

MDI-페놀 부가물과 Diethylenetriamine으로 구성된 경화제 조성물에 의한 에폭시 수지의 경화 거동

김대중 · 이대수 · 이연식[†]

전북대학교 화학공학부

(2017년 1월 23일 접수, 2017년 5월 18일 수정, 2017년 8월 22일 채택)

Curing Behavior of an Epoxy Resin with Hardener Formulations Composed of MDI-phenol Adduct and Diethylenetriamine

Daejung Kim, Dai-Soo Lee, and Youn-Sik Lee[†]

Division of Chemical Engineering, Nanomaterials Processing Research Center, Chonbuk National University,
567 Baekje-Daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54898, Korea

(Received January 23, 2017; Revised May 18, 2017; Accepted August 22, 2017)

초록: 에폭시 수지를 이용한 탄소섬유강화 플라스틱의 재활용을 위해 탄소섬유를 회수하기 위한 열분해에서 생성되는 유기물들 가운데 페놀류가 가장 큰 비중을 차지한다. 본 연구에서는, 이들을 재활용하는 방안에 대한 연구의 일환으로 페놀(P)과 4,4'-디페닐메탄다이이소시아네이트(MDI)로부터 부가물 PMDI를 제조하고, 디에틸렌트리아민(DETA)과 PMDI로 구성된 경화제 조성물을 제조하여 비스페놀계 에폭시 수지의 경화거동을 연구하였다. PMDI의 함량이 0에서 20 wt%로 증가함에 따라, 경화 개시온도는 59 °C에서 72 °C로 증가하였고 경화반응 활성화에너지가 감소하였으며 경화속도는 증가하였다. 그러나 가교밀도의 감소로 인해 경화된 에폭시의 유리전이온도는 141 °C에서 135 °C로 감소하였고, 고무상 탄성영역에서의 탄성률은 19.5 MPa에서 8.8 MPa로 감소하였다. 이러한 연구결과로부터 PMDI 부가물이 경화제 조성물 형태로서 에폭시 경화제로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract: Phenols are one of major organic components generated on pyrolysis of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) based on epoxy resins for recycling. In this study, phenol (P) was reacted with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) to give a PMDI adduct. Then curing behavior of a bisphenol A based epoxy resin with formulated hardeners composed of diethylenetriamine and PMDI was studied. As the PMDI content increased from 0 to 20 wt%, the curing onset temperature increased from 59 to 72 °C, and the curing rate also increased with decrease in the activation energy of the cure. However, the glass transition temperature of the resulting cured epoxy decreased from 141 to 135 °C, and the storage modulus in the rubbery plateau region decreased from 19.5 to 8.8 MPa, due to decrease in the crosslinking density. This study indicates that PMDI and possibly any other phenols-MDI adducts can be used as hardeners when formulated with other common hardeners.

Keywords: CFRP recycling, epoxy resin, phenol-MDI adduct, hardener, curing behavior.

서 론

탄소섬유강화플라스틱(carbon fiber-reinforced plastic, CFRP)은 탄소섬유를 에폭시 수지와 같은 고분자 수지에 함침시키고 몰딩(molding)을 거쳐 제조되는 복합재료의 한 형태로서, 뛰어난 내부식성과 기계적 강도 때문에 항공, 자동차, 스포츠 산업분야 등에 광범위하게 사용되고 있다.¹ 최근

CFRP의 세계 시장이 급격히 성장함에 따라 CFRP의 소비 증가와 함께 CFRP 폐기물도 증가하고 있다.² CFRP 폐기물은 제조 공정에서 발생하는 프리프레그(prepreg) 및 경화물 불량품, 수명을 다한 CFRP 제품 등이다.

폐 CFRP의 경우, 열경화성 수지(예: 에폭시)로부터 탄소섬유와 충전제 등의 분리가 매우 어렵기 때문에 현재 대부분이 재활용되지 못하고 소각되거나 단순히 매립되고 있다.³ 그러나 스스로 분해되지 않는 폐 CFRP의 증가는 환경적인 문제를 발생시키고, 동시에 고비용으로 제조된 탄소섬유의 손실을 초래하고 있다.⁴ 이러한 환경적인 측면과 경제적인 측면에서 폐 CFRP의 재활용에 대한 연구는 매우 중요하다고 판단되고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yosklear@jbnu.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

