

섬유의 표면처리가 탄소섬유강화 복합재료의 기계적특성에 미치는 영향. 2. 계면강도에 미치는 표면처리의 효과

문창권*·엄윤성*·조현혹**·이장우·박천욱
부산대학교 고분자공학과 · *부산수산대학교 재료공학과 · **부산대학교 섬유공학과
(1990년 6월 16일 접수)

The Effect of Surface-Treatment of Fiber on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastics

2. The Effect of Surface-Treatment on the Interficial Shear Strength

C. K. Moon,* Y. S. Um,* H. H. Cho,** J. O. Lee, and T. W. Park

Dept. of Polymer Sci. and Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

**Dept. of Material Sci. and Eng., Pusan National Fisheries Univ., Pusan 608-737, Korea*

***Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*

(Received June 16, 1990)

요약 : 본 연구에서는 탄소섬유와 열가소성 수지와의 계면전단강도 평가에 쉽게 적용가능한 "Solution microbonding method"를 개발하고 그 적용가능성을 검토하였으며, 이 방법에 의해서 탄소섬유와 HDPE수지간의 계면전단강도에 미치는 섬유의 표면처리효과를 비교 검토하였다. PE에 AAm을 graft 중합시킨 표면처리제(HDPE-g-PAAm)는 계면전단강도를 상승시키는 효과가 있었으며, PE의 분자량 2만이 20만보다, 그리고 비수분산성(toluene에 가용) 표면처리제가 수분산성(toluene에 불용) 표면처리제 보다 계면전단강도의 상승효과가 더욱 크게 나타났다. 이러한 효과를 섬유와 PE수지간에 계면조직상태를 편광현미경으로 관찰하여 확인하였다.

Abstract : In the present study, the so-called "solution microbond method" has been developed for the correct estimation of interfacial shear strength between carbon fiber and thermoplastic resins and its validity has been tested by the application to the carbon fiber/HDPE composite system. From the analysis of the effect of surface treatment of carbon fiber on the interfacial strength between fiber and matrix according to this method, it has been found that the use of carbon fiber treated with the HDPE-g-PAAm coupling agent prepared by the inverse emulsion polymerization resulted in appreciable increase in interfacial strength compared to the case of nontreated carbon fiber, the effect being more pronounced in graft copolymers of the water-indispersible(toluene-soluble) type and with PE of MW=20,000 than those corresponding to the water-dispersible(toluene-insoluble) type and PE of MW=200,000. In addition, this result has been confirmed by the observation of the interfacial microstructure using polarizing microscope.

서 론

탄소섬유강화 복합재료에서 섬유와 matrix간의 계면형성 조건은 최종물성에 큰 영향을 미치므로, 복합화 할때 이들 재료간의 계면효과의 검토는 중요한 의미를 가지며, 특히 단섬유 강화복합재료의 기계적 성질을 평가하는데 가장 기본적인 factor^{1,2}이다. 고강도 탄소섬유를 강화재로 이용하더라도 복합재료의 기계적 성질은 계면강도가 너무 낮으면 낮은 계면강도에 의해 지배되므로 섬유의 성능이 충분히 복합재의 물성에 반영되지 않으며, 반면 계면강도가 너무 높으면 크랙전파에 대한 저항력이 낮아져 파괴인성이 저하된다.^{3,4} 이와 같이 복합재료에서의 계면강도는 기계적 성질에 큰 영향을 미치므로 설계시 요구되는 재료의 성능에 따라 적절히 제어할 필요성이 있다. 그리고 계면강도는 섬유의 표면처리에 의해서 크게 좌우되므로 표면처리에 의한 탄소섬유의 계면강도 제어에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

