

論文

탄소섬유강화 복합재료의 계면전단강도에 대한 고온다습조건의 영향

이 명 천*

Hygrothermal Effects on the Interfacial Shear Strength
of Carbon Fiber Reinforced Composites

Myung Cheon Lee*

ABSTRACT

To investigate the hygrothermal effects on the interfacial shear strengths of fiber reinforced composites, the DGEBA and TGDDM based epoxy and PEEK and PPS based thermoplastic samples were conditioned in distilled hot water. Single fiber fragment technique was applied to measure the interfacial shear strengths of those samples. After 11 days immersion in 80°C water, the interfacial shear strengths of DGEBA/AS4 and DGEBA/AU4 decreased 57 and 35%, respectively. Also, the interfacial shear strength of PEEK/AS4 immersed in 45, 65, 85°C water for 15 days were decreased 3.5, 11.6, 15.6%, while those of PPS/AS4 immersed in 45, 65°C water for 15 days decreased 16.3 and 30.8%, respectively. The interfacial shear strength of all the samples decreased rapidly at the early stage of hygrothermal condition.

초 록

고온다습한 환경이 복합재료의 수지와 강화섬유간의 계면전단강도에 미치는 영향을 조사하기 위해 DGEBA 및 TGDDM 에폭시수지와 열가소성 수지인 PEEK 및 PPS 수지속에 탄소섬유를 넣은 후 고온의 증류수속에 넣어 처리하여 시편을 제조하였다. 계면전단강도의 측정은 single fiber fragment법을 이용하였다. DGEBA/AS4와 DGEBA/AU4의 경우 80°C 증류수속에 담그어 처리한 결과 시간이 지남에 따라 계면전단강도는 감소하였으며 11일 경과 후 각각 57%와 37%가 감소하였다. PEEK/AS4의 경우 45, 65, 85°C 증류수 속에, PPS/AS4의 경우 45, 65°C 증류수속에 각각 넣어 계면전단강도에 미치는 영향을 조사한 결과 15일 경과 후 PEEK/AS4의 경우 각각 3.5, 11.6, 15.6% 그리고 PPS/AS4의 경우 각각 16.3, 30.8% 감소하였다. 계면전단강도의 감소 속도는 초기에 급속히 감소하였고 이후의 감소량은 매우 적어 흡수된 수분이 계면의 결합력에 미치는 영향이 초기에 급속히 전개됨을 알 수 있었다.

1. 서 론

탄소섬유강화 고분자 복합재료는 가벼우면서도

고강도 및 고내열성을 갖고 있기 때문에 항공기 및 고성능 기계부품으로 널리 쓰이고 있다. 이러한 섬유강화 복합재료의 기계적 물성은 섬유와 기지

* 동국대학교 화학공학과

재료 각각의 물성뿐 아니라 계면결합력에 의해서도 크게 좌우되는데 Hull등[1]은 계면결합력을 결정하는 주요 결합기구로는 화학적 결합, 물리적 결합 그리고 정전기적 인력등을 들었다. 따라서, 섬유 표면과 기지수지의 계면결합력을 높이기 위해 대부분 섬유표면에 관능기를 도입하여 화학적 결합과 정전기적 결합을 유도하거나 표면의 모양을 변화시켜 물리적 결합력을 높이는 것이 보통이다[2~4]. 열가소성 수지의 경우 탄소섬유 표면과 주로 물리적 결합을 이룰 것으로 예상되지만 에폭시수지의 경우 경화시 탄소섬유 표면의 관능기와 화학적결합을 하는 것으로 알려져 있다[4].

섬유강화 복합재료의 경우 고온다습한 환경조건에서 장시간 사용될 경우 기지재료의 수분 흡수에 따른 팽창으로 섬유와 기지재료의 계면에서 생기는 지역적 응력과[5~8], 미세크랙 형성[9~10], 그리고 계면에서 수분흡수에 따른 접착력의 감소[11~13]등으로 계면결합강도가 떨어지게 된다. 계면결합강도가 떨어지면 복합재료의 인장강도, 전단강도 그리고 굴곡강도등이 약화된다. 따라서, 고온다습의 환경에서 장시간 사용되는 복합재료는 이 영향이 반드시 고려되어야 한다. 섬유강화 복합재료의 기지재료로 가장 널리 쓰이는 에폭시의 경우 높은 친수성 성질 때문에 수분흡수에 따른 계면결합력의 감소를 무시할 수 없다. 또한 높은 강인성으로 최근 고성능 복합재료의 기지재료로 널리 쓰이기 시작한 poly(ether ether ketone) (PEEK)와 poly(phenylene sulfide)(PPS)의 경우 친수성은 높지 않으나 탄소섬유표면에서 수지와 화학적 결합이 적기 때문에 수분흡수시 계면결합력에 많은 영향을 받을 것으로 예상이 되며 아직 이에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

