J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 31, No. 2. June, 2014. 218~224
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2014.31.2.218

폴리아닐린을 함유한 도전성 복합필름의 제조 및 특성 연구(1)

이 수† · 성은숙

창원대학교 화공시스템공학과
(2014년 5월 16일 접수; 2014년 6월 23일 수정; 2014년 6월 25일 채택)

Characterization of Biodegradable Conductive Composite Films with Polyaniline(1)

Soo Lee† · Eun-Suk Seong

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea
(Received May 16, 2014; Revised June 23, 2014; Accepted June 25, 2014)

요 약 : 생분해성 고분자인 PLA를 매트릭스로 용액 중합된 DBSA가 15 mole% 정도 도핑된 PAni를 첨가하여 도전성 PAni/PLA 복합 필름을 제조하여 기계적, 전기적 특성 및 표면 morphology를 고찰하였다. FE SEM 측정 결과 PAni/PLA 복합 필름은 PAni 입자들이 매트릭스 고분자인 PLA에 비교적 잘 분산된 상태를 보였으며, 인장강도는 PAni 함유량 15 wt% 인 경우 565.3 kg_f/cm^2에서 309.7 kg_f/cm^2로 급격히 감소하였으며, 신율은 모든 필름에서 3-6%로 크게 변화하지는 않았다. 전기전도도는 PAni의 함량이 증가함에 따라 상승하였으며, PAni 함유량이 15 wt% 인 복합필름의 경우 2.9 x 10^{-3} S/cm의 전기전도도를 나타내었다. PAni 함유량에 따른 복합 필름의 열적 안정성은 300°C 이하에서는 약간 낮아졌으며, 고온 처리 후의 최종 잔존 타르의 함량은 PAni의 함량에 비례하였다. 결과적으로 PAni를 15 wt% 이상 함유한 복합필름은 전자파차폐 및 정전기방지 소재로 응용될 수 있다.

Abstract : Biodegradable conductive composite films of polylactic acid(PLA) were prepared with various amounts of polyaniline(PAni) doped with dodecylbenzenesulphonic acid (DBSA) by solution blending technique to identify their mechanical and electric properties. 15 mol% of DBSA doped PAni was easily obtained by polymerizing of aniline in the presence of APS and DBSA in THF at 0°C. FE SEM characterization showed that PAni were well spread on the PLA domains. The tensile strength of composite film with 15 wt% of PAni was significantly decreased from 565.3 kg_f/cm^2 for PLA film itself to 309.7 kg_f/cm^2. Elongations of all PAni/PLA composite films were also decreased up to 3-6%. Electrical conductivity of 2.9 x 10^{-3} S/cm could be achieved for the composite film containing 15 wt% of PAni-DBSA. Thermal stability of these composite films measured by thermogravimetric analysis(TGA) showed a slight decrease with the amount of PAni in PAni/PLA composite films at temperature lower than 300℃. However, the final weight of char was strongly depended with the amount of PAni in original composite films.

Conclusively, PAni/PLA composite films containing more than a 15 wt% of PAni could be used for intercepting electromagnetic and preventing electrostatic applications.

†Corresponding author (E-mail: slee@changwon.ac.kr)

Keywords : PLA, polyaniline, electrostatic, composite, electroconductivity

1. 서 론

고분자 재료들은 대부분 전기적으로는 부도체이면서 그들이 갖고 있는 우수한 기계적 특성으로 인해 실용화가 급속도로 이루어졌다. 그러나, 대부분 이런 플라스틱 재료는 정전기 발생으로 인해, 일부 용도에는 사용이 제한되었다. 이에 대한 해결책으로 도전성 고분자의 연구 필요성이 대두되게 되었으며 그 중에서도 전기전도성을 목적으로 한 기존 제품에 사용된 고분자 재료로는 부도체인 고분자 매트릭스에 전도성 금속재 또는 탄소 분말 등을 분산시킨 것으로 이는 단순한 의미에서 전기전도성 고분자라 할 수 없다. 한편 π-공액 고분자의 경우 구조에 따라 부도체 또는 반도체의 전자 구조를 갖고 있으며, 여기에 도판트를 도입함으로 고분자 사슬의 전하 분포를 변화시켜 높은 전기전도도를 나타내게 되어 광범위한 전기특성 고분자 소재로 활용할 수가 있다. 전도성 고분자의 본격적인 연구는 1970년 초 Shirakawa에 의해 폴리아세틸렌(PA)이 필름형태로 합성된 이후 본격적인 연구가 시작되어 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 폴리파라페닐렌, 폴리사이오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린(PAni) 등 현재까지 많은 다른 유형의 전도성 고분자들이 개발되었다[1].

