

커플링제 첨가가 PVA와 무기입자 혼합함침 처리에 미치는 영향

정호윤¹ · 성용주^{2†}

접수일(2019년 10월 11일), 수정일(2019년 10월 18일), 채택일(2019년 10월 21일)

Effect of the Addition of Coupling Agent on the Performance of the Impregnation Treatment with the Mixture of PVA and Inorganic Additives

Ho-Yoon Jung¹ and Yong Joo Sung^{2†}

Received October 11, 2019; Received in revised form October 18, 2019; Accepted October 21, 2019

ABSTRACT

In this study, the effect of the addition of the coupling agent to the impregnating solutions such as polyvinyl alcohol (PVA) solution and the PVA solutions with inorganic additives were evaluated in terms of the applicability of the impregnation solutions and the properties of the impregnated paper. The viscosity of the impregnation solutions was decreased by the addition of the coupling agent, which affected the impregnated weight. The higher addition of the inorganic additives resulted in the higher viscosity and the decrease of the impregnated weight, which could be compensated by the addition of the coupling agent. Impregnated paper by using the PVA solutions with the coupling agent and the inorganic additives showed higher tensile strength and higher endurance strength, indicating that the coupling agents provided the better dispersion of inorganic additives which resulted in the better interfacial coupling of the PVA matrix and inorganic additives. However, the higher interfacial bonding between the PVA matrix and the inorganic additives led to the lower elongation properties. The opacity of the impregnated paper was improved by using the inorganic additives with the coupling agents. Those results showed that the addition of the coupling agents increased the dispersion of the inorganic additives in the PVA matrix and provided the stronger interaction between the PVA matrix and the inorganic additives.

Keywords: *Impregnation, polyvinyl alcohol, coupling agent, inorganic additives*

¹ 한국조폐공사(KOMSCO CO. Ltd., Daejeon, 34132, Republic of Korea)

² 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과(Department of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: yosung17@cnu.ac.kr

1. 서론

현재 전 세계적으로 자원순환형 친환경 정책이 폭넓게 추진됨에 따라 대표적인 친환경 재료인 지류제품에 대한 관심과 수요가 다시 증가하고 있으며, 이와 함께 소비자들의 요구 및 특성에 맞게 개발된 다양한 고품질의 인쇄 용지에 대한 수요 역시 지속적으로 증가하고 있다. 현재 유가증권에서는 일반 종이와는 다른 고강도, 고내구성 특성이 요구되며, 이를 제조하기 위하여 일반 종이의 원료인 목재펄프가 아닌 목화솜의 원료인 면 펄프를 사용하고 있다. 또한 추가적으로 고품질의 개질을 위해 합침 처리를 함으로써 종이 내부에 표면처리제가 깊숙이 침투하도록 하여 평활성과 강도적 특성 및 수분 저항성을 특별히 강화하여 유가증권 등과 같은 고부가가치 용지로 활용하고 있다.

이러한 합침처리에 활용되는 합침용액의 주요 성분인 PVA는 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc)와 같은 비닐에스테르 계열의 고분자를 비누화시켜 제조되는 수산기(-OH) 함유 선형 결정성 고분자로서, 물에 대한 용해성이 높으며 생분해성, 생체적합성, 화학적 저항성이 뛰어나 필름상태에서 우수한 인장강도, 인장탄성률, 내마모성, 수용성, 내용제성, 내유성, 산소차단성 등을 나타내며,¹⁻⁴⁾ 우수한 접착력을 가져 바인더(binder) 및 세탁용 폴 등 접착제, 필름, 화학공업, 제약업, 섬유산업, 의약 및 식품산업 등에서 광범위하게 사용되고 있는 고분자 물질이다. 현재 제지산업에서는 평활도나 치수안정성이 높고 물리적 특성이 높은 종이를 제조하는 데에 이용하고 있으며, 이러한 PVA 처리방법을 개선하여 지류제품의 기능성과 품질을 향상시키기 위한 노력들이 지속적으로 이루어지고 있다.⁵⁻⁷⁾ 최근에는 PVA에 셀룰로오스 나노피브릴을 첨가제로 사용하여 기능성을 강화하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.⁸⁻¹³⁾ 이 외에도 고분자 재료에 nano-layered silicate, carbon nano-tube 등을 첨가하거나, 무기첨가제를 첨가하여 기계적 물성 및 충격보강 효과 등이 개선된 연구가 보고되고 있다.¹⁴⁻²⁰⁾

본 연구에서는 PVA 합침처리 시 광학적 특성 등의 개선을 위하여 경제성과 품질특성이 우수한 카올린 클레이(kaolin clay) 입자를 적용하였다. 이 카올린 클레이의 경우 다양한 입자크기를 가지고 있으며, 고분자 등에 첨가되어 입자들이 고르게 분산될 경우 열안정성과 열전도

