Polymer(Korea), Vol. 42, No. 6, pp. 960-966 (2018)
https://doi.org/10.7317/pk.2018.42.6.960

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

실란으로 처리된 대나무 섬유(BF)를 함유한 폴리프로필렌(PP) 복합체의 물성에 대한 열처리의 영향

정다솔 · 한석환 · 김연철†

공주대학교 고분자공학전공(IT 융합기술연구소)

(2018년 4월 13일 접수, 2018년 5월 31일 수정, 2018년 6월 20일 채택)

Effects of Heat Treatment on the Physical Properties of PP Composites with Bamboo Fiber Treated by Silane

Da Sol Jeong, Seok Hwan Han, and Youn Cheol Kim†

Polymer Science and Engineering (Institute of IT Convergence Technology), Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, Korea

(Received April 13, 2018; Revised May 31, 2018; Accepted June 20, 2018)

초록: 본 연구에서는 실란 커플링제로 처리된 대나무 섬유(bamboo fiber, BF)를 포함하는 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 복합체의 물성에 미치는 열처리 영향을 고찰하였다. 실란 커플링제로는 (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MRPS)이 이용되었으며, 실란 처리 후 BF의 표면에 존재하는 수산기와 가수분해된 실란의 수산기 사이의 화학적 결합을 유도하기 위해 25, 80, 110, 130, 150, 170 °C에서 열처리(curing step)를 진행하였다. 실란처리 후 BF의 화학구조 변화는 FTIR과 XPS를 이용하여 분석하였으며, 열처리된 PP/BF 복합체의 경우 열안정성 및 인장, 굴곡 강도 등이 개선되었으며, 특히 열처리 온도가 110-130 °C일 때 개선 정도가 우수하였다.

Abstract: In this study, the effects of heat treatment on the physical properties of polypropylene (PP) composites with bamboo fiber (BF) treated by silane coupling agent were investigated. The silane coupling agent was (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MRPS). Heat treatment (curing step) at 25, 80, 110, 130, 150, and 170 °C was applied to induce chemical bonding between the hydroxyl group (-OH) present on the surface of BF and the hydroxyl group (-OH) of the hydrolyzed silane. The chemical structures of BF were analyzed by FTIR and XPS. The thermal stability, tensile and flexural strength were improved after applying heat treatment, and the optimum results were obtained when the heat treatment temperature was the range of 110-130 °C.

Keywords: polypropylene, bamboo fiber, silane coupling agent, heat treatment, curing step.

서 론

천연섬유 복합체(natural fiber composite, NFC)는 고분자 매트릭스에 천연섬유(natural fiber, NF)로 강화된 복합체로, 여러 장점으로 인하여 현재 자동차 내·외장재 및 건축 내·외장재 등 산업용 부품소재로의 적용이 확대되는 추세에 있다.[1] 특히, 자동차 산업에서는 플라스틱 복합소재 응용 시 유리섬유 또는 탄소섬유보다는 성형성 및 경량화 측면에서 천연섬유가 유리하기 때문에 천연섬유 복합체에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 자동차 부품소재에 적용되는 대표적인 수지 중 하나로 비중이 낮고, 성형성, 내화학성, 치수안정성 등이 우수하며, 낮은 밀도 등의 특징을 가지지만 긴 지방족의 매우 간단한 화학구조를 가져 인장 및 굴곡강도 등이 상대적으로 낮아 응용에 한계가 있다. 굴곡강도 등을 개선할 목적으로 섬유 강화 PP가 사용되고 있으며, 친환경적이며 경량화가 가능한 PP/NF 복합체가 주목받고 있다.[2-4]

천연섬유 중 대나무 섬유(bamboo fiber, BF)는 아시아 전 지역을 거쳐 대량으로 분포되어 있고, 다른 천연섬유들에 비해 성장속도가 6-8개월로 매우 빠르기 때문에 원료수급에 용이하다. 또한 나무의 성장 방향으로부터 넓은 구조의 라멜라 층(microfibril: 2-20°)과 좁은 구조의 라멜라 층(microfibril: 85-90°)이 교대로 나타나 우수한 기계적 성질을 나타내기 때문에 낚싯대, 가정용품 및 생활용품, 건축자재 등으로 사용되어 왔다.

