

미세역학적 시험법을 이용한 표면처리된 Jute 섬유 강화 폴리프로필렌 복합재료의 수화 전·후 계면물성 평가

김평기 · 장정훈 · 박종만[†] · 황병선¹

경상대학교 나노·신소재공학부/고분자공학전공, 공학연구원, ¹한국기계연구원 복합재료그룹
(2007년 7월 23일 접수, 2007년 9월 7일 채택)

Interfacial Evaluation of Surface Treated Jute Fiber/Polypropylene Composites Before and After Hydration Using Micromechanical Test

Pyung-Gee Kim, Jung-Hoon Jang, Joung-Man Park[†], and Byung-Sun Hwang¹

School of Nano and Advanced Materials Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

¹Composite Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea

(Received July 23, 2007; Accepted September 7, 2007)

요약: 표면처리에 따른 Jute 섬유 강화 폴리프로필렌 복합재료의 수화 전·후 계면 물성을 미세역학시험과 동적 접촉각으로 평가하였다. 알칼리 및 실란 커플링제 용액으로 Jute 섬유의 표면을 처리함으로 Jute 섬유와 폴리프로필렌 기지재 사이의 계면전단강도가 증가를 하였으며, 수화 이후 미처리, 알칼리 그리고 실란 커플링제 용액으로 표면처리된 Jute 섬유와 기지재 사이의 계면전단강도는 수분침투에 의해 감소하였다. 실란 커플링제 용액으로 표면처리된 Jute 섬유와 폴리프로필렌 기지재 사이의 계면전단강도는 알칼리 용액 및 미처리의 경우에 비해 높았다. 미처리, 실란 커플링제 및 알칼리 용액 처리된 Jute 섬유의 표면에너지는 동적 접촉각 측정을 통해 계산되어졌다. 수화 이후의 열역학적 접착일은 섬유와 기지재 사이의 물 중간층을 고려하여 계산하였다. 계산되어진 결과를 통해 실란 커플링제 용액으로 표면처리된 Jute 섬유와 폴리프로필렌 계면 사이가 가장 안정한 것으로 나타났다.

Abstract: The interfacial evaluation of surface modified Jute fiber/polypropylene (PP) composites before and after hydration was investigated using micromechanical test and dynamic contact angle measurement. The IFSS of alkaline and silane-treated Jute fiber/PP composites increased, whereas after hydration, the IFSS of the untreated, alkaline- and silane-treated Jute fibers/PP composites decreased due to swelled fibrils by water infiltration. The interfacial adhesion of silane treated fiber/PP composites was higher than alkaline-treated or the untreated cases. The surface energies of Jute fiber treated under various conditions were obtained using dynamic contact angle measurement. Especially after hydration, the thermodynamic work of adhesion was calculated by considering water interlayer, which indicated the stability of IFSS between silane treated Jute fiber and PP matrix showing better than others.

Keywords: Jute fiber, surface modification, hydration, interfacial shears strength, surface energy

1. 서 론

지난 20년간 목질섬유소는 고분자 내 강화 요소로서 각광받고 있다[1,2]. 친환경 복합재료는 기존의 복

합재를 넘어 생분해성, 친환경성, 낮은 밀도와 가격, 높은 비강도 등의 많은 장점을 가지고 있다[3,4]. 반면, 친환경 복합재료는 단점도 있다. 예를 들어, 강한 극성의 수산화기를 포함하는 목질섬유소로 조성된 친수성인 천연섬유와 소수성인 기지재 수지의 결합은 좋지 못하다. 그래서 계면 결합력을 증대시키기 위한

[†]Corresponding author: e-mail: jmpark@gnu.ac.kr

섬유표면처리가 필요하다[5,6]. 계면 결합력은 표면의 젖음성과 표면에너지, 친수성기, 소수성기 화학적 상호작용 화학적 반응성기, 그리고 섬유표면의 거칠기에 영향을 받는다. 내구성은 친환경 복합재의 고유물성으로서 중요한 물성 중 하나이다. 서로 다른 기질 사이의 강하고 내구성 있는 접착을 만들기 위해서 표면처리가 필요하다. 확실한 결합 기술은 안정된 강도를 부여하지만, 뜨겁고 습한 환경에 노출되었을 때 작은 내구성을 가지게 된다. 또한, 결합 이전의 표면 처리 성질은 이러한 결과가 제어되는 주된 영향을 찾을 수 있게 하였다.

