

커플링제 및 나노실리카가 PVC/목분 복합재의 물성에 미치는 영향

홍진욱 · 김대수[†]

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2015년 1월 6일 접수, 2015년 2월 5일 수정, 2015년 2월 27일 채택)

Effects of Coupling Agents and Nanosilicas on the Physical Properties of PVC/Wood Flour Composites

Jinwook Hong and Dae Su Kim[†]

Dept. of Chem. Eng., School of Eng., Chungbuk National University,
1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk 362-763, Korea

(Received January 6, 2015; Revised February 5, 2015; Accepted February 27, 2015)

초록: 목분 플라스틱 복합재(WPC)는 친환경적이고 성능도 우수하기 때문에 많은 관심을 끌고 있다. 우수한 성능의 WPC를 제조하기 위해서는 소수성의 플라스틱 매트릭스와 친수성의 목분 사이의 계면결합력을 높이는 것이 가장 중요하다. 따라서 본 연구에서는 PVC 매트릭스와 목분 사이의 계면결합력을 높이기 위하여 5종의 커플링제를 각각 사용하였고 PVC/목분 복합재의 물성 증진을 위하여 3종의 나노실리카를 각각 첨가하여 그 효과를 살펴보았다. WPC 샘플은 용융블렌딩한 후 압축성형하여 만들었으며, UTM, 아이즈드 충격시험기, DMA, TMA로 물성을 측정하였고 SEM으로 파단면의 모폴로지를 관찰하였다. 아미노실란 커플링제가 가장 우수하였으며 3 phr 첨가 시 가장 좋은 물성을 보였다. 비표면적이 작은 나노실리카가 가장 우수하였으며 3 phr 첨가 시 가장 좋은 물성을 보였다. 아미노실란 커플링제와 나노실리카를 첨가함으로써 PVC/목분 복합재의 물성이 크게 향상되었다.

Abstract: Wood plastic composites (WPCs) are attracting lots of interests because they are eco-friendly and have high performance. To prepare a high performance WPC the most important thing is to improve interfacial adhesion strength between a hydrophobic plastic matrix and hydrophilic wood flour. Therefore, in this study, to improve interfacial adhesion strength between the PVC matrix and wood flour 5 types of coupling agents were used respectively and to improve the physical properties of the WPC 3 types of nanosilica were added respectively, and their effects were investigated. WPC samples were prepared by melt-blending followed by compression molding, and their physical properties were investigated by UTM, izod impact tester, DMA, and TMA and the morphology of fracture surfaces was observed by SEM. The aminosilane coupling agent was the best and its optimum content for good physical properties was 3 phr. The nanosilica with low surface area was the best, and its optimum content for good physical properties was 3 phr. The physical properties of the PVC/wood flour composites were improved considerably by adding the aminosilane and nanosilica.

Keywords: PVC, wood flour, composite, coupling agent, nanosilica.

서 론

최근 환경문제가 대두됨에 따라 친환경재료에 대한 사람들의 관심이 급증하고 있다. 건축재의 경우에도 고성능, 에너지 절약, 친환경 등 고도화하는 시장의 요구에 대응하기 위하여 새로운 개념의 건축재에 대한 연구개발이 진행되고 있다.

목재 및 플라스틱 자원의 재활용을 통해 만들어지는 WPC

는 목분과 플라스틱을 주재료로 하는 복합재로 여러 분야에 적용이 가능하지만 특히 건축자재로서 최근 들어 많은 관심을 끌고 있다.^{1,4}

목분을 비롯한 셀룰로오스, 황마, 옥수수자루, 벚짳 등의 천연필러는 중량이 가볍고 가격이 저렴할 뿐만 아니라 적당한 강도와 경도, 재활용성, 생분해성, 자연 재생성 등의 장점을 갖고 있기 때문에 열가소성 플라스틱의 보강 재료로서 많은 주목을 받고 있다.^{5,6} 또한 천연필러는 재질이 유연하기 때문에 기존의 플라스틱 가공장비를 활용하여 가공하는 경우에도 별 무리 없이 쉽게 가공할 수 있으며 전통적인 열가소성 수지의 가공공정인 압출, 사출, 압축성형 등에 쉽게 적용할 수

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dskim@chungbuk.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

