

목분의 크기가 폴리프로필렌/목분 복합재료의 물성에 미치는 영향

서용원 · 김대수[†]

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2013년 11월 6일 접수, 2013년 12월 16일 수정, 2013년 12월 17일 채택)

Effects of Wood Flour Size on the Physical Properties of Polypropylene/Wood Flour Composites

Yong Won Seo and Dae Su Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
52 Naesudongro, Heungdukgu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received November 6, 2013; Revised December 16, 2013; Accepted December 17, 2013)

초록: 고분자/목분 복합재료는 경제적이고 친환경적이기 때문에 최근 많은 관심을 끌고 있다. 본 연구에서는 목분의 크기가 폴리프로필렌/목분 복합재료의 열적, 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 용융혼합 및 압축성형에 의해 제조된 복합재료 샘플의 기계적 특성을 조사하기 위해 만능재료시험기와 아이조드 충격시험기를 사용하였고, 열적 특성을 조사하기 위해 TGA, DMA, DSC 및 TMA를 사용하였다. 말레산 무수물로 개질된 폴리프로필렌 커플링제 3종을 테스트하여 최적의 커플링제를 선정하였으며 동일조건 하에서 목분의 크기가 복합재료의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 600, 250, 180, 150 μm 의 네 가지 목분 크기에 대해 실험한 결과 목분의 크기가 작을수록 복합재료의 굴곡강도, 굴곡탄성률, 결정화도 및 내수성이 증가하였다.

Abstract: Polymer/wood flour composites are recently attracting a lot of interest because they are economic and eco-friendly. In this study, the effects of wood flour size on the thermal and mechanical properties of a polypropylene/wood flour composite were investigated. Mechanical properties of the composite samples prepared by melt-mixing and compression molding were tested by UTM and an izod impact tester, and thermal properties of them were measured by TGA, DMA, DSC and TMA. The best coupling agent was selected by testing three kinds of maleic anhydride modified polypropylene coupling agents, and under the same condition, the effects of wood flour size on the physical properties of the composite were investigated. According to the test results for four different wood flour sizes of 600, 250, 180 and 150 μm , flexural strength, flexural modulus, crystallinity and water-resistivity of the composite increased with decreasing wood flour size.

Keywords: polypropylene, wood flour, composite, wood flour size, physical properties.

서 론

고분자/목분 복합재료(wood/plastic composite: WPC)는 목재의 장점(지속 가능한 천연소재, 친환경, 자연적인 외관 등)과 플라스틱의 장점(내구성, 내수성, 치수안정성, 가공성 등)을 극대화하고 서로의 단점을 보완할 수 있는 소재로 경제성이며 재활용이 가능하여 그 영역을 넓혀 가고 있다. WPC는 목분을 고분자 매트릭스에 분산시켜 만든 재료로 목재의 한계를 극복할 수 있는 대체소재로 많은 각광을 받고 있다.^{1,3} 최근에는 국내뿐만 아니라 해외에서도 친환경적이며 나무와

같은 질감의 자연친화적 건축자재인 WPC를 산책로, 탐방로, 생태공원, 야외무대 등의 바닥과 펜스용으로 방부목을 대신해서 널리 사용하고 있다. 목재는 건축자재, 가구, 종이 등에 이르기까지 넓은 범위에서 다양하게 사용되고 있지만 자원이 한정적이고, 사용 시 뒤뜰리거나 휘어지는 현상 등의 문제를 안고 있다. 특히 방부목의 경우 방부처리를 하는 과정에서 중금속 등의 환경유해물질이 함침되므로 방부목을 대체할 수 있는 소재의 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

WPC는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 열가소성 수지를 매트릭스 수지로 사용하고 목분을 적절한 비율로 혼합하여 제조하는 것이 가장 일반적이며 목분 대신 왕겨, 쌀겨, 죽분, 갈대와 같은 천연 섬유질을 보강제로 사용하기도 한다.^{4,7} WPC는 목재와 같은 질감을 그대로 유지한 동

