Journal of Environmental Science International
24(1); 9~15; January 2015

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
http://dx.doi.org/10.5322/JESI.2015.24.1.9

ORIGINAL ARTICLE

이산화탄소 저감형 고분자 블렌드의 상 분리 특성연구

조용광 · 김영우 · 이학용 · 박상보 · 박찬영 · 이원기*
부경대학교 고분자공학과

Study on Phase Separation of Carbon Dioxide-reducible Polymer Blends

Yong-Kwang Cho, Yeong-Woo Kim, Hak Yong Lee, Sang-Bo Park, Chan-Young Park, Won-Ki Lee*
Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract

Sustainable and eco-friendly polymers, natural polymers, bio-based polymers, and degradable polyesters, are of growing interest because of environmental concerns associated with waste plastics and emissions of carbon dioxide from preparation of petroleum-based polymers. Degradable polymers, poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(propylene carbonate) (PPC), and poly(L-lactic acid) (PLLA), are related to reduction of carbon dioxide in processing. To improve a weak mechanical property of a degradable polymer, a blending method is widely used. This study was forced on the component separation of degradable polymer blends for effective recycling. The melt-mixed blend films in a specific solvent were separated by two layers. Each layer was analysed by FT-IR, DSC, and contact angle measurements. The results showed that each component in the PPC/PLLA and PPC/PBAT blends was successfully separated by a solvent.

Key words : Carbon dioxide, Degradable polyesters, Blending method, Component separation, Recycling.

1. 서 론

산업이 발전함에 따라 지구온난화로 인해 대기 중 이산화탄소, 메탄가스 등 온실가스(green house gas)의 농도가 증가하고 있다. 이로 인해 빙하가 녹아 해수면이 상승하고 저지대가 침수되는 등 생태계가 교란되어지고 있다. 세계기상기구(World Meteorological Organization, WMO)는 머지않아 지구 이산화탄소 평균농도가 400 ppm을 넘어서고 (우리나라는 2012년에 400 ppm을 넘어섬) 2100년에는 인류 생존을 위협하는 수준인 550 ppm까지 올라갈 가능성이 높다고 경고하였다(WMO, 2014). 따라서 지구온난화 방지를 위하여 각국에서는 강제적 온실가스 감축에 노력하고 있다. 선진국에서는 강제적 온실가스 감축의 일환으로 국가별 온실가스 배출할당량을 지정하여 할당량을 넘으면 배출권을 사야 하는 탄소배출권거래제(Emission Trading Scheme)를 도입하여 부분적으로 시행하고 있다. 따라서 세계 각국은 환경보존을 위하여 폐기물 간소화뿐만 아니라 이산화탄소 저감을 위한 바이오 플라스틱과 같은 환경 친화적인 측면을 강화하고 있다(Lee 등, 2011). 바이오매스 원료를

Received 13 November, 2014; **Revised** 11 January, 2015; **Accepted** 12 January, 2015
***Corresponding author**: Won-Ki Lee, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6451
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

ⓒ The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

활용해 바이오 플라스틱을 생산하면 화석원료 사용 대비 이산화탄소 배출량을 획기적으로 줄일 수 있다. Poly (lactic acid) (PLA)는 우수한 생체 적합성과 생분해성을 가지고 있는 지방족 폴리에스테르계 고분자로서, 옥수수 전분 등 재생 가능한 자원으로부터 생산되며 일반적인 범용 고분자에 비하여 이산화탄소 배출량이 10-20%정도이다(Lee 등, 2011). 또한 PLA는 poly(butylene succinate)보다 신축성과 연신율이 높지만 구조적인 강도가 약하다는 단점도 가지고 있다(Kim 등, 2011; Weng 등, 2013; Zhou, 2013). 생분해성 지방족 폴리에스터의 하나인 poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)는 지방족과 방향족을 포함하는 co-polyester 수지로서, 상대적으로 우수한 기계적 물성과 용이한 가공성을 가지고 있으나 낮은 모듈러스로 인해 사용에 제약이 있다(Lee 등, 2007). 최근 들어 이산화탄소와 propylene oxide로 부터 교대 공중합체(alternating copolymer)인 poly(propylene carbonate) (PPC)를 합성하여 상업적 응용을 위한 다양한 연구가 진행 중에 있다(Barreto 등, 2013; Khan 등, 2009). 고분자 블렌드는 단일 고분자로서 나타내기 어려운 물성을 가진 재료를 만들 때 사용하는 방법으로 많은 고분자 제품이 블렌드에 의해 상품화되어 있다. PLA/PPC/PLA의 적층 필름은 높은 산소 및 수분 배리어성을 나타낸다고 보고되었고(Lee등, 2013) 개질된 열가소성 전분을 이용하여 PLA와 PBAT 상용성이 증대한다고 알려져 있다(Kang 등, 2009).

