

리그닌 표면개질에 의한 리그닌/불포화 폴리에스터 수지 복합재의 굴곡강도 및 파괴인성 특성

여준석 · 김오영 · 황석호[†]

단국대학교 고분자공학과

(2017년 4월 19일 접수, 2017년 7월 16일 수정, 2017년 8월 2일 채택)

Effects of Chemically Surface Modified Lignin on Flexural Strength and Fracture Toughness for Lignin/Unsaturated Polyester Resin Composites

Jun-Seok Yeo, Oh Young Kim, and Seok-Ho Hwang[†]

Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Yongin, Gyeonggi 16890, Korea

(Received April 19, 2017; Revised July 16, 2017, Accepted August 2, 2017)

초록: 본 연구는 과립형태 리그닌을 allyltrimethoxy silane(VPS)로 화학적 표면개질하여 불포화 폴리에스터 수지(UPR) 복합재 내 보강재로 사용하였다. FTIR과 SEM/EDX를 통하여 리그닌 개질반응 결과를 확인하였다. 개질 전 리그닌으로 보강된 UPR 복합재를 대조군으로 제조하고, 개질된 리그닌(VPS-리그닌)으로 보강된 UPR 복합재의 기계적 특성과 파괴인성 거동을 보강재 함량에 따라 고찰하였다. VPS-리그닌/UPR 복합재의 굴곡강도와 굴곡탄성률은 보강재의 함량이 증가할수록 리그닌/UPR 복합재보다 증가하였다. 또한 VPS-리그닌/UPR 복합재의 높은 임계응력세기 인자(K_{IC}) 및 임계변형속도에너지(G_{IC}) 결과는 복합재 내에서 보강재와 기재간 계면접착력 증가를 의미하며 이로 인해, UPR 복합재의 높은 파괴인성 특성을 보였다.

Abstract: The lignin granule modified by allyltrimethoxy silane (VPS) was used to fabricate unsaturated polyester resin (UPR) composites as a reinforcing filler. The chemical surface modification of the pristine lignin granule was analyzed by FTIR and SEM/EDX. UPR composites reinforced by pristine lignin granule were prepared as the control samples and UPR composites reinforced by VPS-Lignin were prepared to study their flexural strength and fracture toughness behavior depending on the filler content. VPS-Lignin/UPR composites showed the better performance than of the pristine Lignin/UPR composites in the mechanical properties (flexural strength and flexural modulus). And, the high values of the critical stress intensity factor (K_{IC}) and the critical strain energy release rate (G_{IC}) for VPS-Lignin/UPR composites implied the enhanced interfacial adhesion between UPR matrix and VPS-Lignin filler in the composites, which induced their enhanced fracture toughness.

Keywords: lignin, silane coupling agent, unsaturated polyester resin, composite, fracture toughness.

서 론

불포화 폴리에스터 수지(unsaturated polyester resins; UPRs)는 고분자 복합재 산업에서 중요한 열경화성 고분자이며 높은 기계적 강도, 내화학성, 열안정성으로 인해 다양한 산업 분야에서 사용되어 왔다.^{1,2} 또한 상대적으로 기계적 물성이 약한 고분자의 특성을 강화시키기 위한 유·무기 보강재와 우수한 젖음성(wettability)때문에 고분자 복합재(fiber reinforced plastics: FRPs)의 기재(matrix)로 유용하게 사용되

어 왔다.³ 일반적인 FRP는 무기물 입자, 유리섬유, 탄소섬유 등을 보강재로 사용해 제조되어, 보강재와 기재 사이의 물리적, 화학적 혼화도(compatibility)가 증가할수록 고분자 복합재의 기계적 성능 또한 우수해 지는 것으로 알려져 있다.⁴ 특히, UPR 기반 고분자 복합재는 향상된 기계적 물성과 경량화가 가능하기 때문에 항공 산업 등의 특수한 분야에서도 주목받고 있다.⁵

최근 다양한 환경문제로 인해 친환경적인 소재 개발의 필요성이 대두됨에 따라서 자연계 유래 물질을 이용한 응용기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 복합재 분야에서는 천연물을 보강재로 이용하여 친환경 소재를 구현하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁶⁻¹¹ 자연계에 풍부하게 존재하는 목질계 바이오 소재들 중, 리그닌은 자연계에서 두 번째로 풍

[†]To whom correspondence should be addressed.
bach@dankook.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-0130-1556
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