알칼리 용액과 실란 커플링제 용액 처리는 섬유와 기지재간의 접착력 향상을 위한 대표적 방법이다. 알칼리 용액 처리에 의해서는 섬유 내의 헤미셀룰로스, 리그닌이 빠져나와 약한 계면 층을 제거함과 동시에 섬유가 보다 결정성을 가지게 되고, 실란 커플링제는 섬유와 기지재간의 공유결합을 형성하게 하여, 계면 접착력을 향상시킨다[7,8]. 젖음성은 좋은 계면 접착력에서 얻을 수 있는 특성이라고 볼 수 있다. 계면 접착력은 섬유와 기지재 물질 사이의 계면 접촉 면적에서 산-염기 결합에 기여하는 많은 반응기들에 의존된다. 섬유 표면의 산-염기 결합은 주어진 기지재 물질이 가진 계면접착강도를 조절하기 위한 중요한 요인이다. 그래서 기지재가 가진 산-염기 결합을 사전에 알게 된다면 섬유와 기지재간의 최적 조합을 가능하게 할 수 있다. 동적 접촉각 측정을 통해 산-염기 결합 조성의 평가가 가능하다. 그리고, 짧은 범위의 수소 결합은 접착에 중요한 개념으로 적용된다는 Fowkes의 제한에 따른다[9,10].

본 연구에서는, Jute 섬유/폴리프로필렌 복합재의 계면 물성을 미세역학적 시험법을 이용해서 평가하였다. 또한, 가속된 수화실험하에서의 친수성 Jute 섬유/소수성 폴리프로필렌 복합재료의 계면전단강도 및 동적 접촉각 변화에 미치는 환경시험 영향을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

Jute 섬유는 미국의 Carol Leigh's Hillcreek Fiber Studio사의 제품으로 천연섬유복합재료의 강화 섬유로 사용되었다. 열가소성 기지재로 폴리프로필렌(폴리미래사, 한국)을 사용하였다. Jute 섬유의 표면처리를 위해 수산화나트륨과 알드리치 사의 (3-amino propyl) trimethoxysilane을 사용하였다. 동적 접촉각 측정 용매로는 탈이온화된 증류수, formamide (대정화학사, 한국), diiodomethane (Tokyo Kasei Kogyo사, 일본), 그리고 ethylene glycol (동양화학공업사, 한국)을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 표면처리 방법

Jute 섬유는 일반적인 섬유의 최적 표면 처리 조건 중의 하나로 알려진 0.5 wt% 수산화나트륨 용액에 담근 후, 상온에서 2시간 동안 처리하였다. 처리된 Jute 섬유는 pH가 7이 될 때까지 증류수로 행군 후 실온에서 일정시간 건조시킨 다음, 80°C에서 완전히 건조를 시켰다. 미처리된 Jute 섬유 또한 마찬가지로 80°C에서 완전히 건조를 시켰다. 한편 실란 커플링제를 이용한 표면 처리 방법은 0.5 wt%의 실란 커플링수용액에 Jute 섬유를 상온에서 1분 동안 담갔다가 꺼낸 다음 50°C 오븐에서 완전히 건조를 시켰다[11].

2.2.2. 수화 실험

수화 실험을 위해 시편을 100°C 끓는 물에 1시간 넣은 후, 흡수된 수분을 상온에서 2시간 동안 시편의 안정화를 위해서 증발시켰다. 천연섬유 복합재료는 습도와 온도가 내구성에 큰 영향을 준다. 수화 실험은 100°C 끓는 물을 이용한 극한 조건을 통해 섬유와 기지재료 사이에 수분을 가속 침투시킴으로써, 통상 장기적인 내구성을 짧은 시간에 간접적으로 확인할 수 있는 시험 방법이다.

2.2.3. Microdroplet 시편 준비와 계면전단강도 측정

Jute 섬유/폴리프로필렌 복합재료의 계면전단강도는 각각의 조건에 따라 약 40개씩 제작된 microdrop 시편을 이용해 microdroplet시험으로 측정되었다. 계면전단강도는 아래의 식을 통해 얻을 수 있다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L} \quad (3)$$

여기서, F 는 적용된 하중이며, D_f 는 섬유의 직경, L 은 기지재 속에 함침된 섬유의 길이이다.

