

양극산화 처리에 따른 탄소섬유 표면의 페놀릭 하이드록실 관능기 비율의 증가가 에폭시기지 복합재료의 기계적 계면결합 특성에 미치는 영향

김동규^{*,**} · 김관우^{*} · 한 응^{*} · 송범근^{*} · 오상엽^{*} · 방윤혁^{***} · 김병주^{*,†}

^{*}한국탄소융합기술원 소재부품실용화본부, ^{**}전주대학교 탄소융합공학과, ^{***}효성 R&DB Labs
(2016년 6월 10일 접수, 2016년 7월 5일 심사, 2016년 8월 16일 채택)

Effects of Increase in Ratio of Phenolic Hydroxyl Function on Carbon Fiber Surfaces by Anodic Oxidation on Mechanical Interfacial Bonding of Carbon Fibers-reinforced Epoxy Matrix Composites

Dong-Kyu Kim^{*,**}, Kwan-Woo Kim^{*}, Woong Han^{*}, Bhumkeun Song^{*},
Sang-Yub Oh^{*}, Yun Hyuk Bang^{***}, and Byung-Joo Kim^{*,†}

^{*}Applied Materials and Components Headquartets, Korea Institute of Carbon Convergence Technology, Jeonju 54853, Korea

^{**}Department of Carbon Fusion Engineering, Jeonju University, Jeonju 55069, Korea

^{***}Hyosung R&DB Labs, 183-2, Hoge-Dong, Dongan-Ku, Anyang-Si, Gyeonggi-do 14080, Korea

(Received June 10, 2016; Revised July 5, 2016; Accepted August 16, 2016)

초 록

본 연구에서는 전류밀도 변화에 따른 탄소섬유의 양극산화 처리가 탄소섬유 표면과 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 계면결합력에 미치는 영향을 고찰하였다. 양극산화 처리된 탄소섬유 표면 특성은 원자간력 현미경(Atomic force microscope, AFM)과 전계방사형 주사전자현미경(Field emission-scanning electron microscope, FE-SEM), 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 및 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)으로 분석하였으며, Short beam 전단시험을 통해 표면처리에 따른 탄소섬유 강화 복합재료의 계면 전단강도를 측정하였다. 실험 결과 전류 밀도가 증가함에 따라 탄소섬유 표면의 거칠기와 산소관능기의 함량의 증가와, 탄소섬유 강화 복합재료의 층간전단강도(Interlaminar shear strength, ILSS)의 향상 및 페놀릭 하이드록실 그룹과의 비례관계를 확인하였다. CF-2.0 시편의 층간 전단강도는 87.9 MPa로 CF-AS 시편에 비해 약 4% 증가하였는데, 이러한 결과는 양극산화 처리가 산소관능기와 탄소섬유 표면 거칠기의 증가를 유도하여 탄소섬유와 수지의 계면 결합력이 증가된 것으로 판단된다. 그중 층간전단강도와 비례관계인 페놀릭 하이드록실 그룹은 탄소섬유 강화 복합재료의 계면결합력을 향상시키는 중요한 요소라 판단된다.

Abstract

We studied the effects of anodic oxidation treatments of carbon fibers on interfacial adhesion of the carbon fibers-reinforced epoxy matrix composites with various current densities. The surface of treated carbon fibers was characterized by atomic force microscope (AFM), field emission-scanning electron microscope (FE-SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The interlaminar shear strength (ILSS) of the composites was determined by a short beam shear test. This result showed that both the roughness and oxygen group of the carbon fibers surface increased in proportion to the current density. After anodic-oxidation-treated, the ILSS also increased as a function of the current density. In addition, the proportional relationship between ILSS and phenolic hydroxyl group was confirmed. The ILSS of the CF-2.0 sample increased by 4% compared to that of the CF-AS sample, because the anodic oxidation treatment increased the oxygen group and roughness on the carbon fibers surface, which leading to the improvement of the interfacial adhesion of the carbon fibers-reinforced epoxy matrix composites. Among these, the phenolic hydroxyl group which has the proportional relationship with ILSS is found to be the most important factor for improving the interfacial adhesion of the carbon fibers-reinforced epoxy matrix composites.