부한 바이오 고분자이며 연간 7 천만 톤이 제지산업에서 부산물로 생산되고 있다. 상대적으로 저렴한 가격으로 쉽게 공급받을 수 있는 물질이지만, 전체 생산량의 2%만 산업적으로 재이용되고 있다.¹² 하지만, 리그닌 화학구조는 거대한 극성 그룹으로 구성되어 있고, 다양한 작용기를 가지고 있기 때문에 다양한 응용이 기대되는 물질이며, 안정화제(stabilizing agent), 윤활제(lubricants), 코팅소재, 가소제(plasticizer), 계면활성제(surfactants), 고흡습성 하이드로젤 등의 분야에서 활발하게 연구가 진행되고 있다. 또한 리그닌을 열가소성 고분자, 열경화성 고분자, 합성 고무 등 다양한 고분자 수지의 보강재로 응용하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다.¹³⁻¹⁹ 일반적으로 초친수성인 자연계 물질들은 소수성을 띠고 있는 석유화학 기반 고분자 수지와 혼합 시, 상분리 거동을 나타내어 복합재의 기계적 물성을 저하시키는 요인으로 작용하는 것으로 알려져 있다.^{20,21} 이를 극복하기 위하여 다양한 방법을 통해서 자연 유래 물질의 표면과 기재의 결합력을 극대화시키는 연구가 진행 중이다.²²⁻²⁴ Q. Yin은 에폭시 수지에 리그닌을 첨가하는 연구를 진행하였으며, 상용화제를 이용하여 60 wt%의 리그닌을 첨가한 에폭시 수지를 제조하였다.²⁵ 또한 A. Ioanid는 여러 관능기 그룹으로 개질된 리그닌과 에폭시 수지간 물리적 상용성을 증가시켜 기계적 물성과 유전특성을 향상시킨 결과를 보고하였다.²⁶

본 연구에서는 리그닌과 UPR 기재간 화학적 결합을 통해 계면분리를 최소화하여 UPR 복합재의 물성을 증가시키고자 하였다. 반응성 비닐 관능기로 개질된 과립형태의 리그닌을 UPR 복합재의 보강재 역할의 가능성을 고찰하기 위해, 개질된 리그닌을 UPR 복합재에 사용하여 그들의 기계적 특성(굴곡강도, 파괴인성)을 리그닌 함량별로 고찰하였다

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용된 불포화 폴리에스터 수지는 ortho-phthalic anhydride 계열의 UPR(PC-ND, 비중 1.219, acid value 16-24 KOH mL/g)을 애경화학에서 제공받아 사용하였다. 경화제는 methyl ethyl ketone peroxide(Butanox M-60)를 Akzo Nobel사에서 구매하였다. 리그닌은 BOC Sciences사의 Organosolv(pH=6.9-7.1; Ash<16%, 5-20 μm) 제품을 사용하였으며, 70 °C 진공 건조오븐에서 2일간 건조 후에 사용하였다. Allyltrimethoxy silane(VPS)는 TCI사 시약등급 제품을 구매하여 사용하였다. Acetic acid와 ethanol은 삼전화학에서 구매하였으며, 기타 용매는 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

VPS로 개질된 리그닌(VPS-Lignin) 제조. 증류수 500 mL에 아세트산을 첨가하여 pH를 2.0으로 조절한 뒤, 실란커플링제(VPS)를 1시간 동안 분산시킨 후, 반응기에 개질 전 리그닌(VPS 대비 35 wt-%)을 첨가한다. 60 °C에서 4시간 동안

교반 후, 반응기 온도를 상온으로 내리고 필터링 후, 필터된 결과물을 H₂O:에탄올(7:3; v/v) 혼합한 용매로 수차례 수세를 한다. 최종 결과물은 50 °C에서 12시간 동안 감압 건조하여 진한 갈색 과립형태의 결과물을 수득하였다.

리그닌/UPR 복합재 제조. UPR에 개질 전 리그닌 또는 VPS-리그닌을 함량비(phr)로 첨가한 뒤, 기계식 교반기를 이용하여 20분간 교반하였다. 분산이 완료된 시료는 탈포 과정을 통해 시료 내 기포를 제거한 후, 경화제를 첨가하여 잘 혼합하였다. 혼합물을 준비된 몰드에 투입하고, 60 °C로 예열된 오븐을 이용하여 40분간 경화반응을 진행하였다. 이때, UPR과 경화제의 비율은 100:1(wt/wt)로 고정하여 사용하였다. 혼합물 대비 리그닌 비율은 각각 100:5, 100:10, 100:15, 100:20 (wt/wt)로 첨가하였다. 측정용 시편은 ASTM D5045 규격에 따라 제작되었다.

개질반응 및 물성 분석. 리그닌 개질반응을 확인하기 위하여 Thermo-scientific사의 Nicolet iS10을 사용하여 적외선 분광법 분석을 실시하였으며, 표면 성분분석과 제작된 시편의 표면 모폴로지 관찰을 위하여 X-ray spectrometer(Oxford Instruments; EDX)가 부착된 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM; JSM-7100F, Jeol)을 이용하여 10 kV의 구동전압으로 분석하였다. 복합재의 기계적 물성은 Shimadzu사의 AGS-5kNG 만능시험기를 이용하였으며 ASTM D-5045의 방법에 준하였다.

임계응력세기 인자(Critical Stress Intensity Factor; K_{IC}) 및 임계변형속도에너지(Critical Strain Energy Release Rate; G_{IC}) 계산. 임계응력세기 인자는 식 (1)에 의해 구하였다.