도와 같은 열적성질과 강성과 인성 등 기계적 강도가 증가한다고 보고되었다.²¹⁾ 하지만, 표면의 실라놀기(Si-OH) 존재로²²⁾ 수소결합으로 발생한 응집으로 인해 분산성이 하락하며, 고분자-고분자 및 고분자-첨가제들의 반응성과 상호작용을 감소시켜 강도가 저하되는 문제점이 발생한다고 보고된 바 있다.²³⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위하여 실라놀기를 커플링제와 반응시켜 소수성이나 특정한 작용기를 추가하는 등 고분자 매트릭스와 의 상용성을 증가시키기 위한 표면처리가 이루어지고 있다.²⁴⁻²⁶⁾

커플링제(coupling agent)란 두 개의 서로 다른 반응기를 가진 물질로 한쪽은 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 아세톡시(acetoxy), 아미노기(amino), 에폭시기(epoxy) 등의 알콕시기(alcoxy group)와 다른 한쪽은 고분자와 결합을 하는 유기 관능기로 이루어져 있어 유기질 재료와 무기질 첨가제 간의 계면 접착성을 높이고 복합재료의 특성을 향상시키는 데 사용되는 재료로 알려져 있다.²⁷⁻³⁰⁾ 커플링제 종류로는 실란계, 탄산염계, 크롬계 등 있으며 현재 실란계가 많이 사용되고 있다. 실란 커플링제의 경우 Si에 기반한 화학물질로 실리카계열 첨가제 표면의 실라놀기와 탈수화 반응을 통하여 공유결합을 형성하며, 또한 고분자 매트릭스 내 첨가제의 분산성을 향상시키며, 고분자 간 가교결합을 증가시켜 불용성의 고분자 망목구조를 형성하여 가교 특성을 향상시킨다고 보고되었다.³¹⁻³⁴⁾

본 연구에서는 PVA 기반 합침처리 시 광학적 특성 개선 효과를 가지는 무기첨가제의 사용에 따른 강도 저하 등의 문제점들을 해결하고 기능성을 향상시키기 위한 방안으로 PVA와 무기첨가제로 조성된 합침용액에 커플링제를 적용하여 그 영향을 평가하였다. 이를 통해 향후 PVA 합침처리 시 기능성과 품질을 개선하기 위한 무기첨가제 적용 기반자료를 확보하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

합침 원지는 증해표백 처리된 면린터 펄프를 사용하여 제조하였으며, 원료 면린터 펄프는 A사의 면린터 펄프 활용공정에서 사용되고 있는 상업용 디스크 리파이너를 활용하여 고해도 55°SR, 섬유길이는 100 Slick 수준으로

Table 1. Types of the coupling agents

Functional	Coupling agent name	Structure
Epoxy	3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$
Amino	N-2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane (APS)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$

Table 2. Characteristics of inorganic additives

Properties	Unit	Kaolin clay
pH		7.0
Brightness, GE	%	90.0
Particle size, Av.	μm	0.2
Residue on +325	%	0.005
Free moisture	%	1.0
Particle shape		Thin flat plate
Bulking value	L/kg	0.38
Specific gravity		2.63
Refractive index		1.56

전처리하여 펄프지료를 준비하고 이후 수초지를 제조하여 본 실험에 사용하였다. 함침용액의 제조를 위하여 PVA는 pH 6.01, 점도 27.1 cps, 검화도 99.1 mol%, 휘발분 3.8 wt%, 회분은 0.36 wt%를 사용하였다. 함침용액의 경화를 위한 봉사는 D사에서 공급하고 있는 제품(borax decahydrate, Granular, Na₂B₄O₇·10H₂O)을 사용하였다. 커플링제는 실란계열 커플링제(silane coupling agent)를 사용하였으며, 관능기는 현장 초지 조건과 지료조성 조건을 고려하여 에폭시기와 아미노기를 사용하였으며 특성은 Table 1과 같다.

무기첨가제는 B사에서 제공받은 카올린 클레이(kaolin clay)를 사용하였으며 특성은 Table 2와 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 함침용액 제조

PVA 및 무기첨가제는 고체 입자로 수용액으로 만들고, 커플링제의 경우 액상으로 증류수에 용해시켜 준비하였다. 대조구로서 무첨가 함침용액의 경우 PVA를 4% 수용액으로 제조하였으며, 200 rpm, 1시간 동안 100℃까지 끓여 충분히 녹인 후 용액의 온도를 65℃로 유지하도록 하였다. 무기첨가제를 첨가한 함침용액은 무기첨가제 수용액을 PVA 수용액에 첨가하여 200 rpm, 1시간 정도 교반시켜 함침용액을 제조하였다. 무기첨가제 및 커플링

제를 첨가한 함침용액의 경우 PVA 수용액에 첨가 하여 200 rpm, 1시간 정도 교반시킨 후, 무기첨가제 수용액을 첨가하여 200 rpm, 1시간 정도 교반시켜 제조하였으며, 각각 제조된 함침용액별 특성은 Table 3에 나타내었다.

