

고온다습 조건이 탄소섬유/PEEK 복합재료의 계면전단강도에 미치는 영향 연구

강 석 민 · 이 명 천[†]

동국대학교 화학공학과
(1995년 3월 21일 접수)

Studies on the Effects of Hygrothermal Conditions on the Interfacial Shear Strength of Carbon Fiber/PEEK Composite

Seog Min Kang and Myung Cheon Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dongguk University
Choonggu Pildong 3-26, Seoul
(Received March 21, 1995)

요 약 : PEEK 수지가 인장변형될 때 일어나는 cold-drawing 현상을 이용한 single fiber fragment법으로 탄소섬유/PEEK 수지계의 계면전단강도를 성공적으로 측정하였다. 또한, 이 기법을 이용하여 고온다습 조건이 탄소섬유/PEEK 수지계의 계면전단강도에 미치는 영향을 조사하였다. 고온다습 조건을 주기 위해서는 45, 65 그리고 85℃의 증류수 속에 각각 3일, 7일 그리고 15일 동안 담그었다. 고온다습조건으로 처리된 시편들은 Instron을 이용하여 계면결합력을 측정하였다. 이 결과, 탄소섬유/PEEK 수지계의 계면전단강도는 45, 65 그리고 85℃의 증류수 속에 15일 동안 처리하였을때 각각 3.5, 11.6 그리고 15.6% 감소하였다.

Abstract : Based on the cold-drawing phenomena of dogbone type PEEK specimen during the tensile deformation, single fiber fragment technique is applied successfully to measure the interfacial shear strength of carbon fiber/PEEK system. Also, this technique is used to investigate the hygrothermal effects on the interfacial shear strength of carbon fiber/PEEK system. To provide the hygrothermal condition, each sample is immersed in 45, 65 and 85℃ distilled water for 3, 7 and 15 days, respectively. The interfacial shear strength of the hygrothermally treated specimens is measured by Instron. The experimental results show that the interfacial shear strength of carbon fiber/PEEK system decreased 3.5, 11.6 and 15.6 %, respectively, after 15 days immersion in 45, 65 and 85℃ distilled water.

Keywords : carbon fiber/PEEK, hygrothermal, interfacial shear strength.

서 론

섬유강화 복합재료는 고강도, 고내열성 그리고 경량성 등으로 최근 항공기 및 고성능 기계부품으로 널리 쓰이고 있다. 이러한 섬유강화 복합재료의 기계적 물성은 섬유와 기지재료 각각의 물성 뿐 아니라 계면결합력에 의해서도 크게 좌우된다. Hull 등¹은 계면결합력을 주로 결정하는 결합기구로는 화학적 결합, 물리적 결합, 그리고 정전기적 인력

등을 들었다. 따라서, 섬유표면과 기지수지의 계면결합력을 높이기 위해 대부분 섬유표면에 관능기를 도입하여 화학적 결합과 정전기적 결합을 유도하거나 표면의 모양을 변화시켜 물리적 결합력을 높이는 것이 보통이다.²⁻¹⁰ 그러나, 관능기를 도입하지 않았을 경우 계면결합력은 주로 물리적 결합력에 의해 결정되는데 물리적 결합력은 제조방법과 사용 환경에 따라 변하기 쉽다.

섬유강화 복합재료의 경우 고온다습한 환경조건

에서 장시간 사용될 경우 기지재료의 수분 흡수에 따른 팽창으로 섬유와 기지재료의 계면에서 생기는 지역적 응력과,¹¹⁻¹⁷ 미세크랙 형성,^{18,19} 그리고 접착력의 감소²⁰⁻²⁴ 등으로 계면결합강도가 떨어지게 된다. 계면결합강도가 떨어지면 복합재료의 인장강도, 전단강도, 그리고 굴곡강도 등이 약화된다. 따라서, 고온다습의 환경에서 장시간 사용되는 복합재료는 이 영향이 반드시 고려되어야 한다. 섬유강화 복합재료의 기지재료로 가장 널리 쓰이는 에폭시의 경우 높은 친수성 때문에 수분흡수에 따른 복합재료의 물성변화를 무시할 수 없다. 따라서, 수분흡수에 따른 에폭시 복합재료의 물성변화에 대한 연구는 지금까지 많이 이루어져 왔다. 그러나 높은 강인성으로 최근 고성능 복합재료의 기지재료로 널리 쓰이기 시작한 poly(ether ether ketone) (PEEK)의 경우 친수성은 높지 않으나 수분흡수시 복합재료의 계면결합력에 영향을 받을 것으로 예상이 되며 아직 이에 대한 연구는 부족한 실정이다.