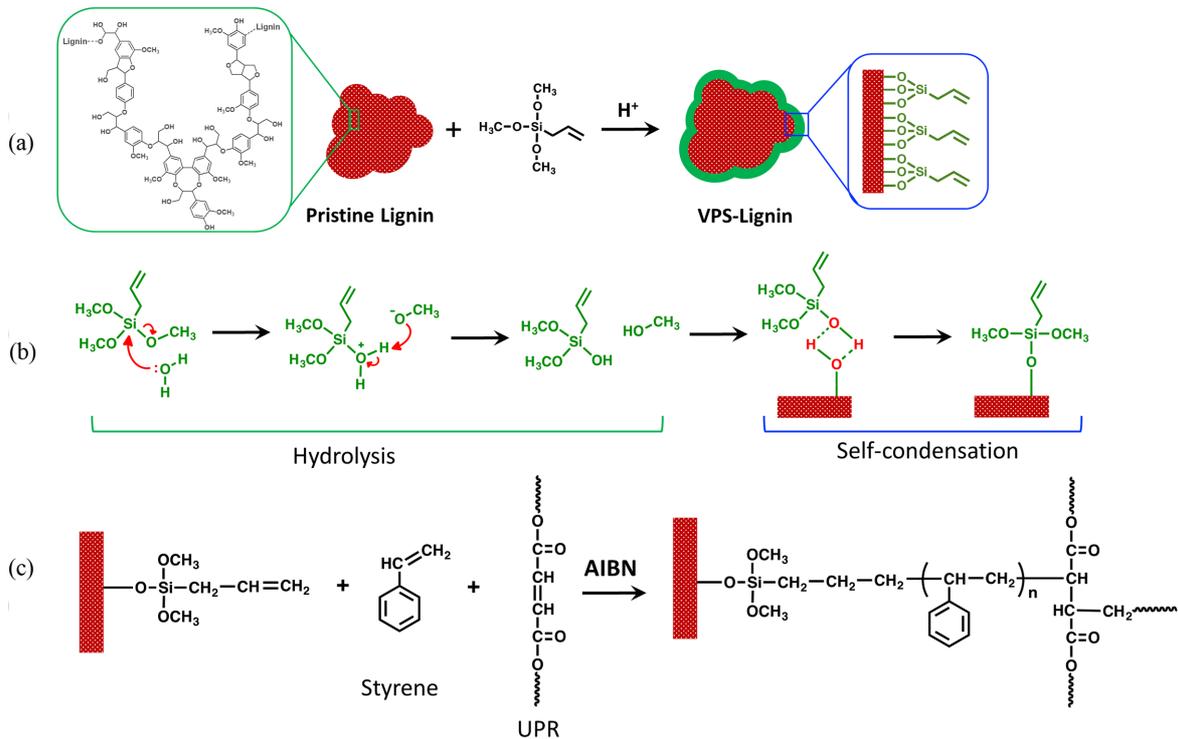
$$K_{IC} = \frac{P \times L}{b \times d^{3/2}} \times Y \quad (1)$$

여기서, P 는 하중, L 은 지지대 지점간 거리(span to span length), b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께를 나타내고, Y 는 균열의 길이와 위치, 하중 방법에 의존하는 geometry factor로 나타낼 수 있다. Y 는 식 (2)로 계산될 수 있으며, a 는 생성된 균열의 길이를 의미한다.

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

임계변형속도에너지는 식 (3)을 통해서 연산할 수 있으며, 여기서, v 는 포아송 비($v \approx 0.3$), E 는 굴곡시험에서 측정되는 조건에서의 인장탄성률을 의미한다.

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - v^2) \quad (3)$$



Scheme 1. Preparation outline of Lignin/UPR composite: (a) schematic outline for lignin modification; (b) hydrolysis-condensation mechanism; (c) schematic outline for UPR composite curing.

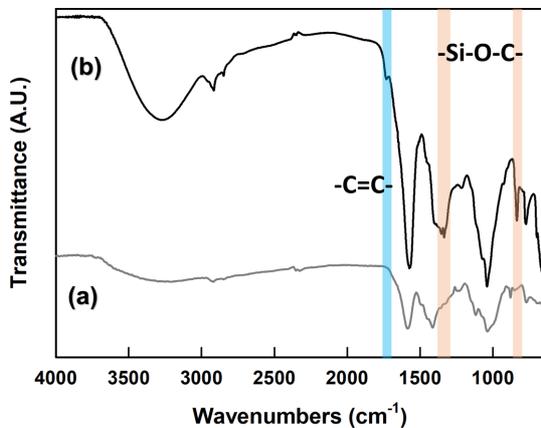


Figure 1. FTIR spectra of the pristine Lignin (a); VPS-Lignin (b).

