

論文

Micromechanical 시험법을 이용한 전기증착된 탄소섬유 강화 Polyetherimide로 강인화된 에폭시 복합재료의 계면물성 평가

박종만*, 김대식*, 공진우*, 김민영**, 김원호**, 박인서***

Evaluation of Interfacial Properties on the Electrodeposited Carbon Fiber Reinforced Polyetherimide Toughened Epoxy Composites using Micromechanical Test

Joung-Man Park⁺, Dae-Sik Kim^{*}, Jin-Woo Kong^{*}, Minyoung Kim^{**}, Wonho Kim^{**} and In-Seo Park^{***}

ABSTRACT

Interfacial properties and microfailure modes of electrodeposition(ED) treated carbon fiber reinforced polyetherimide(PEI) toughened epoxy composites were investigated using microdroplet test. ED was performed to improve the interfacial shear strength(IFSS). As PEI content increased, IFSS increased due to enhanced toughness and plastic deformation of PEI. In the untreated case, IFSS increased with adding PEI content, and IFSS of pure PEI matrix showed the highest. On the other hand, for ED-treated case IFSS increased with PEI content with rather low improvement rate. In the untreated case, neat epoxy resin appeared brittle microfailure mode, whereas pure PEI matrix exhibited more likely ductile microfailure mode. In the ED-treated case, neat epoxy exhibited more ductile fracture compared to the untreated case. Interfacial properties of epoxy-PEI composite can be affected efficiently by both the control of matrix toughness and ED treatment.

초 록

Micromechanical 시험법을 이용하여 전기증착된 탄소섬유와 polyetherimide (PEI)로 강인화된 에폭시 기지재료 사이의 계면물성과 미세파괴형상을 연구하였다. 계면전단강도 향상을 위해 전기증착법을 이용하여 탄소섬유를 표면 처리하였다. PEI 함량이 증가함에 따라 소성변형과 파괴인성 증가로 인해 계면전단강도는 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며, 미처리의 경우에 순수 PEI의 계면전단강도가 가장 큰 값을 보였다. 반면 전기증착의 경우에 계면전단강도는 PEI를 첨가함에 따라서 증가하였지만 그 증가폭은 미처리의 경우 보다 작았다. 미처리의 경우에서 순수 에폭시는 취성파괴 형상을 보인 반면 순수 PEI는 연성파괴 형상을 보였고 전기증착의 경우 순수 에폭시는 미처리와는 달리 연성파괴 형상을 보임을 관찰할 수 있었다. PEI 첨가에 의한 파괴인성 강화와 전기증착에 의한 화학결합 및 계면층의 존재는 복합재료의 계면물성 향상에 효과적으로 기여하는 것으로 고려된다.

1. 서론

열경화성 수지인 에폭시는 섬유강화 복합재료의 기지재

료로서 가장 많이 사용되어 왔다. 이는 에폭시 수지의 인장강도, 탄성률, 열적 치수안정성, 내화학성 그리고 피로물성과 같은 우수한 열적 기계적 성질을 가지고 있기 때문이

*+ 경상대학교 응용화학공학부 고분자공학전공, 항공기부품기술연구센터, 교신저자 (E-mail:jmpark@nongae.gsnu.ac.kr)

* 경상대학교 응용화학공학부 고분자공학전공 대학원, 항공기부품기술연구센터

** 부산대학교 화학공학과

*** 국방과학연구소

다. 그러나 이러한 물성을 나타내기 위해서는 높은 가공 밀도를 요구하며 이로 인해 취성파괴 거동을 가지는 단점이 있다.

액상고무를 이용하여 에폭시를 강인화시키는 방법[1,2]이 많이 연구되고 있지만, 이 방법은 파괴인성 향상에는 효과적이거나 열적성질을 현저히 감소시키는 단점이 있다. 최근에는 이러한 단점을 보완하기 위해서 polyether-sulfone (PES), PEI, polycarbonate 그리고 polyphenyleneoxide (PPO)와 같은 고성능 열가소성 수지의 첨가나 이를 고무성분과 조합하여 열적 기계적 물성 저하 없이 열경화성 수지의 파괴인성을 증가시키는 방법이 도입되어 많은 연구가 이루어지고 있다[3,4]. Partridge[5] 등은 이관능성 에폭시 수지에 PEI를 첨가하여 파괴인성을 증가시킬 수 있는 가능성을 연구하였다. 이 연구에서 에폭시 기지재료에 PEI 입자가 균일하게 상분리 됨으로써 기지재료를 통해 외부 응력이 강화된 섬유에 효과적으로 전달되는 것으로 보고하였다.

