

섬유강화 복합재료의 물성향상을 위한 매트릭스 하이브리드 시스템에 관한 연구

박원배 · 박수진[†] · 이재락 · 김영근*

한국화학연구소 화학소재연구단, *강남정공(주)

(1998년 3월 24일 접수)

Hybrid Matrix Systems to Improve the Properties of Fiber-reinforced Composites

Won-Bae Park, Soo-Jin Park[†], Jae-Rock Lee, and Yeung-Keun Kim*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P. O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Kangnam Industrial Co., Ltd., Sunggok, Ansan 425-110, Korea

[†]e-mail: psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received March 24, 1998)

요약: 삼차원 직조 유리직물을 보강재로 사용한 섬유강화 복합재료의 기계적 물성을 증진시키기 위하여 에폭시 수지 (EP)와 불포화 폴리에스테르 수지 (UPE)를 hybrid형 매트릭스로 선정하여 이들의 굴곡, 인장특성 그리고 충격강도를 조사하였고 FT-IR 및 SEM 등을 통하여 결과를 분석하였다. 하이브리드 시스템이 적용된 매트릭스에서 불포화 폴리에스테르의 혼합비가 약 5 wt%일 경우 가장 우수한 물성을 나타내었고 본 매트릭스를 결합재로 사용한 3D 복합재료 시스템에서도 위와 유사한 경향을 나타내었다.

ABSTRACT: To improve the mechanical properties of fiber-reinforced polymer matrix composites, hybrid systems based on unsaturated polyester (UPE) and epoxy (EP) resins with different ratios were investigated and applied to three-dimensional glass fabric-reinforced polymer matrix composites. The effects of hybrid matrix system were evaluated by flexural, tensile, impact, FT-IR and SEM experiments. It was observed that 5 wt% UPE in the hybrid system provided the maximum mechanical properties, particularly the impact strength. Similar results were found when the hybrid matrix system was applied to the 3D fabric composite. The results from flexure, compression and interlaminar shear strength (ILSS) test were described for the hybrids.

Keywords: epoxy (EP), unsaturated polyester (UPE), hybrid, three-dimensional glasswoven fabrics, fiber-reinforced composites.

서론

경량, 우수한 비강도, 비강성, 내마모성 및 내식성 등을 가장 큰 특징으로 하는 복합재료는 1950년대 이후 항공·우주산업의 발달과 더불어 급속하게 개발되기 시작하였으며, 1980년대에 이르러서 항공·우주 산업 분야로의 응용이 더욱 확대되었고 현재에는 건

축, 자동차, 선박, 군사장비, 스포츠용품 등의 다양한 분야에서 사용되고 있는 소재이다.¹⁻³

이러한 복합재료의 대표적인 섬유강화재로는 유리 섬유, 탄소섬유, 아라미드섬유, 보론섬유 등이 일반적으로 사용되어져 왔다.^{4,5} 이들 섬유강화재들의 물성은 꾸준히 개량되어 왔으며, 현재에도 고성능 섬유강화재 및 가공공정에 관한 연구·개발이 활발하게

이루어지고 있다. 또한 이들의 직조방법에 관한 많은 연구·개발이 미국, 일본, 유럽 등지에서는 이미 여러 각도에서 다양하게 이루어지고 있으며 상업화에 성공한 사례도 다수 보고되고 있다.⁶ 특히 근래에는 삼차원 중공구조를 이루며 전체구조가 한 번의 직조공정으로 완성되는 3D fabrics에 대한 많은 관심이 모아지고 있으며, 이들에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁷⁻¹¹ 3D fabrics은 벨벳의 직조방법을 이용해 섬유로 상·하 표피재를 짜면서 동시에 수직방향으로 연결시켜 preform을 만들며, 직조과정을 통해 preform을 한 번에 제조함으로써 honeycomb sandwich 구조재에서와 같은 접착공정이 필요없게 되므로 공정이 단순해지고, 제조비용을 절감할 수 있게 되며, 심재와 표피재가 직조과정을 통해 직접 연결되므로 높은 delamination 강도를 갖게 된다.^{12,13} 이들은 직조과정을 통해 이미 삼차원 중공구조를 형성하게 되며, 이런 구조로 인한 독특한 열 방출 특성 때문에 낮은 발열 경향을 보이는데 이를 이용하여 건축, 항공, 자동차, 저장시설 등의 분야에서 많이 사용되고 있으며, 특히 이들의 중공구조를 이용해 가열관, 냉각관으로 이용하거나 저장시설의 누출(가스 및 액체) 탐지 시스템으로의 이용으로 그 범위를 넓혀가고 있는 새로운 소재이다.^{13,14}

