

용융혼합 조건과 첨가제가 목분/폴리프로필렌 복합체의 기계적 특성에 미치는 영향

안성호 · 김대수[†]

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2012년 11월 2일 접수, 2012년 11월 27일 수정, 2012년 11월 27일 채택)

Effects of Melt-blending Condition and Additives on Mechanical Properties of Wood/PP Composites

Seong Ho Ahn and Dae Su Kim[†]

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

(Received November 2, 2012; Revised November 27, 2012; Accepted November 27, 2012)

초록: 첨가제(윤활제 및 산화방지제)와 용융혼합 조건(온도, 시간 및 로터 속도)이 폴리프로필렌(PP) 기반 WPC(wood polymer composite)의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. WPC는 용융혼합 후 압축성형하여 제조하였다. 용융혼합 과정을 이해하기 위해 WPC 용융혼합물의 토크 변화를 측정하였다. 말레산무수물로 개질된 폴리프로필렌을 상용화제로, 나노점토를 보강제로 각각 사용하였다. WPC의 기계적 특성을 측정하기 위해 UTM과 충격시험기를 이용하였고 색차계를 이용하여 WPC의 용융혼합 조건에 따른 변색을 측정하였다. 기계적 특성 분석에 따른 최적용융혼합 조건은 170 °C, 15분, 60 rpm인 것으로 나타났다. 윤활제와 산화방지제의 함량이 증가할수록 WPC의 기계적 특성이 하락함을 확인하였다. 용융혼합 과정에서 목분만을 별도로 나중에 투입하는 이단계 방법이 전형적인 일단계 방법보다 WPC의 기계적 특성 향상에 더 효과적이었다.

Abstract: Effects of additives (lubricant and antioxidant) and melt-blending condition (temperature, time and rotor speed) on the mechanical properties of polypropylene-based wood polymer composites (WPCs) were investigated. WPCs were prepared by melt-blending followed by compression molding. To understand melt-blending procedure, torque change of the WPC melt-blend was monitored. Maleic anhydride modified PP and nanoclay were used as a compatibilizer and a reinforcing filler, respectively. UTM and izod impact tester were used to measure the mechanical properties of the WPCs and a color-difference meter was used to measure the discoloration of the WPCs according to melt-blending condition. The mechanical properties showed that the optimized melt-blending condition was 170 °C, 15 min, and 60 rpm. The mechanical properties of the WPCs decreased with increasing lubricant and antioxidant content. The two step method, adding wood flour later separately during melt-blending, was more effective than the typical one step method for improving the mechanical properties of the WPCs.

Keywords: polypropylene, wood, composites, antioxidant, lubricant, melt-blending condition.

서 론

최근 다양한 천연 필러를 사용하여 강화한 열가소성 수지들이 많은 관심을 받고 있다. 이중 특히 wood plastic composites (WPCs)는 목재의 천연자원으로서의 한계를 극복하고자 고안된 친환경적인 소재로서, 폴리머와 천연 필러인 목분을 결합하여 폴리머의 장점과 목분의 장점이 함께 나타난다.¹⁻³

WPC는 저렴한 소재들을 이용하므로 경제적이고, 중량이

가벼우며 수분흡수에 대한 저항성과, 높은 강도와 경도를 지닌다. 또한 플라스틱의 전통적인 가공방법인 사출, 압출공정을 그대로 적용시킬 수 있으며 목재가 가지는 단점인 갈라짐, 뒤틀림 등의 문제를 폴리머가 보완해주기 때문에 목재의 대체자원으로서 손색이 없다.

WPC의 가공시 가장 큰 문제점은 두 계면간의 접착력이다. 폴리머는 소수성인 반면 목재섬유는 친수성이다. 즉, 서로의 계면성질이 달라 서로 결합하는데 있어 큰 어려움으로 작용하며 폴리머 매트릭스 안에 목재섬유가 분산되는데 있어서도 문제를 야기시킨다. 이를 극복하기 위한 방안으로써 목재섬유의 표면을 개질하여 사용하거나 또는 계면접착력을 향상시

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

키는 첨가제를 사용하는 방법이 사용된다.⁴⁹ 또한 이와 더불어 공정을 진행하는데 있어 공정방식을 개선하여 WPC의 물성을 향상시키는 연구도 진행되고 있다.

WPC에 적용되는 열가소성 수지로 PP, PE, PVC 등이 많이 사용되고 있으나 현재 PVC의 경우 염소원소를 함유하고 있어 사용이 제한된다. 이중 범용성 고분자인 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP)의 경우 기계적, 물리적 특성의 가장 중요한 특징이 되는 결정성을 갖는다. 많은 열가소성 수지 중 PP, PE 등이 많이 쓰이는 이유는 목재섬유의 열분해온도가 210 °C 부근에 존재하는 것을 염두하여 이보다 낮은 위치에 가공 온도를 가지는 폴리머를 사용해야 하기 때문이다.

