

## 수용성 페놀-포름알데히드 수지의 열안정성 및 경화거동

윤성봉 · 김진우 · 조동환<sup>†</sup>

금오공과대학교 고분자공학과

(2006년 2월 2일 접수, 2006년 3월 7일 채택)

## Thermal Stability and Cure Behavior of Waterborne Phenol-Formaldehyde Resin

Sung Bong Yoon, Jin Woo Kim, and Donghwan Cho<sup>†</sup>

*Polymer/Bio Composites Research Lab, Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, 730-701, Gyungbuk, Korea*

(Received February 2, 2006; Accepted March 7, 2006)

**요약:** 본 연구에서는 페놀수지 SMC 제조에 사용되는 수용성 레졸형 페놀-포름알데히드 수지의 열안정성과 경화 발열반응 피크의 변화에 미치는 경화온도 및 경화시간의 영향을 열중량분석기와 시차주사열량계를 사용하여 조사하였다. 수용성 페놀-포름알데히드 수지의 중량감소는 주로 200°C, 400°C 그리고 500°C 부근에서 세 단계로 발생하였다. 경화된 수지의 750°C에서 탄화수율은 약 62% ~ 5%이었다. 수용성 페놀수지의 열안정성은 경화온도와 경화시간이 증가할수록 증가하였다. 경화시 발열반응은 약 120°C ~ 30°C 사이에서 진행되며, 발열피크의 최대점은 약 165°C ~ 70°C 사이에서 관찰되었다. 발열반응 곡선의 형태와 발열피크의 최대점은 주어진 경화온도와 경화시간에 의존하였다. 경화되지 않은 수지에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>O 및 휘발성분을 제거하기 위하여 경화 또는 성형 전에 적어도 100°C 이상에서 약 60분 이상의 열처리가 요구되었다. 130°C에서 120분 동안의 경화는 수용성 페놀-포름알데히드 수지의 발열피크를 사라지게 하며, 180°C에서 60분 동안의 후경화는 수지의 열안정성을 더욱 향상시켜 주었다.

**Abstract:** In this work, the effect of cure temperature and time on the thermal stability and the exothermic cure reaction peak of a waterborne resol-type phenol-formaldehyde resin, which may be used for preparing phenolic sheet molding compounds (SMC), has been investigated using a thermogravimetric analyzer and a differential scanning calorimeter. The weight loss of waterborne phenol-formaldehyde resin was mainly occurred at three temperature stages: near 200°C, 400°C, and 500°C. The carbon yield at 750°C for the cured resin was about 62% ~ 5%. Their thermal stability increased with increasing cure temperature and time. Upon cure, the exothermic reaction was taken place in the range of 120°C ~ 30°C and the maximum peak was found in between 165°C and 170°C. The shape and the maximum of the exothermic curves depended on the given cure temperature and time. To remove H<sub>2</sub>O and volatile components, the uncured resin needed a heat-treatment at 100°C for 60 min at least prior to cure or molding. Curing at 130°C for 120 min made the exothermic peak of waterborne phenol-formaldehyde resin completely disappeared. And, post-curing at 180°C for 60 min further improved the thermal stability of the cured resin.

**Keywords:** waterborne phenol-formaldehyde resin, thermal stability, cure behavior

### 1. 서론

페놀-포름알데히드 수지(페놀수지)는 약 100년 전에 베이클라이트(Bakelite<sup>TM</sup>)라는 상품명으로 상업화된 최초의 고분자수지로서 지금까지 목재 등의 접착제 또는

비인더, 각종 열경화성 부품소재 및 강화플라스틱의 매트릭스 수지로서 범용, 산업용 및 첨단 분야에서 오래 동안 다양하고 널리 사용되어 왔다[1-3]. 페놀-포름알데히드 수지는 대표적인 열경화성 수지 중의 하나이며, 우수한, 내열성, 절연성 및 난연성을 지니고 있으며, 탄화율이 매우 높고, 유독가스 성분이 다른 고

<sup>†</sup> Corresponding author: e-mail: dcho@kumoh.ac.kr

분자수지에 비하여 낮으며, 섬유와의 젖음성(wettability)이 좋아 복합재료 성형 시 우수한 섬유-수지 계면접착 특성을 갖는다[4-7]. 또한 열분해 시 숯(char)을 형성하고 그 숯의 기계적 물성이 좋으므로 페놀-포름알데히드 수지는 탄소-탄소 복합재료의 탄소매트릭스 전구체로 사용되기도 한다[8]. 특히, 열분해 후에 형성된 화학구조의 안정성도 높다. 탄화에 의해 형성되는 char층은 절연체로 작용할 뿐만 아니라 연소가스에 의한 냉각 효과도 가지고 있으며, 열차단(thermal barrier) 역할도 가능하므로 난연성 소재로 널리 이용되고 있다. 그리고 섬유강화 고분자복합재료의 매트릭스로 사용될 경우, 페놀-포름알데히드 수지는 주위의 보강섬유들을 지탱하고 외부에서 하중이 가해질 때 각 섬유로 하중을 분산 전달시키는 역할을 한다.