그 중에서도 탄소섬유 표면상에 폴리머를 화학결합시켜서 물성을 향상시키는 연구를 검토해 보면, 산화처리에 의해서 도입한 카르복실기를 이용하고, 라디칼 개시제를 사용하여 아크릴산 부틸을 그래프트시키면, 그래프트율의 증가와 함께 젖음성, 인장강도 및 파단연신이 개선되어 epoxy수지와의 복합재료에서는 굴곡탄성을 및 층간전단강도를 향상시킨다는 보고가 있다.⁵ 또한 오존처리한 탄소섬유에 γ선으로 카르복실화 폴리머를 그래프트한 연구,⁶ 이소프렌-styrene을 그래프트 공중합하여 복합재료의 층간전단강도 및 내충격성을 개선시킨 연구,⁷ 탄소섬유의 도전성을 이용하여 전해중합법에 의해 수 초단위로 여러가지 비닐모노머를 그래프트한 연구,⁸ 탄소섬유를 양극으로 하고 폴리머를 수중에서 이온화하여 섬유표면상에 전착시키는 방법,⁹ AN이나 MMA의 프리조마 중합에 의하여 기계적 강도를 향상시킨 연구¹⁰ 등이 있다. 그러나 이들 연구는 주로 표면처리한 탄소섬유를 이용하여 열경화성 수지에 적용시키는 연구내용들이다. 한편 계면강도를 평가하는 방법에 있어서 철근 및 철사와 같이 직경이 큰

경우에는 시험편제작이 용이하나 탄소섬유 및 유리섬유와 같이 섬유직경이 10μm정도로 작은 경우에는 시험편 제작이 어렵다. 그래서 지금까지 3가지 섬유를 이용한 pull-out시험법,¹¹ microdebonding시험법^{12,13} 및 특수 Jig를 이용한 pull-out시험법^{14,15} 등이 제안 되었으나, 시험편 제작상의 어려움이나 meniscus의 영향이 크므로 계면강도를 정확하게 평가하기란 어려운 실정이다. 이러한 결점을 보완한 방법이 Miller에 의해 고안된 microbonding시험법이다.¹⁶ 그러나 이들 시험방법도 주로 열경화성 수지의 복합재료에 적용가능한 방법이며, 상온에서 고체상태인 열가소성 수지의 복합재료에는 적용하기가 매우 어려운 방법이다. 열가소성 수지를 이용한 pull-out시험법은 얇은 film을 적당히 가열해서 섬유로 뚫어서 시험편을 제작하는 방법¹⁷과 polymer를 실로 만들어서 강화용 섬유에다 맷음을 한후, 가열해서 섬유상에 polymer bead를 형성시켜서 pull-out시험편을 제작하는 방법¹⁸ 등이 있다. 그러나 전자는 섬유직경이 어느정도 큰 경우에만 적용가능하며, 후자 또한 탄소섬유와 같이 섬유직경이 아주 작은 섬유에다 polymer의 실을 맷음한다는 것은 아주 어려운 방법이다. 따라서 본 연구에서는 탄소섬유와 열가소성 수지와의 계면전단강도에 미치는 섬유의 표면처리효과를 비교 검토하기 위하여 열가소성 수지에 쉽게 적용가능한 solution microbond method¹⁹를 개발하고, 이 방법에 의해서 이미 연구한 탄소섬유의 표면개질제²⁰인 HDPE-g-PAAm을 수분산성 및 비수분산성으로 나누어서 이들을 표면처리한 탄소섬유와 matrix인 PE간의 계면효과를 검토하였다.

Pull-Out 이론²¹의 배경

Fig. 1에서 힘의 균형을 생각하면 인장하중 F는 다음식과 같이 나타내어 진다.

$$F = \pi D_f x \tau \quad (1)$$

여기서 D_f 는 섬유직경, x는 섬유문힘길이, τ는 섬유와 matrix의 계면전단강도이다.

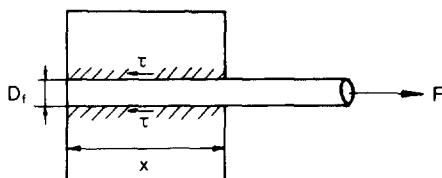


Fig. 1. Pull-out model.

또한 인장하중 F 를 섬유단면적($\pi D_f^2/4$)과 섬유인장응력(σ_f)으로 나타내어 (1)식과 조합하면 (2)식과 같다.

$$\sigma_f = \frac{4x\tau}{D_f} \quad (2)$$

(2)식에서 D_f 는 일정한 것이고 τ 가 일정하다면 σ_f 는 x 에 비례하게 되며 x 가 증가하면 σ_f 는 섬유의 인장강도 σ_{fu} 에 달하게 된다. 이때의 x 를 임계섬유묻힘길이(critical fiber embedded length : L_c)라 하며 다음 식과 같다.

$$L_c = \frac{\sigma_{fu} D_f}{4\tau} \quad (3)$$

따라서 pull-out 시험은 섬유묻힘길이 x 가 L_c 보다 작아야만 실험이 가능하며 carbon fiber, glass fiber 및 kevlar fiber와 같이 섬유직경이 $10\mu\text{m}$ 정도로 아주 작은 섬유는 임계섬유 묻힘길이(L_c)가 수백 μm 밖에 되지 않으므로 시험편을 제작하는데 고도의 기술을 요한다.

