

PP/CNF 복합체의 물리적 성질 및 유변학적 특성에 대한 마스터배치와 상용화제의 영향

강 산 · 이유진 · 김연철[†]

공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공
(2024년 8월 20일 접수, 2024년 9월 11일 수정, 2024년 9월 11일 채택)

Effect of Master Batch and Compatibilizer on the Physical and Rheological Properties of PP/CNF Composite

San Kang, Yoo Jin Lee and Youn Cheol Kim[†]

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea
(Received August 20, 2024; Revised September 11, 2024; Accepted September 11, 2024)

초 록

이축압출기를 이용하여 셀룰로오스 나노섬유(CNF)가 3, 7, 10 phr 함유된 폴리프로필렌(PP)/CNF 복합체를 제조하였다. CNF는 분말 또는 에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA)에 마스터배치(MB) 형태로 투입되었으며, 상용화제로 무수말레인산 그라프트 PP (PP-g-MAH)를 사용하였다. 인장강도와 굴곡강도를 측정한 결과 상용화제가 적용된 PP/CNF 복합체의 기계적특성 개선 정도가 가장 크게 나타났으며, 이는 PP와 CNF 사이의 상용성 증가에 의한 것임이 SEM의 형태학 분석 결과 확인되었다. 순수 PP 대비 PP/CNF 복합체의 저 주파수 영역에서의 복소점도는 증가하지만 면찰담화(shear thinning) 현상의 증가로 가공특성에는 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

Abstract

Polypropylene (PP)/CNF composites containing 3, 7, and 10 phr of cellulose nanofibers (CNF) were manufactured using a twin-screw extruder. CNF was introduced in the form of powder or master batch (MB) into ethylene-acrylic acid copolymer (EAA), and maleic anhydride grafted PP (PP-g-MAH) was used as a compatibilizer. The results of measuring the tensile strength and flexural strength showed that the degree of improvement in the mechanical properties of the PP/CNF composites applied with the compatibilizer was the greatest. This was confirmed by the morphological analysis of SEM, which was due to the increased compatibility between PP and CNF. It was confirmed that the complex viscosity of the PP/CNF composite in the low frequency range was higher than that of pure PP, but there was no significant difference in processing characteristics due to the increase in shear thinning phenomenon.

Keywords: Polypropylene, Cellulose fiber, Master batch, Compatibilizer

1. 서 론

셀룰로오스는 식물로부터 시작된 친환경적인 소재로 반영구적으로 공급이 가능하며 생분해성을 가지는 재료로써 최근의 지구온난화 등 환경문제에 대응이 가능한 소재로 응용 연구가 활발히 진행중에 있다 [1-4]. 셀룰로오스를 균질화, 정제 등의 기계적인 방법을 통하여 직경이 1~100 nm 수준으로 해섬(defibrillation)한 섬유를 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofiber, CNF)라고 하며, CNF는 비표면적과 강도가 높아 가공 공정에 따라 다양한 형태로 제조될 수 있어 제지 분야와 더불어

어 다양한 산업에서 잠재성 있는 물질로 평가받고 있다.

최근에 분산 기술들이 발전됨에 따라 직경이 수십 나노인 고 종횡비(high aspect ratio) CNF가 제조됨에 따라 열가소성 엔지니어링 섬유 강화플라스틱에 대한 적용 연구가 진행되었다[5,6]. 유리섬유와 같은 지방족 폴리머, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등에 사용되는 엔지니어링 플라스틱의 보강섬유를 CNF로 대체하기 위해서는 280 °C 이상의 고온 안정성이 요구되며, 이를 위해서는 셀룰로오스 수산기의 치환(아세틸화 등)이 필요하다. 셀룰로오스 반복단위에는 3개의 수산기가 있으며 수산기의 치환 정도가 높아질수록 내열도는 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 수산기의 아세틸화는 셀룰로오스의 결정구조에 영향을 주기 때문에 중량비로 8% 이상 진행이 어려워 내열도 증가에 한계가 존재하며 엔지니어링 플라스틱과 복합화 시 이에 대한 고려가 요구된다. 또한 소수화 된 CNF를 고분자 복합체내에 나노 상태로 분산시키기 위해서는 고 비용의 기계적 공정이 추가적으로 필요하

[†] Corresponding Author: Kongju National University
Major in Polymer Science and Engineering, Cheonan 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9395 e-mail: younkim@kongju.ac.kr

기 때문에 산업적 응용 확대를 위해서는 용융온도가 상대적으로 낮은 범용수지에 대한 연구와 경제적인 CNF 분산방법에 대한 연구가 필요하다.

폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 엔지니어링 플라스틱보다 낮은 용융온도를 가지지만 합성수지 중 비중이 가장 낮으면서도 강도가 높기 때문에 요구 내열 수준이 높지 않고 경량화를 요구하는 친환경자동차의 범퍼 또는 내장 부품 소재로 적용이 확대되는 추세에 있다 [7-10]. 그러나, PP는 석유와 관련된 합성수지이기 때문에 환경 측면에서 사용량을 줄이려는 노력이 진행 중에 있으며, 이에 대한 노력의 일환으로 친환경 소재인 CNF를 10% 이상의 고함량으로 PP에 복합화하는 연구가 필요하며, 고함량의 CNF가 PP에 복합화 될 때 극성인 CNF와 비극성인 PP의 상용성 개선과 함께 고 비용의 기계적 분산을 대체할 수 있는 방법에 대한 고찰이 필요하다.

PP와 천연섬유 간의 상용성을 개선하기 위한 가장 쉬운 방법은 상용화제(compatibilizer)를 적용하는 것이다. PP와 천연 섬유의 상용화제로 말레인산 무수물이 그래프트된 PP (maleic anhydride-grafted PP, PP-g-MAH)의 연구가 가장 활발히 진행되고 있다[11,12]. 일반적으로 PP-g-MAH는 이축압출기(twin screw extruder)에서 MAH와 가교제를 일정 비율로 반응 압출(reactive extrusion)하여 제조한다. 본 연구에서는 그래프트율이 다른 PP-g-MAH를 반응압출하여 사용하였으며, 기존의 PP 연구[13]에서 최적의 결과를 보여준 개시제와 MAH 비율을 기준으로 제조하였다. CNF와 같은 무기 필러를 고분자에 경제적으로 분산시키는 방법 중 산업적으로 가장 많이 이용되는 방법이 마스터배치(master-batch, MB)를 이용하는 것이다. MB는 고분자를 압출 또는 사출 가공할 때 원소재와 최종 제품의 배합비에 맞추어 혼합하여 용융 혼합과정에서 사용하는 방법으로 분산이 어려운 무기 필러의 분산 개선 또는 액체 형태의 첨가제에 대한 투입 용이성 등의 목적으로 이용된다. MB는 고 함량으로 첨가제를 포함하는 고분자/첨가제 MB를 제조한 후 MB를 최종 복합체의 필러 함량에 맞추어 복합체를 제조하여 첨가제의 적절한 분산 배합을 확보하는 방법으로, 2차례의 용융 압출을 이용하여 첨가제의 분산을 최적화하는 방법이다. V. Abhijit 등 [14]은 아크릴산 함량이 15%인 에틸렌-아크릴산 공중합체(ethylene-acrylic acid copolymer, EAA15)에 CNF를 MB로 제조한 후 아크릴산 7% EAA와 블렌드하여 분산성 및 물성을 고찰하였으며, CNF 분산에 효율적임을 확인하였다.

