

극저온 환경에서 에폭시 접착제의 물성 향상을 위한 나노 보강재의 표면 개질에 관한 연구

오현주* · 김성수*†

The Effect of the Core-shell Structured Meta-aramid/Epoxy Nanofiber Mats on Interfacial Bonding Strength with an Epoxy Adhesive in Cryogenic Environments

Hyun Ju Oh*, Seong Su Kim*†

ABSTRACT: The strength of adhesive joints employed in composite structures under cryogenic environments, such as LNG tanks, is affected by thermal residual stress generated from the large temperature difference between the bonding process and the operating temperature. Aramid fibers are noted for their low coefficient of thermal expansion (CTE) and have been used to control the CTE of thermosetting resins. However, aramid composites exhibit poor adhesion between the fibers and the resin because the aramid fibers are chemically inert and contain insufficient functional groups. In this work, electrospun meta-aramid nanofiber-reinforced epoxy adhesive was fabricated to improve the interfacial bonding between the adhesive and the fibers under cryogenic temperatures. The CTE of the nanofiber-reinforced adhesives were measured, and the effect on the adhesion strength was investigated at single-lap joints under cryogenic temperatures. The fracture toughness of the adhesive joints was measured using a Double Cantilever Beam (DCB) test.

초 록: 극저온 환경에 노출되는 구조체의 접착조인트의 경우 피접착물과 접착물 사이에서 열팽창계수 차이로 인해 계면에서 잔류응력이 발생하게 되는데 이에 의해 접착조인트 내부에 미소균열, 층간분리 등의 형태로 파손이 발생할 우려가 있다. 본 연구에서는 높은 비강성, 낮은 열팽창계수의 특성을 지닌 메타 아라미드 섬유를 에폭시 기지재의 보강재로 사용하였다. 표면처리 공정을 간소화하기 위해 전기방사법의 고분자 혼합법(polymer blend method)으로 코어-셸 구조의 메타 아라미드/에폭시 나노섬유를 제조하였다. 극저온 환경에서 계면특성이 향상된 코어-셸 구조의 나노섬유를 보강한 에폭시 접착제의 전단물성을 확인하기 위해 환경챔버를 이용하여 -150°C의 저온에서 단일 겹치기 실험(single lap joint test)을 진행하였다. 또한, DCB(double cantilever beam) 실험을 통해 파괴인성을 측정하였다. 그 결과, 극저온에서 일반 메타 아라미드 나노섬유에 비해 코어-셸 구조의 메타 아라미드/에폭시 나노섬유를 보강한 접착제 시편이 우수한 계면특성으로 인해 물성이 크게 향상되었음을 확인하였다.

Key Words: 접착제(adhesive), 에폭시(epoxy), 메타 아라미드(meta-aramid), 코어-셸 구조(core-shell structure), 전기방사(electrospinning), DCB(double cantilever beam)

1. 서 론

최근 복합재료와 이종 소재간의 접합 방법으로 접착제에 의한 접합이 널리 사용되고 있다. 접착에 의한 접합 방법은 기존의 볼트, 리벳 용접과 같은 체결 방법에 비해 금속의 조임 부분이 필요 없어 구조물의 경량화에 효과적이며, 접착면을 따라 하중을 균일하게 분포시켜 국부적으로 발생하는 응력 집중을 완화시킬 수 있다[1]. 일반적으로 에폭시 접착제는 우수한 강도, 뛰어난 접착 특성으로 인하여 항공, 선박 등의 응용분야에 사용되고 있다. 특히, 극저온 환경인 LNG와 같은 천연가스 운송 선박에서 가스 누출을 막기 위한 방벽시스템의 접합에 에폭시 접착제의 사용이 증대되고 있다. 그러나 극저온 환경에서 에폭시는 취성의 증가로 인해 상온에 비해 균열의 전파에 취약하다. 또한, 극저온 환경에 노출된 접착 조인트는 피접착물과 접착제 사이의 열팽창계수(CTE)의 차이에 의해 발생하는 잔류응력에 의해 크게 영향을 받으며 접착조인트 내부에 미소균열이나 층간 분리가 일어날 수 있다. 따라서 접착 조인트 응용 분야의 확대에 따른 신뢰성 높은 접합기술을 개발이 요구되고 있으며, 그 중에서도 섬유와 무기물 입자를 사용해서 기지재의 취성을 감소시키려는 연구들이 활발하게 진행되고 있다[2-5].