Keywords: anodic oxidation, carbon fibers, composites, interlaminar shear strength

1. 서 론

탄소섬유는 고강도, 고탄성, 내열성, 그리고 높은 열적 특성을 지닌
고기능성 소재로서 자동차, 선박 및 항공분야에 널리 사용되고 있는

† Corresponding Author: Applied Materials and Components Headquartets, Korea
Institute of Carbon Convergence Technology, Jeonju 54853, Korea
Tel: +82-63-219-3720 e-mail: kimbj2015@gmail.com

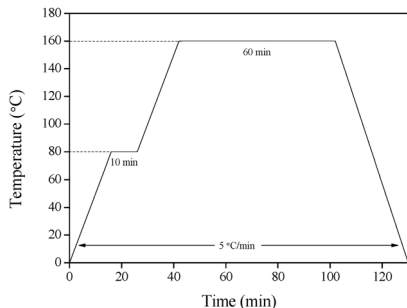


Figure 1. Curing conditions of laminated prepreg in a hot press.

재료이다. 특히 엔지니어링 플라스틱 수지를 이용하여 제조되는 탄소 섬유 강화 복합재료는 높은 비강도, 경량성, 내약품성, 그리고 내피로 성 등을 가진 소재로 높은 강도를 필요로 하는 건축, 토목, 군사용품, 스포츠용품에 널리 이용되고 있다[1-8].

탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 물성을 좌우하는 것은 강화제로 사용되는 섬유와 기지재료의 물성이지만, 탄소섬유와 매트릭스의 접촉 계면에서 결합력은 외부충격의 일차적인 확산 경로이기 때문에 계 면에서의 결합 정도에 따라 기계적 물성이 크게 좌우된다[9,10]. 일반적으로 탄소섬유는 표면처리 없이는 낮은 결합력을 보이기 때문에 탄소섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력을 향상시키기 위해 매트릭스 를 개질하거나 탄소섬유의 표면처리가 행해지고 있다[11-13].

현재 탄소섬유 표면처리 방법으로는 양극산화 처리[14-16], 플라즈 마 처리[17], 오존 처리[18], 불소 처리[19] 등이 알려져 있다. 이와 같 은 표면처리들은 탄소섬유 표면의 불순물을 제거하고, 젖음성의 향상 과 표면 거칠기의 증가로 섬유와 수지 사이의 결합력을 향상시키는 것으로 알려져 있다[20,21]. 그중 양극산화 처리는 기존 처리 방법에 비해 제어가 비교적 쉽고 연속공정이 가능하며 활성표면에 -OH, COOH, 및 C=O 등의 다양한 관능기의 도입과 물리적 결합인 van der Waals 힘을 유도하여 섬유와 수지 사이의 계면 결합력을 향상시킨다 고 알려져 있다[22-28]. 양극산화 처리에 사용되는 전해질은 크게 산 성 용액, 알칼리성 용액, 그리고 암모늄염 용액이 있다. 산성 용액은 쉽게 장비를 부식시키고, 알칼리성 용액은 섬유 표면에 금속성 철의 영향을 받아 섬유 특성에 영향을 미치는 문제점이 있다. 하지만 암모 늄염 용액은 장비를 부식시키지 않고 금속성 철의 영향을 받지 않는 장점 뿐만 아니라 세척 공정이 없이도 열처리 과정에서 표면처리 도 중 생긴 잔여물이 완전히 제거되어 생산 비용을 낮출 수 있는 장점이 있다. 때문에 탄소섬유를 생산하는 산업 현장에서 암모늄염 용액을 이용한 양극산화 처리를 많이 사용하고 있다[29].

