

산화억제제를 첨가한 탄소/탄소 복합재료의 물성에 관한 연구 :  
7. 탄소/탄소 복합재료의 부착력과 파괴인성

박수진<sup>†</sup> · 서민강 · 이재락  
한국화학연구원 화학소재연구부  
(2001년 1월 8일 접수)

Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites :  
7. Studies on Work of Adhesion and Fracture Toughness of  
Carbon-Carbon Composites

Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Min-Kang Seo, and Jae-Rock Lee  
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea  
<sup>†</sup>e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr  
(Received January 8, 2001)

요약: 본 연구에서는 일방향 탄소/탄소 복합재료에 산화억제제로 사용된 MoSi<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 복합재료의 부착력, 파괴인성 그리고 충격강도와와의 관계를 고찰하였다. 산화억제제로 사용한 이규화 몰리브덴 (MoSi<sub>2</sub>)은 복합재료의 내산화 특성을 향상시키기 위하여 각각 4, 12, 20 wt%의 중량비로 페놀수지에 함침시켰다. 본 연구에 있어서 복합재료의 부착력은 접촉각 측정에 의한 Wilhelmy 방정식을 사용하여 계산하였다. 파괴인성과 충격강도는 임계 세기인자 측정을 위한 3점 굴곡 시험 방법과 Izod 충격시험에 의해 각각 측정하였다. 그 결과, MoSi<sub>2</sub>가 첨가된 탄소/탄소 복합재료의 파괴인성과 충격강도는 증가하였다. 특히 12 wt%의 MoSi<sub>2</sub>가 첨가된 복합재료가 London dispersive 요소 ( $W_A^L$ )의 증가에 의한 가장 큰 부착력을 나타내었으며, 이는 복합재료의 각 구성요소간의 계면결합력 증가에 따른 결과라 사료된다.

ABSTRACT: The objective of this study was to examine the effect of oxidation inhibitor contents on the work of adhesion, fracture toughness, and impact strength of the unidirectional carbon-carbon composites (C/C composites). The molybdenum disilicide (MoSi<sub>2</sub>) used as an oxidation inhibitor was impregnated with phenolic resins to improve the anti-oxidation properties of the composites in different concentrations of 4, 12 and 20 wt%. Based on Wilhelmy equation, the work of adhesion of C/C composites was calculated by contact angle methods. Fracture toughness and impact strength were measured by three-point bending test for the critical intensity factor ( $K_{IC}$ ) and Izod test method, respectively. As a result, the composites made with MoSi<sub>2</sub> resulted in an increasing of both fracture toughness and impact strength. Especially, the composites made with 12 wt% MoSi<sub>2</sub> content showed the highest value of London dispersive component,  $W_A^L$ , in work of adhesion, resulting from improving the interfacial adhesion force among fibers, filler, and matrix in this system.

Keywords: carbon-carbon composites, MoSi<sub>2</sub>, work of adhesion, fracture toughness, impact strength.

## 서 론

탄소섬유강화 탄소매트릭스 복합재료(이하 탄소/탄소 복합재료)는 비강도와 비탄성률이 금속보다 우수하며, 피로 저항성, 열충격 저항성, 내식성, 마찰제품 특성, 경량성, 열·전기 전도성, 치수 안정성 등이 우수하다. 특히 탄소/탄소 복합재료는 산화분위기하에서는 2000 K, 불활성 분위기 하에서는 3700 K까지 기계적 특성을 유지하는 유일한 초고온 재료로서 산업용에서 우주·항공 분야에 이르기까지 광범위한 분야에 걸쳐 응용되고 있는 최첨단 복합재료이다.<sup>1-3</sup>

일반적으로 탄소/탄소 복합재료는 고성능 탄소섬유와 페놀수지, 푸란 유도체 등의 열경화성 수지를 탄소매트릭스의 전구체로서 사용하여 제조하고 있다. 특히 페놀수지는 가격이 저렴하고, 다루기가 용이하며, 탄소섬유와의 계면접착력이 좋으며, 비교적 높은 탄소수율을 보이므로 탄소매트릭스의 전구체로 많이 사용하고 있다.<sup>4,5</sup>