아라미드 섬유는 뛰어난 기계적 강도, 높은 파괴 인성, 낮은 열팽창 계수(CTE)를 가지고 있어 복합재료의 섬유 보강재로 많이 응용되고 있다. 그러나 아라미드 섬유 표면이 화학적 활성기가 적어 복합재료 제조 시 기지재(Matrix)와의 접착특성이 좋지 않기 때문에 고성능 복합재료의 적용에 제약을 받고 있다[6]. 아라미드/에폭시 복합재료의 계면 결합력을 향상시키기 위해 다양한 표면처리 방법에 대한 연구가 이루어지고 있는데, 대표적인 아라미드 섬유의 표면처리 방법으로는 coupling agent를 이용한 화학적 표면처리, 플라즈마 방사선을 이용한 표면 처리 방법 등으로 나뉜다. 하지만 이런 방법은 섬유와 기지재의 계면 결합력을 향상시키지만, 섬유 자체의 물성 저하를 초래할 수 있으므로 새로운 표면처리 기술 개발이 필요하다[7].

전기방사법은 나노, 마이크로 사이즈의 섬유를 제조할 수 있는 비교적 간단한 방법이다. 전기 방사된 나노섬유는 비표면적이 크고, 높은 기공도를 갖고 있는 장점이 있다. 또한, 폴리머 블렌딩 법이나 고분자 용액의 개질을 통해 쉽게 나노 섬유 표면의 기능기를 부여하거나 독특한 구조를 형성시킬 수 있는 장점을 가지고 있다[8,9].

본 연구에서는 극저온 환경에서 에폭시 접착제를 보강하기 위해 전기방사법을 이용하여 코어-셸 구조의 메타 아라미드 나노섬유를 제조하였고, 기지재와 보강재 사이의 계면 결합력의 향상에 따른 물성의 변화를 확인하였다. 전기방사 시 폴리머 블렌딩 방법에 의해 제조된 코어-셸 구조의 나노섬유는 별도의 표면처리 공정없이 에폭시 접착

제를 함침시켰다. 적외선 분광기(FT-IR)를 통해 메타 아라미드/에폭시의 코어-셸 구조의 나노섬유의 표면 화학조성을 분석하였으며, 에폭시 접착제에 표면이 개질된 나노섬유가 보강된 경우 물성 변화를 확인하기 위하여 극저온 환경에서 복합재료의 전단 강도와 파괴인성을 측정하였다.

2. 실험

2.1 나노섬유의 제조

본 연구에서 사용된 메타 아라미드 용액은 Dupont사의 저온 용액 축중합 방법으로 제조되었다[10]. 중합에는 MPD(Sigma-Aldrich, USA) 단량체와 IPC(Sigma-Aldrich, USA) 단량체 및 DMAc(Samchun, Korea) 용매를 사용하였다. Table 1과 같이 중합된 메타 아라미드($M_w = 381,464 \text{ g/mol}$)를 DMAc 용매를 이용하여 각각 12, 14 wt%로 고분자 용액을 제조한 뒤 80°C에서 5시간 동안 교반하였고(SP1, SP2), 코어-셸 구조의 메타 아라미드/에폭시 나노섬유는 에폭시 접착제(Araldite 106, Hutsman, England)와 농도별로 제조된 메타 아라미드 용액을 각각 아래 표와 같이 비율에 맞추어 혼합한 뒤 1시간 동안 교반하였다(SP3, SP4). 각각의 고분자 용액을 전기방사법을 통해 나노섬유를 제조하였다. 전기방사 시, 전압은 15 kV, 방사 거리는 10 cm로 고정시켰다. 이렇게 제조된 나노섬유에 잔존하는 용매를 제거하기 위해 80°C에서 24시간 진공 건조하였다.