계면전단강도는 섬유강화 복합재료의 가장 중요한 물성 중에 하나로서 너무 크거나 작지 않은 최적화의 조건이 필요하다. 계면전단강도의 측정은 특별한 기술을 필요로 하며, 가장 많이 사용되는 방법은 단섬유 pull out 시험법[6,7] 및 single-fiber composites test(SFC)[8] 그리고 microindentation 시험법[9] 등이다. 일반적으로 상용 커플링제, 프라즈마 처리 및 표면 산화 등과 같은 방법으로 섬유 표면에 반응성 작용기를 도입함으로써 계면접착력을 향상시킬 수 있다. 이 방법 중에 전기증착법[10]은 커플링제를 수용액에 용해시켜 분산되어 있는 콜로이드 이온을 전도성을 띠는 섬유 표면에 전기적으로 증착시키는 방법이다. 최적의 처리 공정을 통해서 커플링제는 요구되는 화학조성과 균일한 두께로 섬유 표면에 증착되며 계면결합력을 향상시키는 역할을 하게 된다.

본 연구에서 에폭시 수지의 파괴인성 향상을 위해서 PEI 함량을 적절하게 조절하였으며, 전기증착된 탄소섬유와 PEI로 강인화된 에폭시 수지 사이의 계면물성과 미세파괴 형상을 micromechanical 시험법을 이용하여 조사하였다. 또한 기지재료의 파괴인성과 현상학적 결과를 계면전단강도와 상호 관련시켜 그 경향을 알아보았다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 강화재로는 평균 직경이 약 18 μm 인 Mitsubishi 사의 탄소섬유를 사용하였으며, 기지재료로는 국

도화학의 diglycidylether of bisphenol-A(DGEBA) 계통인 이관능성 에폭시수지를 사용하였다. Nadic methyl anhydride (NMA)와 benzyldiethylamine(BDMA)는 에폭시 경화제와 촉매로 각각 사용하였다. 파괴인성 강화를 위한 열가소성 수지는 수 평균분자량 (\bar{M}_n)이 12,000-15,000 g/mol인 General Electric사의 Ultem 1000 PEI를 사용하였다. 계면전단강도 향상을 위한 커플링제는 수 평균분자량이 10,000-15,000 g/mol인 Polyscience사의 polybutadiene maleic anhydride (PBMA)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 시편제조

혼합용 용기를 이용하여 dichloromethane에 PEI를 1시간 동안 용해시킨 다음 이를 에폭시에 첨가하여 실온에서 2시간 동안 교반한 후 회전진공 증발기를 이용하여 80°C에서 24시간 동안 용매를 제거하였다. 최종적으로 경화제를 첨가한 후 1시간 동안 three roll mill을 이용하여 PEI가 첨가된 에폭시 기지재료를 제조하였으며, PEI 함량은 비교 목적으로 5 wt%와 20 wt% 두 가지 조건을 선택하였다.

기계적 물성을 측정하기 위한 dogbone 형태의 인장시편은 실리콘 몰드를 이용하여 제작하였으며, 경화 조건은 80°C와 120°C에서 각각 2시간 동안 선경화 시킨 다음 최종적으로 140°C에서 12시간 동안 후경화 시켰다. 인장시험은 10 kN 용량의 로드셀이 장착된 UTM(LR-10K, Lloyd Instrument Ltd., U.K.)을 이용하였으며, 시험 속도는 분당 1 mm로 하였다.

에폭시 PEI 기지재료의 파괴인성 측정은 ASTM E 399 [11]에 근거한 3점 굴곡시험을 이용하여 측정하였고, 시험장비는 UTM을 이용하였다. 시편의 두께는 5 mm, 폭은 10 mm 그리고 길이는 60 mm로 하였으며, 두 지점간의 거리는 40 mm로 시험 속도는 분당 1.3 mm로 설정하였다. 파괴인성(K_{IC})은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$K_{IC} = \left(\frac{FS}{BW^{3/2}} \right) \cdot f \left(\frac{a}{W} \right) \quad (1)$$

여기서 F 는 측정된 하중이며 S 는 두 점간 거리이고, B 와 W 는 각각 시편의 두께와 폭이다. 그리고 a 는 노치의 깊이이며, $f(a/W)$ 는 시편의 기하학적인 인자이다.