최근 들어, 항공·우주 분야, 각종 초고온 내열재 및 경주용 자동차의 브레이크 디스크 등 응용범위가 점차 확대되어가고 있는 탄소/탄소 복합재료의 기계적 특성에 관한 연구는 산화 분위기하에서 탄소/탄소 복합재료의 실용수명을 예측하기 위한 산화반응 억제에 대한 연구와 더불어 복합재료의 거동을 예측하는 중요한 관심사항 중의 하나이다.<sup>6,7</sup>

탄소/탄소 복합재료의 내구성과 기계적 특성은 매트릭스와 강화재의 특성뿐만 아니라 복합재료에 가해진 응력은 매트릭스에서 섬유로 전달되어지기 때문에 매트릭스와 강화재 사이의 결합력, 즉, 계면 결합력에 의해서도 상당한 영향을 받는다고 알려져 있다.<sup>1,8</sup> 다시 말하면, 강화재 또는 매트릭스는 주로 내부의 강한 일차적 결합을 이루고 있는 것에 반하여 이들 계면에서는 약한 물리적 또는 이차적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘은 그 물리적 결합 정도에 의존되기 때문이다.<sup>9,10</sup> 이와 같이 계면은 복합재료에서 중요한 역할을 하며 계면 개질화를 통해 복합재료의 기계적 물성은 크게 향상될 수 있다. 따라서 탄소/탄소 복합재료의 계면 결합력을 증가시키는 것은 중요한 연구 과제로 인식되고 있는 실정이다.<sup>11,12</sup>

물리화학적으로 계면결합력이라고 하면 두 가지 서

로 다른 조성 사이에서 일어나는 계면간의 부착력과 동일시할 수 있으며, 이러한 계면에서의 부착은 분자간 힘과 표면 자유에너지 측정에 의하여 평가할 수 있다. 고체의 표면 자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 가운데 접촉각 측정방법은 여러 공정 중에 일어나는 고체의 흡착, 젖음 및 접착 현상 등을 예측 가능하게 한다.<sup>10</sup>

따라서, 본 연구에서는 매트릭스 수지에 높은 용점과 우수한 산화저항성을 가지며, 특히 900 °C 전후에서 취성-연성전이(brittle-to-ductile transition, BDT) 거동을 나타내는 세라믹 분말인 이규화 몰리브덴(MoSi<sub>2</sub>)을<sup>13,14</sup> 산화억제제로 첨가한 후, 이에 따른 탄소/탄소 복합재료의 물리화학적 계면 특성에 미치는 영향을 알아보았다. 특히 접촉각 측정을 통한 복합재료의 부착력과 파괴인성 및 충격강도와의 관계를 고찰하고자 하였다.

## 실 험

**재 료.** 본 연구에서 보강재로 쓰인 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 polyacrylonitrile(PAN)계 고강도 탄소섬유(TZ-307, 12K)제품으로 표면처리 및 사이징 처리를 하지 않은 장섬유를 사용하였다. 탄소/탄소 복합재료의 탄소 매트릭스의 전구체로서는 강남화성(주)에서 생산된 레졸형 페놀수지(CB-8057)를 사용하였다. 단일공정 처리와 산화억제 목적으로 사용된 이규화 몰리브덴(MoSi<sub>2</sub>)은 Aldrich 사로부터 제공받은 밀도가 6.310 g/cm<sup>3</sup>이고 입자 크기는 섬유직경 6.85 μm보다 작은 약 2 μm의 분말을 사용하였는데, 비표면적의 증가에 의한 물리적 결합력의 증진을 통한 산화억제제로의 목적을 충분히 달성하기 위하여 freezer/mill(Spexcertiprep Co., Spex 6700)을 이용하여 0.34 μm 정도의 nano-scale의 분말로 분쇄하였다.