따라서, 본 연구에서는 7% EAA에 CNF를 40% MB를 제조하고, PP/CNF 복합체를 제조한 후 기초물성 및 유변학적 특성을 분석하였다. 또한 비극성의 PP와 극성의 CNF 사이의 상용성 개선을 위해 PP-g-MAH를 반응 압출을 이용하여 제조한 후 PP/PP-g-MAH/CNF 복합체를 제조하여 물성을 분석하고 이들의 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

PP는 한화도탈에너지(Korea)의 용융지수(MI, 230 °C, 2.16 kg) 10 g/10 min, 밀도 0.91 g/cm³, 용점 160 °C의 블록 PP인 BJ500을 사용하였다. PP-g-MAH 제조 시 PP는 BJ500, MAH는 Junsei-chemical 사(Japan)의 제품을, 개시제는 Sigma-Aldrich사(USA)의 Dicumyl peroxide (DCP)를 사용하였다. CNF는 밀도 0.55-0.65 g/cm³, 입도 20 μm 인 CNNT사(Korea)의 CNF와 용융지수(MI, 190 °C, 2.16 kg) 8 g/10 min, 밀도 0.93 g/cm³인 Dow Chemical의 Primacor 3540 (Sweden)을 CNF 40% MB 제조에 사용하였다.

Table 1. Summaries for Basic Properties of PP and PP/CNF Composites

Sample	T _m (°C)	T _c (°C)	Tensile modulus (MPa)	Power law Index (n)
PP	164.9	124.1	1090	0.57
CNF3	163.6	122.6	1090	0.54
CNF7	164.1	121.1	1100	0.52
CNF10	163.7	122.5	1130	0.42
CNF10P	163.6	191.7	1100	0.44
CNF10C	164.1	121.7	1470	0.47

2.2. 시료 제조

CNF MB 제조는 EAA 7 g과 CNF 4 g을 dry blending 한 후 60 °C 오븐에서 12 시간 이상 충분히 건조한 후 사용하였으며 140/160/180/180/190/190 °C, 50 rpm의 조건에서 이축압출기(바우테크 BA-11, L/D = 40 cm/11 mm, Korea)를 이용하여 제조하였다. PP-g-MAH 반응 압출은 160/180/200/200/200/200 °C, 50 rpm의 조건에서 진행하였다. PP 50 g, DCP 0.6 phr로 고정하고 MAH의 함량을 4 phr로 변화하여 PP-g-MAH를 제조하였으며, 그래프트율은 1.33이었다. PP-g-MAH의 그래프트율 측정시 미반응 MAH를 제거했는데, 이를 위해 먼저 PP-g-MAH 5 g을 180 °C 자일렌(xylene, Samchun chemical, Korea)에 용해한 후 클로로포름(chloroform, Samchun chemical, Korea)에 부어 PP-g-MAH 침전물을 얻었다. 침전물을 아스피레이터를 이용해 여과시킨 후 건조하였고, 속슬렛 추출기를 이용하여 클로로포름에 12 시간 동안 처리해서 미반응물을 제거하였다. 미반응물이 제거된 시료의 적외선분광 스펙트럼을 얻은 후 C=O와 C-H 신축진동 피크의 비를 이용해 그래프트율을 측정하였다. PP/PP-g-MAH/KF 복합체는 스크류 속도는 50 rpm, 온도 조건은 PP-g-MAH 조건과 동일하게 진행하였다. CNF의 함량별 물성 변화를 고찰하기 위해 EAA MB를 이용하여 CNF 3, 7, 10 phr에 대해 PP/CNF 복합체를 제조하여 CNF_x로 명명하였으며 x는 함량을 나타낸다. 고 함량에서 MB와 상용화제(PP-g-MAH)에 대한 영향을 고찰하기 위해 CNF10에 대해 CNF 분말을 이용한 복합체와 상용화제가 포함된 복합체를 추가로 제조하였으며 PP-g-MAH 함량은 기존 연구[14]에서 최적으로 결정된 3 phr로 고정하였다. CNF 분말을 이용한 복합체에는 함량 뒤에 분말의 의미인 P를 추가하였고 상용화제 사용 시편에 대해서는 C를 함량 뒤에 추가하여 구분하였다. Table 1에 복합체의 시료명을 요약하였다.