최근 고분자 복합재의 재활용을 위한 연구들이 활발하게 진행되고 있으며, 기계적 분쇄공정,^{5,6} 열분해공정과⁷⁻¹⁰ 화학적 분해공정이¹¹⁻¹³ 고려되고 있다. 열분해 공정으로부터 회수된 탄소섬유의 열 안정성, 화학적 안정성, 기계적 강도 등의 특성들은 일반적으로 원래의 탄소섬유와 유사하기 때문에, 다시 고분자 수지와 결합시켜 재생 CFRP를 제조하거나 비구조적인 제품에 이용할 수 있다.³ 한편, CFRP의 에폭시 수지가 열분해 혹은 화학적 분해 공정을 통하여 저분자 유기물로 회수되는 경우, 다른 고분자 수지를 제조하는데 활용되거나 열분해공정에 필요한 연료로 사용될 수 있을 것이다. 폐 CFRP들로부터 회수된 탄소섬유의 재활용 연구는 활발히 이루지고 있으나,¹⁴ 에폭시 분해물의 재활용에 대한 연구들은 문헌에 발표된 것이 미미한 것으로 판단되고 있다.

Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)계 에폭시 수지와 diaminophenyl sulfone(DDS)로부터 제조된 에폭시 수지를 330 °C에서 열분해하고, 분해물을 회수하여 GC-MS로 분석한 결과, 페놀류(62%)와 벤젠유도체(30%)가 거의 대부분을 차지하는 것으로 보고되었다.¹⁵ 페놀류는 4,4'-methylene diisocyanate(MDI)와 반응하여 부가물을 생성하는데, 우레탄 결합이 존재하기 때문에 에폭시 수지의 경화제로서 사용될 수 있을 것으로 판단하였다. 그러나 이러한 부가물의 에폭시 경화 거동에 대한 연구결과는 아직까지 문헌에 발표된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 단순한 페놀(P)을 MDI와 반응시킴으로써 부가물 PMDI를 제조하고 지방족 아민 경화제로서 diethylenetriamine(ETA)와 혼합하여 에폭시 수지 경화제 조성물을 제조하였으며, 이를 DGEBA계의 에폭시 수지와 혼합하여 열적 특성과 경화거동을 고찰하였다.

실 험

시약. Diglycidyl ether of bisphenol A(YD-128, epoxy equivalent weight: 187 g/eq)계의 에폭시 수지는 국도화학으로부터 구입하여 사용하였다. Diethylenetriamine(ETA, 98.5%)과 methylene chloride(MC, 99.5%)는 삼전화학으로부터 구입하였으며, 입고된 그대로 각각 에폭시 경화제와 용매로 사용하였다. 4,4'-Methylene diphenyl diisocyanate(MDI) 단량체와 페놀(99%)은 각각 BASF와 대정화학 제품을 별도의 정제 없이 사용하였다. Tetrahydrofuran(THF, 99.5%)은 삼전화학으로부터 구입하고 24시간 동안 분자체(molecular sieves)를 사용하여 수분을 제거한 후에 사용하였다. Dibutyltin dilaurate(DBTDL, 95%)는 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였다. DGEBA계 에폭시 수지와 범용 경화제 ETA의 화학구조는 Table 1에 나타났다.

PMDI 합성. 환류냉각기가 설치된 250 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기에서 MDI(3.75 g, 0.015 mol)를 THF(75 mL)에 용해시키고 60 °C로 유지한 후, 페놀(2.8 g,

Table 1. Chemical Structures of Epoxy DGEBA and DETA

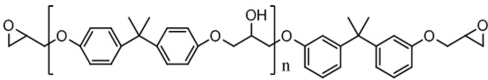
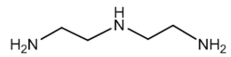
Material	Chemical structure
DGEBA	
DETA	

Table 2. Sample Code of Hardeners

Sample code	P-MDI (wt%)	DETA (wt%)	AHEW (g/eq)
PMDI/DETA-0	-	100	21
PMDI/DETA-10	10	90	23
PMDI/DETA-20	20	80	25

0.03 mol)을 THF(75 mL)에 용해시켜 주입하였으며 DBTDL (0.06 g)를 첨가하고 6시간 동안 반응시켰다. 반응 후 생성된 흰색 고체를 여과하고 70 °C 오븐에서 24시간 동안 건조하였다(5.66 g, 수율 86%). 융점 190-195 °C. IR(KBr, cm⁻¹) 1723(우레탄 결합 CO), 3300(우레탄 결합 NH). ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, ppm) 4.8(2H, s, -CH₂); 6.45(4H, d, *p*-이치 환벤젠 수소); 6.75(10H, m, 방향족고리 수소); 7.16(4H, d, *p*-이치환벤젠 수소); 9.36(2H, s, 우레탄 결합 NH).