폴리머 매트릭스와 더불어 목분도 다양한 종류에 관한 연구가 진행되고 있다. WPC의 자연필러로서 사용될 수 있는 다양한 수종에 따른 연구, 필러의 크기와 함량에 따른 분석 등 폐자재를 이용할 수 있는 폭넓은 연구로 친환경성과 원료의 다양성을 기대할 수 있다.^{10,11}

이렇게 만들어진 WPC는 비교적 크기가 큰 건축자재, 차량용 내외장재, 방음벽, 창호, 가구들은 물론 사출성형을 통해 작은 제품도 제작이 가능하므로 WPC의 적용범위는 상당히 광범위하다.

폴리머의 용융혼합 조건은 제품의 물성과 성능에 큰 영향을 끼친다. 특히 두가지 이상의 물질이 혼합되는 경우나 첨가제가 들어가는 경우 물질들의 분산성의 증진, 열에 의한 물성하락을 최소화하는 것이 상당히 중요한 요소로 작용한다.¹²⁻¹⁵ 즉, 폴리머 용융혼합 조건의 최적화를 이루는 것은 제품의 품질을 결정하는데 지대한 영향을 끼치므로 그 상관관계를 알아보는 것이 필요하다. 일반적으로 용융블렌더 내에서 물질들을 블렌딩하는 동안의 가공온도, 가공시간, 로터의 회전속도는 제품의 물성에 영향을 끼치는 변수들이다. 최적화된 용융혼합 조건이 갖춰지면 같은 함량의 물질로 최대한의 물성을 유도할 수 있다. 따라서 이러한 용융혼합 조건을 연구하고 영향을 분석하는 것이 매우 중요하다.

가공온도를 상승시켜 폴리머의 흐름성을 증대시킬 수는 있으나 열화로 인하여 분자량이 감소되고 변색이 되며, 물성의 변화가 일어난다.¹⁶ 또한 그만큼의 에너지 소비량이 증가하게 되므로 비효율적인 접근이 될 수 있다. 고분자 물질의 가공성은 분자량의 조절, 분자구조의 변화를 통하여 개선시키는 데는 한계가 존재한다. 따라서 가공성 향상을 위해서는 가공기기의 선택뿐만 아니라 용융물의 점성거동에 영향을 미치는 윤활제와 같은 첨가제를 사용하여야 한다.

윤활제는 크게 두 가지로 분류가 가능하다. 우선, 폴리머에 용융되어 용융물의 점도를 낮추주는 내부윤활제와 폴리머와 기계(압출기 또는 사출기) 사이의 이형막을 형성하여 기계의 부하를 줄여주는 외부윤활제로 나뉜다. 하지만, 윤활제는 자체의 극성과 폴리머의 극성에 따른 용해도 차이에 의하여 내

부윤활제와 외부윤활제로 구분되지만 실제로 그 구분을 뚜렷히 할 수 없다.¹⁷ 윤활제의 효과는 사용농도에 크게 의존하게 되는데 내부윤활제라 하더라도 자체 포화농도에 한계가 존재하여 그 이상 사용할 경우 용해되지 않은 내부윤활제가 외부윤활제로도 작용하기 때문이다. 따라서 윤활제의 거동을 예측하는 것은 상당히 어렵다.

공기 중 포함된 산소는 가공시 물질의 표면에서 산화반응을 일으킨다. 산소에 의해 생성되는 라디칼에 의해 물질들은 가교반응을 거쳐 잘 부서지는 성질을 지니거나 MFI(melt flow index)를 감소 또는 증가시키는 등 물성의 변질을 가져온다.^{18,19} 즉, 열, 빛, 오존, 성형가공 시 폴리머에 첨가되는 과산화물 등에 의해서 일어나는 산화반응에 대하여 이러한 변화를 억제하고자 사용하는 첨가제가 산화방지제이다.¹⁵

이번 연구에서는 WPC의 가공온도, 가공시간, 로터 회전속도를 변수로 하여 용융혼합 조건 최적화 실험을 진행하였다. 또한 산화방지제와 윤활제를 첨가하여 WPC의 기계적 물성에 미치는 영향을 확인하였고, 목분의 투입시간을 조절하여 물성을 증진시키는 연구를 실시하였다. 가공시 토크값과 용융블렌더 내부온도로 유변학적 거동을 분석하였고, 색차계를 이용하여 열화에 의한 변색을 확인하였으며 UTM, 충격시험기를 이용하여 만들어진 시편의 기계적 물성을 측정하였다.