결과 및 토론

일반적으로 하이드록실 관능기를 포함하고 있는 보강재의 표면개질에 많이 사용되고 있는 가수분해-축합 메커니즘은 잘 알려져 있는 반응으로서, 본 연구에 사용된 리그닌 표면에 존재하는 하이드록실 관능기와 실란 관능기 간 축합반응을 통해 새로운 안정한 공유결합을 형성하게 하였다. 본 실험에서는 다량의 하이드록실 관능기가 있는 과립형태의 리그닌

표면에 allyltrimethoxy silane-기반 가수분해-축합 반응을 통해 표면처리시켰다(Scheme 1). 이 반응은 FTIR과 SEM/EDX를 이용하여 반응 결과를 확인하였다. Figure 1은 개질 전 리그닌(pristine lignin; a)과 VPS로 개질된 리그닌(VPS-리그닌; b)의 FTIR 분석결과를 나타내었다. 가수분해-축합 반응의 결과로 VPS-리그닌 표면에서 발견될 수 있는 -Si-O-C- 관련 피크가 약 780 cm⁻¹과 1330 cm⁻¹ 부근에서 관찰되었으며, VPS 말단에 존재하는 비닐 관능기로 인한 1650 cm⁻¹ 영역에서 비닐 관능기의 이중결합 피크를 확인할 수 있다. 리그닌은 다양한 관능기를 가진 고분자 물질이기 때문에, 특정 피크를 선정하여 결과 전체를 normalization하는 방법으로 정량적인 분석을 수행하기 어려움이 있다. 따라서 정성적인 관점에서 분석이 수행되어졌으며, 상기의 결과를 보완하기 위하여 개질된 리그닌의 표면에 존재하고 있는 실리콘 원소 분석을 수행하였다. Figure 2에 주사전자현미경을 이용한 VPS-리그닌의 확대사진(a)과 확대사진 영역에 대한 실리콘 원소 이미지(b), 그리고 EDX 원소분석 스펙트럼(c)의 결과를 나타내었다. Figure 2(c)에서 보는 바와 같이, 1.75 keV 부근에서 나타나는 실리콘 원소 피크가 확인되어 개질반응을 통해 VPS가 리그닌 표면에 존재하고 있음을 확인하였다. 또한 Figure 2(a)에서 관찰되는 리그닌의 이미지와 Figure 2(b)의 실리콘 원소의 위치를 표시한 이미지가 거의 일치함을 확인하였으며 이는 과립형태의 리그닌 전체 표면에서 VPS에 의한 실리콘 원

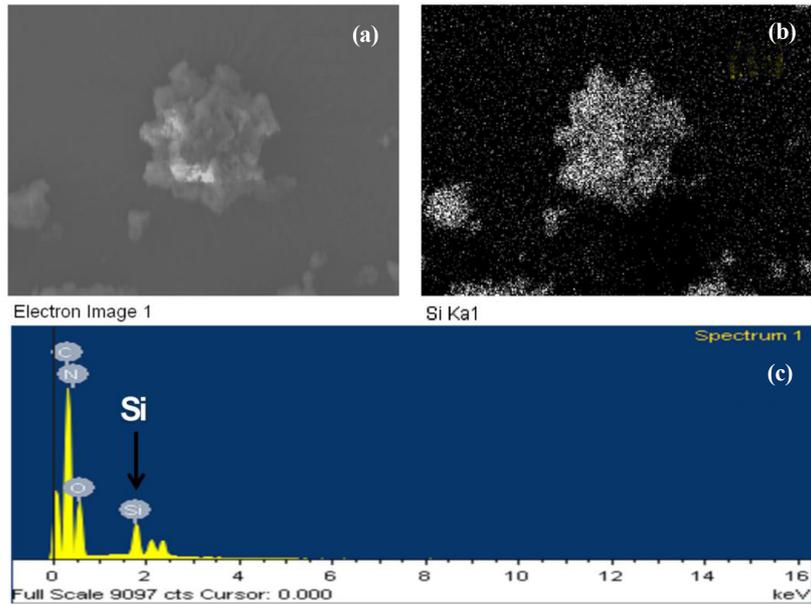


Figure 2. (a) SEM micrograph of the VPS-Lignin; (b) silicon element mapping image; (c) EDX spectrum of the VPS-Lignin.

소가 고르게 분포되어 있음을 나타내는 것으로써, 개질 반응이 리그닌의 표면에서 수행되었음을 확인하였다.