2.2 나노섬유강화 에폭시 접착 조인트 제조

Bisphenol-A, F와 계열이 혼재된 에폭시 수지(Araldite 106, Hutsman, England)와 폴리아마이드 계열의 에폭시 경화제(Araldite 953, Hutsman, England)는 10:8의 비율로 혼합하여 사용하였다. 접착제의 보강재로 기 제조된 메타 아라미드 나노섬유를 사용하였다. 조인트 시편은 ASTM1002를 참고하여 Fig. 1과 같이 제작하였다. 시편의 폭과 겹침 길이는 20 mm이다. 시험에 사용된 시편의 재질은 S45C 탄소강을 사용하였으며, 시편 양 끝에 부착하는 탭은 알루미늄(A150)을 사용하였다. 접착부위의 표면처리는 사포(#80)를 이용한 기계적 표면처리법을 적용하였으며, 표면 처리 후 아세톤으로 세척하였다. 나노섬유의 부피분율은 27%이며 전자현미경(SEM)으로 단면 이미지에서 주어진 면적에서 섬유

Table 1. The solution of mixture ratio

Specimens	Meta-aramid in DMAc (wt%)	Mixing ratio	
		Meta-aramid solution	Epoxy Resin (Araldite 106)
SP1	12	100	-
SP2	14	100	-
SP3	12	90	10
SP4	14	90	10

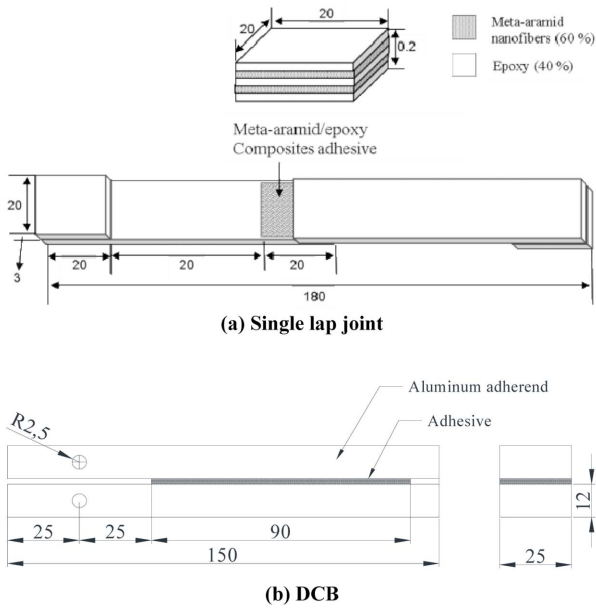


Fig. 1. Configuration of test specimen.

의 면적을 계산하여 부피비율을 정의하였다. 시편은 각각 5개씩 제조되었다[11].

2.3 나노섬유의 특성 평가

전기 방사된 메타 아라미드 나노섬유의 표면을 관찰하기 위해 주사 전자 현미경(FE-SEM)(S-7400, Hitachi Co., Japan)을 사용하였고, 투과 전자현미경(TEM)(JEM-2010, JEOL Co., Japan)으로 나노섬유의 코어-셸 구조를 확인하였다. 제조된 나노섬유의 표면의 화학적 결합의 변화를 관찰하기 위해 적외선 분광기(FT-IR Spectra GX, Perkin elmer, USA)를 이용해 분석을 하였다. 이때 적외선 분광기는 ATR(Attenuated total reflection)로 4000~600 cm^{-1} 파수의 흡광 스펙트럼을 분석하였다.

2.4 접착제의 물성 평가

나노섬유가 보강된 접착제의 극저온(-150°C)에서의 물성과 열팽창계수를 측정하였다. 본 연구에서는 환경 챔버를 사용하여 극저온 인장 시험 장치를 구성하였으며, 액화 질소를 이용하여 온도를 낮추는 방식을 사용하였다. 극저온에서 접착제의 전단 강도를 평가하기 위해 단일 겹치기 조인트 실험을 수행하였다. 시편은 Fig. 1(a)와 같고 측정된 값으로부터 랩 전단 강도 P 의 기본 계산식은 아래와 같다(ASTM D1002).

$$P = \frac{F}{wl} \quad (1)$$

여기서 F 는 인장 하중, w 는 시편의 너비(20 mm), l 은 길이(20 mm)이다.