실 험

시약. 실험에서 사용한 폴리프로필렌은 호남석유화학(Korea)에서 공급받은 Y-120을 사용하였다. 용융흐름지수는 1g/10 min이고, 밀도는 0.9 g/cm³이다. 목분은 G-Biotech(Korea)의 목분으로 크기가 80~100 μm이다. 목분과 폴리프로필렌간의 상용화제로서 말레산무수물로 개질된 폴리프로필렌(maleic anhydride grafted polypropylene, MAPP)을 사용하였다. MAPP는 호남석유화학(Korea)의 PH-200(MFI > 100 g/10 min, 밀도 = 0.36 g/cm³, MA graft ratio > 1 wt%)을 사용하였고, 점토는 Southern Clay Products(USA)의 Cloisite 20A를 사용하였다. Cloisite 20 A는 dimethyl dehydrogenated tallow quaternary ammonium 유기개질기를 포함하고 있으며 개질기의 함량은 95 meq/100 g clay이다. 윤활제는 동원코퍼레이션(Korea)의 TPX-1300(밀도 = 1.05 g/cm³, T_m = 71~86 °C)을 사용하였고, 산화방지제로 송원산업(Korea)의 Songnox 21B를 사용하였다. Songnox 21B는 1차 산화방지제인 Songnox[®]1010(T_m = 110~125 °C, M_w = 1178)과 2차 산화방지제인 Songnox[®]1680(T_m = 181~187 °C, M_w = 647)을 1:2 비율로 혼합한 것이다.

시편제작. 목분은 수분을 충분히 제거하기 위해 100 °C 오븐에서 1시간 동안 건조시켜 실험에 사용하였다. WPC의 용융혼합시 Haake Rheomix 600 mixer를 사용하였으며 시편의 성형은 Carver hydraulic hot press을 사용하였다. 성형조건은 180 °C에서 1000 psi의 압력하에 6분간 실시하였으며 기계적

강도를 측정하기 위해 각각의 규격에 맞게 제단하여 사용하였다. 용융혼합 조건 최적화 실험을 위해 물질들의 함량은 목분을 60 wt%, 폴리프로필렌을 40 wt%, 상용화제와 점토를 폴리머의 3 phr로 고정하였다. 용융혼합 조건은 온도를 각각 170, 180, 190 °C에 대하여 실험하고, 가공시간은 10, 15, 20, 25, 30분에 대하여 실험하였으며, 로터 회전속도를 60, 70, 80 rpm에 대하여 실험을 진행하였다. 첨가제가 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 산화방지제와 윤활제는 각각 0, 3, 5 phr에 대하여 실험하여 비교, 분석하였으며, 이때의 실험조건은 최적화된 조건을 사용하였다. 또한 목분이 첨가되는 시간을 조절하여 물성을 증진시키는 실험은 한 번에 모든 물질을 넣어 용융블렌딩시키는 1단계(one step) 방식과 목분을 제외한 모든 물질을 넣고 용융블렌딩시킨 후 5분 뒤 목분을 첨가하여 10분간 함께 용융블렌딩하는 2단계(two step) 방식에 대하여 실험하였다.

기계적 특성측정. 샘플의 굴곡테스트는 ASTM D790 규정에 맞추어 실험하였다. 만능재료시험기(LR-30K, LLOYD, Hampshire, UK)를 사용하였으며 1 kN의 힘, 6.5 mm/min의 속도로 측정하였다. 샘플의 규격은 80 × 10 × 4 mm이고 총 6개의 시편을 제작하여 측정 후 평균값을 사용하였다. 충격강도는 ASTM D256 규정에 맞추어 측정하였으며 샘플의 규격은 50 × 13 × 4 mm와 같다. 총 6개의 시편에 대한 평균값을 사용하였으며 상온에서 SUNG JIN(SJI-103) 충격시험기를 사용하여 충격강도를 측정하였다.

변색측정. 열화에 의한 변색정도를 확인하기 위하여 색차계(CR-200, Minolta, Japan)를 사용하였다. 시편을 만들기 전 목분의 색을 기준으로 하여 각각의 시편표면을 색차계를 이용해 색차값을 측정한다. 색차값은 다음 식으로 계산된다.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

여기서, *L*은 명도(lightness), *a*는 적색도(redness), *b*는 황색도(yellowness)를 의미한다. 시료당 총 3번의 측정 후 평균값을 사용하였다.

결과 및 토론

용융혼합 조건 최적화. 가공온도: 가공온도 실험을 진행하기 위해 가공시간을 15분, 로터 회전속도를 60 rpm으로 고정시키고 각각의 온도에 따른 물질들의 토크값과 내부온도를 측정하였다. Figure 1에서 최종적으로 가공시간이 15분이 되었을 때 가공온도가 높을수록 토크값이 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 가공온도가 높을수록 점도가 낮아지기 때문이다.¹⁴ 가공온도에 대한 기계적 물성의 영향은 Figure 2와 같다. 가공온도가 높을수록 전체적인 물성이 하락함을 보이고 있다. 이는 열화에 의한 폴리머의 분자량 감소와 더불어 목분의 열