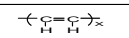
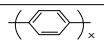
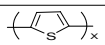
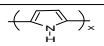
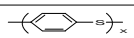
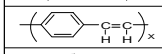
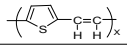
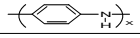
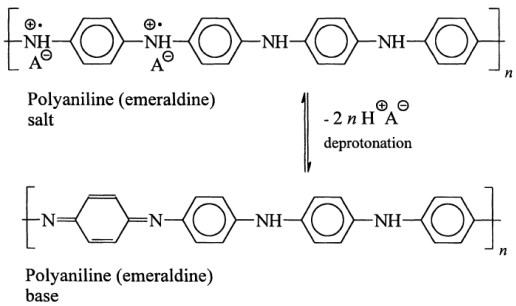
	Polyacetylene
	Poly(*p*-phenylene)
	Polythiophene
	Polypyrrole
	Poly(*p*-phenylene sulfide)
	Poly(*p*-phenylene vinylene)
	Poly(thienylene vinylene)
	Polyaniline
	Polyisothianaphthene

Fig. 1. Typical conducting polymers.

이러한 전도성고분자를 이용한 전자파 차폐용 고분자 복합체 제조를 위하여 단량체의 가격이 저렴하고 중합도 쉬우며 공기 중에서의 안정성 역시 우수한 PAni를 활용한 고분자 복합체의 제조 및 응용에 많은 관심을 가지고 연구가 수행되고 있다[2].

PAni는 130여년 전에 알려졌지만 그것의 정확한 구조를 밝히기 위한 시도는 지금도 계속되고 있다. 최근 전도성 고분자로서의 PAni는 고분자 battery 재료[3-4] 및 sensors[5-6]로서의 좋은 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 저온 합성법에 의해 대량으로 합성 가능한 물질이다. 또한, PAni는 산화상태에 따라서 여러가지 이름으로 불리고 있으며, leucoemeraldine은 완전 환원된 구조이며, emeraldine은 중간정도 산화된 구조이며, pernigraniline는 완전히 산화된 구조이다[7-8]. 일반적인 중합 방법에 의하여 아닐린을 중합하면 중간산화 상태인 emeraldine base 형태로 중합이 되며 이것을 acid로 doping하면 전도도를 가지게 되는데 그 과정은 Scheme 1에 나타낸 바와 같다[9].



Scheme 1. Reactions occurring upon charging of PAni.

그러나, PAni는 불용, 불융으로 알려져 있어 가공이 용이하지 않은 단점이 있지만, 최근에는 PANI base에 long alkyl chain을 함유하고 있는 dodecylbenzene sulfonic acid[10], camphor sulfonic acid[11] 및 dinonylnaphthaleic acid[12]와 같은 긴 탄소 사슬을 가지고 있는 protonic acid로 protonation시키면 PAni는 chloroform 또는 *m*-cresol과 같은 유기용매에 잘 녹일 수 있고 또한 분산도 용이하여 다른 고분자와 복합화가 보다 용이할 수 있다[13].

복합체의 매트릭스 고분자로 사용되는

poly(lactic acid)(PLA)는 생분해성 고분자로 세계적으로 연간 15만톤 이상을 젖산을 중합하여 얻을 수 있으며 최근 가격 또한 기존의 PET와 경쟁할 만한 소재로 친환경적인 면에서 장점이 부각되고 있는 고분자 물질이다[14-15].