본 연구에서는 암모늄염 용액인 탄화수소암모늄(NH_4HCO_3)을 전해 질로 사용하여 전류밀도를 변화시켜 다양한 조건에서 탄소섬유 표면 처리를 실행하였다. 전류밀도에 따른 탄소섬유의 구조, 관능기의 변화 및 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 계면 물성을 확인하였고, 그중 페놀릭 하이드록실 관능기와 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 계면 물성의 상관관계에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 수지는 열경화성 수지인 에폭시 수지(Diglycidylether of bisphenol-A, DGEBA, YD-128, KUKDO Chem., Korea)를 사 용하였고, 경화제로는 4,4'-diaminodiphenol methane (DDM, Tokyo

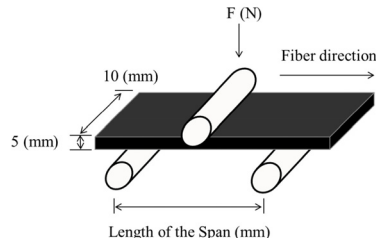


Figure 2. Schematic diagram of the short beam shear test.

Chem. Co. Ltd., Japan)을 사용하였다. 강화제로는 (주)태광 산업에서 생산된 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)계 연속 탄소섬 유(TZ-607, Taekwang Co., Korea)로 표면처리와 사이징 처리하지 않 은 섬유를 사용하였다. 점도가 높은 YD-128의 점도를 낮추기 위해 methyl ethyl ketone (MEK, Daejung Chem. Co., Korea)을 희석제로 사 용하였다.

2.2. 양극산화 처리

탄소섬유의 양극산화 처리는 탄화수소암모늄(NH_4HCO_3) 0.1 mol 을 전해질로 사용하여 양극과 음극에 각각 탄소섬유와 흑연판을 연결 하고, 처리 속도를 0.6 m/min으로 일정하게 100 s 동안 처리하였다. 전류밀도는 0, 1, 1.5, 2, 2.5 A/m^2 으로 변화시켜 처리하였으며, 각각 CF-AS, CF-1.0, CF-1.5, CF-2.0, CF-2.5로 명명하였다. 처리된 모든 샘플은 증류수로 세척하고 오븐에 12 h 이상 건조시켜 섬유 표면의 수 분을 완전히 제거한 후, 탄소섬유 표면 분석 및 복합재료의 제조에 사 용하였다.

2.3. 시편제조

에폭시 수지 150 g과 경화제인 DDM을 당량비로 혼합하여 60 °C에 서 녹이고, MEK 150 g을 첨가하여 교반하였다. 충분히 교반된 수지 를 실험실에서 자체 제작한 드럼와인딩 장비의 수지조에 옮겨 탄소섬 유에 수지가 충분히 유입될 수 있도록 장비를 조절하여 프리프레그를 제작하였다. 수지가 충분히 함침된 프리프레그를 균일하게 적층하고 열 압착기를 이용하여 진공백 성형 방법으로 Figure 1에 나타난 바와 같이 탄소섬유 강화 복합재료를 제조하였으며 섬유 체적비(fiber vol- ume fraction)는 약 55%이었다.

2.4. 표면 특성

처리 전 후 탄소섬유의 표면 변화는 전계방사형 주사전자현미경 (Field emission-scanning electron microscope, FE-SEM, SUPRA40VP, Carl Zeiss, Germany)을 사용하였다. 탄소섬유에 Osmium (Os) 코팅을 한 후, 2 kV의 가속전압으로 표면을 측정하였다. 표면 지형 이미지는 원자간력현미경(Atomic force microscope, AFM, Park Systems Corp., Korea)을 사용하여 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 인 주사범위를 측정하였다. 표면에 형성된 관능기 및 조성 변화는 적외선분광법(FT-IR, Nicolet is 10, Thermo, USA)과 X-선광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI 5000 Versa Probe II, ULVAC-PHI, Japan)를 사용하여 분 석하였다.

2.5. 기계적 계면 물성

탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 계면 물성을 측정하기 위해 Short beam 전단시험을 이용한 층간전단강도(Interlaminar shear strength, ILSS)를 측정하였다. 층간전단강도는 ASTM D2344에 준하

Table 1. Surface Roughness of Untreated and Treated Carbon Fibers

	CF-AS	CF-1.0	CF-1.5	CF-2.0	CF-2.5
Area	300 nm × 300 nm				
Ra (nm)	48.2	55.2	56.0	56.6	60.3