2.2.4. 젖음성과 표면에너지의 측정

Jute 섬유의 동적 접촉각은 핀란드 KSV사 Sigma 70의 Wilhelmy plate 방법을 이용하여 측정하였다. 실험의 측정 용매로는 탈이온화된 증류수, formamide, ethylene glycol, 그리고 diiodomethane을 사용하여, 표면처리 조건에 따른 Jute 섬유의 동적 접촉각 측정, 계면에너지, donor와 acceptor 조성, polar와 dispersive 표면자유에너지를 측정하였다. Wilhelmy plate 방법의 기본식은 아래와 같다.

$$F = mg + P\gamma_{LV} \cos\theta - F_b \quad (4)$$

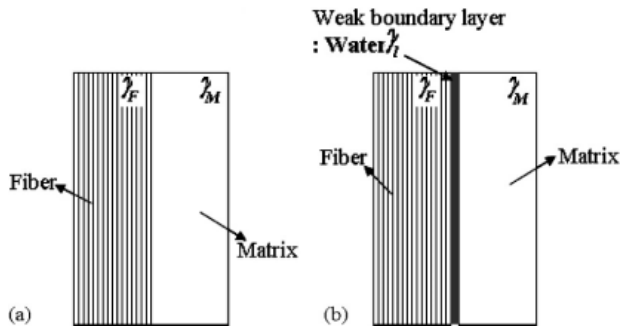


Figure 1. Scheme of the interface between Jute fiber and PP matrix: (a) before hydration; and (b) after hydration.

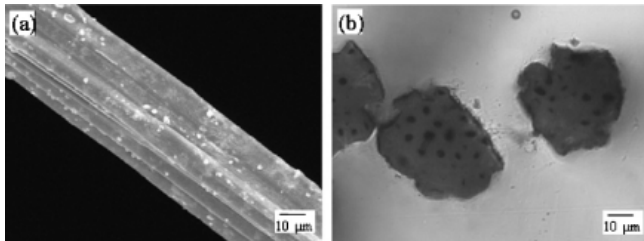


Figure 2. Morphology of Jute fiber: (a) axial and (b) cross-sectional directions.

여기서 F 는 전체 하중이고, m 은 시편의 질량을 나타내며, g 는 중력가속도이다. F_b 는 부력, P 는 섬유둘레길이이며, γ_L 는 측정용매의 표면장력을 나타내고, $F-mg$ 은 측정된 하중과 동일하다 그 이유는 부력은 물의 표면에서는 '0'이기 때문이다. Polar와 dispersive 자유 에너지를 계산하기 위한 Owens-Wendt식은 아래와 같이 표현된다.

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

여기서, γ_L , γ_L^d 와 γ_L^p 는 이미 알려져 있는 값이고, γ_S^p , γ_S^d 는 측정된 접촉각으로부터 계산해 낼 수 있다. 결국 섬유와 기지재의 dispersive와 산-염기 조성은 계산 될 수 있는 것이다. 또한, 아래의 식을 이용하여 계면에서 섬유와 기지재의 열역학적인 계면 접촉일을 계산할 수 있다.

$$W_a = 2[(\gamma_F^{LW} \gamma_M^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_F^- \gamma_M^+)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_F^+ \gamma_M^-)^{\frac{1}{2}}] \quad (6)$$

Figure 1은 수화 전·후의 Jute 섬유와 폴리프로필렌 기지재의 계면 상태를 보여준다. Figure 1(a)는 수화 전 기지재와 섬유 사이가 직접적으로 맞닿아 있는 모습이며, Figure 1(b)는 수화 후 섬유와 기지재 사이에 물이 침투한 것을 보여준다. 이는 수화에 의해 제3의

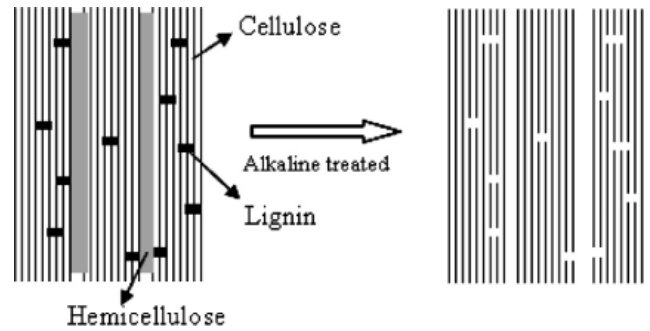


Figure 3. Schematic plot of the change of Jute fiber structure by alkaline treatment.