페놀-포름알데히드 수지의 경화거동은 온도, 시간, 압력 및 성형방법 등의 공정조건에 의해 영향을 받을 수 있을 뿐 아니라, 수분함량, 습도, 알칼리 성분, 첨가제 등의 수지조성에도 의존한다[9-13]. 효율적인 경화는 수지가 완전한 중합에 이르도록 하며 열분해 시 증발되거나 탄화율을 감소시키는 원인을 제공할 수 있는 저분자량 화합물을 감소시키는데 기여할 수 있다. 이는 최종적으로 얻어지는 페놀수지 제품의 물성에도 직접적인 영향을 준다. 다른 열경화성 수지와 유사하게, 페놀-포름알데히드 수지의 경화거동은 일반적으로 주어진 경화조건(온도, 시간, 압력 등) 하에서 분자사슬 크기의 확장, 사슬의 가지화 및 가교화 과정을 거쳐 작은 분자들이 큰 분자로 화학적으로 전환되어 궁극적으로는 사슬의 분자량이 무한대인 3차원 망상구조를 형성하는 것으로 묘사된다. 따라서 페놀-포름알데히드 수지의 특성은 수지의 경화 정도에 크게 의존하며, 이러한 경화반응을 이해하는 것은 수지의 성형공정의 제어 및 최적화에 반드시 필요하다. 이와 같은 열경화성 수지의 경화거동을 조사하는 분석 방법으로는 시차주사열량법(Differential scanning calorimetry: DSC)[14-16], 적외선분광법(Fourier transform infrared spectroscopy: FT-IR)[17,18], 동역학적 열특성분석법(Dynamic mechanical analysis: DMA)[10,19], 형광분석법(Fluorescence spectroscopy)[20-21] 등 다양한 기술이 이용될 수 있다. 그 중 DSC 분석이 가장 보편적으로 사용되고 있는 방법의 하나이다.

그 동안 페놀-포름알데히드 수지의 경화거동에 대한 연구는 많이 수행되어 왔으나, 수용성 페놀-포름알데히드 수지의 경화거동에 대한 보고는 드물다. 특히, 압축성형이나 오토클레이브(autoclave) 성형공정 방법으로 만들어지는 고분자복합재료의 성형중간체인 sheet molding compound (SMC)용으로 제조된 수용성 페놀-포름알데히드 수지에 대한 보고는 확인되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 SMC용으로 개발된 레졸형 페놀-포름알데히드 수지에 대한 기본적인 열특성 자료를 얻기 위한 목적에서 수지의 열안정성과 경화거동에 미치는 여러 가지 경화온도와 경화시간의 영향을 열중량분석기와 시차주사열량계를 사용하여 조사하고자 한다.

## 2. 실험

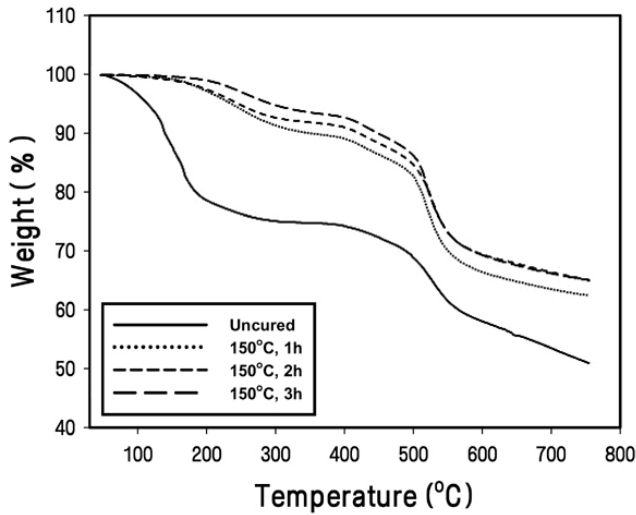
### 2.1. 재료 및 시료준비

본 연구에서는 국내의 KPI(주)에서 제조된 수용성 레졸형 페놀-포름알데히드 수지(waterborne resol-type phenol-formaldehyde resin) (KC-4100B)가 사용되었다. 수지는 135°C, 1시간에서 약 75% ~ 7%의 미취발분을 포함하고 있으며, 수분함량은 약 10% ~ 5% 범위이고 일부의 미반응 페놀과 포르말린 그리고 저분자 물질을 포함하고 있다. 점도는 약 1500 ~ 500 cps이다.

