

리그노셀룰로오스 섬유/열가소성 고분자 복합재의 계면 현상

손정일* · 양한승** · 김현중***,†

Interfacial Phenomena of Lignocellulose Fiber/ Thermoplastic Polymer Composites

Jungil Son*, Han-Seung Yang**, and Hyun-Joong Kim***,†

ABSTRACT

Composite materials are created by combining two or more component to achieve desired properties which could not be obtained with the separate components. The use of reinforcing fillers, which can reduce material costs and improve certain properties, is increasing in thermoplastic polymer composites. Currently, various inorganic fillers such as talc, mica, clay, glass fiber and calcium carbonate are being incorporated into thermoplastic composites.

Nevertheless, lignocellulose fibers have drawn attention due to their abundant availability, low cost and renewable nature. In recent, interest has grown in composites made from lignocellulose fiber in thermoplastic polymer matrices, particularly for low cost/high volume applications. In addition to high specific properties, lignocellulose fibers offer a number of benefits for lignocellulose fiber/thermoplastic polymer composites. These include low hardness, which minimize abrasion of the equipment during processing, relatively low density, biodegradability, and low cost on a unit-volume basis. In spite of the advantage mentioned above, the use of lignocellulose fibers in thermoplastic polymer composites has been plagued by difficulties in obtaining good dispersion and strong interfacial adhesion because lignocellulose fiber is hydrophilic and thermoplastic polymer is hydrophobic.

The application of lignocellulose fibers as reinforcements in composite materials requires, just as for glass-fiber reinforced composites, a strong adhesion between the fiber and the matrix regardless of whether a traditional polymer matrix, a biodegradable polymer matrix or cement is used. Further this article gives a survey about physical and chemical treatment methods which improve the fiber matrix adhesion, their results and effects on the physical properties of composites.

• 2002년 9월 4일 접수(received)

• *Advanced Engineered Wood Composites Center, Univ. of Maine, Orono, ME 04469, USA

• **서울대학교 농업생명과학대학 생물자원공학부 바이오복합재료 및 접착과학 연구실

• 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00104-0) 지원으로 수행되었음.

† 주저자(Corresponding author): e-mail: hjokim@snu.ac.kr

Coupling agents in lignocellulose fiber and polymer composites play a very important role in improving the compatibility and adhesion between polar lignocellulose fiber and non-polar polymeric matrices. In this article, we also review various kinds of coupling agent and interfacial mechanism or phenomena between lignocellulose fiber and thermoplastic polymer.

KEYWORDS : COMPOSITES, REINFORCING FILLER, LIGNOCELLULOSE FIBER, INTERFACIAL ADHESION, COUPLING AGENTS, THERMOPLASTIC POLYMER

1. 서 론

최근 자원 재활용의 일환으로 각종 폐자원을 활용한 복합재의 개발이 이루어지고 있는데, 그 중 가장 환경친화적인 목질원료를 강화충전제(reinforcing filler)로 이용하고 열가소성 고분자(thermoplastic polymer)를 기질(matrix)로 하는 리그노셀룰로오스 섬유(lignocellulose fiber)/열가소성 고분자 복합재를 개발하는데 그 초점이 맞추어지고 있다. 이는 이들 복합재가 환경문제를 해소하는데 일조할 뿐 아니라, 목질 또는 플라스틱 만으로는 기대하기 어려운 다양한 물성과 각종 성능을 지닌 제품의 생산이 가능하다는데 그 의미를 두고 있다. 또한 이와 같은 복합재는 그 원료를 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 비교적 용이하게 복합재화하여 재생처리가 가능하다는 점을 들 수 있으며 이들 플라스틱과 목질원료를 대량으로 이용할 수 있는 기술의 개발과 보급은 부족한 목질자원의 문제를 동시에 해결할 수 있는 아주 중요한 의미를 담고 있다. 또한 기존 플라스틱 산업에서 이용되고 있는 가공 기술을 그대로 접목하면서 강화충전제의 대체가능성을 규명하기 위해 많은 노력들을 기울이고 있는데 특히 강화충전제로 리그노셀룰로오스 섬유를 사용하여 기존의 플라스틱에 첨가되는 첨가제인 탄산칼슘(CaCO_3), 탈크(talc), 백토(clay) 등의 대체가능성을 규명하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다. 이러한 리그노셀룰로오스계 목질원료가 합성수지의 강화충전제로 사용됨으로써 환경적인 측면에서 볼 때에도 상당한 가능성을 보여 주리라 생각되고 그 밖에 리그노셀룰로오스 섬유를 사용함으로써 얻어질 수 있는 장점으로 최종 제품의 밀도를 낮출 수 있고 가공 기계의 마모성을 줄일 수 있으며 가격이 저렴하다는 것을 들 수 있다. 반면 단점으로는 극성(hydrophilic)을 지닌 목질원료와 비극성(hydrophobic)을 지닌 열가소성 고분자 간의 비상용성