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dskim@chungbuk.ac.kr

시에 수분에 대한 저항성을 갖고 있다. 폐목재 또는 자투리 목재 및 재활용 플라스틱을 사용하여 WPC를 제조할 수 있으므로 친환경적이며 경제적이다. 또한 높은 강도와 강성을 지니며 플라스틱과 목재섬유가 결합하여 플라스틱의 장점과 목재의 장점이 함께 나타난다.⁸⁻¹¹ WPC의 성능을 떨어뜨리는 가장 큰 요인으로 고분자 매트릭스와 목분 사이의 약한 계면 접착력 및 목분의 낮은 분산성을 들 수 있다.^{12,13} 따라서 계면접착력 및 분산성을 향상시키기 위해 첨가제를 사용하고 가공방법을 개선하는 여러 방안들이 연구되고 있는데 커플링제를 사용하거나¹⁴⁻¹⁷ 목분의 개질을 통해 계면접착력을 증가시키는 방법,¹⁸⁻²¹ 또는 가공조건과 재료의 배합비율을 변화시켜 물성의 증진을 유도하는 방법이 대표적이다.²²⁻³⁰

목분은 순수하거나 재활용된 목재로부터 얻을 수 있으며 WPC에 사용되는 일반적인 목분의 크기는 30~100 mesh (600~150 μm) 범위이다. 하지만, 목분의 크기가 WPC의 물성에 미치는 영향에 대해 연구한 결과는 찾아 보기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 다른 모든 조건을 동일하게 고정한 상태에서 목분의 크기가 폴리프로필렌/목분 복합재료의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

시료. 매트릭스 고분자로 사용한 폴리프로필렌은 롯데케미칼에서 공급받은 Y-120을 사용하였다. 용융흐름지수(MFI)는 1 g/10 min(190 °C)이고, 밀도는 0.9 g/cm³이며 용점은 165 °C이다. 목분은 G-바이오테크의 목분으로 북미산 소나무를 가공한 것이며 크기가 다른 4가지의 목분(30, 60, 80, 100 mesh = 600, 250, 180, 150 μm)을 사용하였다. 커플링제로 말레산 무수물로 개질된 폴리프로필렌(maleic anhydride modified polypropylene, MAPP) 3종을 사용하였다; PH-200(롯데케미칼, MA 함량=2%, 용점=165°C, MFI=100 g/10 min(190 °C)), Optipak 211(Honeywell, MA 함량=2%, 용점=150 °C), HP-100(Poltry, MA 함량=1%, 용점=155 °C, MFI=15 g/10 min(190 °C)). 기타 첨가제로서 TPX-1300(Eru Chem.)을 윤활제로, 무기안료(산화철+카본블랙 혼합물)를 착색제로 각각 2.5, 3 wt%씩 사용하였다.

WPC의 제조. 목분은 수분을 충분히 제거하기 위해 WPC

시편을 제작하기 전에 110 °C 오븐에서 1시간 동안 건조시켜 사용하였다. Haake Rheomix 600(Rheomix 600, Thermo Scientific, Germany) 용융혼합기를 사용하여 WPC 컴파운드를 용융혼합(175 °C, 15분, 60 rpm)하였으며 용융혼합물을 판상의 시편으로 제조하기 위해 Carver hydraulic hot press (Model 3912, Carver, USA, 180 °C, 1000 psi, 6분)를 사용하여 압축성형 하였다. 이렇게 제조한 판상의 시편을 시험규격에 맞게 재단하여 열적, 기계적 특성을 측정하였다. 최적의 커플링제를 선정하기 위해 150 μm 크기의 목분을 사용하여 3종의 커플링제를 각각 함유한 WPC 시편을 동일한 가공방법으로 제작하였다. 목분의 함량이 높을수록 물성 및 경제성 면에서 유리하므로 예비실험을 통해 WPC 시편의 성형가공이 안정적으로 가능한 최대 함량인 70%로 목분의 함량을 고정하였고 목분의 크기 변화에 따른 WPC의 물성차이를 확인하기 위하여 Table 1에 정리한 성분 및 조성대로 WPC 시편을 각각 제작하였다.