페놀-포름알데히드 수지에 대한 열안정성과 경화거동을 조사하기 위하여 사용한 열중량분석기(TGA)와 시차주사열량계(DSC) 측정을 위한 시료준비에 대하여 기술하면, 먼저 DSC용 알루미늄 pan 공간에 피펫을 사용하여 페놀-포름알데히드 수지를 한 방울 떨어뜨린 후, 건조오븐에서 미리 계획된 조건에 따라 경화온도와 경화시간을 달리하여 부분 또는 완전 경화시켰다. 경화 후 알루미늄 pan의 커버를 벗겨내고 시료를 측정하기에 알맞은 크기로 지른 후에 TGA와 DSC 분석을 위한 시편으로 사용하였다. DSC 분석을 위한 경화온도와 시간은 90°C, 100°C, 110°C, 120°C에서 각각 30분, 60분, 90분 그리고 120분이었다. 수지의 열안정성에 미치는 경화조건에 영향을 조사하기 위한 TGA 분석에 사용한 경화온도는 90°C, 120°C, 150°C 그리고 후경화(post-cure) 온도로 180°C가 사용되었으며, 경화시간은 각각 1시간, 2시간 그리고 3시간이었다. 또한, 상호비교를 위하여 미경화된(uncured) 수지에 대한 TGA 및 DSC 분석도 함께 수행하였다.

### 2.2. 분석

수용성 페놀-포름알데히드 수지의 열안정성을 측정하기 위해 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA 951, DuPont)를 사용하였다. 각각의 시편은 Low-speed diamond saw (Buehler Co.)를 이용하여 직육면체 형태로 약 20 mg 정도의 중량이 되도록 균일한 형태로 절단하여 분당 10°C의 승온속도로 상온부터 760°C 까지 분당 80 cc의 질소가스를 공급하여 주면서 측정하였다. 페놀-포름알데히드 수지에 대한 경화반응을 관찰하기 위하여 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC 910, DuPont)를 사용하였다. DSC 측정은 약 7 mg의 시료를 액상 pan에 넣고 압축실링한



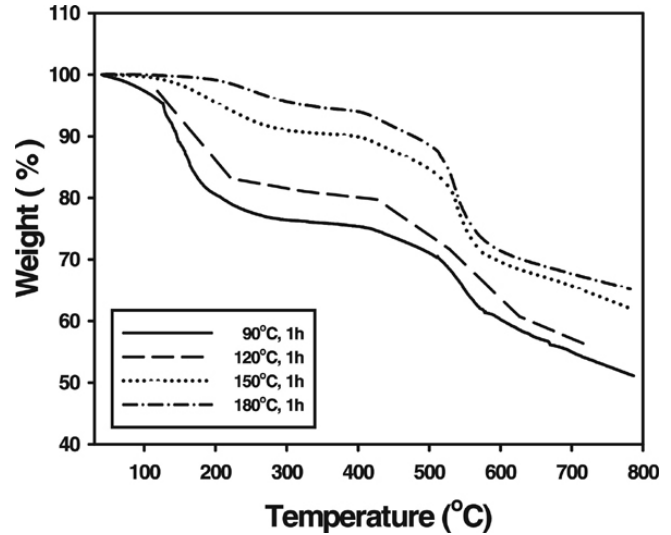
**Figure 1.** A comparison of the thermal stabilities of uncured and cured phenol-formaldehyde resins showing a cure time effect.

후, 분당 10°C의 승온속도로 상온에서 200°C까지 분당 50 cc의 질소분위기 하에서 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 본 연구에 사용된 수용성 페놀-포름알데히드 수지에 대한 질소분위기에서의 등온 열안정성을 TGA를 사용하여 경화시간에 따른 중량감소 변화로부터 조사하였다. 경화하지 않은 상태의 페놀-포름알데히드 수지(uncured)와 150°C에서 각각 1시간, 2시간, 3시간 동안 경화시킨 페놀-포름알데히드 수지(cured)에 대한 결과를 비교하였다. 200°C 이전에서 경화되지 않은 페놀-포름알데히드 수지 내에 포함되어 있는 약 10% ~ 5%의 H<sub>2</sub>O 용제 및 소량의 미반응 페놀과 포름알데히드의 휘발에 의한 중량감소가 약 20% 정도 발생하였다. 그 이후 온도변화에 따른 중량변화는 경화된 페놀-포름알데히드 수지와 매우 유사한 거동을 보여주었다. 경화된 페놀-포름알데히드 수지는 크게 3 단계로 구분되는 중량감소를 나타내었다.