섬유와 기지재료의 계면결합력을 측정하는 방법으로는 short beam shear법[14]과 같은 간접적인 방법이 있고, 직접적인 측정법으로는 fiber pull-out법[15]이나 microdebonding법[16] 그리고 single fiber fragment법[17]등이 있다. 간접적인 측정법으로는 계면결합력의 절대값을 알 수 없고, 상대적인 값의 변화만 계산할 수 있다. 직접적인 측정 방법 중 fiber pull-out법이나 microdebonding

법은 시편제작법이나 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. 그런데 single fiber fragment법의 적용조건은 수지가 어느정도 빛을 통과시켜야 하는데 그 이유는 편광현미경으로 수지속의 끊어진 섬유길이를 측정하여야 하기 때문이다. 에폭시수지의 경우 빛이 어느정도 통과하기 때문에 수지속의 섬유 관찰이 가능하나 PEEK와 PPS의 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 및 탄소섬유/PPS 복합재료의 계면전단응력(interfacial shear stress)을 측정하였고 이 기법을 이용하여 고온다습의 환경조건이 탄소섬유/PEEK 및 탄소섬유/PPS 복합재료의 계면전단 응력에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 기존의 single fiber fragment법을 이용하여 사관능성 에폭시인 tetraglycidyl diether diphenol methane(TGDDM) 및 이관능성 에폭시인 diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA)와 탄소섬유계에 대해서도 같은 실험을 하였다. 이때 탄소섬유 표면에서 에폭시수지와 친수성 결합 유무에 따른 고온다습조건의 영향을 관찰하기 위해 두가지 종류의 탄소섬유를 사용하였는데 한가지는 섬유 표면에 친수성 관능기가 도입된 AS4이며 다른 한가지는 이 관능기가 도입되지 않은 AU4이다. AS4를 사용하였을때는 탄소섬유표면과 에폭시수지 사이에 화학적 결합과 물리적 결합이 동시에 존재하게 되며, AU4를 사용하였을 때에는 물리적 결합이 주로 존재하게 된다.

2. 실험

PEEK 수지로는 ICI사의 450G를 PPS 수지로는 Phillips사의 E2480을, 탄소섬유로는 Hercules사의

AS4를 사용하였다. 사용된 PEEK 수지와 PPS 수지의 열적성질은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 조사한 결과 PEEK 수지의 유리전이온도는 150.2°C 냉각후 재결정 온도는 178.5°C 그리고 결정의 용융온도는 340.5°C에서 관찰되었으며 PPS 수지의 유리전이온도는 87.3°C, 냉각후 재결정 온도는 136.7°C 그리고 결정의 용융온도는 285.8°C에서 관찰되었다. PEEK와 PPS의 경우 시편의 제작은 우선 수지분말을 테프론 필름사이에 넣고 360°C와 320°C의 고온 프레스로 각각 용융압착시켜 필름 형태로 제조한 후 두개의 필름사이에 적당한 길이의 탄소섬유를 넣고 프레스로 재 용융압착시켰다. 이 결과 시편속에 탄소섬유 한가닥이 내장되도록 하였고 탄소섬유가 시편의 중앙에 자리잡도록 필름을 잘라 dogbone 형태로 제작하였다.