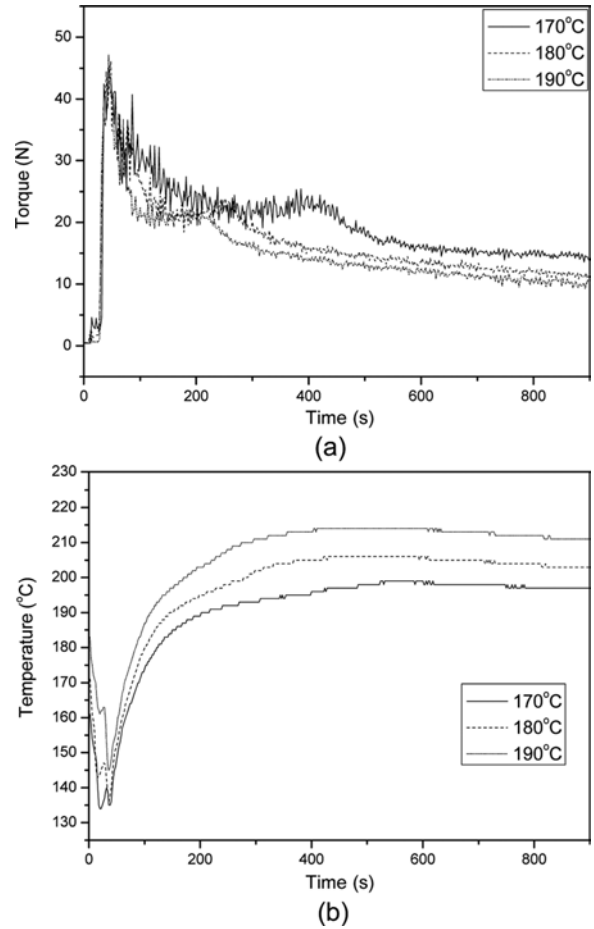


Figure 1. Torque (a); melt-blend temperature (b) change with mixing time at various setting temperatures.

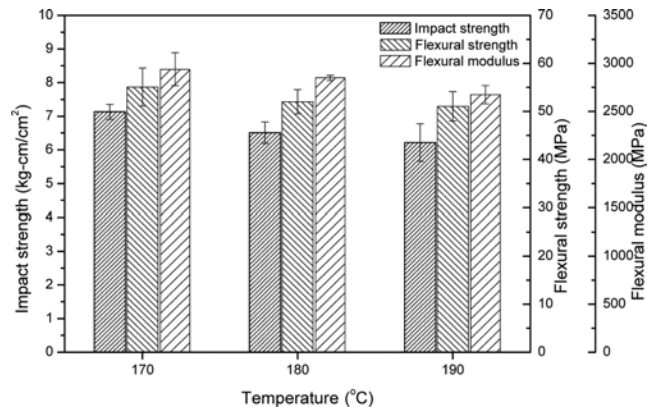


Figure 2. Mechanical properties of the WPCs prepared at various setting temperatures.

화로 인한 물성저하로 설명이 가능하다.¹⁶ 보다 높은 열에 노출된 목분은 열화를 거치게 되는데 그 정도를 확인할 수 있는 것이 변질된 시편의 색이다. Figure 3은 색차계를 이용하

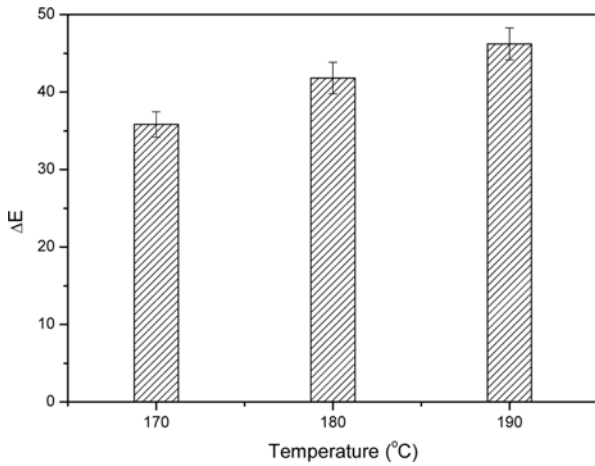


Figure 3. Color change of the WPCs prepared at various setting temperatures (Standard-heat wood flour).

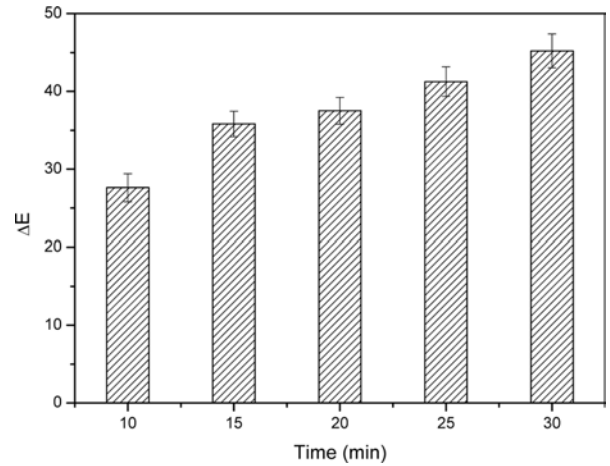


Figure 5. Color change of the WPCs prepared with various mixing times.

여 사용된 목분의 원래 색과 만들어진 시편의 색차이를 측정 한 데이터이다. 높은 온도에서 가공한 시편일수록 그 변색정도가 큰 것을 확인할 수 있는데, 이는 높은 온도에서 가공할 때 시편 내의 목분이 더 많이 열화를 하였음을 말해준다.

