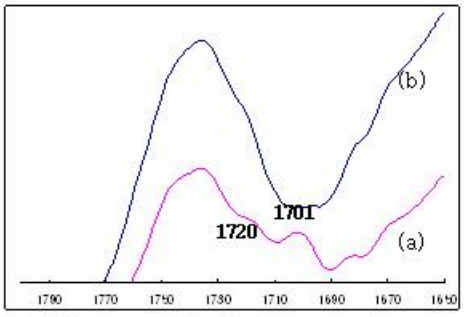

Figure 5. Differences of FT-IR spectra between: (a) jute fiber separated from composite specimen (b) neat jute fiber.

서는 PP/MAPP 블렌드 섬유와 jute 섬유를 물리적으로 혼합한 후 이를 고온 프레스 공정에서 간접적으로 결합시켰다. Figure 3의 IR 스펙트럼을 살펴보면 PP와 비교하였을 때, MAPP의 특성 피크 값은 1716, 1778 cm^{-1} 나타나며 이것은 MAPP의 anhydride와 diacid에서 기인한다[12].

Figure 4는 순수 jute 섬유와 시편에서 분리된 jute 섬유의 IR 스펙트럼을 비교한 것이다. Jute와 복합화된 PP/MAPP 블렌드는 PP 함량 대비 5 wt%의 MAPP가 투입된 기지였다. 이는 복합재료의 최적 물성과는 무관하게 jute와의 반응 여부를 판별하기 위해 최대의 MAPP 함량으로 선택하였다. PP와 미 반응된 MAPP는 높은 온도의 용매를 이용하여 제거하였으며 시편에서 jute만을 추출하였다. 전 구간에 걸쳐 순수 jute와 분리된 jute 섬유는 거의 동일한 스펙트럼을 나타내었으나 1700 cm^{-1} 주위에서 미세한 불일치를 보였다.

Figure 5는 불일치되는 구간을 확대한 스펙트럼으로, 순수 jute 섬유와는 달리 1701, 1720 cm^{-1}에서 새로운 피크를 나타냈다. 이 피크는 PP 또는 jute에서는 관찰할 수 없는 구간이며, MAPP에서만 기인할 수 있는 위치이다. MAPP는 앞서 기술한 바와 같이 1716, 1778 cm^{-1}의 특성 피크를 가지고 있지만 jute에서 관찰된 피크의 위치는 이동되어 있다. 이를 통해서 단순히 MAPP가 jute와 혼합된 형태가 아닌 MAPP와 jute 각

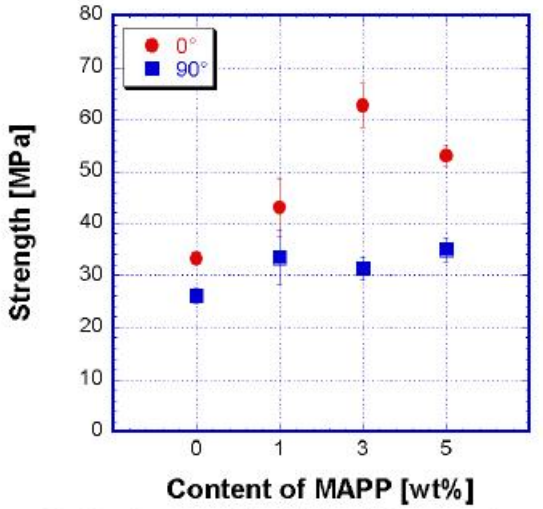

Figure 6. Tensile strength of jute/PP composites with various weight percentages of MAPP.

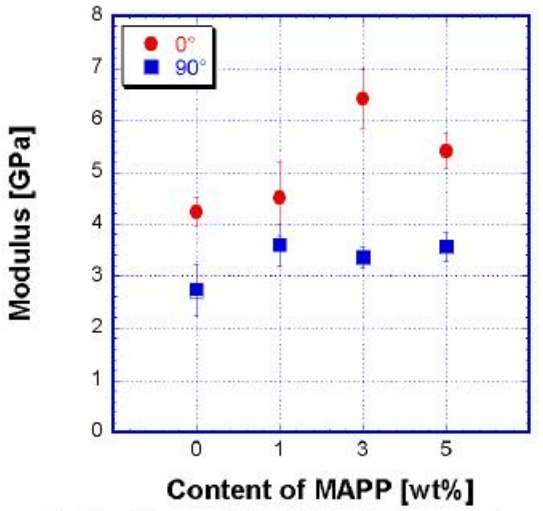

Figure 7. Tensile moduli of jute/PP composites with various weight percentages of MAPP.