†To whom correspondence should be addressed.
younkim@kongju.ac.kr, ORCID 0000-0003-1094-7460
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

PP에 BF가 복합화될 때 BF는 다량의 셀룰로오스, 리그닌 등을 함유하고 있는 친수성 재료이고 PP는 탄화수소 계열의 소수성 재료이기 때문에 상용성의 문제로 물성 저하를 가져오게 된다.[2,5] PP와 천연섬유 사이의 상용성 개선을 위해 PP에 무수 말레인산(maleic anhydride, MAH)이 도입된 PP-*g*-MAH 적용이나[6,7] 알카리, 실란, 아세틸, 벤조일 등의 화학적 처리로 천연 섬유의 표면을 개질시켜 고분자 매트릭스와 천연섬유의 상용성을 개선하는 연구 등이 진행되어 왔다.[8-10]

이들 중에서도 상업적으로 많이 이용되고 있는 실란 커플링제(silane coupling agent, 일반식: $R–Si–(OR')_3$)의 구조를 살펴보면 한쪽 말단의 세 작용기는 알콕시(alkoxy group)로 존재하여 가수분해 후 수산기(-OH)가 풍부한 천연섬유 표면과의 반응이 가능하고, 또 다른 말단(R)에는 다양한 종류의 작용기로 구성되어 매트릭스 고분자의 특성에 맞도록 조정이 가능하여 천연섬유와 고분자 매트릭스의 상용성 개선을 유도할 수 있다.[11,12] Gironès와[11] Nachtigall 등은[13] 실란 커플링제를 이용하여 소나무 섬유와 목분의 표면을 개질함으로써, 고분자 매트릭스와 천연섬유 사이의 상용성이 증대함을 확인하였고, Valadez-Gonzalez 등은[14] 용설란 섬유에 알카리 전처리를 하고 실란처리를 적용하였을 때 상용성이 추가로 증대하였음을 확인하였다. 또한 본 연구실의 PP/BF 복합체 관련 기존 연구결과에서는 PP-*g*-MAH 보다는 알카리와 실란 커플링제를 동시에 처리하는 경우에 냄새(리그닌 분해 등에 의한), 물성 등의 측면에서 유리한 것이 확인되었고, 실란 커플링제 중에서도 Figure 1에 나타낸 MRPS가 가장 효율적인 것으로 관찰되었다.[15]

천연섬유에 대한 실란 커플링제 처리 시 반응 메커니즘은 알콕시기의 가수분해, 자가 축합, 흡착, 그라프트 반응 등 4단계로 구분되며, 고분자와 천연섬유의 상용성 증대를 위해서는 자가 축합 반응을 억제하는 것이 유리하다.[16] Abdelmouleh 등은[17] 실란 처리를 통한 셀룰로오스의 표면 개질 후, 후속 열처리(curing step)를 통하여 셀룰로오스 표면에 존재하는 수산기(-OH)와 가수분해된 실란의 수산기(-OH) 사이의 축합을 촉진하여 실란과 실란 사이의 자가 축합 반응을 상대적으로 감소시켜 상용성이 증가하는 것을 확인하였다.

천연섬유의 실란 처리에 대한 연구는 앞에서 언급한 바와 같이 다수 진행되었으나, 기계적 물성과 비중 측면에서 양호한 특성을 가져 자동차 부품소재로의 적용을 위한 연구가 확대되고 있고 대나무 섬유에 대해서 실란 커플링제 처리에 대한 연구결과는 일부 존재하지만 열처리 단계가 도입된 연구결과는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 실란 커플링제로 처리된 BF를 함유하는 PP 복합체의 인장강도, 굴곡강도 및 열적 안정성 등에 미치는 열처리(curing step) 효과를 고찰하고자 하였다. 실란 커플링제는 MRPS를 사용하였고, BF는 알카리 처리 전후 두 종류가 사용되었다.

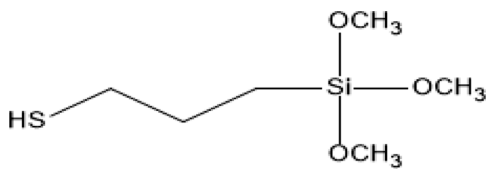

Figure 1. Chemical structure of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MRPS).

실 험

재료. PP는 SK종합화학의 BX3800(MI=30 g/10 min)와 대한유화공업(주)의 CB5290(MI=100 g/10 min)을 50/50 비율로 혼합하여 사용하였다.[18] BF는 (주)한양소재에서 크기가 200 μm인 파우더 형태의 제품을 제공받아 사용하였으며, 알카리 처리된 BF는 NaOH 3 wt% 수용액에서 30분간 처리한 후, 0.1 M HCl로 중화하고 건조한 제품을 사용하였다. 실란 커플링제로는 시그마 알드리치의 (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MRPS)을 에탄올 그리고 탈 이온수와 함께 혼합하여 사용하였다.

BF의 실란처리. 기존의 실란처리 방법과[19] 동일한 처리조건으로, 1 wt%(BF의 기준 무게비)의 MRPS를 에탄올: 탈 이온수(8:2) 수용액에서 1시간 동안 교반하여 실란 커플링제의 가수분해를 진행시켰고, 이후 에탄올 수용액에 BF를 2시간 동안 침전시켜 화학처리를 하였다. 또한 열처리는 BF의 표면에 존재하는 수산기(-OH)와 가수분해된 실란의 수산기(-OH) 사이의 화학 결합을 유도하기 위해 대류오븐에서 2시간 동안 25(상온), 80, 110, 130, 150, 170 °C 온도조건에서 진행하였다.