먼저, 경화된 수지에서 1차 중량감소는 약 200°C 부근에서 두드러지게 발생하였다. 이는 200°C 이전에서 페놀-포름알데히드 수지의 축합반응이 진행되는 과정에서 화학구조가 변화되면서 발생한 H<sub>2</sub>O 등이 부가적으로 제거되었기 때문인 것으로 판단된다. H<sub>2</sub>O의 제거는 500°C까지도 단계적으로 화학구조를 변환시키며 계속 진행된다[22]. 또한 경화되지 않은 또는 부분경화된 페놀-포름알데히드 수지에 온도를 서서히 높여주면 100°C ~ 300°C 사이에서 경화반응에 참여하지 않은



**Figure 2.** A comparison of the thermal stabilities of uncured and cured phenol-formaldehyde resins showing a cure temperature effect.

페놀, 포름알데히드 및 저분자량 물질도 함께 제거된다. 약 400°C 부근에서 발생한 2차 중량감소는 2차 화학구조의 변환을 가리킨다. 약 250°C ~ 300°C 사이에서 경화된 페놀수지는 1차 분해되기 전에 다소의 열팽창을 동반한다. 이때 방향족의 수소와 메틸롤(methylol)기의 탈수반응으로 메틸렌 브릿지(methylene bridge)의 형성이 계속되면서 수지 내에 존재하는 기공 또는 보이드는 확장되기도 한다. 400°C 이상부터는 경화된 수지의 초기분해가 시작되면서 고리화반응에 따른 메탄, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 가스가 발생하면서 중량감소와 함께 수지는 수축하며 수지의 밀도도 감소한다[8,23]. 이 온도 영역에서 축합반응으로 인한 소량의 수분이 함께 발생할 수도 있다. 만약 수지가 완전히 가교되었다면, 400°C 이상에서 물은 발생되지 않고 저분자량 물질이나 휘발가스에 의한 중량감소도 적게 나타난다. 약 500°C 부근에서 발생하는 3차 중량감소는 경화된 페놀수지의 분해에 의한 것이다. 500°C ~ 700°C 구간에서 진행되는 두드러진 중량감소는 페놀수지의 열분해 동안 동반되는 가스발생의 약 90% 이상을 차지한다고 보고된 바 있다[23]. 이때 지방족 결합들이 끊어지면서 가교구조는 붕괴되기 시작하고 탄화수소 잔여물들의 제거반응이 일어나면서 화학구조는 두드러지게 변환된다. 그리고 방향족 구조를 형성하는 탄화가 시작한다. 이 과정에서도 수지의 수축현상은 계속 진행된다.

경화되지 않은 페놀-포름알데히드 수지는 760°C에서 약 49%의 잔여중량(residual weight)을 보여주었다. 이는 페놀-포름알데히드 수지의 탄소수율이 약 49%라는

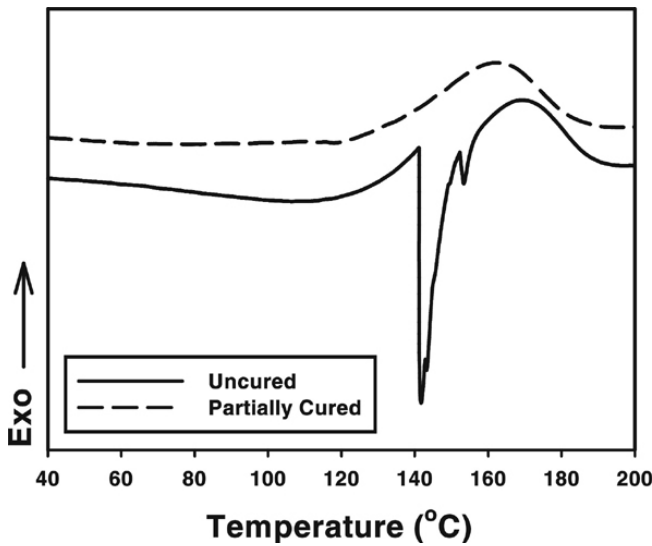


Figure 3. A comparison of the DSC thermograms of uncured and partially cured (at 90°C for 60 min) phenol-formaldehyde resins.

것을 의미한다. 경화된 수지의 경우에는 이 온도에서 탄소수율(carbon yield)이 약 62% ~ 5% 정도인 것으로 나타났다. 이러한 탄소수율의 증가는 150°C에서 경화시 수지에 존재하고 있는 용매들이 이미 제거되었기 때문이다. 경화시간이 증가할수록 페놀-포름알데히드 수지의 열안정성은 모든 온도 구간에서 증가하였으며, 2시간 이상 경화시킨 페놀-포름알데히드 수지의 500°C 이상에서 열안정성과 760°C에서의 탄소수율은 거의 동일하였다.