가공시간: 가공시간을 결정하기 위해 로터 속도를 60 rpm, 가공온도를 최적화된 170 °C로 고정하고 각각의 가공시간에 따른 물질들의 토크값과 내부온도를 확인하였다. 10, 15, 20, 25, 30분까지 각 5분 단위로 실험을 진행하였다. 가공시간에 따른 WPC의 기계적 물성을 나타낸 Figure 4에 따르면 가공 시간이 15분에서 기계적 물성이 가장 높게 나왔고 그 이후로는 물성이 점차 감소하였다. 가공시간이 10분인 경우, 물성이 15분보다 더 낮게 측정이 되는데 이는 물질이 혼합되는데 있어서 전체적으로 분산이 이루어지는데 필요한 가공시간이 부족하여 나타나는 현상으로 관측되고, 15분 이후로 점차 물성이 낮아지는 이유는 분산에 필요한 시간 이상의 가공시간이 지속되면서 불필요한 열에 많이 노출되어 열화하는 것으로

설명할 수 있다.²⁰

시편의 변색정도를 색차계로 측정한 Figure 5의 데이터를 비교, 분석해보면 15분이 가장 최적화된 가공시간인 것으로 확인할 수 있고 그 이상 가공시간이 지속될 경우 열화로 인한 물성의 하락을 확인할 수 있다.

로터 회전속도: 앞선 실험으로부터 도출된 최적화된 가공 온도, 가공시간으로부터 로터속도를 최적화하기 위한 실험을 진행하였다. 가공온도를 170 °C, 가공시간을 15분으로 고정하고 로터 속도 50, 60, 70 rpm에 대하여 실험을 진행하였다. 물질들의 가공시 토크값과 혼합물질의 온도는 Figure 6과 같다. 가공시 로터 속도가 빨라지게 되면 그로 인해 마찰열이 더욱 많이 발생하게 되고 이 열이 혼합물질에 영향을 주게 된다. Figure 6(b)를 보면, 혼합물질이 받는 열이 많아 내부온도가 높게 측정된 것을 확인할 수 있다. 이는 온도증가에 의해 점도가 낮아지며 이로 인해 로터속도가 빨라질수록 낮은 토크값을 갖는 것으로 생각할 수 있다. 세가지 경우에 대한 물성치 중에서 60 rpm을 로터 속도로 정했을 때 가장 높은 기계적 물성을 가짐을 Figure 7에서 확인하였다. 이는 50 rpm에서 물질간의 분산이 적절히 이루어지지 않았음을 의미하고, 70 rpm에서는 필요 이상의 높은 마찰열이 작용하여 목분과 폴리머의 열화로 인한 영향이 작용하여 더 낮은 기계적 물성을 가지게 됨을 알 수 있다.

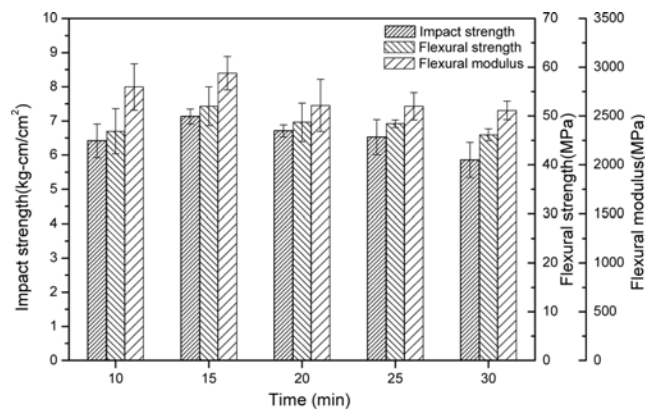
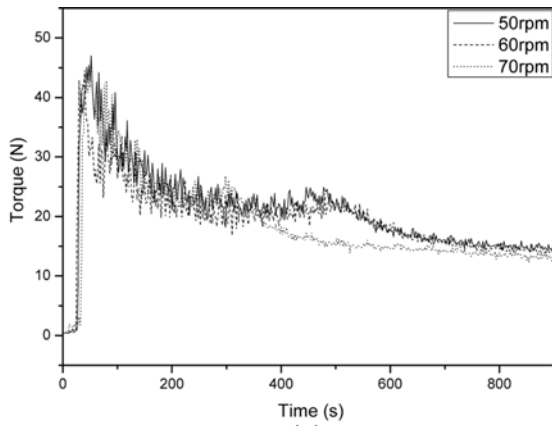


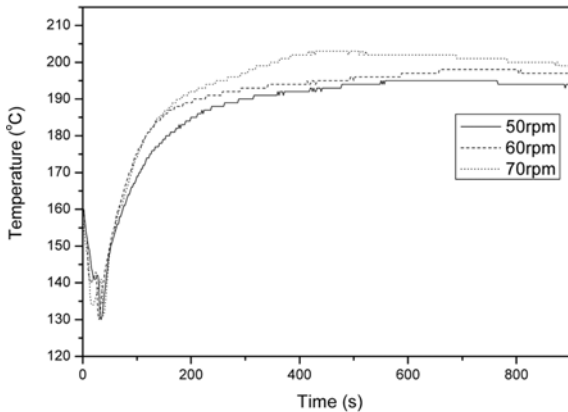
Figure 4. Mechanical properties of the WPCs prepared with various mixing times.