있다.^{7,8} WPC의 매트릭스 수지로 널리 사용되는 열가소성 수지로는 HDPE와 LDPE, PVC, PS, PP 등을 들 수 있다.^{4,6,9-11}

PVC는 전선피복재, 파이프재, 바닥재 등의 건축자재 등으로 많이 사용되어 왔다. 그러나 환경의 중요성이 부각됨에 따라 연질 PVC 제품에 함유되어 있는 환경호르몬 및 경질 PVC 제품에 함유되어 있는 중금속 등이 문제로 부각되었다. 연질 PVC 제품의 경우에는 고분자 가소제 등의 사용으로 환경호르몬 배출 문제를 해결하고 있으며 경질 PVC의 경우에는 중금속 함유의 주원인이 되는 여러 안정제 등의 첨가제를 무중금속 함유 물질로 대체하는 식으로 문제를 해결하고 있다. 본 연구에서도 환경친화적인 PVC/목분 WPC를 제조하기 위하여 매트릭스 수지로 경질 무중금속 PVC 컴파운드를 사용하였다.

PVC 등의 열가소성 플라스틱에 목분을 첨가하여 우수한 성능의 WPC를 제조하기 위해서는 플라스틱과 목분 사이의 낮은 계면결합력 문제를 해결하여야 한다.^{3,5,11} 열가소성 플라스틱은 소수성이고 목분은 친수성이기 때문에 두 물질 사이의 친화성이 낮아 낮은 계면결합력을 가질 수 밖에 없으며 이러한 문제를 해결하기 위하여 다양한 커플링제를 적용한 연구들이 보고되어 왔다.^{6,12-14}

플라스틱/목분 복합재의 성능을 향상시키기 위하여 고분자 나노복합재 기술을 적용할 수 있다. 고분자 나노복합재 기술은 전형적인 고분자 복합재에 첨가되는 필러의 양보다 훨씬 적은 양의 나노필러의 첨가를 통해 고성능 고분자 재료를 제조하는 기술로 이미 상용화된 기술이며 매우 적은 양의 나노필러 첨가에 의해 고분자 재료의 성능이 크게 향상되는 결과를 얻을 수 있다.^{15,16} 성공적으로 제조된 고분자 나노복합재는 기계적 특성, 입체적 치수안정성, 열 안정성 그리고 내연소성 등이 아주 우수하다.¹⁶⁻¹⁹

따라서 본 연구에서는 우수한 무중금속 PVC/목분 WPC의 제조를 위한 기초연구로서 무중금속 PVC/목분 복합재의 물성에 미치는 커플링제 및 나노실리카의 영향을 동시에 살펴보고 최적의 처방 솔루션을 얻는 방향을 제시하고자 하였다. 이를 위해 5종의 커플링제가 각각 함유된 무중금속 PVC/목분 WPC를 제조하여 물성을 비교하였으며 가장 우수한 커플링제와 3종의 나노실리카를 각각 함유한 PVC/목분 WPC를 제조하여 물성을 비교하였다.

실 험

시약 및 재료. PVC/목분 WPC의 매트릭스 수지로 사용한 무중금속 경질 PVC 컴파운드는 윈도우 프레임용 컴파운드로 (주)서니플라테크에서 공급받아 사용하였다. 공급사의 정보에 따르면 무중금속 경질 PVC 컴파운드는 (주)LG화학의 PVC(LS 100E)를 주성분으로 충격보강제, 무기 충전제, 무중금속 안정제 등을 첨가하여 제조한 컴파운드다. 목분은 J.

Retenmaier & Sohne Co.(Germany)의 Lignocel C-120(연질 목재, 입자 크기=70~150 μm)를 105 °C 오븐에서 48시간 건조시킨 후 사용함으로써 목분의 수분 함량이 물성에 미치는 영향을 배제하고자 하였으며 함량은 선행연구결과를 바탕으로 목분의 함량증가에 따라 급격하게 WPC의 물성이 떨어지지 않는 한계함량인 80 phr(parts per hundreds of resin)로 고정하였다.²⁰ PVC와 목분의 계면접착력을 증진시키기 위한 커플링제로는 Sigma Aldrich의 1,6-hexanediol diacrylate와 pentaerythritol tetraacrylate, Dow Corning의 N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, Tokyo Chem.의 키틴(chitin)과 키토산(chitosan), 총 5종을 사용하였다. 나노실리카는 Degussa의 AEROSIL OX50(BET 표면적=50 m^2/g , 입자크기=40 nm, SiO_2 함량 > 99.8%)과 AEROSIL 380(BET 표면적=380 m^2/g , 입자 크기=7 nm, SiO_2 함량 > 99.8%), AEROSIL TT600(BET 표면적=200 m^2/g , 입자 크기=40 nm, SiO_2 함량 > 99.8%), 총 3종을 사용하였다.