Figure 2는 페놀-포름알데히드 수지를 90°C에서 180°C까지 30°C 간격으로 온도를 증가시키며 각각 1시간 동안 경화시킨 후 측정한 TGA 결과이다. 경화온도가 증가할수록 수지의 열안정성은 뚜렷하게 향상되었다. 약 760°C에서의 탄소수율 역시 경화온도가 증가할수록 증가하였다. 앞에서 설명한 것과 유사하게, 세 단계 온도영역에서 발생하는 중량감소 경향이 동일한 경화시간에서 온도를 달리한 경우에도 유사하게 관찰되었다. 180°C에서의 후경화시킨 페놀-포름알데히드 수지의 탄소수율은 150°C에서 경화된 경우보다 약 2~3% 향상되었다. 이는 갈색의 수지가 후경화 과정에서 진한 갈색이나 흑색으로 변환되며, 주어진 경화조건에서 미처 경화반응에 참여하지 못한 미반응물이 제거되면서 화학적으로는 quinone methide의 구조로 변환되었기 때문인 것으로 사료된다.

Figure 3은 수용성 페놀-포름알데히드 수지에 대한 경화반응을 시차주사열량계로 관찰한 thermogram을 보여준다. 경화되지 않은 수지의 경우 약 140°C 부근에서 나타난 흡열피크는 샘플 pan 내에 포함되어 있

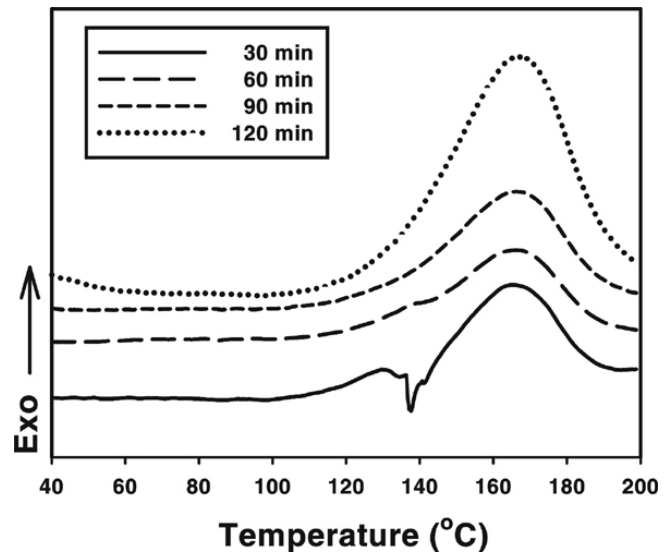


Figure 4. DSC thermograms of phenol-formaldehyde resins cured at different cure times at 90°C.

는 용제 및 휘발성 물질들에 의해 형성된 기체가 pan 외부로 갑자기 빠져 나오면서 발생한 것으로 보인다. 경화반응은 약 120°C 부근에서 시작하여 150°C 이후에서 두드러진 발열피크를 보이면서 경화가 본격적으로 진행되었다. 발열피크의 최대점은 약 165°C ~ 70°C에서 관찰되었으며, 휘발성 물질이 빠져 나오는 현상 때문에 수지의 경화반응이 지연되어 약 10°C ~ 5°C 가량 높은 온도에서 발생하는 것으로 판단되었다. 90°C에서 60분 동안 부분 경화된(partially cured) 수지의 발열반응이 약 120°C부터 시작한 것으로 보아, 사용한 페놀-포름알데히드 수지의 경화가 약 120°C부터 활발하게 진행된다는 것을 알 수 있었다.

Figure 4는 페놀-포름알데히드 수지의 경화반응 발열피크의 변화에 미치는 저온 등은 경화시간의 영향을 관찰하기 위하여 90°C에서 30분, 60분, 90분 그리고 120분 동안 경화시킨 시료에 대하여 측정한 DSC 결과이다. Figure에서 보여준 수지의 경화반응온도를 고려할 때, 상대적으로 낮은 경화온도인 90°C에서 2시간 동안 등온경화시킨 후에도 발열피크가 크게 발생하였다. 또한 발열피크의 최대점도 경화시간에 따라 거의 변화하지 않았으며, 경화반응이 시작되는 온도도 약 120°C로 크게 다르지 않았다. 이는 90°C에서 120분 동안의 등온경화가 사용한 수용성 페놀-포름알데히드 수지의 가교구조 형성에는 충분하지 않으며, 수지는 부분경화된 상태로 존재하고 있음을 의미한다. 따라서 수지의 경화거동을 바탕으로 하여 제조하는 페놀수지 SMC나 페놀수지 복합재료의 경우 이보다 더욱 높은 온도에서 성형을 하는 것이 바람직하다. 90°C에서 30분에서 60분 정도의 경화조건에서는 수지에 존재하는