하지만 이러한 섬유강화재들은 그 자체로서 이용되는 것이 아니고 고분자와 같은 매트릭스를 결합재로 하여 복합재료 형태로 사용된다. 따라서 섬유강화재, 섬유강화재-매트릭스간의 결합상태 그리고 매트릭스 자체의 연구·개발이 3D fabric-reinforced composites에서도 병행되어야 한다. 섬유강화재의 매트릭스로 사용되는 가장 대표적인 것들은 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지를 들 수 있다.^{15,16} 에폭시 수지는 기계적 물성이 우수하며 내화학성, 치수안정성 등이 뛰어나 섬유강화 복합재료의 매트릭스로 인정받아 왔으며 자동차, 항공기 분야 등에서도 그 이용이 확산되고 있다.¹⁵ 불포화 폴리에스테르 수지는 그 종류가 다양하고 경화 조건이 용이하며, 특히 유기건축 복합재 용도로는 건축 패널, 수영풀장, 내부용 문짝, 바닥재, 간이 건물재료 등에 적용되고 있으며, 건축재용 목재, 콘크리트, 대리석의 대체용 매트릭스 수지로 각광을 받고 있다.¹⁷

이러한 매트릭스에 대해 근래에는 여러 분야에 결

쳐서 새로운 성능이 요구되어지며, 이에 따라 새로운 매트릭스의 개발이 절실히 필요하게 되었다.¹⁸ 매트릭스 개발의 방법에는 여러 가지가 있으나, 크게 새로운 매트릭스 자체를 개발하는 방법과 기존의 매트릭스들을 선정하여 이들을 하이브리드화시킴으로써 개개의 매트릭스가 갖는 장점을 살리고 단점을 보완시키는 방법이 있다. 현재까지는 전자의 경우 많은 연구시간과 연구비용을 필요로 하므로 후자의 관심이 모아지고 있는 추세이다.

본 연구에서는 매트릭스로 기존의 열경화성 수지인 에폭시 수지와 불포화 폴리에스테르 수지를 선정하여 에폭시와 불포화 폴리에스테르의 비율 변화시켜 하이브리드한 후 이들의 물성을 연구하였으며 하이브리드화시킨 매트릭스 수지가 결합재로써 작용시의 3D 복합재료에 대한 기계적 물성을 아울러 조사하였다.

실 험

재료 및 시편제조. 본 연구에 쓰인 에폭시 수지(EP)는 현재 상용 중인 국도화학(주)의 저점도를 갖는 C₁₂-C₁₄ 변성타입의 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)계 YD-114 (밀도: 1.14 g/cm³, 에폭시 당량: 190~210 g/eq.)를 특별한 정제 없이 사용하였다. EP의 경화제로는 아민류 경화제로 일반적으로 쓰이고 있는 triethylenetetramine (TETA)를 상기사의 제품을 사용하였으며, EP와 마찬가지로 특별한 정제 없이 사용하였다. TETA는 일반적으로 가사시간은 20~30분이고, 열변형 온도는 90~120 °C이다. EP의 화학적 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

불포화 폴리에스테르 수지(UPE)는 현재 상용 중인 세원화성(주)의 저점도이며 속경화성을 갖는 이액형으로 제조된 ortho-phthalic acid계 R-235를 특별한 정제 없이 사용하였다. UPE의 개시제로는 상온 개시제로 쓰이고 있는 methyl ethyl ketone peroxide (MEKP)를 사용하였다. Fig. 1에 UPE의 화학적 구조를 나타내었다.

섬유강화재로 쓰인 삼차원 직조 유리직물(3D fabrics)은 네덜란드의 Parabeam B.V.사에서 제조한 제품을 사용하였으며, 그 구조와 물성을 Table 1에 정리하였다.

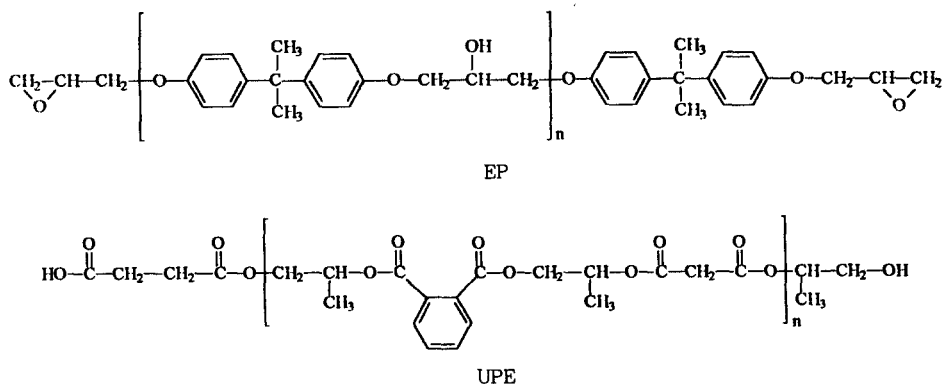


Figure 1. Chemical structures of EP and UPE.

