

개질된 페타이어 분말을 이용한 열가소성 폴리우레탄의 물성 개선

강신혜* · 오지환* · 리시양수* · 조을룡****†

*한국기술교육대학교 에너지, 신소재, 화학공학부, **한국기술교육대학교 친환경고성능화학소재 연구소
(2017년 1월 9일 접수, 2017년 2월 3일 수정, 2017년 2월 6일 채택)

Improvement of the Physical Properties of the Thermoplastic Polyurethane Using a Modified Waste Tire Powder

Shin Hye Kang*, Ji-Hwan Oh*, Xiangxu Li*, and Ur Ryong Cho****†

*School of Energy, Materials, Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

**Research Center of Eco-friendly & High-performance Chemical Materials, Korea University of Technology and Education
1600, Chungjeol-ro, Byungcheon-Myeon, Cheonan, Chungnam 31253, Korea

(Received January 9, 2017; Revised February 3, 2017; Accepted February 6, 2017)

초록: 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane, TPU)이 가지는 경제적, 환경적 문제를 해결함과 동시에 TPU 물성 개선을 위한 방안으로 TPU에 페타이어 분말을 적용하였다. 사용된 페타이어(waste tire rubber, WTR)는 페타이어를 변안활성기계(metactivator)에 통과시킨 것으로, 열역학적으로 불안정하며 미세 균열 입자의 형태를 보이고, 가교결합은 끊어진 상태로 존재한다. 단순히 TPU와 WTR을 혼합한 복합체와 2-hydroxyethyl methacrylate와 dicumyl peroxide를 사용하여 가교를 형성시킨 복합체를 제조하였다. WTR의 구조를 FTIR로 관찰하고, TPU와 두 종류의 TPU/WTR 복합체를 DSC를 통해 유리전이온도(T_g)를 측정하였다. 가교로 개질된 TPU/WTR 복합체는 내수성, 내화학성이 크게 향상되었고, 극성 비양성자성 용매에서의 팽윤 특성 또한 우수하였다. 또한 저장탄성률의 증가와 함께 영구압축 줄임을 또한 크게 향상되었다.

Abstract: To solve the economic and environmental problems of thermoplastic polyurethane (TPU), waste tire powder (WTR) was applied to improve the physical properties of TPU. The waste tire rubber is a waste tire that has passed through a metactivator and is thermodynamically unstable, showing the shape of microcracked particles, and the crosslinking is broken. The composites were prepared by simply mixing of TPU and WTR and a crosslinking agent using 2-hydroxyethyl methacrylate and dicumyl peroxide. The structure of WTR was observed by FTIR, and the glass transition temperature (T_g) of TPU and two kinds of TPU/WTR composites were measured by DSC. The modified TPU/WTR composites showed significant improvements in water resistance, chemical resistance, and swelling properties in polar aprotic solvents. As the storage modulus increased, the compression set was also remarkably improved.

Keywords: thermoplastic polyurethane, waste tire rubber, strain sweep, composites.

서 론

고무에 비해 우수한 기계적 물성을 가지는 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane, TPU)은 다량의 우레탄 결합(-NHCOO-)을 형성한 고분자 물질로, 열에 의한 변형이 가능하다는 장점이 있기 때문에 압출, 사출, casting 등의 여러 방법으로 제조 가능하다. TPU의 물성을 결정하는 요인으로는 TPU 구성물질인 폴리올(polyol), 이소시아나이드

의 종류, 분자량, 세그먼트 간의 가교 정도 등의 수 많은 변수가 존재하지만, 그 중 폴리올의 종류와 TPU 내 세그먼트 간의 비율, 그리고 세그먼트간의 상 분리가 중요하다.¹⁻¹²

TPU는 소프트 세그먼트(soft segment)와 하드 세그먼트(hard segment)로 구성되어 있으며 이들 간의 상 분리를 통해 기존의 다양한 탄성체에 비해 우수한 물성을 가질 수 있다. 일반적으로 소프트 세그먼트에는 폴리올, 하드 세그먼트에는 사슬 연장제와 diisocyanate가 사용되는데 이 원료들은 석유화학제품으로 국제 유가에 따른 가격 변동이 크고 고가인데다가 환경오염 문제가 대두되고 있어 새로운 제조 기술을 필요로 하고 있다. 특히, 폴리올의 경우, 많은 연구자들에 의해 바이오 폴리올, 수분산성 폴리올 등과 같은 여러 형태의 제조