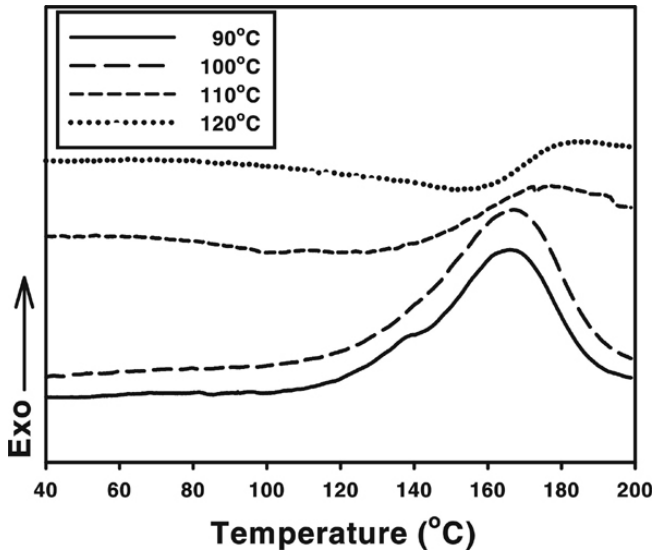


Figure 5. DSC thermograms of phenol-formaldehyde resins cured at various cure temperatures for 60 min.

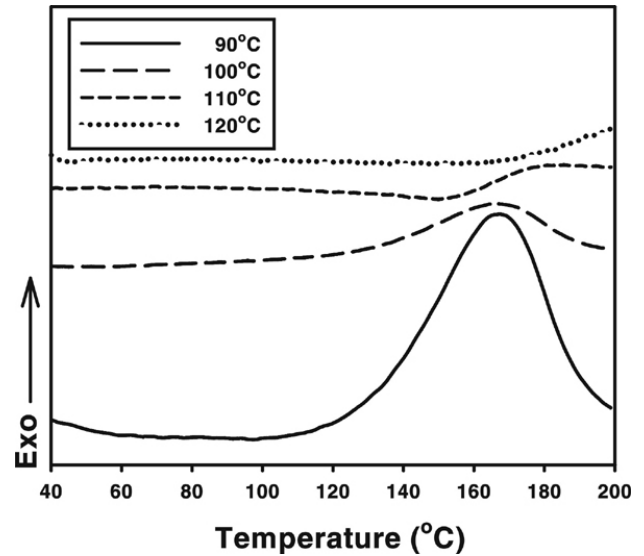


Figure 7. DSC thermograms of phenol-formaldehyde resins cured at various cure temperatures for 120 min.

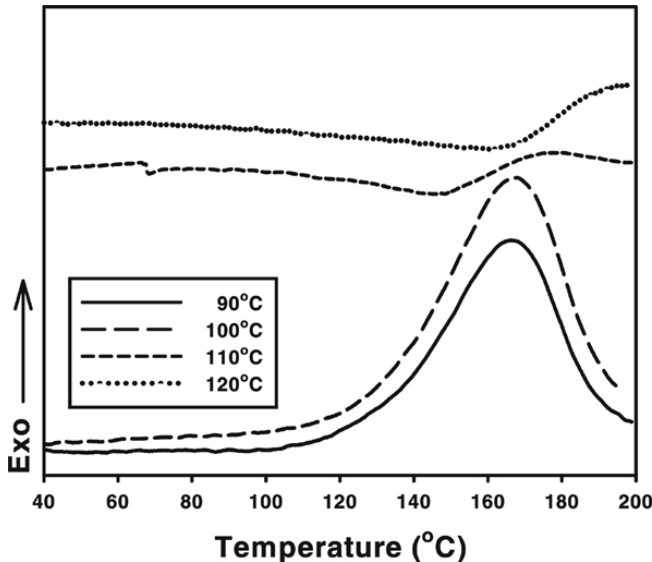


Figure 6. DSC thermograms of phenol-formaldehyde resins cured at various cure temperatures for 90 min.

소량의 휘발성분들이 빠져 나옴으로써 발생한 흡열반응의 흔적을 확인할 수 있다. 그러므로 이러한 현상을 완전히 제거하기 위해서는 수용성 페놀수지를 90°C에서 60분 이상 동안 노출시키거나, 더 높은 온도에서 보다 짧은 시간 동안의 등온 경화공정을 행하는 것이 바람직하다. 물론 경화온도와 경화시간 조건은 사용하는 시료의 양에 따라 다소 차이가 있을 수 있다.