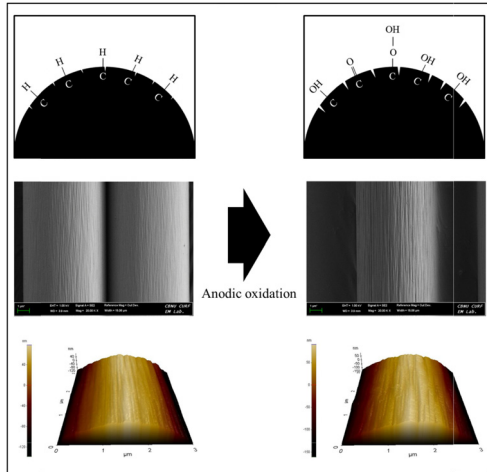


Figure 3. FE-SEM and AFM micrographs of the anodic-oxidation-treated carbon fibers with current densities.

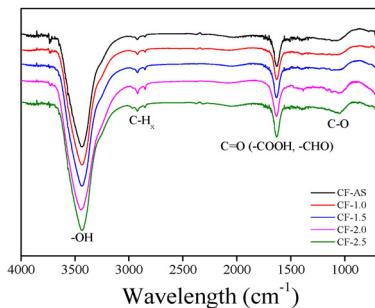


Figure 4. FT-IR spectra of the untreated and anodic oxidation treated carbon fibers as functions of current densities.

여 span-to-depth의 비는 4 : 1, cross-head speed는 2 mm/min으로 만능 시험기(Universal testing machine, UTM, Lloyd, UK)를 사용하여 분석하였다. 실험에 사용한 탄소섬유 강화 복합재료 시편의 치수와 층간 전단강도 측정 모식도를 Figure 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SEM 및 AFM 분석 결과

양극산화 처리된 탄소섬유 표면형태의 전후를 FE-SEM과 AFM을 이용하여 Figure 3에 나타내었다. 미처리 탄소섬유는 제조 과정에서 생긴 가는 흠이 관찰되었고, 전류밀도가 증가함에 따라 점점 더 흠이 깊어지는 것을 확인할 수 있었다. AFM 결과도 마찬가지로 축 방향으로 가는 흠이 관찰되고 전류밀도가 증가함에 따라 흠이 더 깊어지는 것을 확인할 수 있었다. 탄소섬유 표면 거칠기를 보다 구체적으로 확인하기 위하여 거칠기를 수치화한 중심선 평균 거칠기(Ra)의 값을 Table 1에 나타내었다. CF-AS의 경우 Ra의 값이 48.2 nm이었지만, 양극산화 처리된 탄소섬유 CF-2.5의 값은 60.3 nm로 탄소섬유 표면의

Table 2. XPS Surface Element Concentrations of the Untreated and Treated Carbon Fibers

Sample description	Element composition (%)		Element ratio
	O _{1s}	C _{1s}	
CF-AS	11.79	86.22	0.14
CF-1.0	19.70	77.73	0.25
CF-1.5	19.88	77.20	0.26
CF-2.0	21.22	76.64	0.28
CF-2.5	21.47	75.27	0.29

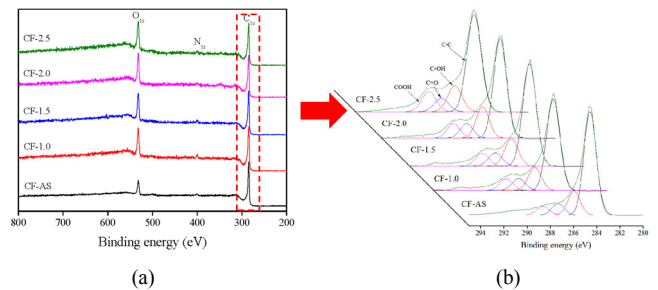


Figure 5. (a) XPS survey spectra of the untreated and anodic-oxidation-treated carbon fibers as functions of current densities, (b) High resolution spectra of the untreated and anodic-oxidation-treated carbon fibers as functions of current densities.

거칠기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 양극산화 처리에 의하여 탄소섬유 표면이 식각되어 거칠기가 증가되었다고 판단되며 이러한 표면 거칠기의 증가는 탄소섬유의 표면적 증가로 이어져 탄소섬유 강화 복합재료의 수지와 섬유 사이의 계면 결합력을 향상시켜 물성 증가에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단된다[5,30].