Figure 8의 색차계를 이용한 데이터 그래프를 보면 60과 70 rpm의 변색정도가 크게 차이가 나지는 않지만 열화에 의한 변색이 70 rpm일 때 더 많이 일어남을 확인할 수 있다. 따라서 WPC를 제조하는 최적의 스크류 속도가 60 rpm임을 도출하였다.

첨가제의 영향. 윤활제의 영향: 최적화된 용융혼합 조건에서 윤활제가 WPC에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 진행하였다. 윤활제의 역할은 폴리머에 용융되어 용융물의 점



(a)



(b)

Figure 6. Torque (a); melt-blend temperature (b) change at various rotor speeds.

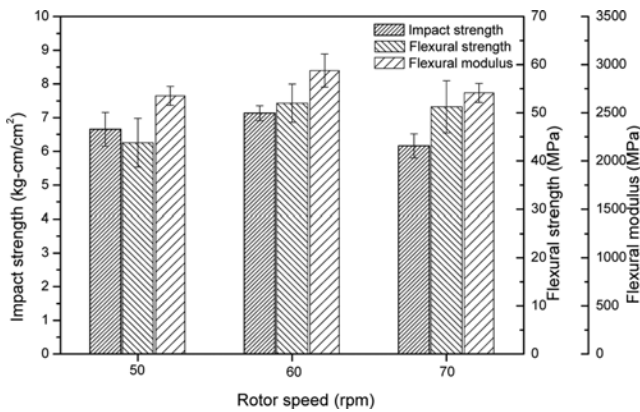


Figure 7. Mechanical properties of the WPCs prepared at various rotor speeds.

도를 낮춰주는 역할을 함으로써 내부 토크값을 감소시킨다 (Figure 9). 폴리머에 대하여 0, 3, 5 phr의 함량을 첨가하였을 때 물성의 변화는 Figure 10과 같다. 윤활제가 폴리머 매트릭스와 목분 사이에 존재함으로써 전체적인 가공성은 증가하지

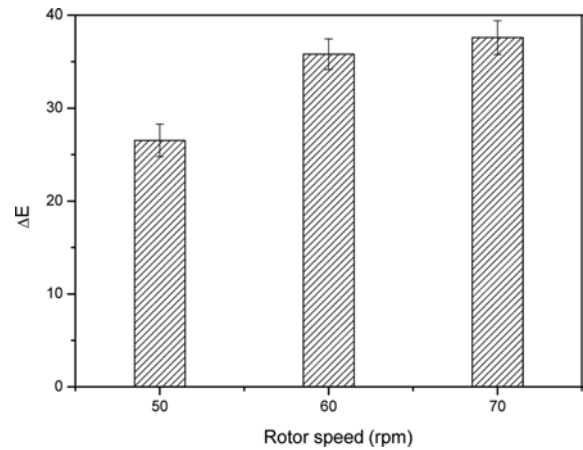


Figure 8. Color change of the WPCs prepared at various rotor speeds.

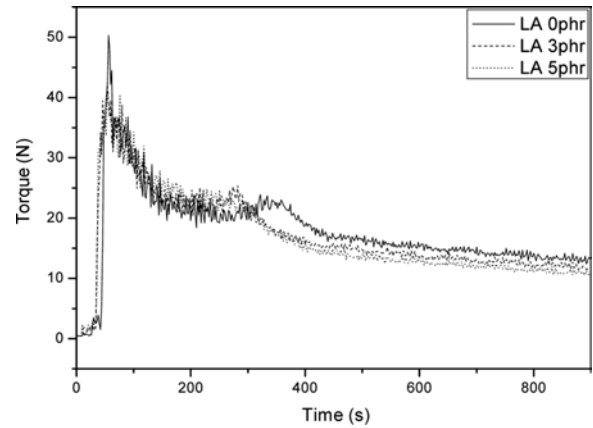


Figure 9. Torque change at various lubricating agent (LA) contents.

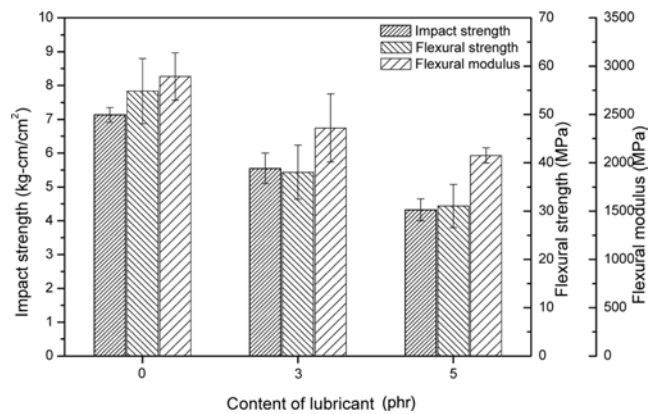


Figure 10. Effect of lubricant content on the mechanical properties of the WPCs.