고분자 블렌드의 상 분리 현상에 대한 연구는 상업적, 학문적 중요성 때문에 지난 50년간 많은 관심과 연구 대상이 되어져 왔으며, 지난 20년 동안 많은 진전을 이루었고 현재도 매우 활발히 진행 중에 있다(Kim 등, 1994; Lee 등, 2012). 하지만 고분자 블렌드의 재활용을 위한 성분 분리에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 고분자 재활용 방법으로는 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 나눌 수 있다. 물리적인 방법으로는 재사용 또는 고분자 블렌드 및 복합재료의 제조에 이용하는 것이고, 화학적 방법으로는 열이나 촉매 등에 의해 고분자를 분해시켜 저분자량의 자원으로 재생시키거나, 용매를 이용한 선택적 추출에 의한 방법 등이 있다(Han 등, 2012). 본 연구에서는 이산화탄소 저감형 생분해성 고분자 블렌드 제품의 재활용을 위해 이산화탄소 저감형 및 생분해성 고분자인 PLA, PBAT, PPC로 구성된 고분자 블렌드 필름에 대한 용매효과를 이용하여 분리 특성을 연구하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 재료 및 블렌드 제조

본 연구에서 이산화탄소 저감형 고분자인 PPC(Mw= 110,000g/mol)와 PBAT는 SK Chemicals로부터 제공받아 사용하였으며, poly(L-lactic acid)(PLLA)(Mw= 180,000g/mol)는 Natureworks LLC에서 구매하여 사용하였다. 용매로 사용된 chloroform과 dichloromethane (DCM)은 Fisher scientific사의 제품을 사용하였다. 블렌드는 니더(PBV-01, Irie Shokai.,Ltd)를 이용하여 180 ℃에서 37.5 rpm 속도로 30분간 용융 혼합하여 제조하였다. 고분자 블렌드 샘플은 heating press(QM900M, Qmesys)를 이용하여 180 ℃에서 200 kgf/cm^{2}로 1 min 동안 가압하여 0.20 mm(±0.02 mm) 두께의 필름을 제조하였다. PPC/PBAT 블렌드도 동일한 방법으로 제조

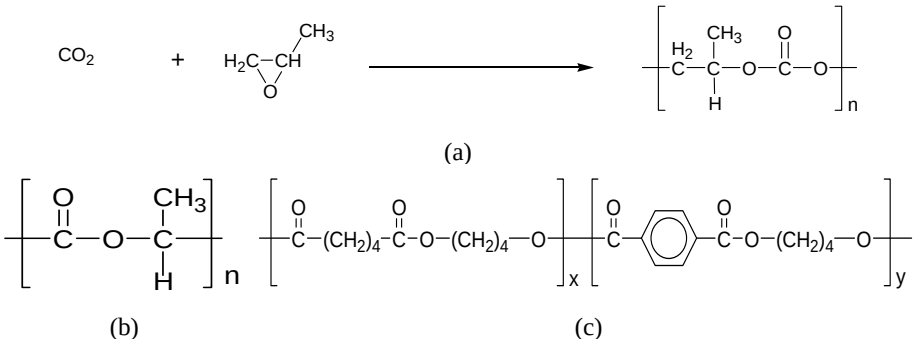

Fig. 1. Structures of PPC(a), PLA(b) and PBAT(c).

하였으며, PBAT의 용융온도(Tm)가 120 ℃부근 인 것을 고려하여 니더와 heating press 온도를 150 ℃로 하였다.