2.2.2 경화용액 제조

경화용액은 봉사를 사용하였으며, 봉사를 수용액 상태로 2.5%의 농도로 200 rpm, 1시간 동안 100℃까지 끓여 용해한 후, 온도를 45℃로 유지하도록 하였다.

2.2.3 함침처리

KS M ISO 5269-1에 의거하여 평량 95 g/m²의 함침 원지인 수초지를 제조하였으며, Fig. 1에 함침처리과정을 나타내었다. PVA 함침용액에 수초지를 45초간 침지하였으며, 침지 후 표면에 남은 약품은 물을 이용하여 제거하였다. 함침처리 후 경화를 위하여 경화부 용액에 다시 침지하고, 침지 후 표면에 남은 약품은 물을 이용하여 제거하였다. 함침처리지의 압착 및 건조는 PTI press machine을 사용하여 압력 3.5 kg/cm², 3분간 압착하였으며, 드럼 드라이어(drum dryer, L&W, Germany)를

Table 3. Composition of the various impregnating solution samples

PVA (%)	Impregnating solutions		
	Coupling agent (%)		Inorganic additives (%)
	Epoxy	Amino	
4	-	-	-
4	-	-	1
	-	-	2
	-	-	3
	-	-	4
4	1	1	1
	2	2	2
	3	3	3
	4	4	4

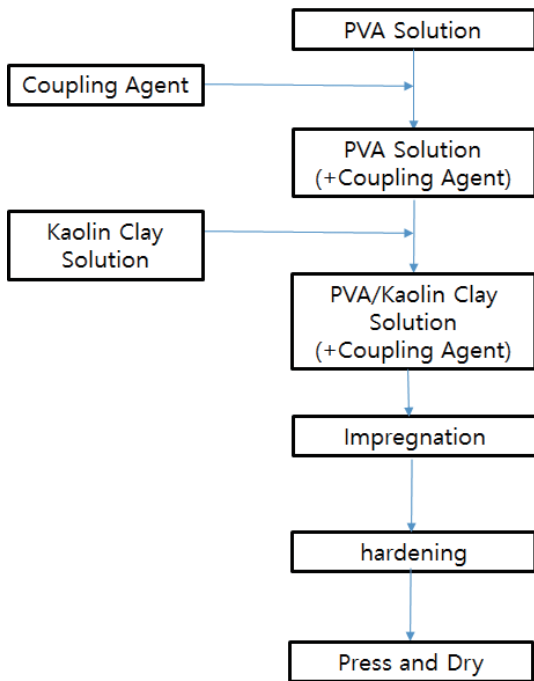


Fig. 1. Preparation procedure of the impregnated paper samples.

사용하여 건조시켰다.

2.2.4 함침용액 및 함침처리지 평가방법

2.2.4.1 함침용액의 점도 평가

각 함침용액에 대한 점도를 측정하였으며, 이때 브룩필드 저전단 점도계(Brookfield, U.S.A.)를 사용하여 Spindle No.1 Rota, 30 rpm에서 측정하였다.

2.2.4.2 함침처리지 물성 평가

함침처리지는 온습도 조건(23℃, 50%)에서 조습처리한 후 KS M ISO 규격에 의거하여 물성을 측정하였다. 인장강도 및 신장률은 KS M ISO 1924-2에 의거하여 시편은 폭 15 mm, 스펠 100 mm가 되도록 제조하여 인장강도 측정기(Frank-PTI, Tensile tester, horizontal TS, Germany)를 사용하여 인장속도 20±5 mm/min 정속신장형 인장시험법으로 측정하였다. 내절도는 KS M ISO 5626에 의거하여 시편을 제조하였으며 측정기는 Schopper-Type Frank-PTI를 사용하여 측정하였다. 백색도 및 불투명도는 KS M ISO 2470, 2471에 의거하여 색차계(L&W Elrepho)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 함침용액 점도 변화

고분자 함침액의 점도는 온도와 전단율에 영향을 받는데, 일반적으로 고분자의 온도와 전단율이 증가할수록 점도가 감소하며 이는 유동능력이 더 좋아짐을 의미한다. 즉, 용액의 점도가 감소하면 유동성이 증가하며 이는 함침처리 시 용액이 원지 내부로 침투하는 효과가 증가되며, 물성 발현 등 종이의 특성에 영향을 미치게 된다.