실험

시험편

본 연구에서 사용된 섬유는 제철화학에서 생산되는 고강도 type의 탄소섬유(미처리 섬유)를 사용하였으며 섬유 표면의 유기물과 기타 이물질의 영향을 없애기 위해 아세톤에 세척한 후 80°C 에서 3hr. 동안 건조시켜 사용했다. 그리고 섬유의 인장강도는 $290 \pm 57\text{kgf/mm}^2$, 밀도는 1.80g/cm^3 , 직경은 $7.43 \pm 0.36\mu\text{m}$ 였다. 섬유직경은 laser로 측정했으며 300개

의 섬유를 사용해서 섬유직경을 측정한 후 인장강도를 측정했다.

Matrix는 분자량 2만과 분자량 100만의 HDPE(High Density Polyethylene) 및 서울에피코트화성(주)에서 생산되는 epoxy수지(SEC # MF)를 사용하였다. 그리고 epoxy수지의 경화조건은 120°C , 2hr.로 하였다.

탄소섬유의 표면처리

탄소섬유의 표면상태는 제품 그대로의 미처리상태, 분자량 2만과 20만의 PE 단독으로 표면처리한 것 및 PE와 AAm(Acrylic Amide : AAm)를 중합시킨 HDPE-g-PAAm(GP)으로 표면처리한 것들로, 그 중 GP처리제는 PE보다 AAm의 함량이 많은 것을 수분산성 GP, AAm보다 PE의 함량이 많은 것을 비수분산성 GP로 구분하였고, 수분산성과 비수분산성 및 비수분산성의 혼합제로도 표면처리하였다. 특히 수분산성 GP로 표면처리 한 것은 2종분자 구조층을 가질 가능성이 있으므로 PE 0.1%의 toluene 용액으로 2종분자 구조층을 제거하였다. 이렇게 표면처리한 각 시험편들을 안정화시키기 위하여 170°C 에서 10min. 동안 열처리하였다.

Droplet성형

열경화성 수지는 상온에서 액체상태이므로 표면처리된 섬유에 droplet을 성형시키기는 용이하나 열가소성 수지는 상온에서 고체상태이므로 성형이 아주 어렵다. 따라서 본 연구에서는 새로이 개발한 solution microbond method를 사용하였으며, 그 방법은 PE를 용매인 toluene에 용해시킨 후 단섬유 위에 droplet을 형성시킨다. 형성된 droplet에 포함되어 있는 용매를 증발시키기 위해 진공건조로에서 120°C , 1-2hr. 동안 열처리를 하였고, droplet 내부와 섬유표면에 남아있는 용매를 확산·증발시키기 위해 150°C 에서 2hr. 동안 열처리를 하여 섬유묻힘길이가 $50 \sim 500\mu\text{m}$ 의 resin droplet을 성형하였다. 그리고 계면에 기포의 유무를 전자현미경으로 관찰한 결과 기포가 없음을 확인했으며, 형성된 resin droplet에 toluene 성분이 전류하는가를 IR분광분석 스펙트럼(film법)으로 분석한 결과 toluene 성분이 전

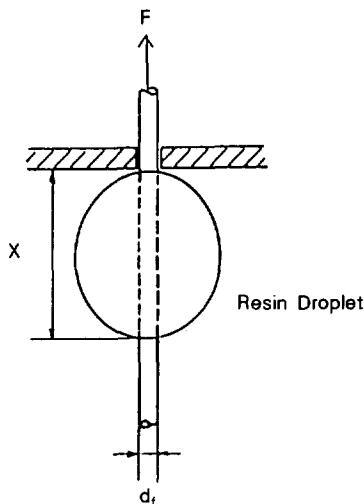


Fig. 2. Schema of a resin droplet on a fiber under the shearing plates(x : embedment length, D_f : fiber diameter).

혀 없음을 확인하였다.

그러므로 solution microbond method는 열가소성 수지 복합재료의 pull-out 시험방법으로 적용가능함을 알 수 있다.