Figure 3에 첨가한 리그닌 함량에 따른 UPR 단독시편과 UPR 복합재의 굴곡강도와 굴곡 탄성률을 나타내었다. 우선, 굴곡강도는 VPS-리그닌의 함량이 증가할수록 점차적으로 증가하였으나, UPR 기재에 개질 전 리그닌을 첨가할수록 굴곡강도는 감소하였다. 기재에 보강재를 이용한 복합재의 기계적 물성에 관여하는 요소는 보강재의 형태적 특성, 계면접착도, 그리고 보강재의 기계적 물성 등 다양한 요소가 작용할 수 있다. 본 연구에서 사용된 리그닌은 수 많은 하이드록실기를 바탕으로 강한 수소결합을 가지고 있는 보강재로서 보강재 자체의 기계적 물성은 우수하지만, 수소결합의 결과로 발현된 초친수성의 특성에 의해 수소성인 고분자 기재와 계면접착력이 낮아 복합재의 물성저하를 유도할 수 있다. 기재와 보강재의 계면접착력을 증가시킬 경우, 보강재와 기재사이 계면분리를 최소화하여 외부에서 가해진 하중을 분산시킬 수 있다. 따라서 VPS로 개질된 리그닌은 UPR 복합재에서 기재와 보강재의 계면분리가 최소화되어 그들의 굴곡강도 특성을 향상시키는 것으로 판단된다. 반면에, 개질되지 않은 리그닌을 첨가한 UPR 복합재인 경우, UPR 복합재를 구성하는 기재와 과립형태의 리그닌간 계면에서 계면분리가 진행되어 실제 시편 두께방향에 존재하는 UPR 기재의 함량이 감소되며, 또한 계면분리에 의해 형성된 기공(void)이 UPR 복합재 내 결함으로 작용하여 UPR 복합재의 굴곡강도 저하를 야기한 것으로 판단된다. 굴곡탄성률은 VPS-리그닌을 첨가할수록 완만하게 증가하였지만, 개질 전 리그닌을 15 wt%까지 첨가하였을때 UPR 복합

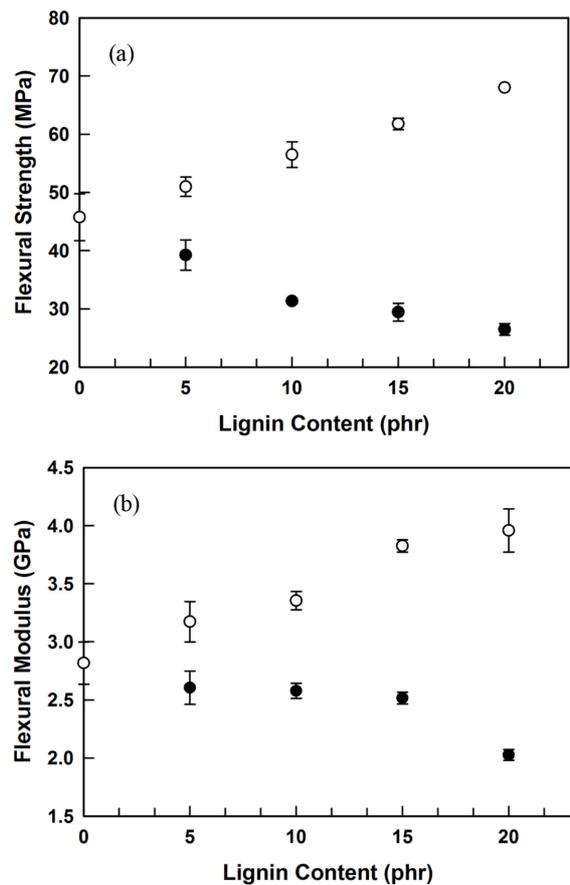


Figure 3 Flexural strength (a); flexural modulus (b) of the pristine Lignin/UPR composites (●) and VPS-Lignin/UPR composites (○) according to Lignin content.

재의 굴곡탄성률은 거의 변화가 미미하다가 20 wt% 이상에서는 감소하는 현상을 보였다. 첨가된 리그닌 보강재의 굴곡탄성률이 UPR 기재보다 상대적으로 더 높기때문에, UPR 기재와 VPS-리그닌간 계면이 연속적인 상태인 UPR 복합재의 굴곡탄성률은 VPS-리그닌의 함량이 증가할수록 완만하게 증가시킨 것으로 판단된다. 반면에, 개질 전 리그닌과 UPR 기재간 계면분리로 인해 개질 전 리그닌 15 wt% 이하에서는 기재만의 초기 굴곡탄성률에 의존하여 감소폭이 미미하였으나, 개질 전 리그닌 20 wt% 이상에서는 감소폭이 증가한 것으로 판단된다.

1920년 Griffith에 의해서 처음 제기된 임계응력세기 인자 (K_{IC}) 개념은 기재에 작용한 힘을 해소하기 위해 원자간 결합이 끊어지며, 결과적으로 기재의 변형이 발생되는 것을 설명하는 모델이다.^{27,28} 이는 기재에 생긴 작은 결함을 통해서 외력이 기재 내부로 전달될 때, 기재 내부에서 외력을 해소할 수 있는 방법은 결합이 끊어지는 방법밖에 없음을 나타낸다. 유기물로 구성된 기재는 원자간에 긴밀한 결합을 통해서 연결되어 있으며, 일종의 평형 상태를 유지하고 있는 것으로 생각할 수 있다. 이 때, 평형상태를 이루고 있는 기재에 외력이 가해진다면 기재는 가해진 에너지만큼 변형이 일어나게 되고, 이로 인한 변형은 가해진 외력이 모두 소모된 뒤에 종결된다. 따라서 UPR 기재에 리그닌을 첨가하는 경우, 소수성의 UPR 기재와 리그닌 사이에서 일어나는 결합력이 UPR 기재를 구성하는 분자간의 결합력보다 상대적으로 약하기 때문에 UPR 기재와 리그닌간 계면상태가 UPR 복합재 내부의 평형상태를 결정하는 중요한 요인으로 볼 수 있다. 리그닌의 첨가는 UPR 기재를 구성하는 성분의 결합을 방해할 수 있는 결합으로 작용될 수 있고, UPR 기재 내부로 진행되는 외력에 대해서 균열(crack)이 생성되는 원인을 제공할 수 있다. 따라서 UPR 기재와 리그닌 보강재간 계면상태는 파괴인성 결정에 주요한 인자로 작용되며, 3점접촉 시험법(three-point bending test)에 의해 나타난 임계응력세기 인자 결과를 Figure 4(a)에 나타내었다.