WPC 시편 제작. 무중금속 PVC 컴파운드 100 parts를 기준으로 목분이 80 phr 함유된 PVC/목분 WPC 시편을 제작하였다. PVC/목분 복합재는 풀러 블레이드 로터가 장착된 배치타입 용융혼합기(HAAKE PolyDrive Rheomix 600, Thermo Electron Corporation, Germany)를 이용하여 용융혼합한 후 유압식 열 압축성형기를 이용하여 185 °C, 3000 psi에서 4분 동안 열 압축성형하여 패넬 형태의 샘플로 제작하였다. 제작된 WPC 패넬을 물성시험규격에 맞게 잘라 시편을 제작하였다.

기계적 특성 측정. WPC의 인장특성 및 굴곡특성 측정은 UTM(Lloyd LR-30K, Hampshire, UK)을 사용하여 ASTM D882과 ASTM D790 규격에 따라 각각 수행하였다. 인장특성은 30 kN의 힘과 5 mm/min의 속도로 측정하였고, 굴곡특성은 1 kN의 힘과 6.5 mm/min의 속도로 측정하였다. 시편의 크기는 인장시험은 100×8×0.9 mm, 그리고 굴곡시험은 80×10×4 mm였으며, 동일한 WPC에 대해 6개의 시편을 제작하여 측정 후 평균 값을 취하였다.

WPC의 충격강도는 상온에서 ASTM D256 규격에 따라 아이조드 충격시험기(SJI-103, Sungjin Co., Korea)를 사용하여 측정하였다. 시편의 크기는 50×13×4 mm였으며, 동일한 WPC에 대해 6개의 시편을 제작하여 측정 후 평균 값을 취하였다.

열 분석. 온도의 변화에 따른 WPC의 동역학적인 기계적 특성의 변화를 측정하기 위해서 동적기계적특성분석기(dynamic mechanical analyzer, DMA 2980, TA instruments, New Castle, DE, USA)를 사용하였다. 각각의 측정은 상온 ~180 °C의 온도범위에서 가열속도 5 °C/min, 주파수 1 Hz로 측정하였다.

열적기계적특성분석기(thermal mechanical analyzer, TMA 2910, TA instruments)를 사용하여 WPC의 열 팽창 특성과

치수안정성을 조사하였다. N₂ 분위기(110 mL/min) 하에서 -60 ~170 °C까지 승온속도 5 °C/min으로 측정하였다.

형태학. WPC의 충격파단면의 이미지는 주사전자 현미경 (SEM, S-2500C, HITACHI, Japan)을 사용하여 20 kV로 조사하였다. WPC 샘플 파단 면을 스퍼터링에 의하여 금으로 코팅한 후 SEM 이미지를 조사하였다.

결과 및 토론

무중금속 PVC 컴파운드 100 parts를 기준으로 목분의 함량을 80 phr, 커플링제의 함량을 3 phr로 고정하고 5종의 커플링제에 대하여 WPC 복합체를 각각 제조하였으며 인장강도 및 굴곡강도를 Figure 1에 나타내었다. 본 연구에서는 에스터기를 갖고 있어 커플링제 역할을 할 수 있는¹⁴ 아크릴레이트 2종, 널리 쓰이는 실란 커플링제^{21,22} 중에 아민기를 갖는 전형적인 아미노실란 커플링제 1종, WPC의 커플링제로서 우수한 효과를 나타내는 것으로 알려진²³ 키틴 및 키토산의 천연고분자 2종, 총 5종의 커플링제의 성능을 비교하였다. 커플링제를 첨가한 WPC의 인장강도와 굴곡강도가 커플링제를 첨가하지 않은 WPC(None)에 비해 전반적으로 향상되었음을 알 수 있으며 이는 모든 커플링제가 소수성의 PVC 매트릭스와 친수성의 목분 사이에서 계면접착력을 증가시켰음을 의미한다. 인장강도 및 굴곡강도의 향상도를 함께 고려해보면 5종의 커플링제들 중에서도 특히 N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane을 사용했을 때 WPC의 물성이 가장 우수함을 알 수 있다.