커플링제의 첨가에 따른 함침용액의 점도 변화를 평가하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 커플링제 미첨가 시 함침용액의 점도를 비교한 결과, 무기첨가제 첨가량이 증가함에 따라 점도는 비례적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 PVA 함침용액에 무기첨가제가 혼합됨에 따라 함침용액의 농도가 증가하였기 때문으로 판단되었다.

커플링제 첨가에 따른 함침용액의 점도를 비교한 결과, 기존 PVA 4% 함침용액과 비교하여 점도는 감소하였으며, 이는 커플링제가 함침용액의 분산성을 향상시켜 유동성을 더 증가시켰기 때문으로 판단되었다. 무기첨가제 첨가량이 증가할수록 점도는 감소하였으나 일정하게 유지되었다. 관능기의 종류에 따른 점도는 큰 변화가 없었다.

3.2 함침처리지 함침량 분석

Fig. 3은 함침용액의 특성에 따른 함침량의 변화를 나타낸 것으로 이때 함침량은 함침처리 전 원지와 함침처리 후 원지의 무게를 측정 후 그 차이를 평량으로 환산하여 용액의 함침량을 계산하였다. 커플링제 미첨가 시 함침용액 내 무기첨가제의 첨가량이 증가할수록 원지 내 함침

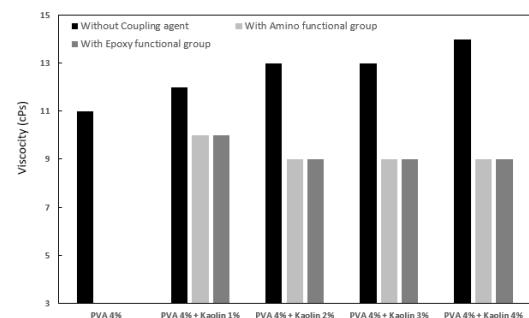


Fig. 2. The viscosity of impregnating solutions depending on the coupling agent types.

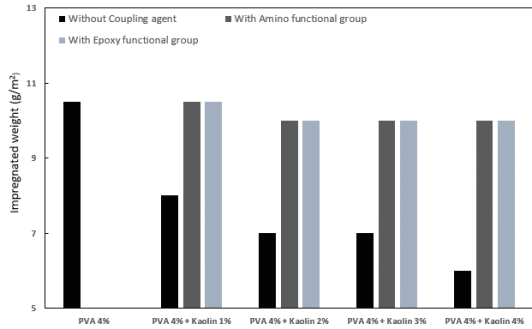


Fig. 3. Impregnated weight after impregnated treatments depending on the coupling agent types and the addition ratio of inorganic additives.

량은 점점 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 용액의 점도가 증가하면서 함침용액이 원지 내부로 침투하는 효과가 감소하였기 때문으로 판단되었다. 커플링제 첨가 후 무기첨가제를 첨가한 함침용액의 경우, 1% 첨가 시 기존 PVA 함침용액과 함침량은 동일하였으며, 첨가량이 증가하면서 함침량은 감소하였으나 일정하게 유지되었다.

3.3 함침처리 물성변화 평가

3.3.1 인장강도 변화

커플링제 첨가 및 무기첨가제 첨가량에 따른 함침처리지의 인장강도의 변화를 평가하여 Figs. 4와 5에 나타내었다. PVA 함침용액에 무기첨가제를 첨가하여 함침처리한 함침처리지는 PVA 함침용액으로 함침한 함침처리지보다 인장강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 무

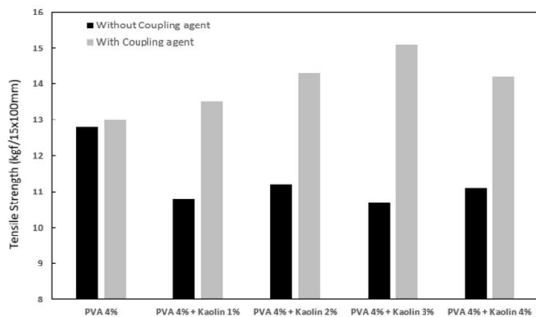


Fig. 4. Tensile strength of impregnated paper depending on the addition ratio of inorganic additives.

기첨가제가 PVA 함침용액과 결합되지 않고 함께 원지 내로 침투하여 입체적으로 섬유 간 재결합을 방해하는 원인이 되기 때문으로 판단되었다.