복합체 및 시편 제조. PP/BF 복합체는 스크류 온도 210/210/210/210/205/200 °C에서 100 rpm의 조건으로 이축압출기(바우테크, BA-11, L/D=36)를 이용하여 제조하였다. PP와 BF의 함량비는 8:2의 무게비로 고정하였으며, 기계적 물성 측정용 시편은 가열 프레스(hot press)를 이용하여 180 °C에서 제조하였다. 시료명은 PP/(a)BF_MRPS_(b)로 명명하였다. 여기서 a는 BF의 알카리 처리 여부에 대한 것으로, 알카리 처리 전 BF는 untreBF로, 알카리 처리 후 BF는 treBF로 나타내었으며, b는 열처리 온도에 대한 정보이다.

측정. 알카리 또는 실란처리 전후 BF의 화학구조는 적외선 분광기(FTIR, Perkin Elmer, Spectrum Two)와 X선 광전자분광분석기(XPS, MultiLab. ESCA 2000)를 이용하여 확인하였고, 열안정성 분석은 열중량분석기(TGA, Perkin Elmer, Pyris 1)를 이용하였다. TGA 측정은 상온에서 800 °C까지 승온속도 10 °C/min으로 질소분위기 하에서 수행하였다. 인장강도와 굴곡강도 측정에는 만능시험기(UTM, Qmesys, QM100T)를 이용하였으며, 인장시험의 경우, 두께가 1 mm인 시편을 5 mm/min의 속도로, 굴곡시험의 경우, 두께가 2 mm인 시편을 1 mm/min의 속도로 측정하였다. 기계적 물성 측정은 각

시편당 5회 측정한 평균값을 사용하였다. 섬유의 표면 및 인장시험 후 시편 파단면의 형태학적 분석을 위하여 주사전자현미경(SEM, Tescan Mira3)을 이용하였고, 시편의 절단면을 금박(gold sputter coating)한 후, 15 kV의 가속전압을 주어 관찰하였다. 접촉각은 접촉각측정기(SEO, Phoenix 300 Touch)를 이용하여 두께 1 mm로 제작한 시편에 물을 떨어뜨린 후 3초 후에 측정하였다.

결과 및 토론

화학처리 및 열처리에 따른 BF의 기초물성 분석. BF의 화학처리 및 열처리에 따른 화학구조 변화를 확인하기 위해 FTIR을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

FTIR 스펙트럼에서 BF의 알카리 처리 시 1730 cm^{-1} 부근의 헤미-셀룰로오스 아세틸 작용기의 C=O 신축진동 밴드와 1511 cm^{-1} 부근의 리그닌 방향족 C=C 진동밴드의 감소를 확인하였다. 또한 1245-1259 cm^{-1} 부근에서 관찰되는 리그닌 및 헤미-셀룰로오스에 기인하는 C-O 밴드의 감소를 통해 알카리 처리 시 리그닌 및 헤미-셀룰로오스 일부가 제거됨을 확인하였다.[20-22] Abdelmouleh 등에[17] 의하면 실란 처리된 셀룰로오스에 열처리를 적용하면 1200 및 1135 cm^{-1} 부근에 각각 Si-O-C 및 Si-O-Si 결합의 신축진동이 나타나고, 셀룰로오스와 실란 사이의 그래프트 및 흡착된 Si-OH 작용기 사이에 반응이 일어나 분자간 축합(condensation)이 진행됨을 확인하였으나, Figure 2에 나타낸 PP/BF 복합체의 FTIR 스펙트럼에서는 위에서 언급된 피크 변화 확인이 어려운데, 이는 1239 cm^{-1} 부근에서 나타나는 리그닌의 아세탈 작용기의 C-O 신축진동 피크와 겹쳐서 나타나거나 섬유에 처리된 실란의 농도가 적어 FTIR 피크상에서 검출되지 않은 것으로 판단된다. 이들 피크의 존재 여부 확인을 위해 XPS의 결과를 이용하였다. Li 등에[23] 의하면 실란 처리 시 Si-O-Si (530.7 eV), C-O-H (531.5 eV), C=O 또는 Si-O-H (532.7 eV), 그리고 C-O-Si (534.1 eV)의 피크가 관찰되었으며, Figure 3의 PP/BF 복합체의 XPS 스펙트럼도 이들 결과와 유사하게 나타남을 확인할 수 있었다. 실란처리 전후 시료를 비교할 때 실란처리 전 시료에는 C-O-H와 C=O 피크가 나타났으며, 실란처리 후 시료에서는 Si-O-Si, Si-O-H 및 C-O-Si 피크 등이 나타났다. 또한 상온 시료와 비교할 때 110 ℃ 이상의 온도에