이를 바탕으로 탄성에너지에 의해 형성된 균열로부터 새로운 파단면이 형성될 때, 균열의 가장자리로부터 전달되는 단위길이에 따른 에너지를 계산할 수 있으며, 이 에너지를 임계변형속도에너지(G_{IC})라고 한다. G_{IC} 는 균열이 진행되면서 형성된 새로운 표면이 기재에 가해지는 에너지를 의미한다. 이는 기재에 새로운 두 개의 표면을 형성시키는 균열에 저항하는 기재의 인성특성(toughness)이라고 할 수 있으며, K_{IC} 와 밀접한 관련이 있다. 따라서 높은 G_{IC} 는 높은 파괴인성을 의미한다. 리그닌 첨가에 따른 UPR 복합재의 G_{IC} 값을 Figure 4(b)에 나타내었다. K_{IC} 와 G_{IC} 결과로부터, VPS-Lignin의 함량이 증가할수록 높은 파괴인성 특성을 보여주고 있지만, 개질 전 리그닌의 함량이 증가할수록 낮은 파괴인성 특성을 보였다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이, UPR 기재와 리

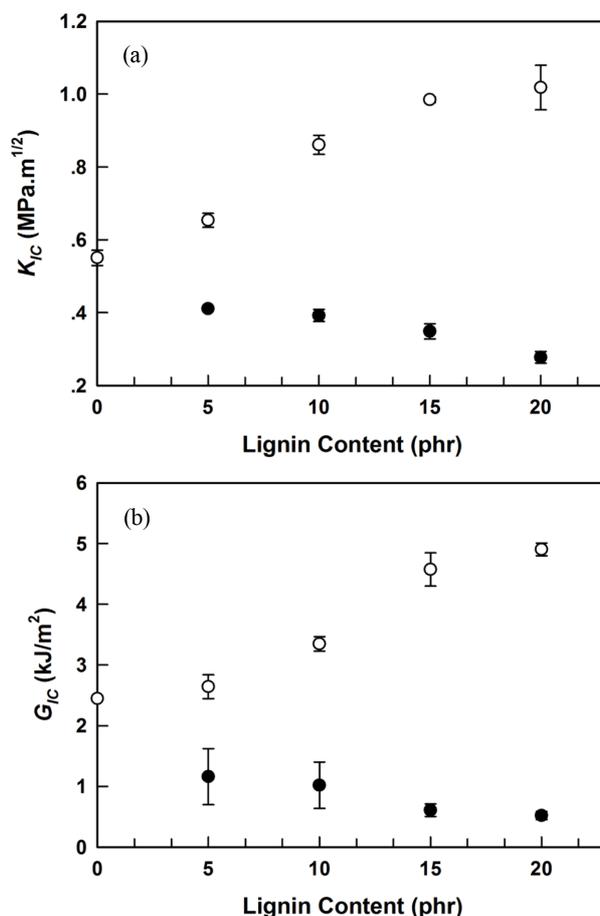


Figure 4. (a) Critical stress intensity factor (K_{IC}); (b) critical strain energy release rate (G_{IC}) of the pristine Lignin/UPR composites (●) and VPS-Lignin/UPR composites (○) according to Lignin content.

그닌간 계면상태가 UPR 복합재의 파괴거동 결과에 직접적으로 영향을 미친 것으로 판단된다. 즉, 개질 전 리그닌은 UPR 기재와 비혼화성(incompatibility)으로 인해 UPR 복합재 내 균열로 진행되어 결과적으로 결합으로 작용하며 낮은 파괴인성 특성을 보이고 있는 반면에, VPS-리그닌은 UPR 기재와 화학적 결합으로 인해 외력에 의한 균열 진행이 개질 전 리그닌보다 낮기 때문에 높은 파괴인성 특성을 보이고 있다고 판단된다. 결과적으로 리그닌의 첨가에 따른 UPR 복합재의 기계적 물성에 영향을 미치는 인자는 UPR 기재에 첨가된 리그닌과 UPR 기재 사이에서 형성된 균열이 차지하는 공간은 UPR 복합재의 결점으로 작용하여 기계적 특성의 상승을 방해하는 것으로 판단된다.