Figure 1의 결과로부터 PVC 매트릭스와 목분 사이의 계면접착력을 높여주는 데 가장 효과적인 커플링제는 N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane임을 알 수 있으며 충격강도 시험에서도 N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane을 커플링제로 사용했을 때 가장 높은 충격강도를

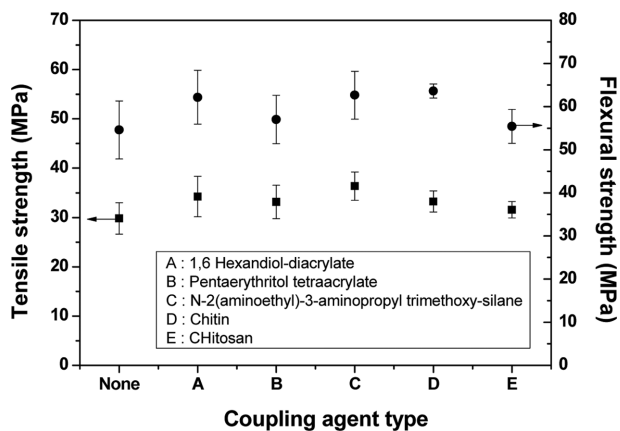


Figure 1. Tensile and flexural strength of the wood/PVC composites with different coupling agents.

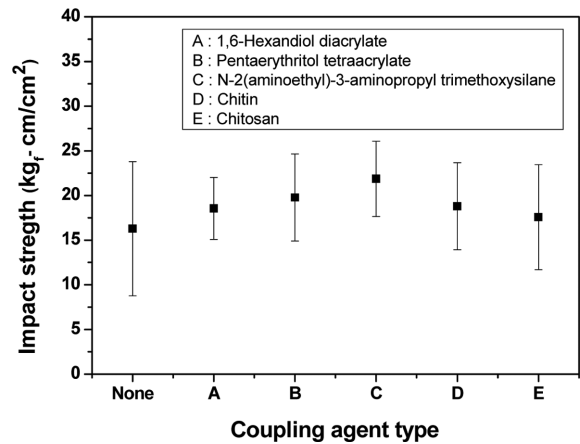


Figure 2. Impact strength of the wood/PVC composites with different coupling agents.

나타냄을 Figure 2의 충격시험 결과로부터 알 수 있다. 다른 커플링제에 비해 아미노실란이 가장 좋은 물성을 나타내는 이유는 아미노실란의 메톡시 그룹(-OCH₃)이 목분의 -OH 그룹과 커플링이 가능하고, 아미노실란의 아민 그룹은 PVC의 C-Cl 결합과 반응하여 공유결합을 형성할 수 있으므로 계면 결합력을 가장 높일 수 있기 때문인 것으로 사료된다.²²

Figure 1과 Figure 2의 결과로부터 N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane을 함유한 WPC의 인장, 굴곡 그리고 충격강도가 다른 커플링제를 사용한 WPC에 비해 전반적으로 높은 것을 알 수 있었으며 이러한 결과를 바탕으로 PVC/목분 WPC 제조를 위한 커플링제를 N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane으로 고정하고 아미노실란 커플링제의 함량에 따른 기계적 특성의 변화에 대한 실험을 진행하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3을 보면 아미노실란 커플링제의 함량이 1 phr일 때는 커플링제를 첨가하지 않은 WPC와 큰 차이를 보이지 않