2.2. 분석 방법

블렌드 필름을 20 ml 바이알에 투입하고 chloroform 및 DCM을 이용하여 5 wt% 용액을 제조하였다. 용액은 상온(16 ±3 ℃)에서 바이알 뚜껑을 열어 방치한 후, 시간 및 농도 변화에 따른 상 분리 현상을 관찰하였다. 상 분리된 용액(UP층과 DOWN층)을 피펫으로 채취한 후 테프론 샬레에 떨어뜨리고 상온에서 24시간 건조시킨 후, 60 ℃ 건조기에서 다시 24시간 건조하여 샘플을 제조하였다. 상 분리된 UP층과 DOWN층 성분을 확인하기 위해 FT-IR(Is10, Thermo) 기기를 사용하여 기능기를 분석하였다. 상 분리된 각 상의 열적 특성과 고분자 블렌드의 상용성 여부를 확인하기 위해 DSC(DSC STAR, Mettler Toledo)를 이용하여 질소 분위기에서 0∼180 ℃까지 승온속도 10 ℃/min로 측정하였다. 또한 고분자 블렌드의 기계적 특성을 확인하기 위해 만능재료시험기(H10KT, Tinius Olsen)를 사용하여 측정하였으며, 시편은 제조된 필름으로부터 길이 27 mm, 폭 5 mm, 두께 0.20 mm(±0.02 mm)를 가진 7개의 시편을 만들었다. 인장속도는 100 mm/min의 조건으로 상온에서 실험하였으며 얻어진 데이터 값 중에서 최소 값과 최대 값을 제외한 나머지를 평균하였다. 샘플의 표면 특성을 확인하기 위해 접촉각 측정기기(DSA100, KRUSS)를 이용하여 물에 대한 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 블렌드 특성

Fig. 2는 고분자 블렌드를 통하여 고분자간의 상용성을 확인하기 위하여 DSC로 고분자 블렌드의 열적 거동을 측정한 결과를 나타내었다. 열적 거동으로 고분자 블렌드의 상용성을 판단하는 방법은 각 성분 고분자의 Tg가 혼화되는 경향으로부터 상용성 정도를 판단 할 수 있으며, 상용성이 좋을수록 서로의 Tg가 인접하거나 단일 Tg를 나타낸다고 알려져 있다(Ma 등, 2006). Fig. 2(a)는 PPC, PLLA 및 PPC/PLLA 블렌드의 DSC측정 결과를 나타내었다. PPC의 Tg는 25.2 ℃이고 PLLA는 59.2 ℃에서 관찰되었다. 반면에 이들 블렌드의 경우, 두 개의 Tg가 생성 되었는데, 첫 번째 Tg는 38.2 ℃, 두 번째 Tg는 56.4 ℃에서 관찰 되었다. 이러한 결과는 두 고분자가 부분적인 상용성으로 인해 Tg가 서로 인접해지는 것으로 판단된다. 또한 ΔH의 경우도 약 2.1 J/g 감소한 것으로 나타나는데 이는 무정형 고분자인 PPC의 영향으로 두 고분자가 혼합되면서 생긴 결과로 판단된다. Ma 등(2006)은 PPC와 PLLA를 블렌드 할 경우, 부분 상용성으로 인해 PPC와 PLLA의 Tg가 서로 인접해진다고 보고하였다. 또한 PLLA와 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 블렌드의 상용성을 고찰한 연구에서도 유사한 DSC 분석결과를 나타내었는데 두 고분자 사이에 상용성이 존재하기 때문에 나타나는 현상이라고 보고하였다 (Park 등, 2013).

Fig. 2(b)는 PPC, PBAT 및 PPC/PBAT 블렌드의

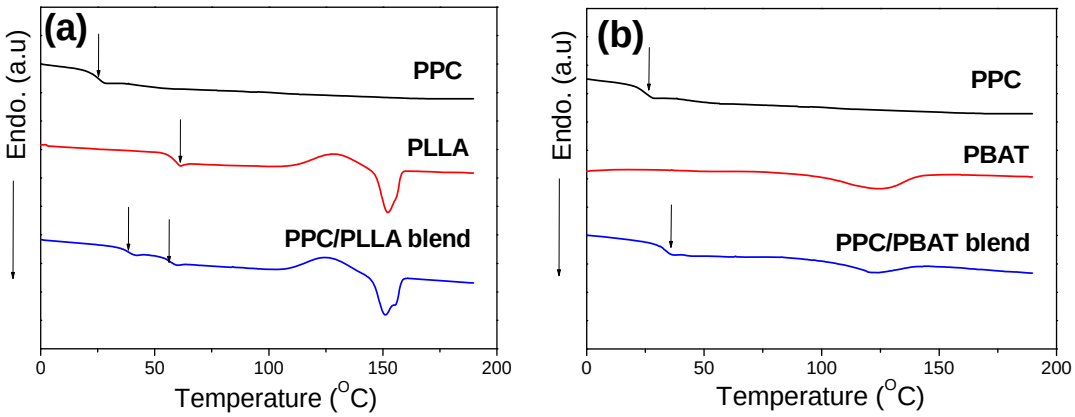

Fig. 2. DSC curves of PPC/PLLA (a) and PPC/PBAT (b) blend films.

