

## 사이징제에 따른 유리섬유/폴리디사이클로펜타디엔 복합재료의 계면물성 및 기계적 물성 평가

김종현\* · 권동준\* · 신평수\* · 박하승\* · 백영민\* · 박종만\*<sup>†</sup>

### Evaluation of Interfacial and Mechanical Properties of GF/*p*-DCPD Composites with Different Sizing Agents

Jong-Hyun Kim\*, Dong-Jun Kwon\*, Pyeong-Su Shin\*, Ha-Seung Park\*,  
Yeong-Min Baek\*, Jung-Man Park\*<sup>†</sup>

**ABSTRACT:** Interfacial and mechanical properties of neat and two sizing agents coated glass fiber (GF)/ polydicyclopentadiene (*p*-DCPD) composites were evaluated at room and low temperatures, 25°C and -20°C. Sizing agents of GFs were extracted using acetone and compared via FT-IR. Surface energy and work of adhesion between GFs and *p*-DCPD were calculated by dynamic contact angle measurement. Mechanical properties of different GFs were determined using single fiber tensile test and interfacial properties of single GF reinforced DCPD strip were determined using cyclic loading tensile test. Mechanical properties of GFs/*p*-DCPD composites at room and low temperatures were determined using tensile, compressive, and Izod impact tests. Interfacial and mechanical properties were different with sizing agents of GFs and the optimized condition of sizing agent was found.

**초 록:** 순수한 유리섬유와 두 가지 사이징제가 코팅된 유리섬유/폴리디사이클로펜타디엔(*p*-DCPD) 복합재료의 계면물성 및 상온(25°C)과 저온(-20°C)에서의 기계적 물성을 평가하였다. 섬유의 사이징제를 용출하기 위하여 아세톤을 이용하였고, 용액을 건조 후 각각의 용출물에 대하여 적외선 분광 분석을 통해 비교하였다. 동적접촉각 측정을 통하여 섬유와 *p*-DCPD의 표면에너지를 분석하였고 이를 통하여 접착일을 계산하였다. 서로 다른 유리섬유의 기계적 물성을 알아보기 위하여 단섬유 인장실험을 진행하였고, 단섬유와 *p*-DCPD의 계면적 물성을 알아보기 위하여 반복인장하중실험을 진행하였다. 상온 및 저온에서의 기계적 물성을 알아보기 위하여 인장, 굴곡, 아이조드 충격실험을 진행하였다. 실험결과 표면의 인자에 따라 계면 및 기계적 물성이 달라지는 것을 볼 수 있었다.

**Key Words:** 사이징제(Sizing agent), 폴리디사이클로펜타디엔(*p*-Dicyclopentadiene), 접착일(Work of adhesion), 계면물성(Interfacial properties), 기계적 물성(Mechanical properties)

#### 1. 서 론

*p*-DCPD 수지는 내피로성과 내한성이 우수한 열경화성

소재로[1] 주로 스노우바이크, 제설차, 포크레인, 대형트럭 등의 외장재로 사용되고 있다. *p*-DCPD는 노보넨 구조를 가지는 *p*-DCPD의 형상을 가지며, 이중결합 부분에 강한 축

Received 22 January 2018, received in revised form 23 April 2018, accepted 28 April 2018

\*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University

<sup>†</sup>Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

매 반응을 통해 개환반응이 발생되어 경화가 이루어진다 [2]. *p*-DCPD의 기계적 특성은 촉매의 유형에 따라 달라지며, 촉매로는 주로 텅스텐계, 몰리브덴계, 루테튬계 촉매가 사용되고 있다[3,4]. 루테튬계 촉매를 사용한 *p*-DCPD의 경우 결정성 구조를 가질 수 있으며, 텅스텐계 촉매를 사용한 경우보다 높은 충격강도를 가진다는 장점을 가지고 있다 [5,6]. 또한 추가적인 단량체를 첨가하는 경우 중합체의 가교정도가 증가하게 되어 강도를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 장점 때문에 루테튬계 촉매 *p*-DCPD를 사용한 섬유강화 복합재료는 텅스텐계나 몰리브덴계 촉매를 사용한 *p*-DCPD 섬유강화 복합재료에 비해 연구가 활발하다[7,8].