Table 1. Basic Structure and Properties of the 3D Fabrics

fabric structures	
cross-section of the 3D fabrics	
thickness	4.5 (mm)
weight	860 (g/m ²)

EP, UPE 단독 매트릭스의 물성과 이들을 하이브리드시킨 매트릭스 (hybrid)의 물성을 비교하기 위해 각각의 시편을 따로 제작하였다. 경화시 사용된 TETA와 MEKP의 함량은 각각 20 phr, 0.5 phr로 고정하였다. Fig. 2에 hybrid의 제조공정과 조건을 도식적으로 나타내었다. 이때 탈포 과정은 진공펌프를 사용하여 진행하였는데 이는 수지 내에 존재하는 유기용제와 수분 및 기타 불순물을 제거하며, 최종 경화된 시편 내의 기포로 인한 데이터의 불안정을 최대한 줄이기 위함이다.

Resin casting용 mold는 200×200 mm의 평판 유리 mold를 사용하였으며, 이형시 변형을 최소화하기 위해 미국 Airtech사의 Release-All #50으로 3~5회 이형처리를 한 후 실리콘 고무로 mold간의 두께를 고정하여 일정한 두께의 시편을 만들었다. 경화된 시편들은 매우 brittle하기 때문에 일반적인 열가소성 수지처럼 가공할 경우 시편에 손상이 간다. 따

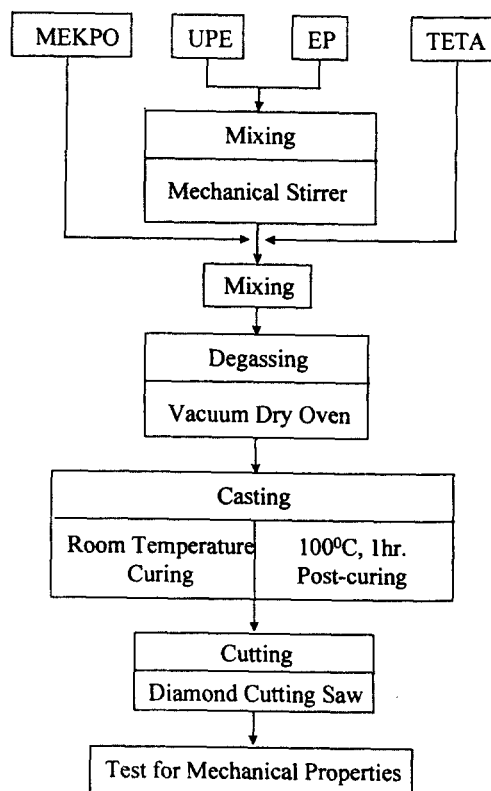


Figure 2. Procedure for the hybrid specimen preparation.

라서, 경화된 시편들은 다이아몬드 톱날이 장착된 전기톱을 이용하여 절단하였다.

실험방법. 삼차원 직조 유리섬유로 보강된 복합재료

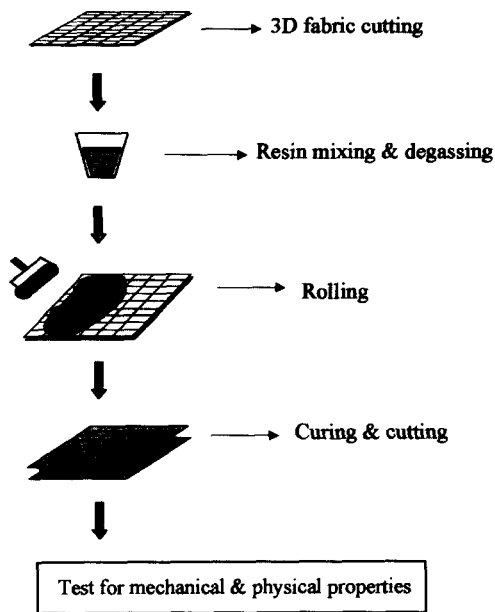


Figure 3. Preparation of 3D composites.