DSC 측정 결과이다. PPC/PBAT 블렌드는 Tg가 32.9 ℃ 증가된 것을 확인 할 수 있으며, 이는 부분 상용성으로 인한 결과로 보여진다. 또한 △H는 4 J/g 감소하였는데 이는 PPC에 의해 결정 영역이 감소되었기 때문으로 판단된다.

일반적으로 고분자 블렌드의 기계적 성질은 구성 고분자의 상용성에 의존하며 기계적 성질 변화로부터 상용성 정도를 판단 할 수 있다. 상용성이 좋은 고분자 블렌드는 평균값에 가까운 기계적 성질을 가지며 반면, 상용성이 좋지 못한 고분자 블렌드는 기계적 특성이 현저히 저하된다고 보고되어 있다(Lee 등, 2002). Table 1은 PPC, PLLA, PBAT, PPC/PLLA 블렌드 및 PPC/PBAT 블렌드의 기계적 성질을 나타낸 것이다. PPC/PLLA 블렌드의 경우, PPC와 PLLA에 비해 모듈러스는 증가 되었지만 응력은 감소되어 기계적 강도가 떨어지는 것을 확인 할 수 있다. 이는 두 고분자간의 낮은 상호작용력에 의한 것으로 판단된다. PPC/PBAT 블렌드 같은 경우에도 단일 고분자에 비해 기계적 강도가 저하 되는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 두 고분자 간의 부분 상용성으로부터 기인한 것으로 판단된다.

3.2. 고분자용액의 상 분리

고분자 블렌드는 제조 조건에 따라 상용성 달라진다. 본 연구에서는 용융혼합으로 제조된 블렌드 샘플을 용매를 이용하여 용액특성을 고찰하고자 하였다. Table 2는 고분자 블렌드 용액을 서서히 건조시키면서 상 분리가 일어난 농도를 나타낸 것이다. Chloroform에서 PPC/PBAT 블렌드의 상 분리 농도는 7.3 wt%였고 DCM에서는 7.9 wt%에서 두 층으로 상 분리가 일어나는 것을 확인하였다. 반면에 PPC/PLLA 블렌드의 경우, chloroform 용매에서는 11.55 wt%에서 상 분리가 일어났고 DCM에서는 12.1 wt%에서 상 분리가 일어나는 것을 확인하였다. 고분자 블렌드 용액의 경우, 용매에 따라 상 분리가 일어나는 농도가 다른데 이는 고분자(P)와 용매(S) 사이의 열역학적인 상호 작용력의 차이($\Delta\chi \fallingdotseq (\delta_P - \delta_S)^2$)라고 볼 수 있다(Park 등 2013). 따라서 용매 효과에 의해 농도가 낮은 경우 상 분리가 일어나지 않다가 용매가 휘발됨에 따라 고분자간의 친화성이 낮아지고 반면에 용매와의 상호 작용력이 증가하기 때문으로 판단된다. 일반적으로 고분자와 용매의 용해도 상수는 아래의 식으로 구할 수 있다.

$$\delta = \left(\frac{-U}{V}\right)^{1/2} = \left(\frac{\triangle H_{vap} - RT}{V}\right)^{1/2} \quad (1)$$

여기서, U는 응집 에너지이며 V는 몰 부피(mL/mol), ΔH_{vap}는 증발 엔탈피(J/moL), R은 기체상수 이다.

일반적으로 고분자 물질과 용매의 용해도 상수의 차이가 작을수록 친화성이 높은 것을 의미하며, 고분자물질과 용매의 용해도 상수의 차이가 낮을수록 균일한 고분자 용액의 제조가 가능하다(Kim, 2012). Chloroform의 용해도 상수는 19 $(J/cm^3)^{1/2}$, DCM의 용해도상수 값은 20.3 $(J/cm^3)^{1/2}$로 다소차이가 있으며, 용매에 따라 고분자 블렌드들의 상 분리 농도가 달라지는 것으로 판단된다.