*p*-DCPD 섬유강화 복합재료를 상용화하기 위해서는 강화재와 기지재 간의 계면강도의 개선은 중요한 연구 중의 하나이다. 계면강도는 복합재료의 물성을 결정하는 중요한 요인 중의 하나이며, 이를 개선하기 위하여 섬유의 표면처리에 대한 연구가 활발하다[9]. 강화재의 표면처리는 일반적으로 습식 화학적 처리, 건식 처리 및 다중 스케일 처리로 분류할 수 있다[10]. 습식방법으로는 섬유 표면에 사이징제 적용[11], 산을 이용한 화학적 변형[12] 및 전기화학적 변형[13] 등이 있으며, 건식방법으로는 플라즈마 처리[14], 고 에너지 방사선 처리[15] 등을 주로 사용한다. 이러한 방식들은 강화재와 기지재 간의 계면접착력에 상당한 영향을 미칠 수 있다는 사실이 많은 연구를 통하여 입증되어있다 [16,17].

본 연구에서는 사이징제가 다른 세 가지 섬유와 *p*-DCPD 간의 계면물성 및 기계적 물성에 대하여 알아보았고, 어떠한 표면인자에 의해 유리섬유와 *p*-DCPD 간 계면강도가 결정되는지 알아보았다. 섬유의 기계적 강도를 알아보기 위하여 단섬유 인장실험을 진행하였고, 사이징제 및 표면을 분석하기 위하여 적외선 분광 분석을 진행하였다. 계면강도를 알아보기 위하여 유리섬유/*p*-DCPD 복합재료에 반복 인장하중실험을 진행하였고, 표면에너지를 통한 접착일을 비교하였다. 온도에 따른 유리섬유/*p*-DCPD의 기계적 강도를 알아보기 위하여 인장, 굴곡, 아이조드 충격실험을 진행하였다. 이 실험을 통하여 어떤 특정 관능기에 의하여 계면강도가 달라짐을 알 수 있었다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 논문에서는 사이징제의 차이에 따른 복합재료의 계면특성을 비교하기 위하여 각기 사이징제가 다른 유리섬유 SE-1500(오웬스코닝, 미국), CR-212(KCC, 한국)와 아세톤용해법을 통하여 사이징제를 제거한 SE-1500 유리섬유를 사용하였다. 기지재로는 루테튬계 촉매를 이용한 *p*-DCPD (Rimtec, 일본)을 사용하였다.

## 2.2 실험 방법

### 2.2.1 유리섬유의 기계적 물성 및 사이징제 분석

유리섬유의 기계적 물성은 단섬유 인장실험을 통하여 분석하였다. 단일 유리섬유를 에폭시접착제를 사용하여 종이 프레임에 20 mm의 길이로 고정하였고, 광학현미경(YS2-H, 니콘, 일본)을 통하여 유리섬유의 직경을 관찰하였다. 만능재료시험기(H1K-S, 로이드, 영국)를 이용하여 각 섬유 당 40개의 시편을 0.5 mm/분의 속도로 인장실험을 진행하였다. 섬유의 파단은 다음의 웨이블 식 (Weibull equation)을 이용한 통계를 기반으로 분석을 진행하였다[18].

$$F(t) = 1 - \left\{ p \exp \left[ - \left( \frac{t}{\alpha_1} \right)^{\beta_1} \right] + q \exp \left[ - \left( \frac{t}{\alpha_2} \right)^{\beta_2} \right] \right\} \quad (1)$$

$$p + q = 1$$

이 식에서  $p$ 와  $q$ 는 높고 낮은 인장강도의 그룹을 뜻하고,  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  및  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$ 는 각각 높고 낮은 인장강도 구간에서의 척도 및 형태 파라미터이다.