접착제의 파괴인성을 측정하기 위해 ASTM D3433를 참고하여 Fig. 1(b)와 같이 DCB 시편을 제작하였다. 임계에너지 방출속도(G_{IC}) 계산식은 다음과 같다.

$$G_{IC} = \frac{4P_c^2(3a^2 + h^2)}{EB^2h^2} \quad (2)$$

여기서 P_c 는 크랙 시작 시점에서의 인장하중, E 는 알루미늄 시편의 탄성계수(70 GPa), B 는 시편의 너비(25 mm), a 는 크랙 팁과 인장을 가하는 부분과의 거리(50 mm), h 는 알루미늄 시편의 두께(12 mm)이다. 모든 실험은 만능재료 시험기(INSTRON 4206, USA)에 의해 측정되었고, 하중 인가 속도는 1.0 mm/min로 유지하였다. 모든 시편은 각각 3번씩 반복 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노섬유의 특성

Fig. 2는 전기방사된 12 wt%, 14 wt%의 메타 아라미드와 고분자 혼합법으로 제조된 코어-셸 구조의 나노섬유 표면을 보여주는 FE-SEM 이미지이다. 나노섬유는 농도가 증가함에 따라 섬유의 직경이 증가하는 경향을 보이며(Table 2) 에폭시와 고분자 혼합법으로 제조된 섬유 표면의 거칠기가 증가함을 확인할 수 있었다. TEM 분석을 통해 섬유의 내부 구조의 변화를 확인하였으며, Fig. 3(a)를 통해서 순수한 메타 아라미드 나노섬유의 경우 균일한 단일 섬유의 구조를 갖는 것을 확인하였으며, Fig. 3(b)를 통해서 에폭시와

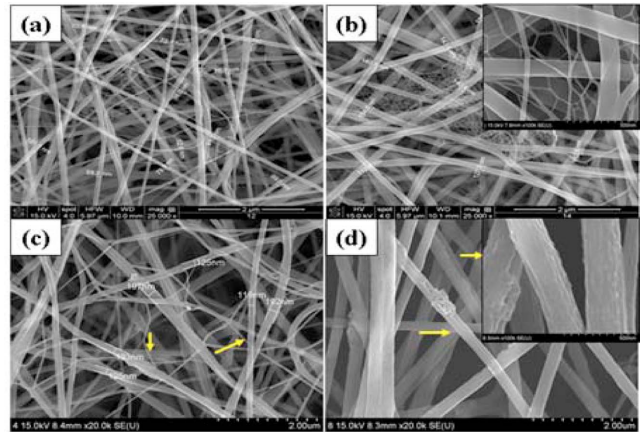


Fig. 2. SEM images of the electrospun nanofiber mats; (a) SP1, (b) SP2, (c) SP3 and (d) SP4.

Table 2. The average diameter of nanofibers

Specimens	Average Diameter	Specimens	Average Diameter
SP1	80	SP3	158
SP2	140	SP4	320

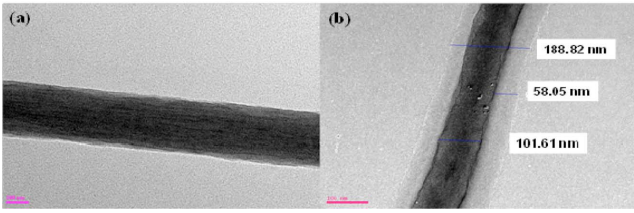


Fig. 3. TEM images of the electrospun nanofiber; (a) SP1, (b) SP3.

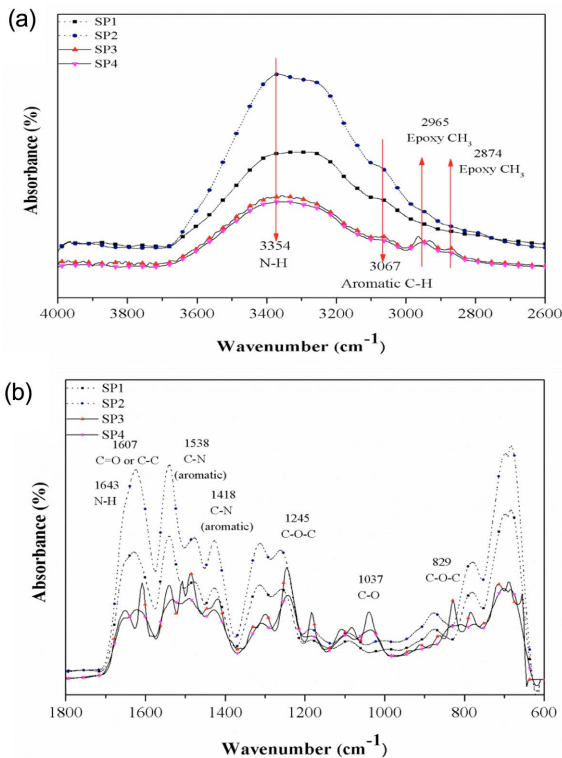


Fig. 4. FT-IR spectra of the specimens; (a) meta-aramid nanofiber at 4000~2600 cm^{-1} , (b) meta-aramid nanofiber at 1800~600 cm^{-1} .