커플링제 첨가 후 무기첨가제 첨가량에 따른 함침처리지의 인장강도는 커플링제 미처리와 비교 시 증가하였으며, 첨가량이 3%일 때 가장 증가하였다. 이는 커플링제의 실란 분자가 유기 관능기와 반응하고 카올린 내 가수분해된 실란올기와 강하게 결합하여 계면 결합력을 증진시키기 때문인 것으로 판단되었다. 커플링제가 PVA 고분자와 무기첨가제 카올린 사이의 가교 역할을 함으로써 결합력을 증대시키고 함침용액의 분산성을 향상시켜 강도가 증가한 것으로 판단되었다.^{35,36)} 무기첨가제 4% 첨가의 경우 3% 첨가보다 인장강도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

커플링제 종류에 따른 특성 변화를 비교한 결과, 에폭시기인 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane을 적용하였을 때 인장강도의 증가효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 커플링제의 분자구조에 기인하며 3개의 에폭시기와 1개의 에폭시링을 가지고 있어 위 구조가 가수분해 반응을 통하여 poly(ethylene oxide)(PEO)를 형성하는 것에 기인한 것으로 판단되었다. PEO는 반응성이 높아 커플링제 표면의 실라놀기와 수소결합으로 $-SiO-O-CH_2CH_2-$ 를 형성하여 고분자 매트릭스 내 분산성 향상 및 강도 향상에 영향을 준 것으로 판단되었다.²⁰⁾ 아미노기의 경우에도 강도는 향상되는 효과가 나타났으나 에폭시기 기반의 커플링제의 경우보다는 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

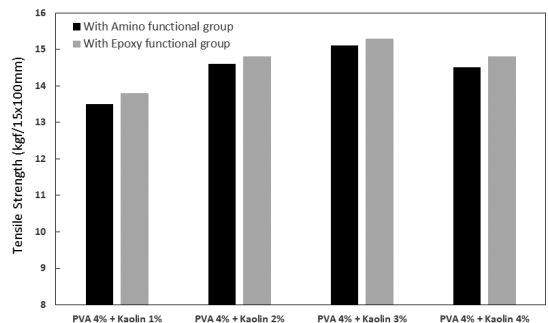


Fig. 5. Tensile strength of impregnated paper depending on the coupling agent types.

3.3.2 신장률 변화

Figs. 6과 7은 커플링제 첨가 및 무기첨가제 첨가량에 따른 함침처리지의 신장률 변화를 보여준다. 신장률은 커플링제의 미첨가와 첨가 시 둘 다 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 무기첨가제인 카올린 내 실리카의 실라놀기로 인하여²²⁾ 무기첨가제가 PVA 함침용액과 결합되지 않고 함께 원지 내로 침투하여 입체적으로 섬유 간 재결합을 방해하는 원인이 되기 때문으로 판단되었다. 커플링제를 적용한 경우에는 PVA와 무기첨가제의 결합력 증가로 신장률이 감소한 것으로 판단되었다. 커플링제 종류에 따른 신장률 비교 결과, 관능기의 종류와 관계없이 모두 감소하며 큰 차이는 나타나지 않았다.

3.3.3 내절도 변화

커플링제 첨가 및 무기첨가제 첨가량에 따른 함침처리

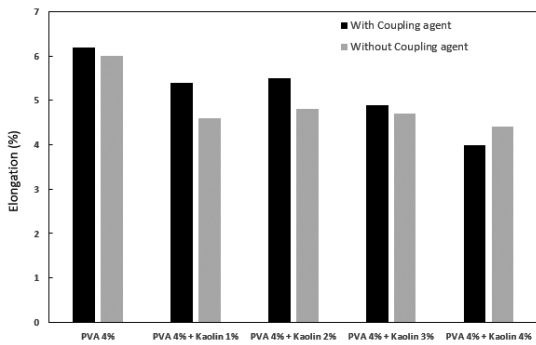


Fig. 6. Elongation of impregnated paper depending on the addition ratio of the inorganic additives.

지의 내절도를 비교평가하여 Fig. 8에 나타내었다. 커플링제 미첨가 시 무기첨가제 첨가에 따라 함침처리지는 기존 PVA 함침처리지보다 내절도는 감소하는 경향을 나타내었다. 커플링제를 첨가하고 무기첨가제를 첨가한 함침처리지의 내절도는 점점 증가하다가 3%일 때 가장 내절도가 증가하였다.