2.3. 측정

CNF EAA MB의 열적 특성을 확인하기 위해 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA, Perkin Elmer, Pyris 1 TGA, USA)를 이용하였다. 상온에서 1000 °C까지 질소분위기에서 10 °C/min로 가열하면서 중량감소를 측정하였다. 또한 용융온도는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC, TA Instrument DSC Q20, USA)를 이용하여 가열과 냉각 속도를 10 °C/min으로 상온에서 250 °C의 온도조건으로 heating/cooling/heating 순서로 질소 분위기에서 측정하였다. 유변학적 특성 분석을 위해 동적유변 측정기(Anton Paar MCR301, Austria)를 이용하였다. 유변학적 특성 측정에 사용한 시편은 1mm 두께의 원형 시편으로 가열프레스를 이용해 제조하였으며 25 mm의 parallel plate를 사용하여 190 °C 온도에서 변형(strain) 5%, 주

파수(frequency) 0.01-100Hz 조건으로 측정하였다. 용융지수(MI)는 용융지수 측정기(오션과학, Coad 1001, Korea)을 이용하여 230 °C, 2.16 kg조건으로 측정하였다. 인장강도와 굴곡강도는 만능시험기(universal testing machine, Qmesys, QM100T, Korea)를 이용하여 측정하였다. 인장강도 시편은 1 mm 두께의 덩벙형 시편으로 가열프레스를 이용해 제조하였으며, 10 mm/min의 속도로 인장강도를 측정하였다. 굴곡강도 시편은 2 mm 두께의 직사각형 모양의 시편으로 가열프레스를 이용해 제조하였으며, 1 mm/min의 속도로 굴곡강도를 측정하였다. 주사전자현미경(Tescan MIRA 3, scanning electron microscope, SEM, Česká republika)은 관찰표면을 금박 코팅하여, 가속전압 20 kV으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 CNF 40 wt%가 포함된 EAA MB의 열안정성을 확인하기 위해 TGA 결과를 나타낸 것이다. TGA를 측정한 결과에서 250 °C 부근에서 큰 폭의 중량 감소를 보이는 것을 확인할 수 있으며, 본 결과로부터 PP/CNF 복합체 제조 및 사출성형 등에서 가공온도는 250 °C 미만에서 진행이 필요하기 때문에 모든 측정과 시편 제조는 230 °C 이하에서 진행하였다. 가공온도 선정에 중요한 복합체의 용점(melting temperature) 및 결정화온도에 대한 변화를 살펴보기 위해 DSC 실험을 진행하였으며, Table 1에 나타내었다. CNF의 첨가가 용점에 미치는 영향은 크지 않았으나, 결정화온도의 경우 2~4 °C 정도의 변화를 나타내었으며, 이러한 결과로 미루어 볼 때, 사출성형 등 PP/CNF 복합체의 성형 가공 시 가스화온도 또는 냉각공정 등의 가공 온도에는 큰 변화가 없을 것으로 판단된다.

일반적으로 자동차 내장재의 재료 선정 시 인장강도와 굴곡강도를 고려하고 있으며, PP/CNF 복합체의 자동차 내장재로 고려 시 이들 물성에 대한 고려가 필요하다. Figure 2는 CNF 함량에 따른 EAA MB가 적용된 PP/CNF 복합체의 인장강도와 굴곡강도를 CNF 함량별로 나타낸 것이다. CNF의 함량에 따른 인장강도와 굴곡강도 변화는 크게 나타나지 않음을 알 수 있다. 인장강도의 경우 10 phr일 때가 3 또는 7 phr 복합체보다 크게 나타남을 알 수 있었고, 굴곡강도의 경우는 3 phr일 때보다 7 또는 10 phr 복합체의 값이 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

상대적으로 인장강도와 굴곡강도가 양호한 결과를 보인 10 phr 복합체에 대해서 분말 형태로 제조한 CNF10P와 상용화제가 투입된 CNF10C에 대해 인장강도와 굴곡강도를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. EAA MB가 적용된 CNF10 복합체의 경우 분말이 적용된 CNF10P 복합체와 비교 시 인장/굴곡 강도에 있어 약간의 증가를 보여주었다. CNF10에 상용화제로 PP-g-MAH가 적용된 CNF10C 복합체의 인장강도와 굴곡강도의 증가 폭은 앞에서 언급한 CNF10P 대비 CNF10의 증가 폭 보다도 크게 나타났으며, 이 결과로부터 PP-g-MAH에 의한 상용화 효과가 CNF가 10 phr 포함된 PP/CNF 복합체의 인장강도와 굴곡강도 개선에는 더 효과적인 것을 확인할 수 있었다. 인장탄성률의 경우 CNF 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 상용화제가 적용된 CNF10C 복합체의 탄성률 개선효과가 우수하게 나타남을 확인할 수 있었고, 결과를 Table 1에 정리하였다.