섬유와 기지재료의 계면결합력을 측정하는 방법으로는 short beam shear법이나 transverse tensile test법과 같은 간접적인 방법이 있고, 직접적인 측정법으로는 fiber pull-out법²⁵⁻³¹이나 microdebonding법,³²⁻³⁴ 그리고 single fiber fragment법³⁵⁻⁴⁰ 등이 있다. 간접적인 측정법으로는 계면결합력의 절대값을 알 수 없고, 상대적인 값의 변화만 계산할 수 있다. 직접적인 측정 방법중 fiber pull-out법이나 microdebonding법은 시편제작법이 측정법이 어려울 뿐 아니라 탄소섬유와 같이 가늘고 부러지기 쉬운 섬유로는 더욱 측정이 어렵다. 반면, single fiber fragment법은 시편제작이나 측정법이 비교적 쉽기 때문에 탄소섬유의 경우에 많이 쓰이고 있다. 이 방법의 원리는, 시편을 늘리면 섬유의 인장계수가 수지의 것보다 작기 때문에 수지속의 섬유가 끊어지게 되는데 끊어진 섬유의 길이는 인장길이가 길어질수록 짧아지며 어느 단계 이상에서는 더 이상 짧아지지 않고 한계길이 (critical length)에 도달하게 된다. 이 한계길이는 섬유와 수지사이의 접합력이 클수록 작아지기 때문에 이 길이를 재면 섬유와 수지사이

의 계면 전단응력을 구할 수 있다. 그런데 single fiber fragment법의 적용조건은 수지가 어느정도 빛을 통과시켜야 하는데 그 이유는 편광현미경으로 수지속의 끊어진 섬유길이를 측정하여야 하기 때문이다. PEEK의 경우, 어느정도 필름이 두꺼워지면 빛을 거의 통과시키지 않기 때문에 기존의 single fiber fragment법으로는 측정이 곤란하다. 따라서, 이 방법은 지금까지 에폭시 수지를 이용한 복합재료의 계면전단응력을 측정하는데 주로 사용되어 왔다. 그러나, 본 연구에서는 cold-drawing 현상을 이용한 single fiber fragment법으로 탄소섬유/PEEK 복합재료의 계면전단응력 (interfacial shear stress)을 측정했으며 이 기법을 이용하여 고온다습의 환경 조건이 탄소섬유/PEEK 복합재료의 계면전단응력에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

PEEK 수지로는 ICI사의 450G를, 탄소섬유로는 Hercules사의 AS4를 사용하였다. 사용된 PEEK 수지의 열적 성질은 시차주사열량계 (DSC)를 이용하여 조사하였으며, 온도에 따른 열적 거동은 Fig. 1에 나타내었다. 이때 실험방법은 질소 분위기에서 10°C/min의 속도로 가열하였다. 이 그래프를 분석한 결과 유리전이온도는 150.2°C, 냉각후 재결정 온도는 178.5°C 그리고 결정의 용융온도는 340.5°C에서 관찰되었다.

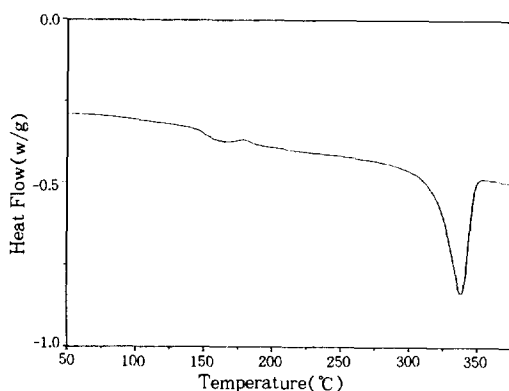
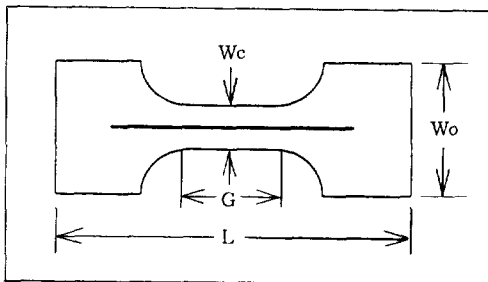


Fig. 1. DSC thermogram of PEEK.