(incompatibility) 때문에 계면(interface)에서의 접착력(adhesion force)이 떨어지며 수분에 대한 저항성 및 내부후성에 대한 열등성을 들 수 있다.^[1] 이들 단점 중에서 가장 관심거리가 되고 중요한 문제는 대부분의 고분자 특히 비극성을 지닌 열가소성 고분자는 극성을 띤 목섬유와 결합할 때 복합재 제조시 계면에서의 접착력이 떨어지게 된다는 점이다. 이러한 문제점을 보완하기 위한 노력들이 최근에 여러 대학 및 연구소에서 연구 진행되고 있다.^[2-7]

따라서 저자는 리그노셀룰로오스 섬유/열가소성 고분자 복합재의 연구동향 중에서도 현재 많이 사용되고 있는 리그노셀룰로오스 섬유의 종류와 성질 및 복합재 내의 계면 접착력을 향상시키기 위한 일환으로 사용되고 있는 결합제(coupling agent)의 종류 및 리그노셀룰로오스 섬유/결합제/열가소성 고분자간 계면 현상을 중심으로 서술하고자 한다.

2. 리그노셀룰로오스 섬유

2.1. 리그노셀룰로오스 섬유의 기술적 적용

천연섬유는 크게 섬유가 발생하는 근거가 되는 것에 따라 나눌 수 있다. 즉 식물성, 동물성, 광물성 등으로 나눌 수 있다. 일반적으로 열가소성 고분자 복합재에 사용되는 섬유는 초본식물이나 목본식물로부터 얻을 수 있는 이른바 리그노셀룰로오스 섬유가 주로 사용되고 있다. 다시 말하면 식물의 섬유원료 즉 cotton, kapok 등을 들 수 있으며 쌍자엽 식물의 섬유다발 또는 단자엽 식물의 도관요소 즉 bast(flax, hemp, jute, ramie), 그리고 비교적 단단하고 질긴 섬유인 sisal, henequen, coir 등을 들 수 있다.

Sisal은 탄자니아와 브라질에서 대량 재배하고

있고 henequen은 멕시코, abaca와 hemp는 필리핀, jute는 인도, 중국, 방글라데시 등지에서 많이 생산되고 있다.

현재 생산되고 있는 리그노셀룰로오스 섬유의 가격과 생산량은 대략 Table 1에 나타난 바와 같다. 현재 사용되고 있는 섬유생산 기술은 미생물에 의한 부후법(microbial deterioration)과 증기폭쇄법(steam explosion)이 있는데 이는 섬유의 품질을 좌우하는 가장 중요한 인자 중 하나가 된다. 미생물에 의한 식물의 섬유화는 식물의 줄기가 건조된 후 부터 시작되고 여러가지 환경적 조건에 지배를 받게 된다. 이러한 식물 등이 탈리그닌화(delignification)되고 피브릴화(fibrillation)될 수 있는 환경적 조건에 도달하기 위해서는 많은 에너지가 필요로 하게 되고 또한 식물의 생산량이 많아야 하는 한계가 있다. 이러한 부후공정을 대체할 수 있는 새로운 방법이 개발되고 있는데 이가 바로 화학-물리적 방법을 이용한 것이다. 다시 말해서 식물에 인장폭쇄를 가하는 방법으로 가압공정을 말한다.

이러한 증기폭쇄법은 증기와 기타 첨가제를 필요로 하는데 일정한 압력과 증가하는 온도조건 하에서 발생하는 증기가 섬유다발의 섬유 사이의 공간을 뚫고 지나가면서 식물을 섬유화하는 방법을 말한다. 이러한 이유 때문에 섬유의 중간층과 접착물질이 유연해지고 그로 인하여 수용성이 된다. 마지막 공정으로 증기폭쇄과정이 끝나면 물로 헹궈 주는 공정을 거치게 된다.

최근 리그노셀룰로오스 섬유 특히 flax fiber의 가격이 안정되지 못한 상태이다. Flax fiber는 리그노셀룰로오스 섬유 중 가장 강한 강도를 가지고 있으며 유리섬유에 비해 약 30% 더 비싸다고 할 수 있다. 더군다나 섬유의 가격은 제조방법이나 결합제 또는 계면활성제 등의 기타 첨가제의 유무에 따라 달라진다. 많은 경우에 있어서 리그노셀룰로오스 섬유를 유리섬유나 기타 강화충전제로 대체하는 첫번째 이유는 경제적 이유에도 있지만 그밖에 유리섬유에 비하여 다음과 같은 장점이 있다.