사관능성 에폭시수지의 경우 Hercules사의 3501-6 수지의 성분과 동일하게 TGDDM 수지와 25 phr의 diamino diphenyl sulfone(DDS) 경화제를 사용하였으며 이관능성 에폭시수지의 경우 Fibrerite사의 948A1 수지와 동일한 DGEBA 수지와 12 phr의 dicyandiamide(DDA) 경화제를 각각 사용하였다. 시편의 제작방법은 dogbone 형태의 몰드에 탄소섬유 한가닥을 고정시킨 후 경화제가 섞인 에폭시수지를 붓고 고온에서 경화시켰다. 경화조건은 TGDDM/DDS의 경우 121°C에서 70분 그리고 177°C에서 150분 경화시켰으며, DGEBA/DDA의 경우 127°C에서 80분 동안 경화시켰다. 이 경우 사용된 탄소섬유로는 Hercules사의 AS4와 AU4이다. 시편의 크기 및 모양은 ASTM D638 표준값의 dogbone 형태로 제작하였다.

수분이 흡수되어 섬유와 수지 사이의 경계면 결합에 영향을 줄 수 있는 가능성과 그 속도를 알기 위해서는 수분흡수 속도와 흡수량을 측정하여야 하는데 45°C에서 PEEK와 PPS 수지에 대해 수분흡수 실험을 하였다. 보통 온도가 높을수록 수분흡수 속도와 흡수량이 증가하므로 가장 낮은 온도인 45°C를 선택하였고 에폭시수지의 경우 친수기 때문에 수분흡수속도가 더 빠르것으로 알려져 있어 선택하지 않았다. 만들어진 시편들에 고온다습의 조건을 부여해 주기 위해 PEEK 및 PPS 수지의

경우 45, 65, 86°C의 증류수속에 각각 3, 7, 15일씩 담그었고 TGDDM수지의 경우 100°C에서 DGEBA 수지의 경우 80°C에서 4, 7, 11일씩 담그었다. 꺼낸 시편들은 섬유와 수지의 계면 결합력을 측정하기 위해 인장시험을 하였다. 인장속도는 PEEK 및 PPS 수지의 경우 0.5 mm/min로 하였고 에폭시수지의 경우 0.1 mm/min로 하였다. 끊어진 섬유와 판의 길이는 현미경을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

45°C에서 PEEK 수지와 PPS 수지의 수분흡수 특성 실험을 한 결과 수분흡수특성은 Fick의 법칙을 따랐으며 확산계수는 각각 $3.554 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{hr}$ 와 $1.037 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{hr}$ 였다. 이 확산계수를 이용하여 시편 중심에 있는 섬유표면에서의 수분농도가 시편표면농도의 10%에 도달 하는데 걸리는 시간을 계산해 본 결과 PEEK 수지의 경우 약 5.4시간이 걸리고 PPS 수지의 경우 이보다 빠른을 알 수 있다. 따라서, 최초로 계면전단강도를 측정할 72시간까지는 흡수된 수분이 충분히 탄소섬유 표면까지 침투해 들어가 계면결합력에 영향을 줄 것으로 판단된다. 한편, 측정된 평형 수분흡수량은 PEEK 수지의 경우 순수 PEEK 무게의 0.73%이며 PPS 수지의 경우 0.46%로서 일반적인 에폭시수지의 평형수분흡수량인 2.5~3.0wt%에 비교하면 약 1/4 정도이다. 65°C와 85°C에서는 확산계수가 더 클것으로 예상되며 따라서 수분이 시편중심으로 확산해 들어가는 시간은 더 짧아질 것이다.

45, 65, 85°C에서 각각 3, 7, 15일씩 증류수에 담그었던 PEEK 및 PPS 시편들을 상온에서 인장기로 당겼을 때 모든 시편들은 Fig.1과 같이 cold-drawing 현상을 보였으며, cold-drawing이 일어난 부분을 현미경으로 관찰한 결과 Fig.2와 같이 끊어진 섬유와 판과 섬유와 판 사이에 빈 공간 즉 섬유가 있다가 이동해간 모습을 볼 수 있다. 각 시편의 cold-drawing이 일어난 부분에서 여러개의 섬유와 판의 길이를 현미경으로 재었는데 한 시편에서 약 15~20개 정도의 섬유와 판이 관찰되었고 같은 조건에서는 적어도 5개 이상의 시편을 사용