고분자 혼합법으로 제조된 나노섬유는 상이 분리된 코어-셸 구조로 구성되어 있는 것을 확인하였다.

Fig. 4는 적외선 분광기를 통해 분석한 나노섬유 표면의 화학 조성을 나타낸 결과이며, 코어-셸 구조로 제조된 메타 아라미드/에폭시 나노섬유의 경우, 메타 아라미드 고유 피크인 2차 아미드 그룹의 강한 N-H 결합의 신축을 나타내는 3354 cm^{-1} 의 넓은 피크와 N-H 굽힘(amide II)에 해당하는 1538 cm^{-1} 가 감소하는 경향을 보였다. 또한, C=O 그룹(amide I)의 신축에 해당하는 1640 cm^{-1} 피크, 방향족 구조의 C-C와 C=C의 신축을 확인할 수 있는 1607 cm^{-1} , 1487 cm^{-1} 의 피크가 감소하는 것을 확인하였다. 코어-셸 구조로 제작되었을 때 이러한 메타 아라미드의 고유 특성을 나타내는 피크가 감소하는 경향을 보였으며, 이에 반해 에폭시의 CH_3 구조의 신축을 나타내는 2962 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} 피크

가 생성되었고, 에폭사이드 작용기인 C-O-C의 신축을 나타내는 1280 cm^{-1} , 835 cm^{-1} 피크도 증가하는 경향을 보였다. 또한, 1000 cm^{-1} 에서도 C-O 그룹의 신축의 흡수 띠가 증가하였다. 이와 같은 결과로부터 고분자 혼합법을 사용하여 방사하는 경우, 코어-셸 구조의 나노섬유 표면에 주로 분자량이 낮은 에폭시 분자가 위치함을 확인할 수 있었다.

일반적으로 전기방사법으로 코어-셸 구조를 제조할 때 2중 방사구를 사용하거나 고분자의 상분리를 통한 고분자 혼합법을 이용해 코어-셸 구조의 나노섬유를 얻을 수 있다. 주로 고분자 혼합법으로 코어-셸 구조의 나노섬유를 제조할 경우, 표면 특성을 결정하는 요인으로서 혼합물의 상용성, 두 고분자 용액의 점도(Viscosity), 용해도 차이(Solubility parameter), 고분자의 분자량(Molecular weight)이 있다. 그 중에서도 혼합된 두 고분자의 분자량의 차이에 의한 경우, 분자의 이동도(Mobility)가 다르기 때문에 전기방사시 분자량이 낮은 고분자가 높은 이동도를 보여 셸에 위치하게 되고 분자량이 높은 고분자가 코어에 위치하게 된다고 Ming 연구진들은 발표하였다 [9]. 이와 같은 기존의 연구 결과와 FT-IR의 결과로부터 분자량이 높은 메타 아라미드($M_w = 381,464 \text{ g/mol}$)가 코어에 분자량이 낮은 에폭시 수지가 셸에 위치하는 것 확인하였다.

3.2 나노섬유가 보강된 접착제의 물성

Fig. 5는 극저온에서 단일 겹치기 조인트 실험을 진행한 결과를 보여준다. 각각의 시편에 대한 전단 강도를 확인하였고, 보강되지 않은 에폭시 접착제에 비해 나노 섬유를 보강할 경우 물성이 저하되는 경향을 보였다. 그러나 계면 특성이 우수한 코어-셸 구조의 메타 아라미드/에폭시 나노섬유로 보강한 경우, 일반 메타 아라미드를 보강했을 때 보다 약 24.4% 강도가 증가하는 경향을 보였다. 나노섬유 보강 시 접착제의 강도 저하 경향은 보강재로 사용된 나노섬유 매트가 랜덤하게 배향되어 있고, 메타 아라미드 용액에 존