만 물성은 감소시키는 영향을 준다. 특히 함량을 증가시킬수록 그 영향은 더욱 크게 나타나는데 굴곡 특성, 충격강도 모두 하락하는 모습을 보인다.

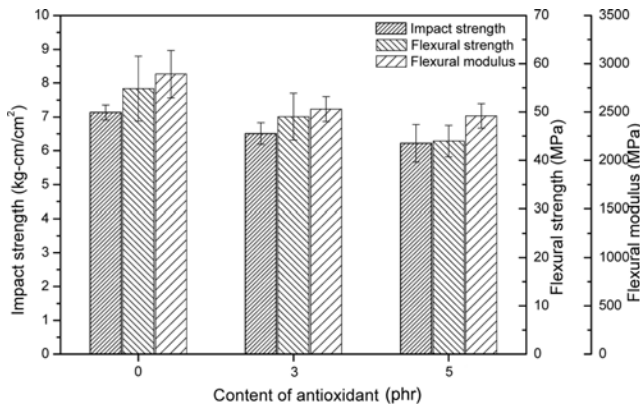


Figure 11. Effect of antioxidant content on the mechanical properties of the WPCs.

산화방지제의 영향: 산화방지제는 가공시 공기 중의 산소에 의한 산화반응을 최소화하여 폴리머 매트릭스의 열화를 억제하는 첨가제이다. 실험시 사용한 산화방지제가 기계적 물성에 미치는 영향을 함량에 따라 확인해 보면(Figure 11), 산화방지제의 함량이 첨가되는 양이 많아질수록 기계적 물성이 하락함을 보이고 있다. 실험시 사용한 산화방지제는 산화반응의 억제의 역할이 아닌 물성을 하락시키는 물질로 작용했다고 생각된다. 또한 산화방지제의 함량이 증가할수록 그에 따른 물성하락이 더욱 커지고 있음을 보여준다.

가공 방법실험. 목분투입시간 조절실험: 최적화된 용융혼합 조건에 대하여 목분을 투입하는 방식을 바꾸어 실험을 진행하였다. 1단계 방식은 목분과 폴리프로필렌, 첨가제를 함께 혼합한 뒤 용융블렌더에 넣어 15분간 가공하는 방법이다. 2단계 방식은 폴리프로필렌과 첨가제를 먼저 용융블렌더에 넣어 5분 동안 먼저 가공하고 그 시점에 목분을 투입하여 10분간 가공을 하는 방식으로써 목분이 열에 의해 열화되는 시간을 줄여 기계적 물성의 증진을 기대하였다. 목분 투입 시점에 따른 Figure 12의 가공시 토크값과 내부온도를 비교해 보면 2단계 방식의 경우가 1단계 방식의 경우보다 더 낮은 온도에서 진행되었음을 알 수 있다. 즉, 목분이 열화를 일으키는 시간이 2단계 방식의 경우가 더 적으므로 Figure 13에 나타난 바와 같이 2단계 방식의 경우가 더 높은 물성을 나타내게 된다.

결론

WPC의 용융혼합 조건(온도, 시간, 로터 속도)을 최적화하기 위해 각각의 변수에 대한 변색 정도 및 기계적 특성 데이터를 비교하고 분석하였다. 용융혼합 시 온도가 높을수록, 시간이 길수록, 로터 속도가 빠를수록 마찰열이 많이 발생하고 그로 인한 WPC의 열화가 큰 것으로 나타났다. 변색 정도 및 기계적 특성 분석에 따른 최적용융혼합 조건은 170 °C, 15분,

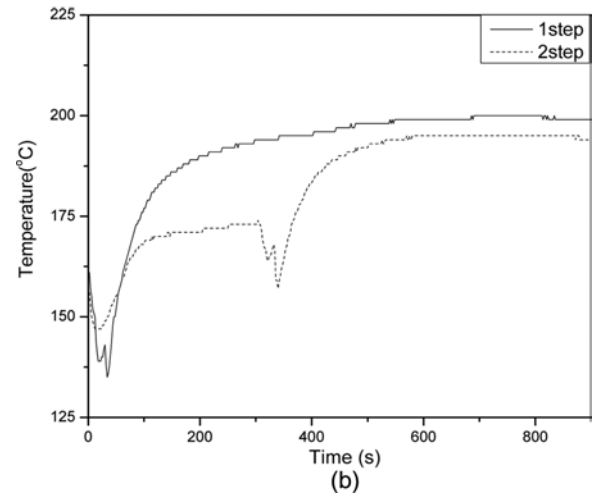
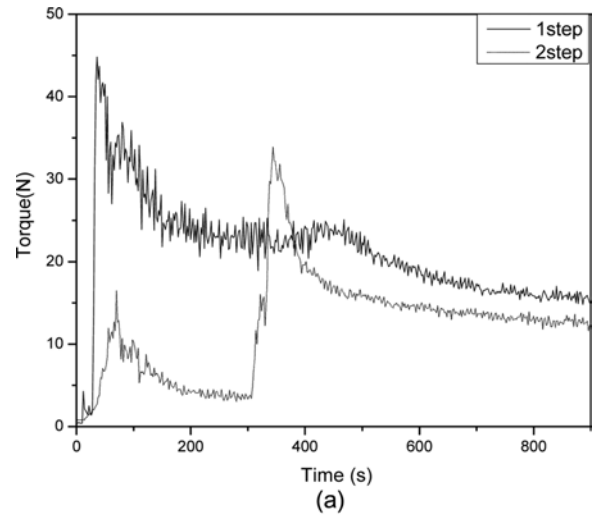