이와 같은 기계적물성의 개선이 CNF의 분산성 또는 상용성과의 형태학적 연관성을 살펴보기 위해서 인장시험 후 파단시편에 대해 전자주사현미경(SEM) 실험을 진행하여 Figure 4에 나타내었다. SEM 사진을 통해 복합체내에 CNF의 분산성을 확인하기는 어려웠으나, 상용성

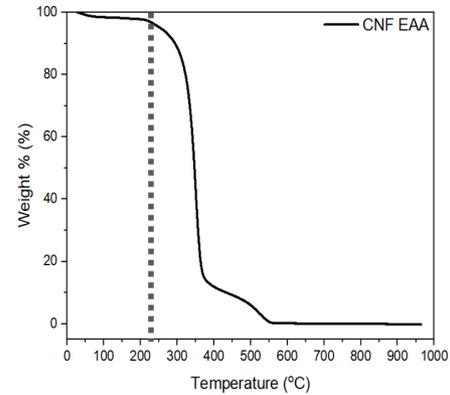


Figure 1. TGA thermogram of CNF EAA master-batch.

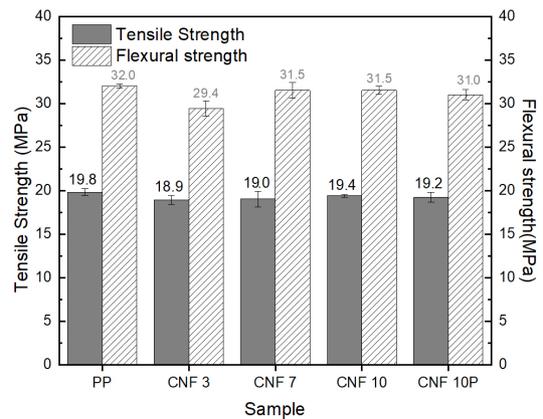


Figure 2. Tensile and flexural strength of PP/CNF composites.

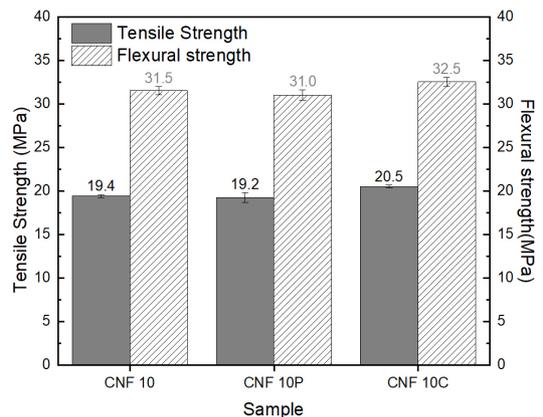


Figure 3. Tensile and flexural strength of PP/CNF composites with or without PP-g-MAH.

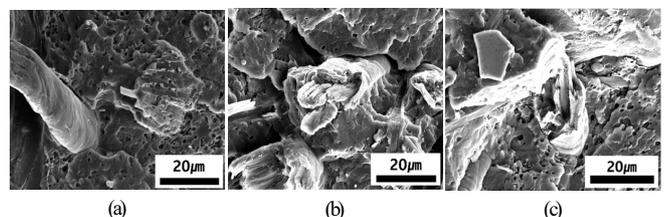


Figure 4. SEM images of PP/CNF composites; (a) CNF10, (b) CNF10P, and (c) CNF10C.