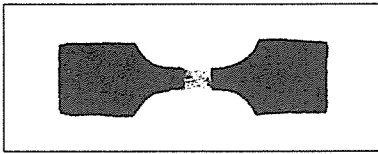


Fig. 1. The PEEK specimen showing cold-drawing after tensile test

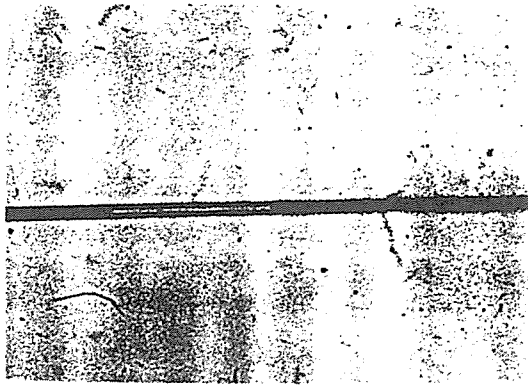


Fig. 2. The fragmented fiber in the resin after tensile test

하여 총 섬유파편의 길이를 재었다.

사관능성 에폭시수지인 TGDDM을 수지로 사용하였을 경우 흡수실험을 하기전의 시편과 흡수실험을 하고난 시편 모두 인장이 충분히 이루어지기도 전에 시편이 끊어져 섬유의 끊어짐을 관찰할 수 없었다. 이는 TGDDM수지의 높은 가교밀도 때문일 것으로 생각된다. 이관능성 에폭시수지인 DGEBA를 수지로 사용하였을 경우 충분한 인장에 의한 섬유의 끊어짐을 현미경을 통해 관찰할 수 있었다. 이때 섬유의 끊어짐은 시편의 중앙 길이 1cm 내에서 고루 관찰되었다.

총 섬유파편들 길이의 평균값은 다음과 같은 Weibull 분산식을 이용하여 구하였다.

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

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

$$\frac{\sum x_i^\alpha \ln x_i}{\sum x_i^2} - \frac{1}{\alpha} - \frac{\sum \ln x_i}{n} = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

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

여기에서 n 은 총 섬유파편 갯수이다.

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

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

여기에서 τ 는 계면전단강도, d 는 섬유의 직경, l_c 는 섬유파편의 한계길이(critical length)이며, σ_f 는 섬유의 인장강도로서 섬유의 길이가 한계길이 일때의 값이다. 변수 x 대신 $\frac{l_c}{d}$ 를 치환한 후 식 (1), (2), (3), (4)를 합치면 다음과 같은 한개의 식으로 정리될 수 있다.

$$\bar{\tau} = \frac{\sigma_f}{2\beta} \Gamma\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

여기에서 $\bar{\tau}$ 는 평균 계면전단강도이며, Γ 는 Gamma 함수이다. σ_f 를 구하기 위해서는 한계 길이 값을 갖는 섬유로 인장실험을 해야 하나 길이가 너무 짧아 실제로 측정하기가 불가능 하므로 실험가능한 네가지 길이의 섬유의 인장강도를 측정한 후 외삽법을 이용하여 구하였다. 이 결과 σ_f 값은 처리조건에 따라 약간씩의 차이는 있으나 AS4의 경우 3.67 GPa이며 AU4의 경우 3.24GPa이다.

이상의 방법을 이용하여 PEEK, PPS 그리고 DGEBA 수지에 대해 계산한 결과를 Table 1, 2, 3에 각각 나타내었는데 이 표에는 각 조건에서의 총 섬유파편 갯수와 Weibull 분산식 계산시 사용된 매개변수값 그리고, 각 조건에서 처리한 시편의

Table 1. The results of calculation for the interfacial shear strength of PEEK/AS4.

Treatment Condition	Fragment Number	α	β	τ (MPa)
Untreated	103	3.08	42.44	57.88
45°C	3 days	72	3.42	43.44
	7 days	75	2.96	43.89
	15 days	79	4.02	40.24
65°C	3 days	59	2.99	47.55
	7 days	74	3.28	46.85
	15 days	69	3.32	46.66
85°C	3 days	75	3.18	47.67
	7 days	52	2.71	55.13
	15 days	52	2.94	51.37

Table 2. The results of calculation for the interfacial shear strength of PPS/AS4.