커플링제 종류에 따른 변화를 비교한 결과, 에폭시기로 처리한 함침처리지의 내절도가 아미노기에 비해 조금 더 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3.3.4 불투명도 변화

Fig. 9는 커플링제 첨가 및 무기첨가제 첨가량에 따른 함침처리지의 불투명도를 비교한 결과를 나타낸 것이다. 커플링제 미첨가 시 무기첨가제 첨가에 따라 불투명도는 기존 대비 2.5% 증가하였으며, 첨가량이 3% 일 때 가장

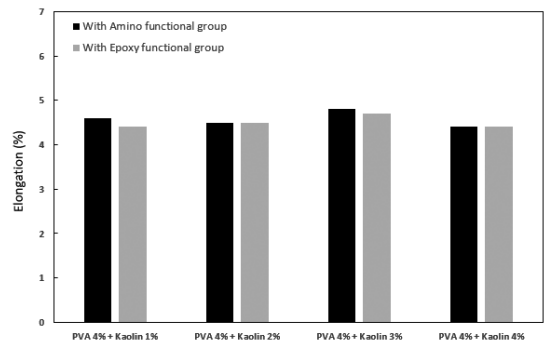


Fig. 7. Elongation of impregnated paper depending on the coupling agent types.

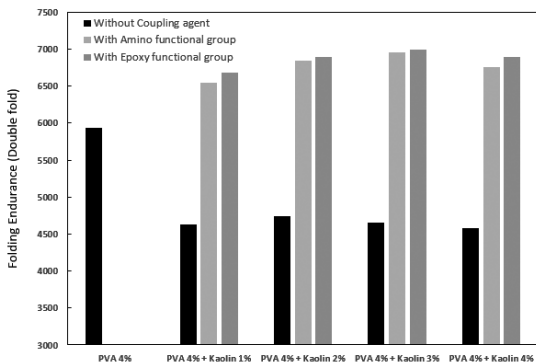


Fig. 8. Folding endurance of impregnated paper depending on the addition ratio of inorganic additives.

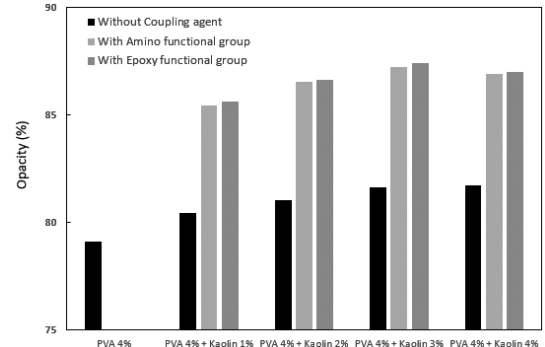


Fig. 9. Opacity of impregnated paper depending on the addition ratio of inorganic additives.

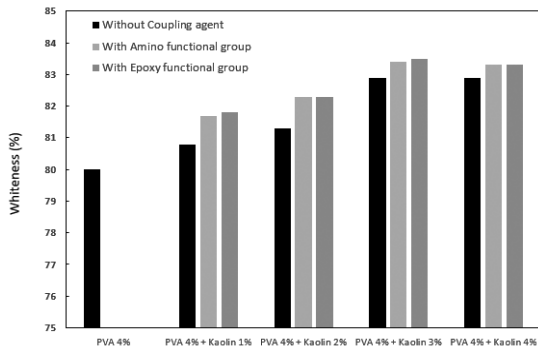


Fig. 10. Whiteness of impregnated paper depending on the ratio of inorganic additives.

증가하였다. 커플링제 첨가 후 무기첨가제를 첨가한 함침처리지의 경우 기존 PVA 함침처리지보다 불투명도가 8% 정도 증가하였으며, 무기첨가제만 투입하여 제조한 함침지보다 약 5% 정도 증가하였다. 이는 커플링제가 무기첨가제와 PVA의 결합력을 향상시키고 친화력을 증가시켰으며 PVA 고분자 내 무기첨가제 분산을 향상시켜 불투명도가 크게 증가한 것으로 판단되었다. 커플링제 종류에 따른 함침처리지의 불투명도 비교 결과, 유의한 차이가 나타나지 않는 것을 볼 수 있었다.

3.3.5 백색도 변화

커플링제 첨가 및 무기첨가제 첨가량에 따른 함침처리지의 백색도를 비교한 결과, Fig. 10에서 볼 수 있듯이 커플링제 미첨가 시 무기첨가제를 첨가하면서 백색도는 기존 대비 3% 증가하였으며, 첨가량이 3%일 때 가장 증가하였다. 커플링제 첨가 시의 경우 무기첨가제만을 처리한 경우에 비해 백색도의 증가 정도가 더욱 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 커플링제 종류에 따른 백색도 비교 결과, 유의한 차이는 나타나지 않았다.