**시편 제조.** 탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 우선 페놀수지에 MoSi<sub>2</sub>를 0, 4, 12, 20 wt%의 중량 비로 첨가하여 각각을 고르게 교반시킨 후, 여기에 준비된 탄소섬유를 함침시키는 드럼 와인딩 기계를 이용한 연속공정에 의하여 일방향 필라멘트 와인딩법을 이용하여 프리프레그를 제조하였다. 이렇게 제작된 프리프레그를 적층하여 hot-press를 이용한 진공 bag-

ging 방법으로 성형 압력과 열에 의해서 경화시킨 후 탄소섬유/페놀수지 복합재료를 성형하였다. 이렇게 제작된 각각의 복합재료를 가열로 상의 불활성 분위기하에서 1100 °C까지 시간당 10 °C의 속도로 승온시킨 후, 2시간 동안 탄화시켜 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다.

**부착력 측정.** 접착각 측정에 의한 부착력을 계산하기 위하여 매트릭스/MoSi<sub>2</sub>는 Surface & Electro-Optics (SEO300A)을 이용한 sessile drop 방법을 사용하였다. 접착각은 복합재료 시편의 고유 특성인 미세기공에 의해서 젖음액의 모세관 현상에 의한 기공내의 흡수현상이 일어나기 전에 각각의 젖음액을 시편에 떨어뜨린 후 5초 이내에 각 시편당 서로 다른 곳을 3번 이상 측정된 평균값으로 하였다.

탄소섬유의 접착각 측정은 Krüss Processor Tensiometer K-12를 사용하여 Wilhelmy plate법으로 측정하였다.<sup>15-17</sup> 사용한 장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었으며, 다음 식 (1)을 이용하여 접착각을 계산하였다.

$$\cos \theta = \frac{\Delta m g}{\pi d \gamma} \quad (1)$$

여기서  $\Delta m$ 은 시간에 따라 섬유를 적시는 액체의 질량,  $g$ 는 중력 가속도,  $d$ 는 탄소섬유의 지름, 그리고  $\gamma$ 는 사용한 젖음액의 표면장력을 나타낸다.

탄소섬유의 접착각을 측정하기 위하여 한쪽 끝을 필터로 막은 원기둥 모양의 금속 충전관을 사용하여 약 2g의 섬유로 채워진 충전관을 젖음액과 접촉시켜 시간에 따라 충전관 내로 올라가 섬유를 적시는 액체의 질량을 측정 한 후, 식 (1)로부터 접착각을 구하였다. 접착각 측정을 위해 사용된 젖음액은 증류수와 diiodomethane을 사용하였으며, 사용한 젖음액에 대한 표면장력과 각각의 성분 값을 Table 1에 나타내었다.

**파괴인성 특성.** 제조한 탄소/탄소 복합재료의 기계적 계면특성을 알아보기 위하여 파괴인성 ( $K_{IC}$ ) 시험을 ASTM E399에 준하여 노치의 깊이를 두께의 1/2, cross-head speed는 1 mm/min, span-to-depth ratio는 4 : 1로 고정 한 후 각 조건당 6개의 시편을 측정 한 후 그 평균값을 취하였다.

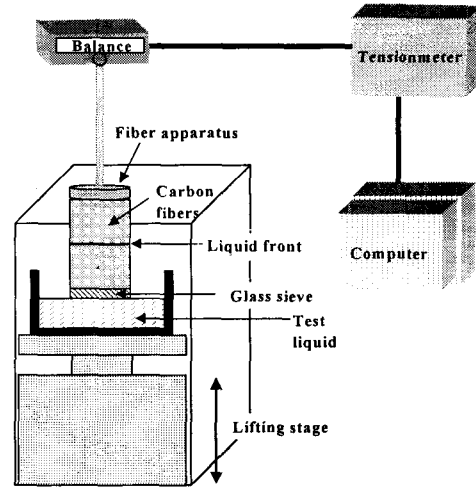


Figure 1. Schematic experimental diagram of capillary rise method.