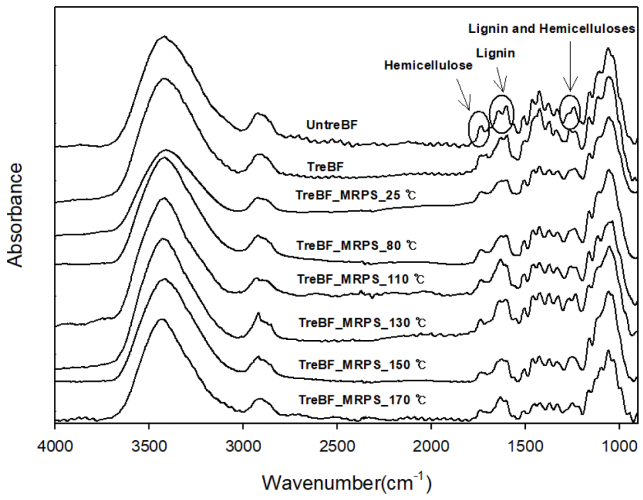

Figure 2. FTIR spectra of BFs treated by alkali, silane and heat.

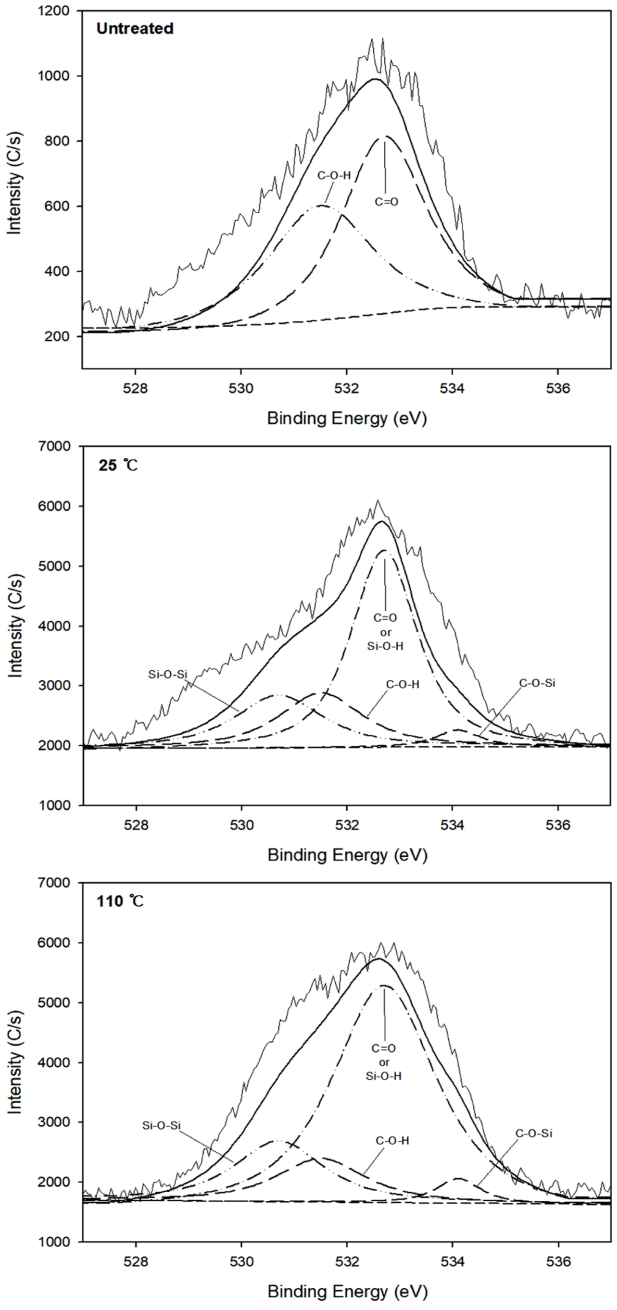

Figure 3. XPS spectra of silane and heat treated BFs.

서 열처리를 적용하였을 경우, C-O-H 피크는 감소하면서 C-O-Si 피크가 증가하는데 이는 계면에서 화학적 결합이 유도되어 셀룰로오스 표면에 존재하는 수산기(-OH)의 감소로 인해 나타나는 결과로 해석된다.

미처리 BF, 알카리 처리된 BF 및 열처리된 BF의 형태학적 변화를 고찰하기 위해 SEM으로 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 미처리 BF의 경우, 섬유들이 번들 형태로 뭉쳐있는 반면에, 알카리 처리 BF는 뭉쳐있던 섬유 다발들이 분리되어 미처리 BF보다 표면의 거칠기가 증가하였다. 미처리 BF는 알카리 처리에 의하여 섬유 표면에 존재하는 불순물, 헤미-셀룰로오스, 리그닌 등이 제거되어 BF를 구성하고 있는 성분들의 구조 변화에 의하여 표면 거칠기가 증가하였다. 또한 열처리 온도가 증가할수록 BF의 두께가 감소되었는데, 이는 대부분의 섬유를 구성하고 있는 셀룰로오스가 높은 열처리 후에 손상되었기 때문이다.[24]