Treatment Condition	Fragment Number	α	β	τ (MPa)
Untreated	51	2.27	43.03	67.78
45°C	3 days	46	3.11	40.88
	7 days	49	2.54	45.95
	15 days	37	3.01	43.73
65°C	3 days	39	2.90	47.01
	7 days	33	2.68	49.51
	15 days	29	2.78	54.93

Table 3. The results of calculation for the interfacial shear strength of DGEBA/AS4 and DGEBA/AU4 at 80°C.

Treatment Condition	Fragment Number	α	β	τ (MPa)
AS4	0 days	84	4.03	63.71
	3 days	36	3.58	96.76
	7 days	24	8.44	113.83
	11 days	21	6.08	136.49
AU4	0 days	54	4.42	84.13
	3 days	21	6.15	93.80
	7 days	22	7.23	117.58
	11 days	21	4.14	134.97

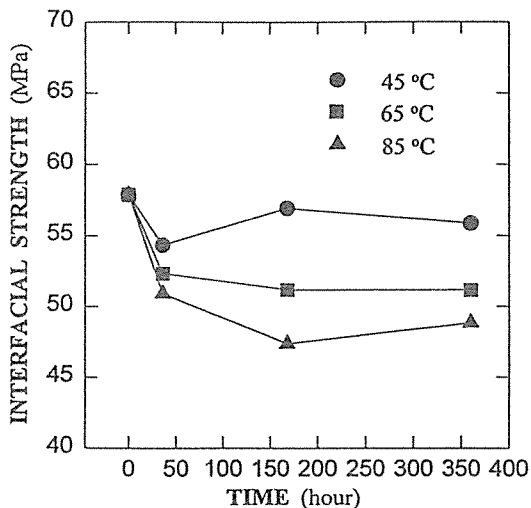


Fig. 3. Interfacial shear strength of PEEK/AS4 at 45, 65, 85°C as a function of time.

평균 계면전단강도를 나타내었다. 이 표에 나타난 계면전단강도값을 각 온도별로 시간의 함수로서 그림으로 나타내면 각각 Fig. 3, 4, 5와 같이 나타낼

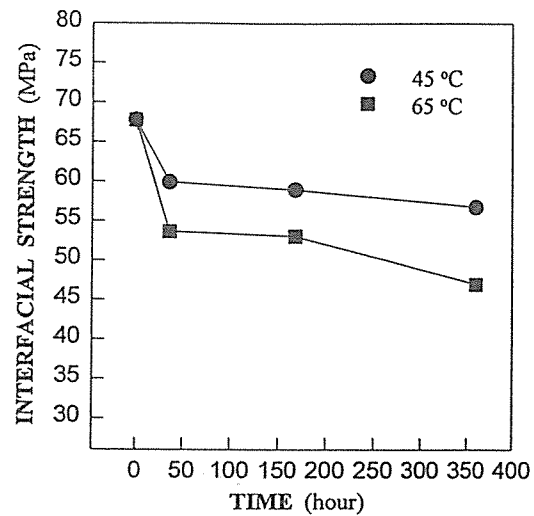


Fig. 4. Interfacial shear strength of PPS/AS4 at 45, 65°C as a function of time.

수 있다.

Fig. 3은 탄소섬유/PEEK 수지의 경우에 대해 나타내었는데 이 그림에서 보면 45, 65, 85°C 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. PPS 수지에 대해서는 Fig. 4에 나타내었는데 45와 65°C 조건에서 계면전단강도의 변화는 15일 경과후 각각 16.3와 30.8% 감소하였다. 시간에 따른 감소 경향은 탄소섬유/PEEK의 경우처럼 처음 3일 동안에 대부분 감소하였으며 최종적으로 감소되는 정도는 탄소섬유/PEEK 경우보다 더 컸다. 이는 경계면에서 탄소섬유와 PPS수지간의 물리적 결합력이 PEEK 수지와 물리적 결합력보다 수분에 의해 더 크게 영향받고 있음을 나타내고 있다. 한편 85°C의 경우 3일 이상 물속에 처리한 시편들은 인장시험을 통한 계면전단강도값 측정이 불가능 하였는데 그 이유는 85°C 보다 낮은 온도에서 처리한 시편에 비해 충분한 인장이 이루어지기도 전에 시편이 쉽게 끊