PMDI는 흰색고체로 에폭시 수지 액체(YD-128)에 용해되지 않았다. 또한 PMDI의 활성수소당량(active hydrogen equivalent weight, AHEW)은 219 g/eq로 매우 큰 편이다. 따라서 본 연구에서는 PMDI와 ETA를 Table 2에 나타낸 바와 같이 혼합하여 경화제 조성물을 제조하였다. 그리고 에폭시 수지와 경화제들을 양론비로 혼합하여 균일하게 용해시킨 후 경화반응 특성을 고찰하고 경화시편을 캐스팅하였다.

기기 및 분석. PMDI의 화학구조는 적외선 분광법(FTIR spectrometer, Jasco, FT/IR-4100)과 핵자기공명법(NMR, 400 MHz FT/NMR spectrometer, JEOL Ltd., JNM-AL400)을 활용하여 확인하였다. 에폭시 수지의 발열 경화 특성은 시차주사 열량측정법(differential scanning calorimetry, DSC, SHIMADZU, DSC-60 Plus)으로 측정하였다. 경화된 에폭시 수지의 동역학적 분석(dynamic mechanical analysis, DMA)은 TA Instruments사의 Q800을 이용하여 실시하였다.

결과 및 토론

Figure 1에 나타난 반응으로 페놀과 MDI를 반응시켜 PMDI를 제조하였다.¹⁶ 페놀의 하이드록실기(-OH)와 MDI의 이소시아네이트기(-NCO)의 반응여부를 확인하기 위해 반응물과 생성물의 FTIR 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 Figure

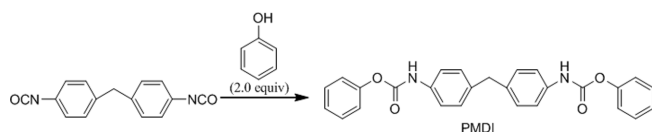


Figure 1. Reaction mechanism of PMDI.

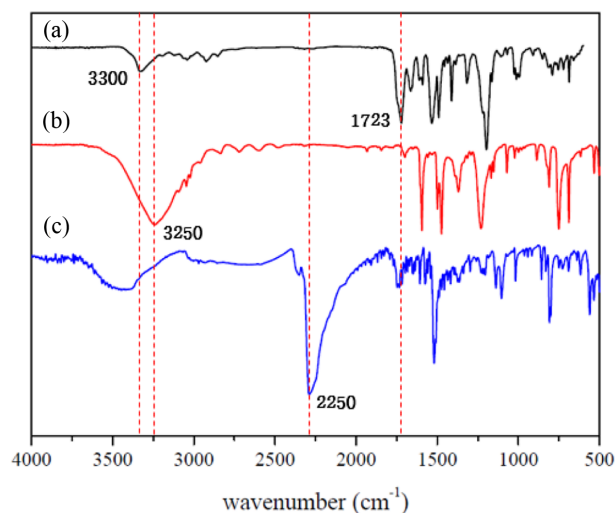
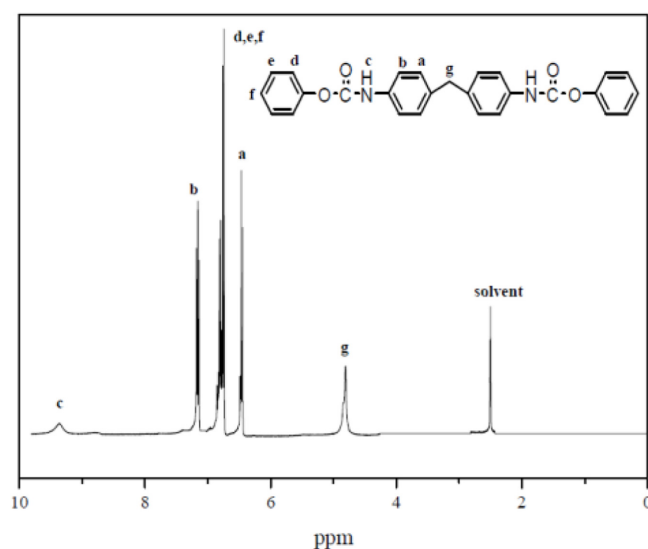


Figure 2. FTIR spectra: (a) PMDI; (b) phenol; (c) MDI.

Figure 3. ¹H NMR spectrum of PMDI.