본 연구에서는 생분성이 우수한 PLA를 매트릭스 고분자로 사용하여 유기산인 DBSA를 HCl 대신에 주입하여 PAni 합성과 중화 및 재도핑 과정을 생략하며 one-pot으로 중합된 PAni-DBSA 중합체를 분산하여 친환경적이며 전도성을 동시에 나타내는 PAni/PLA 블렌드를 제조하였다. 이 방법은 종래의 PANI/HCl salt를 암모니아수로 환원시킨 PANI base에 protonic acid로 도핑하여야 하는 복잡한 과정을 단축할 수 있다. 이 복합필름의 전기적 물성 및 표면 morphology를 비교하였으며, 전자파 차폐재 및 정전기 방지용 필름 등으로의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 기기

2.1.1 시약

본 연구에서 사용된 PLA는 국내 (주)에콜그린의 평균분자량이 40000인 PLA 칩을 사용하였으며, PAni 합성을 위한 단량체인 아닐린과 산화제로 사용된 ammonium persulfate(APS)와 도판트로 사용된 dodecylbenzene sulfonic acid(DBSA)는 일본 Junsei사의 특급시약을 각각 정제없이 사용하였다. 반응용매로 사용된 THF는 Hayashi사의 제품을, 세척에 사용된 메탄올은 국산 공업용을 각각 그대로 사용하였으며, 반응에 사용된 증류수는 초순수를 사용하였다.

2.1.2 기기

PAni/PLA 복합 필름의 표면의 화학적 구조를 확인하기 위하여 적외선 분광기(IR, FR/IR-6300, 일본 Jasco사)를 사용하여 열가소성 고분자 내에 중합된 아닐린의 양에 따른 복합 필름의 특성피크를 조사하였고, Pani의 DBSA 도핑 정도는 원소분석기(Vario EL, 독일 Elemental Analysen Systeme사)에 의해 측정된 황 함량을 이용하여 계산하였다.

도전성 PLA/PAni 복합필름의 표면과 인장강도 측정 후 파단면의 morphology을 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM, JSM-5000, 일본 Jeol사)를 사용하였으며, 인장물성은 Tensilon(AR-6000, 일본 Orientec사)을 사용하여 실온에서 측정하였다. 시료는 시편절단기를 이용하여 길이를 25 mm로 하고 도그본 형태로 제조하여 필름의 두께를 측정하여 단면적을 구하였다. 인장속도는 20 mm/min로 하여 측정했다. 얻어진 신장-하중 곡선으로부터 절단점에서의 하중(M g)과 신장(⊿L cm)을 구한 후 식(1)과 식(2)로부터 인장강도와 신도를 구하였다.

$$\text{인장강도}(kg/mm^2) = \frac{Mkg}{mm^2} \quad \text{식(1)}$$

$$\text{Elongation}(\%) = \frac{\Delta L}{25mm} \times 100 \quad \text{식(2)}$$

또한, PAni 자체의 전기저항은 pelletizer를 사용하여 0.2 g의 시료를 4 ton의 압력으로 직경 10 mm 디스크형 시료로 만들어서 측정하였으며, 복합필름의 경우는 필름 상태 샘플을 Ultra Megohmmeter (SM-8220 일본)를 이용하여 측정하였다. 면저항은 단위는 ohm/cm^{2}이며 선저항은 두개의 probe로 임의의 거리에 대한 저항을 측정하지만, 면저항의 경우에는 동일한 간격의 4개 탐침으로 측정한다. 4 point probe방식의 면저항측정기를 이용할 경우 박막의 두께를 알고 있어야 한다. 전기전도도는 물질이나 용액이 전류를 운반할 수 있는 정도를 말하며, 전기저항의 역수로 나타낸다. 측정한 면저항 값을 이용하여 전기전도도를 계산하여 국제적으로 통용되는 S(siemens) 단위로 표시하였다.

$$S/cm = 1/\{\text{면저항}(ohm/cm^2) \times volume(cm^3)\}$$

마지막으로 열적 특성을 확인하기 위해 thermogravimetric analyzer(TGA, Q50, 미국 TA Instrument사)를 이용하였다. 질소기류 하에 80℃에서 30분 동안 등온시켜 시편의 수분을 제거한 후, 80℃~500℃ 범위를 10 ℃/min의 가열속도로 측정하였다.