Figure 12. Torque (a); melt-blend temperature (b) change of 1 step and 2 step methods.

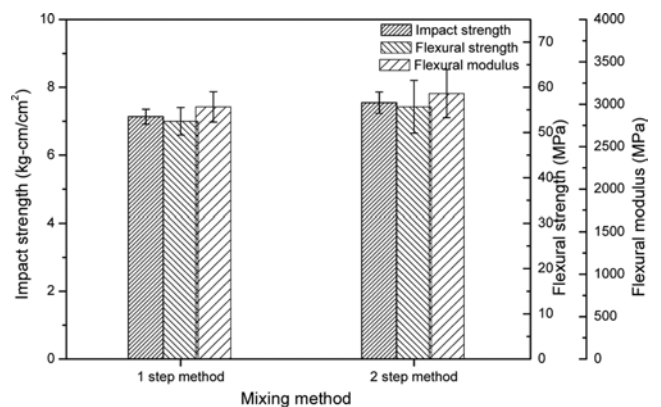


Figure 13. Mechanical properties of 1 step and 2 step methods.

60 rpm인 것으로 나타났다. 윤활제 첨가로 WPC의 가공성은 증가하지만 기계적 특성은 하락하였으며 윤활제의 함량이 증가할수록 하락폭이 컸다. 산화방지제를 첨가한 경우에도 기

계적 특성은 하락하였으며 산화방지제의 함량이 증가할수록 하락폭이 컸다. 용융혼합 과정에서 목분만을 별도로 나중에 투입하는 2단계 방법은 목분이 열화하는 시간을 줄일 수 있으므로 전형적인 1단계 방법보다 WPC의 기계적 특성 향상에 더 효과적이었다.

참 고 문 헌

1. J. Gassan and A. K. Bledzki, *Composites Part A*, **28**, 1001 (1997).
2. W. Qiu, T. endo, and T. Hirotsu, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1059 (2006).
3. A. J. Nunes, J. M. Kenny, M. M. Reboredo, M. I. Aranguren, and N. E. Marcovich, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 733 (2002).
4. K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran, *Polymer*, **37**, 5139 (1996).
5. S. M. B. Nachtigall, G. S. Cerveira, and S. M. L. Rosa, *Polym. Test.*, **26**, 619 (2007).
6. M. Pracella, M. M. Haque, and V. Alvarez, *Macromol. Mater. Eng.*, **2**, 554 (2010).
7. H. K. Lee and D. S. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2769 (2009).
8. H. Z. Tabari, A. Nourbakhsh, and A. Ashori, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 272 (2011).
9. B. S. Park and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 124 (2011).
10. J. S. Fabiyi and A. G. McDonald, *Composites Part A*, **41**, 1434 (2010).
11. A. K. Bledzki and O. Faruk, *Appl. Comp. Mater.*, **10**, 365 (2003).
12. S. Y. Leu, T. H. Yang, and S. F. Lo, *Construct. Build. Mater.*, **37**, 237 (1997).
13. S. K. Yeh and R. K. Gupta, *Composites Part A*, **39**, 1694 (2008).
14. S. K. Naja, M. M. Marznaki, and M. Chaharmahali, *J. Compos. Mater.*, **42**, 2543 (2009).
15. A. Nasir, T. Yasin, and A. Islam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 3315 (2011).
16. K. Miyazaki, K. Moriya, N. Okazaki, M. Terano, and H. Nakatani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 3835 (2009).
17. S. Morgan, Z. Ye, R. Subramanian, and S. Zhu, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 911 (2010).
18. S. Sarrabi, X. Colin, and A. Tcharkhtchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 980 (2010).
19. V. Ambroggi, P. Cerruti, C. Carfagna, M. Malinconico, V. Marturano, M. Perrotti, and P. Persico, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 2152 (2011).
20. N. Bahlouli, D. Pessey, C. Raveyre, J. Guillet, S. Ahzi, A. Dahoun, and J. M. Hiverr, *Mater. Design*, **33**, 451 (2012).