Fig. 1은 유리섬유 표면의 사이징제를 추출하기 위한 아세톤 회석법을 나타낸 Figure이다. SE-1500, CR-212 유리섬유 10 g을 아세톤 200 mL에 담근 후, 24시간 동안 50°C로 가열하였다. 유리섬유를 건져낸 후, 유리섬유와 추출액을 80°C에서 24시간 동안 건조오븐(FO-600M, 제이오텍, 한국)을 이용하여 건조시켰다. 이후 추출물을 적외선 분광 분석기(iS5, 써도피셔사이언티픽 LLC, 미국)을 통하여 분석을 진행하였다[19].

### 2.2.2 유리섬유/*p*-DCPD 복합재료의 계면물성 분석

유리섬유와 *p*-DCPD 간의 계면물성을 분석하기 위하여 반복하중실험과 동적접촉각을 통한 접착일 분석을 진행하였다. Fig. 2은 반복하중실험 시편을 제작하는 것에 대한 Figure이다. 단일 유리섬유를 에폭시접착제를 사용하여 종이 프레임에 40 mm의 길이로 고정하였다. 유리섬유의 중앙부에 길이 20 mm, 두께 1 mm로 *p*-DCPD를 함침시켰고, 건조오븐을 이용하여 80°C에서 5분, 120°C에서 2시간 경화를 진행하였다. 만능재료시험기를 이용하여 길이 0.2 mm, 속도 0.5 mm/분 조건으로 시편에 100회의 하중을 가하였다.

유리섬유와 *p*-DCPD 간의 접착일을 각 시편의 접촉각을 4가지 용매(증류수, 포름아마이드, 에틸렌글리콜, 디아이오

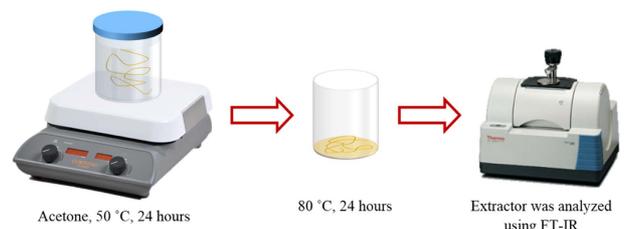
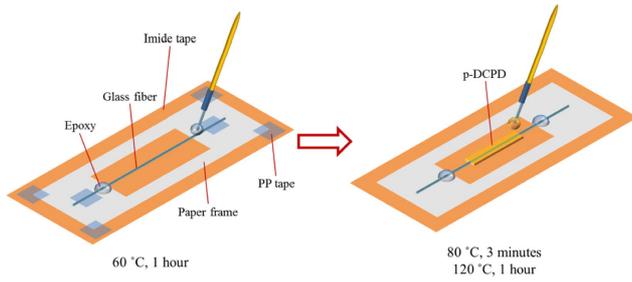


Fig. 1. Desizing method using acetone extraction



**Fig. 2.** Schematic arrangement of manufacturing method of cyclic loading tensile test

도메탄)를 이용한 동적접촉각을 이용하여 분석을 진행하였다. 접촉각은 다음의 영 식 (Young's equation)을 이용하여 계산하였다.

$$\gamma_s - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

이 식에서  $\gamma_s$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_L$ 은 각각 고체, 고체와 액체 간, 액체의 표면에너지이다. 이 식을 이용하여 구한 인자와 오웬스-웬트 식 (Owens-Wendt equation)을 통해 유리섬유와 p-DCPD 간의 접촉각을 계산하였다.

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (3)$$

$$= 2(\gamma_L^+ \gamma_L^-)^{1/2} + 2[(\gamma_s^- \gamma_L^+)^{1/2} + (\gamma_s^+ \gamma_L^-)^{1/2}] \quad (4)$$

여기서  $\gamma_L$ ,  $\gamma_L^d$ ,  $\gamma_L^p$ 는 시험 용액에 의해 정해져 있고,  $\gamma_s^p$ ,  $\gamma_s^d$ 는 측정된 접촉각으로부터 계산할 수 있다[20].