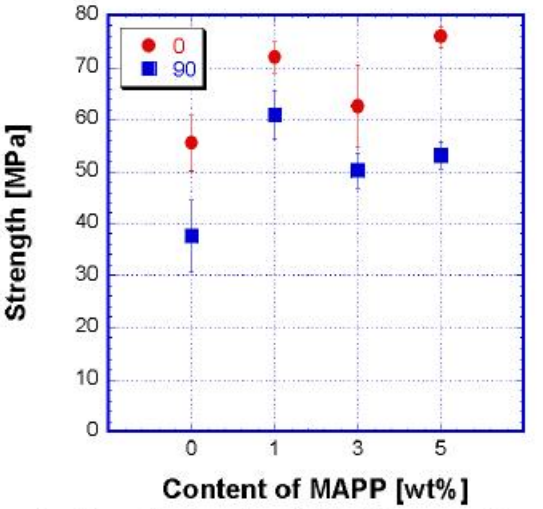

Figure 8. Flexural strength of jute/PP composites with various weight percentages of MAPP.

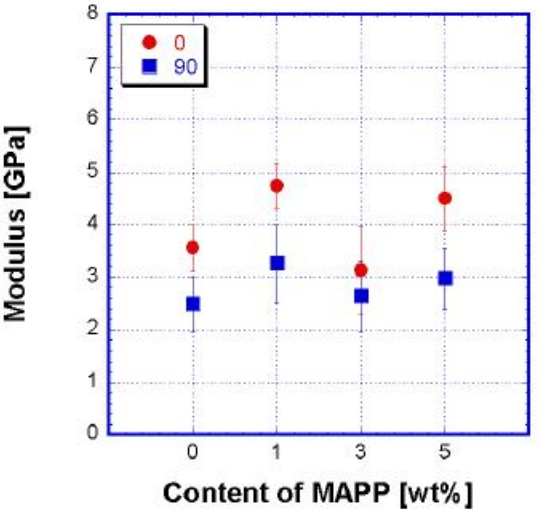

Figure 9. Flexural moduli of jute/PP composites with various weight percentages of MAPP.

각의 관능기가 화학적으로 결합하여 새로운 관능기를 형성한 것으로 판단할 수 있다. 또한 PP/MAPP 블렌드를 이용한 고온 프레스 공정도 jute와의 화학 결합이 가능하며 이를 통해 PP와 jute와의 계면 접착력 향상이 이루어 질 수 있음을 알 수 있다.

3.3. 복합재료의 인장 및 굴곡 물성

PP/MAPP 블렌드는 이축 압출기를 이용하여 무게 비로 0, 1, 3, 5 wt% 혼합하였다. 상기 블렌드는 다수의 미세 구멍을 가진 spinneret die를 통해 섬유화 하였다. 상기 블렌드 섬유에 무게 비로 50/50 비율로 jute 섬유를 투입하고, swelling 공정에서 부풀린 후, 공기를 이용하여 이송하면서 균일하게 섞었다. 혼합된 복합 섬유는 bulky화하여 carding하게 되는데, 이때 일방향성을 가지게 된다. 방향성을 가진 복합섬유의 매트는 기계적 물성 테스트를 위해 방향성을 유지하면서 적층하였다. 적층된 매트는 고온 프레스와 금형을 이용하여 일정한 두께의 패널을 제작하였다. 인장은 4.3 mm, 굴곡 시편은 3.2 mm 두께로 복합재료 패널을 만들고 ASTM 규격으로 펀칭하였다. 각각의 MAPP 무게 비 당 n=5로 시편 테스트하였고 그 평균값을 이용하였다.

Figure 6에서 보는 바와 같이, MAPP 함량이 증가할수록 jute/PP 복합재료의 인장 강도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 MAPP에 의해 계면 접착력이 향상되었음을 의미하며 FT-IR의 결과를 물성 향상을 통하여

증명하고 있다[1,17]. 특히, 상기 공정을 적용하면 자연섬유의 방향성을 유지 할 수 있기 때문에 0°도 방향에서 자연섬유 복합 재료의 인장 강도가 급격히 상승하는 효과를 볼 수 있었으며 90°도 방향에서는 소폭의 상승효과를 나타내었다. 이 결과는 기존의 방향성이 없는 섬유로 보강된 자연섬유 복합재료보다 우수한 결과를 보이고 있다. MAPP가 5 wt% 투입된 복합재료 시편의 경우 인장 강도가 소폭 취약해 지는 것은 중량 평균 분자량이 낮고 자체 강도가 떨어지는 MAPP 함량이 증가되었기 때문이다. 따라서 최대 강도를 위해서는 최적 함량의 MAPP가 필요함을 알 수 있고 다른 연구자들의 결과에서도 나타나고 있다[2,3,17,20].