3.2. FT-IR 분석 결과

탄소섬유 강화 복합재료에서 섬유 표면의 관능기는 섬유와 수지간 계면 결합과 기계적 특성을 향상시키는 중요한 요인 중 하나로 FT-IR을 이용하여 관찰한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4의 관찰결과 3500, 1630, 1200~1000 cm⁻¹에서 산소관능기인 -OH, C=O, C-O의 피크가 전류밀도가 증가함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 양극산화 처리 과정에서 탄소섬유 표면에 산소가 도입되어 탄소섬유 표면에 산소관능기가 형성되었다고 판단된다.

3.3. XPS 분석 결과

양극산화 처리된 탄소섬유의 표면의 원소함량, 결합에너지 및 상태의 준위를 알아보기 위해 XPS 분석을 실행하였고, 그 결과는 Figure 5와 Table 2에 각각 나타내었다. Figure 5의 XPS 분석 결과 284 eV에서 C_{1s}, 532 eV에서 O_{1s}, 그리고 400 eV에서 N_{1s}의 피크를 확인할 수 있었으며, 전류밀도가 증가할수록 C_{1s}의 피크는 감소하지만 O_{1s}의

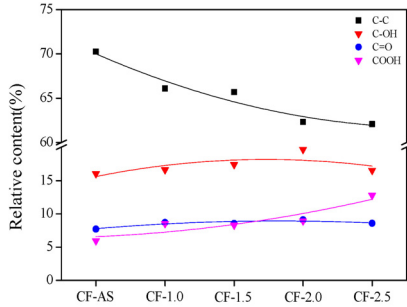
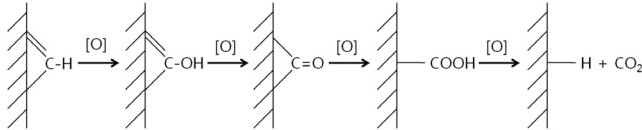


Figure 6. Relative ratio of the area of the sub-peak in C_{1s} XPS spectra.



Scheme 1. Step-wise oxidative process in anodic oxidation treatment[31].

피크는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 탄소섬유 표면 C_{1s} 피크의 세부적인 관능기를 확인하기 위해 sub-peak를 분리하여 나타내었다. Sub-peak는 graphitic carbon (C-C(sp², sp³), 284.6-284.7 eV), 페놀릭 하이드록실(C-OH, 285.9-286.2 eV), 카르보닐(C=O, 287.3-287.6 eV), 그리고 카르복시기(COOH, 288.6-288.7 eV)그룹의 관능기들로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있었다[29]. 미처리 섬유유 경우 graphitic carbon이 다른 관능기에 비해 높게 관찰이 되지만 양극산화 처리 후 graphitic carbon이 감소하고 C-OH, C=O, 그리고 COOH 관능기의 증가를 확인할 수 있었다. 또한 Table 2의 결과 탄소섬유 표면의 O_{1s}/C_{1s} 비율의 증가를 확인할 수 있는데, 이는 전류밀도가 증가함에 따라 탄소섬유 표면이 산화되면서 C-OH, C=O, 그리고 COOH와 같은 산소관능기 그룹의 형성 때문이라 판단된다. 전류밀도에 따른 sub-peak의 상대적 함량비를 도식화한 Figure 6의 함량비를 살펴보면, 미처리 섬유유 경우 graphitic carbon의 비율이 높았지만 양극산화 처리된 섬유유 전류밀도가 증가할수록 graphitic carbon의 비율이 감소하였다. 반면 산소관능기 그룹은 미처리 섬유유에 비해 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Scheme 1[31]에서 보는 바와 같이 양극산화 처리에 의해 graphitic carbon이 파괴되고 산소와 결합하여 C-OH, C=O, 그리고 COOH와 같은 산소관능기들이 생성된다고 판단된다. 또한 전류 밀도에 따라 관능기의 함량이 변하는 것으로 미루어 보아 관능기 도입의 조절이 가능하여 섬유유와 수지간의 결합력에 영향을 미칠 것이라 판단된다. 위와 같은 산소관능기들은 탄소섬유 표면의 극성을 증가시켜 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 물성 증가될 것이라고 판단된다.