다음으로 BF의 열분해 거동을 분석하기 위해 TGA를 측정하여 Figure 5에 나타내었다. 미처리 BF에 실란 처리한 untreBF_MRPS 경우, 250-300 ℃ 온도영역에서 미처리 BF (untreBF) 대비 열안정성 개선정도가 미미하게 나타나지만, 알카리 처리와 실란 처리를 동시에 적용한 BF(treBF_MRPS)의 경우, 열안정성 개선 효과가 크게 나타났다. 또한 알카리 처리 여부와 상관없이 열처리가 열안정성에 미치는 영향은 미미하였다. Wang과[25] Kabir 등에[26] 의하면 천연섬유는 3단계의 무게 손실이 나타나는데 첫 번째 단계인 30-110 ℃ 온도영역의 무게 손실은 수분의 증발에 의한 것이고, 두 번째 단계에서 200-300 ℃ 온도영역의 분해는 섬유의 리그닌과 헤미-셀룰로오스의 분해와 관련된 무게 손실에 의한 것이고, 마지막 단계로는 340 ℃ 이상의 온도영역에서 셀룰로오스와 기타 비셀룰로오스 물질의 분해와 관련된 무게 손실에 기인하는 것이다. BF의 알카리 및 실란 동시 처리 시 섬유의 리그닌과 헤미-셀룰로오스의 함량이 감소되며, 이는 두 번째 단계인 250-300 ℃ 온도영역에서의 열안정성 개선으로 나타나는 것으로 판단된다. 결론적으로 BF의 열안정성에 영향을 주는 주 요인은 리그닌과 헤미-셀룰로오스의 분해이며, BF의 산업적 응용에 있어서 BF의 알카리 처리는 매우 중요한 공정으로 판단된다.

미처리 BF와 알카리 처리 BF에 실란처리한 시편의 열처리 온도별 사진을 Figure 6에 나타내었다. 알카리 미처리 BF의 경우 열처리 온도가 높아짐에 따라 황변 현상을 나타내며, 섬유가 부서졌다. 반면, 알카리 처리 BF의 경우는 열처리

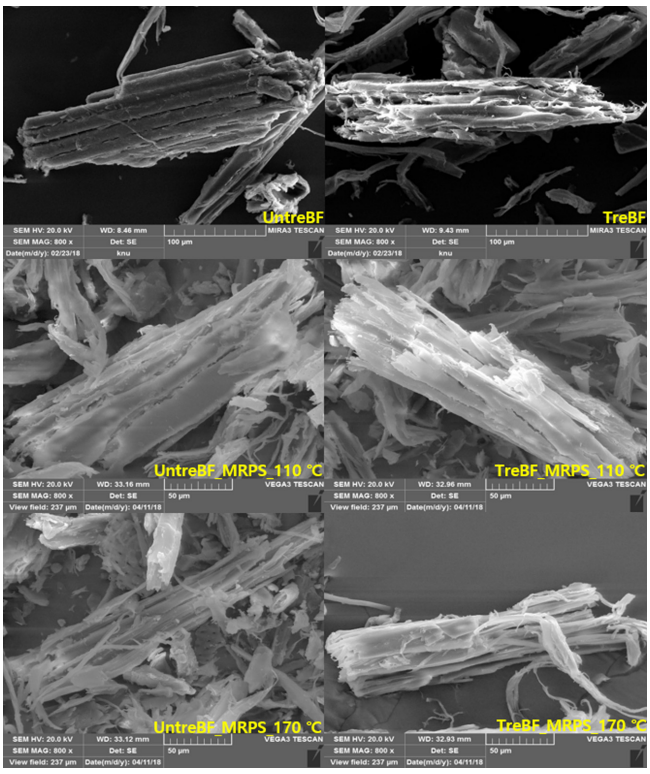

Figure 4. SEM images of untreBF, treBF and heat treated BFs.

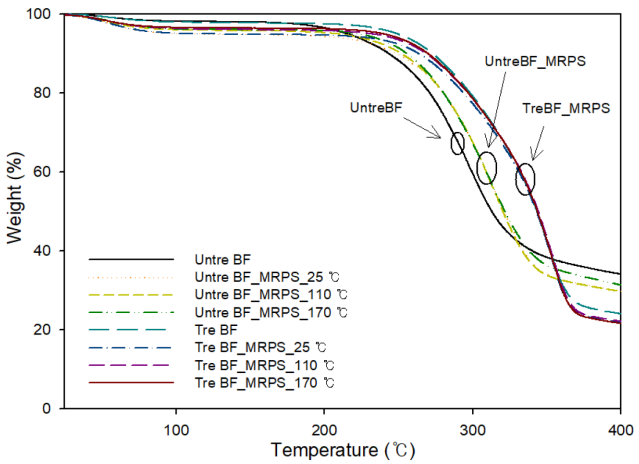

Figure 5. TGA curves of untreBF, treBF and heat treated (cured) BF.