2에 나타났다. 페놀 스펙트럼은 3250 cm⁻¹ 근처에서 하이드록실기의 흡수 피크를 나타냈으며 MDI 스펙트럼은 2250 cm⁻¹ 근처에서 이소시아네이트기를 나타내었다. 생성물의 스펙트럼에서는 -OH기와 -NCO기에 대한 흡수피크가 나타나지 않는 대신 우레탄결합(-NHCO)의 -NH와 -C=O 피크가 각각 3300과 1723 cm⁻¹에서 나타났다. PMDI에 대한 ¹H NMR 스펙트럼은 Figure 3에 나타났다. ¹H NMR 스펙트럼에 나타난

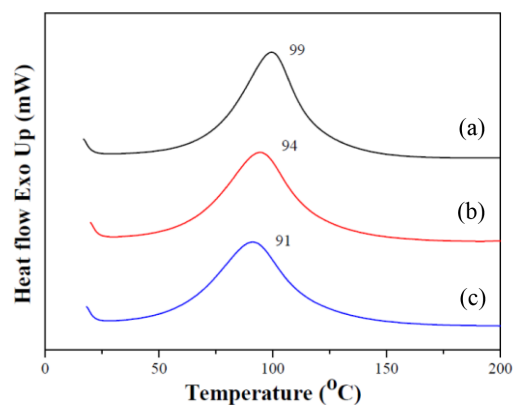


Figure 4. DSC thermograms for reaction mixtures of YD-128 and formulated hardeners at a scanning rate of 10 °C/min in a nitrogen atmosphere: (a) PMDI/DETA-0; (b) PMDI/DETA-10; (c) PMDI/DETA-20.

Table 3. Summary on Curing Onset Temperature, Peak Temperature and End Temperature, along with Heat of Reaction, Measured for Curing YD-128 with PMDI/DETA Formulations

Sample code	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	T_{end} (°C)	ΔQ_0 (J/g)
PMDI/DETA-0	72	99	121	508
PMDI/DETA-10	63	94	121	497
PMDI/DETA-20	59	91	119	486

모든 피크들에 대한 흡수 위치와 상대적인 면적은 예측하는 바와 정확하게 일치하여 페놀과 MDI의 반응으로 PMDI가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다.

일정량의 에폭시 수지와 경화제 조성물을 양론적으로 취하여 혼합하여 얻어진 반응물에 대하여 실온과 질소분위기에서 DSC에서 250 °C까지 10 °C/min 속도로 가열하며 경화 반응이 수반하는 발열 특성을 확인한 결과를 Figure 4에 나타내고 주요 특성 값들을 Table 3에 나타냈다.

PMDI/DETA에 의한 에폭시 수지의 경화는 59-72 °C에서 시작되었고 119-121 °C에서 종료되었는데, PMDI 무게 함량이 0에서 20%로 증가함에 따라 조성물의 AHEW 값이 21에서 25 g/eq로 증가하였으며, YD-128의 경화 개시온도와 경화 종료온도는 각각 99 °C에서 91 °C 그리고 121 °C에서 119 °C로 조금씩 감소하였다. 이러한 결과는, 에폭시 수지의 경화반응이 PMDI에 의하여 낮은 온도에서도 가능하기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 단위 무게당 경화열이 감소한 것은 AHEW 값이 증가하였기 때문이다. 위에서 관찰된 경화 특성을 고려하여 80 °C에서 2시간, 120 °C에서 3시간, 그리고 150 °C에서 2시간 경화시킨 시편을 이용하여 측정된 DMA 실험 결과인 온도에 따른 저장탄성률, 손실탄성률 및 tan δ 값을 Figure 5에 나타냈다.