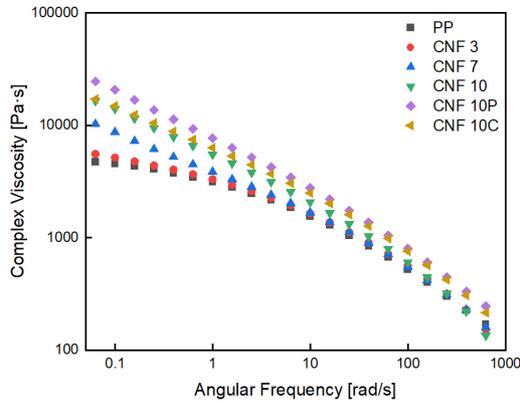


Figure 5. Complex viscosities of PP/CNF composites.

에 대해서는 일부 확인이 가능하였다. CNF가 EAA MB와 분말로 적용된 복합체에서는 PP와 CNF 사이의 계면에서의 상용성 개선을 확인할 수 없었으나, PP-g-MAH가 적용된 시편의 경우에는 CNF가 신장되다가 파단되는 형태를 보이는 결과로부터 CNF와 PP 매트릭스와의 상용성이 개선됨을 확인할 수 있었다. PP-g-MAH의 적용에 의한 CNF와 PP의 상용성 개선이 PP/CNF 복합체의 인장강도와 굴곡강도의 개선을 가져오는 주요요인으로 해석할 수 있다.

유변학적 특성은 재료의 구조적 변화에 매우 민감하고, PP에 CNF가 복합화되면 탄성특성 변화와 함께 균일 용융 상이 깨지기 때문에 유변학적 특성에 큰 차이를 보이는 것이 일반적이다[15,16]. 불균일 용융상에서는 긴 완화시간을 갖는 분자구조를 생성하기 때문에, 유사한 분자량을 갖는 선형 고분자와 비교하여 영점 전단 점도(η_0)와 전단 면찰 담화(shear thinning)의 차이를 보인다[16]. Figure 5는 순수 PP와 PP/CNF 복합체의 복소점도를 나타낸 것이다. 모든 복합체에서 순수 PP와 비교하였을 때 낮은 전단속도 영역에서 높은 복소점도를 보이는데 이는 앞서 설명한 CNF 첨가에 의한 탄성특성 증가에 의한 것으로 해석할 수 있으며 기존 연구에서도 동일한 현상을 나타내었다[16]. PP/CNF 복합체의 경우 낮은 영역에서 점도는 높지만 전단속도가 증가함에 따라 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있으며, 이는 면찰담화 현상이 PP대비 크게 나타나기 때문이다. 면찰담화 정도는 지수법칙(power law)에서 지수법칙 지수(index) n 을 이용해서 비교할 수 있으며, Figure 5의 기울기로부터 구할 수 있고 Table 1에 정리하였다.

고분자 용융체의 균일성과 탄성특성 확인에는 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'') 곡선을 이용하는 것이 일반적으로 Figure 6은 순수 PP와 PP/CNF 복합체의 $\log G' - \log G''$ 을 나타낸 것이다. 순수 PP의 말단 영역 기울기와 비교하여 모든 PP/CNF 복합체의 기울기가 작아진 것을 확인할 수 있다. 균질의 고분자 용융체의 경우 G' 은 주파수의 제곱에 비례하고 G'' 의 경우 주파수에 비례하기 때문에 균질상 고분자 용융체의 경우 기울기는 2에 가까운 반면 PP에 CNF가 첨가되어 균질상이 깨지면 2보다 낮은 기울기 값을 나타낸다. 말단 영역에서 PP/CNF 복합체의 기울기가 선형에서 벗어나는 것을 관찰할 수 있으며, PP-g-MAH가 적용된 경우 벗어나는 정도가 적게 나타나는데, 이는 SEM 결과에서 보았듯이 상용성이 증가하여 PP와 일체화가 증가하기 때문으로 해석할 수 있다.