3.4. 기계적 물성

탄소섬유 강화 복합재료의 층간전단강도는 다음과 같은 식 (1)을 이용하여 계산하였다[12].

$$ILSS = \frac{3P}{4bd} \quad (1)$$

여기서 P는 시편의 중앙면의 최대 전단응력, b는 시편의 넓이, 그리고 d는 시편의 두께를 의미한다.

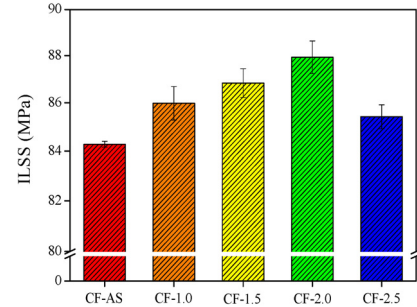


Figure 7. Evaluation of the ILSS as functions of current densities.

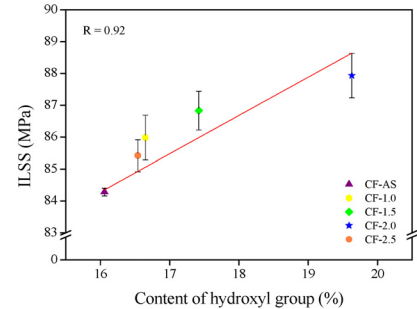


Figure 8. Dependence of ILSS on the hydroxyl group (R, Pearson Correlation Coefficient).

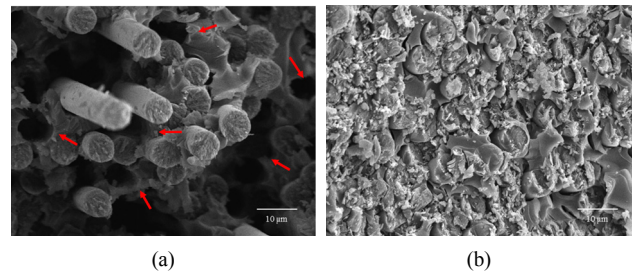


Figure 9. Fractured morphologies of the composites after ILSS test; (a) CF-AS, (b) CF-2.0.

Figure 7은 양극산화 처리된 탄소섬유 강화 복합재료의 층간전단강도를 나타낸 것이다. 실험 결과 전류밀도에 따른 복합재료의 층간전단강도가 CF-AS보다 전반적으로 증가하였으며, 그중 CF-2.0이 87.9 MPa로 가장 높은 층간전단강도를 나타내었다. 그러나 CF-2.5의 강도는 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 과한 표면처리의 영향으로 탄소섬유 고유 물성에 영향을 주거나, 과한 산화 반응으로 관능기가 변화 및 분리되어 최종 탄소섬유 강화 복합재료의 물성이 감소되었다고 판단된다[5,29].

층간전단강도 결과는 양극산화 처리에 따른 C-OH그룹의 함량과 비슷한 경향을 보여준다. Figure 8에 보이는 것과 같이 전류밀도에 따른 샘플들은 층간전단강도와 C-OH 그룹의 함량이 비례관계에 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 C-OH그룹이 에폭시와 탄소섬유 사이의 접착력에 중요한 요소이며, 전류밀도를 변화시켜 탄소섬유 표면의 표면적과 산소관능기의 조절을 통해 탄소섬유와 수지간의 계면 결합력을 증가시켜 최종 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다고 판단된다.