시편의 제작은 우선 PEEK 분말을 테프론 필름 사이에 넣고 360℃의 고온 프레스로 용융압착시켜 필름 형태로 제조하였다. 다시 두개의 필름사이에 적당한 길이의 탄소섬유를 넣고 프레스로 재용융압착시켰다. 이 결과 PEEK 수지속에 탄소섬유 한가닥이 내장되게 되는데 탄소섬유가 Fig. 2와 같이 시편의 중앙에 자리잡도록 필름을 잘라 dog-bone 형태로 제조하였다. 시편의 크기 및 모양은 ASTM D638 표준값으로 하였다.

PEEK 수지에 수분흡수량과 흡수속도를 조사하기 위해 45℃의 증류수에 가로 세로 각각 3 cm, 두께 약 1 mm의 시편을 담근 후 시간에 따른 중량변화를 600시간 이상 측정하여 흡수량을 시간에 따라 계산하였다. 중량측정은 10⁻⁴g까지 측정가능한 전자저울을 이용하였다.

만들어진 시편들에 고온다습의 조건을 부여해주기 위해 45, 65, 85℃의 증류수속에 각각 3, 7, 15일씩 담그었고 꺼낸 시편들은 섬유와 수지의 계면 결합력을 측정하기 위해 인장시험을 하였다. 인장시험기로는 Instron 8501을 사용하였고, 인장속도는 0.5 mm/min로 하였다. 총 인장길이는 4.0 mm로 하였는데 이때 총 인장길이 값의 결정은 인장을 계속하여도 끊어진 섬유의 길이가 더 이상 짧아지지 않고 한계길이에 도달하는 범위에서 이루어져야 한다. 이 값을 결정하기 위해 여러값의 총 인



L : total length	3.50 cm
G : gage length	0.76 cm
Wc : width of center	0.30 cm
Wo : width of outside	0.95 cm

Fig. 2. The shape of a single fiber fragment test specimen.

장길이에 대한 끊어진 섬유파편의 평균길이를 조사하였다. 끊어진 섬유파편의 길이는 편광 현미경을 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

45℃에서 PEEK 수지의 수분흡수특성 실험을 한 결과 수분흡수특성은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 Fick의 법칙을 따랐으며 확산계수는 $3.554 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{hr}$ 였다. 이 확산계수를 이용하여 시편 중심에 있는 섬유표면의 농도가 시편표면농도의 10%에 도달하는데 걸리는 시간을 계산해본 결과 약 5.4시간 가량 소요됨을 알 수 있었다. 따라서, 최초로 계면전단강도를 측정한 72시간까지는 흡수된 수분이 충분히 탄소섬유 표면까지 침투해 들어가 계면결합력에 영향을 줄 것으로 판단된다. 한편, 측정된 평형수분흡수량은 순수 PEEK 무게의 0.73%인데 일반적인 에폭시수지의 평형수분흡수량인 2.5-3.0 wt%에 비교하면 약 1/4 정도이다. 65℃와 85℃에서는 확산계수가 더 클것으로 예상되며 따라서 수분이 시편중심으로 확산해 들어가는

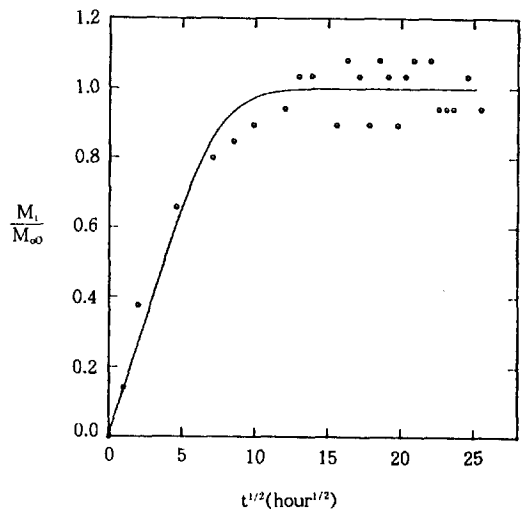


Fig. 3. Water sorption at 45℃ in 1 mm thick PEEK specimen. Solid line is the ideal Fickian diffusion with $D=3.554 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{hr}$.