**2.2.3 온도에 따른 유리섬유/p-DCPD 복합재료의 기계적 물성 비교**

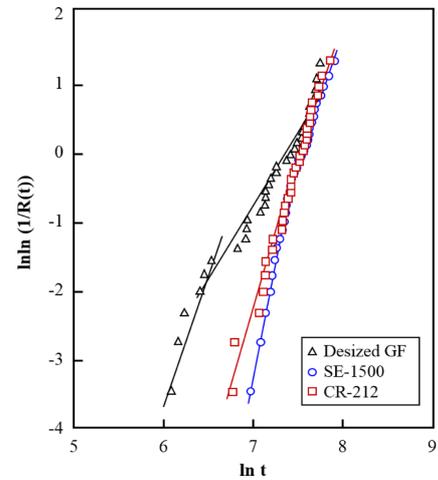
저온에서 물성이 강한 유리섬유/p-DCPD 복합재료의 특성을 알아보기 위하여 25, -20°C 두가지 조건에서 인장, 굴곡, 아이조드 충격시험을 ASTM D 7205, D 7264, D256 조건으로 진행하였다. 2.5 cm의 길이의 유리섬유를 이용하였고,

핫프레스(QM900M, 큐머시스, 한국)를 이용하여 10 psi, 80°C 조건에서 3분 동안 경화하였다. 만능재료시험기를 이용하여 각 조건 당 모서리 및 중앙 총 5구간에서 무작위한 방향으로 5개의 시편을 발취하였습니다. 인장 및 굴곡시험을 진행하였고, 아이조드 충격시험 또한 동일한 조건으로 5개의 시편을 이용하여 시험을 진행하였다. 시험 후 시편의 파단면을 전계방사 주사전자현미경(XL30S FEG, 필립스, 네덜란드)을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 단섬유 인장시험 및 사이징제 분석

Fig. 3 및 Table 1은 웨이블 분포를 이용하여 3가지 유리섬유의 기계적 강도를 정리한 결과이다. CR-212와 SE-1500의 경우 섬유 직경이 다르지만 유리섬유의 인장강도가 유사한 것을 볼 수 있다. 그리고 사이징제를 아세톤 희석법을 통하여 제거한 SE-1500 유리섬유의 경우 섬유의 직경이 감소되었고, 섬유의 인장강도 또한 감소되는 것을 볼 수 있었다. 사이징을 제거하는 도중에 섬유에 손상이 가해지는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Table 1의 각 섬유의  $\beta$  값을



**Fig. 3.** Plot of Weibull distribution of different GFs

**Table 1.** Weibull distribution of different GFs

Type	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation (%)	$\alpha^2$	$\beta^3$	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\alpha_2$	$\beta_2$
Unsize GF	13.2 (2.4) <sup>1)</sup>	2209 (1113)	84.2 (21.7)	2.6 (1.02)	2547	1.7	1510	1.94	3486	5.7
SE-1500	14.8 (0.15)	2605 (294)	87.1 (5.81)	3.0 (0.38)	2738	9.6	2668	11.7	2751	8.5
CR-212	11.54 (1.7)	2633 (806)	76.3 (17.6)	3.64 (0.98)	2944	3.3	2928	3.27	3077	3.0

<sup>1)</sup>Standard deviation(SD)

<sup>2)</sup>Scale parameter for fiber strength

<sup>3)</sup>Shape parameter for fiber strength

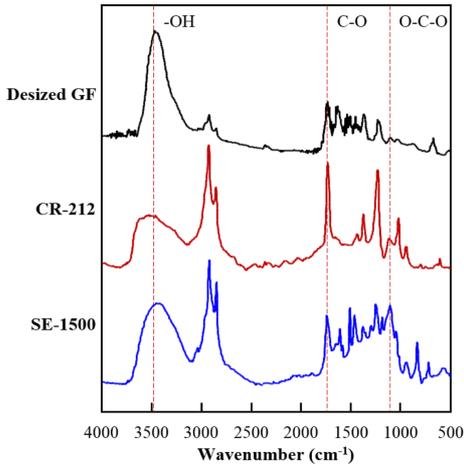


Fig. 4. FT-IR spectrum of extract of different GFs

통하여서도 알 수 있다. SE-1500의 경우  $\beta$  값이 가장 크지만, 사이징을 제거함에 따라  $\beta$  값이 감소되는 것을 볼 수 있다. 이를 통하여 사이징을 제거하는 과정에서 섬유의 손상이 가해졌음을 알 수 있다.