한편, Dong 등(2013)은 PLA/PBAT 블렌드를 상 분리시킬 경우, PLA와 PBAT의 용해도 상수 값의 차이가 커서 상 분리가 잘 이루어진다고 보고하였다. 따라서 사용하는 고분자 물질 각각의 용해도 상수 값은 PPC 22.76 $(J/cm^3)^{1/2}$, PLA 20.2 $(J/cm^3)^{1/2}$, 그리고 PBAT 47.15 $(J/cm^3)^{1/2}$이며 PPC와 PLA의 용해도 상수보다 PBAT가 큰 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 동일 용매 사용 시 PPC/PLLA 블렌드에 비해 PPC/PBAT 블렌드의 상 분리 농도가 낮은 것으로부터 설명할 수 있으며, 이는

Table 1. Variation of max stress, max elongation and modulus

	Stress(Mpa)	Elongation(%)	Modulus(Mpa)
PPC	29.1	11.3	527
PLLA	35.2	13	881
PBAT	19	832	55
PPC/PLLA blend	25.9	8.58	940
PPC/PBAT blend	11.1	19.3	145

PPC/PBAT 블렌드의 경우에 PPC와 PBAT 간의 상호작용력이 다소 낮아 PPC/PLLA 블렌드 보다 낮은 농도에서 상 분리가 이루어지는 것으로 판단된다.

Table 2. The phase-separation condition of polymer blend solutions

	Concentration at phase separation (wt%)	
	Chloroform	DCM
PPC/PLLA blend	11.55	12.1
PPC/PBAT blend	7.3	7.9

3.3. 분리된 층 분석

상 분리된 고분자 용액의 위 층(UP layer)과 아래 층(DOWN layer)의 특성을 분석하기 위하여 각층의 용액을 KBr에 발라 건조한 후 FT-IR를 측정을 하였다. Fig. 3(a)는 PPC, PLLA 및 상 분리된 PPC/PLLA 블렌드 용액의 각 층을 측정한 결과를 나타내었다. PPC의 경우 PLLA와 달리 784 cm^{-1} 부근에서 강한 -C-O-C- 피크를 확인 할 수 있으며, 1221 cm^{-1} 부근에서 -O-C-O-의 스트레칭 피크를 확인 할 수 있다. 상 분리된 UP층의 피크 특성이 PPC와 거의 흡사함을 알 수 있다. 반면 PLLA는 1082 cm^{-1}와 1181 cm^{-1} 부근에서 -C-O-의 스트레칭 특성피크를 확인할 수 있다. 따라서 DOWN층 피크가 PLLA인 것을 확인할 수 있다. Fig. 3(b)는 PPC/PBAT 블렌드를 상 분리시켜 분석한 결과로 두 고분자의 표면 관능기 차이를 통해 상 분리된 고분자의 위치를 확인하고자 하였다. 먼저 PPC의 경우 Fig. 3(a)와 마찬가지로 동일한 피크를 확인 할 수 있으며, 상 분리된 피크 중 DOWN층 피크가 유사한 경향을 보이는 것으로 확인 할 수 있다. PBAT의 경우 726 cm^{-1} 부근에서 벤젠 영역의 강한 CH 변형진동 피크를 확인 할 수 있으며, 1166 cm^{-1} 부근에서 벤젠 영역 CH의 약한 굽힘 진동 피크를 확인 할 수 있다. 따라서 이와 같은 경향을 보이는 UP층 피크가 PBAT인 것을 확인 할 수 있다.

고분자는 구성하는 관능기에 따라 표면 특성의 차이를 보인다(Yoon 등, 2014). 따라서 이러한 표면 특성을 살펴보기 위해 접촉각을 측정하여 상 분리된 각 층의 특성을 고찰하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. PPC는 72.8°, PLLA는 63.8° 그리고 PBAT는 81.5°로 각각의 고분자 표면 특성이 다른 것을 확인할 수 있었다. 따라서 각 고분자 블렌드 용액의 분리된 상으로부터 제조된 필름의 접촉각을 측정하였다. FT-IR측정과 마찬가지로 PPC/PLLA의 경우 UP층의 경우 PPC와 유사한 특성을 나타내었으며 DOWN층의 경우, PLLA와 유사한 표면적 특성을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. PPC/PBAT 또한 마찬가지로 UP층의 경우 PBAT와 유사한 친수 특성을 가지며 DOWN층의 경우 PPC와 유사한 특성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 4는 고분자의 열적 특성을 비교하기 위하여 각 고분자들의 DSC를 측정한 결과이다. Fig. 4(a)는 PPC/PLLA의 DSC 측정결과로, 피크를 통해 FT-IR 분석과 마찬가지로 UP부분은 PPC인 것을 확인할 수 있었고,