조직관찰용 시험편

편광현미경용 조직시험편은 먼저 열판에 150°C로 cover glass 2장을 동시에 예열시켜 그 중 1장에 PE를 용융시키고 용융된 PE위에 fiber를 걸친 후, 다른 한장의 cover glass를 그 위에 덮고 일정한 두께가 되게 하기 위해 500g정도의 무게를 올려 놓고 pull-out 시험편과 동일한 조건으로 열처리를 하였다.

Pull-Out실험

Fig. 2는 solution microbond method로 성형한 resin droplet를 이용한 pull-out 시험의 개략도를 나타낸 것이다. pull-out 시험에서 시험편의 수는 각각 100개를 사용했으며 인장속도는 1.5mm/min으로 행하였다.

Fig. 3은 pull-out 시험의 전형적인 하중-변위곡선을 나타낸 것으로, F_d 점에서 섬유와 matrix의 debonding이 일어나며 F_s 점은 debonding 후 섬유와 matrix간의 순수한 마찰력을 나타내고 있다.

F_d 의 하중에서 계면전단강도(τ_d)를, F_s 의 하중에

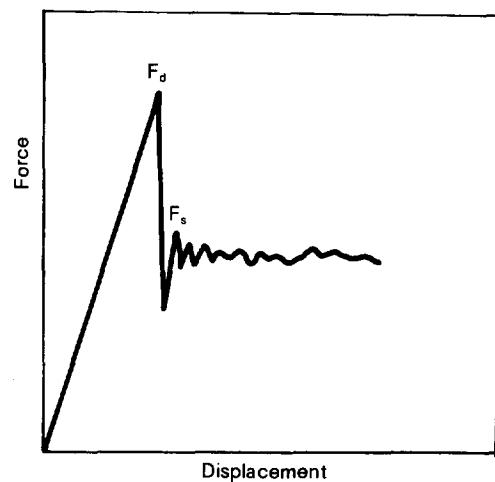


Fig. 3. Pull-out force vs. displacement.

서 마찰전단강도(τ_s)를 (1)식으로 부터 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \tau_d &= \frac{F_d}{\pi D_f x} \\ \tau_s &= \frac{F_s}{\pi D_f x} \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 τ_d 는 임계섬유문힘길이(L_c)의 2배인 임계 섬유장(critical fiber length : ℓ_c)을 계산하는데 사용되며 τ_s 는 복합재료의 파괴일종 가장 중요한 pull-out 일을 계산하는데 중요한 인자이다. 그리고 (3)식으로 부터 임계섬유장(ℓ_c)은 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\ell_c = \frac{\sigma_{fu} D_f}{2 \tau_d} \quad (5)$$

결과 및 고찰

Fig. 4는 PE의 micro droplet의 전자현미경 사진이며 (a)는 pull-out 이전의 것이고 (b)는 pull-out 이후의 것을 나타내고 있다. pull-out 후에도 micro droplet의 형상에 손상이 없는 것을 알 수 있다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 pull-out 시험의 결과로 pull-out

force와 섬유문힘길이와의 관계이다. ○표시는 pull-out된 것, + 표시는 섬유가 파괴된 것 그리고 ●표시는 pull-out후의 섬유와 matrix간의 마찰력을 나타내고 있다. 그래프의 기울기로 부터 평균계면전단강도(τ_d)와 평균마찰전단강도(τ_s)를 구할 수 있다. 즉 Fig. 5는 미처리 탄소섬유와 epoxy수지와의 관계로 가로축에 평행한 선(+ 표시)은 섬유의 파괴하중을 나타낸 것이며 그림으로 부터 확인할 수 있는 L_c 는 100 μm 정도임을 알 수 있다. Fig. 6은 미처리섬유와 PE와의 관계를 나타내고 있으며, 이 그래프의 기울기로 부터 평균전단강도를 구하여 (3)식으로 계산하면, L_c 는 410 μm 이다.

이상에서 미처리 탄소섬유와 matrix간의 계면전단강도는 matrix가 epoxy수지인 경우가 PE의 경우보다 훨씬 크게 나타남을 알 수 있으며 미처리 탄소섬유와 PE는 친화성이 그다지 없음을 알 수가 있다.