첫째, 리그노셀룰로오스 섬유는 재생가능한 자원이고 사용용도에 제한이 없다.

둘째, 리그노셀룰로오스 섬유/열가소성 고분자 복합재가 사용연한이 끝나 연소로 인해 소각되거나 매립될 경우 방출되는 이산화탄소의 양이 상대적으로 적다.

Table 1. Production of Lignocellulose Fibers Compared to Production of Glass Fibers (1993).^[8]

Fiber	Price in comparison to glass-fibers (%)	Production (1000t)
Jute	18	3600
E-glass	100	1200
Flax	130	800
Sisal	21	500
Banana	40	100
Coir	17	100

셋째, 복합재 가공시 유리섬유에 비해 마찰력이 낮아 기계의 마모도를 낮출 수 있다.

넷째, 리그노셀룰로오스 섬유는 그 자체가 생분해성을 지니고 있으며 그 matrix가 되는 고분자만 생분해성 고분자를 사용한다면 환경친화형 재료라고 말할 수 있다.

그러나 이러한 장점에도 불구하고 복합재의 기계적 성질은 아직 유리섬유 복합재에 크게 미치지 못한다고 볼 수 있다. 따라서 앞으로의 과제는 기계적 성질을 어떻게 향상시킬 수 있는지에 그 초점이 맞추어지고 있다.

2.2. 리그노셀룰로오스 섬유의 기계적 성질

현재 고분자 복합재에 강화충전제로 리그노셀룰로오스 섬유를 사용하는 이유는 밀도가 낮고 비강도가 크기 때문이다. Table 2는 기존 플라스틱 산업에서 사용하고 있는 강화충전제에 대한 리그노셀룰로오스의 기계적 성질을 나타낸 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이 flax와 침엽수 크라프트 섬유의 기계적 성질은 E-glass fiber와 비교해 볼 때 그 값은 대체로 낮지만 거의 대등한 것으로 볼 수 있다. 섬유는 처리공정에 따라 그 기계적 성질이 달라진다. Figure 1은 개개의 섬유요소와 그 섬유의 탄성계수를 나타낸 것이다. 목재의 탄성계수는 약 10 GPa이다. 목재를 이루고 있는 셀룰로오스 섬유의 탄성계수는 40 GPa이다. 이와같은 섬유는 가수분해에 의해 작은 단위로 나뉘어지고 이 단위가 합쳐져서 피브릴을 이루는데 피브릴의 탄성계수는 약 70 GPa 정도 된다. 셀룰로오스 사슬의 이론적 탄성물은 최대 250 GPa에 이른다고 한다.^[9] 그러나 이러한 마이크로피브릴로 부터 이들을 분리할 수 있

Table 2. Mechanical Properties of Lignicellulose Fibers as Compared to Conventional Reinforcing Fibers^[10]

Fiber	Density (g/cm ³)	Elongation (%)	Tensile strength (GPa)	Young's modulus (GPa)
Cotton	1.5~1.6	7.0~8.0	287~597	5.5~12.6
Jute	1.3	1.5~1.8	26.5	26.5
Flax	1.5	2.7~3.2	27.6	27.6
Hemp	-	1.6	-	-
Ramie	-	3.6~3.8	61.4~128	61.4~128
Sisal	1.5	2.0~2.5	9.4~22.0	9.4~22.0
Coir	1.2	30.0	4.0~6.0	4.0~6.0
Viscose (cord)	-	11.4	11.0	11.0
Soft wood kraft	1.5	-	40.0	40.0
E-glass	2.5	2.5	70.0	70.0
S-glass	2.5	2.8	86.0	86.0
Aramid (normal)	1.4	3.3~3.7	63.0~67.0	63.0~67.0
Carbon (standard)	1.4	1.4~1.8	230.0~240.0	230.0~240.0