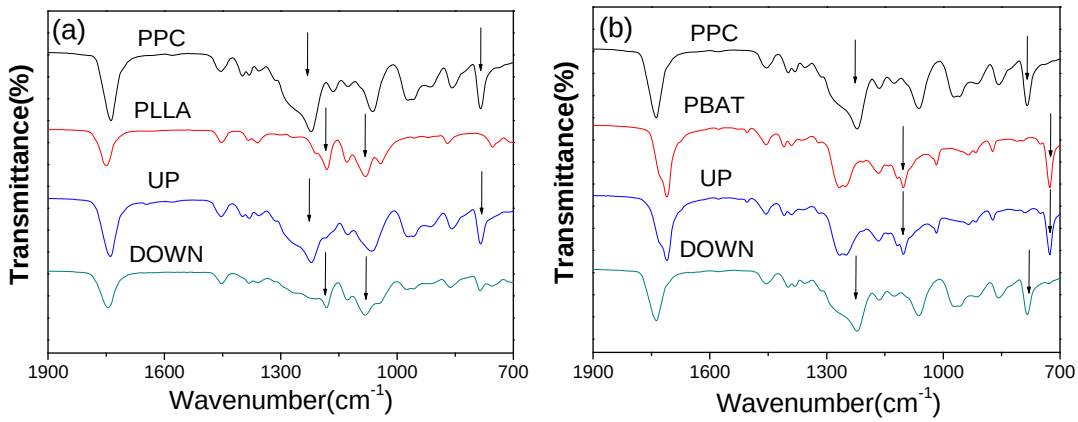

Fig. 3. FT-IR spectra of separated layers of PPC/PLLA (a) and PPC/PBAT (b) blends.

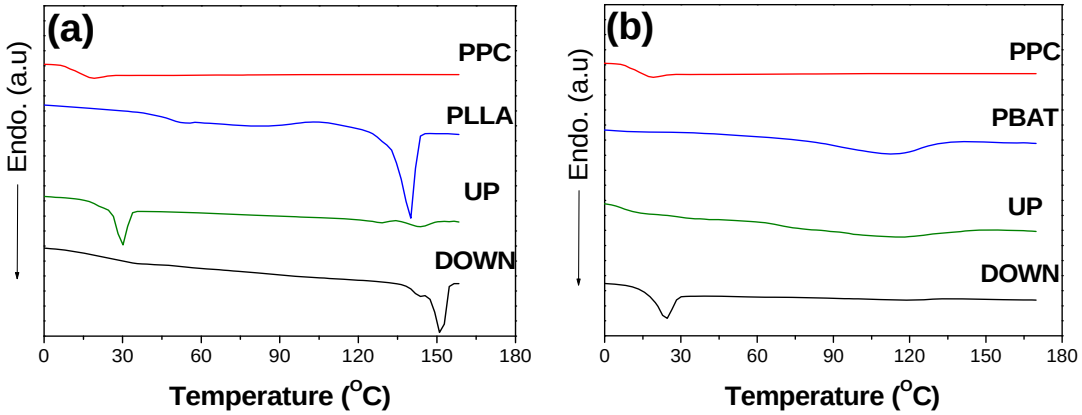

Fig. 4. DSC curves of separated layers of PPC/PLLA (a) and PPC/PBAT (b) blends.

Table 3. Contact angles of phase-separated layers

	Contact angle(°)
PPC	72.8
PLLA	63.8
PBAT	81.5
UP layer in PPC/PLLA	72.0
DOWN layer in PPC/PLLA	66.3
UP layer in PPC/PBAT	79.7
DOWN layer in PPC/PBAT	74.3