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

법이 연구되고 있으나 아직 미흡한 실정이다.¹³⁻¹⁵

폴리올은 폴리에스터 폴리올과 폴리에테르 폴리올로 나눌 수 있으며, 폴리올 종류에 따라 TPU의 물성은 달라진다. 폴리에스터 폴리올은 폴리에테르 폴리올에 비해 내마모성, 인장강도, 내유성이 우수하고, 폴리에테르 폴리올은 폴리에스터에 비해 상 분리 특성, 내수성, 열 축적 특성 등이 우수하다.^{16,17}

산업의 발달과 생활수준의 향상으로 인해 매년 수백만 톤 이상의 폐기물이 발생하며, 그 중 페타이어의 경우 매년 30만 톤 이상의 폐기물이 발생하고 있다. 페타이어는 재생타이어로 제작되거나 수출용자동차에 부착되어 사용하기도 하지만 대부분 매립하거나 열원으로 사용되어 그에 따른 또 다른 환경적, 경제적 문제를 일으킨다. 현재 페타이어 중 약 20%만이 고무 분말과 같은 형태로 가공되어 재활용되고 있으나 경화된 고무를 재활용하기가 쉽지 않다. 경화된 고무는 열역학적으로 매우 안정한 상태를 유지하므로 가교 결합을 분해하거나 새로운 결합을 형성하기 어렵기 때문이다.¹⁸⁻²⁴

본 연구에서 사용된 페타이어 고무는 변안활성기계(metactivator)로 가교결합이 끊어진 상태이다. 변안활성기계란 두 개의 스크류 사이가 입구에서 출구로 갈수록 점점 좁아지는 형태로 스크류 사이의 고압에 의해 고무가 스크류에서 빠져 나올 때 팽창, 폭발하여 가교가 제거되는 장치이다. 3~4 mm의 크기의 고무가 변안활성기계를 통과하면 미세 균열을 가지는 4~5 μm의 크기의 가교 결합이 끊긴 고무 분말이 제조된다.^{25,26}

WTR은 미량의 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있기 때문에 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA)와 dicumyl peroxide(DCP)를 사용하여 고무 내 탄소-탄소 이중결합 자리와 결합한다. 또한 2-HEMA의 하이드록시(-OH)기는 TPU 말단의 이소시아네이트(-NCO)기와 결합할 수 있어 TPU/WTR 복합체의 가교를 통한 개질을 가능하게 한다. 본 연구에서는 단순히 WTR을 첨가한 TPU/WTR 복합체와 가교를 통해 개질된 TPU/WTR 복합체를 다양한 조성으로 적용하여 TPU와 함께 비교하면서 TPU의 물성을 개선하고자 하였다.

실 험

재료. WTR은 PADA Contemporary New Material 사의 Pada-NR(<40 mesh) 제품을 사용하였다. Pada-NR은 60%의 고무, 28%의 카본블랙, 10%의 아세톤 추출물, 6% 회분으로 구성되어 있다. 폴리올은 실온에서 왁스 형태인 송원산업의 106S(poly(1,4-butylene adipate), PBA, MW=1000 g/mol)을 구입하여 60 °C 열풍오븐에서 액상으로 용해시켜 사용하였고, 디이소시아네이트는 냉동 보관한 금호미쓰이화학의 COSMONATE PH(4,4'-2,4'-2,2'-diphenylmethane diisocyanate, MDI, 99.8%)를 45 °C 오븐에서 액상으로 용해시켜 사용하였다. 사슬 연장제로는 1,4-butanediol(1,4-BD, BASF)를 사용하

였다. WTR의 가교 반응을 위해 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA, Daejung), dicumyl peroxide(DCP, Acros organics)를 사용하였다.

TPU 제조. TPU와 그 복합체들의 조성은 Table 1에 나타내었다. TPU의 PBA/1,4-BD/MDI 비율은 1/1/2(mol ratio)로 고정하였다. PBA와 1,4-BD를 각각 몰 비에 맞게 주입하고 교반한 후 MDI는 몰 비에 따른 질량보다 5 wt% 과량으로 주입하여 반응시켰다. 60 °C 열풍오븐에서 3일간 저장하여 여분의 우레탄 반응을 유도하고 4일간 상온에서 숙성하였다. 가열시편제작기(1008a, Ocean Science)를 사용하여 160 °C에서 13 MPa의 압력으로 시편을 제작하였다.

TPU/WTR 복합체의 제조. 복합체는 PBA와 1,4-BD 주입 후 WTR을 폴리올 질량 대비 각각 10, 20, 30, 40 wt% 주입한 뒤 MDI를 넣고 교반하여 제조하였다.