4. 결론

본 연구에서는 무기첨가제가 적용된 함침용액의 특성인 커플링제의 적용에 의해 나타나는 변화와 이에 따라 나타나는 함침지의 물성 및 품질특성의 변화를 평가하였다. 커플링제 처리에 의해 함침용액의 점도는 기존 PVA 함침용액 대비 감소하였으며, 이는 커플링제의 분산 효

과로 인한 함침용액의 유동성이 증가한 것으로 판단된다. 이러한 함침용액의 유동성 개선효과로 인해 함침량의 증가를 가져오는 것을 확인할 수 있었다. 커플링제 처리 후 무기첨가제를 첨가한 함침용액의 함침처리지 물성을 비교한 결과 인장강도, 내절도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 커플링제의 적용으로 함침용액의 분산성 향상 및 고분자와 무기입자의 계면 결합력 증가로 인한 강도 향상에 긍정적 영향을 미친 것으로 판단되었다. 신장률의 경우 커플링제 처리에 따른 PVA와 무기첨가제의 계면 결합력 증가로 인하여 신장률은 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 불투명도와 백색도의 경우 무기첨가제의 적용이 많을수록 증가하였고 특히, 커플링제의 적용 시 함침용액 내에서 무기첨가제의 분산성 향상으로 인해 불투명도 및 백색도가 추가적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 이러한 무기첨가제와 PVA의 고분자 물질의 혼합 함침액 조성 및 적용에 있어서 적절한 커플링제의 적용은 무기입자의 분산성과 함침용액의 유동성 개선을 가져오므로써 함침공정 및 함침지의 물성개선에 효과적으로 활용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

Literature Cited

1. Tan, B. K., Ching, Y. C., Poh, S. C., Abdullah, L. C., and Gan, S. N., A review of natural fiber reinforced poly(vinyl alcohol) based composites: Application and opportunity, *Polymers* 7: 2205–2222 (2015).
2. Hassan, C. M., and Peppas, N. A., Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods, *Biopolymers·PVA Hydrogels Anionic Polymerisation Nanocomposites*, Springer, Heidelberg, Berlin, pp. 37–65 (2000).
3. Levine, M., Ilkka, G., and Weiss, P., Relation of the critical surface tension of polymers to adhesion, *Jr. of Polymer Science, Part B: Polymer Letters* 2(9):915–919 (1964).
4. Tadavarthy, S. M., Moller, J. H., and Amplatz,

- K., Polyvinyl alcohol (Ivalon)—a new embolic material, *American Jr. of Roentgenology* 125(3):609–616 (1975).
5. Hentzschel P., Pigment Coating and Surface Sizing of Paper, Paltakari J. (ed.) Papermaking Science and Technology Book Series, Vol. 11, Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, Helsinki, Finland, pp. 246–255 (2009).
 6. Kim, T. Y., Joung, Y. J., Heo, Y. D., Kim, D., and Sung, Y. J., Effects of relative humidity on the physical properties of PVA impregnated paper, *Journal of Korea TAPPI* 42(3):37–42 (2010).
 7. Yoon, S. and Park, J. M., Mechanical property variations of handsheets by mixing ratios of Sw-BKP, Hw-BKP, and PVA fibers, *Journal of Korea TAPPI* 47(4):60–65 (2015).
 8. Fahma, F., Hori, N., Iwata, T., and Takemura, A., PVA nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers from oil palm empty fruit bunches (OPEFBs), *Emirates Jr. of Food and Agriculture* 29(5):323–329 (2017).
 9. Oishi, Y., Nakaya, M., Matsui, E., and Hotta, A., Structural and mechanical properties of cellulose composites made of isolated cellulose nanofibers and poly(vinyl alcohol), *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 73:72–79 (2015).
 10. Lu, J., Wang, T., and Drzal, L. T., Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39(5):738–746 (2008).
 11. Liu, D., Sun, X., Tian, H., Maiti, S., and Ma, Z., Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites, *Cellulose* 20:2981–2989 (2013).
 12. Park, H., Lee, J., Park, H., Lee, S., and Youn, H. J., Preliminary study on effect of addition of cellulose nanofibrils on impregnation of polyvinyl alcohol into paper, *Journal of Korea TAPPI* 49(4):97–103 (2017).
 13. Park, H., Park, H., Lee, J., Lee, S., Park, S. Y., and Youn, H. J., Characterization of a polyvinyl alcohol–cellulose nanofibril suspension, *Journal of Korea TAPPI* 51(4):36–43 (2019).
 14. Strawhecker, K. E. and Manias, E., Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites, *Chemistry of Materials* 12(10):2943–2949 (2000).
 15. Horikoshi, T., Ogawa, A., Saito, T., Hoshiro, H., Fischer, G., and Li, V., Properties of polyvinyl alcohol fiber as reinforcing materials for cementitious composites, *Proceedings of the International RILEM Workshop on High Performance Fiber Reinforced Cementitious Composites in Structural Applications*, Bagneux, France, pp. 145–153 (2006).
 16. Li, V. C., Horikoshi, T., Ogawa, A., Torigoe, S., and Saito, T., Micromechanics-based durability study of polyvinyl alcohol-engineered cementitious composite, *Materials Jr.* 101(3):242–248 (2004).
 17. Choi, Y. Y., Lee, S. H., and Ryu, S. H., Effect of silane functionalization of montmorillonite on epoxy/montmorillonite nanocomposite, *Polymer Bulletin* 63(1):47–55 (2009).
 18. Li, C. and Chou, T. W., Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces, *Composites Science and Technology* 63(11):1517–1524 (2003).
 19. Yoo, T., Cho, C., Cho, U., Lee, J. R., and Kim, S., Preparation and characterization of epoxy nanocomposites incorporated with aminosilane functionalized montmorillonite, *Biomaterials Research* 15(2):60–65 (2011).
 20. Nam, Y. S., Yu, J. K., Park, G. W., Kim, H. J., Kim, D. G., Kim, M., and Hyun, K., Effect of surface modification of hollow glass microspheres (HGM) in rubber composites, *Polymer (Korea)* 43(4):567–574 (2019).