수분 층이 계면에 존재한 다는 것을 보여준다. 이런 상황에서의 접촉일의 계산은 좀 더 복잡하게 된다.

$$W_a^i = 2(\sqrt{\gamma_F^d \gamma_L^d} - \sqrt{\gamma_F^p \gamma_L^p} - \sqrt{\gamma_M^d \gamma_L^d} - \sqrt{\gamma_M^p \gamma_L^p} + \sqrt{\gamma_F^d \gamma_M^d} + \sqrt{\gamma_F^p \gamma_M^p}) \quad (7)$$

여기서, γ_i^d 와 γ_i^p 는 계면 사이 수분의 표면에너지의 조성이다.

만약 γ_i 이 물의 표면에너지로 알려져 있는 값이라면 열역학적인 계면접촉일은 Kinoch [12]의 계산 방법으로 예측될 수 있다.

3. 결과 및 토론

3.1. 표면 처리된 Jute 섬유의 형태 및 구조 분석

Figure 2는 Jute 섬유의 표면과 단면적의 형태를 보여준다. Jute 섬유의 단면적은 원형이 아니며, 직경이 일정하지도 않다. 뿐만 아니라, 표면이 거친 것을 알 수 있다.

Figure 3은 셀룰로스, 헤미셀룰로스 그리고 리그닌으로 구성되어진 Jute 섬유의 알칼리 처리 전·후의 구조 도식도를 보여준다. 알칼리 처리된 Jute 섬유의 표면은 헤미셀룰로스 그리고 리그닌이 제거됨으로 인해, 표면이 극성인 셀룰로스만 남게 되기에 더욱 극성을 띄게 되며, 거칠기도 다소 증가를 하게 된다.

Figure 4(a)는 가수 분해에 따른 가역반응이 일어나는 것을 보여준다. 그리고 (b)는 Jute 섬유와 폴리프로필렌 기지재 사이의 전단응력에 의해 화학적 결합이 파괴되었다가, 다시 화학적 결합을 형성하는 전단 변형을 보여준다. 즉, 실란 커플링제는 Jute 섬유와 폴리프로필렌 기지재 사이의 가역적 화학결합을 형성하게 된다[13].