시간은 더 짧아질 것이다.

단일 탄소섬유를 내장하고 있는 시편들을 각각 45, 65, 85℃의 물속에 담근 후 상온에서 계면전단강도를 재기위해 인장시험을 하는데 처리하지 않은 시편의 계면전단강도 값과 비교하기 위해서는 처리전과 처리후의 수지물성이 동일해야 한다. 따라서, 처리된 후 시편의 물성변화를 조사해야 하는데 인장시험 결과 처리전과 처리후의 인장응력 대 인장변형 그래프 특성에는 큰 변화가 없었다. 또한, 시차주사열량계에 의한 열적 거동의 측정 결과, 유리전이온도가 150.2℃, 냉각후 재결정온도가 178.5℃이므로 85℃이하에서 처리된 시편의 결정도에는 큰 변화가 없을 것으로 사료된다.

45, 65, 85℃에서 각각 3, 7, 15일씩 증류수에 담그었던 시편들을 상온에서 인장기로 당겼을 때 모든 시편들은 Fig. 4와 같이 cold-drawing 현상을 보였으며, cold-drawing이 일어난 부분을 광학 현미경으로 관찰한 결과 Fig. 5와 같이 끊어진 섬유 파편과 섬유파편 사이의 빈 공간 즉 섬유가 있다가 이동해간 모습을 볼 수 있다. 각 시편의 cold-drawing이 일어난 부분에서 여러개의 섬유파편의



Fig. 4. The specimen showing cold-drawing after tensile test.

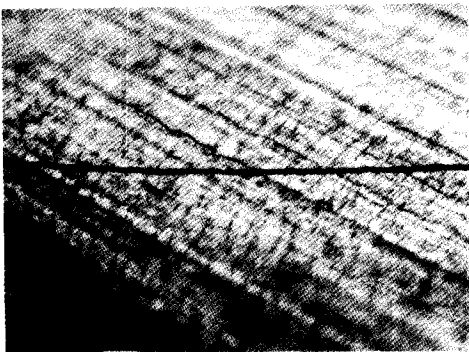


Fig. 5. The fragmented fiber in the resin after tensile test.

길이를 현미경으로 재었는데 한 시편에서 약 15-20개 정도의 섬유파편이 관찰되었고 같은 조건에서는 적어도 5개 이상의 시편을 사용하여 총 섬유파편의 길이를 재었고, 총 섬유파편들 길이의 평균 값은 다음과 같은 Weibull 분산식을 이용하여 구하였다.

$$F(x) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^a\right\} \quad (1)$$

여기에서 $F(x)$ 는 Weibull 분산식, x 는 변수, 그리고 a 와 β 는 매개변수들인데 그 값은 다음의 두 식을 이용하여 구하였다.

$$\frac{\sum x_i^a \ell n x_i}{\sum x_i^2} - \frac{1}{a} \frac{\sum \ell n x_i}{n} = 0 \quad (2)$$

$$\beta = \left(\frac{1}{n} \sum x_i^a\right)^{\frac{1}{a}} \quad (3)$$

여기에서 n 은 총 섬유파편 개수이다.

한편, 섬유와 수지사이의 계면전단강도 (interfacial shear strength)는 다음의 수식을 이용하였다.

$$\tau = \frac{\sigma_t}{2} \left(\frac{d}{l_c}\right) \quad (4)$$

여기에서 τ 는 계면전단강도, d 는 섬유의 직경, l_c 는 섬유파편의 한계길이이며, σ_t 는 섬유의 인장강도로서 섬유의 길이가 한계길이 일 때의 값이다. 변수 x 대신 $\frac{\ell_c}{d}$ 를 치환한 후 식 (1)~(4)를 합치면 다음과 같은 한개의 식으로 정리될 수 있다.

$$\bar{\tau} = \frac{\sigma_t}{2\beta} \Gamma\left(1 - \frac{1}{a}\right) \quad (5)$$

여기에서 $\bar{\tau}$ 는 평균 계면전단강도이며, Γ 는 Gamma 함수이다. σ_t 를 구하기 위해서는 한계길이 값을 갖는 섬유로 인장실험을 해야 하나 길이가 너무 짧아 실제로 측정하기가 불가능하므로 실험가능한 네가지 길이의 섬유의 인장강도를 측정한 후 외삽법을 이용하여 구하였다. 이 결과 σ_t 값은 처리

조건에 따라 약간씩의 차이는 있으나 약 3.67 GPa이다.