관찰된 기계적 물성과 복합재의 계면접착력의 관계를 확인하기 위하여 파괴실험을 진행한 시편의 파단면을 SEM을 이용하여 표면 모폴로지를 관찰하여 Figure 5와 6에 나타내었다. Figure 5는 개질 전 리그닌을 첨가한 UPR 복합재 시편의 파단면을 보이고 있다. 본 실험에는 직경 5-20 μm 크기

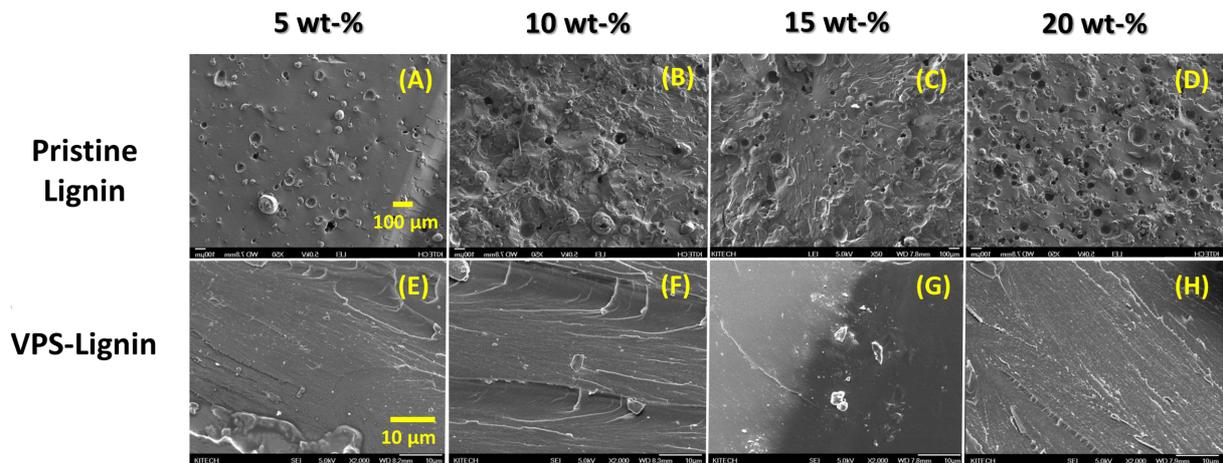


Figure 5. SEM micrographs of cryogenically fractured surface for the pristine Lignin/UPR (A-D) composite and VPS-Lignin/UPR composites (E-H).

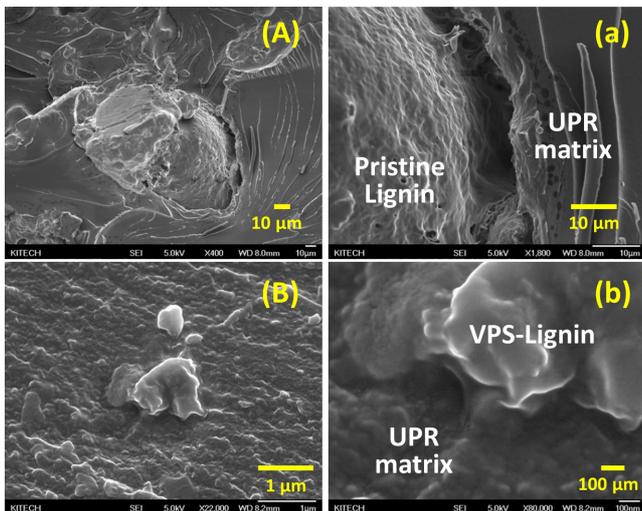


Figure 6. SEM micrographs and the magnified SEM micrographs of the pristine Lignin/UPR composite (A:a); VPS-Lignin/UPR composite (B:b).

의 과립 형태 리그닌이 사용되었지만, 파단면에서 관찰되는 보강재의 크기는 100 μm 를 초과하는 것을 확인하였다. 과립이 존재했던 자리로 판단되는 기공의 크기도 이와 유사함을 알았다. 이는 개질 전 리그닌이 기재에 첨가되면서 리그닌 입자응집이 일어난 것으로 판단된다. 또한 Figure 6(A)와 6(a)에서 이를 직접적으로 확인하였다. Figure 6은 복합재의 파단면에서 탐색한 보강재를 확대 관찰한 결과이다. 관찰된 리그닌은 100 μm 이상의 크기임이 확인되며, 기재와 보강재 사이의 계면에 틈새가 형성되어 있음을 확인하였다. 반면에, Figure 5와 Figure 6(B)와 6(b)에서 VPS-리그닌의 함량이 증가해도 UPR 복합재의 파단면에 존재하는 보강재의 크기가 원래 크기로 유지되고 있으며, 기재면에서 이탈된 보강재도

상대적으로 적음을 확인하였다. 이는 개질된 리그닌의 표면에 존재하고 있는 비닐 그룹이 UPR의 경화반응에 참여하여 계면에서 발생한 화학적 결합을 통해 계면접착력이 증가된 결과로 판단된다.