2.2.2 전기증착법을 이용한 섬유의 표면처리

전기증착은 실온에서 음극으로 작용하는 알루미늄 판과 양극의 역할을 하는 탄소섬유 사이에 일정한 전압을 가해

중으로써 수용액에 이온화되어 있는 커플링제를 탄소섬유 표면에 전기적으로 증착시키는 방법이다. 약 50개의 미처리된 탄소섬유를 아크릴 프레임에 적당한 간격으로 고정시킨 후 한쪽 끝 부분을 silver paste를 이용하여 섬유의 전기 접점을 만들었다. 탈 이온화된 2차 증류수에 PBMA 0.5 wt%를 녹인 수용액에 탄소섬유가 고정되어 있는 아크릴 프레임을 폭 20 mm, 길이 120 mm의 알루미늄판을 함께 담근 다음 Power Supply(GP 4303TP, LG Electronics Co., Korea)를 이용하여 약 3 V의 일정한 전압을 공급하였다. 처리시간은 10분으로 설정하였으며, 전기증착 후 열처리 없이 실온에서 건조하였다.

미처리와 전기증착된 탄소섬유의 기계적물성 시험은 단 섬유 인장 시험법을 이용하여 측정하였으며, gauge length는 20 mm로 시험속도는 분당 0.5 mm로 하였다. 탄소섬유 표면과 미세과단 형상 관찰 그리고 기지재료의 과단면은 전자현미경(SEM, Model XL 30SF, Philips Co.)을 이용하여 관찰하였다.

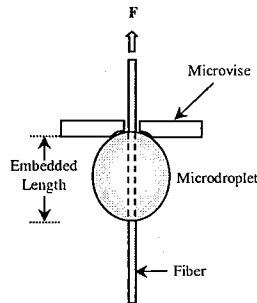


Fig. 1 Schematic diagram of microdroplet test.

2.2.3 계면전단강도 측정

미처리와 전기증착된 탄소섬유를 스틸 프레임에 일정한 적당한 간격으로 고정시킨 후 섬유 축방향으로 8 μm의 직경을 가진 탄소섬유를 이용하여 에폭시 PEI 기지재료의 microdroplet을 형성 시켰다. Microdroplet 시편은 위의 인장 시편과 동일한 조건으로 경화시켰다. 순수 PEI의 경우에는 높은 용융점도 때문에 용융에 의한 방법으로 microdroplet을 형성시키기 어렵기 때문에 NMP를 이용한 용액상에서 microdroplet을 형성시킨 다음 이를 다시 350℃로 가열하여 제조하였다.

Fig. 1은 microdroplet 시험법을 간략하게 도시한 것이다. Microdroplet 시편을 특수 제작된 마이크로바이스에 고정한 후 가해진 하중에 의해서 계면에는 전단응력이 점차적으로 증가하며, 섬유와 기지재료 사이에 pullout이 일어날 때의

하중을 측정하여 계면전단강도를 계산하는데 그 식은 다음과 같다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L} \tag{2}$$

여기서 D_f 와 L 은 섬유 직경과 계면접착 길이이다.

Table 1 Mechanical properties of carbon fiber

Condition	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation (%)	$\alpha^{2)}$	$\beta^{3)}$	COV ⁴⁾
Untreated	1759 (380) ¹⁾	211 (30)	1.2 (0.3)	1921	4.7	21.6
ED-treated	2029 (328)	200 (23)	1.3 (0.6)	2184	6.1	16.2

- 1) Standard deviation (SD)
 - 2) Scale parameter for fiber tensile strength
 - 3) Shape parameter for fiber tensile strength
 - 4) Coefficient of variation (COV) for fiber tensile strength
(%) = SD/Mean×100
- *Gauge length is 20 mm.