개질된 TPU/WTR 복합체의 제조. TPU 말단의 이소시아네이트기와 페타이어 분말 내의 고무성분에 존재하는 C=C 결합을 이용하여 가교 반응을 유도하기 위해 2-HEMA와 DCP를 주입하였다. 이소시아네이트기는 2-HEMA의 하이드록시기와 반응하고 HEMA의 이중결합과 반응하여 가교된 TPU/WTR 복합체로 변화될 수 있다. Table 1은 복합체들의 조성을 나타내었다.

카본블랙 분산 상태 측정. TPU 내 WTR의 분산상태를 확인하기 위해 WTR 내 존재하는 카본블랙의 평균 지름과 면적을 carbon black dispersion tester(UD-3500, U-CAN DYNATEX INC.)로 측정하였다.

TPU 복합체 분석 및 물성 측정. 페타이어 분말 내의 탄소-탄소 이중결합을 확인하고, 이를 TPU에 적용할 때 발생하는 구조 변화를 관찰하기 위해 FTIR(Spectrum 100s, PerkinElmer)을 사용하였다. 파장범위는 4000~650 cm⁻¹이었으며, 해상도는 4 cm⁻¹로 하였다. 유리전이온도(*T_g*) 변화를 측정하기 위해 DSC(DSC4000, PerkinElmer)를 사용하여 N₂ 분위기 하에서 -60 °C에서 50 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

Table 1. The Composition of TPU, TPU-G, and TPU-H Series (unit: g)

	PBA	1,4-BD	MDI	WTR	2-HEMA	DCP
TPU	100	9	50.25			
TPU-G1	100	9	50.25	10		
TPU-G2	100	9	50.25	20		
TPU-G3	100	9	50.25	30		
TPU-G4	100	9	50.25	40		
TPU-H1	100	9	50.25	10	2	2
TPU-H2	100	9	50.25	20	4	4
TPU-H3	100	9	50.25	30	6	6
TPU-H4	100	9	50.25	40	8	8

내수성은 항온항습기를 사용하여 7일간 70 °C, 95% 항온 항습 조건에서 시편을 보관한 후 인장강도 변화를 측정하였다.

내화학성은 10% NaOH 용액에 시편을 7일간 침전시킨 후 침전 전후의 인장강도 유지율을 비교하였다.

극성 비양성자성 용매에서의 팽윤 특성 변화를 관찰하기 위해 tetrahydrofuran(THF, Daegjung)와 dimethyl formamide (DMF, Daejung)에 각각 0.2 g의 시편을 70시간 동안 침전 시킨 후 무게변화를 관찰하고 식 (1)로 팽윤비(Q)를 계산하였다.

$$Q = (W_s - W_u) / W_u \quad (1)$$

W_s 는 팽윤된 시편의 무게, W_u 는 시험 전 시편의 무게를 나타낸다.

점탄성 측정은 고분자분석기(RPA-V1, U-CAN DYNATEX INC.)의 strain sweep mode를 사용하였다. 1.67 Hz의 진동수로 100 °C에서 1~400% strain 범위로 설정하였고, strain 변화에 따른 저장탄성률(G') 값을 측정하였다.

영구압축 줄임률은 KS M 6518에 따라 12.70±0.13 mm의 시편을 70 °C 오븐에서 22시간 동안 보관한 뒤 압축 장치에서 꺼내 30분 후 시험편의 두께를 측정하였다. 시험 전후 두께 변화를 식 (2)에 대입하여 영구압축 줄임률(C)을 계산하였다.

$$C = (t_0 - t_1) / (t_0 - t_2) \times 100 \quad (2)$$

t_0 는 시험편의 실험 전 두께, t_1 는 압축 장치에서 꺼내 30분 지난 후의 시험편의 두께, t_2 는 압축 장치 스페이서의 두께를 나타낸다.

결과 및 토론

Carbon black dispersion tester로 측정한 카본 블랙의 평균 입자 면적과 평균 입자 직경을 Table 2에 나타내었다. TPU에 적용하지 않은 PADA 분말은 입자 평균 지름이 4.320 μm 이지만, PADA 분말에는 미세 균열이 존재하므로 TPU에 혼합될 때 분말의 균열이 갈라져 복합체 내에서 더욱 미세한 입자로 존재한다. 그 결과로 TPU-G와 TPU-H계열 모두에서 4.320 μm 보다 작은 값을 나타내고 있다. 특히, TPU-G보다 TPU-H에서 입자의 크기가 더 작은 것은 추가로 더해진 2-HEMA로 인한 카본블랙의 분리효과로 추정된다. PADA 분말의 함량이 증가할수록 카본 블랙의 크기는 점차 증가하는 현상을 보이는데, 이는 함량이 증가할수록 개질 유무와 상관 없이 분말간의 응집으로 인한 효과로 생각된다.