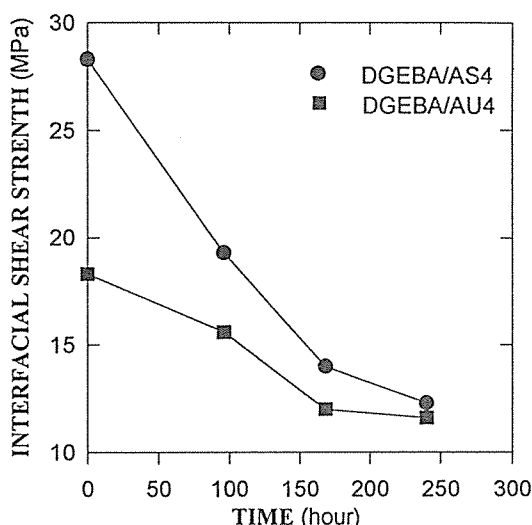


Fig. 5. Interfacial shear strength of DGEBA/AS4(●) and DGEBA/AU4 at 80°C as a function of time.

어졌으며 따라서 cold-drawing이 제대로 일어나지 않았다. 그 이유에 대해서는 PPS 수지가 높은 온도에서 흡수된 수분에 의해 영향을 받아 크랙과 같은 구조적인 결함이 생긴 것으로 판단된다.

DGEBA/AS4와 DGEBA/AU4의 경우 계면전단강도의 변화는 Fig.5에 나타내었다. 그림에서 보면 처리하지 않은 시편의 경우, DGEBA/AS4 시편의 계면전단강도가 DGEBA/AU4의 경우보다 약 1.5배 정도 크게 나타났는데 이는 표면처리를 한 AS4 섬유가 에폭시수지와 더 강한 결합을 한 결과라고 할 수 있다. 80°C 물속에 4, 7, 11일 동안 담그어 처리하였을 경우 시간이 지남에 따라 계면전단강도는 감소하였으며 11일 경과 후 DGEBA/AS4의 경우 57% 그리고 DGEBA/AU4의 경우 37% 정도 감소됨을 보이고 있다. 이는 경계면에서 친수성 결합이 있는 DGEBA/AS4가 친수성결합이 없는 DGEBA/AU4 보다 수분에 의해 더 큰 영향을 받을 수 있음을 보이고 있는데 그 중요성은 Kaeble et al.[13]등에 의해 강조된 바 있다. 또한 두 경우 모두 계면전단강도가 초기에 급격히 감소하였는데 이러한 경향은 Sohn등[18]이 다른 경화제를 사용한 이관능성 에폭시수지와 탄소섬유를 이용하여 동일한 실험을 한 결과 50°C 물속에 5.5일 담근 후 약

62%의 계면전단강도 감소를 관찰하여 초기에 전체 감소량의 대부분이 감소된 것과 비슷한 경향을 보였다. 탄소섬유/에폭시수지계가 탄소섬유/PEEK 수지계에 비해 감소량이 큰 것은 PEEK 수지가 에폭시 수지에 비해 친수성이 적어 수분흡수에 의한 영향이 적기 때문일 것으로 생각된다.

처리온도가 높을수록 계면결합력 감소가 더 커지는 것은 온도가 높을수록 물분자의 확산계수 증가나 활동도 증가등으로 더욱 커지게 되어 섬유와 수지 사이의 물리적 결합력이 더욱 약화되기 때문일 것으로 판단된다. 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.

4. 결 론

고온다습한 환경이 수지와 강화섬유간의 계면전단강도에 미치는 영향을 조사하기 위해 DGEBA 에폭시수지와 결정성수지인 PEEK 및 PPS 수지속에 탄소섬유를 넣은 후 고온의 증류수속에 넣어 처리한 후 DGEBA 에폭시수지의 경우 기존의 single fiber fragment법으로, 결정성 수지인 PEEK와 PPS의 경우는 인장기로 당겼을 때 일어나는 cold-drawing 현상을 이용하여 탄소섬유와의 계면전단강도를 측정하였다.

DGEBA/AS4와 DGEBA/AU4의 경우 80°C 증류수속에 담그어 처리한 결과 시간이 지남에 따라 계면전단강도는 감소하였으며 11일 경과 후 DGEBA/AS4의 경우 57% 그리고 DGEBA/AU4의 경우 37% 정도 감소하였다. PEEK/AS4의 경우 45, 65, 85°C 증류수 속에, PPS/AS4의 경우 45, 65°C 증류수속에 각각 넣어 계면전단강도에 미치는 영향을 조사한 결과 15일 경과 후 PEEK/AS4의 경우 각각 3.5, 11.6, 15.6% 그리고 PPS/AS4의 경우 각각 16.3, 30.8% 감소하였다.