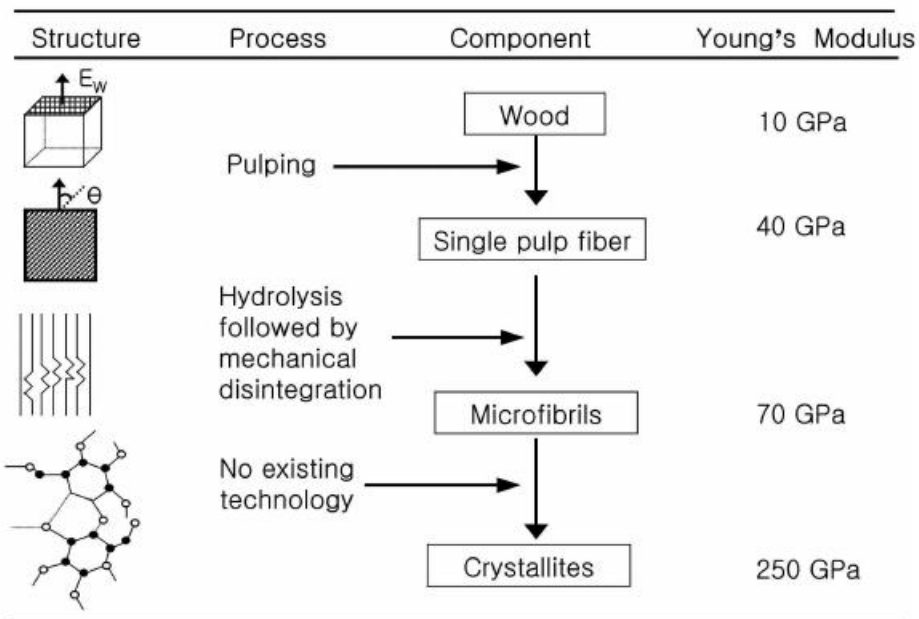


Figure 1. Correlation between structure, who to process, resulting component, and modulus.

는 기술이 아직까지는 없다고 볼 수 있다. 현재 사용되고 있는 섬유는 펄프 제지 산업에서 생산되고 있는 섬유를 대부분 많이 사용하고 있다.

앞에서도 잠깐 기술한 바 있듯이 섬유의 성질과 구조는 몇 가지 조건 즉 식물이 성장한 지역, 기후 및 식물의 연륜에 따라 영향을 받는다.^[11,12] 유리섬유의 경우와 마찬가지로 리그노셀룰로오스

섬유의 인장강도 또한 강화효율에 관계되는 중요한 인자 중 하나인 시편의 길이에 따라 크게 좌우된다.

리그노셀룰로오스를 플라스틱의 강화충전제로 사용하는데 있어 가장 중요한 인자 중 하나는 섬유가 hydrophilic nature를 가지고 있다는 점이다. 섬유의 비결정 영역의 분포도와 공극률에 따

Table 3. Strength and Elongation at Break of Dry and Wet Fibers^[13]

Fiber	Relative tensile strength (wet) (%)	Relative elongation (wet) (%)
Cotton	105~110	110~116
Jute	100~105	100
Flax	102~106	125~133
Ramie	115~125	100
Sisal	90~120	100
Glass	75~100	100
Aramid	78~80	-
Carbon	100	100

르는 섬유에 함유율은 최대 10%까지 나타낸다. 이러한 섬유의 친수성은 섬유 자체의 물리적 성질 뿐만 아니라 기계적 성질에 크게 영향을 미친다. 이와 관련한 자료를 Table 3에 나타내었다.

3. 결합제 처리 방법 및 계면기작

리그노셀룰로오스 섬유와 열가소성 고분자 사이의 계면 접착력을 향상시키기 위해서 가장 중요한 것 중에 하나가 바로 섬유를 화학적으로 변형시키는 방법이다. 이들 섬유를 화학적으로 개질하는데 사용되는 화학약품을 결합제(coupling agent)라고 한다. 다음은 화학개질의 방법과 현재 널리 사용되는 결합제를 소개하고 계면에서의 기작을 간략하게 소개하고자 한다.

3.1. Graft copolymerization

리그노셀룰로오스 섬유를 화학적으로 개질하는 방법 중 가장 효율적인 방법이 graft copolymerization하는 방법이다. 첫번째 단계로 셀룰로오스 분자를 활성화시켜 free radical을 만들어 고분자화할 수 있는 개시상태로 반응을 시킨다. 구체적으로 설명한다면 셀룰로오스를 선택된 이온을 지닌 수용액으로 전처리한 다음 고에너지 상태에 노출시킨다. 그러면 셀룰로오스 분자 사슬이 깨어지면서 라디칼을 형성한다. 그 다음에 셀룰로오스의 라디칼 위치에 고분자 분자와 상용성을 지닌 적절한 용액 예를 들면 비닐 단량체

(vinyl monomer), acrylonitrile, methyl methacrylate, polystyrene 등으로 처리를 한다.^[14-19] 이렇게 처리된 셀룰로오스-co-polymer는 두 가지 성질 즉 셀룰로오스와 고분자의 성질을 동시에 갖게 된다. 예를 들면 셀룰로오스 섬유를 polypropylene-maleic anhydride(MAH-PP) copolymer로 처리하면 섬유와 고분자간 계면에서 공유결합을 형성하게 되어 계면 접착력을 향상시킨다.^[20-22] 그 반응 기작을 간략히 소개하면 Figure 2와 같은 두 단계를 거치게 된다.