21. Choi, Y. S. and Chung, I. J., Comprehending polymer-clay nanocomposites and their future works, *Korean Chemical Engineering Research* 46(1):23-36 (2008).
22. Frost, R. L. and Vassallo, A. M., The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy, *Clays and Clay Minerals* 44(5):635-651 (1996).
23. Messersmith, P. B. and Giannelis, E. P., Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites, *Chemistry of Materials* 6(10):1719-1725 (1994).
24. Park, S. J. and Cho, K. S., Filler-elastomer interactions: Influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites, *Jr. of Colloid and Interface Science* 267(1):86-91 (2003).
25. Hong, C., Bae, J., Lee, Y., Lee, C. S., Jho, J., and Nam, B., Preparation of polypropylene/clay nanocomposites using aminosilane treated clay, *Polymer (Korea)* 30(4):318-325 (2006).
26. Choi, S. S., Nah, C., and Jo, B. W., Properties of natural rubber composites reinforced with silica or carbon black: Influence of cure accelerator content and filler dispersion, *Polymer International* 52(8):1382-1389 (2003).
27. Park, S. J. and Jin, F. L., Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride, *Polymer Degradation and Stability* 86(3):515-520 (2004).
28. Na, H. Y., Yeom, H. Y., Yoon, B. C., and Lee, S. J., Cure behavior and chemorheology of low temperature cure epoxy matrix resin, *Polymer (Korea)* 38(2):171-179 (2014).
29. Morell, M., Ramis, X., Ferrando, F., Yu, Y., and Serra, A., New improved thermosets obtained from DGEBA and a hyperbranched poly(ester-amide) *Polymer* 50(23):5374-5383 (2009).
30. Park, S. J., Kim, T. J., and Lee, J. R., Cure behavior of diglycidylether of bisphenol A/trimethylolpropane triglycidylether epoxy blends initiated by thermal latent catalyst, *Jr. of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38(16):2114-2123 (2000).
31. Nho, J. S., Choi, S. H., Kim, T. J., Park, C. K., and Oh, B. J., Study of water stability of MDF cement composite by addition of silane coupling agent, *J. Korean Ceram. Soc.* 35(5):421-428 (1998).
32. Kobayashi, T., A few trials for improvement in water resistance of macrodefect-free cements, *Proceedings of the VIIIth International Congress on Polymers in Concrete*, Oostende, Belgium, pp. 527-532 (1995).
33. Kang, J. H., Lyu, S. G., and Sur, G. S., Nanocomposites from epoxy resin and layered minerals, *Polymer (Korea)* 24(4):571-577 (2000).
34. Ryu, H. S., Lee, Y. S., Lee, J. C., and Ha, K., Modification of silica nanoparticles with bis[3-(triethoxysilylpropyl)] tetrasulfide and their application for SBR nanocomposite, *Polymer (Korea)*, 37(3):308-315 (2013).
35. Lee, D. S., Lee, S. Y., Min, B. G., Seo, Y. S., Lee, B. H., and Park, S. J., Effect of silane coupling agent on thermal stability and adhesion properties of DGEBA epoxy resin, *Polymer (Korea)* 38(6):787-790 (2014).
36. Wah, C. A., Choong, L. Y., and Neon, G. S., Effects of titanate coupling agent on rheological behaviour, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled polypropylene, *European Polymer Jr.* 36(4):789-801 (2000).