기계적 특성. WPC 시편의 굴곡특성을 측정하기 위해 만능재료시험기(UTM, LR-30K, LLOYD, Hampshire, UK)를 사용하였다. 실험은 ASTM D790에 따라 진행하였고, 80×10×4 mm 크기로 총 6개의 시편을 제작하여 1 kN의 힘과 6.5 mm/min의 속도로 측정한 다음 평균값을 취하였다. 또한 충격특성을 확인하기 위해 ASTM D256에 따라 시편을 제작하고 아이조드 충격시험기(SJI-103, Sungjin, South Korea)를 사용하여 실험을 진행하였다. 시편의 크기는 50×13×4 mm로 총 10개의 시편을 시험하여 평균값을 취하였다.

열적 특성. 온도에 따른 WPC의 동역학적 특성을 측정하기 위하여 dynamic mechanical analyzer(DMA 2980, TA instruments, New Castle, DE)를 사용하였다. 0.05 N의 하중과 1 Hz의 주파수로 30~200 °C 온도구간에서 승온속도를 5 °C/min으로 하여 실험을 진행하였다. 시편의 크기는 36×12.8×3.2 mm였다. WPC의 열분해거동을 조사하기 위하여 thermogravimetric analyzer(SDT 2960, TA Instruments, New Castle, DE)를 사용하였다. 질소분위기 하에 상온에서부터 700 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 실험을 진행하였다. 목분 크기에 따른 WPC의 용점의 변화와 결정화도의 변화를 살펴보기 위하여 differential scanning calorimeter(DSC 2910, TA instruments, New Castle, DE, USA)를 사용하였다. 상온에서부터

Table 1. Composition of the WPCs

Sample ID	Average wood flour size (μm)	Composition (%)				
		Wood flour	PP	MAPP (PH-200)	Lubricant	Colorant
W600	600	70	23	1.5	2.5	3.0
W250	250					
W180	180					
W150	150					

200 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 질소분위기 하에서 실험을 진행하였다. WPC의 열팽창 특성을 측정하기 위해서 thermal mechanical analyzer(TMA 2940, TA instruments, New Castle, DE)를 사용하였다. 질소분위기 하에서 -60부터 170 °C까지 5 °C/min의 승온속도로 측정하였다.

흡수 특성. WPC의 수분흡수율 및 수분흡수에 따른 두께 팽창률을 알아보기 위하여 KSF 3230(목재플라스틱 복합재 바닥판) 규정에 따라 실험을 진행하였다. 각각의 시편은 수분 흡수율 실험 전에 일정한 온도 및 상대습도(20 ± 2 °C, $66 \pm 5\%$) 조건에서 3일간 방치한 다음 0.001 g 이상의 정확도를 가지는 저울로 질량을 측정하였으며 질량측정 후 곧바로 100 °C 끓는 물에 넣어 5시간 동안 방치하였다. 끓는 물에서 5시간 동안 방치된 시편은 수조로부터 꺼낸 후 바로 20 ± 2 °C의 냉각수에 다시 넣어 20분 동안 방치 후 시편의 표면의 물기를 페이퍼 타올로 완전히 제거한 후 질량을 측정하였다. 샘플 별로 6개의 시편에 대해 실험하여 평균값을 취하였다.

결과 및 토론

기계적 특성. 150 μm 크기의 목분에 대해 3종의 MAPP 커플링제를 각각 사용하여 제조한 WPC의 굴곡강도와 굴곡탄성률을 Figure 1에 나타내었다. MAPP의 MA 부분이 목분 표면의 -OH 그룹과 극성결합을 하게 되어 계면 결합력을 증진시키는 결정적인 역할을 하는 것으로 알려졌으므로 3종의 커플링제를 각각 사용하더라도 WPC에 함유되는 MA 함량의 균형을 맞추어 실험하였다. 즉, PH-200과 Optipak 211은 MAPP 내부 MA의 함량이 2%이므로 WPC 질량의 1.5%를, 그리고 HP-100은 MAPP 내부 MA의 함량이 1%이므로 WPC 질량의 3%를 차지하도록 사용(PH-200 사용시보다 1.5% 늘어났으므로 비례적으로 목분을 70%에서 68.9%로, PP를 23%에서 22.6%로 각각 줄임)하여 각각의 WPC 시편을 제작하였다. MA의 함량을 동일하게 하여 실험했음지라도 Figure 1에