Table 1. London Dispersive ( $\gamma_L^L$ ) and Specific ( $\gamma_L^{SP}$ ) Components of Surface Tension ( $\gamma_L$ ) in Wetting Liquids (subscript: L), Measured at 25 °C

wetting liquids	$\gamma_L^L$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L^{SP}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L$ (mJ/m <sup>2</sup> )
water	21.8	51.0	72.8
diiodomethane	50.42	0.38	50.8

**충격 특성.** 실험은 ASTM D256에 준하여 Tinius Olsel Model 66 Izod Impact Tester를 사용하여 측정하였으며, 실험결과는 시편의 노치 깊이당 흡수되는 에너지 (kg<sub>f</sub>·cm)로 나타내었다.

### 결과 및 고찰

**부착력.** 표면 자유에너지는 식 (2)와 같이 London 비극성 요소 ( $\gamma^L$ )와 극성 요소 ( $\gamma^{SP}$ )로 나뉘어지며, 고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 접착각을 측정할 때, Owens와 Wendt,<sup>18</sup> 그리고 Wu는<sup>19</sup> geometric mean method를 이용한 Fowkes의<sup>20</sup> 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (3)을 유도해 냈다.<sup>21</sup> 또한 Fowkes와<sup>20</sup> Good은<sup>21</sup> 식 (3)의 접착각 측정에 의해 구한 표면 자유에너지로부터 부착력 ( $W_A$ )을 식 (4)와 같이 정의하였다.

$$\gamma = \gamma^L + \gamma^{SP} \quad (2)$$

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^L \cdot \gamma_S^L)^{1/2} + 2(\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (3)$$

$$= W_A = W_A^L + W_A^{SP} \quad (4)$$

여기서, 아래첨자 L과 S는 각각 액체와 고체를 나타내며, A는 부착(adhesion)을 나타낸다.

따라서 식 (3)~(4) 관계로부터 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$W_A^L = 2(\gamma_{CF}^L \cdot \gamma_M^L)^{1/2} \quad (5)$$

$$W_A^{SP} = 2(\gamma_{CF}^{SP} \cdot \gamma_M^{SP})^{1/2} \quad (6)$$

여기서,  $W_A$ 는 부착력,  $\gamma_{CF}^L$ 와  $\gamma_M^L$ 은 탄소섬유(CF)와 매트릭스(M)의 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며,  $\gamma_{CF}^{SP}$ 와  $\gamma_M^{SP}$ 는 탄소섬유와 매트릭스의 물리적 상호작용(Debye, Keesom 인력에 대한 van der Waals 힘, 수소결합, 그리고 다른 작은 극성 효과)을 하는 모든 극성 요소를 각각 나타낸다.

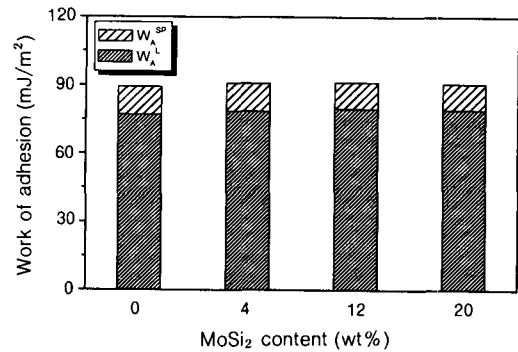
따라서 Table 1에서 나타낸 표면 자유에너지를 알고 있는 두 가지 젖음액에 대하여 측정한 접촉각을 적용해 식 (3)을 연립하여 풀면 Table 2에 나타낸 것처럼 구하고자 하는 탄소섬유 및 매트릭스의 표면 자유에너지인  $\gamma_{CF}^L$ 과  $\gamma_{CF}^{SP}$ , 그리고  $\gamma_M^L$ 과  $\gamma_M^{SP}$ 값들을 구할 수가 있으며, 이 값들을 식 (5)와 (6)에 대입하면 MoSi<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 복합재료의 부착력과 각각의 구성요소를 구할 수가 있다.