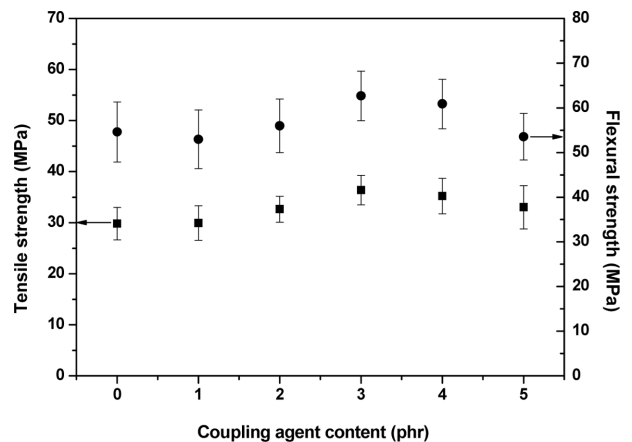


Figure 3. Tensile and flexural strength of the wood/PVC composites with different contents of the silane coupling agent.

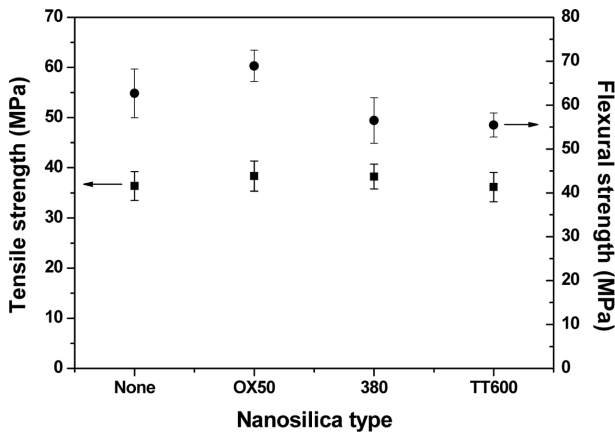


Figure 4. Tensile and flexural strength of the wood/PVC composites with different types of nanosilicas (3 phr added).

았다. 하지만, 3 phr의 아미노실란 커플링제를 첨가했을 때는 눈에 띄게 높은 기계적 강도를 나타내었다. 3 phr보다 더 많은 아미노실란 커플링제를 첨가했을 때는 기계적 특성이 다시 낮아지는 경향을 보임을 알 수 있으며 이는 과량의 아미노실란 커플링제가 가소제 역할을 하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

Figure 3의 결과를 바탕으로 아미노실란 커플링제의 함량을 3 phr로 고정하고 나노실리카(3 phr)를 각각 첨가하여 제조한 각각의 WPC의 인장강도 및 굴곡강도 측정시험을 진행하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에 나타난 결과를 보면 인장강도와 굴곡강도 모두가 가장 낮은 비표면적(50 m²/g)을 갖는, 40 nm의 입자 크기의 AEROSIL OX50을 첨가한 경우 가장 높게 나타났다. 이는 비표면적이 큰 AEROSIL 380(380 m²/g)과 AEROSIL TT600(200 m²/g)의 경우 표면이 거칠기 때문에 가공 중 PVC 용융물이 나노실리카 입자를 충분히 적시고(wetting) 감싸는(wrapping) 현상이 잘 일어나지 않아 PVC/나노실리카 계면에 공기 등으로 된 빈 공간(void)이 생겨 전체적인 계면결합력 저하를 초래하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

열가소성 고분자의 경우 유리전이, 용융전이 등 온도 변화에 따른 전이에 의해 물성의 변화 폭이 매우 크다. 그렇기 때문에 열가소성 고분자의 열적특성을 알아보는 일은 매우 중요하다 할 수 있으며 본 연구의 대상인 WPC의 매트릭스 수지인 PVC도 대표적인 열가소성 고분자 중의 하나이기 때문에 TMA와 DMA를 이용해 온도변화에 따른 치수안정성과 동적 기계적 특성의 변화를 알아보았다.

TMA를 이용하여 측정된 WPC의 치수안정성 데이터를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 아미노실란 커플링제를 사용한 경우(PVC100/Wood80/silane3, α₁=40.7 μm/m°C) PVC 매트릭스와 목분 사이의 계면접착력이 증가하게 되어 커플링제를 첨가하지 않은 경우(PVC100/Wood80, α₁=48.1 μm/m°C)

Table 1. Thermal Expansion Coefficients and Dimension Changes of the WPCs

WPC Sample	α ₁ ^a (μm/m°C)	α ₂ ^b (μm/m°C)	ΔL ^c (%)
PVC100/Wood80	48.1	311	1.480
PVC100/Wood80/silane3	40.7	180	1.286
PVC100/Wood80/silane3/nanosilica3	35.3	62.4	0.420

^aExpansion coefficient measured at 60 °C (below T_g).
^bExpansion coefficient measured at 140 °C (above T_g).
^cDimension change between 60 °C and 140 °C.