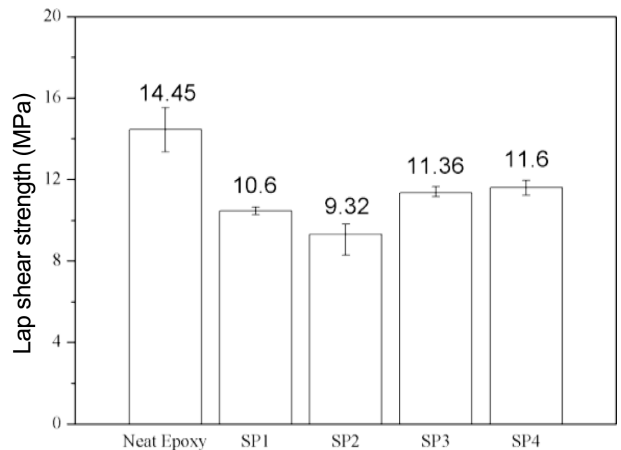


Fig. 5. Lap shear strength of the epoxy composite adhesives reinforced with the nanofiber mats at -150°C .

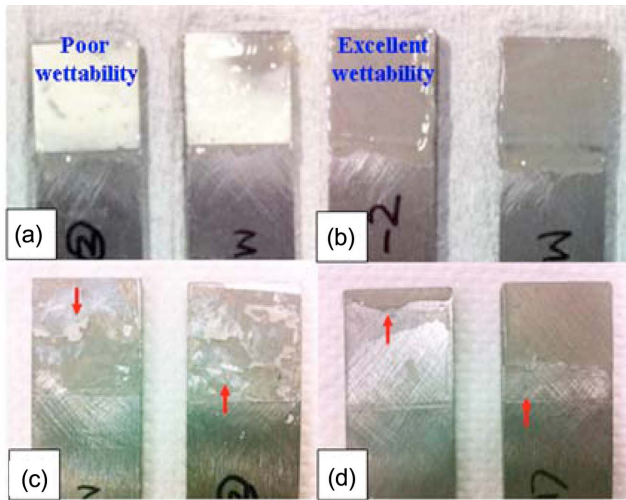


Fig. 6. Single lap joint specimens before and after testing.

재하는 부가중합물의 부산물인 Salt와 잔여 용매가 제조된 나노섬유 매트 표면의 젖음성에 잔존하여 나노섬유 매트 강도의 저하를 가져온 것으로 사료되며, 이러한 문제점을 해결하면 코어-셸 구조의 나노섬유를 보강한 경우 큰 물성 향상이 기대된다.

Fig. 6은 나노섬유가 보강된 접착제가 경화되기 전의 시편 이미지를 보여주며 코어-셸 구조로 이루어진 나노섬유를 보강한 시편의 젖음성(Wettability)이 크게 증가함을 알 수 있었고, SP1의 젖음성이 좋지 않은 메타 아라미드 시편의 경우, 보강재와 기지재의 젖음성이 좋지 않은 부분에서 응집파괴(Cohesive failure)를 보였으며 코어-셸 구조의 나노섬유를 보강한 시편인 SP3의 경우는 응집파괴와 계면파괴가 혼성되어 보이는 전이적파괴(Transient failure)를 보였다.

Fig. 7(a),(b)는 나노섬유로 보강된 접착제를 제조하여 극저온에서 DCB 실험을 진행한 결과를 나타낸다. Fig. 7(a)의 하중 최대값을 이용해서 접착제의 임계에너지 방출속도(G_{IC})를 계산하였다. 그 결과 코어-셸 구조의 나노섬유로 보강한 시편의 G_{IC} 값이 보강되지 않은 에폭시 접착 시편에 비해 3~13% 증가하였다. 또한 코어-셸 구조를 가진 나노섬유를 보강했을 때의 파괴인성이 단일 구조의 나노섬유를 보강할 때 보다 61.9%에서 121%로 크게 증가됨을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 에폭시 기지재와 보강재 섬유 간의 계면 결합력의 향상에 따라 파괴 인성 또한 향상되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 DCB 실험 후 파단면을 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 일반 메타 아라미드 나노섬유의 경우 Fig. 8(a-b)에서 확인할 수 있듯이 계면특성이 좋지 않아 섬유 내부까지 기지재에 함침이 고르게 되지 않음을 확인할 수 있다. 코어-셸 구조의 나노섬유를 보강한 경우, 파단면에서 계면 결합력이 우수하여 젖음성이 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다.