3.2. 계면전단강도와 내구성

Table 1은 microdroplet 시험으로 측정된 표면처리

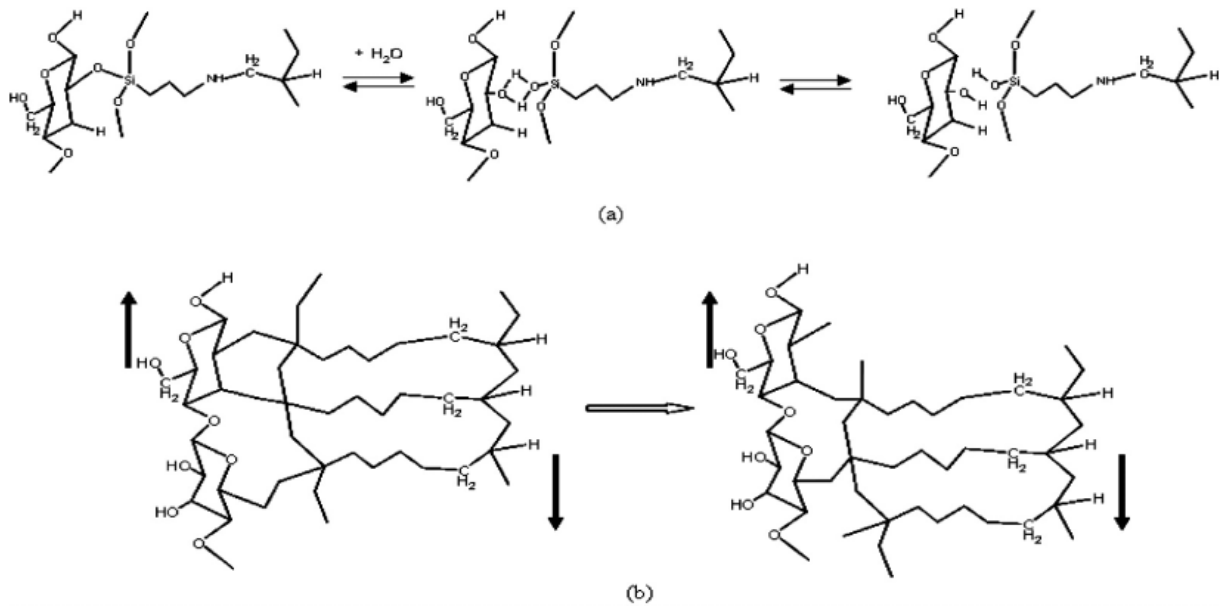


Figure 4. (a) Reversible bonding associated with hydrolysis; and (b) shear displacement at the interface between Jute fiber and PP without permanent bond rupture.

Table 1. IFSS of Jute fiber/PP composites with various conditions using microdroplet test

Fiber conditions	Hydration conditions	Diameter (μm)	Embedded length (μm)	Area (μm ²)	Load (gr)	IFSS (MPa)
Untreated	Before	50.2 (6.9)	820 (152)	129,135 (28,992)	72.0 (22.4)	5.4 (0.9) ¹⁾
	After	46.3 (9.7)	797 (357)	116,928 (59,330)	26.4 (16.7)	2.1 (0.6)
Alkaline treated	Before	44.8 (8.3)	807 (181)	111,592 (25,491)	71.0 (17.4)	6.3 (1.0)
	After	42.2 (5.6)	906 (282)	119,318 (39,328)	30.0 (14.4)	2.4 (0.8)
Silane treated	Before	48.3 (9.5)	784 (173)	118,265 (34,848)	74.5 (24.8)	6.2 (0.8)
	After	41.3 (6.1)	811 (280)	104,546 (38,269)	40.2 (19.2)	3.7 (0.8)

1) Standard deviation (S.D.)

조건에 따른 Jute 섬유와 폴리프로필렌사이의 계면전단강도를 보여준다. 수화 실험 전·후의 계면전단강도를 각 처리 조건에 따라 비교하였다. 알칼리 및 실란 커플링제 처리를 했을 시 계면전단강도는 증가하였다. 알칼리 처리시 Jute 섬유의 표면의 극성과 거칠기는 증가하게 된다. 반면에 실란 커플링제 처리된 경우, Jute 섬유와 폴리프로필렌 기지재 간의 화학 반응이 발생할 것이다. 수화 실험 이후, 실란 커플링제 처리된 Jute 섬유의 계면전단강도의 감소폭이 가장 작다는 것을 확인할 수 있다. 반면에 알칼리 처리의 경우, 계면전단강도가 떨어지는 폭이 다른 것에 비해 가장 크

다. 이는, 무정형인 헤미셀룰로스 및 리그닌이 제거된 공간 내로 수분이 보다 쉽게 침투되었기 때문이다.

Figure 5는 수화 전·후의 (a) 미처리, (b) 알칼리 처리, 그리고 (c) 실란 커플링제가 처리된 Jute 섬유/폴리프로필렌 복합재료의 debonding 힘과 함침 면적간의 상관관계를 나타내는 곡선이다.

임계 함침 면적의 의미는 이 지점 뒤에서 부터는 섬유의 파괴가 일어난다는 것이다. 임계함침 면적이 넓어지면, 섬유와 기지재 사이의 전단응력이 섬유의 강도보다 커지게 된다. 그리하여, 섬유가 기지재로부터 빠지게 되지 않고, 섬유의 파괴가 일어나게 된다.