Fig. 4는 유리섬유 표면 및 아세트론 추출법을 이용하여 얻은 추출물의 적외선 분광 분석 결과이다. 각각 섬유의 적외선 분광에서  $3500\text{ cm}^{-1}$  위치에서의 피크가 가장 차이가 많이 나는 것을 볼 수 있다. 이 결과를 통하여 사이징을 제거한 섬유와 사이징제에서 하이드록시기의 차이가 있는 것을 예측 할 수 있다. 사이징제를 제거한 섬유의 표면에 하이드록시기가 가장 많이 존재하는 것을 볼 수 있었다. 반면 CR-212의 사이징제의 경우 가장 적은 양의 하이드록시기가 존재한다는 것을 볼 수 있었다.

3.2 반복하중실험 및 접착일을 통한 유리섬유/p-DCPD 복합재료의 계면강도 분석

Fig. 5는 세 가지 유리섬유와 p-DCPD 복합재료의 반복하중실험에 대한 결과 그래프이다. 반복적으로 하중이 가해짐에 따라 인장강도의 감소율이 각 섬유조건에 따라 달라지는 것을 볼 수 있었다. 반복적인 하중이 가해짐에 따라 유리섬유와 p-DCPD 간의 계면에서 손상이 발생하게 되고, 이에 의하여 인장강도의 감소율이 달라지게 되어 나타난 결과이다. CR-212 섬유를 사용한 복합재료의 경우 인장강도의 감소율이 가장 적은 것을 볼 수 있었고, 계면강도가 다른 섬유보다 가장 뛰어난 것을 볼 수 있었다. 반면, 사이징제

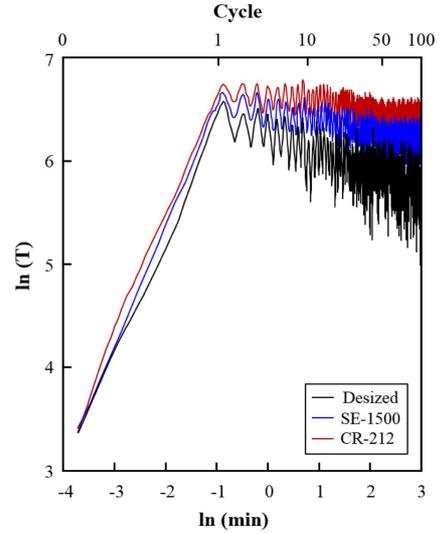


Fig. 5. Plot of cyclic loading tensile test of different GFs/p-DCPD composites

를 제거한 유리섬유의 경우 계면강도가 가장 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

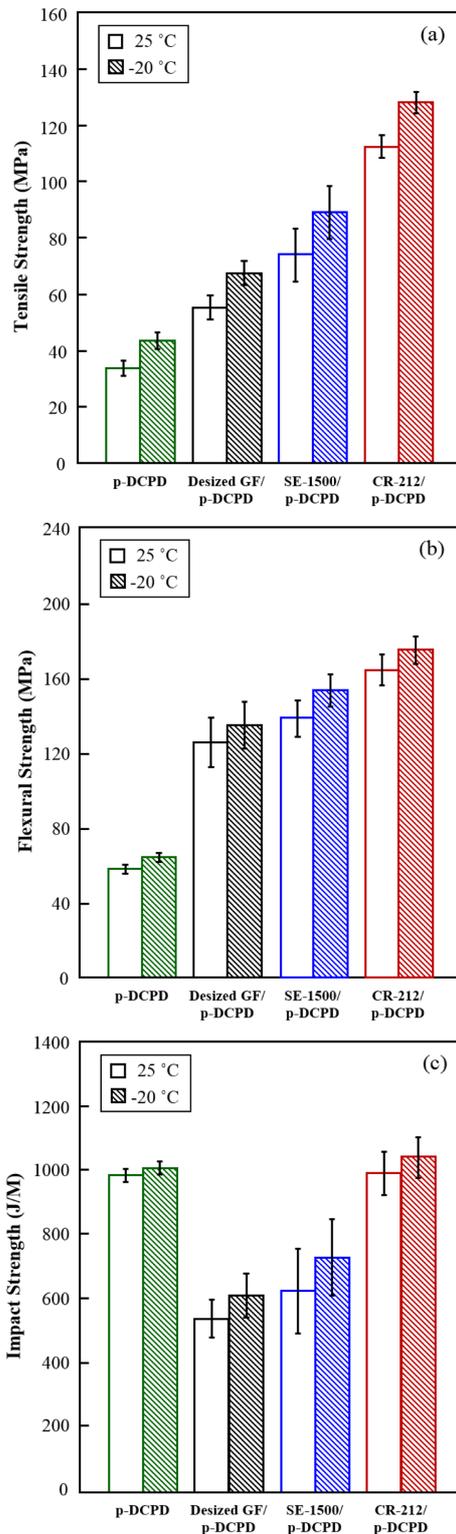
Table 2는 동적접촉각을 통하여 계산된 표면에너지 및 접착일에 대하여 정리된 표이다. 각 섬유의 표면에너지  $\gamma^d$  값을 보았을 때 CR-212 섬유가 다른 섬유보다 작은 것을 볼 수 있고,  $W_a$  (접착일)은 가장 큰 것을 볼 수 있다.  $\gamma^d$ 는 극성에 의한 요인 값이며 이는 하이드록시기에 의하여 결정된 값을 볼 수 있다. 이 결과를 통하여 유리섬유 표면의 하이드록시기가 p-DCPD와의 계면결합을 저해하는 요인이라고 예측할 수 있다.