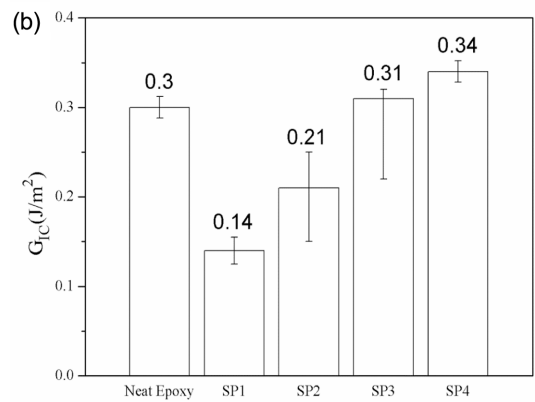
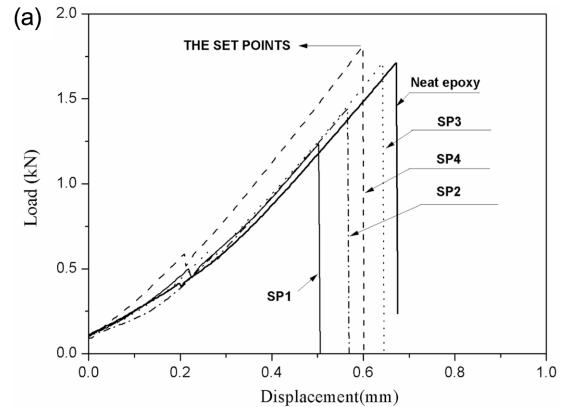


Fig. 7. DCB test results; (a) Load-displacement curves of the DCB adhesive joints reinforced with the pristine and core-shell structured meta-aramid/epoxy composite adhesives and (b) critical energy release rate (G_{IC}) of the DCB adhesive joints at -150°C .

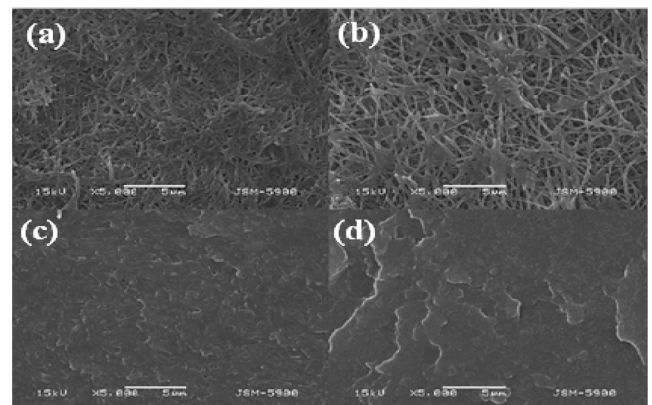


Fig. 8. SEM images of the fracture surface in the adhesive joints after the DCB test at -150°C ; (a) SP1, (b) SP2, (c) SP3 and (d) SP4.

메타 아라미드/에폭시 나노섬유로 보강된 접착제의 경우, 파단면의 메타아라미드 보다 뛰어난 젖음성을 보였다. 이러한 결과는 메타아라미드의 코어-셸 구조의 나노섬유

의 표면에 위치한 에폭시 작용기가 에폭시 기지재와 강한 화학적 결합을 유도하여 젖음성을 증가시키기 때문이라 판단된다. 또한, 이와 같은 뛰어난 계면 특성은 강도를 증가시키는 요인 중 하나로 사료된다. 일반적으로 아라미드 섬유는 수분 흡수율이 높고, 계면특성이 좋지 않기 때문에 추가적인 표면 개질이 요구되는데, 본 연구에서는 그러한 표면 개질 공정을 거치지 않고 계면 특성이 우수한 나노섬유를 제조하였다.

6. 결 론

본 연구는 극저온 환경에서 나노섬유가 강화된 에폭시 접착제의 물성의 변화에 대해 확인하였다. 전기방사법으로 제조된 코어-셸 구조의 에폭시-메타 아라미드 나노섬유의 표면 특성이 접착제의 파괴 인성 및 전단강도에 미치는 영향을 검토하였고, 그 결론은 다음과 같다.

1) 전기방사법의 고분자 혼합법으로 코어-셸 구조의 메타 아라미드/에폭시 나노섬유를 성공적으로 제조하였다. 그리고 TEM 이미지에서 코어와 셸의 뚜렷한 상 구분을 관찰하였으며, FT-IR 결과로부터 셸에 위치한 성분이 에폭시임을 확인하였다.