Table 1은 미처리 섬유에 각각 다른 matrix를 사용한 것 및 분자량 2만과 20만의 PE 단독으로 섬유를 표면처리한 것 등의 τ_d , τ_s , L_c 의 결과를 나타낸 것으로

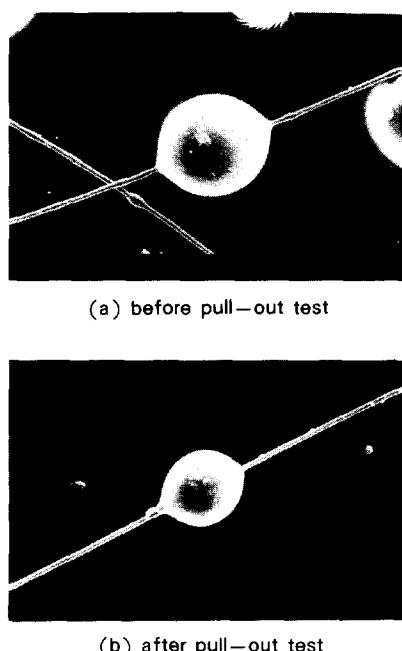


Fig. 4. Typical resin droplet.

로, 미처리 섬유와 epoxy수지의 계면효과가 가장 높게 나타나 있으며 상용PE와 PP의 결과는 유사함을 알 수 있다. 그리고 PE로 표면처리한 것이 처리하지 않은 결과보다 높게 나타났으며, 표면처리한 것 중에서도 분자량 2만이 20만의 결과보다 높게 나타나고 있는데 이것은 일반적으로 고분자의 분자량이 작을수록 탄소섬유표면에 transcrystallinity²²가 잘 형성되므로 이것이 계면전단강도에 좋은 효과를 준다고 사료된다.

Table 2는 GP표면처리제의 종류에 따른 실험결과

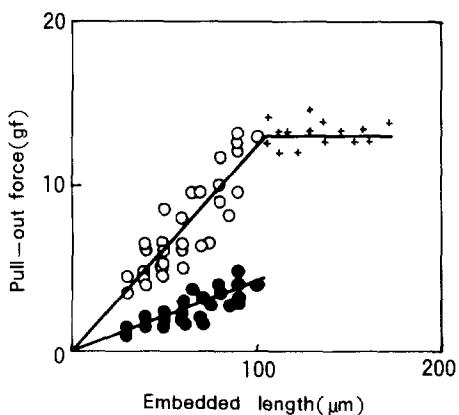


Fig. 5. Pull-out force vs. fiber embedded length(carbon fiber in epoxy resin droplet).

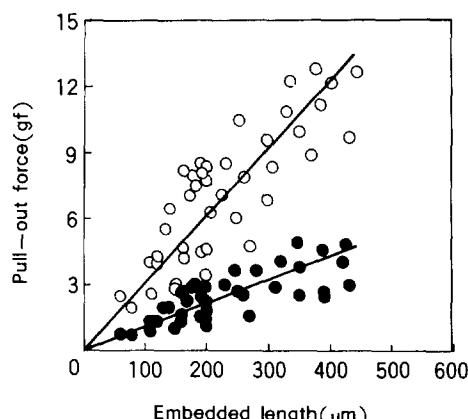


Fig. 6. Pull-out force vs. fiber embedded length(carbon fiber in polyethylene resin droplet).

Table 1. The Effect of Surface Treatment of Carbon Fiber on Interfacial Strength in Various Kinds of Matrix Polymers

Spec. of the Composites Fiber ^{a)}	Matrix ^{b)}	τ_d (kgf/mm ²) (std dev.)	τ_s (kgf/mm ²) (std dev.)	ℓ_c (mm)	Treatment Time(sec)
N	HDPE(MW=20,000)	1.56±0.33	0.52±0.11	0.69	
N	Commercial PE	1.32±0.44	0.43±0.14	0.82	
T-2	Commercial PE	1.95±0.56	0.64±0.11	0.55	1sec
T-20	Commercial PE	1.70±0.24	0.57±0.14	0.63	1sec
N	Polypropylene	1.33±0.27	0.43±0.1	0.81	
N	Epoxy Resin	5.32±1.11	1.86±0.40	0.20	

^{a)} The letter N and T stand for the non-treated and treated carbon fibers, resp.; the number after the dash denotes the molecular weight($\times 10^4$) of PE in HDPE-g-PAAm.