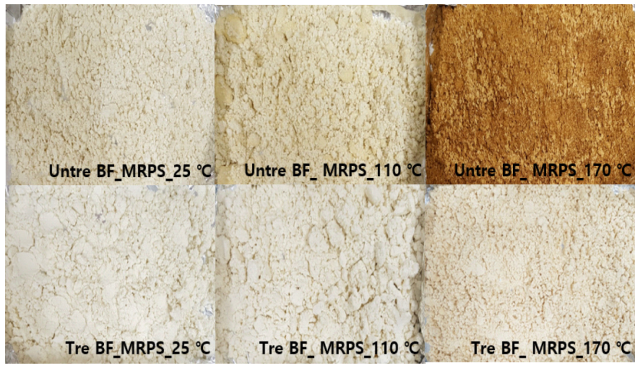

Figure 6. Photographs of chemical and heat-treated BFs.

온도가 높아져도 황변현상이 발생하지 않았고, 이는 TGA의 열 안정성 자료와 일치하였다.

BF의 화학처리 및 열처리에 따른 PP/BF 복합체의 물성 고찰. 알카리 및 실란 처리된 BF가 포함된 PP/BF 복합체의 열처리 온도에 따른 인장강도와 굴곡강도를 Figure 7에 나타내었다.

BF 표면에 수산기(-OH)와 가수 분해된 실란의 수산기(-OH) 사이의 화학적 결합을 유도하기 위해 열처리 온도별로 적용한 결과 인장강도의 경우 130 ℃까지 증가하고, 굴곡강도의 경우 110 ℃까지 증가하다가 감소하였다. 본 논문에 실험결과를 나타내지는 않았지만, 80 ℃의 XPS 결과에서는 C-O-Si 피크가 미미하게 증가하여 화학 결합이 크지 않았고, 110 ℃ 온도의 경우 C-O-Si 증가로 해석되는 열처리에 의한 화학 결합 변화가 기계적 물성에 영향을 주었다. 또한 150 ℃ 이상의 온도에서는 대나무 섬유를 구성하고 있는 셀룰로오스가 높은 열처리 후에 일부 손상되었기 때문에 기계적 물성이 감소하였다. 실제 화학처리 및 열처리가 진행된 BF를 적용한 PP/BF 복합체의 열안정성의 경우 BF 자체만의 열안정성과는 달리 열안정성 개선 효과가 거의 나타나지 않음이 TGA 분석결과 확인되었고, 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

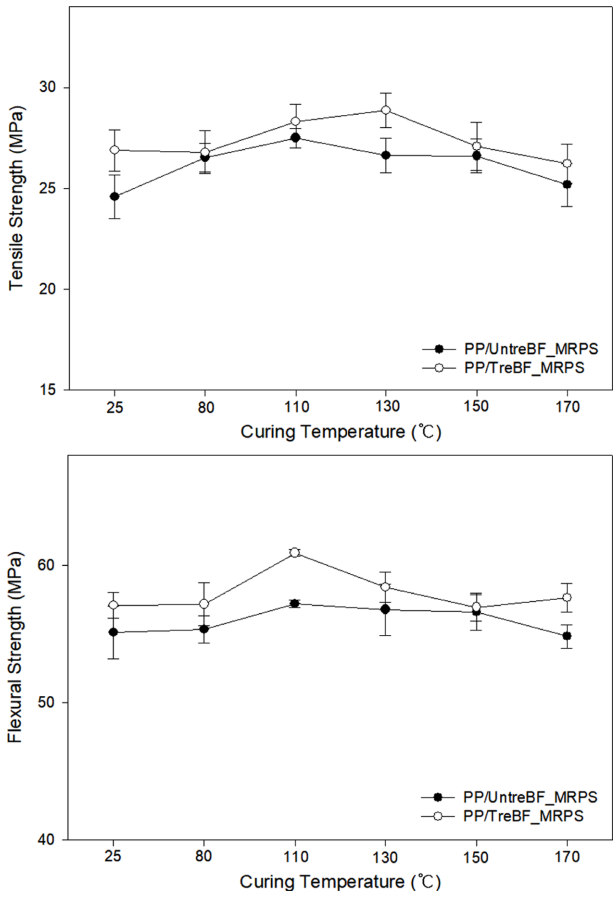

Figure 7. Mechanical properties of PP/BF composites as a function of heat treatment temperatures.

인장강도와 굴곡강도 모두에서 알카리 처리 전과 비교할 때 알카리 처리 시편의 물성이 전체적으로 양호하게 나타났다. 이는 알카리 처리 시 셀룰로오스 대비 결정구조 및 분자량 등의 차이로 인해 기계적 특성이 열세한 헤미-셀룰로오스와 리그닌이 제거되면서 BF 자체의 물성이 향상되기 때문이다.