3.3 온도에 따른 유리섬유/p-DCPD 복합재료의 기계적 강도 결과

Fig. 6은 세 가지 각기 다른 유리섬유를 이용하여 제작한 복합재료의 상온( $25^\circ\text{C}$ )과 저온( $-20^\circ\text{C}$ )에서의 기계적강도 결과이다. 인장과 굴곡강도는 섬유가 사용됨에 따라 강도가 증가되는 것을 볼 수 있다. 반면 충격강도는 사이징을 제거한 유리섬유와 SE-1500을 사용한 경우 감소되는 것을 볼 수 있다. 이는 섬유 표면의 하이드록시기가 p-DCPD의 가교를 방해하였기 때문이다. 인장, 굴곡, 충격강도 모두 CR-212를 사용한 복합재료가 가장 우수한 것을 볼 수 있다. 이를 통하여 CR-212 유리섬유가 유리섬유/p-DCPD 복합재료를 성형하는데 가장 적합한 것을 볼 수 있다. 저온에서의 기

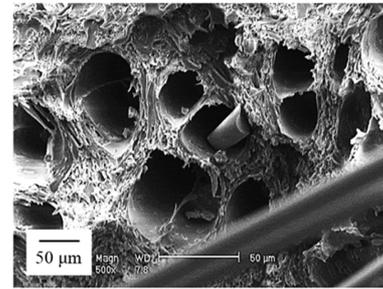
Table 2. Work of adhesion between different GFs and p-DCPD

	$\gamma_s$	$\gamma_s^{LV}$	$\gamma_s^{AB}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$W_a$
DCPD	24.9	19.6	5.2	17.8	0.4	10.1	8.6	-
Unsize GF	32.6	25.8	6.9	36.6	0.3	12.0	29.3	57.3
SE-1500	34.2	25.5	8.7	22.1	0.8	15.5	21.0	58.4
CR-212	38.1	35.4	2.7	4.2	0.4	32.4	4.6	60.8

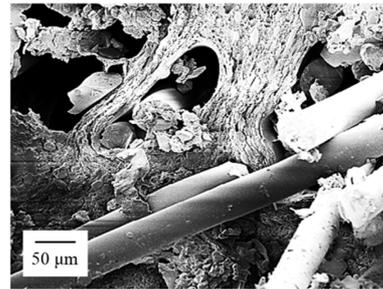


**Fig. 6.** Mechanical properties of different GFs/p-DCPD composites: (a) tensile; (b) flexural; and (b) impact properties

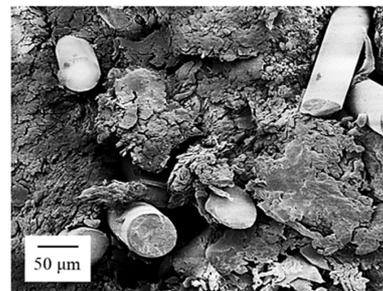
계적 강도는 모두 증가한 것을 볼 수 있는데, 이는 저온이 됨에 따라 p-DCPD의 탄소-탄소 단일결합의 강직성이 증가했기 때문이다.