^{b)} The "commercial" PE refers to the high molecular weight(ca. 600,000) PE used for the high strength fishing net.

Table 2. The Effect of Fiber Surface Treatment Condition on Interfacial Strength for the Carbon fiber/HDPE Composite System^{a)}

Treatment ^{b)} Condition	τ_d (kgf/mm ²) (std dev.)	τ_s (kgf/mm ²) (std dev.)	ℓ_c (mm)	Formulation of Coupling Agent
2~5	1.22±0.19	0.37±0.12	0.88	
20~5	1.11±0.18	0.36±0.1	0.97	c
2~30	1.10±0.19	0.34±0.1	0.98	
20~30	1.02±0.18	0.33±0.1	1.06	
2~5	2.14±0.5	0.68±0.17	0.50	d
20~5	1.74±0.45	0.60±0.15	0.62	
2~30	2.44±0.48	0.84±0.24	0.44	e
20~30	2.05±0.54	0.62±0.14	0.53	
2~5	2.37±0.49	0.81±0.25	0.45	
20~5	2.01±0.41	0.69±0.2	0.54	f
20~10	1.99±0.23	0.67±0.28	0.54	

^{a)} Commercial PE as matrix, HDPE-g-PAAm as coupling agent.

^{b)} The first number(before the dash) stands for the molecular weight of PE in the graft polymer; the second number stands for the surface treatment time(min.) on carbon fiber with the GP.

c) 5 wt% aqueous solution of water-dispersible(toluene-insoluble) GP's.

d) Retreatment with 0.1wt% toluene solution of PE for 5min. after treatment with the formulation "C".

e) 5wt% toluene solution of water-indispersible(toluene-soluble) GP's.

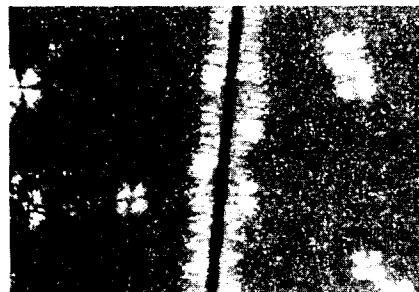
f) Equal amounts of water-dispersible and water-indispersible GP's.

를 나타낸 것으로 혼합 GP의 결과를 살펴보면, 표면처리시간과는 관계없이 결과는 유사하며 수분산성 GP인 경우도 유사한 경향이다. 그리고 수분산성 GP의 경우 2중 분자 흡착층을 형성함으로 PE 0.1%

toluene용액을 사용하여 단분자 층으로 만든 경우가 미처리 경우보다 더욱 높게 나타난다. 또한 비수분산성 GP의 경우가 수분산성 GP보다 계면강도에 미치는 영향이 큰 것을 알 수 있으며, GP표면처리제



(a)



(b)

Fig. 7. Cross-polar optical microphotographs showing the interfacial microstructure for commercial PE with carbon fibers treated with (a) 5wt% aqueous solution of water-dispersible GP(MW of PE=20,000) for 5 min. ; (b) 5wt% aqueous solution of water-dispersible GP for 5min., followed by retreatment with 0.1wt% toluene solution of PE(MW=20,000) for 5min.

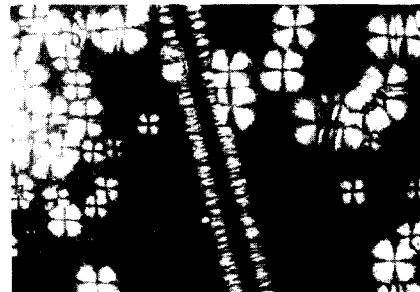
중에서도 분자량 2만의 결과가 20만 경우보다 높게 나타나고 있는것을 알 수 있다. 또 지금까지의 연구 보고에서는 $\tau_d = \tau_s$ 라고 취급해 왔으나 본 연구에서는 $\tau_d \approx 3\tau_s$ 임을 알 수 있었다.

Fig. 7은 수분산성 GP2만으로 표면처리한 탄소섬유와 matrix간의 결정구조를 나타낸 편광현미경사진으로 (a)는 수분산성 GP2만으로 표면처리한것, (b)는 "(a)"로 처리한후 2중 분자층 구조를 제거한 것을 나타내고 있다.