2.2. PAni/PLA 복합필름의 제조

PAni의 합성은 항온 순환기를 이용하여 반응조의 온도를 0~3℃로 일정하게 유지시킨 뒤, 아닐린과 DBSA을 THF에 용해시켜 반응조에 옮긴

뒤 질소 분위기에서 30분 동안 교반시킨다. 산화제인 APS를 증류수에 녹인 뒤 1시간에 걸쳐 서서히 투입한다. DBSA와 아닐린의 몰비가 1:1.5이고, APS는 아닐린과 1:1 몰비로 고정시켜서 진행하였다. 적가가 종료 된 시점부터 24시간 동안 중합반응을 진행하고 반응이 종료된 후 미반응 monomer와 APS를 제거하기 위해 메탄올과 증류수를 이용하여 수회 세척한다. 그리고 50℃ 진공오븐에서 48시간 건조 시킨 뒤 PAni/PLA 복합필름 제조에 사용하였다.

Table 1. Compositons of PAni/PLA Films

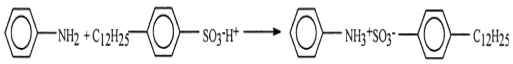
	PANi (wt%)	PLA (wt%)
PP-0	-	100.0
PP-1	1.0	99.0
PP-10	10.0	90.0
PP-15	15.0	85.0
PP-20	20.0	80.0
PP-30	30.0	70.0
PP-100	100	-

PAni/PLA 복합필름은 먼저 클로로포름에 정량된 PLA를 넣고 교반하여 균일한 상태의 solution을 제조한 후 Table 1에 나타낸 비율로 PAni를 분산하여 제조한 분산액을 유리판에 casting하여 24시간 동안 자연건조 후 남아 있는 용제를 진공오븐을 이용하여 80℃에서 10시간 동안 완전 제거하여 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PAni 및 PAni/PLA 복합필름의 제조

아닐린을 THF 용액에서 APS, DBSA를 각각 산화제, 도판트로 사용하여 아닐린 기준 145% 수율로 아래 Scheme 2와 같은 DBSA가 도핑된 PAni를 얻었다.



Scheme. 2. anilinium-DBSA complex.

얻은 PAni의 원소분석 결과 Table 2에 나타낸 바와 같이 3.6% 정도의 황을 함유하고 있음을 확인하였으며, 이로부터 구한 DBSA의 도핑정도는 15 mole%였다.

Table 2. Elemental Analysis of PAni

	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
PAni*	68.708	4.607	10.463	3.619%

*dopant 함량 15 mole%

적외선 분광법에 의한 PAni와 이를 이용하여 제조한 복합필름의 화학적 구조는 Fig. 2의 (E)에서 보는 바와 같이 NaOH로 중화된 emeraldine base 형태인 경우에는 1566과 1482 cm^{-1}의 벤젠 고리의 deformation 진동, 1291 cm^{-1}의 C-N 신축진동의 존재로 쉽게 PAni가 합성되었음을 확인할 수 있었으나, 스펙트럼 (D)에서와 같이 DBSA로 도핑된 emeraldine salt 형태의 PAni의 경우는 적외선 흡수 스펙트럼이 뚜렷이 나타나지 않았으며, 복합필름 역시 적외선 스펙트럼을 통한 구별은 불가능하였다.

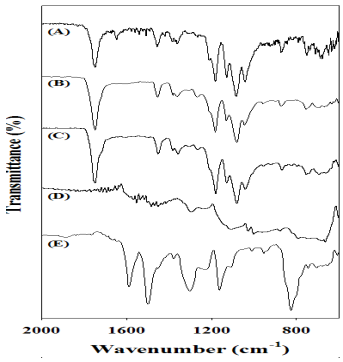


Fig. 2. FT-IR spectra of PLA/PANi composite films; (A) PP-0, (B) PP-15, (C) PP-30, (D) PP-100, and (E) neutralized PP-100.