(3D composites)의 제조공정 및 실험절차를 Fig. 3에 도시하였다. 앞서 나타낸 매트릭스 수지 자체의 시편제작 과정에서 mold에 수지를 주입하는 과정 전의 수지를 3D fabrics에 함침시켜 3D 복합재료를 제작한다. 수지를 함침시키는 시기는 수지의 겔화 바로 직전으로 하였으며, 자체 제작한 알루미늄 로울러를 사용하여 본 과정을 수행하였다.

본 system에서 유리직물의 부피분율은 $60 \pm 2\%$ 이었고, 중공을 포함한 3D 복합재료에서는 $20 \pm 2\%$ 로 고정하였다.

경화된 매트릭스 수지의 굴곡강도와 굴곡탄성률을 측정하기 위하여 ASTM D790에 준하여 3점 굴곡실험을 실시하였으며, 이때 cross-head speed는 2 mm/min, 지지대간의 거리와 시편의 두께와의 비 (span-to-depth ratio)는 16:1로 고정하였다. 매트릭스 수지의 인장특성의 측정은 ASTM D638에 준하여 5 mm/min의 cross-head speed로 각 실험에 대해 각각 5개 이상의 시편을 제작하여 실험을 행하였다. 충격강도는 Tinius Osel Model 66 plastic impact tester를 사용하여 ASTM D256에 준하여 실험을 실시하였다.

3D 복합재료의 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 측정하

기 위해 ASTM D790에 준하여 3점 굴곡실험을 실시하였다. 이때 cross-head speed는 2 mm/min, 지지대간의 거리와 시편의 두께와의 비는 16:1로 고정하였다. 압축강도는 ASTM C365에 준하여 측정하였는데, 이때 cross-head speed는 0.5 mm/min으로 고정하였다.

3D 복합재료의 층간 전단강도 (interlaminar shear strength)를 구하기 위해 ASTM D2344에 준하여 short-beam test법에 의해 실험하였고, 이때 cross-head speed는 2 mm/min, 지지대간의 거리와 시편의 두께와의 비는 4:1로 고정하였으며, 본 실험들은 Instron #1125 시험기를 사용하여 행하였다.

매트릭스 수지 및 경화된 시편들의 특성 피크들의 변화를 관찰하기 위해 Bio Red Win FTS 165 type의 Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy를 사용하였으며, 일정시간에서의 점도를 비교, 측정하기 위해 parallel plate geometry를 갖는 rheometer (RheoLab MC10)를 사용하여 점도를 측정하였다. 또한 기계적 실험을 거친 시편들의 형태 및 파단 특성을 관찰하기 위해 JEOL Model 840A의 주사전자현미경 (scanning electron microscopy)을 사용하였다.

결과 및 고찰

본 연구에 사용된 UPE는 EP와 hybrid시 직접적인 화학결합을 이루지 않고 독자적인 경화거동을 보인다. Figs. 4와 5는 hybrid에서의 UPE의 함량에 따른 굴곡강도 및 굴곡탄성률의 변화를 상온경화 시스템과 후경화 시스템의 결과를 비교하여 각각 나타낸 것이다. 일반적으로 후경화 시스템은 경화과정을 거친 경화물의 물성을 증가시키기 위해 행해지는 방법들 중 하나이다. 인위적으로 열에너지를 가해줌으로써 경화물 내부에 존재하는 용제나 기타 불순물을 제거하고, 소량이나마 존재할 수 있는 미반응물들에 에너지를 주어 반응할 수 있게 하여 물성을 증가시키는 것이 목표로 알려져 있다.¹⁴ 본 실험 Figs. 4와 5에서 후경화시 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 후경화 전에 비교하여 증가함을 알 수 있다.

Hybrid에서 UPE의 함량이 2, 5 wt%일 경우 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 EP 자체만의 경화물에 비교

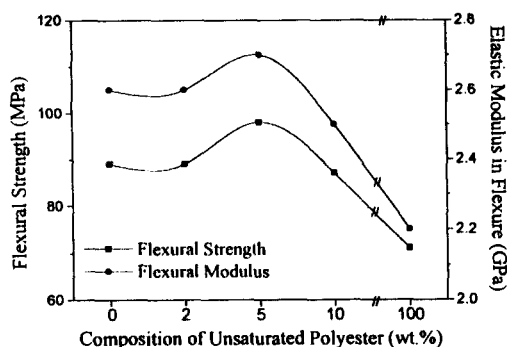


Figure 4. Variation of strength and elastic modulus in flexure with UPE (room temperature curing) composition in hybrid.