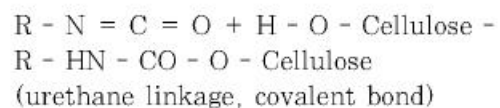
이러한 처리가 끝나면 섬유의 표면에너지가 증가하여 복합재 내에서 결합하고 있는 matrix가 되는 고분자의 표면에너지에 거의 가까워지게 된다. 이런 기작을 통해서 두 구성요소간의 젖음성(wettability)와 계면접착력(interfacial adhesion)이 향상되는 것이다. 이러한 graft copolymerization 방법은 효율적이지만 매우 복잡하다.

3.2. Treatment with compounds which contain methanol groups

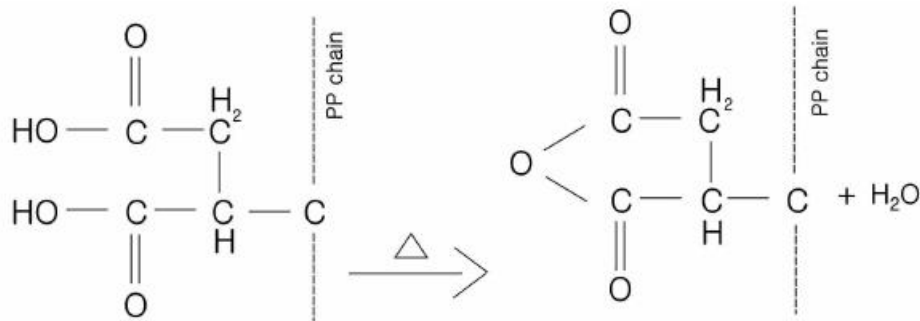
메탄올관능기(CH₂OH)를 지닌 화합물과 셀룰로오스를 반응시켜 안정한 공유결합을 형성하는 방법을 말한다. 이러한 기술은 섬유산업에서 널리 알려지고 많이 사용되고 있는 방법이다. 또한 셀룰로오스 자체에서 가지고 있는 수소결합이 이 반응에서도 관여하고 있다.^[13]

3.3. Treatment with isocyanates

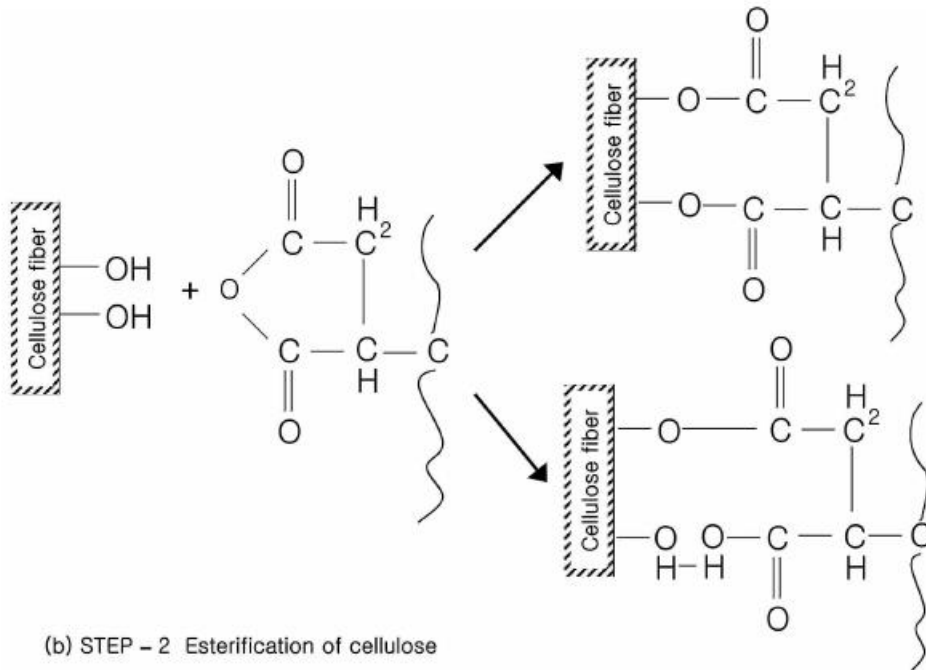
몇몇 관련 연구^[23-25,20,17,26]에 의하면 셀룰로오스 섬유나 고분자에 이소시아네이트를 처리한 다음 복합재를 제조하여 기계적 성질을 조사한 결과 그 성능이 향상됨을 알 수 있었다. 이소시아네이트류 중에서 주로 polymethylene-polyphenyl-isocyanate(PMPPIC)를 사용하거나 가소화제(plasticizer)를 첨가한 용액을 사용하기도 한다. PMPPIC는 화학적으로 셀룰로오스 섬유와 강한 공유결합을 형성하고 있다.