3.2. 복합필름의 Surface morphology

PAni/PLA 복합필름의 표면과 파쇄후 단면의 morphology를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 그 결과 전체적으로 PAni가 고르게 PLA에 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

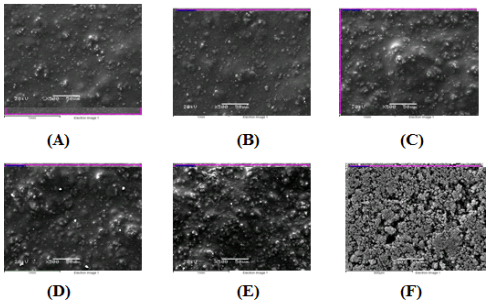


Fig. 3. SEM-images(x500) of PLA/PANi composite films; (A) PP-1, (B) PP-10, (C) PP-15, (D) PP-20 , (E) PP-30, and (F) PP-100.

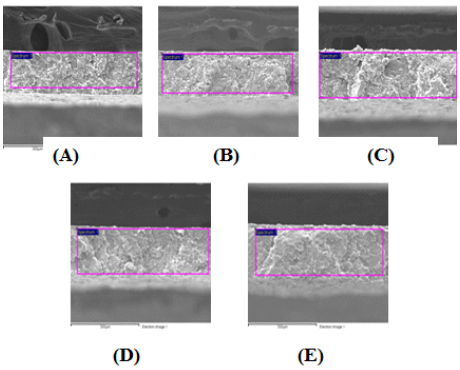


Fig. 4. SEM-images of fractured surface PLA/PANi composite films (x50); (A) PP-1, (B) PP-10, (C) PP-15, (D) PP-20, and (E) PP-30.

다음으로 SEM-EDS를 이용하여 복합필름 파쇄된 표면의 성분을 분석한 결과 Table 3에 나타낸 것과 같이 PAni 자체(PP-100)는 질소와 수소의 함량은 알 수 없으나, 탄소와 황의 함량을 확인할 수 있었다, 그러나 복합필름의 경우 황의 존재는 확인할 수 없었는데 이는 순수 PAni의 황의 함량이 앞에서 밝힌 원소분석 결과와 같이 3.6% 정도로 매우 적기 때문에 복합필름의 경우 PAni를 30%를 첨가하더라도 전체 중량비는 1% 정도 밖에 되지 않아 SEM-EDS 측정 한계를 벗어났기 때문으로 판단된다. 그러나 PAni 함량 증가에 따라 C/O의 비가 증가하는 경향은 PAni의 높은 탄소 함량에 기인하는 것이다.

Table 3. SEM/EDS Results of Fractured Surface of PAni/PLA Composite Films

	PP-0	PP-1	PP-10	PP-15	PP-20	PP-30	PP-100
C	50.44	56.68	57.84	58.48	58.13	60.36	79.15
O	49.56	43.32	42.16	41.52	41.87	39.64	15.65
S	-	-	-	-	-	-	5.20

3.3. 복합필름의 기계적 물성

각 복합필름의 PAni 함량에 따른 인장강도를 측정하여 Table 4에 나타내었다. PAni의 함량이 증가함에 따라 복합필름의 인장강도가 전도성을 나타내는 15 wt%의 PAni를 함유한 PP-15의 경우 45% 정도 감소하였으며, 신율은 3-6%로 PAni의 함량에 크게 영향을 받지 않았다.

Table 4. Mechanical Properties of PAni/PLA Composite Films

No.	Tensile strength (kg_f/cm^2)	Elongation (%)
PP-0	565.3	11.23
PP-1	439.4	6.39
PP-10	342.2	5.21
PP-15	309.7	6.56
PP-20	198.2	3.37
PP-30	171.7	3.21

3.4. 복합필름의 전기적 성질

전도성 고분자가 되기 위해서는 $\pi-\pi$ 에너지 띠 구조를 갖고 있어야 하며, 이 band의 근원은 bond alternation에 기인한다는 것이 현재까지의 정설이다[16]. 도체와 부도체가 적절한 비율로 혼합된 재료의 전기전도성은 도체 입자간의 접촉에 의한 연결 구조에 의해 결정되며 이를 일반적으로 설명하는 이론이 percolation model이다[17]. 이상적인 동형 구상 입자를 삼차원적으로 혼합하였을 때 도체인 구상 입자들간의 기하학적인 접촉에 의해 전도성이 발현되기 위해서는 이론적으로 16% 이상의 도체 입자가 혼합되어야 하며 이와 같은 최소 체적 혼합비를 percolation threshold라 한다[18].