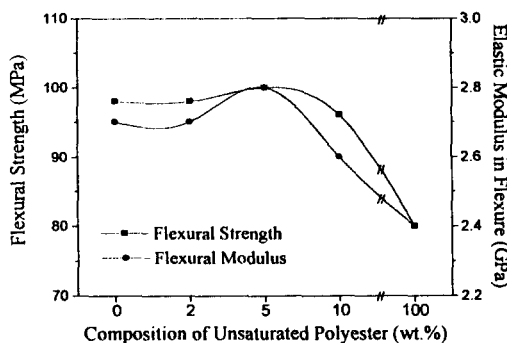


Figure 5. Variation of strength and elastic modulus in flexure with UPE (100 °C, 1 hr, post-curing) composition in hybrid.

하여 유사하거나 약간 상승하는 경향을 보이며, 10 wt%일 경우 감소함을 보여준다. 이런 결과는 Ventras와¹⁹ 그의 공동 연구자들에 의해 보고된 바와 같이 고분자 혼합물에서의 자유부피의 영향으로 해석할 수 있다. 다시 말하자면, 비교적 적은 양 (2, 5 wt%)의 UPE를 첨가할 경우 UPE가 EP 주위의 자유부피를 불규칙하게 공유함으로써 EP 주위의 자유부피를 감소시키는 결과를 초래하게 된다. 이후에 EP와 UPE 각각의 분자들의 유동성이 감소하고, 각각의 사슬성장으로 인해 물리적으로 서로 얽히는 형태 (physical interlock)를 이루게 되며,²⁰ 이로 인해 매트릭스가 더욱 강인하게 되어 5 wt%의 경우 다른 결과와 비교하여 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 상승하게 되는 것이다. EP와 UPE간의 physical interlock을

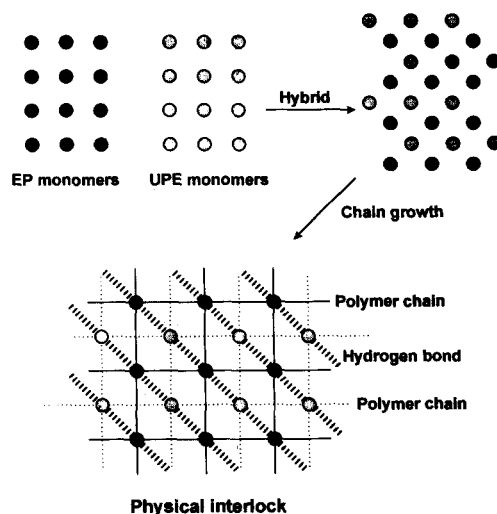


Figure 6. Scheme of physical interlock between EP and UPE.

Fig. 6에 간략하게 도시하였다.

하지만, 많은 양 (10 wt%)의 UPE를 첨가할 경우에는 UPE 및 EP가 서로의 사슬성장을 방해하는 경쟁적 역할을 하게 되어 전체적으로 앞서서와 같은 physical interlock을 완전히 이루지 못하여 매트릭스의 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 감소하는 것으로 사료된다. 또한 이들의 점도변화를 측정하여 굴곡강도 및 굴곡탄성률의 증가 및 감소 경향을 분자간 (intermolecular) 수소결합에 의한 힘의²¹ 차이에 연관시켜 해석할 수 있다.

Fig. 7은 hybrid의 UPE 첨가량에 따른 점도의 변화를 나타낸 것으로 UPE의 첨가량이 2, 5 wt%일 때 약간의 점도의 상승을 나타낸 후 UPE의 함량 증가에 따라 점차 점도가 감소함을 관찰할 수 있다. 이는 UPE가 100 wt%일 경우 이들은 아직 가교결합을 충분히 하지 않은 사슬들이 서로의 카르보닐기와 말단의 -OH기가 약한 수소결합을 하고 있으며, EP에 첨가될 경우에는 EP 말단의 에폭시기와 UPE 말단의 -OH기가 수소결합을 하게 된다. 따라서 UPE가 100 wt%일 경우의 수소결합과 비교해 강한 결합을 이루며, UPE의 첨가량이 증가할수록 점도의 감소를 보이게 된다. 이러한 수소결합의 형태를 Fig. 8에 간략히 도식적으로 나타내었다.

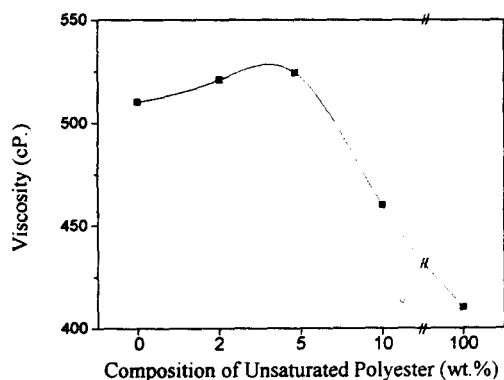


Figure 7. Viscosity changes of hybrid with the composition of UPE.