2) 극저온에서 코어-셸 구조의 나노섬유로 보강한 에폭시 접착제의 전단 강도는 단일 구조의 나노섬유로 보강한 접착제보다 24.4%가 증가하였다.

3) 극저온에서 코어-셸 구조의 나노섬유로 보강한 시편의 임계에너지 방출속도(G_{IC})가 보강되지 않은 에폭시 접착 시편에 비해 3~13% 증가하였고, 단일 구조의 나노섬유로 보강한 시편과 비교시 최고 120% 향상됨을 확인하였다. 또한, SEM 이미지로 확인한 결과, 에폭시 접착제와의 젖음성도 코어-셸 구조의 나노섬유의 경우 크게 증가하였다.

위 실험 결과들로부터 나노섬유 표면에 에폭시 작용기가 위치한 코어-셸 구조의 나노섬유를 제조하여 보강할 경우 에폭시 기지재와 젖음성이 우수하였고, 보강 효과도 향상되었음을 확인하였다. 일반적으로 아라미드 섬유는 계면 특성이 좋지 않기 때문에 추가적인 표면 개질 공정이 요구되는데, 본 연구에서는 그러한 추가 공정을 거치지 않고 표면에 에폭시 작용기가 위치해 있는 나노섬유를 제조함으로써 기지재와의 화학적 결합을 유도할 수 있는 코어-셸 구조의 나노섬유를 일괄 공정으로 제조하였다. 제조된 나노섬유가 보강된 에폭시 접착조인트는 보강되지 않은 에폭시 접착조인트에 비해 강도가 크게 향상되지 않은 점에 대해서는 추후에 나노섬유의 강도 향상에 관한 연구를 통해 해결해 나갈 것이며, 이번 연구 결과를 통해 극저온 분야에

서 접착제의 강화재료로써 나노섬유의 가능성을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소 지원 스마트 스킨을 위한 센서 섬유 개발(ADD-11-01-07-16) 과제 및 터치양산 국산화 기반기술 지원사업(R0000499) 및 한국연구재단의 신진연구지원 사업(2011-0010156) 과제의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lee, S.J., and Lee, D.G., "Development of the Failure Model for the Adhesive Bonded Tubular Single Lap Joint," Vol. 5, No. 1, 1992, pp. 27-36.
2. Zhai, L.L., Ling, G.P., and Wang, Y.W., "Effect of Nano- Al_2O_3 on Adhesion Strength of Epoxy Adhesive and Steel," *Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 28, No. 1-2, 2008, pp. 23-28.
3. Martiny, P., Lani, F., Kinloch, A.J., and Pardoen, T., "A Multiscale Parametric Study of Mode I Fracture in Metal-to-metal Low-toughness Adhesive Joints," *International journal of Fracture*, Vol. 173, No. 2, 2012, pp. 105-133.
4. Sancaktar, E., and Kumar, S., "Selective Use of Rubber Toughening to Optimize Lap-joint Strength," *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 14, No. 10, 2000, pp. 1265-1296.
5. Park, S.W., and Lee, D.G., "Strength of Double Lap Joints Bonded with Carbon Black Reinforced Adhesive under Cryogenic Environment," *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 23, No. 4, 2009, pp. 619-638.
6. Kalantar, J., and Drazal, L.T., "The Bonding Mechanism of Aramid Fibres to Epoxy Matrixs," *Journal of Materials Science*, Vol. 25, No. 10, 1990, pp. 4186-4193.
7. Kim, J.G., Choi, I.B., Lee, D.G., and Seo, I.S., "Flame and Silane Treatments for Improving the Adhesive Bonding Characteristics of Aramid-epoxy Composites," *Composite Structure*, Vol. 93, No. 11, 2011, pp. 2696-2705.
8. Li, D., and Xia, Y., "Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?," *Advanced Materials*, Vol. 16, No. 14, 2004, pp. 1151-1170.
9. Lin, S., Cai, Q., Ji, J., Sui, G., Yu, Y., Yang, X., Mab, Q., Wei, Y., and Deng, X., "Electrospun Nanofiber Reinforced and Toughened Composites Through in situ Nano-interface Formation," *Composites Science and Technology*, Vol. 68, No. 15-16, 2008, pp. 3322-3329.
10. King, F.W., Du Pont Company, *US Patent 3,079,219*, 1960.
11. Adams, D.E., *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, CRC Press, Boca Raton, 2002.