PMPPIC와 Polystyrene은 벤젠환을 가지고 있으며 그 안에 π 전자가 분리되어 나와 있어 각



(a) STEP - 1 Activation of the copolymer by heating (t = 170 °C) (before fiber treatment)



(b) STEP - 2 Esterification of cellulose

Figure 2. The cellulosic fiber treatment mechanism (MAH-PP).

요소간 강한 상호작용을 하고 있다. 그 기작을 간략히 도식화하면 Figure 3와 같다.

3.4. Triazine coupling agents

Triazine 유도체는 셀룰로오스 섬유와 공유결합을 형성한다. 그 기작을 설명하면 Figure 4와 같이 나타낼 수 있다.^[27]

Triazine 유도체를 처리한 셀룰로오스 섬유와 복합체의 수분 흡착력은 감소한다. 그 이유는 다음과 같다.

(1) 수분과 반응할 수 있는 셀룰로오스 내의 수산기(hydroxyl group) 수의 감소

(2) 섬유표면의 수분친화력(hydrophilicity) 감소
 (3) matrix와 섬유 사이의 공유결합으로 인한 crosslinked network의 형성으로 섬유의 팽윤 성질 억제

3.5. Organosilanes as coupling agents

Organosilane은 glass-fiber reinforced polymer-용으로 주로 사용되고 있는 결합제(coupling agent) 중 하나이다. 현재 여러가지 종류의 organosilane들이 개발되어 있다.^[28,17,18,29,30,1] Silane coupling agent의 대표적인 화학구조는 다음과 같다.

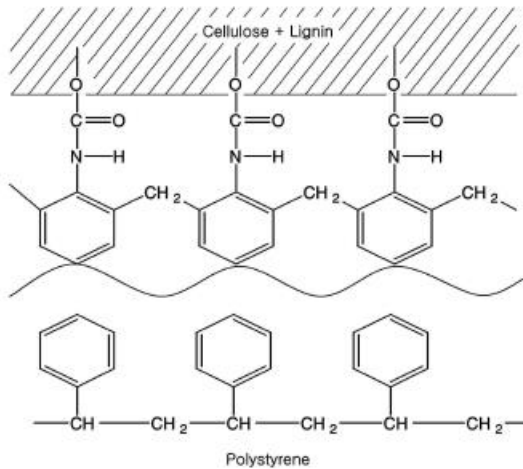
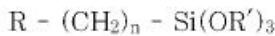


Figure 3. The cellulosic fiber treatment mechanism (PMPPIC).



Where n = 0-3, OR' : hydrolyzable alkoxy group, R : functional organic group

결합제 내에 존재하는 organo functional group(R)이 고분자와 반응하게 된다. 이러한 실

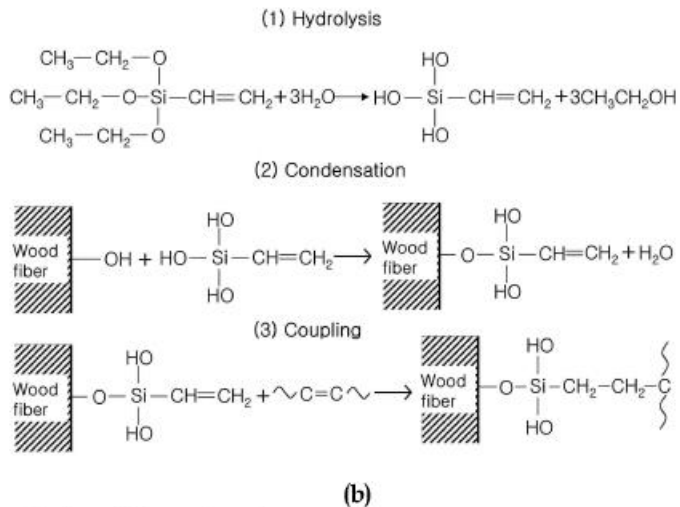
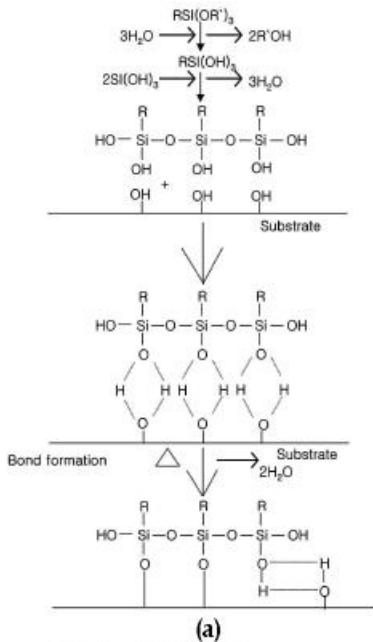


Figure 5. The cellulosic fiber treatment mechanism (Alkoxy silane).