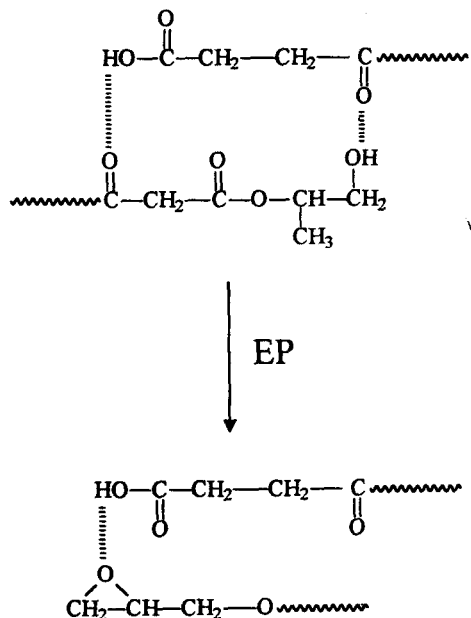


Figure 8. Change of hydrogen bonding in hybrid with EP.

하지만 UPE의 첨가량이 2, 5 wt%일 경우에는 앞에서 언급했듯이 사슬간의 physical interlock을 이루고 있는 상태이므로 이들의 힘과 수소결합에 의한 힘에 의해 점도가 증가하는 것이다. 이런 사실의 증거로 IR 스펙트럼에서의 카르보닐기의 피크이동(shift)을 UPE가 100 wt%일 때와 첨가량이 5 wt%일 때를 비교하여 Fig. 9에 제시하였다.

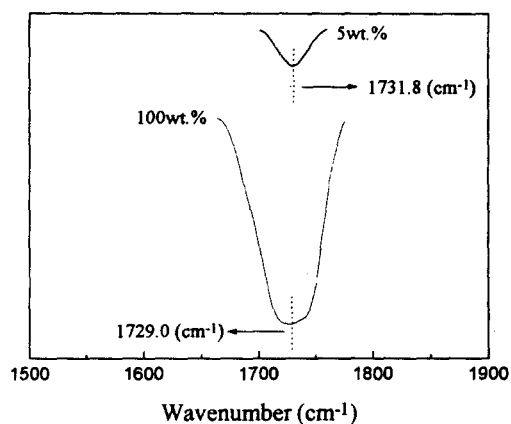


Figure 9. FT-IR peak shift for carbonyl absorption in hybrid.

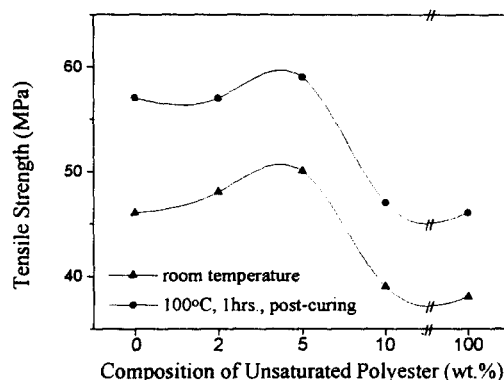


Figure 10. Tensile strength of hybrid with the composition of UPE.

Fig. 10은 hybrid에서의 UPE 함량에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 이 경우도 굴곡강도 및 굴곡탄성률의 변화와 유사한 경향을 보여주고 있는데, 이는 이미 논의한 바와 같이 UPE가 5 wt% 첨가된 시편에서의 강한 physical interlock의 결과로 해석할 수 있다. Fig. 11은 UPE 함량에 따른 충격강도의 변화를 나타낸 것으로 앞서의 결과와 유사한 경향을 보인다. 하지만 UPE가 100 wt%일 경우 매우 낮은 충격강도를 보이는데 이는 굴곡탄성률의 결과에서 알 수 있듯이 UPE가 매우 깨지기 쉬운 성질(brittle)을 지님으로써 나타나는 결과이다. 이러한 결과는 이들이 구조상으로 볼 때 충격에 의한 stress를 흡수 및 전달할 수 있는 구조가 상대적으로

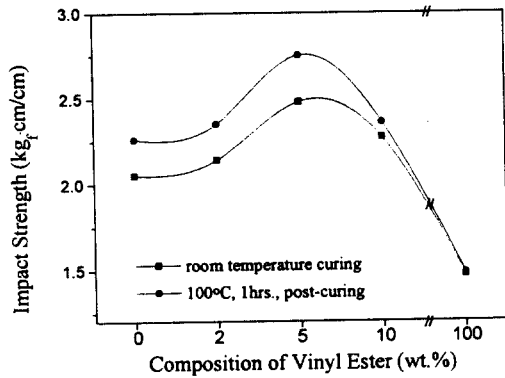


Figure 11. Impact strength of hybrid with the composition of UPE.