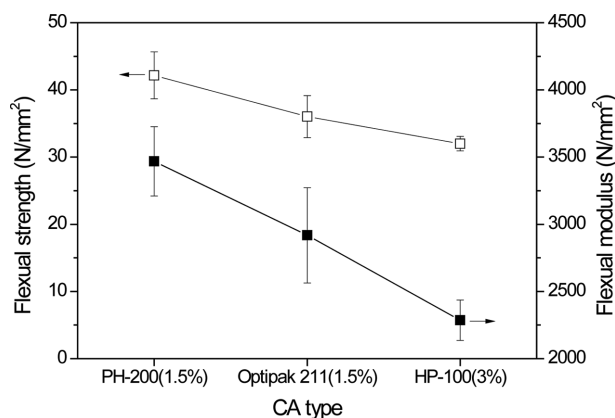


Figure 1. Flexural strength and flexural modulus of the WPCs comprising different coupling agents.

보이는 바와 같이 PH-200을 사용한 WPC의 굴곡강도와 굴곡탄성률이 가장 높은 것을 알 수 있다. 이는 MA 함량 이외에도 MAPP 커플링제의 용점 등의 물성이 궁극적으로 계면 결합 특성에 영향을 주기 때문인 것으로 사료된다. 즉, PH-200의 용점은 165 °C로 매트릭스 PP의 용점과 동일하여 용융혼합 과정에서 가장 효과적으로 WPC 내부에 분산되어 커플링제로서의 역할을 충분히 발휘하는 것으로 사료된다. 반면에 Optipak 211과 HP-100은 용점이 각각 150와 155 °C로 온도에 따른 유변특성이 매트릭스 PP와 차이가 있어 효과적인 용융혼합 및 분산에 의한 계면결합 특성의 향상에 한계가 있는 것으로 사료된다. 따라서 Figure 1에 나타난 결과에 따라 본 연구의 WPC에 적합한 커플링제로 PH-200을 선정하여 사용하였다.

목분의 크기에 따른 WPC의 굴곡강도, 굴곡탄성률 및 충격강도의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 목분의 크기를 600 μm (30 mesh), 250 μm (60 mesh), 180 μm (80 mesh) 및 150 μm (100 mesh)의 4가지로 하여 WPC를 각각 제작하여 실험하였다. 용융혼합 과정에서 목분을 분쇄할 만큼의 전단력이 걸리지 않는 않기 때문에 WPC 내에 분산되어 존재하는 목분의 크기는 실제 목분의 크기와 다르지 않을 것으로 예상하여 목분의 크기가 WPC의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. Figure 2에 보이는 바와 같이 목분의 크기가 작아질수록 WPC의 굴곡강도, 굴곡탄성률 및 충격강도가 높아지는 것을 알 수 있다. 이는 목분의 함량이 일정하고 분산성 및 계면결합력이 동일하더라도 크기가 작아질수록 보강효과가 더 크기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 목분의 크기가 작아지면 상대적으로 단위부피당 보강 입자의 수가 많아지고 보강 입자와 보강 입자 사이의 거리가 가까워지므로 복합재료에 걸리는 부하를 효과적으로 보강 입자에 전달할 수 있으므로 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 증가하는 것으로 사료된다. 뿐만 아니라 목분과 PP 매트릭스 사이의 계면결합력이 일정하다고 가정하더라도 목분의 크기가 작아지면 크랙의 발생 및 전파과정에서 크랙의

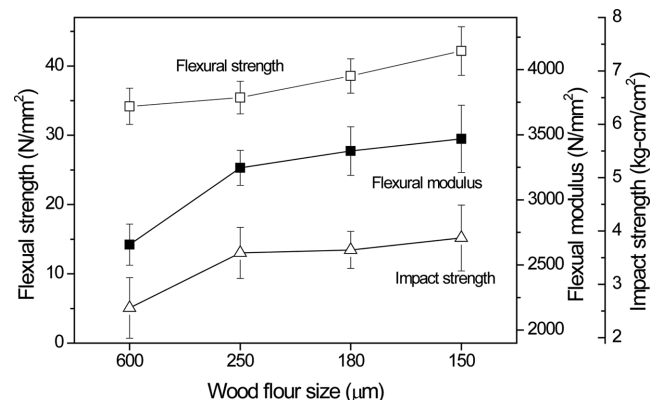


Figure 2. Effects of wood flour size on the flexural strength, flexural modulus, and impact strength of the WPCs.