Figure 7은 순수 PP와 PP/CNF 복합체의 van Gurp-Palmen plot을 나타낸 것이다. 일반적으로 위상각이 90°에 가까운 값을 나타낼수록 점성을 나타내며, 위상각이 0°에 가까운 값을 나타낼수록 탄성특성을 나타낸다[16] 낮은 전단속도 영역의 위상각과 그래프 하단 면적이 감소

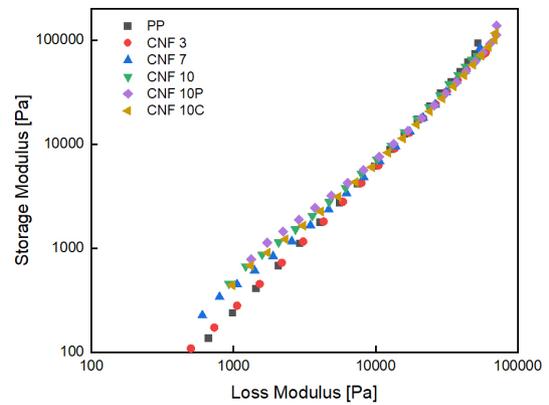


Figure 6. Storage modulus versus loss modulus plots for PP/CNF composites.

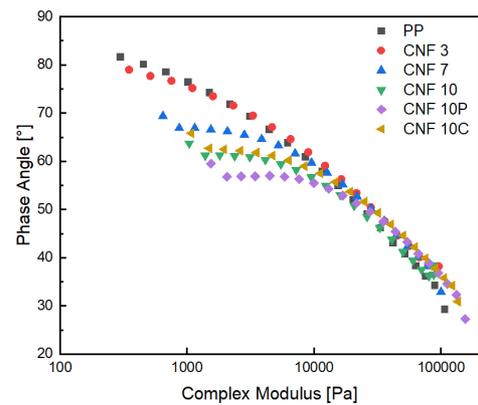


Figure 7. van Gurp-Palmen plot for PP/CNF composites.

할수록 탄성특성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 순수 PP의 경우 전형적인 선형 고분자의 용융거동을 보여주고 있는 반면, PP/CNF 복합체의 경우 CNF의 함량이 증가할수록 위상각의 감소를 나타내고 있는데, 이는 탄성특성이 증가하는 것을 보여주고 것으로 유추할 수 있다. PP-g-MAH가 적용된 CNF10C 복합체의 경우 CNF10 또는 CNF10P 대비 위상각의 감소가 적게 나타나는데, 이는 SEM 결과 그리고 $\log G' - \log G''$ 결과와 마찬가지로 상용화제의 적용으로 PP와 CNF 사이의 상용성이 증가하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

PP/CNF 복합체의 EEA MB 그리고 PP-g-MAH의 영향을 고찰하기 위해 각각에 대해 복합체를 제조하여 인장강도와 굴곡강도를 비교 분석한 결과 PP-g-MAH가 적용된 PP/CNF 복합체의 개선 정도가 가장 크게 나타났다. SEM을 통한 형태학적 분석결과 PP/CNF 복합체내 CNF의 분산성 정도를 확인할 수는 없었으나 PP-g-MAH가 적용된 복합체에서 PP와 CNF 상용성이 개선됨을 확인하였다. PP와 CNF 사이의 상용성 개선이 기계적 특성의 증가를 가져온 것으로 설명할 수 있다. CNF 함량에 따른 PP/CNF 복소점도 측정결과 초기 주파수 영역에서 복소점도가 증가하는 것을 보여주었으나, 면찰담화가 증가하여 높은 주파수 영역에서는 PP와의 복소점도에 큰 차이를 보이지 않았으며, 이는 상대적으로 주파수가 높은 영역인 사출가공 조건에서의 흐름성은 거의 유사할 것으로 판단된다. $\log G' - \log G''$ 분석과 위상차 분

석결과에서 PP-g-MAH가 적용된 PP/CNF 복합체의 기울기와 위상각이 감소하는 것은 상용화제의 적용에 따른 PP와 CNF 사이의 상용성 증가에 의한 것으로 해석되며, 이는 SEM 결과와 일치하는 것이다.