부족하기 때문에 사료된다. 즉, UPE의 경우에는 일반적으로 stress의 흡수 및 전달을 수행하는 것으로 알려진 여러 관능기 중 하나인 벤질기가 국부적으로 존재함으로 인하여 경화된 시편에 충격을 가할 경우에 시편에 가해진 충격에 의한 stress를 이완시키는 데에는 넓은 부분의 segment들에 영향을 받는다기 보다는 stress를 받는 부분에서만 국부적으로 영향을 받기 때문에 시편이 가교결합에 의해 연결되어 있다고는 하지만 더 넓은 부분에서 stress를 받지 못하기 때문에 낮은 물성을 나타낸다고 할 수 있다. 충격강도 또한 Figs. 10과 11에서 나타난 바와 같이 본 system에서의 기계적 물성은 후경화 처리 후의 시편이 후경화 처리 전의 시편에 비교하여 더 우수한 특성을 나타내었다.

Fig. 12는 충격강도 실험 후의 시편들의 단면을 비교한 것으로 hybrid에서 UPE의 첨가량이 (a), (b)는 각각 0, 5 wt%일 때의 파단면을 나타낸 것이다. 본 결과에서 (b)는 (a)와 비교할 때 표면이 거칠고 크랙의 생성과 진행이 선명하게 나타나 위에서 설명한 바와 마찬가지로 충격의 흡수 및 전달이 국부적으로 한정된 것이 아니고 넓은 부분에 걸쳐 일어나고 있음을 알 수 있다.^{22,23}

3D 복합재료의 물성을 평가하기 위하여 앞에서 이미 실시한 실험을 통해 기계적 특성 평가가 끝난 매트릭스들을 사용하여 3D fabrics에 함침시켜 경화시킨 후 복합재료의 특성 평가 중 가장 기초적이라 할 수 있는 ILSS를 측정하였다. Fig. 13은 매트릭스로 UPE 2, 5, 10 wt%인 hybrid, EP 100 wt% 및



(a)



(b)

Figure 12. SEM photographs of hybrid after impact test.

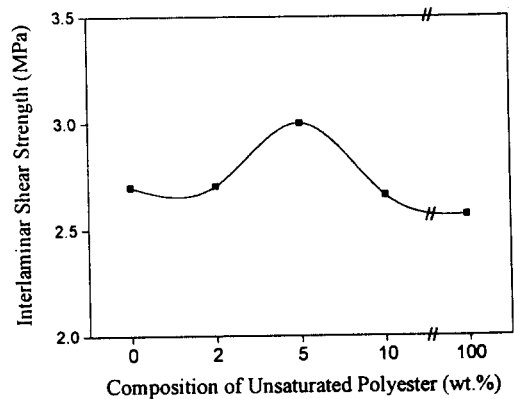


Figure 13. Interlaminar shear strength of hybrid/3D composites with UPE composition in hybrid.

UPE 100 wt%를 사용하여 얻은 3D 복합재료의 층간 전단강도(ILSS)를 나타낸 것이다. 이 경우 ILSS가 매트릭스 자체에서 얻은 다른 기계적 특성값들과

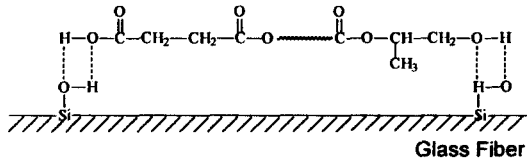


Figure 14. Hydrogen bonding between hydroxyl groups of UPE and those of glass fiber surfaces.

Table 2. Mechanical Properties of Hybrid/3D Fabrics Composites

type	σ_t^a (MPa)	E_b^b (GPa)	$\sigma_{c,1}^c$ (MPa)	$E_{c,1}^d$ (MPa)	ILSS ^e (MPa)
100 wt% EP	50±3	4.1±0.4	4.0±0.3	40±4	2.7±0.2
EP and 5 wt% UPE hybrid	55±2	4.2±0.4	4.2±0.5	44±3	3.0±0.1
100 wt% UPE	39±4	3.9±0.5	3.5±0.4	36±3	2.6±0.1

^a Flexural strength. ^b Elastic modulus in flexure. ^c Flatwise compression strength. ^d Flatwise compression modulus. ^e Interlaminar shear strength.