(a)



(b)



(c)

**Fig. 7.** FE-SEM photos of fracture after tensile test: (a) desized GF/p-DCPD composite; (b) SE-1500 GF/p-DCPD composite; and (c) CR-212 GF/p-DCPD composite

Fig. 7은 인장강도 실험 후 파단면을 전계방사 주사현미경을 통하여 관찰한 사진이다. Fig. 7의 (a)와 (b)를 보았을 때, 유리섬유와 p-DCPD의 계면에서 빈 공간이 존재하는 것을 볼 수 있다. 반면 CR-212 유리섬유를 사용한 복합재료의 경우, 계면에서 빈 공간이 없는 것을 볼 수 있다. 이 사진을 통하여 CR-212 유리섬유/p-DCPD 복합재료가 계면강도가 가장 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

다양한 실험을 통하여 세 가지 유리섬유/p-DCPD 복합재료의 기계적강도 및 계면강도를 평가하였다. 유리섬유의 기계적 강도를 알아보기 위해 단섬유인장실험을 진행하였고, 표면의 화학적 특성을 알아보기 위해 아세톤용해법을 이용하여 얻은 추출물을 적외선 분광 분석을 진행하였다.

각기 다른 유리섬유는 인장강도가 유사한 것을 알 수 있었다. 하지만 표면에 하이드록시기의 차이가 있는 것을 볼 수 있었고 이는 극성에 의한 표면인자 및 접촉일에 영향을 주었다. 이 결과를 통하여 CR-212 유리섬유의 경우 계면강도가 가장 좋다는 것을 예상할 수 있었다. 계면평가를 위하여 반복하중실험 결과를 보았을 때, CR-212 유리섬유를 사용한 복합재료의 경우 계면강도가 가장 좋은 것을 볼 수 있었다. 섬유 및 온도의 차이에 따른 기계적 강도를 알아보기 위하여, 상온(25°C)과 저온(-20°C) 조건에서 인장, 굴곡, 아이조드 충격 실험을 진행하였다. CR-212 유리섬유를 사용하였을 때 기계적 강도가 증가되는 것을 알 수 있었다. 또한 저온에서의 기계적 강도가 증가되는 것을 알 수 있었다. 이는 저온에서 *p*-DCPD의 탄소-탄소 단일결합의 강직성이 증가했기 때문이다.