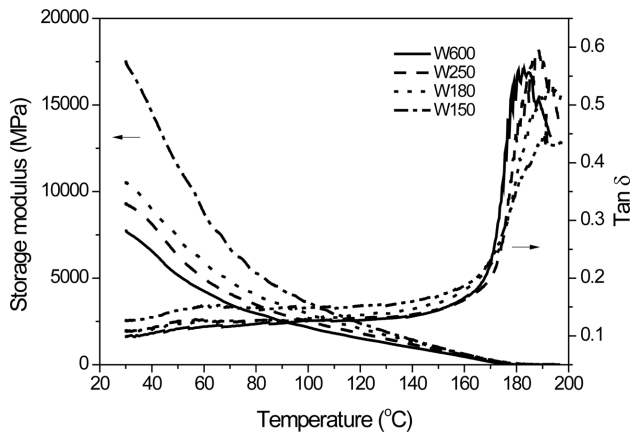


Figure 3. Storage modulus and $\tan\delta$ curves of the WPCs.

전과 경로가 길어지게 되므로 충격에 의한 파괴 시 더 많은 에너지를 흡수할 수 있게 되어 충격강도도 높아지는 것으로 사료된다.

Figure 3은 DMA 실험을 통해 측정된 각각의 WPC의 저장탄성률(storage modulus)과 손실계수($\tan\delta$)의 온도에 따른 변화를 목분 크기에 따라 보여주고 있다. Figure 3에 보이는 바와 같이 모든 실험온도영역에서 목분의 크기가 작아질수록 저장탄성률이 커지는 것을 알 수 있는데 이는 앞서 설명한 바와 마찬가지로 목분의 크기가 작아질수록 보강효과가 더 크기 때문인 것으로 사료된다. 175 °C 부근에서 저장탄성률이 0에 수렴하고 손실계수가 급격히 증가하는 것으로 보아 이 온도에서 완전한 용융이 일어남을 알 수 있으며 이는 WPC 제조 시 용융혼합기의 온도를 175 °C로 설정한 것이 이상적임을 의미한다고 볼 수 있다.

열적 특성. 목분의 크기에 따른 WPC의 열 안정성의 변화를 살펴보기 위하여 TGA 실험을 진행하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 보이는 바와 같이 각 WPC의 온도증가에 따른 열분해는 두 단계로 이루어짐을 알 수

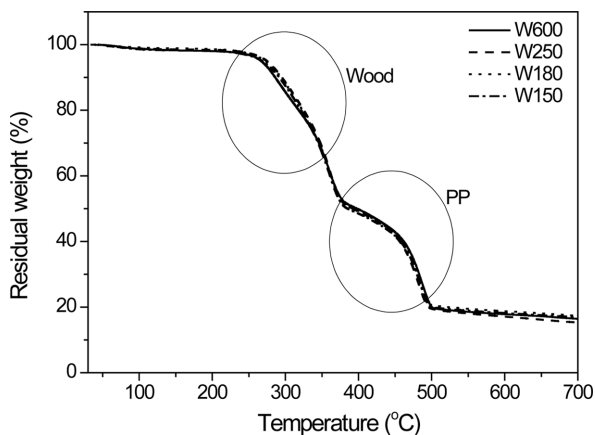


Figure 4. Thermal decomposition behavior of the WPCs.