Figure 5부터 7까지는 90°C, 100°C, 110°C 그리고 120°C에서 각각 60분, 90분 및 120분 동안 경화시킨 페놀-포름알데히드 수지에 대한 DSC thermogram의 변

Table 1. A summary of the exothermic peak temperatures occurred during the DSC measurements for waterborne phenol-formaldehyde resin cured at given temperatures and times

Cure Temperature	Cure Time (min)		
	60	90	120
90	165.9	165.9	167.0
100	166.5	167.1	168.7
110	171.9	174.6	177.0
120	179.4	186.3	>195

화를 보여준다. 각 결과는 주어진 등온시간 동안 노출된 수지의 경화반응에 의해 형성된 발열피크에 미치는 경화온도의 영향을 비교하여 준다. 수용성 페놀-포름알데히드 수지의 전형적인 발열피크는 100°C 이하에서 경화된 경우에 나타났으며, 110°C 이상에서 경화된 경우에는 DSC thermogram의 양상이 두드러지게 변화하였다. 대부분의 thermogram에서 발열피크는 약 120°C 부근부터 시작하여 약 190°C 부근에서 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 주어진 일정한 경화시간에서 보여주는 발열피크의 크기는 경화온도가 높을수록 더욱 작아짐을 알 수 있다. 이는 측정 전 높은 경화온도에 노출된 시료일수록 이미 어느 정도의 경화반응을 경험하므로 DSC furnace 내부에서 측정 중 반응에 참여할 수 있는 미반응물이 더 적게 존재하고 있기 때문이다.

Table 1은 Figure 5, 6 그리고 7에서 보여준 각 경화온도와 경화시간에 대한 발열피크의 최대점으로부터 얻은 온도를 요약한 것이다. 발열피크의 최대점은 약

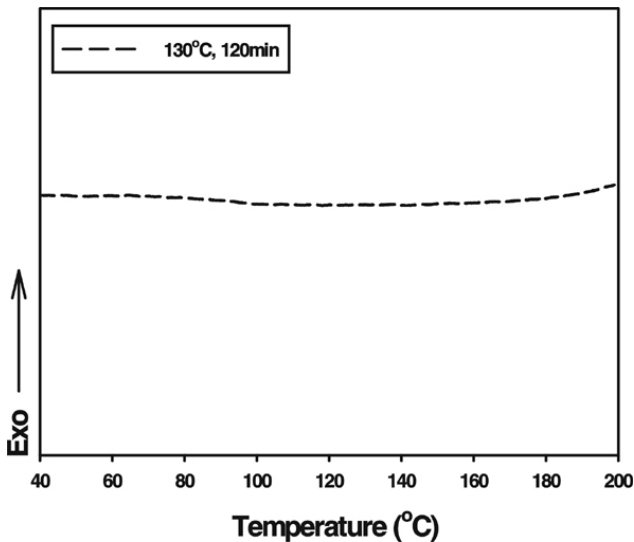


Figure 8. DSC thermogram of phenol-formaldehyde resins measured after curing at 130°C for 120 min.

166°C~ 100°C 사이에서 관찰되었다. 발열반응 온도영역과 발열피크의 최대온도는 주어진 경화온도와 경화시간에 의존하였다. 특히 경화온도가 100°C 이상일 때 발열피크의 최고점은 경화온도가 높을수록 그리고 경화시간이 길수록 더 큰 폭으로 증가하였다. 그러나 발열피크의 존재는 120°C에서 120분 동안의 경화조건에서도 관찰되었다. 따라서 페놀수지 SMC 제조에 사용되는 수용성 페놀-포름알데히드 수지의 충분한 경화를 위한 조건 즉, 발열반응 피크를 보이지 않는 경화는 120°C에서 120분 이상 경화시키거나 또는 보다 높은 온도에서 행하는 것이 바람직하다는 것을 제시하여 준다.

Figure 8은 130°C에서 120분 동안 경화시킨 샘플에 대하여 경화피크의 유·무를 확인하기 위하여 수행한 DSC 측정 결과를 보여준다. 120°C 이하에서 보여준 결과와 달리, 이 조건에서는 발열피크가 전혀 존재하지 않았다. 이는 130°C, 120분 조건에서 수용성 페놀-포름알데히드 수지가 완전히 경화되었음을 의미한다. 따라서 수용성 페놀-포름알데히드 수지를 충분히 경화시키기 위한 조건은 130°C 또는 그 이상의 온도에서 120분 이상 경화시키는 것이 바람직하다는 것을 제시하여 준다. 또한, 경화온도와 경화시간 별로 단계를 두고 점차적으로 경화시키는 것도 수용성 페놀-포름알데히드 수지의 물성 향상에 도움이 될 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

국내에서 제조된 수용성 레졸형 페놀-포름알데히드

수지에 대한 열분석 결과 다음과 같은 결론을 제시할 수 있다. 수용성 페놀-포름알데히드 수지의 중량감소는 주로 200°C, 400°C 그리고 500°C 부근에서 세 단계로 발생하였다. 경화된 수지의 760°C에서 탄화수율은 약 62~ 5%이었다. 수용성 페놀수지의 열안정성은 경화온도와 경화시간이 증가할수록 증가하였다.