3. 결과 및 고찰

3.1 섬유와 기지재료의 기계적 물성

취성과파단 특성을 가지는 무기섬유의 인장강도는 섬유 표면에 존재하는 표면 결함의 분포에 의존한다는 사실은 이미 잘 알려져 있는 사실이다. Table 1은 미처리 및 전기 증착된 탄소섬유의 인장시험 결과와 Weibull parameter를 나타낸 것이다. 인장강도는 미처리의 경우 보다 처리된 경우가 더 크게 나타났는데, 이는 인장강도에 영향을 미치는 섬유 표면의 결함을 최소화시키는 healing 효과에 의한 것으로 보인다. 표면 처리된 탄소섬유의 scale과 shape parameter는 미처리의 경우 보다 더 큰 값을 보였다. Scale parameter는 평균값의 크기를 나타내며, shape parameter는 통계 데이터의 편차를 보여준다. Shape parameter의 크기가 크면 클수록 Weibull 분포 곡선의 폭은 좁아지며, 이는 데이터의 편차가 크지 않다는 것을 의미한다. Fig. 2의 (a)는 미처리 그리고 (b)는 전기증착된 탄소섬유 표면을 전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다. Fig. 2 (a)에서는 미처리된 탄소섬유 고유의 표면형상만 관찰되었지만, Fig. 2 (b)의 전기증착된 탄소섬유의 경우에 표면은 균일한 PBMA 코팅층을 관찰 할 수 있었다. 이러한 균일한 코팅층은 응력 집중 현상을 감소시켜 섬유의 인장강도를 증가시키는 것으로 판단된다.

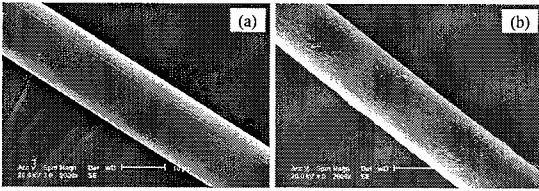


Fig. 2 SEM photographs of (a) the untreated and (b) ED-treated carbon fibers.

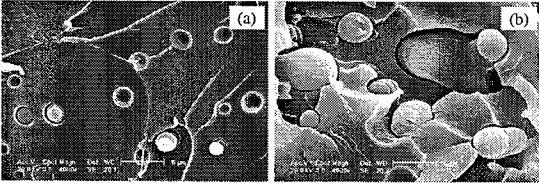


Fig. 3 SEM photographs of (a) 5 wt% PEI and (b) 20 wt% PEI.

Fig. 3는 에폭시 PEI 기지재료의 파단면에 대한 전자현미경 사진으로 (a)는 PEI 함량이 5 wt% 그리고 (b)는 20 wt%의 경우이다. PEI는 에폭시 수지 내에서 "island" 처럼 분포되어 있었으며, 구 모양의 입자 형태로 존재하였다. 이는 서로 다른 화학 조성을 가지는 에폭시와 PEI 사이의 표면에너지 차이에 의해서 나타나는 현상으로 보여진다. PEI 함량이 5 wt%로 낮은 경우에 PEI 입자는 거의 완전한 구의 형태를 가지는데 이는 에폭시의 연속적인 상 내에서 불연속적인 PEI가 열역학적으로 최소의 면적을 가지려 하기 때문이다[5]. 20 wt%의 높은 PEI 함량에서 PEI 입자는 구의 형태에서 타원의 형태로 바뀌게 되는데 이는 중력과 PEI의 높은 점도에 의한 유동성 부족 및 PEI 입자들 간에 상호 겹침 때문에 나타나는 현상으로 보여진다. 20 wt% PEI는 상전이가 일어나기 전의 중간 함량으로 보이며, Woo[12]등은 PEI 함량이 30 wt% 이상에서 상전이가 일어나는 것으로 보고하였다. 에폭시 수지 내에서 PEI의 함량, 크기, 형태 등은 에폭시 PEI 기지재료의 기계적 물성에 영향을 미치는 인자들이다.