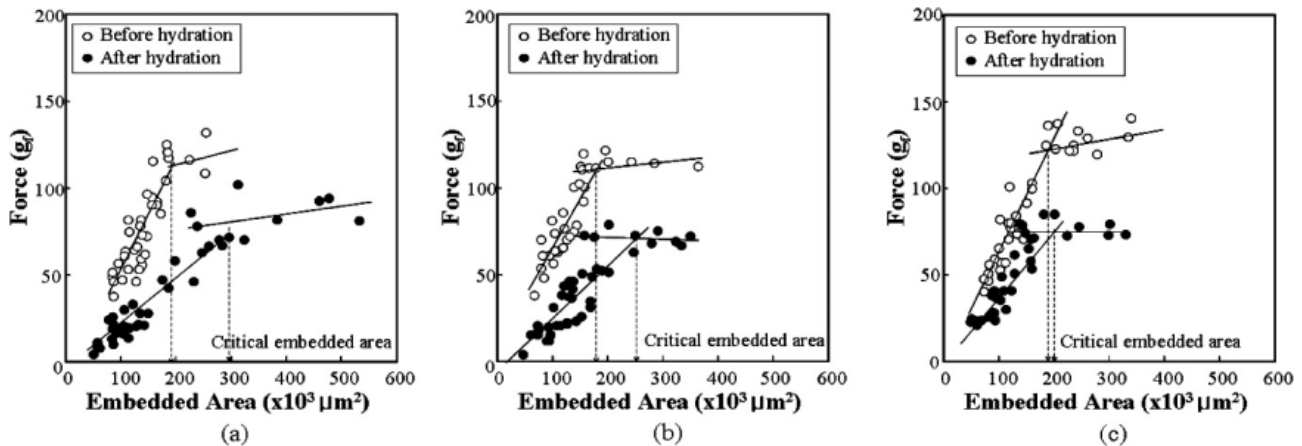


Figure 5. Comparison of plots of the pullout force versus embedded area of Jute fiber/PP composites before and after hydration for (a) the untreated; (b) alkaline treated; and (c) silane treated.

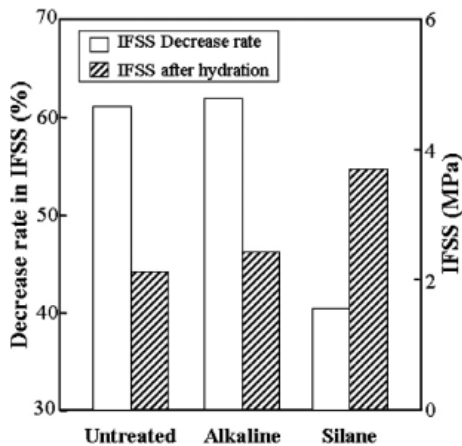


Figure 6. IFSS decrement with various fiber treatments after hydration.

실란 커플링제 처리의 경우 수화 전·후 임계 함침 면적 변화의 폭이 미처리 및 알칼리 처리의 경우에 비해 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 계면 전단강도의 감소폭이 작다는 것이다. 그리고 섬유의 파괴가 일어나는 하중이 수화 후 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 섬유 자체의 강도 역시 감소하였기 때문이다. Figure 6은 다양하게 처리된 Jute 섬유와 폴리프로필렌 기지재간의 수화 전·후 계면전단강도 감소폭을 상호비교하고 있다. 실란 커플링제 처리된 Jute 섬유의 계면전단강도 감소폭이 다른 두 조건보다 작은 것을 확인할 수 있다.

3.3. 계면전단강도에 따른 표면에너지와 젖음성의 상호 관련

Figure 7은 수화 전·후의 미처리 Jute 섬유와 폴리프로필렌의 측정 용매가 물일 경우의 동적 접촉각 결과를 보여준다. 친수성인 Jute 섬유와 소수성인 폴리

프로필렌은 수화에 의해 젖음성이 좋아진 것을 확인할 수 있다. 특히, 폴리프로필렌은 일상에서 높은 소수성을 보여주는 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면 동적 접촉각이 90°보다 더 크다. 물 분자는 극성 작용기를 가지고 있다. 이는 인접한 분자의 높은 표면에너지를 유도하게 된다.