에 비해 치수안정성이 높아지는 결과를 확인할 수 있다. 또한 나노실리카(AEROSIL OX50, 3 phr)를 첨가한 경우(PVC100/Wood80/silane3/nanosilica3, α₁=35.3 μm/m°C), 열팽창계수가 작은 무기물질인 나노실리카가 PVC 수지와 효과적으로 나노복합체를 형성하여 PVC 고분자 사슬의 자유로운 이동을 구속하는 것이 가능하므로 온도의 변화에 따른 부피변화를 상대적으로 감소시켜 치수안정성이 크게 향상됨을 알 수 있다.

Figure 5는 DMA로 측정된, WPC의 동적 기계적 특성분석 결과값을 그래프화한 것으로 온도의 변화에 따른 저장탄성률(storage modulus)과 tan δ 값의 변화를 보여주고 있다. 저장탄성률이 가장 급격히 떨어지는 온도인 유리전이온도 이하의 온도구간에서의 저장탄성률 값을 보면 아미노실란 커플링제를 첨가한 PVC100/Wood80/silane3 WPC가 커플링제를 첨가하지 않은 PVC100/Wood80 WPC보다 더 높은 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이것으로 아미노실란 커플링제가 PVC 매트릭스와 목분 사이의 계면접착력을 높여주었다는 것을 알 수 있다. 또한 나노실리카(AEROSIL OX50, 3 phr)를 첨가하였을 경우(PVC100/Wood80/silane3/nanosilica3)에는 아미노실란 커플링제만 첨가했을 경우보다 저장탄성률이 더욱 더 증가함

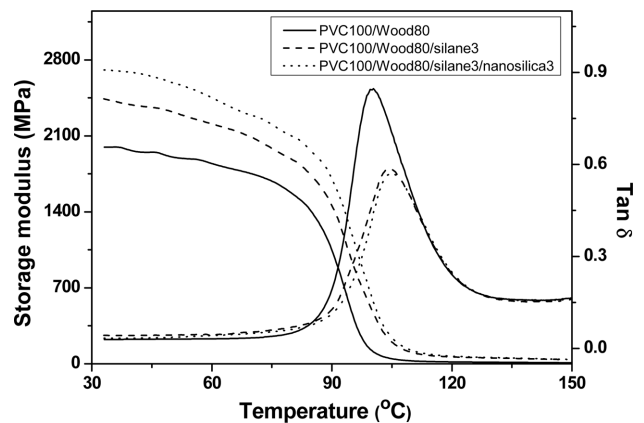


Figure 5. Storage modulus and tan δ of the WPCs.

을 알 수 있다. 이것은 WPC의 매트릭스 내에 나노실리카가 분산되어 효과적으로 나노복합체를 형성함으로써 WPC의 물성을 증진시켜주었음을 의미한다.

아미노실란 커플링제 및 나노실리카의 첨가가 WPC의 유리전이온도에 미치는 영향을 저장탄성률이 가장 급격히 떨어지는 온도를 유리전이온도로 취하여 해석할 수 있다. 아미노실란 커플링제를 첨가한 경우 WPC의 유리전이온도가 많이 높아졌음을 알 수 있으며 나노실리카도 함께 첨가한 경우에는 약간 더 높아졌음을 알 수 있다. 이로부터 아미노실란 커플링제를 이용한 계면접착력의 향상 및 나노실리카를 이용한 나노복합체의 형성이 PVC/목분 WPC의 유리전이온도의 향상에 작지 않은 영향을 줌을 알 수 있다.