Figure 1은 WTR의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1640~1680 cm^{-1} 영역은 알켄의 C=C 결합을 나타낸다. WTR 내 존재하는 카본블랙의 영향으로 고해상도의 스펙트럼은 얻지 못

Table 2. Average Particle Area and Diameter of Carbon-Black of WTR, TPU-G Series, and TPU-H Series

	Average particle area (μm)	Average particle diameter (μm)
WTR	14.66	4.320
TPU-G1	0.93	1.089
TPU-G2	1.19	1.228
TPU-G3	1.24	1.258
TPU-G4	1.46	1.362
TPU-H1	0.64	0.906
TPU-H2	0.75	0.977
TPU-H3	0.80	1.007
TPU-H4	0.96	1.107

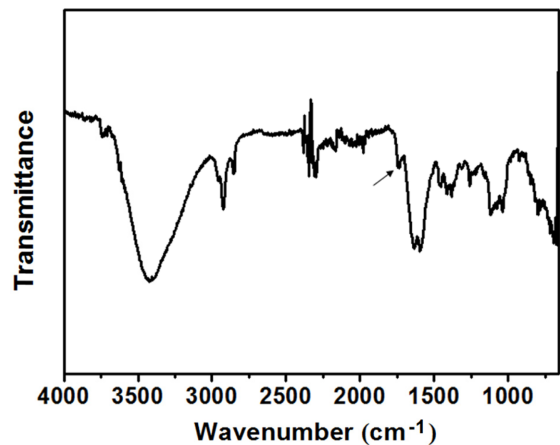


Figure 1. FTIR spectrum of WTR.

하였지만, 이 스펙트럼에서도 알켄의 C=C 피크가 보인다. 이는 페타이어 고무가 변안활성기체를 거쳐 가교 결합이 끊어진 상태이므로 대부분 C-C으로 존재할 것이나 C=C 결합도 일부 존재하는 것으로 판단된다. 그러므로 이 스펙트럼을 통해서 확인한 잔존하는 WTR의 C=C 결합 위치에 2-HEMA와 DCP를 통한 가교 결합을 형성할 수 있다.

DSC를 통한 유리전이온도 변화를 Figure 2에 나타내었다. TPU의 유리전이온도는 -31.38 °C로 확인되었고, TPU-G 계열에서는 WTR의 함량이 증가할수록 점차 낮아지는 것을 관찰하였다. WTR의 유리전이온도가 -59.40 °C인데다가 WTR의 첨가로 인해 자유체적이 증가하고, 분자 사슬간의 유동성이 증가하기 때문에 TPU-G 계열의 유리전이온도의 감소가 발생한 것으로 생각된다.

반면, TPU-H 계열에서는 WTR 함량의 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 가교결합의 영향과 2-HEMA의 높은 유리전이온도($T_g = 55$ °C)로 인한 영향이 동시에 작용한 것으로 판단된다.