Table 2. Thermal Properties of the WPCs Obtained from DSC Analysis

Sample ID	T_m (°C)	Heat of fusion (J/g)	Crystallinity (%)
W600	161.9	14.2	44.8
W250	162.2	14.9	47.0
W180	162.4	16.8	53.0
W150	162.9	17.8	56.3

Table 3. Linear Thermal Expansion Coefficients of the WPCs (Calculated from the Dimension Changes between -30 °C and 30 °C)

Sample ID	Linear thermal expansion coefficient ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)
W600	4.68
W250	4.58
W180	4.56
W150	4.20

있는데 첫 번째 단계는 목분, 두 번째 단계는 폴리프로필렌의 열분해에 의한 것이다.³¹ 각각의 WPC 샘플은 목분의 크기만 다를 뿐 모두 동일한 가공조건에서 동일한 성분 및 조성으로 제작되었으므로 모두 비슷한 열분해 거동을 보이는 것으로 나타났다.

DSC 분석에 의해 얻은 각각의 WPC의 용융온도, 용융열 및 결정화도 데이터를 Table 2에 정리하여 나타내었다. 각각의 WPC 시편의 결정화도는 DSC에 의해 측정된 WPC 시편의 용융열, 100% 결정화도를 갖는 폴리프로필렌의 용해열 (137.9 J/g) 및 WPC내 폴리프로필렌의 함량 데이터를 이용하여 계산하였다.³²

목분의 크기에 따른 WPC의 용융온도의 차이는 거의 없지만 결정화도는 목분의 크기가 작아질수록 커지는 경향을 보였다. 이렇게 목분의 크기가 작아질수록 결정화도가 커지는 이유는 목분의 함량이 같을지라도 목분의 입자가 작아질수록 더 많은 목분 입자가 WPC 내부에 존재하게 되어 WPC 시편의 냉각 시 핵제 역할을 하여 폴리프로필렌 결정의 핵생성 및 성장을 돕기 때문인 것으로 사료된다.

Thermo-mechanical analysis를 통해 측정된 WPC의 선형열팽창계수를 Table 3에 정리하여 나타내었다. 목분의 크기가 작아질수록 선형열팽창계수가 작아지는 것으로 나타났는데 이는 앞에서 기계적 특성의 경우에 대해 이미 설명한 것과 마찬가지로 목분의 크기가 작아질수록 목분의 보강효과 및 목분과 폴리프로필렌 사이의 하이브리드 소재화 효과가 더 크기 때문인 것으로 사료된다.

흡수 특성. WPC를 주요 적용분야 중 하나인 데크용 소재 등의 외장용 건축재로 사용할 경우 우천 시 수분에 노출되는

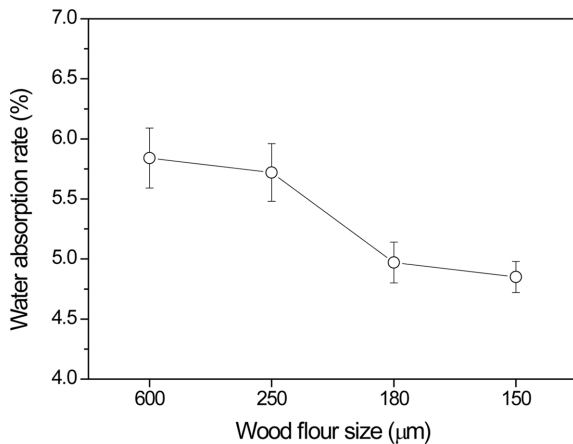


Figure 5. Water absorption rate of the WPCs.

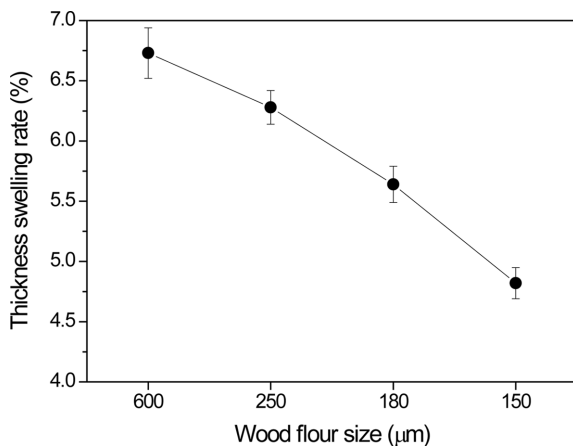


Figure 6. Thickness swelling rate of the WPCs.