## 후 기

본 연구는 민군기술협력센터에서 지원하는 민군겸용기술개발사업의 후원을 받아 진행한 연구 결과입니다. (NO. 13-DUMP-17) 연구에 대한 후원으로 수행했습니다. 그리고, BK-21 Plus 지원에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Yinghui, H., Augustus, W.L., Xiaochen, L., and Steven, R.N., "Hygrothermal Aging Effects on Fatigue of Glass Fiber/polydicyclopentadiene Composites," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 110, 2014, pp. 464-472.
2. Xia, S., Jong, K.L., and Michael, R.K., "Influence of Cross-link Density on the Properties of ROMP Thermosets," *Polymer*, Vol. 50, 2009, pp. 1264-1269.
3. Jeong, W., and Kessler, M.R., "Toughness Enhancement in ROMP Functionalized Carbonnanotube/polydicyclopentadiene Composites," *Chemical Materials*, Vol. 20, 2008, pp. 7060-7080.
4. Davidson, T.A., and Wagener, K.B., "The Polymerization of Dicyclopentadiene: An Investigation of Mechanism," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 133, 1998, pp. 67-74.
5. Bekas, D.G., Tsirka, K., Baltzis, D., and Paipetis, A.S., "Self-healing Materials: A Review of Advances in Materials, Evaluation, Characterization and Monitoring Techniques," *Composites Part B*, Vol. 87, 2016, pp. 92-119.
6. Sheng, Z., Lee, J.K., and Kessles, M.R., "Influence of Cross-link Density on the Properties of ROMP Thermosets," *Polymer*, Vol. 50, 2009, pp. 1264-1269.
7. Allaert, B., Dieltiens, N., Ledoux, N., Vercaemst, C., Voort, P.V.D., and Stevens, C.V., "Synthesis and Activity for ROMP of Bidentate Schiff Base Substituted Second Generation Grubbs Catalysts," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 260, 2006, pp. 221-226.
8. Kwon, D.J., Shin, P.S., Kim, J.H., Park, H.S., Baek, Y.M., DeVris, K.L., and Park, J.M., "Reinforcing Effects of Glass Fiber/*p*-DCPD with Fiber Concentrations, Types, Lengths and Surface Treatment," *Composites Part B*, Vol.123, 2017, pp. 74-80.
9. Tang, L.G., and Kardos, J.L., "A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion between Carbon Fiber and Polymer Matrix," *Polymer Composites*, Vol. 18, 1997, pp. 100-113.
10. Yuan, H., Zhang, S., Lu, C., He, S., and An, F., "Improved Interfacial Adhesion in Carbon Fiber/polyether Sulfone Composites Through an Organic Solvent-free Polyamic Acid Sizing," *Applied Surface Science*, Vol. 279, 2013, pp. 279-284.
11. Sharma, M., Gao, S., Marder, E., Sharma, H., Wei, L., and Bijwe, J., "Carbon Fiber Surface Sand Composite Interphases," *Composites Science and Technology*, Vol. 102, 2014, pp. 35-50.
12. Hua, Y., Wang, C., Shan, Z., and Lin, X., "Effect of Surface Modification on Carbon Fiber and iTs Reinforced Phenolic Matrix Composite," *Applied Surface Science*, Vol. 259, 2012, pp. 288-293.
13. Ishifune, M., Suzuki, R., Mima, Y., Uchida, K., Yamashita, N., and Kashimura, S., "Novel Electrochemical Surface Modification Method of Carbon Fiber and Its Utilization to the Preparation of Functional Electrode," *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 2005, pp. 14-22.
14. Paredes, J.I., Alonso, A., and Tascon, J.M.D., "Oxygen Plasma Modification of Submicron Vapor Grown Carbon Fibers as Studied by Scanning Tunneling Microscopy," *Carbon*, Vol. 40, 2002, pp. 1101-1108.
15. Xu, Z., Huang, Y., Zhang, C., and Chen, G., "Influence of Rare Earth Treatment on Interfacial Properties of Carbon Fiber/epoxy Composites," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 444, 2007, pp. 170-177.
16. Ma, Q., Gu, Y., Li, M., Wang, S., and Zhang, Z., "Effects of Surface Treating Methods of High-strength Carbon Fibers on Interfacial Properties of Epoxy Resin Matrix Composite," *Applied Surface Science*, Vol. 379, 2016, pp. 199-205.
17. Xu, B., Wang, X.S., and Lu, Y., "Surface Modification of Poly Acrylonitrile-based Carbon Fiber and Its Interaction with Imide," *Applied Surface Science*, Vol. 253, 2006, pp. 2695-2701.
18. Park, J.M., Kim, J.W., and Yoon, D.J., "Interfacial Evaluation and Microfailure Mechanisms of Single Carbon Fiber/bismaleimide (BMI) Composites by Tensile and Compressive Fragmentation Tests and Acoustic Emission," *Composites Science and Technology*, Vol. 62, 2002, pp. 743-756.
19. Tanoglu, M., Ziaee, S., Mcknight, S.H., Palmese, G.R., and Gillespie, J.W. Jr., "Investigation of Properties of Fiber/matrix Interphase Formed due to the Glass Fiber Sizings," *Journal of Material Science*, Vol. 36, 2001, pp. 3041-3053.
20. Owen, D.K., and Wendth, R.C., "Estimation of the Surface Free Energy of Polymer," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13, 1969, pp. 1741-1747.