본 연구에서도 Table 5와 Fig. 5.에 나타낸 바와 같이 복합필름의 표면 전기전도도를 확인한

결과 PANi의 함량이 15 wt% 이상이 되어야 2.9 x 10^{-3} S/cm의 전도성을 나타내고 있어 percolation model이 적용된다고 판단된다.

Table. 5. Conductivity of PAni/PLA Ccomposite Films

No.	σ (S/cm)	log σ (S/cm)
PP-1	1.09 x 10^{-3}	-2.96
PP-10	1.43 x 10^{-3}	-2.85
PP-15	2.90 x 10^{-3}	-2.53
PP-20	5.01 x 10^{-3}	-2.30
PP-30	1.05 x 10^{-2}	-1.98
PP-100	6.03	0.78

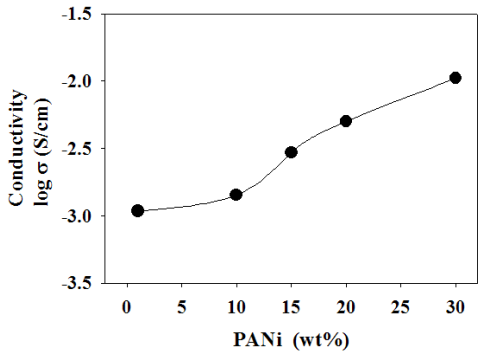


Fig. 5. Conductivity of PANi/PLA composited films.

3.5. 복합필름의 열적 성질

Fig. 6에 나타낸 PAni/PLA 복합필름의 질소 기류하에서의 TGA 결과를 보면 PAni의 함량이 늘어날수록 300°C 이상에서의 열적 안정성은 약간 낮아졌으며, 380°C 이상에서의 분해조건에서 최종 남는 char의 함량은 PAni의 함량에 따라 비례해서 늘어남을 확인할 수 있었다. 이 결과를 이용하여 PAni/PLA 복합필름중의 PAni의 함량을 간접적으로 계산할 수 있다.

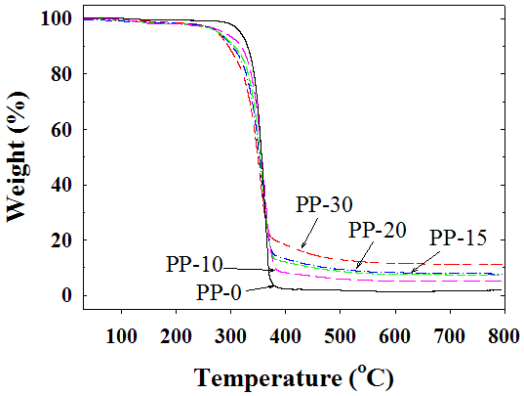


Fig. 6. Thermograms of PAni/PLA films.

4. 결 론

생분해성 고분자인 PLA를 매트릭스로 하여 용액 중합한 DBSA가 도핑된 PAni를 첨가하여 도전성 PAni/PLA 복합 필름을 제조하고, 그 필름의 기계적, 전기적 특성과 mophology를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아닐린을 THF 용액에서 APS, DBSA를 각각 산화제, 도판트로 사용하여 DBSA의 도핑정도가 15 mole%인 PAni를 제조하였다.
2. PAni/PLA 복합 필름은 PAni 입자들이 매트릭스 고분자인 PLA에 비교적 잘 분산된 상태를 보였다.
3. PAni 함유량이 증가할 수록 PAni 입자들이 filler로 작용되어 인장강도는 급격히 감소하였으며, 신율은 감소하였으나 그 정도는 3-6% 정도로 크게 변화하지는 않았다.
4. PAni/PLA 복합필름의 전기전도도는 PAni 함유량이 15 wt% 이상을 함유하여야 만 2.9 x 10^{-3} S/cm의 전기전도도를 얻을 수 있었으며, 전기전도도는 PAni의 함량이 증가함에 따라 상승하였다.
5. PAni 함유량에 따라 복합 필름의 열적 안정성은 300°C 이하에서는 약간 낮아졌으나 380°C 이상에서의 분해후 남은 char의 함량은 PAni의 함량에 따라 비례해서 늘어났다.