것을 피할 수 없으므로 흡수 특성은 중요한 물성 중 하나이다. 따라서 목분의 크기에 따른 WPC의 흡수율 및 두께팽창률의 변화를 측정하였으며 그 결과를 Figure 5와 Figure 6에 각각 나타내었다. 목분의 크기가 줄어들수록 흡수율 및 두께팽창률이 감소하여 내수성이 증가함을 알 수 있다. 목분의 크기가 줄어들수록 폴리프로필렌 매트릭스 수지에 의해 목분이 효과적으로 싸여지게 될 뿐만 아니라 WPC 표면에 직접 노출될 가능성이 있는 목분의 양도 줄어들게 되므로 내수성이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 목분의 입자가 줄어들수록 MAPP 커플링제가 보다 효과적으로 목분과 폴리프로필렌 매트릭스 사이의 계면접착을 유도하여 WPC 내에 수분이 침투할 수 있는 공간을 줄이는 것으로 사료된다.

옥외에 시공된 WPC는 자연상태에서 날씨의 변화에 따라 흡습과 건조를 반복하게 되며 그 과정에서 어느 정도 이상의 물성을 유지하여야만 내구성이 확보된다. 따라서 수분흡수 후 다시 건조된 상태에서 WPC의 기계적 특성을 알아볼 필요가 있으며 Figure 7에 수분흡수실험 전 WPC 시편과 수

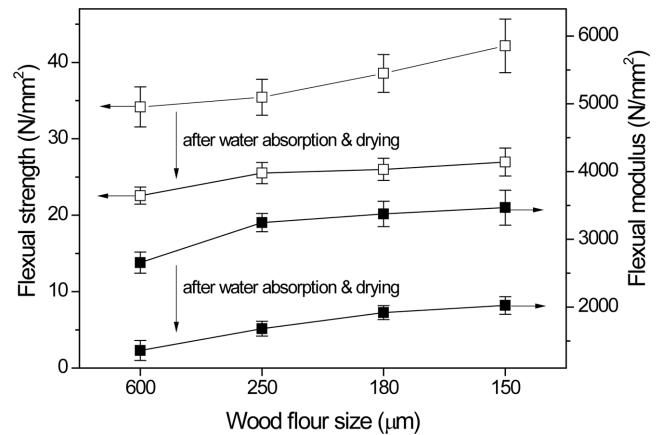


Figure 7. Flexural strength and flexural modulus change of the WPCs after water absorption and drying.

분흡수실험 후 다시 건조된 WPC 시편의 굴곡강도 및 굴곡탄성률의 변화를 목분의 크기에 따라 각각 비교하여 나타내었다. 전반적으로 수분흡수 전보다 수분흡수 후의 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 크게 떨어지는 것을 확인할 수 있다. WPC 내부의 목분은 수분을 흡수하게 되면 부피가 팽창하게 되고, 이후 건조 시 수분은 다시 대기 중으로 배출되면서 부피가 줄어들게 된다. 이로 인해 발생하는 목분의 부피 차가 목분과 폴리프로필렌 매트릭스 사이에 빈 공간을 만들고 계면접착력을 약화시키게 되며 궁극적으로 이러한 요인들에 의해 목분이 효과적으로 보강재 역할을 할 수 없게 되므로 WPC의 물성저하가 야기되는 것으로 해석할 수 있다. 목분의 크기에 상관없이 수분흡수 후 다시 건조된 WPC의 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 수분흡수 전 WPC에 비해 크게 떨어졌지만 여전히 목분의 크기가 작을수록 높은 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 나타냈다.