Figure 9는 층간전단강도를 측정 후 탄소섬유 강화 복합재료의 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 미처리 시편 (a)

CF-AS의 경우 파단면에 섬유가 뽑힌 구조가 관찰되었지만, 양극산화 처리한 시편 (b) CF-2.0의 경우 섬유가 뽑히지 않고 완전히 파괴된 구조를 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 양극산화 처리 후 섬유와 수지 간의 결합력의 증가로 섬유가 뽑히지 않고 완전히 파괴되어 전단응력에 대한 저항이 증가되었다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소섬유의 양극산화 처리가 탄소섬유 표면과 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 탄소섬유 표면 분석결과 전류밀도가 증가할수록 탄소섬유 표면이 식각되어 탄소섬유 표면의 표면적이 증가하였고, 탄소섬유 표면의 graphitic carbon이 줄어들고 섬유 표면에 산소를 포함하는 C-OH, C=O, 그리고 COOH 관능기가 형성되었음을 확인하였다. 중간전단강도 또한 미처리 시편에 비해 향상된 것을 확인할 수 있었다. 그중, 페놀릭 하이드록실 그룹의 함량은 중간전단강도와 비례관계를 보이는데 이는 탄소섬유 강화 복합재료의 중요한 요소라 판단된다. 그러나 CF-2.5 시편의 경우 양극산화 처리 중 전해질이 탄소섬유 표면과 과하게 반응하여 섬유 표면에 식각이 일어나 섬유 자체 물성의 감소하고 페놀릭 하이드록실 관능기의 함량이 감소하여 최종 탄소섬유 강화 복합재료의 물성이 감소되었다고 판단된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 지역주력산업 육성 기술개발사업 “탄소섬유 부직포 발열체를 적용한 농가온실 스마트 설해방지 시스템개발(과제번호 : R0005037)” 및 광역경제권거점기 관 지원사업 “라지토우 탄소섬유 생산기술 및 중간재 개발(과제번호 : R0000689)”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. M. S. Ha, O. Y. Kwon, and H. S. Choi, Improved electrical conductivity of CFRP by conductive silver nano-particles coating for lightning strike protection, *J. Korean Soc. Compos. Mater.*, **23**, 31-36 (2010).
2. C. A. Mahieux, Cost effective manufacturing process of thermoplastic matrix composites for the traditional industry: the example of a carbon-fiber reinforced thermoplastic flywheel, *Compos. Struct.*, **52**, 517-521 (2001).
3. F. L. Jin and S. J. Park, Preparation and characterization of carbon fiber-reinforced thermosetting composites: a review, *Carbon Lett.*, **16**, 67-77 (2015).
4. P. E. Vickers, J. F. Watts, C. Perruchot, and M. M. Chehimi, The surface chemistry and acid-base properties of a PAN-based carbon fibre, *Carbon*, **38**, 675-689 (2000).
5. W. Song, A. Gu, G. Liang, and L. Yuan, Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites, *J. Appl. Surf. Sci.*, **257**, 4069-4074 (2011).
6. B. Xu, X. Wang, and Y. Lu, Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide, *J. Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2695-2701 (2006).
7. H. Li, H. Liang, F. He, Y. Huang, and Y. Wan, Air dielectric barrier discharges plasma surface treatment of three-dimensional braided carbon fiber reinforced epoxy composites, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 1317-1321 (2009).
8. K. M. Lee, S. E. Lee, M. I. Kim, and Y. S. Lee, Mechanical and thermal properties of epoxy composites reinforced fluorinated illite and carbon nanotube, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 285-290 (2016).
9. C. W. Moon, G. Jung, S. S. Im, C. W. Nah, and S. J. Park, Effect of anodic oxidation of H₂SO₄/HNO₃ ratio for improving interfacial adhesion between carbon fibers and epoxy matrix resins, *Polymer(Korea)*, **37**, 61-65 (2013).
10. H. I. Kim, W. K. Choi, S. Y. Oh, K. H. An, and B. J. Kim, Effects of electrochemical oxidation of carbon fibers on mechanical interfacial properties of carbon fibers-reinforced polarized-polypropylene matrix composites, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 476-482 (2013).
11. Z. Xu, Y. Huang, C. Zhang, Y. Zhang, and L. Wang, Effect of c-ray irradiation grafting on the carbon fibers and interfacial adhesion of epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 3261-3270 (2007).
12. C. Lu, P. Chen, Q. Yu, Z. Ding, Z. Lin, and W. Li, Interfacial adhesion of plasma-treated carbon fiber/poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1733-1741 (2007).
13. L. H. Meng, Z. W. Chen, X. L. Song, Y. X. Liang, Y. D. Huang, and Z. X. Jiang, Influence of high temperature and pressure ammonia solution treatment on interfacial behavior of carbon fiber/epoxy resin composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3436-3441 (2009).
14. J. Gulys, E. Fldes, A. Lzr, and B. Puknszky, Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion, *Compos. A*, **32**, 353-360 (2001).
15. A. Fukunaga, S. Ueda, and M. Magumo, Anodic surface oxidation mechanisms of PAN-based and pitch-based carbon fibres, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2851-2854 (1991).
16. M. Delamar, G. Dsarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinsom, and J. M. Savant, Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites, *Carbon*, **35**, 801-807 (1997).
17. M. A. Montes-Morn, A. Martnez-Alonso, J. M. D. Tascn, and R. J. Young, Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of ultra-high modulus carbon fibres, *Compos. A*, **32**, 361-371 (2001).
18. S. J. Park and B. J. Kim, Roles of acidic functional groups of carbon fiber surfaces in enhancing interfacial adhesion behavior, *Mater. Sci. Eng. A*, **408**, 269-273 (2005).
19. Y. S. Lee and B. K. Lee, Surface properties of oxyfluorinated PAN-based carbon fibers, *Carbon*, **40**, 2461-2468 (2002).
20. W. Han, W. K. Choi, K. H. An, H. G. Kim, S. J. Kang, and B. J. Kim, Effects of crack resistance properties of ozone-treated carbon fibers-reinforced nylon-6 matrix composites, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 363-369 (2013).
21. W. K. Choi, B. J. Kim, B. G. Min, K. M. Min, and S. J. Park, Effects of sizing treatment of carbon fibers on mechanical interfacial properties of nylon 6 matrix composites, *Elastom. Compos.*, **45**, 2-6 (2010).
22. A. Fukunaga and S. Ueda, Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices, *Compos. Sci. Technol.*, **60**, 249-254 (2000).
23. S. Yumitori and Y. Nakanishi, Effect of anodic oxidation of coal tar pitch-based carbon fibre on adhesion in epoxy matrix: Part 1.