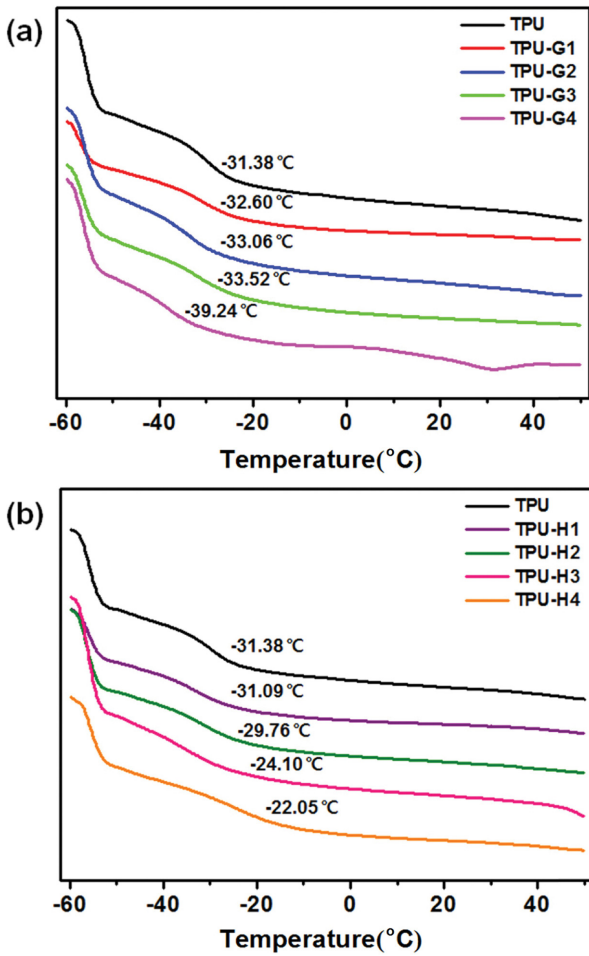


Figure 2. DSC curves for (a) TPU and TPU-G series; (b) TPU and TPU-H series.

TPU 제조 시 사용한 폴리에스터 폴리올은 일반적으로 내수성이 좋지 않다고 알려져 있다. Figure 3에 나타난 TPU-G 계열의 내수성 시험 후 인장강도 유지율 변화를 보면 WTR 함량이 증가할수록 급격히 감소하는 현상이 관찰된다. WTR로 사용한 Pada-NR의 성분 중 16%에 달하는 아세톤 추출물과 회분의 영향과 구조 내 존재하는 C=C 결합으로 인해 TPU 내 WTR 함량이 증가할수록 내수성이 감소하게 된다. 가교를 통해 개질된 TPU-H 계열에서는 폴리올 대비 WTR 함량이 10%일 때 인장강도 유지율이 다소 감소하다가 WTR 함량이 증가할수록 점차 내수성이 증가하여 폴리올 대비 WTR 함량이 40%가 되면 기존의 TPU보다 더 높은 내수성을 보인다.

내화학성 결과는 Figure 4에 도식하였다. TPU-G 계열에서는 WTR 비율이 증가할수록 인장강도 유지율이 급격히 감소한다. TPU-H 계열에서는 초기에 TPU보다 낮은 값을 보이나 WTR 함량의 증가와 함께 향상된 물성을 보인다. 이 결과를 통해 가교가 제거된 WTR이 포함된 TPU-G에서는 물성이 현

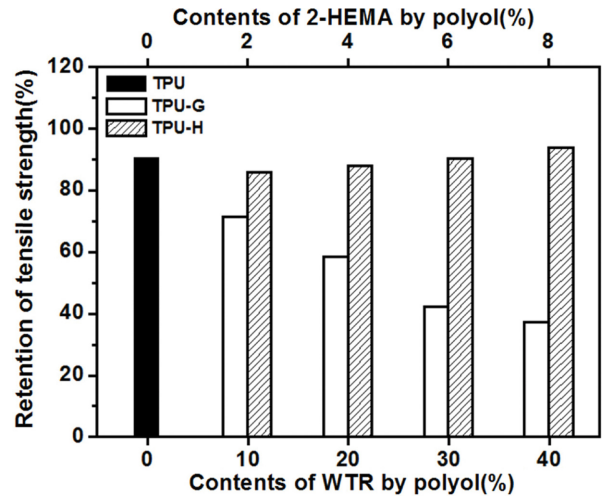


Figure 3. Retention of tensile strength after water resistance test of TPU, TPU-G series, and TPU-H series.

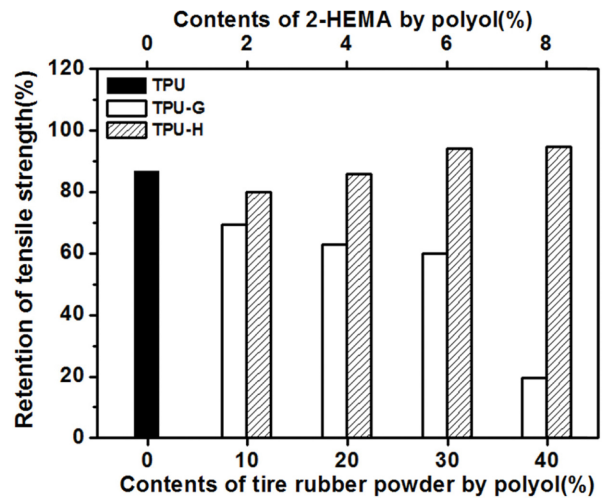


Figure 4. Retention of tensile strength after chemical resistance test of TPU, TPU-G series, and TPU-H series.

저히 저하되지만, 2-HEMA를 통해 가교시킨 TPU-H에서는 내화학성이 향상되는 것을 확인하였다. 이는 내수성과 같은 경향을 보인다.