열처리에 의한 화학결합이 PP와 BF 계면에서의 상용성에 미치는 영향을 형태학적으로 관찰하기 위해 PP/BF 복합체의 인장 시험 후 시편 파단면의 SEM 사진을 Figure 8에 나타내었다. 상온 시편과 비교할 때 열처리 온도가 증가함에 따라 PP 매트릭스와 BF 사이의 계면 접착특성이 개선되었으며, 이는 기계적 물성 개선에 대한 간접적인 증거로 판단된다. 추가적으로 상용성 개선 정도를 확인하기 위해 접촉각을 측정하였고, Table 1에 정리하였다. PP와 BF의 상용성이 증가하

Table 1. Degradation Temperatures and Contact Angles of PP/BF Composites

Sample	T_d (°C)*	Contact angle (°)
pure PP	328.2	90.1 (±2.90)
PP/untreBF_MRPS_25 °C	307.3	76.6 (±2.08)
PP/untreBF_MRPS_110 °C	303.4	82.2 (±1.19)
PP/untreBF_MRPS_170 °C	302.8	78.8 (±1.26)
PP/treBF_MRPS_25 °C	314.3	79.5 (±0.94)
PP/treBF_MRPS_110 °C	310.7	85.5 (±1.62)
PP/TreBF_MRPS_170 °C	316.5	80.9 (±0.73)

*5 wt% weight loss temperature.

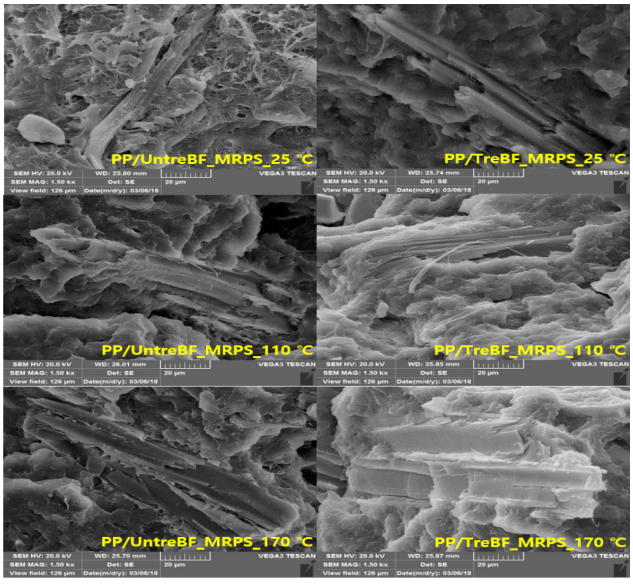

Figure 8. SEM images for fractured surface of PP/BF composites.

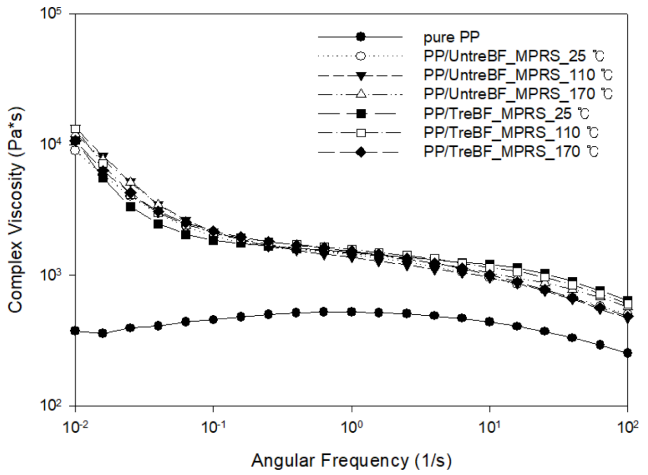

Figure 9. Complex viscosity of PP/BF composites.

면 수분 침투가 어려워져 접촉각이 증가하게 되고, 측정 결과를 보면 110 ℃로 열처리한 시편의 경우 접촉각이 가장 크게 나타났고, 이는 계면 접착특성의 개선에 의한 것이다.

다음으로 PP/BF 복합체의 가공성에 미치는 실란 처리와 열처리의 영향을 확인하기 위하여 복소점도(complex viscosity)를 측정하여 Figure 9에 나타내었다. 비록 PP/BF 복합체의 복소점도는 순수 PP와 비교하여 큰 폭의 증가가 나타나지만, 실란 처리 및 열처리의 온도 조건이 PP/BF 복합체의 복소점도에 미치는 영향은 크지 않았다. 또한 PP/BF 복합체는 전단속도(주파수)가 증가함에 따라 점차적으로 용융점도가 감소하는 전단 유동화(shear thinning) 현상이 나타나는데, 실제 고분자 가공영역은 전단속도가 상대적으로 높은 영역이기 때문에 실란 처리 및 열처리의 온도 조건이 흐름성에는 큰 영향을 끼치지 않을 것으로 판단된다.