인장 강성의 경우에도 인장 강도와 같은 경향을 나타내고 있으나 굴곡 강도와 강성은 MAPP 1 wt%에서 가장 높고 3, 5 wt%에서는 효과적으로 향상되지 못했다. 인장 강도와 강성의 경우에는 MAPP 증량에 따라 단계적으로 향상되었는데 이것은 PP 수지에 MAPP 함침되는 정도 또한 영향을 미친 것으로 판단된다. MAPP의 중량평균 분자량이 낮기 때문에 투입량에 따라 기지 수지의 유동성이 점차 증가하여 이로 인해 기지 수지의 함침 정도가 차이가 나게 된다. 기지 수지가 적절히 함침되지 못한 부분은 외부 응력 전달 효과가 미비하거나 결점으로 작용하여 파괴가 일어난다. 굴곡 강도의 경우에는 기지 수지의 함침에 대한 영향이 상대적으로 적은 것으로 예상된다.

4. 결 론

열가소성 수지 PP에 자연섬유인 jute로 보강한 복합재료를 친 환경적인 공정을 통해 제조하였다. Jute와 PP의 계면 접착력을 향상시키기 위해 추가적인 공정 없이 MAPP를 적용하였고 자연섬유의 방향성 또한 부여하여 기존에 제안된 방법보다 우수한 기계적 물성을 나타내었다. 전단속도를 일정하게 변화시켜 기지 수지의 용융점도를 측정한 결과, 압출이나 사출 성형과 같이 높은 전단력이 작용하지 않는 고온 프레스에서도 MAPP를 증량함에 따라 섬유와의 결합 가능성을 높일 수 있음을 밝혔다. 더하여 MAPP와 jute 섬유의 계면에서, 관능기 간 화학 결합이 생성됨을 FT-IR을 통해 관찰하였다. MAPP와 jute 섬유 간의 계면 접착력이 증가됨에 따라 이에 따른 복합재료의 기계적 강도 역시 향상 되었다. 인장 강도의 경우 0°에서 높은 값을 보였으며 3 wt% MAPP 함량에서 최적화 되었고 인장 강성에서도 유사한 경향을 가졌다. 굴곡 물성은 인장에 비해 상대적으로 MAPP 투입량에 따른 상승효과가 미비하였는데 기지 재료의 함침의 영향이 적기 때문인 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. T. Doan, S. Gao, and E. Mäder, *Compos. Sci. Technol.*, **66**(7), 952 (2006).
2. A. K. Rana, A. Mandai, and S. Bandyopadhyay, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 801 (2003).
3. J. Biagiotti, D. Puglia, L. Torre, and J. M. Kenny, *Polym. Compos.*, **25**(5), 470 (2004).
4. N. E. Zafeiropoulos, D. R. Williams, C. A. Baillie, and F. L. Matthews, *Composites:Part A*, **33**, 1083 (2002).
5. S. K. Garkhail, R. W. H. Heijenrath, and T. Peijs, *Appl. Compos. Mater.*, **7**, 351 (2000).
6. A. Espert, L. A. Heras, and S. Karlsson, *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 555 (2005).
7. M. Tajvidi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 665 (2005).
8. S. Shibata, Y. Cao, and I. Fukumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 911 (2006).
9. E. Couto, I. H. Tan, N. Demarquette, J. C. Caraschi, and A. Leao, *Polym. Eng. Sci.*, **42**(4), 790 (2002).
10. K. Jayaraman, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 367 (2003).
11. X. Yuan, K. Jayaraman, and B. Bhattacharyya, *Composites:Part A*, **35**, 1363 (2004).
12. J. M. Felix and P. Gatenholm, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 609 (1991).
13. N. E. Zafeiropoulos, C. A. Baillie, and J. M. Hodgkinson, *Composites:Part A*, **33**, 1185 (2002).
14. D. Bhattacharyya, M. Bowis, and K. Jayaraman, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 353 (2003).
15. M. Tajvidi and G. Ebrahimi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 941 (2003).
16. S. Dong, S. Sapieha, and H. P. Schreiber, *Polym. Eng. Sci.*, **32**(22), 1734 (1992).
17. G. Cantero, A. Arbelaiz, R. L. Ponte, and I. Mondragon, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1247 (2003).
18. J. K. Kocsis, *Polym. Compos.*, **21**(4), 514 (2000).
19. J. L. Thomason and M. A. Vlug, *Composites:Part A*, **27A**, 477 (1996).
20. T. J. Keener, R. K. Stuart, and T. K. Brown, *Composites:Part A*, **35**, 357 (2004).