$\tan \delta$ 곡선을 보면 아미노실란 커플링제를 첨가해 주었을 경우 아미노실란 커플링제를 첨가해주지 않았을 때 보다 $\tan \delta$ 피크의 크기가 작아지고 피크 점에서의 온도는 상승(오른쪽으로 이동)함을 알 수 있다. 아미노실란 커플링제를 첨가해주지 않은 WPC의 경우 상대적으로 계면접착력이 높지 않아 외부 응력이 걸리는 경우 계면에서의 슬립 및 파괴 등 연질 소재의 특성을 나타내기 때문에 커다란 $\tan \delta$ 곡선을 보이는 것으로 생각된다. 하지만, 아미노실란 커플링제를 함유한 WPC의 경우에는 계면접착력이 높아 견고한 소재의 특성을 보이므로 $\tan \delta$ 곡선이 상대적으로 작아지는 것으로 생각된다. 나노실리카도 함께 첨가한 경우에는 WPC가 더 견고해져 $\tan \delta$ 피크의 크기가 약간 더 작아지고 피크 점에서의 온도도 약간 더 상승함을 알 수 있다.

WPC의 파단면의 표면 형상을 찍은 SEM 사진을 Figure 6에 나타내었다. 아미노실란 커플링제를 첨가하지 않은 WPC(a)의 파단면을 살펴보면 목분이 PVC 매트릭스로부터 빠져 나와 있는 풀 아웃 상태 및 목분의 표면이 매끈하게 그대로 들어난 부분을 많이 관측할 수 있다. 이것은 PVC 매트릭스와 목분 사이의 계면접착력이 낮기 때문에 일어나는 현상으로 PVC와 목분 사이의 친화력이 낮다는 것을 증명해준다. 아미노실란 커플링제가 첨가된 WPC(b)의 SEM 사진의 경우 풀 아웃 현상이나 빈 공간(void)이 거의 없어진 것을 확인할 수 있다. 이는 아미노실란 커플링제가 PVC 매트릭스와 목분 사이의 계면접착력을 증진시켰다는 것을 입증하는 자료이다. 아미노실란 커플링제가 PVC와 목분 사이의 친화성을 증가시켜 더 강한 계면결합력에 의해서 목분이 PVC 매트릭스에서 빠져 나오는 것을 막아 주었을 뿐만 아니라 계면에서의 파괴보다는 오히려 PVC 매트릭스 부분의 파괴가 주로 일어나 파단면이 매끈함을 알 수 있다. 아미노실란 커플링제와 나노실리카가 동시에 첨가된 WPC(c)의 경우에도 아미노실란 커플링제만 사용한 WPC(b)의 경우와 거의 유사한 파단면의 형상을 나타내었으며 이는 나노실리카의 첨가가 목분과 고분자 매트릭스 사이의 계면접착에는 영향을 주지 않고 PVC 사슬의 운동을 제한하는 등 효과적으로 나노충전제로서의 역할을

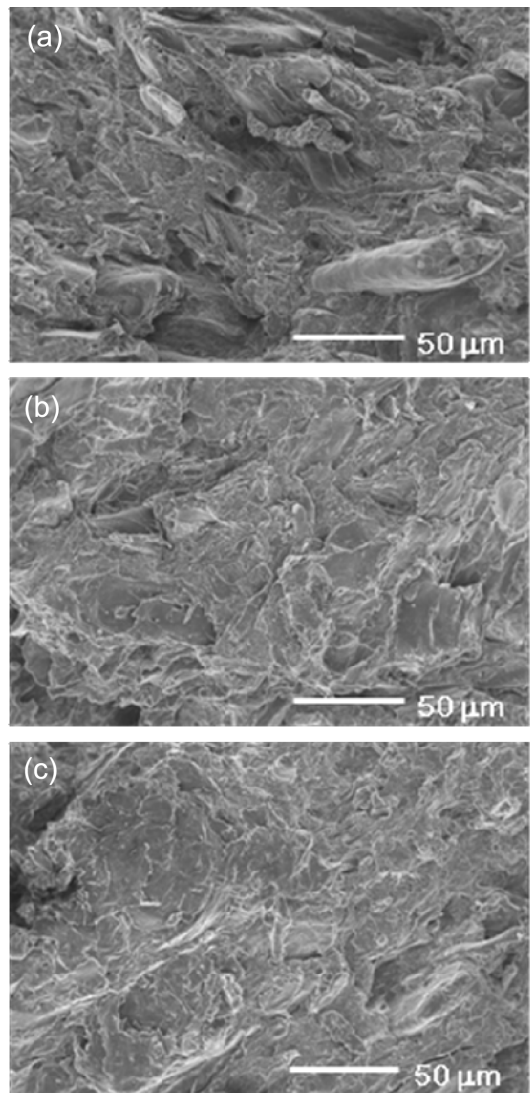


Figure 6. SEM images of fracture surfaces of PVC100/Wood80 (a); PVC100/Wood80/silane3 (b); PVC100/Wood80/silane3/nanosilica3 (c).