Figure 5의 tan δ 피크에 근거한 가교 에폭시들의 T_g 는 Table

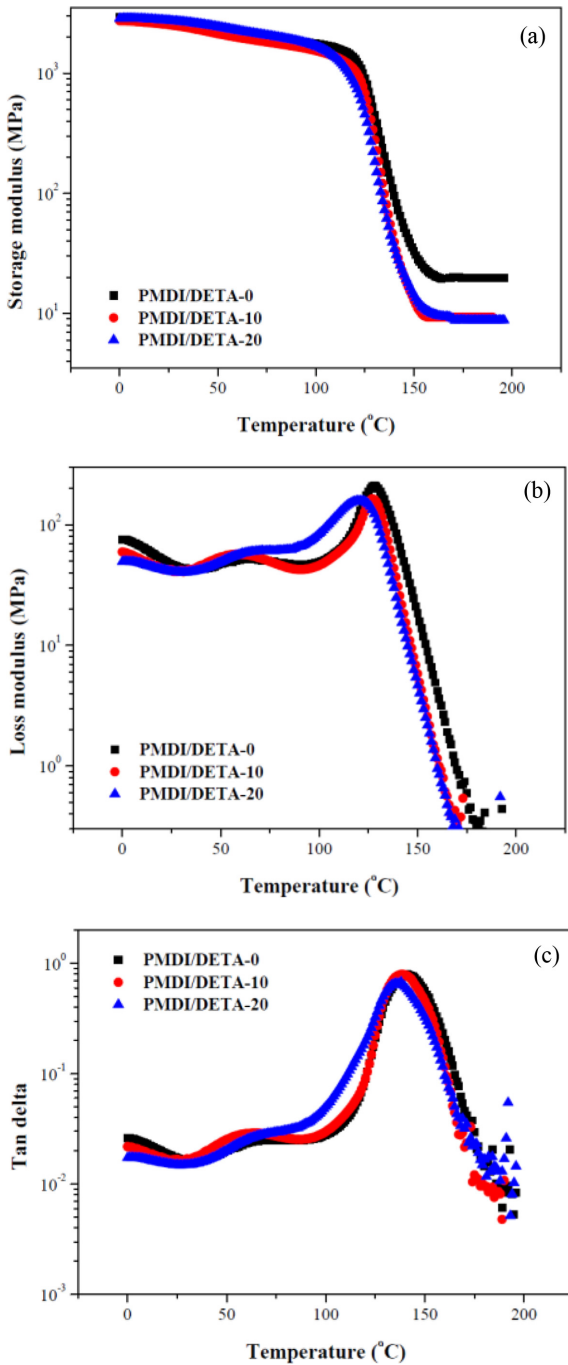


Figure 5. DMA curves of cured epoxy resins prepared from YD-128 and formulated hardeners (frequency 1 Hz, heating rate 3 °C/min): (a) storage modulus; (b) loss modulus; (c) $\tan \delta$.

4에 나타낸 바와 같다. 경화제 조성물에서 PMDI의 무게 함량이 0~20%로 증가함에 따라 경화 에폭시의 T_g 는 141 °C에서 135 °C로 감소하였다. 이러한 결과는 경화제 조성물에서 PMDI의 무게 함량이 증가함에 따라, 경화된 에폭시의 가교 밀도가 상대적으로 낮아지기 때문이다. 또한 이러한 결과는

Table 4. DMA-based ($\tan \delta$) T_g Values of the Cured Epoxy Resins Prepared from Epoxy YD-128 and PMDI/DETA Formulations

Sample code	T_g (°C)
PMDI/DETA-0	141
PMDI/DETA-10	139
PMDI/DETA-20	135

경화된 에폭시 수지의 용도에 따라, 경화제 조성물의 AHEW 값을 적절히 변화시킴으로써 경화된 에폭시에 대한 T_g 의 조절이 가능하다는 것을 의미한다. 한편, 본 연구에서 수지의 경화 온도는 ~150 °C여서 부반응으로 우레탄 결합이 열분해를 보이고 oxazolidone 형성이 일어날 수 있는 가능성은 매우 낮지만 배제할 수는 없다. 이러한 부반응에 대한 좀더 면밀한 검토가 추후 연구에서는 필요할 것으로 사료된다.

에폭시 수지와 경화제 조성물의 경화반응에 대하여 반응온도와 경화제 조성물의 조성비가 미치는 영향을 고찰하고자, 경화 반응물들에 대한 등온 DSC 실험을 수행하여 그 결과를 Figure 6에 나타냈다.

에폭시 수지와 경화제의 경화반응에 따른 발열속도는 경화제 조성물의 종류에 상관없이 세 가지 반응온도(70, 80 및 90 °C)에서 모두 반응시간이 증가함에 따라 급격히 증가하다가 최고점에 도달하고 그 후에는 서서히 감소하여 자기촉매반응 특성을 보였으며,¹⁷ 반응온도가 높아지면 발열속도가 증가하였다. 또한 경화제 조성물의 AHEW 값이 증가하고 경화온도가 증가할수록 발열속도가 증가하였다. 예를 들면, PMDI 함량이 0에서 20%로 증가함에 따라 70 °C에서 최대 반응속도(최대 발열량)에 도달하는 시간이 4, 1.8 및 1.1분으로 단축되었다. 이러한 결과는 PMDI가 에폭시 수지 경화반응에서 자기촉매반응을 더욱 가속화시키는 것으로 볼 수 있다.