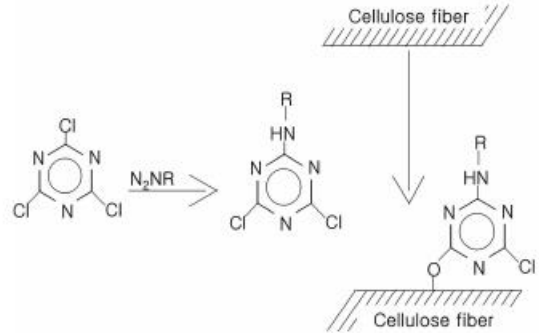


Figure 4. The cellulosic fiber treatment mechanism (Triazine coupling agents).

란이 처리된 섬유 및 고분자의 경화반응은 재료의 젖음성(wettability)을 향상시키게 된다. 그렇다면 실란 특히 그 중에서 alkoxy silane이 섬유 표면의 수산기와 어떻게 반응해서 결합을 하고 있는지 그 기작을 살펴보면 Figure 5와 같이 나타낼 수 있다.

Alkoxy silane은 가수분해, 축합반응을 거쳐 산 또는 염기 촉매하에서 결합을 형성하는 것으로 알려져 있다. 섬유의 수산기와 반응하여 silanols를 형성하기도 하고 때로는 polysiloxane 구조를 형성하기도 한다. 이러한 실란 결합제는

앞서 기술한 바와 같이 주로 유리섬유에 주로 사용하는데 현재 리그노셀룰로오스 강화 복합재에도 결합제로 사용되고 있다. 예를 들면, 목섬유에 methacrylate를 처리하게 되면 목섬유-복합재의 치수안정성이 향상된다. 반면에 coir 섬유를 dichloromethylvinyl silane으로 처리한 후 coir-unsaturated-polyester composite의 기계적 성질은 감소한다. 또한 sisal 섬유에 aminosilane을 처리하여 복합재를 제조한 후 성능을 조사한 결과 수분저항성이 우수함을 알 수 있었다. 이러한 연구결과들로 볼 때 리그노셀룰로오스 섬유의 결합제로 실란의 적용은 앞으로 더 연구가 필요하다고 본다.

4. 결 론

리그노셀룰로오스계 목질원료가 합성수지의 강화충전제로 사용됨으로써 환경적인 측면에서 볼 때에도 상당한 가능성을 보여 주리라 생각된다. 일반적으로 열가소성 고분자 복합재에 사용되는 섬유는 초본식물이나 목본식물로 부터 얻을 수 있는 이른바 리그노셀룰로오스 섬유가 주로 사용되고 있다. 다시 말하면 식물의 섬유원료 즉 cotton, kapok 등을 들 수 있으며 쌍자엽 식물의 섬유다발 또는 단자엽 식물의 도관요소 즉 bast(flax, hemp, jute, ramie), 그리고 비교적 단단하고 질긴 섬유인 sisal, henequen, coir 등을 들 수 있다. 이러한 리그노셀룰로오스 섬유를 강화충전제로 사용하여 복합재를 제조할 경우 단점으로 극성(hydrophilic)을 지닌 목질원료와 비극성(hydrophobic)을 지닌 열가소성 고분자 간의 비상용성(incompatibility) 때문에 계면(interface)에서의 접착력(adhesion force)이 떨어지며 수분에 대한 저항성 및 내부후성에 대한 열등성을 들 수 있다. 이들 단점 중에서 가장 관심거리가 되고 중요한 문제는 대부분의 고분자 특히 비극성을 지닌 열가소성 고분자는 극성을 띤 목섬유와 결합할 때 복합재 제조시 계면에서의 접착력이 떨어지게 된다는 점이다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 결합제를 개발하여 각종 성능을 향상시키고 있다. 이러한 결합제에는 graft copolymerization을 이용하는 polypropylene-maleic anhydride(MAH-PP), methanol group을 지닌 약품, 이소시아네이트류, triazine, org-

anosilane 등이 있으며 이러한 결합제의 사용으로 복합재의 계면접착력을 향상시켜 우수한 기계적 성질과 치수안정성을 얻을 수 있게 되었다. 하지만 리그노셀룰로오스의 복합재에 대한 결합제의 적용은 앞으로도 더 연구가 필요하다고 본다.