극성 비양성자성 용매에서의 팽윤 특성 실험 후 시편의 변화를 Figure 5에 나타내었다. TPU의 경우 시편이 거의 용해되고 바다에 소량의 TPU가 형태를 유지하지 못한 채로 존재한다. TPU-G 계열도 마찬가지로 TPU 자체는 용해되어 형태를 찾을 수 없고, 극성 비양성자성 용매에 용해되지 않는 페타이어 분말만이 존재하고 있다. 이에 반해, 가교된 TPU-H 계열의 경우, 실험 전의 시편 형태를 유지한 채로 팽윤되어 있는 모습을 확인할 수 있었다. TPU-H 계열만이 팽윤비(Q)를 계산할 수 있었고, 그 값들을 Figure 5에 함께 나타내었

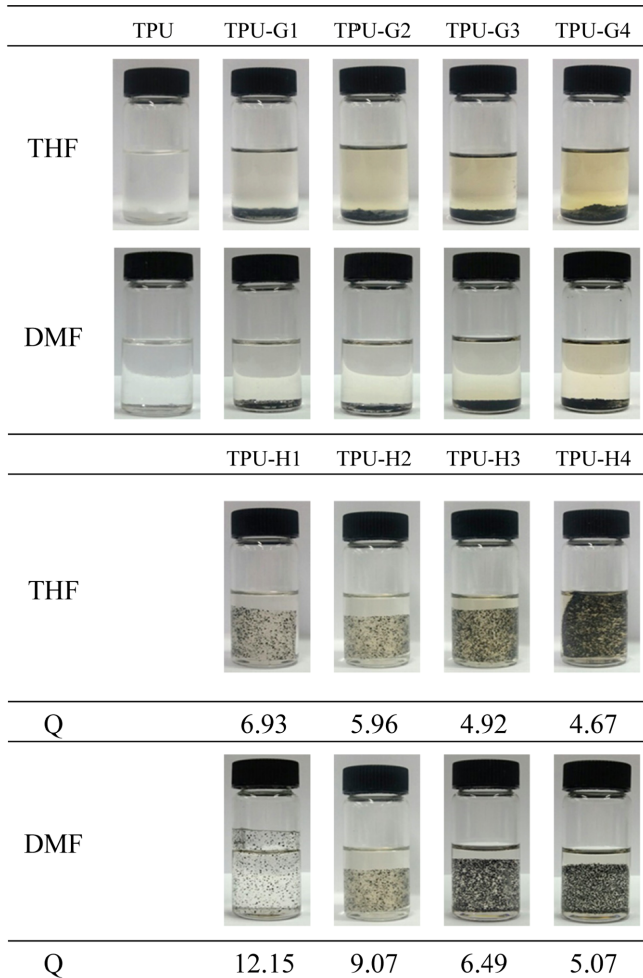


Figure 5. Swelling properties of WTR, TPU-G series, and TPU-H series.

다. THF의 쌍극자 모멘트는 1.75 D이고, DMF의 쌍극자 모멘트 값은 3.86 D이므로, 쌍극자 모멘트 값이 더 큰 DMF에서 더 큰 Q 값을 가진다.²⁷

Figure 6은 스트레인 변화에 따른 저장탄성률의 변화를 분석한 그래프이다. 점탄성은 분자량, 구조, 구조 내 사슬의 상호작용 등을 해석할 수 있다. 특히 고분자 사슬의 얽힘에 의해 많은 영향을 받는 특성 중 하나이다. 고분자의 분자량이 증가할수록 분자 내 얽힘이 증가하여 저장탄성률이 증가하나 부피가 큰 구조일 경우 입체장애로 인한 저장탄성률 감소가 일어나기도 한다.^{28,29}

TPU-G 계열은 폴리를 대비 WTR 함량이 증가할수록 10% 이하의 스트레인에서 저장탄성률이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 복합체 내의 고무의 탄성과 filler-filler network에 대한 영향 때문이다. 하지만, WTR간의 네트워크는 약하기 때문에 스트레인 변화에 쉽게 붕괴된다. 그러므로 TPU-G 계열에서 폴리를 대비 WTR의 함량이 증가할수록 저장탄성률은 증가