계면전단강도의 감소 속도는 초기에 급속히 감소하였고 이후의 감소량은 매우 적어 흡수된 수분이

계면의 결합력에 미치는 영향이 초기에 급속히 전개됨을 알 수 있었다.

이상의 결과, 탄소섬유강화 PEEK 복합재의 경우 고온다습의 환경 속에서 장시간 사용될 때는 계면 전단강도의 약화에 다른 복합재료의 물성변화가 고려되어야 할 것이다.

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, "Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices," *J. Adhesion*, Vol.16, 1983, pp.1-30.
3. D.A. Scola and C.S. Brooks, "Surface Aspects of New Fibers, Boron, Silicon Carbide and Graphite," *J. Adhesion*, Vol.2, 1970, pp. 213-237.
4. Y. Sawada, A. Shindo, and Y. Nakonishi, Proc. 6th Int. Conf. on Composite Materials, Vol.5, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Barking, London, 1987, p.448.
5. N.R. Farra and K.H.G. Ashbee, "Destruction of Epoxy Resins and Glass Fiber Reinforced Epoxy Resins by Diffused Water," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.11, 1987, pp.1009-1015.
6. B. Dewimille and A.R. Bunsell, "Accelerated Ageing of a Glass Fiber Reinforced Epoxy Resin in Water," *Composites*, January 1983, pp. 35-40.
7. C.L. Leung and D.H. Kaelble, "Moisture Diffusion and Microdamage in Composites," ACS Symp. Seri. 132, C. May, ed., 1980, pp.419-434.
8. Y.K. Sung, D.E. Gregonis, M.S. John, and J.D. Andrade, "Thermal and Pulse NMR Analysis of Water in Poly(2-hydroxyethyl Methacrylate)," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.26, 1981, pp.3719-3728.
9. S.P. Jackson and Y. Weitman, "Moisture Effects and Moisture Induced Damage in Composites," 5th Intern. Conf. on Comp. Matr., ICCM-v, 1985, pp.1435-1452.
10. T.K. Tsotsis and Y. Weitsman, "Energy Release Rates for Cracks Caused by Moisture Absorption in Graphite/Epoxy Composites," *J. Compos. Mater.*, Vol.24, 1990, pp.483-496.
11. W.J. Eakins, "Effect of Water on Glass Fiber Resins Bond," ASTM STP 452, American Society for Testing and Materials, 1969, pp.137-148.
12. N.R. Farra and K.H.G. Ashbee, "Destruction of epoxy Resins and Glass Fiber Reinforced Epoxy Resins," *J. Phys. D:Appl.Phys.*, Vol.11, 1978, pp.1009-1015.
13. D.H. Kaeble, P.J. Dynes, and E.H. Cirlin, "Interfacial Bonding and Environmental Stability of Polymer Matrix Composites," *J. Adhesion*, Vol.6, 1974, pp.23-48.
14. B.D. Agarwal and L.J. Broutman, "Analysis and Performance of Fiber Composites," John Wiley, N.Y., 1980, pp.72-78.
15. B. Miller, P. Muri, and L. Rebenfeld, "A Microbond Method for Determination of the Shear Strength of a Fiber/Resin Interface," *Compos. Sci. & Tech.*, Vol.28, 1987, pp.17-32.
16. J.F. Mandell, J.H. Chen, and F.J. McGarry, "A Microbonding Test for In Situ Assessment of Fiber/Matrix Bond Strength in Composite Materials," *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 1980, pp.40-44.
17. M. Narkis, J.H. Chen, and R.B. Pipes, "Review of Method for Characterization of Interfacial Fiber Matrix Interactions," *Polymer Composites*, Vol.9, 1988, pp.245-251.
18. D.W. Sohn and Nakho Sung, "Hygrothermal Stability of Plasma Modified Graphite Fiber/Epoxy Composites," *Polym. Mater. Sci. Eng. Proceed.*, Vol.62, pp.43-47.