Table 2는 Jute 섬유와 폴리프로필렌에 대하여 4가지 용매를 적용하여 계산한 산-염기와 polar-dispersion 표면에너지(mJ/m^2) 조성을 보여준다. 미처리 Jute 섬유의 경우 수화 후, 표면에너지가 크게 증가하였다. 이는 헤미셀룰로스 및 리그닌이 제거됨과 동시에 물 분자가 침투함으로써 섬유 표면이 보다 친수성기를 가지기 때문이다. 알칼리 처리된 Jute 섬유의 경우 약한 계면층이며, 셀룰로스에 비해 친수성이 약한 헤미셀룰로스와 소수성의 리그닌이 알칼리 용액에 의해 제거되기 때문에 표면이 좀 더 친수성이 되기 때문에 대체로 표면에너지가 증가를 했다. 또한, 수화 이후 침투한 물 분자에 의해 표면에너지가 증가했다. 실란 커플링제 처리된 Jute 섬유의 경우에도 실란 코팅에 의해 수화 전후 표면에너지가 증가하였다.

Table 3은 다양하게 처리된 Jute와 폴리프로필렌 기지재간의 접촉일과 계면전단강도를 보여준다. 수화 이전, 계면전단강도는 표면처리를 함으로 인해 증가를 한다. 왜냐하면, 알칼리 처리를 함으로써 섬유 표면의 거칠기가 증가하게 되며, 실란 커플링제 처리를 함으로써, 섬유표면에 기지재와 잘 결합하기 위한 작용기가 도입되게 된다. 알칼리 처리의 경우 계면전단강도는 물리적으로 강화되었다, 수화 이후의 미처리, 알칼리 그리고, 실란 커플링제가 표면 처리된 Jute 섬유/폴리프로필렌 계면전단강도는 감소하였다. 왜냐하면, 물 분자의 침투 및 섬유다발이 물에 의해 변성된 것과 더불어 섬유와 기지재 사이에 수분이 침투했기 때문

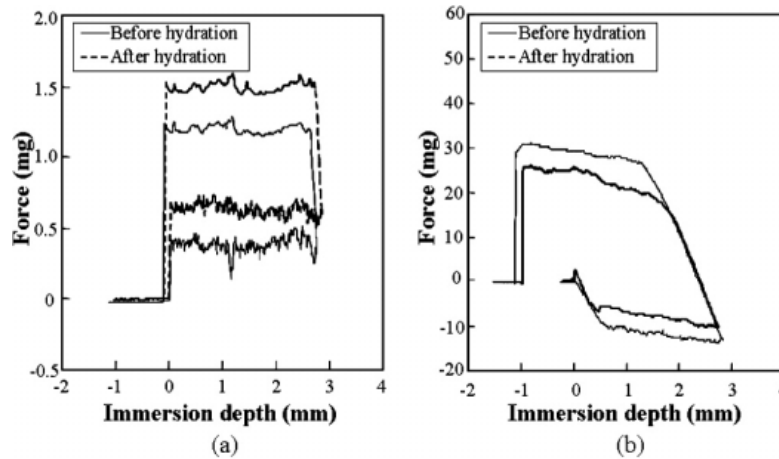


Figure 7. Dynamic contact angle of the untreated Jute fiber and PP composites in water: for (a) the untreated Jute fiber and (b) PP.

Table 2. Acid-base interaction and polar-dispersion surface energy component (mJ/m^2) for Jute fiber and PP composites

Type	Hydration condition	r_s^{LW}	r^-	r^+	r_s^T	r^d	r^p	r_s^T	
Untreated	Before	28.5	3.4	0.8	31.6	21.5	9.3	30.5	
	After	35.7	7.8	0.9	40.1	21.8	18.4	40.2	
Jute fiber	Alkaline treated	Before	37.5	5.4	2.2	43.8	28.2	15.6	43.9
		After	39.2	7.6	3.1	48.5	26.8	20.4	47.1
	Silane treated	Before	31.3	6.1	1.6	36.7	21.2	16.0	37.1
		After	32.8	5.3	2.2	39.5	25.4	15.2	40.5
Polypropylene (PP)	Before	29.1	0.2	0.1	29.4	25.8	0.4	26.2	
	After	30.4	1.1	0.3	31.5	25.5	1.6	27.2	

Table 3. Work of adhesion and IFSS between Jute fiber and PP matrix

Fiber conditions	Hydration conditions	IFSS (MPa)	W_a (mJ/m^2)	W_a^I (mJ/m^2)
Untreated	Before	5.4	59.5	·
	After	2.1	70.8	-24.3
Alkaline teated	Before	6.3	67.5	·
	After	2.4	70.9	-23.0
Silane treated	Before	6.2	63.0	·
	After	3.7	68.6	-12.6