한편, 인장시험시 모든 시편의 인장값은 내장된 섬유가 끊어진 길이가 한계길이에 도달하도록 충분한 변형에 도달해야 하는데 이 값은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 여러값의 인장값에 대한 비처리된 시편 속의 평균 파편길이를 재어 4.0 mm로 결정하였다.

이상의 방법을 이용하여 계산한 결과를 Table 1에 나타내었는데 Table 1에는 각 조건에서의 총 섬유

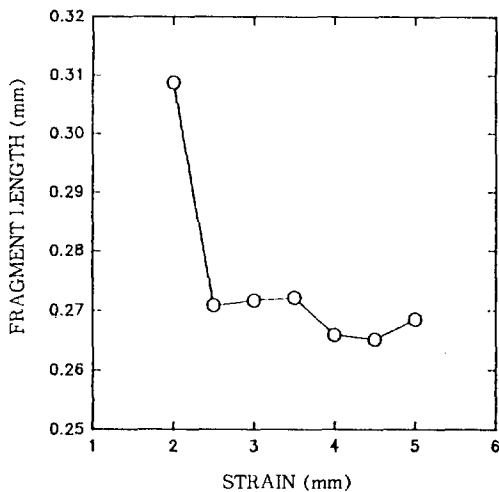


Fig. 6. The change of average fragmented fiber length at various strain.

Table 1. The Calculation Results of Iterfacial Shear Strength of PEEK

Treatment Condition	Fragment Number	Specimen Number	α	β	τ (MPa)
Untreated	103	8	3.08	42.44	57.88
45°C	3days	72	3.42	43.44	54.34
	7days	75	2.96	43.89	56.93
	15days	79	4.02	40.24	55.86
65°C	3days	59	2.99	47.55	52.33
	7days	74	3.28	46.85	51.18
	15days	69	3.323	46.66	51.15
85°C	3days	75	3.18	47.67	50.93
	7days	52	2.71	55.13	47.36
	15days	52	2.94	51.37	48.83

파편 갯수와 Weibull 분산식 계산시 사용된 매개 변수값 그리고, 각 조건에서 처리한 PEEK 시편의 평균 계면전단강도를 나타내었다. 우선 비처리된 탄소섬유/PEEK 시편의 계면전단강도 값을 보면 57.88 MPa로서 지금까지 발표된 값이 없어서 비교해 볼 수는 없지만, 같은 single fiber fragment법을 이용하여 이미 발표된² 탄소섬유/에폭 시계의 계면전단강도 74.0 MPa과 비교해 보면 약 22% 정도가 적은 값이다. 탄소섬유에 대한 에폭 시수지와 PEEK 수지의 결합력을 비교해 보면 우선 물리적 결합력 면에서 에폭시 수지의 경우 단량체 상태로 탄소섬유 표면과 접촉하기때문에 용융상태의 PEEK 수지보다는 탄소섬유 표면속으로 침투가 더 쉬워 경화후 물리적 결합력이 더 클 것으로 예상된다. 또한, 에폭시 수지의 경우 산화처리된 탄소섬유와 어느정도 화학적 결합을 하는 것으로 알려져 있기 때문에²⁻⁵ 결합력을 비교해 보면 탄소섬유/PEEK계의 계면전단강도가 더 적은 값으로 나오는 것은 실험에서 구한 사실과 일치한다. 또한, 일반적으로 탄소섬유와 수지간의 강한 결합강도 값과 약한 결합강도 값이 같은 차수범위 안에 있다고 알려져 있으므로 본 실험법에 의해 측정된 계면전단강

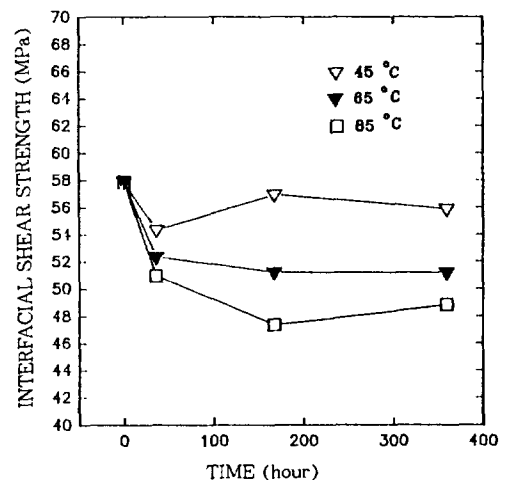


Fig. 7. The changes of interfacial shear strength at 45, 65, 85°C as a function of time.