Table 2에 나타낸 것처럼 탄소섬유와 MoSi<sub>2</sub> 첨가량을 달리한 각각의 매트릭스에 대하여 동일한 방법으로 구한 극성 요소, London 비극성 요소, 그리고 표면 자유에너지 값을 이용하여 구한 복합재료의 부착력( $W_A$ )을 Figure 2에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 MoSi<sub>2</sub>를 산화억제제로 사용한 탄소/탄소 복합재료의 부착력은 극성 요소( $W_A^{SP}$ )보다는 MoSi<sub>2</sub>의 기지재에 대한 분산력, 즉 London 비극성 요소( $W_A^L$ )에 의해 큰 영향을 받음을 알 수 있으며, MoSi<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록  $W_A^L$ 은 증가하다 MoSi<sub>2</sub>가 12 wt% 이상 첨가되면 더 이상 증가하지

**Table 2. Surface Free Energy ( $\gamma_M$ ), London Dispersive ( $\gamma_M^L$ ) and Specific ( $\gamma_M^{SP}$ ) Components of Matrix with Oxidation Inhibitor Content**

(unit : mJ/m <sup>2</sup> )			
MoSi <sub>2</sub> content (wt%)	$\gamma_M^L$	$\gamma_M^{SP}$	$\gamma_M$
0	38.5	12.3	50.8
4	40.2	12.2	52.4
12	41.2	10.8	52.0
20	40.9	10.4	51.3

Here, carbon fiber;  $\gamma_{CF}^L=38.5$ ,  $\gamma_{CF}^{SP}=3.1$ ,  $\gamma_{CF}=41.6$ .



**Figure 2.** Work of adhesion (in mJ·m<sup>-2</sup>) of C/C composites as a function of MoSi<sub>2</sub> content using a two-liquid geometric method.

않는 경향을 나타내었다. 이는 MoSi<sub>2</sub>가 첨가됨으로써 분산력은 증가되지만 과량(12 wt% 이상) 첨가 되면 충전간의 자기응력 증가로 인하여 본래의 목적인 탄소섬유/산화억제제/매트릭스 수지간의 분산력 및 탄소섬유와 매트릭스간의 계면력의 증가보다는 서로간의 새로운 계면을 형성함으로써 오히려 복합재료에서의 각 요소간의 계면 결합력을 감소시키는 것으로 사료된다.<sup>14</sup>

파괴인성. 복합재료의 크랙 성장 저항을 나타내는 임계 응력 세기 인자( $K_{IC}$ )는 다음 식 (7)로부터 구하였다.<sup>23</sup>

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{3/2}} \cdot Y \quad (7)$$

여기서,  $P$ 는 하중,  $L$ 은 span 거리,  $b$ 는 시편의 넓이,  $d$ 는 시편의 두께, 그리고  $Y$ 는 ASTM E399에 의거한 geometric factor이며 다음 식 (8)과 같

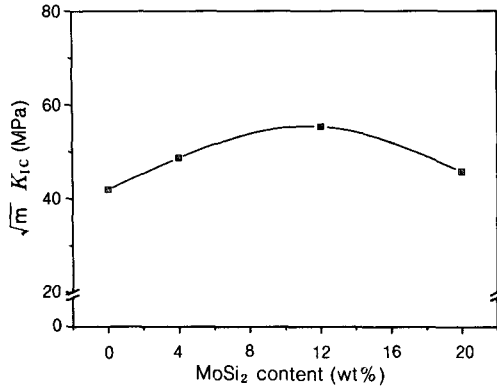


Figure 3.  $K_{IC}$  values of C/C composites as a function of  $MoSi_2$  content.