2중 분자층을 제거한 것이 유도결정효과를 유발하여 섬유표면에 fold된 분자쇄의 밀도가 높게 나타나 있는 것을 알 수 가 있으며 PE의 분자쇄의 배향은



(a)



(b)

Fig. 8. Cross-polar optical microphotographs showing the interfacial microstructure for commercial PE with carbon fibers treated with (a) 5wt% toluene solution of water-indispersible GP(MW of PE =20,000) for 30 min. ; (b) 5wt% toluene solution of water-indispersible GP(MW of PE =200,000) for 30min.

탄소섬유 축에 대하여 관상모양을 취하고 있는데 이것은 transcrystallinity²²라고도 명명하고 있다. 그리고 편광현미경 사진으로부터 수분산성 GP20만의 경우와 GP2만의 경우에도 유사한 결과가 나타남을 확인 할 수 있었다.

Fig. 8은 비수분산성 GP의 편광 현미경 조직사진으로 (a)는 분자량 2만, (b)는 분자량 20만의 것이다. 이것 역시 분자량 2만의 경우가 분자량 20만 보다 섬유주위에 분자쇄의 밀도가 높게 나타나 있는 것을 알 수가 있으며, 이것도 전술한 바와 같이 분자량이 작을수록 용융상태에서 유동성이 좋아서 탄소섬유 표면에서의 transcrystallinity가 잘 형성되고 있음을 보여주고있다.

Table 2의 결과와 편광 현미경 조직사진을 비교해 보면, 수분산성과 비수분산성 둘다 경향이 잘 일치하고 있는 것을 알 수가 있으며, 탄소섬유표면에서의 transcrystalline region이 잘 형성될수록 계면전단강도가 크게 나타나는 경향을 보였다.

결 론

계면전단강도를 평가하는데 있어서 열가소성 수지에 적용가능한 solution microbond method를 개발하고 개발된 방법에 의해서 표면처리제인 HDPE-g-PAAm가 계면특성에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같다.

1. Solution microbond method는 용매에 용해되는 열가소성 수지의 계면강도 평가에 적용가능하다.

2. Carbon fiber와 PE경계면에서의 PE의 fold된 분자쇄는 섬유축에 대하여 관상모양(transcrystallinity)을 하고 있다.

3. 수분산성 HDPE-g-PAAm보다 비수분산의 HDPE-g-PAAm의 경우가 표면처리효과가 크다.

4. 수분산성 HDPE-g-PAAm로 표면처리 했을 경우, 2중 분자구조를 제거함으로서 계면전단강도의 상승효과가 있었다.

“본 연구는 89년도 문교부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어 졌음”

참 고 문 헌

1. P. Hancock and R. C. Cuthbertson, *J. Mater. Sci.*, **5**, 762 (1970).
2. C. K. Moon "Composite Structure and Fracture Toughness of Fibrous Composite Materials" Ph. D. Thesis, Tokyo institute Technology, Tokyo, 19 89.
3. J. Spandoukis and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **19**, 487 (1984).
4. L. Dilandro, et al, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1980 (1987).
5. A. Tanaka, et al., *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 2267 (1980).
6. M. Berie, et al., *Fiber Sci. Technol.*, **6**, 47 (1973).
7. G. Riess, et al., Proceeding of 2nd Carbon Fibers Conf., No. 8 (1974).
8. P. V. Snbramanian, et al., *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 590 (1978).
9. P. V. Snbramanian, *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 1929 (1980).
10. A. Benatar, et al., *39th Ann. Tech. Conf. SPI*, 3-F (1984).
11. P. Jervela, et al, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **3**, 141 (1983).
12. J. O. Outwater and M. C. Murphy, *Modern Plastics*, **47**, 160 (1970).
13. J. F. Mandrell et al, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **40**, (1980).
14. L. S. Penn and S. M. Lee, *Fiber Sci. Tech.*, **17**, 91 (1982).
15. J. P. Favre et al, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **1**, 311 (1981).
16. B. Miller et al, *Comp. Sci. Tech.*, **28**, 17 (1987).
17. P. B. Eagles et al, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 435 (1976).
18. K. P. Mclea et al, *ANTEC*, 458 (1987).
19. C. K. Moon et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, to be submitted.
20. T. W. Park, et al., *Polymer(Korea)*, to be submitted.
21. A. Kelly, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A319**, 95 (1970).
22. M. T. Folkes and S. T. Hardwick, *J. Mater. Sci. Letters*, **3**, 1071 (1984).