감사의 글

이 논문은 2013~2015년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. T. A. Stotheim, "Handbook of Conducting Polymer", Marcel Dekker, New York, 1986.
2. T. Vikki, L. O. Pietila, H. Osterholm, L. Ahjopalo, A. Takala, A. Toivo, K Levon, P. Passiniemi, and O. Ikkala, Molecular Recognition Solvents for Electrically Conductive Polyaniline, *Macromolecules*, **29**(8), 2945(1996).
3. F. Cheng, W. Tang, C. Li, J. Chen, H. Liu, P. Shen, and S. J. Dou, Conducting poly(aniline) nanotubes and nanofibers: controlled synthesis and application in lithium/PAni rechargeable batteries, *Chemistry*, **12**(11), 3082-3088 (2006).
4. B. C. Dalui, I. N. Basmallick, and S. Ghosh, Zinc-polyaniline rechargeable battery assembled with aqueous electrolyte, Indian Journal of Chemical Technology, 15, 576-580 (2008).
5. A. A. Athawale, S. F. Patil, and B. Deore, Investigations of some selected properties of electrochemically synthesized poly(N-ethyl aniline) films, *Polymer*, **40**, 4929 (1999).
6. J. Huang and M. Wan, Polyaniline doped with different sulfonic acids by in situ doping polymerization, *J. Polym. Sci.* Part A; *Polym. Chem.*, **37**(9), 1277-1284 (1999).
7. A. G. Mac Diarmid, Y. Zhou, and J. Feng, Oligomers and isomers: New horizons in polyanilines, *Syn. Met.*, **100**, 131 (1999).
8. C. L. Gettinger, A. J. Heeger, D. J. Pine, and Y. Cao, Solution characterization of surfactant solubilized polyaniline, *Syn. Met.*, **74**, 81 (1995).
9. K. Mullen and G. Wegner, "Electronic Materials: The Oligomer Approach", pp.264, 498, Wiley-VCH, New York, 1998.
10. J. Kim, A. J. Kwon, S. Han, and E. R. Kim, Synthesis and characteristics of organic soluble polyaniline by emulsion polymerization, *Polymer(Korea)*, *27*(6), 549-554 (2003).
11. G. Wu, and H. Zhang, Synthesis and Characterization of Camphor Sulfonic Acid Fully Doped Polyaniline, *Research and Application of Material*, **1**(1), 5-8 (2013).
12. P. J. Kinlen, J. Liu, Y. Ding, C. R. Graham, and E. E. Remsen, Emulsion Polymerization Process for Organically Soluble and Electrically Conducting Polyaniline, *Macromolecules*, **31**, 1735-1744 (1998).
13. J. Fan, M. Wan, and D. Zhu, Synthesis and characterization of water-soluble conducting copolymer poly(aniline-*co*-*o*-aminobenzenesulfonic acid), *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.,* **36**, 3013-3019 (1998).
14. R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science*, **35**, 338-356 (2010).
15. D. Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment, 9(2),* 63-84 (2002).
16. I. Lee, K. B. Rhyu, and B. C. Lee, Determination of Reactivities by MO Theory. MO Studies on Nonlinear Hammett Correlation of Benzyl Systems, *J. Kor. Chem. Soc.*, **23**(5), 277-285 (1979).
17. R. Zallen, The physics of amorphous solids, John Wiely & Sons, 1983.
18. C. O. Yoon, Electrically conducting polymeric Materials, *Polym. Sci. Tech.*, **7**(6), 710 (1996).