Fig. 4는 PEI 함량에 따른 기지재료의 기계적 물성 변화를 알 수 있는 stress-strain 곡선이다. PEI 함량이 증가함에 따라서 혼합법칙에 의해 인장강도는 점점 증가할 것으로 예상했지만 증가 후 다시 감소하였으며, 신율은 증가하는 경향을 보였다. 이는 높은 PEI 함량의 경우 PEI의 소성변형과 PEI 첨가로 인한 내부의 미세한 기공의 존재 때문에 나타난 결과로 생각된다. 에폭시 PEI 기지재료의 파괴인성은 5 wt% 에서는 약간 증가하는 값을 보였지만 20 wt%의 경우 순수 에폭시와 비교하여 약 45%의 향상된 값을 보였

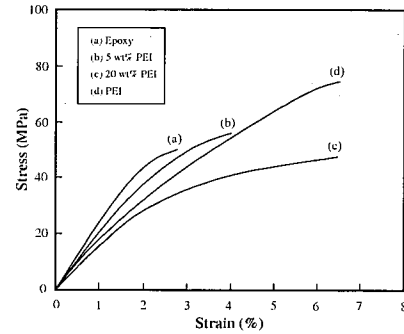


Fig. 4 Stress-strain curves of epoxy-PEI matrix.

다. 미세크랙은 취성이 강한 에폭시 상에서는 쉽게 전파되지만, 연성이 큰 PEI 상에서는 방해받는다. Fig. 5(a)에서 보듯이 5 wt%의 낮은 PEI 함량에서는 에폭시 내의 PEI 입자가 멀리 떨어져 있기 때문에 효과적으로 크랙 전파를 막지 못하지만, 20 wt% PEI 함량의 경우에는 PEI 입자들이 적당한 거리에 분포되어 있어 효과적으로 크랙 진행을 막는 것으로 보이며, 이는 Fig. 5(b)에 잘 나타나 있다. 기지재료의 파단면은 5 wt% 보다는 20 wt%의 경우가 보다 더 tough한 것을 관찰할 수 있었으며, 이러한 이유 때문에 PEI 함량이 증가함에 따라서 파괴인성이 증가하는 것으로 생각된다.

3.1 계면전단강도와 미세파괴 형상

Table 2는 미처리 및 전기증착된 탄소섬유와 에폭시 PEI 기지재료 사이의 계면전단강도를 나타낸 것이다. 미처리의 경우에 계면전단강도는 파괴인성 증가와 에너지 흡수로 인해 PEI 함량이 증가함에 따라서 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 순수 PEI의 계면전단강도가 가장 큰 값을 보였는데, 이는 낮은 화학 반응성과 높은 용융점도에도 불구하고 용액상에서 시편을 제조하였기 때문에 우수한 젖음성으로 인한 결과로 생각된다. 전기증착의 경우에 계면전단강도는 커플링제에 의한 반응성이 큰 작용기의 도입과 파괴인성 향상 때문에 미처리에 비해 뚜렷한 증가 경향을 보였으나, 증가폭은 점차적으로 감소하였다. 이것은 PEI는 반응성 작용기가 많이 포함되어 있지 않기 때문에 PBMA 커플링제는 PEI 보다는 에폭시와 좀더 효과적인 화학결합을 하기 때문으로 생각된다. 전기증착된 탄소섬유와 순수 PEI 사이의 계면전단강도는 미처리 보다 오히려 감소하였는데 이는 350°C의 고온에서 시편을 제조하여 부분적인 열분해가 일어난 때문으로 보인다. 본 연구에서 PEI 함량에 따른 계면전단강도는 두 가지 요인에 의해서 결정될 수 있다.

하나는 기지재료의 파괴인성 증가이고 다른 하나는 전기증착에 의한 화학결합이다. 전기증착의 경우에 PEI 함량이 증가함에 따라서 계면층의 존재와 PEI로 인해 파괴인성은 증가하지만 에폭시 함량이 상대적으로 감소하기 때문에 화학결합 역시 감소하게된다. 이러한 두 가지 요인은 상호 보완적이며 화학결합보다는 파괴인성이 계면결합력에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Table 2 IFSS of the untreated and ED-treated carbon fiber/epoxy-PEI composites with PEI content

Condition	PEI Content (%)	IFSS (MPa)	COV ²⁾ (%)	Improvement (%)
Untreated	0	32.7 (7.5) ¹⁾	22.3	0 ³⁾
	5	34.9 (6.5)	18.6	6.7
	20	41.1 (5.7)	13.9	25.7
	100	50.5 (6.3)	12.5	54.4
ED-treated	0	41.3 (5.6)	13.6	0 ³⁾ 26.3 ⁴⁾
	5	42.8 (3.8)	8.9	3.6 22.6
	20	45.3 (4.7)	10.4	9.7 10.2
	100	47.0 (5.8)	12.3	13.8 -6.9