유사한 경향을 보이고 있다. 특히, 강화재와 결합재간의 계면 접착강도를 의미하는 ILSS는 UPE 5 wt%가 첨가된 시편에서 높은 값을 나타내는데 이는 EP와 UPE가 가지고 있는 관능기의 synergy효과 또는 두 수지간의 강한 physical interlocking에 의한 표면 자유에너지의 증가로 해석되며,²⁴ 이는 UPE가 100 wt%일 경우의 시편에서 EP가 100 wt%인 물성과 비교하여 비슷한 값을 나타내는 것으로 미루어 Fig. 14와 같이 UPE에 존재하는 -OH 관능기가 섬유 강화재로 사용된 3D fabrics의 표면에 존재하는 작용기와 물리적 결합을 함으로써 좋은 함침성 및 접착성을 보이는 것으로 사료된다.

결론

현재 상용 중인 상온경화가 가능한 열경화성 수지인 EP, UPE를 선정하여 이들을 중공형 3차원 유리직조 강화 복합재료의 매트릭스로 사용할 목적으로 hybrid시켰다. 삼점굽곡실험, 인장실험 및 Izod 충격실험을 통해 hybrid의 경우 UPE의 함량이 약 5 wt%일 경우 EP 자체만의 경화물에 비교하여 상승하는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 자유부피의 영향에 의한 physical interlocking 현상으로 해석할 수 있었다. 또한 본 실험을 통해 이미 특

성 평가를 끝낸 매트릭스를 3D fabrics에 함침시켜 경화시킨 후 short-beam법을 사용하여 ILSS를 측정하였다. 본 연구에 의하면, 매트릭스 물성의 변화가 3D 복합재료의 기계적 물성에 많은 영향을 끼칠 수 있었다.

참고문헌

1. J. Delmonte, "Reference Book for Composites Technology", ed. by S. M. Lee, vol. I, p. 1, A Technomic Pub., Lancaster, 1989.
2. B. N. Cox and M. S. Dadkhah, *J. Compo. Mater.*, **29**, 785 (1995).
3. T. Okumura and A. Yokoyama, *Compo. Struc.*, **32**, 417 (1995).
4. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
5. M. S. Aslanova, "Strong Fibres", eds. by W. Watt and B. V. Perov, p. 61, Elsevier Sci. Pub., New York, 1985.
6. K. M. Prewo, "Reference Book for Composites Technology", ed. by S. M. Lee, vol. I, p. 97, A Technomic Pub., Lancaster, 1989.
7. K. Nagai, *Adv. Perf. Mater.*, **2**, 161 (1995).
8. S. Chou and H. E. Chen, *Compo. Struc.*, **33**, 159 (1995).
9. B. Gommers, I. Verpoest, and P. V. Houtte, *Compo. Sci. Technol.*, **56**, 685(1996).
10. Y. A. Gawayed and C. M. Pastore, *Mech. Compo. Mater.*, **28**, 579 (1992).
11. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Compo. Sci. Technol.*, in press.
12. J. J. Alba and A. Miravete, *Adv. Mater.*, **7**, 194 (1995).
13. F. H. Ulm, *Kunststoffe German Plastics* **80**, **9**, 23 (1990).
14. A. W. van Vuure, J. Ignaas, and I. Verpoest, *40th Intern. SAMPE Sympo.*, May 8~11, 1995.
15. R. J. Young and P. A. Lovell, "Introduction to Polymers", Chapman & Hall, London, 1981.
16. I. Shimoyama, "Handbook of Thermoset Plastics", ed. by S. H. Goodman, vol. 5, p. 183, Noyes Pub., New Jersey, 1986.
17. C. R. Choe and J. S. Jang, *Polymer (Korea)*, **18**, 86 (1994).
18. M. H. Mohamed, *Am. Scientist*, **78**, 530 (1990).
19. J. S. Vrentas, J. L. Duda, and H. C. Ling, *Macromolecules*, **21**, 1470 (1988).

20. G. S. Mukherjee and M. N. Saraf, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **33**, 855 (1995).
21. M. S. Lin and R. J. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 815 (1992).
22. L. Engel, H. Klingele, E. W. Ehrenstein, and H. Schaper, "An Atlas of Polymer Damage", Prentice Hall, New York, 1981.
23. R. E. Peterson, "Stress Concentration Factors", Willey Interscience, New York, 1974.
24. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, submitted.