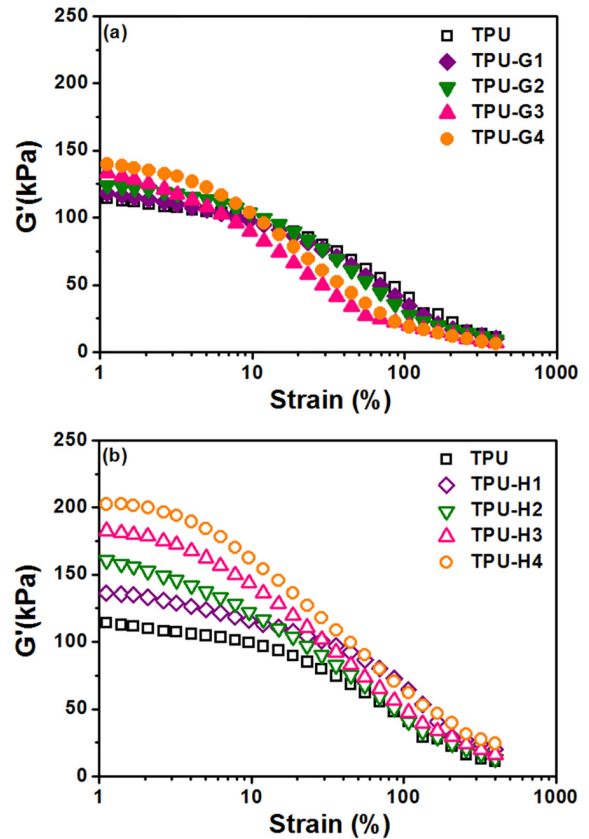


Figure 6. Strain sweep for (a) TPU and TPU-G series; (b) TPU and TPU-H series.

하지만 상대적으로 약한 결합으로 인해 LVE(linear viscoelastic)구간이 감소한다. TPU-H 계열에서는 filler-filler network에 의한 영향도 존재하지만 2-HEMA에 의한 가교로 인해 초기 저장탄성률 값이 크게 증가한다. TPU-H 계열은 TPU-G 계열보다 가교밀도가 증가함에 따라 WTR 함량 증가에 따른 저장탄성률의 상승폭도 넓어진다. 또한 TPU-G 계열은 10% 이상의 스트레인에서 TPU보다 더 낮은 저장탄성률을 보이는 반면, TPU-H 계열에서는 TPU보다 더 높은 저장탄성률을 나타낸다. 높은 스트레인에서도 가교결합은 쉽게 붕괴되지 않기 때문에 높은 저장탄성률을 유지하는 것으로 생각된다.

영구압축 줄임률 측정 결과는 Figure 7에 나타내었다. TPU의 영구압축 줄임률은 44.8%로 높은 값을 보인다. TPU-G 계열에서는 TPU보다 영구압축 줄임률이 향상되지만 TPU-H 계열에 비해 높은 영구압축 줄임률을 보이고 있다. TPU-H 계열에서도 폴리를 대비 WTR 함량이 증가할수록 영구압축 줄임률이 더욱 감소하는 현상이 관찰되며 특히 폴리를 대비 WTR 함량이 40%가 되면 2%의 줄임률을 보이고 있다. 이러한 현상은 2-HEMA를 통한 복합체 내의 가교결합 증가에 따른 탄성의 증가로 해석된다.

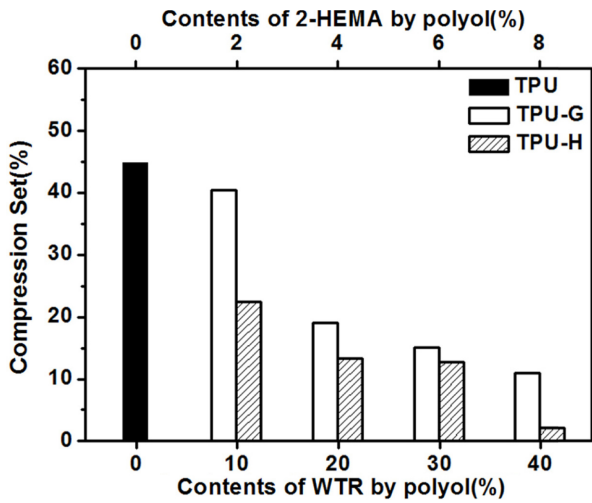


Figure 7. Compression set of TPU, TPU-G series, and TPU-H series.