- 1) Standard deviation (SD).
- 2) Coefficient of variation (COV) for IFSS (%) = SD/Mean×100
- 3) Compared to neat epoxy case
- 4) Compared to the untreated case

Fig. 5는 microdroplet 시험에서 하중과 변형 곡선을 나타낸 것으로써 (a)는 미처리된 경우이고 (b)는 전기증착의 경우이다. 가해진 하중은 최대 하중에 도달할 때까지 증가하며 이후에는 기지재료로부터 섬유가 pull out 되게 된다. pull out 이후에는 기지재료의 파괴인성과 섬유표면의 거칠 정도에 따라서 마찰에 의한 하중이 다르게 나타난다. 미처리된 경우에 순수 에폭시의 최대하중과 마찰력은 가장 작은 값을 보였으며, 취성이 크기 때문에 최대 하중 이후에 곧바로 영의 값으로 떨어졌다. 반면, PEI가 첨가됨에 따라서 최대하중과 마찰력은 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며, 순수 PEI의 경우가 가장 큰 값을 보였다. 이는 연성 파괴 형상을 유도하는 기지재료의 인성 증가와 함께 섬유와 기지재료 사이의 접촉면적 증가 때문으로 판단된다. 전기증착의 경우에는 순수 PEI를 제외하고 모두 비슷한 형상의 곡선을 보였는데 이는 계면층의 존재 때문으로 고려된다.

Fig. 6은 미처리된 탄소섬유의 microdroplet 시험 후의 미세파괴 형상을 전자현미경을 이용하여 촬영한 것으로 (a)는 순수 에폭시, (b)는 5 wt%, (c)는 20 wt% 그리고 (d)는 순수 PEI에 대한 사진이다. 순수 에폭시는 완전히 또는 반원과 같은 큰 조각으로 파단 되는 취성파괴 형상을 보인다

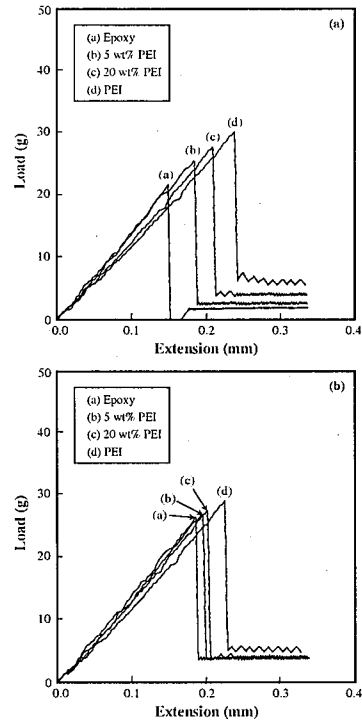


Fig. 5 Typical load versus extension curves of (a) the untreated and (b) ED-treated carbon fibers/epoxy-PEI composites.

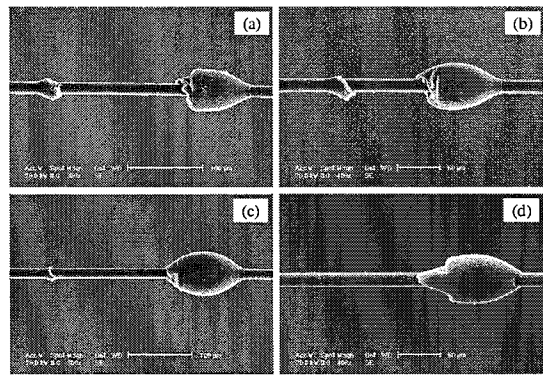


Fig. 6 Typical microfailure modes of the untreated carbon fiber/epoxy-PEI composites with PEI content: (a) neat epoxy; (b) 5wt% PEI; (c) 20 wt% PEI; and (d) pure PEI.