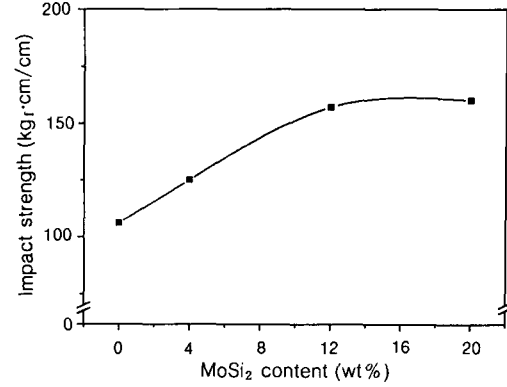


Figure 4. Impact strength of C/C composites as a function of  $MoSi_2$  content.

이 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(a/d)^{1/2} [1.99 - (a/d)(1-a/d)(2.15 - 3.93a/d + 2.7 a^2/d^2)]}{2(1+2a/d)(1-a/d)^{3/2}} \quad (8)$$

여기서,  $a$ 는 크랙 길이를 나타낸다.

Figure 3은 식 (7)에 의해서 구한 탄소/탄소 복합재료의  $MoSi_2$  첨가량에 따른 파괴인성 ( $K_{IC}$ ) 값을 나타낸 것으로 앞서 구한 부착력과 유사한 경향을 나타내었다. 즉  $MoSi_2$ 가 증가함에 따라 탄소섬유- $MoSi_2$ -매트릭스 수지간의 물리적 계면력의 증가와 내산화층 형성에 의한 카본 활성종의 제한으로 미세 기공을 효과적으로 채워주어 복합재료의 충전밀도를 크게 하여  $K_{IC}$  값이 우수해졌다고 사료된다.<sup>24</sup> 그러나  $MoSi_2$ 의 과다 첨가는 앞서 관찰된 것과 같이 복합재료의 계면 결합력과 충전밀도를 감소시켜  $K_{IC}$  값을 작게 한 것으로 생각된다.

**충격 특성.** Figure 4에  $MoSi_2$ 의 첨가량에 따른 탄소/탄소 복합재료 시험편의 충격강도 값을 나타내었다. 복합재료에  $MoSi_2$ 가 첨가됨에 따라 충격강도 값이 최고 50% 이상 증가하였으며,  $MoSi_2$  양이 12 wt% 이상인 경우에는 그 값이 거의 일정해졌다. 이는  $MoSi_2$ 가 첨가됨에 따라 탄소섬유- $MoSi_2$ -매트릭스 수지간의 계면력과 인성이 향상되어 일정한 시간에 흡수된 충격 에너지가 작아 London 비극성 요소인 van der Waals 결합이 복합재료 내에서 쉽게 깨지지 않으며, 또한  $MoSi_2$ 가 복합재료 내의 전

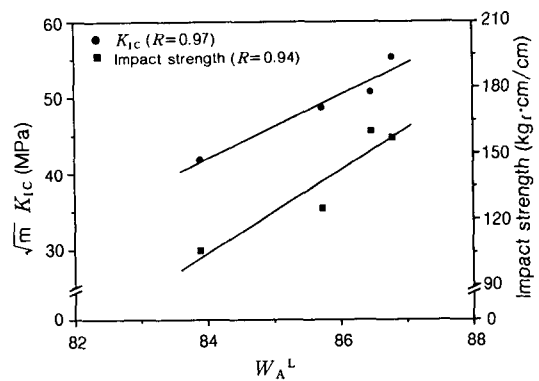


Figure 5. Dependence of  $K_{IC}$  and impact strength on the dispersive component of work of adhesion of the C/C composites studied.

단응력을 분산시켜주는 응력 분산 효과를 나타내어 비교적 높은 충격강도를 갖게 되었다고 사료된다.<sup>25,26</sup>

Figure 5에 앞서 구한 부착력의 비극성 요소 ( $W_A^L$ ) 과  $K_{IC}$  그리고 충격강도와의 관계를 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 물리화학적으로 구한 표면 자유 에너지로부터 구한  $W_A^L$ 와  $K_{IC}$  및 충격강도 값이 상당히 일직선상에 나타나는 것으로 보아 서로 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있었다. 결론적으로,  $MoSi_2$  첨가에 의한 기계적 물성의 향상은 복합재료에 외부의 물리적 힘이 작용할 때 이를 받아들이는 파괴인성의 증진, 즉 탄소섬유와 매트릭스 수지간의 부착력 중에서 특히  $MoSi_2$ 의 기지재에 대한 분산력 ( $W_A^L$ )에 크게 영향을 받음을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 높은 용점과 우수한 산화 저항성을 가지는 이규화 몰리브덴 ( $\text{MoSi}_2$ )의 첨가량에 따른 탄소/탄소 복합재료의 물리화학적 계면 및 기계적 특성 변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수가 있었다.