- Comparison between H₂SO₄ and NaOH solutions, *Compos. A*, **27**, 1051-1058 (1996).
24. S. L. Chuang and N. J. Chu, Effect of polyamic acids on interfacial shear strength in carbon fiber/aromatic thermoplastics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 373-382 (1990).
 25. J. Liu, Y. Tian, Y. Chen, and J. Liang, Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in (NH₄HCO₃)/(NH₄)₂C₂O₄ · H₂O aqueous compound solution, *J. Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6199-6204 (2010).
 26. X. P. Yang, C. Z. Wang, Y. H. Yu, and S. K. Ryu, Improvement of CF/ABS composite Properties by Anodic Oxidation of Pitch based C-Type Carbon Fiber, *Carbon Sci.*, **3**, 80-84 (2002).
 27. X. Liu, C. Yang, and Y. Lu, Contrastive study of anodic oxidation on carbon fibers and graphite fibers, *J. Appl. Surf. Sci.*, **258**, 4268-4275 (2012).
 28. Z. Li, J. Wang, Y. Tong, and L. Xu, Anodic oxidation on structural evolution and tensile properties of polyacrylonitrile based carbon fibers with different surface morphology, *J. Mater. Sci. Technol.*, **28**, 1123-1129 (2012).
 29. X. Qian, X. Wang, Q. Ouyang, Y. Chen, and Q. Yan, Effect of ammonium-salt solutions on the surface properties of carbon fibers in electrochemical anodic oxidation, *J. Appl. Surf. Sci.*, **259**, 238-244 (2012).
 30. S. J. Park, J. S. Oh, and J. R. Lee, Effect of anodized carbon fiber surfaces on mechanical interfacial properties of carbon fibers-reinforced composites, *J. Korean Soc. Compos. Mater.*, **15**, 16-23 (2002).
 31. Z. R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S. D. Gardner, and C. U. Pittman Jr., Surface characterization of electrochemically oxidized carbon Fibers, *Carbon*, **37**, 1785-1796 (1999).