반면, 순수 PEI의 경우 소성변형이나 파단 없이 섬유 pull out과 같은 연성파괴 형상이 관찰되었다. 그리고 PEI 함량에 따라서 취성파괴 형상에서 연성파괴 형상으로 변화하였다. Fig. 7은 전기증착된 탄소섬유와 위의 네 가지 기지재

료에 대한 미세파단 형상을 전자현미경으로 촬영한 사진이다. 전기증착된 코팅층은 약 1 μm 로 무시할 수 없는 두께이며, 이로 인해 순수 에폭시의 경우가 미처리의 경우보다 더 연성파괴에 가까운 파단형상을 보였으며, PEI 함량에 따른 기지재료 역시 비슷한 파단형상이 관찰되었다.

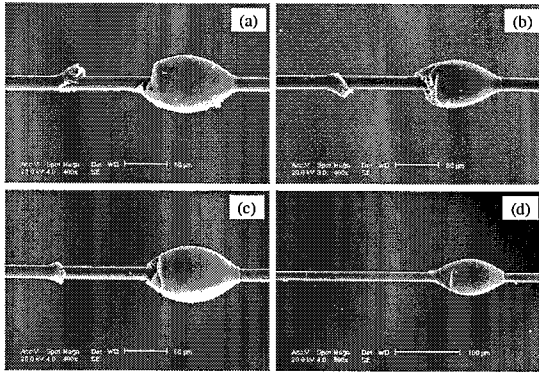


Fig. 7 Typical microfailure modes of ED-treated carbon fiber/epoxy-PEI composites with PEI content: (a) neat epoxy; (b) 5wt% PEI; (c) 20 wt% PEI; and (d) pure PEI.

4. 결론

Microdroplet 시험법을 이용하여 전기증착된 탄소섬유와 에폭시 PEI 기지재료 사이의 계면물성을 평가하였다. 탄소섬유의 인장강도는 전기증착의 경우가 미처리의 경우보다 컸으며, PEI 함량 증가에 따라서 계면전단강도는 처리 미처리 모두에서 파괴인성 향상 및 화학결합 그리고 계면층의 존재로 인해 증가하는 결과를 보였다. 미처리와 순수 에폭시 조건에서 microdroplet은 취성파괴 형상을 보인 반면, 순수 PEI는 연성파괴 형상을 보였다. 그리고 PEI를 첨가함에 따라서 파괴인성의 증가로 인해 취성파괴 형상은 연성파괴 형상으로 변화하였다. 반면, 전기증착의 경우에는 서로 비슷한 형상의 연성파괴 형상이 관찰되었다. 탄소섬유와 에폭시 PEI 기지재료의 본 시스템에서 계면전단강도는 기지재료의 파괴인성과 에너지 흡수 메커니즘에 지대한 영향을 받는 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 경상대학교의 항공기부품기술연구센터를 통한 국방과학연구소의 지원(과제번호: ADD-00-09-01)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) A. Okamoto, *Polymer Engineering Science*, Vol. 23, 1983, p. 222.
- 2) D. J. Hourston, J. M. Lane and H. X. Zhang, *Polymer International*, Vol. 42, 1997, p. 349.
- 3) C. B. Bucknall, and I. K. Partridge, *Polymer*, Vol. 24, 1983, p. 639.
- 4) M. C. Chen, D. J. Hourston and W. B. Sun, *European Polymer Journal*, Vol. 28, 1992, p. 1471.
- 5) D. J.-P. Turmel, and I. K. Partridge, *Composites Science and Technology*, Vol. 57, 1997, p. 1001.
- 6) S. I. Lee, J. M. Park, D. W. Shin, and D. J. Yoon, *Polymer Composites*, Vol. 20, 1999, p. 199.
- 7) A. R. Sanadi, and M. R. Piggott, *Journal of Material Science*, Vol. 20, 1985, p. 431.
- 8) J. M. Park, R. V. Subramanian and A. E. Bayoumi, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 8, 1994, p. 133.
- 9) D. B. Marshall, and W. C. Oliver, *Material Science and Engineering*, Vol. A126, 1990, p. 95.
- 10) J. M. Park, Y. M. Kim, K. W. Kim and D. J. Yoon, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 231, 2000, p. 114.
- 11) ASTM E 399 A3. Special requirement for the testing of bend specimens American Society for Testing Materials(ASTM), 1998, p. 693.
- 12) C. C. Su and E. M. Woo, *Polymer*, Vol. 36, 1995, p. 2883.