이다. 실란 커플링제 처리된 Jute 섬유는 경우, 계면에 화학적 결합이 도입되었다. 그리하여, 수화 이후 계면 전단강도는 계면에서의 화학적 반응에 의해 미처리 및 알칼리 처리된 Jute 섬유의 경우보다 높다. 물이 계면에 침투됨으로 인해, Jute 섬유와 폴리프로필렌 기지재 사이의 계면 접촉일은 양의 값을 가지게 된다. 이것은 물의 존재 하에 계면에서 보다 안정하다는 것

을 의미하게 되나, 실질적으로 물의 존재 하에서 계산되어진 값에서는 감소하지 않고, 음의 값을 나타내게 된다. 음의 값의 의미는 물의 존재 하에서 불안정하다는 것을 나타낸다. 그리하여, 수화 이후 섬유와 기지재 사이에 물이 존재할 때의 계면전단강도와 계면 접촉일을 비교해 보면, 계면전단강도는 표면이 처리됨에 따라 증가를 하는 것을 볼 수 있다. 반면에, 계면 접촉일의 음의 값을 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 특히, 실란 커플링제 처리된 경우 음의 값이 가장 작다. 결과적으로 실란 커플링제 처리된 것이 수화 이후 가장 안정하다는 것이다.

4. 결 론

친수성인 Jute 섬유와 소수성의 폴리프로필렌 기지재는 일반적으로 계면결합력이 좋지 못할 뿐만 아니라, 수분침투에 의해 내구성도 떨어진다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Jute 섬유 표면에 알칼리 용액과

실란 커플링제 처리를 했으며, 이에 따른 수화 전·후 계면전단강도 및 접착일을 상호 비교해 보았다. 표면 처리를 하게 되면 계면전단강도와 접착일의 값이 모두 증가를 하게 된다.

수화 이후, 계면전단강도와 접착일의 값을 살펴보면 실란커플링제가 처리된 경우, 미처리 및 알칼리 처리에 비해 계면결합력 저하 폭이 가장 낮고 접착일을 통해 가장 안정하다는 것을 확인할 수 있다. 이는 화학적 반응에 의해 피브릴간의 결합력과 섬유와 기지재 사이의 결합력이 모두 증대되었기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 경상대학교 부속 공학 연구원 연구장려금의 지원을 받아 수행되었습니다. 이 연구에 참여한 연구자인 김평기는 '2단계 BK21 사업'의 지원비를 받았습니다.

참 고 문 헌

1. H. Hamada, N. Lkuta, N. Nishida, and Z. Maekawa, *Composites*, **25**, 512 (1994).
2. S. J. Eichhorn, C. A. Baillie, N. Zafeiropoulos, L. Y. Maikambo, M. P. Ansell, and A. Dufresne, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2107 (2001).
3. S. Wong, R. Shanks, and A. Hodzic, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 1321 (2004).
4. M. Baiardo, E. Zini, and M. Scandola, *Composites Part A*, **35**, 703 (2004).
5. J. M. Park, T. Q. Son, B. S. Hwang, and K. L. DeVries, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2686 (2006).
6. C. Baley, *Composites Part A*, **33**, 939 (2002).
7. S. Ouajai and R. A. Shanks, *Polym. Degrad. Stabil.*, **89**, 327 (2005).
8. M. Abdelmouleh, S. Boufi, and M. N. Belgacem, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1627 (2007).
9. N. Dilsiz and J. P. Wightman, *Colloids and surfaces A*, **164**, 325 (2000).
10. J. M. Park, T. Q. Son, J. G. Jung, and B. S. Hwang, *Composite Interfaces*, **13**(2-3), 105 (2006).
11. J. M. Park and R. V. Subramanian, *J. Adhesion Science & Technology*, **5**(6), 459 (1991).
12. A. J. Kinloch, W. A. Dukes, and R. A. Gledhill, Durability of adhesive joint. In *Adhesion science and technology*, Lee LH, Ed. New York: Plenum, 1975, pp. 597-618.
13. K. K. Chawla, *Composite materials: science and engineering* 2nd Ed, USA 1998, pp. 147-148.