감 사

이 논문은 2024년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업(2021RIS-004)과 환경부의 폐자원에너지화 전문인력 양성사업의 지원으로 수행된 것입니다.

References

1. Y. N. Lee, S. S. Park, and K. R. Ha, Preparation and properties of eco-friendly polyurethane nanocomposites using cellulose nanocrystals with amino group as fillers, *Polymer*, **44**, 397-407 (2020).
2. R. Arun, R. Shruthy, R. Preetha, and V. Sreejit, Biodegradable nano composite reinforced with cellulose nano fiber from coconut industry waste for replacing synthetic plastic food packaging, *Chemosphere*, **291**, 132786 (2022)
3. T. Chen, H. Wang, J. Wang, Q. Fu, and Y. Tang, Preparation and characterization of lignin containing cellulose nanofiber from moso bamboo via acidified choline chloride/ethylene glycol pretreatment combined with homogenization industrial crops and products, *Ind. Crops Prod.*, **202**, 117115 (2023).
4. M. K. Thakur, R. K. Gupta, and V. K. Thakur, Surface modification of cellulose using silane coupling agent, *Carbohydr. Polym.*, **111**, 849-855 (2014).
5. S. Goo, H. Park, S. Yook, S. Y. Park, and H. J. Youn, Preparation of hydrophobized cellulose nanofibril film with high strength using AKD, *J. Korea TAPPI*, **50**, 34-41 (2018).
6. J. Lee, J. Choi, and K. Koo, Development of retort packaging material using cellulose nano fiber, *Text. Coloration Finish.*, **33**, 40-47 (2021).
7. H. J. Yoon, B. M. Gil, J. H. Lee, J. E. Park, J. Lim, M. J. Jo, K. Jung, and J. J. Wie, Thermal and mechanical properties of polypropylene/cellulose nanofiber composites, *Polym. Korea*, **44**, 255-263 (2020).
8. K. H. Kim, Types and development trend of lightweight metal materials for automobiles, *Trends Metals Mater. Eng.*, **27**, 4-9 (2014).
9. H. D. Rozman, S. H. Shannon-Ong, A. B. Azizah, and G. S. Tay,

Preliminary study of non-woven composite: Effect of needle punching and kenaf fiber loadings on non-woven thermoplastic composites prepared from kenaf and polypropylene fiber, *J. Polym. Environ.*, **21**, 1032-1039 (2013).

10. L. Wang, K. Okada, Y. Hikima, M. Ohshima, T. Sekiguchi, and H. Yano, Effect of cellulose nanofiber (CNF) surface treatment on cellular structures and mechanical properties of polypropylene/CNF nanocomposite foams via core-back foam injection molding, *Polymers*, **11**, 249-267 (2019).
11. J. M. Park, S. T. Quang, B. S. Hwang, and K. L. DeVries, Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene-maleic anhydride polypropylene copolymers composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2686-2699 (2006).
12. H. S. Kim, B. H. Lee, S. W. Choi, S. M. Kim, and H. J. Kim, The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites, *Composites A*, **38**, 1473-1482 (2007).
13. V. Abhijit, T. Johannes, K. Sahlin-Sjövold, R. Mikael, and A. Boldizar, Melt processing of ethylene-acrylic acid copolymer composites reinforced with nanocellulose, *Polym. Eng. Sci.*, **60**, 956-967 (2020).
14. J. S. Kim and Y. C. Kim, Effect of polypropylene branching and maleic anhydride graft on CNF dispersity of polypropylene (PP)/cellulose nanofiber (CNF) composite, *Polym. Korea*, **44**, 861-867 (2020).
15. F. H. Su and H. X. Huang, Influence of polyfunctional monomer on melt strength and rheology of long-chain branched polypropylene by reactive extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2557-2565 (2010).

Authors

San Kang; M.Sc., Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; ksan001@naver.com
 Yoo Jin Lee; B.Sc.. Student, Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; jinwhane7@naver.com
 Youn Cheol Kim; Ph.D., Professor, Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; younkim@kongju.ac.kr