에폭시 수지의 경화 반응열을 이용하여 온도 및 반응시간에 따른 전환율(α)을 식 (1)을 이용하여 계산하고, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

$$\alpha(t) = \frac{1}{\Delta Q_0} \int_0^t \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt \quad (1)$$

윗 식에서 ΔQ_0 는 Table 3에 나타낸 발열량을 이용하였다. 경화제 조성물에서 PMDI의 무게함량이 0에서 20%로 증가하고 반응온도가 70 °C에서 90 °C로 증가함에 따라 에폭시 수지의 전환율이 증가하였다. 이러한 결과는 이미 언급한 바와 같이, 에폭시 수지와 경화제 조성물의 경화반응에서 PMDI에 의하여 경화반응들이 더욱 가속화되었음을 나타낸다.

본 연구에서는 이들의 경화반응에 대하여 Kamal이 제안한 모델식 (2)를 이용하여 Ryan이 제시한 방법으로 경화반응의 속도상수 k_1 과 k_2 를 구하였다.¹⁸ 또한 얻어진 속도상수와 반응온도로부터 Arrhenius 식 (3)에 의해 활성화 에너지(E_a)를 계

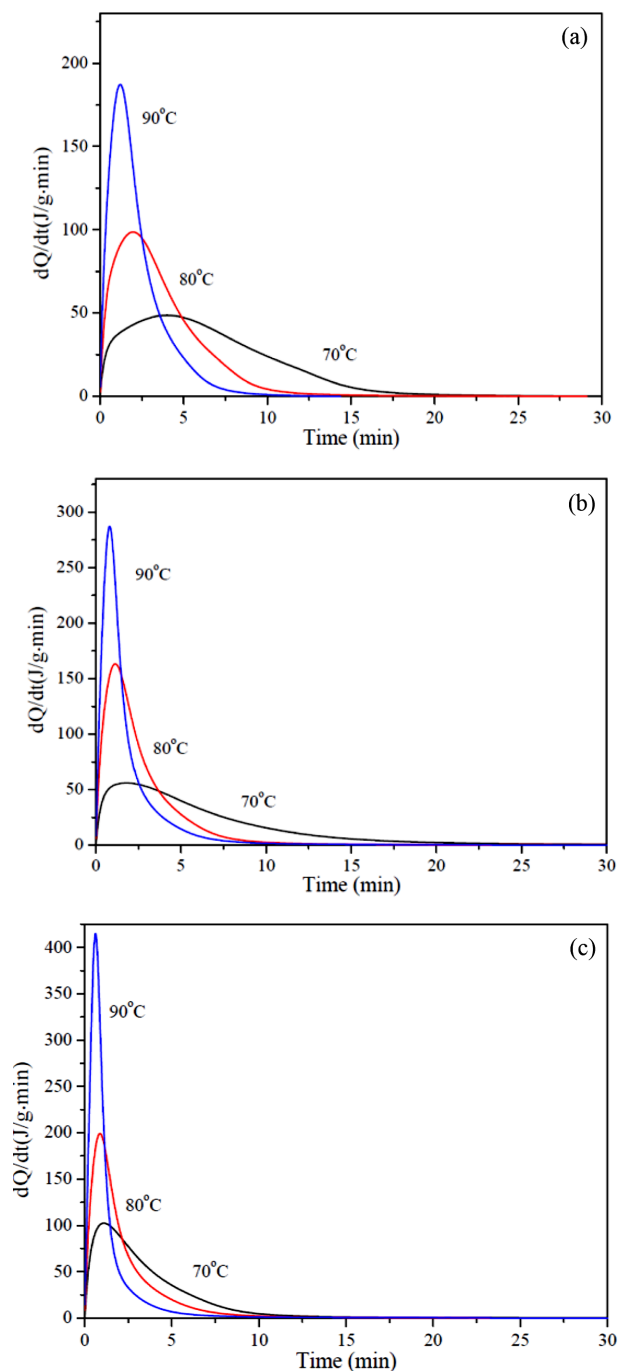


Figure 6. Isothermograms for reaction mixtures of YD-128 and formulated hardeners: (a) PMDI/DETA-0; (b) PMDI/DETA-10; (c) PMDI/DETA-20.