결론

기존의 페타이어 분말을 변안활성기계를 통해 변형시킨 WTR은 기존의 분말과는 다르게 미세 균열을 가진 형태로 열역학적으로 불안정하므로 2-HEMA와 DCP를 통해 개질이 가능하다. 개질유무에 따라 두 가지 형태의 TPU 복합체를 제조하여 TPU와 물성을 비교, 분석하였다. 평균 4 μm의 크기를 가지다가 TPU에 적용한 TPU-G계열에서는 미세 균열이 갈라지면서 1 μm 정도의 작은 입자 크기를 가진다. 2-HEMA에 의한 분리효과로 인해 TPU-H 계열에서는 1 μm 이하의 크기를 가진다.

FTIR 분석에서 WTR은 -CH₃ 피크뿐만 아니라 C=C 결합 피크가 관찰된다. 유리전이온도 분석을 통해 TPU-G 계열에서는 T_g가 낮아지지만, TPU-H 계열에서는 T_g가 상승하는 것으로 보아 2-HEMA를 통해 가교결합이 형성된 것을 확인하였다. 2-HEMA에 의한 가교 효과로 내수성, 내화학성이 향상되었으며, 극성 비양성자성 용매에서 팽윤 특성이 개선되었다. 저장탄성률과 영구압축 줄임률에서도 TPU에 비해 높은 물성 향상을 관찰하였다.

일반적인 WTR이 가지는 물성 감소 현상을 2-HEMA를 통한 가교로 해결되었고, 기존의 TPU에 비해 더 나은 특성을 보이므로 2-HEMA를 사용한 WTR/TPU 복합체 제조를 통해 사용범위를 더욱 확대할 수 있을 것이라 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 한국기술교육대학교 대학원 연구프로젝트(2016)의 지원에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

1. M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2015.
2. M. Lonescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology, Shropshire, 2005.
3. N. S. Kwak, Y. K. Yang, B. Y. Jeong, and T. S. Hwang, *Polym. Korea*, **29**, 344 (2005).
4. M. M. Rahman and W. K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 3767 (2009).
5. J. R. Linm and L. W. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1563 (1998).
6. L. T. J. Korley, B. D. Pate, E. L. Thomas, and P. T. Hammond, *Polymer*, **47**, 3073 (2006).
7. A. Ecezia, M. D. Martin, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gablilondo, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 297 (2008).
8. H. D. Kim, T. J. Lee, J. H. Huh, and D. J. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 345 (1999).
9. M. S. Sánchez-Adsuar, E. Papon, and J.-J. Villenave, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1590 (2000).
10. L. F. Wang, Q. Ji, T. E. Glass, T. C. Ward, J. E. McGrath, M. Muggli, G. Burns, and U. Sorathia, *Polymer*, **41**, 5083 (2000).
11. B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, and K. Campbell, *Polymer*, **45**, 2249 (2004).
12. P. Król, *Prog. Mat. Sci.*, **52**, 915 (2007).
13. A. Pattanayak and S. C. Jana, *Polymer*, **46**, 5183 (2005).
14. C. Bueno-Ferrer, E. Hablot, F. Perrin-Sarazin, M. C. Garrigós, A. Jiménez, and L. Averous, *Macro. Mat. Eng.*, **297**, 777 (2012).
15. H. Tian, Y. Wang, L. Zhang, C. Quan, and X. Zhang, *Ind. Crop. Prod.*, **32**, 13 (2010).
16. D. K. Lee, H. B. Tsai, R. S. Tsai, and P. H. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 695 (2007).
17. M. F. Sonnenschein, S. J. Guillaudeu, B. G. Landes, and B. L. Wendt, *Polymer*, **51**, 3685 (2010).
18. B. Adhikari, D. De, and S. Maiti, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 909 (2000).
19. S. C. Han and M. H. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2491 (2002).
20. S. Li, J. Lamminmäki, and K. Hanhi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 208 (2005).
21. A. A. Yehia, M. A. Mull, M. N. Ismail, Y. A. Hefny, and E. M. Abdel-Bary, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 30 (2004).
22. T. K. N. Tran, J. F. Pilard, and P. Pasetto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41326 (2015).
23. X. X. Zhang, C. H. Lu, and M. Liang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 4087 (2007).
24. B. Sripornsawat, S. Saiwari, S. Pichaiyut, and C. Nakason, *Eur. Polym. J.*, **85**, 279 (2016).
25. B. J. Yi, US Patent 20120238694 (2010).
26. B. J. Yi, FR Patent 0902958 (2010).
27. H. M. Kwon and S. S. Choi, *Elast. Compos.*, **48**, 55 (2013).
28. Y. Chen and C. Xu, *Polym. Compos.*, **32**, 1593 (2011).
29. J. L. Leblanc and M. Cartault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2093 (2001).