결론

UPR 복합재의 기계적 물성을 향상시키기 위해 자연 유래 리그닌을 보강재로 사용하였다. 소수성인 UPR 기재와 계면접착력을 증진시키기 위해 반응성 실란커플링제(allyltrimethoxy silane)를 사용하여 리그닌 표면을 개질하였다. 이를 통해 UPR 기재와 계면접착력이 증가되어 UPR 복합재의 굴곡강도와 굴곡탄성률이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 UPR 복합재의 파괴인성이 증가되는 것을 임계응력세기 인자(K_{IC}) 및 임계변형속도에너지(G_{IC}) 값에 의해 확인하였다. 이러한 기계적 특성의 증가는 UPR 기재와 VPS-리그닌간 증대된 계면접착력에 의해 최소화된 계면분리 현상에 의한 것임을 UPR 복합재의 파단면 관찰에서 확인하였다. 반응성 실란커플링제를 사용하여 손쉽게 과립형태의 리그닌을 개질할 수 있으며, 이로 인해 리그닌/UPR 복합재의 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 향후 친환경 UPR 복합재 시장의 확대에 따라, 환경부하가 적은 소재로 구현된 UPR 복합재 제조에 유용한 대체소재가 될 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. D. L. Nelson, *Reaction Polymers: Chemistry, Technology, Application, Markets*, Hanser Publication, Munich, p 153 (1992).
2. J. C. Salamone, Editor, "Unsaturated Polymer Resins", in *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Boca Raton, FL,

- p 8476 (1996).
3. C. J. Chirayil, J. Joy, L. Mathew, J. Koetz, and S. Thomas, *Ind. Crops Prod.*, **56**, 246 (2014).
 4. C. J. Chirayil, L. Mathew, P. A. Hassan, M. Mozetic, and S. Thomas, *Int. J. Biol. Macromol.*, **69**, 274 (2014).
 5. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1991).
 6. M. Canetti and F. Bertini, *Compos. Sci. Tech.*, **67**, 3151 (2007).
 7. A. A. Morandim-Giannetti, J. A. M. Agnelli, B. Z. Lancas, R. Magnabosco, S. A. Casarin, and S. H. P. Bettini, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2563 (2012).
 8. N. Graupner, H. Fischer, G. Ziegmann, and J. Mussig, *Composites: Part B*, **66**, 117 (2014).
 9. S. E. Gradwell, S. Renneckar, A. R. Esker, T. Heinze, P. Gatenholm, C. Vaca-Garcia, and W. Glasser, *C. R. Biol.*, **327**, 945 (2004).
 10. T. Nishino, I. Matsuda, and K. Hirao, *Macromolecules*, **37**, 7683 (2004).
 11. M. N. S. Kumar, A. K. Mohanty, L. Erickson, and M. Misra, *J. Biobased Mater. Bio.*, **3**, 1 (2009).
 12. W. Gindl and J. Keckes, *Polymer*, **46**, 10221 (2005).
 13. S. Laurichesse and L. Averous, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1266 (2014).
 14. V. K. Thakur, M. K. Thakur, and R. K. Gupta, *Carbohydr. Polym.*, **97**, 18 (2013).
 15. F. A. Faria, D. V. Evtuguin, A. Rudnitskaya, M. T. Gomes, J. A. Oliveira, M. P. F. Graca, and L. C. Costa, *Polym. Int.*, **61**, 788 (2012).
 16. B. M. Cerrutti, C. S. de Souza, A. Castellan, R. Ruggiero, and E. Frollini, *Ind. Crops Prod.*, **36**, 108 (2012).
 17. I. E. Raschip, E. G. Hitruc, and C. Vasile, *High Perform. Polym.*, **23**, 219 (2011).
 18. Y. Li, X. Cao, X. Qian, Y. Chen, and S. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, **686**, 7 (2012).
 19. I. E. Raschip, G. E. Hitruc, C. Vasile, and M. -C. Popescu, *Int. J. Biol. Macromol.*, **54**, 230 (2013).
 20. R. Gadioli, J. A. Morais, and W. R. Waldman, *Polym. Degrad. Stab.*, **108**, 23 (2014).
 21. J. F. Kadla and S. Kubo, *Composites: Part A*, **35**, 395 (2004).
 22. J.-S. Yeo, D.-W. Seong, and S.-H. Hwang, *Elast. Compos.*, **50**, 62 (2015).
 23. J.-S. Yeo, D.-W. Seong, and S.-H. Hwang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **31**, 80 (2015).
 24. S. Sangthong, T. Pongprayoon, and N. Yanumet, *Composites: Part A*, **40**, 687 (2009).
 25. Q. Yin, W. Yang, C. Sun, and M. Di, *Bioresources*, **7**, 5737 (2012).
 26. C. I. Simionescu, V. Rusan, M. M. Macoveanu, G. Cazacu, R. Lipsa, C. Vasile, A. Stoleriu, and A. Ioanid, *Compos. Sci. Technol.*, **48**, 317 (1993).
 27. A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **221**, 163 (1921).
 28. C. E. Inglis, *Trans. Roy. Inst. Naval Arch.*, **55**, 219 (1913).