산하였다.

$$\frac{da}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

식 (2)에서 m 과 n 은 반응 차수이며 그 합이 2로 가정하였

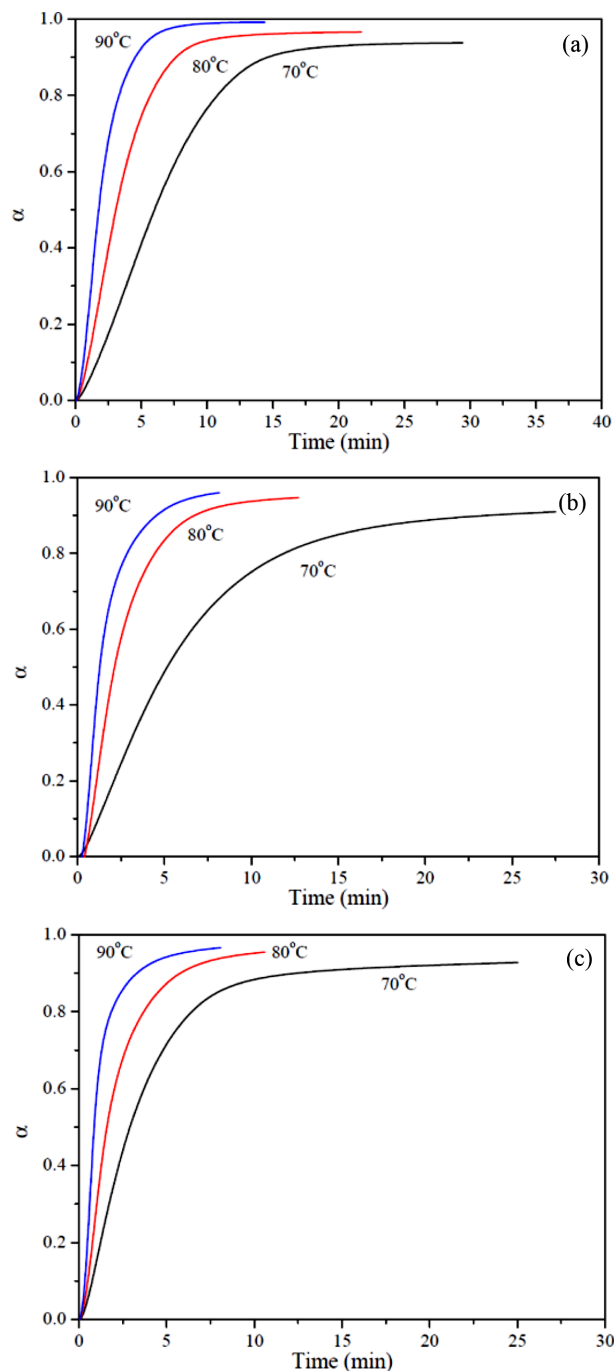


Figure 7. Time-conversion curves for various mixtures of YD-128 and curing agent formulations: (a) PMDI/DETA-0; (b) PMDI/DETA-10; (c) PMDI/DETA-20.

다. 식 (3)에서 A 는 pre-exponential factor, R 은 기체상수 그리고 T 는 절대온도이다.¹⁹

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Table 5. Kinetic Parameters for the Cure of Epoxy Resin with Formulated Hardeners of PMDI/DETA

Sample code	T (°C)	k_1	k_2	m	n	E_a (kJ/mol)
PMDI/DETA-0	70	0.0031	0.31	0.58	1.42	76.8
	80	0.0053	0.62	0.56	1.44	
	90	0.011	1.13	0.52	1.48	
PMDI/DETA-10	70	0.014	0.35	0.72	1.28	75.6
	80	0.015	1.00	0.96	1.04	
	90	0.017	1.92	0.88	1.12	
PMDI/DETA-20	70	0.015	0.42	1.19	0.81	74.2
	80	0.017	0.83	1.15	0.85	
	90	0.030	1.61	1.25	0.75	

Kamal 모델 식에 의해 얻어진 속도상수(k_1 , k_2)와 반응 차수(m , n) 및 활성화 에너지(E_a)는 Table 5에 나타났다. PMDI의 무게 함량이 증가할수록 속도상수 k_1 과 k_2 값은 증가하고, 활성화 에너지는 감소하는 것으로 나타났다. 또한 동일한 경화제 조성물을 사용하는 경우에는 경화온도가 증가함에 따라 속도상수들이 증가하였다. 이러한 경화 특성으로부터 경화 에폭시 수지 열분해물을 재활용한 경화제들의 실용적 특성을 판단할 수 있으나, 경화 반응 인자의 예측과 신뢰성에 대하여는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 폐 CFRP에서 탄소섬유의 회수 및 재활용을 위한 열분해 과정에서 발생하는 저분자량 유기물의 대표적 성분인 페놀류의 재활용을 검토하기 위하여, 페놀과 MDI로부터 PMDI를 제조하고 DETA와 혼합하여 AHEW 값이 23과 25 g/eq인 경화제 조성물을 제조하였다. 제조된 경화제 조성물들을 에폭시 수지와 양분적으로 혼합하여 에폭시 수지의 경화거동을 고찰하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) PMDI 무게함량을 높여 AHEW 값이 21 g/eq에서 25 g/eq로 증가하였으며, 에폭시 수지의 경화개시온도와 경화종료온도는 각각 72 °C에서 59 °C 그리고 121 °C에서 119 °C로 약간씩 감소하였다.