페놀-포름알데히드 수지에 포함되어 있는 용제 H<sub>2</sub>O 및 휘발물질을 제거하기 위해서는 90°C~ 100°C에서 약 60분 이상의 열처리가 필요하다. 열경화 시 발열반응은 약 120°C~ 100°C 사이에서 진행되며, 발열피크의 최대점은 약 166°C~ 100°C 사이에서 관찰되었다. 발열반응 온도영역과 발열피크의 최대온도는 주어진 경화온도와 경화시간에 의존하였다. 발열피크의 온도는 일정온도에서 경화시간이 증가함에 따라 증가하며, 일정시간에서 경화온도가 증가함에 따라 증가하는 현상을 보여주었다. 수용성 페놀-포름알데히드 수지의 발열거동은 130°C에서 약 120분 이상의 경화조건에서 거의 대부분 사라졌으며, 경화시간의 연장보다는 높은 경화온도의 사용이 발열피크 trace 없이 페놀-포름알데히드 수지를 완전히 경화시키기에 바람직한 것으로 판단되었다. 180°C에서 1시간 동안의 후경화는 수지의 열안정성을 더욱 향상시켰다.

#### 감사의 글

본 연구는 금오공과대학교 학술지원연구비에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. A. Bottcher and L. A. Pilato, *SAMPE Journal*, **33**, 35 (1007).
2. R. L. Geimer and A. W. Christiansen, *Forest Prod. J.*, **46**, 67 (1996).
3. A. B. Strong, *Plastics: Materials and Processing*, Third Ed., Chapter 9, Prentice Hall, New Jersey (2006).
4. G. S. Learmonth and P. Osborn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1815 (1968).
5. L. Costa, L. R. di Montelera, G. Camino, E. D. Weil, and E. M. Pearce, *Polym. Degrad. Stabil.*, **56**, 23 (1997).
6. J. Y. Lee, D. Cho, D. G. Kim, I. S. Park, H. S. Ha, and B. I. Yoon, *Polymer(Korea)*, **17**, 59 (1993).
7. G. A. George, G. A. Cash, T. T. Le, B. G. S. Goss, B. J. Wood, J. R. Brown, and N. A. St. John, *Polym. Adv. Tech.*, **7**, 345 (1996).

8. 조동환, *요업기술*, **12**(3), 183 (1997).
9. J.-K. Lee, J.-J. Lee, C.-S. Ha, J.-O. Lee, and W.-J. Cho, *Polymer(Korea)*, **17**, 425 (1993).
10. L. F. Lorenz and A. W. Christiansen, *Ind. Eng. Chem., Res.*, **34**, 4520 (1995).
11. X.-M. Wang, B. Biedl, A. W. Christiansen, and R. L. Geimer, *Wood Sci. Tech.*, **29**, 253 (1995).
12. Y. Hua, Z. Zhang, and Q. Qin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1410 (2003).
13. K. J. Scariah, K. M. Usha, K. Narayanaswamy, K. Shanmugam, and K. S. Sastri, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2517 (2003).
14. X.-M. Wang, B. Riedl, A. W. Christiansen, and R. L. Geimer, *Polymer*, **35**, 5685 (1994).
15. D. Cho and L. T. Drzal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1278 (2000).
16. E. S. de Medeiros, J. A. M. Agnelli, K. Joseph, L. H. De Carvalho, and L. H. C. Mattoso, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1687 (2003).
17. G. E. Myers, A. W. Christiansen, R. L. Geimer, R. A. Follensbee, and J. A. Koutsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 237 (1991).
18. D. Cho and L. T. Drzal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 190 (2000).
19. D. Cho and L. T. Drzal, *Polymer*, **41**, 4611 (2001).
20. D. Cho, D. S. Kim, and J. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 199 (2001).
21. R. Vatanparast, S. Li, K. Hakala, and H. Lemmetyinen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1773 (2002).
22. Y. Yamashita and K. Ouchi, *J. Fuel Soc. Jap.*, **53**, 1064 (1974).
23. T.-H. Ko, W.-S. Kuo, and Y.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1084 (2001).