도 값은 적절한 범위의 값을 갖는 것으로 사료된다.

Table 1에 있는 각 조건에서의 계면전단강도 값들의 변화를 각 온도에서 시간에 따라 나타낸 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그래프에서 보면 45, 65, 85℃ 조건에서 15일 경과 후 계면전단강도는 비처리된 시편의 것보다 3.5, 11.6, 15.6%가 감소되어 온도가 높을수록 감소정도가 큼을 알 수 있었다. 감소경향을 보면 세 경우 모두 처음 3일 동안 전체 감소량의 대부분이 감소되었고 그 이후 부터는 큰 변화가 없었다. 따라서, 흡수된 수분이 계면 결합력에 미치는 영향은 초기에 급속히 이루어지고 그 이후에는 서서히 적게 이루어 짐을 알 수 있다. Sohn등⁴⁰은 탄소섬유/에폭시수지계를 이용하여 동일한 실험을 하였는데 50℃ 물속에 5.5일 담근 후 약 62%의 계면전단강도 감소를 관찰하였으며 본 실험과 마찬가지로 처음 3일 동안 전체 감소량의 대부분이 감소되어 비슷한 경향을 보였다. 탄소섬유/에폭시수지계에 비해 탄소섬유/PEEK 수지가 감소량이 적은 것은 PEEK 수지가 에폭시 수지에 비해 친수성이 적어 수분흡수에 의한 영향이 적기 때문일 것으로 사료된다.

처리온도가 높을수록 계면결합력 감소가 더 커지는 것은 온도가 높을수록 물분자의 확산계수 증가나 활동도 증가 등으로 더욱 커지게 되어 섬유와 수지사이의 물리적 결합력이 더욱 약화되기 때문일 것으로 사료된다. 복합재료의 경우 보강섬유와 수지사이의 계면결합력이 떨어지면 복합재료의 인장강도, 전단강도, 그리고 굴곡강도 등이 약화된다. 따라서, 고온다습한 환경 속에서 장시간 사용될 경우 계면결합력의 약화에 따른 기계적 물성변화가 고려되어야 할 것이다.

결 론

결정성 수지인 PEEK를 인장기로 당겼을 때 일어나는 cold-drawing 현상을 이용하여 탄소섬유와 PEEK 수지간의 계면전단강도를 single fiber fragment법으로 성공적으로 측정하였다. 이 방법을 이

용하여 45, 65, 85℃ 증류수 속의 고온다습조건이 탄소섬유/PEEK 수지계의 계면전단강도에 미치는 영향을 조사한 결과 15일 경과함에 따라 각각 3.5, 11.6, 15.6%가 감소되어 온도가 높을수록 감소정도가 큼을 알 수 있었다. 또한 계면전단강도의 감소 속도는 처음 3일 동안 급속히 감소하였고 이후의 감소량은 매우 적어 흡수된 수분이 계면의 결합력에 미치는 영향이 초기에 급속히 전개됨을 알 수 있었다. 따라서, 탄소섬유강화 PEEK 복합재의 경우 고온다습의 환경 속에서 장시간 사용될때는 계면전단강도의 약화에 따른 복합재료의 물성변화가 고려되어야 할 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 1993년도 교육부지원 학술진흥재단 신진교수 연구비에 의하여 수행 되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Hull, "An Introduction to Composite Materials", Cambridge University Press, Cambridge, England, 1981.
2. L. T. Drzal, M. J. Rich, and P. F. Lloyd, *J. Adhesion*, **16**, 1-30 (1983).
3. D. A. Scola and C. S. Brooks, *J. Adhesion*, **2**, 213-237 (1970).
4. Y. Sawada, A. Shindo, and Y. Nakonishi, Proc. 6th Int. Conf. on Composite Materials, **5**, 448, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Barking, London, 1987.
5. P. Ehrburger, J. J. Herque, and J. B. Donnett, Proc. 5th Int. Conf. on Carbon and Graphite, London, 398-404 (1978).
6. G. Dorey and J. Harvey, "Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites", H. Ishida, ed., p.p 693-701, Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, NY, 1988.
7. D. H. Kaelble, P. J. Dynes, L. W. Crane, and L. Maus, *J. Adhesion*, **7**, 25-54 (1975).
8. R. J. Daukeys, *J. Adhesion*, **5**, 211-244 (1973).
9. J. W. Herrick, Proc. 23rd Ann. Tech. Conf. SPI, **16A**, 1-8 (1968).