(2) PMDI의 무게함량이 증가함에 따라 경화된 에폭시에서 가교점 사이의 분자량이 증가하고 가교 밀도가 감소하기 때문에, T_g 는 141 °C에서 135 °C로 감소하였으며 고무상 평탄 영역에서의 저장 탄성률은 19.5 MPa에서 8.8 MPa로 감소하였다.

(3) 경화제 조성물에서 PMDI 함량이 증가함에 따라 최대 반응속도(최대 반응열)에 도달하는 시간이 단축되었다.

(4) 에폭시 YD-128과 경화제 조성물의 경화반응에 대하여 Kamal 모델 식을 적용한 결과, PMDI 무게함량이 증가함에 따라 속도상수 k_1 과 k_2 값은 증가하였으며 활성화 에너지는 감소하였다.

이상에서 고찰한 실험결과에 따르면, 대표적인 에폭시 수지인 비스페놀 에이 타입 에폭시 수지와 본 연구에서 합성한 PMDI를 포함하는 경화제 조성물의 경화과정은 자촉매 반응으로 PMDI가 경화 반응을 촉진시키는 것으로 나타났다. 따라서 PMDI는 상용 경화제와 혼합하여 경화제 조성물 형태로서 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 또한 상업용 경화제의 종류와 함량을 변화시킴으로써 경화제 조성물의 AHEW 값을 조절할 수 있기 때문에, 경화된 에폭시(재생 에폭시)의 물성도 용도에 적합하도록 조절이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 한국산업기술진흥원 광역 경제권 거점기관지원사업(과제번호 1501002574)의 연구비 지원으로 수행되었다.

참 고 문 헌

1. J. H. Park and B. Y. Moon, *J. Korea. Soc. Waste Manag.*, **29**, 450 (2012).
2. G. Oliveux, L. O. Dandy, and G. A. Leeke, *Prog. Mater. Sci.*, **72**, 61 (2015).
3. M. Dauguet, *Procedia CIRP*, **29**, 734 (2015).
4. S. J. Pickering, *Compos. Part A, Appl. Sci. Manuf.*, **37**, 1206 (2006).
5. J. Palmer, O. R. Ghita, L. Savage, and K. E. Evans, *Compos. Part A, Appl. Sci. Manuf.*, **40**, 490 (2009).
6. A. Torres, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, J. A. Legarreta, and M. A. Cabrero, *Fuel*, **79**, 897 (2000).
7. A. M. Cunliffe and P. T. Williams, *Fuel*, **82**, 2223 (2003).
8. L. O. Meyer and K. Schulte, *J. Compos. Mater.*, **43**, 1121 (2009).
9. M. A. Nahil and P. T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **91**, 67 (2011).
10. F. A. López, O. Rodríguez, F. J. Alguacil, I. García-Díaz, T. A. Centeno, and J. García-Fierro, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **104**, 675 (2013).
11. Y. Hua, L. Chun-xiang, J. De-qi, and H. Xiang-Lin, *Chin. J. Polym. Sci.*, **32**, 1550 (2014).

12. K. Suyama, M. Kubota, M. Shirai, and H. Yoshida, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 317 (2007).
13. Y. Eyup, J. A. Onwudili, and P. T. Williams, *J. Supercrit. Fluids*, **92**, 107 (2014).
14. S. Pimenta and S. T. Pinho, *Waste Manag.*, **31**, 378 (2011).
15. X. Gong, H. Kang, Y. Liu, and S. Wu, *RSC Adv.*, **5**, 40269 (2015).
16. J. M. Zhuang and P. R. Steiner, *Holzforschung*, **47**, 425 (1993).
17. T. Yoon, B. Kim, J. Kim, and D. Lee, *Polym. Korea*, **20**, 403 (1996).
18. M. E. Ryan and A. Dutta, *Polymer*, **20**, 203 (1979).
19. S. Vyazovkin, *Macromolecules*, **29**, 1867 (1996).