결론

말레산 무수물로 개질된 폴리프로필렌 커플링제 3종을 테스트한 결과 MA의 함량이 높고 융점이 폴리프로필렌 매트릭스와 유사한 MAPP(PH-200) 커플링제가 WPC의 물성향상에 가장 적합한 것으로 나타났다. 600, 250, 180, 150 μm의 네 가지 목분 크기에 대해 각각 폴리프로필렌/목분 복합재료를 제작하고 물성을 측정된 결과 목분의 크기가 작을수록 굴곡강도, 굴곡탄성률, 결정화도 및 내수성이 증가하는 것으로 나타났다. WPC의 열분해는 목분과 PP가 순차적으로 열분해되어 2 단계로 진행되었으며 목분의 크기가 WPC의 열분해 거동에 미치는 영향은 거의 없었다. 목분의 크기에 상관없이 수분흡수 후 다시 건조된 WPC의 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 수분흡수 전 WPC에 비해 크게 떨어졌지만 여전히 목분의 크기가 작을수록 높은 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 나타냈다. 따

라서 우수한 성능의 WPC를 제조하기 위해서는 목분의 크기가 작은 것을 사용하는 것이 유리하다고 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2013년도 충북대학교 학술연구지원 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of Chungbuk National University in 2013).

참 고 문 헌

1. M. H. Schneider, *Wood Fiber Sci.*, **26**, 142 (1994).
2. S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and S. Arora, *Compos. Part A -Appl. Sci. Manuf.*, **35**, 371 (2004).
3. A. K. Bledzki, S. Reihmane, and J. Gassan, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **37**, 451 (1998).
4. Y. Yu, Y. Yang, M. Murakami, M. Nomura, and H. Hamada, *Adv. Compos. Mater.*, **22**, 425 (2013).
5. S. M. Zabihzadeh, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **23**, 817 (2010).
6. S. K. Najafi, M. Tajvidi, and E. Hamidina, *Holz. Roh. Werkst.*, **65**, 377 (2007).
7. S. H. Ahn and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **37**, 204 (2013).
8. B. D. Park and J. J. Balatinecz, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **9**, 342 (1996).
9. H. D. Rozman, C. Y. Lai, H. Ismail, and Z. Ishak, *Polym. Int.*, **49**, 1273 (2000).
10. K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran, *Polymer*, **37**, 5139 (1996).
11. V. N. Hristov, R. Loch, and W. Grellmann, *Polym. Test.*, **23**, 581 (2004).
12. Y. Wang, J. Cao, and L. Zhu, *Wood Fiber Sci.*, **43**, 262 (2011).
13. J. George, M. S. Sreekala, and S. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1471 (2001).
14. B. S. Park and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 124 (2011).
15. J. Gassan, *Compos. Part A -Appl. Sci. Manuf.*, **33**, 369 (2002).
16. T. Ozdemir and F. Mengeloglu, *Int. J. Mol. Sci.*, **9**, 2559 (2008).
17. F. P. La Mantia and M. Morreale, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 1131 (2006).
18. A. Espert, W. Camacho, and S. J. Karlson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2353 (2003).
19. N. M. Stark and L. M. Matuana, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 2263 (2004).
20. A. V. Maldhure, A. R. Chaudhari, and J. D. Ekhe, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **103**, 625 (2011).
21. M. M. Haque, M. E. Ali, M. Hasan, M. N. Islam, and H. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 3958 (2012).
22. N. Touati, M. Kaci, S. Bruzaud, and Y. Grohens, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 1064 (2011).
23. A. Nasir, T. Yasin, and A. Islam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 3315 (2011).
24. P. Reichert, J. Kressler, R. Thomann, R. Millhaupt, and G. Stoppelmann, *Acta Polym. Sin.*, **49**, 116 (1998).
25. S. Zhang and A. R. Horrocks, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1517 (2003).
26. S. Bourbigot, J. W. Gilman, and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 483 (2004).
27. F. Gong, M. Feng, C. Zhao, S. Zhang, and M. Yang, *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 289 (2004).
28. H. Qin, Q. Su, S. Zhang, B. Zhao, and M. Yang, *Polymer*, **44**, 7533 (2003).
29. G. Marosi, A. Mrton, A. Szp, I. Csontos, S. Keszei, and E. Zimonyi, *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 379 (2003).
30. G. Beyer, *Plastics, Additives and Compounding*, **10**, 22 (2002).
31. W. Camacho and S. Karlsson, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 385 (2002).
32. P. V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, C. K. S. Pillaic, V. S. Prasad, G. Groeninckx, and M. Sarkisova, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **34**, 253 (2003).