해 복합체의 물성 향상에 기여할 수 있음을 나타내는 것으로 사료된다.

결론

우수한 성능의 PVC/목분 WPC의 제조를 위해 5종의 커플링제를 시험한 결과 N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane이 가장 우수한 것으로 나타났으며 함량이 3 phr 일 경우 가장 좋은 물성을 보였다. 나노실리카의 함량을 3 phr로 고정하고 실험한 결과 비표면적이 작은 나노실리카(AEROSIL OX50)가 가장 좋은 물성을 보였다. 아미노실란 커플링제를 첨가하였을 경우 목분과 PVC 매트릭스 사이의 계면접착력이 향상되어 치수안정성 및 저장탄성률이 향상되

었으며 나노실리카도 함께 첨가하는 경우에는 치수안정성 및 저장탄성률이 더욱 향상된다는 것을 확인하였다. 아미노실란 커플링제를 첨가했을 경우 목분과 PVC 매트릭스 사이의 계면접착력이 향상되었음을 SEM 사진으로 확인할 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2014년도 충북대학교 학술연구지원 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. M. H. Schnieder, *Wood Fiber Sci.*, **26**, 142 (1994).
2. S. H. Ahn and D. S. Kim, *Polym. Korea*, **38**, 129 (2014).
3. G. Malucelli, S. Ronchetti, and N. Lak, *J. Eur. Polym.*, **43**, 328 (2007).
4. H. K. Lee and D. S. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2769 (2009).
5. J. U. Park, J. L. Kim, D. H. Kim, K. H. Ahn, and S. J. Lee, *Macromol. Res.*, **14**, 318 (2006).
6. H. Wang, K. C. Sheng, T. Lan, M. Adl, X. Q. Qian, and S. M. Zhu, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 847 (2010).
7. H. Ismail, Salmah, and M. Nasir, *Polym. Test.*, **20**, 819 (2001).
8. K. Oksman and C. Clemons, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1503 (1998).
9. Y. W. Seo and D. S. Kim, *Polym. Korea*, **38**, 327 (2014).
10. M. Kazayawoko, J. J. Balatinecz, R. T. Woodhams, and S. Law, *J. Polym. Mater.*, **37**, 237 (1997).
11. L. M. Matuana, R. T. Woodhams, J. J. Balatinecz, and C. B. Park, *Polym. Compos.*, **19**, 446 (1998).
12. F. Omar and M. Laurent, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2073 (2008).
13. S. Zhang and A. R. Horrocks, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1517 (2003).
14. H. A. Youssef, M. R. Ismail, M. A. M. Ali, and A. H. Zahran, *Polym. Compos.*, **29**, 1057 (2008).
15. E. Manias, A. Touny, L. Wu, B. Lu, K. Strawhecker, J. W. Gilman, and T. C. Chung, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **82**, 282 (2000).
16. L. Minkova, Y. Peneva, E. Tashev, S. Filippi, M. Pracella, and P. Magagnini, *Polym. Test.*, **28**, 528 (2009).
17. H. S. Kim, B. H. Lee, S. W. Choi, S. Kim, and H. J. Kim, *Composites Part A*, **38**, 1473 (2007).
18. A. K. Bledzki, O. Farnk, and M. Huque, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **41**, 435 (2002).
19. T. Q. Li and R. K. Y. Li, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **40**, 1 (2001).
20. S. Park and D. S. Kim, *Polym. Korea*, **36**, 573 (2012).
21. X. P. Yue, F. G. Chen, and X. S. Zhou, *Bioresources*, **6**, 2022 (2011).
22. H. Yim and D. S. Kim, *Polym. Adv. Tech.*, **23**, 1441 (2012).
23. B. L. Shah, L. M. Matuana, and P. A. Heiden, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **11**, 160 (2005).