10. F. Molleyre and M. Bastick, Proc. 4th London Intern. Conf. on Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., London, 190-200 (1974).
11. N. R. Farra and K. H. G. Ashbee, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **11**, 1009-1015 (1978).
12. B. Dewimille and A. R. Bunsell, *Composites*, January, 35-40 (1983).
13. C. L. Leung and D. H. Kaelble, ACS Symp. Ser. 132, C. May, ed., 419-434 (1980).
14. Y. K. Sung, D. E. Gregonis, M. S. John, and J. D. Andrade, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3719-3728 (1981).
15. R. B. Pipes, J. R. Vinson, and T. W. Chou, *J. Compos. Mater.*, **10**, 129-148 (1976).
16. C. E. Browning, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 16-24 (1978).
17. K. H. G. Ashbee, J. P. Sargent, and E. Walter, "The Role of Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composite Materials", J. Seferis and L. Nicolais, eds., pp. 517-528, Plenum Press, New York, 1983.
18. S. P. Jackson and Y. Weitman, 5th Intern. Conf. on Comp. Matr., ICCM-V, 1435-1452 (1985).
19. T. K. Tsotsis and Y. Weitsman, *J. Compos. Mater.*, **24**, 483-496 (1990).
20. W. J. Eakins, ASTM STP 452, American Society for Testing and Materials, 137-148 (1969).
21. N. R. Farra and K. H. G. Ashbee, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **11**, 1009-1015 (1978).
22. B. Dewimille and A. R. Bunsell, *Composites*, January, 35-40 (1983).
23. D. H. Kaelble, P. J. Dynes, and E. H. Cirlin, *J. Adhesion*, **6**, 23-48 (1974).
24. D. H. Kaelble, P. J. Dynes, and L. W. Crane, *J. Adhesion*, **7**, 25-54 (1974).
25. B. Miller, P. Muri, and L. Rebenfeld, *Compos. Sci. & Tech.*, **28**, 17-32 (1987).
26. L. S. Penn and S. M. Lee, *J. Compos. Tech. & Res.*, **11**, 23-30 (1989).
27. L. B. Greszczuk, ASTM STP 452, American Society for Testing and Materials, 42-58 (1969).
28. M. R. Piggott and S. R. Dai, "Interface in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites", Hatsuo Ishida, Editor, 481-488 (1988).
29. M. R. Piggott and D. Anderson, Proceedings of the American Society for Composites, 5th Technical Conference, East Lansing, Michigan, 227-237 (1990).
30. P. Marshall and J. Price, *Composites*, **22**, 53-57 (1991).
31. J. K. Wells and P. W. R. Beaumont, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1275-1284 (1985).
32. J. F. Mandell, J. H. Chen, and F. J. McGarry, *Int'l. J. Adhesion and Adhesives*, 40-44 (1980).
33. J. F. Mandell, D. H. Grande, T. H. Tsiang, and F. J. McGarry, ASTM STP 893, J. M. Whitney, ed., pp. 87-108, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986.
34. D. L. Caldwell and F. M. Cortez, *Comp. Polym.*, **1**, 138-149 (1988).
35. M. Narkis, J. H. Chen, and R. B. Pipes, *Polymer Composites*, **9**, 245-251 (1988).
36. A. Kelly and W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 329-350 (1965).
37. L. T. Drzal, M. J. Rich, J. D. Camping, and W. J. Park, Proc. of 1980 Conf. of RP/Composites Inst., Paper 20-C, 1-7 (1980).
38. L. T. Drzal, M. J. Rich, and P. F. Lloyd, *J. Adhesion*, **16**, 1-30 (1983).
39. V. Rao and L. T. Drzal, *Polymer Composites*, **12**, 48-56 (1991).
40. D. W. Sohn and Nakho Sung, *Polym. Mater. Sci. Eng. Proceed.*, **62**, 43-47 (1990).