접촉각 측정을 통해 구한 탄소/탄소 복합재료의 부착력은 복합재료에  $\text{MoSi}_2$  양이 증가하더라도 전체적인 값에 있어서의 변화는 거의 없었으나, 본 시스템에서는 부착력을 구성하는 요소 중 하나인 강화재-기지재에 대한 분산력 ( $W_A^L$ )은  $\text{MoSi}_2$ 의 첨가량에 따라  $W_A^{SP}$ 의 변화량에 비하여 크게 나타났다. 따라서 이러한 요소의 작은 변화가 직접적으로 기계적 계면 물성에 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한 복합재료의  $K_{IC}$ 는  $\text{MoSi}_2$  양이 증가함에 따라 탄소섬유- $\text{MoSi}_2$ -매트릭스 수지간의 물리적 계면력과 복합재료의 충전밀도 증가로 인하여 크게 향상되었으며, 충격강도는 외부에서 힘이 가해졌을 때  $\text{MoSi}_2$ 가 복합재료 내의 전단응력을 분산시켜주는 응력 분산 효과를 형성하여 크게 향상되었다. 결론적으로,  $\text{MoSi}_2$  첨가에 따른 복합재료의 물리화학적으로 구한 부착력 중의  $W_A^L$ 과  $K_{IC}$ , 그리고 충격강도 사이에는 서로 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. R. Thomas, "Essentials of Carbon-Carbon Composites", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
2. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", 2ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
3. J. D. Buckley and D. D. Edie, "Carbon-Carbon Materials and Composites", Noyes Pub., New Jersey, 1993.
4. A. Knop and L. A. Pilato, "Phenolic Resins", Springer-Verlag, Berlin, 1986.
5. A. B. Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications", chap. 9, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, 1989.
6. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
7. P. D. Copp, J. C. Dendis, and S. Mall, in "Proceedings of the Symposium on High Temperature Composites", Dayton, OH, 1989.
8. C. E. Knox, "Handbook of Composites", ed. by George Lubin, van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
9. T. Norita, J. Matsui, and H. S. Matsuda, "Composite Interfaces", eds. by H. Ishida and J. L. Koenig, Elsevier, New York, 1986.
10. S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. by J. P. Hsu, chap. 9, Marcel Dekker, New York, 1999.
11. E. Fitzer, "Carbon Fibers and Their Composites", Springer-Verlag, New York, 1985.
12. L. A. Manocha, O. P. Bahl, and Y. K. Singh, *Carbon*, **27**, 381 (1989).
13. S. Jandhyala, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 226 (1993).
14. S. J. Park, M. S. Cho, J. R. Lee, and P. K. Pak, *Carbon*, **37**, 1685 (1999).
15. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polymer J.*, **31**, 28 (1999).
16. A. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 119 (1998).
17. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5th Ed., John Wiley, New York, 1990.
18. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
19. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1982.
20. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
21. K. Ma, T. S. Chung, and R. J. Good, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **36**, 2327 (1998).
22. S. J. Park, M. S. Cho, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**, 717 (1999).
23. P. Gopal, L. R. Dharani, and F. D. Blum, *Polym. & Polym. Compo.*, **5**, 327 (1997).
24. S. Jandhyala, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 226 (1993).
25. S. A. Maloy, J. J. Lewandowski, and A. H. Heuer, *Mater. Sci. Eng.*, **A155**, 159 (1992).
26. A. K. Bhattacharya and J. J. Petrovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2700 (1991).