참 고 문 헌

1. Xanthos, M. Plast, *Rubber Process. Appl.* 3(3): 223-228 (1983).
2. Klason, C., J. Kubat, and H. E. Stromvall, *Int. J. Polym. Mater.* 10: 159-187 (1984).
3. Krzysik, A. M. and J. A. Youngquist, *Int. J. Adhes. Adhesives*, 11(4): 235-240 (1991).
4. Myers, G. E., I. S. Chahyadi, C. A. Coberly, and D. S. Ermer, *Int. J. Polym. Mater.* 15: 21-44 (1991).
5. Myers, G. E., I. S. Chahyadi, C. Gonzalez, and C. A. Coberly, "Wood fiber/polymer composites: Fundamental concepts, processes, and materials options. Proc. First Wood Fiber-Plastic Composite Conference," M. P. Wolcott, ed. Pages 49-56, Madison, WI (1993).
6. Myers, G. E., P. C. Kolosick, I. S. Chahyadi, C. A. Coberly, J. A. Koutsky, and D. S. Ermer, "Materials interaction relevant to the pulp, paper, and wood industries, vol. 197," D. F. Caulfield, J. D. Passaretti, and S. F. Sobezyński, eds. Pages 67-76, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1990).
7. Rials, T. G., M. P. Wolcott, and D. J. Gardner, "Characterizing the wood fiber/polymer interface-, USDA Forest Service Southern Research Station General Technical Report SO-125," pp.31-39, In: Techniques in Experimental Mechanics Applicable to Forest Products Research (1998).
8. Baumgartl, H. and A. Schlarb, "Symposium Nachwachsend Rohstoffe-perspektiven fur die Chemie." Frankfurt, 5-6 May (1993).
9. Fink, H. P., J. Ganster, and J. Fraatz, "Akzo-Nobel viscose chemistry seminar challenges in cellulosic man-made fibers." Stockholm, 30 May - 3 June (1994).

10. Robson, D. and J. Hague, "Proc. Third Wood Fiber-Plastic Composite Conference," Pages 41-46, Madison, WI (1995).
11. Chawla, K. K. and A. C. Bastos, "International Conference on Mechanical Behavior of Materials." Cambridge, England, August (1979).
12. Maloney, T. M., "International encyclopedia of composites," New York: VCH Publishers, pp. 656 (1995).
13. Bledzki, A. K. and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.* **24**: 221-274 (1999).
14. Daneault, C., B. V. Kokta, and D. Maldas, *J. of Applied Polymer Science* **38**: 841-848 (1989).
15. Kenaga, D. L., J. P. Fennessey, and V. I. Stannett, *Forest Products J.* **12**(4): 161-168 (1962).
16. Maldas, D. and B. V. Kokta, *Int. J. Polym. Mater.* **14**(3-4): 165-189 (1990).
17. Maldas, D., B. V. Kokta, and C. Daneault, *J. of Applied Polymer Sci.* **37**: 751-775 (1989).
18. Maldas, D., B. V. Kokta, R. G. Ray, and C. Daneault, *Polymer*, **29**: 1255-1265 (1988).
19. Ramalingam, K. V., G. N. Werezak, and J. W. Hodgins, *J. Polym. Sci. Part C* **2**: 153-167 (1963).
20. Maldas, D. and B. V. Kokta, *J. Adhes. Sci. Technol.* **5**(9): 727-740 (1991).
21. Maldas, D. and B. V. Kokta, *Polym. Eng. Sci.* **31**(18): 1351-1357 (1991).
22. Maldas, D. and B. V. Kokta, *Polym. J.* **23**(10): 1163-1171 (1991).
23. Maldas, D. and B. V. Kokta, *J. Adhes. Sci. Technol.* **3**(7): 529-539 (1989).
24. Maldas, D. and B. V. Kokta, *J. Reinf. Plast. Comp.* **8**: 2-12 (1990).
25. Maldas, D. and B. V. Kokta, *J. of Applied Polymer Science*, **40**: 917-928 (1990).
26. Maldas, D., B. V. Kokta, and C. Daneault, *J. of Applied Polymer Sci.* **38**: 413-439 (1989).
27. Zadorecki, P. and P. Flodin, 1985. *J. of Applied Polymer Sci.* **30**: 3971-3983 (1985).
28. Beshay, A. D., B. V. Kokta, and C. Daneault, *Polym. Comp.* **6**(4): 261-271 (1985).
29. Raj, R. G., B. V. Kokta, D. Maldas, and C. Daneault, *Polym. Comp.* **9**(6): 404-411 (1988).
30. Raj, R. G., B. V. Kokta, D. Maldas, and C. Daneault, *J. of Applied Polymer Science* **37**: 1089-1103 (1989).
31. Michell, A. J., Composite Asia Pacific, Adelaide, Vol. **89**: 19-21 (1989).
32. Sanadi, A. R., D. F. Caulfield, and R. M. Rowell, *Plastic Engineering*, Vol. **4**: 27-28 (1994).
33. Son, J, H. J. Kim, and P.-W. Lee, *J. of Applied Polymer Sci.* **82**(11): 2709-2718 (2001).
34. Lee, B.-H, H. J. Kim, and H.-J. Park, *JIEC.* **8**(1): 50-56 (2002).