결 론

BF의 알칼리 처리 시 리그닌과 헤미-셀룰로오스가 제거됨을 FTIR을 통하여 확인하였고, XPS 측정을 통하여 BF에 실란의 존재 여부를 관찰하였으며, 110 ℃ 열처리 후 C-O-Si 피크의 증가를 통하여 계면에서의 화학결합이 유도되었다. TGA 결과에서 알칼리 처리와 실란 처리를 동시에 적용한 BF의 열안정성 개선이 가장 우수함을 확인하였으며, 열처리 온도가 BF의 열안정성에 미치는 영향은 미미하였다. 인장 및 굴곡특성을 기준으로 기계적 물성을 고찰한 결과, 알카리 미처리 시료에 실란 처리를 한 복합체 대비 알칼리 및 실란 처리를 동시에 적용한 복합체의 물성이 증가하였다. 알카리 처리와 실란 처리가 동시에 진행된 BF를 적용한 복합체에 대해 인장강도의 경우 130 ℃, 굴곡강도의 경우 110 ℃의 열처리 온도에서 최적의 물성을 나타내었다. 이는 BF 표면의 수산기와 실란의 수산기의 반응으로 계면 접착특성이 향상되기 때문으로, 접촉각 결과와 인장시험 후 파단면의 SEM 결과로부터 계면 접착 특성이 향상됨을 확인하였다. PP/BF 복합체의 복소점도를 근거로 할 때 화학처리 및 열처리가 가공성에 미치는 영향은 크지 않았다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부 지정 공주대학교 자동차의장 및 편의부품 지역혁신센터의 지원과 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No.20154030200940)에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, and T. M. Le, *Composites Part A*, **83**, 98 (2016).
2. C. Wang and S. Ying, *Fiber. Polym.*, **15**, 117 (2014).
3. W. Pan, X. Ding, H. Gu, and G. Hu, *Am. J. Mater. Res.*, **2**, 35 (2015).
4. J. A. Méndez, F. Vilaseca, M. A. Pèlach, J. P. López, L. Barberà, X. Turon, J. Gironès, and P. Mutjé, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3588 (2007).
5. D. Liu, J. Song, D. P. Anderson, P. R. Chang, and Y. Hua, *Cellulose*, **19**, 1449 (2012).
6. S. K. Samal, S. Mohanty, and S. K. Nayak, *J. Reinforc. Plast. Compos.*, **28**, 2729 (2009).
7. S. J. Kim, J. B. Moon, G. H. Kim, and C. S. Ha, *Polym. Test.*, **27**, 801 (2008).
8. M. Das and D. Chakraborty, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 447 (2009).
9. A. K. Bledzki, A. A. Mamun, M. Lucka-Gabor, and V. S. Gutowski, *eXPRESS Polym. Lett.*, **2**, 413 (2008).
10. J. G. Gwon, S. Y. Lee, S. J. Chun, G. H. Doh, and J. H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 651 (2010).
11. J. Gironès, J. A. Méndez, S. Boufi, F. Vilaseca, and P. Mutjé, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3706 (2007).
12. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, and A. Dufresne, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1627 (2007).
13. S. M. B. Nachtigall, G. S. Cerveira, and S. M. L. Rosa, *Polym. Test.*, **26**, 619 (2007).
14. A. Valadez-Gonzalez, J. M. Cervantes-Uc, R. Olayo, and P. J. Herrera-Franco, *Composites Part B*, **30**, 321 (1999).
15. B. H. Lee, D. S. Jeong, C. W. Kim, S. H. Park, and Y. C. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 168 (2018).
16. Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, *Composites Part A*, **41**, 806 (2010).
17. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. P. Duarte, A. B. Salah, and A. Gandini, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 43 (2004).
18. B. H. Lee, J. W. Lee, K. W. Lee, C. W. Kim, and Y. C. Kim, *Polym. Korea*, **40**, 607 (2016).
19. D. M. Panaitescu, C. A. Nicolae, Z. Vuluga, C. Vitelaru, C. G. Sanporean, C. Zaharia, D. Florea, and G. Vasilievici, *J. Ind. Eng.*

Chem., **37**, 137 (2016).
20. N. Sgriccia, M. C. Hawley, and M. Misra, *Composites Part A*, **39**, 1632 (2008).
21. L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2222 (2002).
22. G. Xu, L. Wang, J. Liu, and J. Wu, *Appl. Surface Sci.*, **280**, 799 (2013).
23. H. Li, R. Wang, H. Hu, and W. Liu, *Appl. Surface Sci.*, **255**, 1894 (2008).
24. S. Ochi, H. Takagi, and R. Niki, *High Perform. Struct. Compos.*, **59**, 117 (2002).
25. J. Wang, J. Dong, J. Zhang, B. Zhu, and D. Cui, *J. Polym. Eng.*, **38**, 157 (2017).
26. M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, F. Cardona, and T. Aravinthan, *Composites Part B*, **43**, 159 (2012).