PLLA 부분은 DOWN층인 것을 확인할 수 있었다. 또한 PLLA의 경우 ΔH가 28 J/g이었으며, PLLA가 상 분리된 부분인 DOWN층의 경우 ΔH가 13.37 J/g인 것을 확인할 수 있었다. 이는 고분자 블렌드 용액이 혼합되었다가 상 분리가 일어나면서 함께 섞여 있던 PPC 부분이 빠져나가면서 결합세기가 약해져 상 분리된 PLLA의 ΔH가 감소한 것으로 판단된다. Fig. 4(b)는 PPC/PBAT의 DSC 측정결과이며, PPC/PBAT의 FT-IR 분석과 동일하게 UP층은 PBAT이고, DOWN층 부분은 PPC인 것을 피크를 통해 확인 할 수 있다. PBAT의 ΔH의 경우도 위의 PPC/PLLA와 동일하게 분리된 피크의 ΔH가 감소하게 되는데 그 이유는 PLLA의 경우와 동일하게 혼합되어 있던 PPC가 분리되면서 결합세기 저하로 인해 ΔH가 감소한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 이산화탄소 저감형 생분해성 고분자인 PLLA, PBAT 및 PPC의 블렌드를 제조하고 용매를 이용하여 성분분리에 대해 연구하였다. 고분자 블렌드 필름을 용매에 용해하여 농도에 따른 변화를 관찰하였다. PPC/PLLA 블렌드의 경우 chloroform으로 용해시킨 경우 11.55 wt%, DCM의 경우는 12.1 wt%에서 상 분리가 일어났다. PPC/PBAT 블렌드의 경우 chloroform으로 용해시킨 경우 7.3 wt%, DCM의 경우는 7.9 wt%에서 상 분리가 일어나는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 성분간의 용해도 상수 차이에 따른 용매 친화성 차이에 의한 결과로 해석 하였다. 분리된 고분자 상의 위치를 FT-IR, 접촉각과 DSC로 분석한 결과 PPC/PLLA 블렌드의 경우 UP층이 PPC인 것을 확인할 수 있었고, DOWN층이 PLLA인 것을 확인하였다. 반면 PPC/PBAT 블렌드의 경우 UP층이 PBAT인 것을 확인할 수 있었으며, DOWN층이 PPC인 것을 확인하였다. 이러한 결과는 블렌드 제품의 재활용 등을 위한 성분분리 등에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

Barreto, C., Altskar, A., Fredriksen, S., Hansen, E., Rychwalski, R. W., 2013, Multiwall carbon nanotube/ PPC composites: Preparation structural analysis and thermal stability, European Polymer Journal, 49, 2149-2161.

Dong, W., Zou, B., Ma, P., Liu, W., Zhou, X., Shi, D., Ni, Z., Chen, M., 2013, Influence of phthalic anhydride and bioxazoline on the mechanical and morphological properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. Polymer International, 62, 1783-1790.

Han, M. W., Kang, K. G., Song, J. K., 2012, Chemical recycling technology from polyester wastes, Elastomers and Composites, 47, 96-103.

Kang, K. S. Kim, B. S. Jang, W. Y. Shin, B. Y., 2009, Morphology, thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) /CMPS blends, Polymer(Korea), 33, 164-168.

Khan, S. B., Seo, J. C., Jang, E. S., Choi, J. S., Choi, S. H., Han, H. S., 2009, Synthesis and characterization of PPC/organo-Clay nanohybrid: influence of organically modified layered silicates on thermal and water absorption properties, Membrane Journal, 19, 341-347.

Kim, J. H., Jegal, J. G., Song, B. K., Shin, C. H., 2011, Synthesis and characterization of poly(L-lactide) (L-PLA), poly(D-lactide)(D-PLA) and stereocomplex -poly(lactide) (PLA), Polymer(Korea), 35, 52-59.

Kim, J. H., Lee, S. W., Park, D. W., Lee, D. S., 1994, Phase separation behaviors for the polystyrene/ polyisoprene blend, Polymer(Korea), 18, 212-223.

Kim, N. W., 2012, Preparation and characterization of PSF membranes by phosphoric acid and 2-butoxyethanol, Memb. J.(Korea), 22, 178-190.

Lee, D. Y., Kim, K. Y., Cho, M. S., Nam, J. D., Lee. Y. K., 2013, Fabrication and characterization of environmentally friendly PLA/PPC/PLA multilayer film, Polymer (Korea), 37, 249-253.

Lee, S., Jin, S. H., Lee, J. W., 2013, Preparation and characterization of biomass-based polymer blend films, J. of Korean Oil Chemists' Soc., 29, 95-101.

Lee, W. K., 2011, Carbon Dioxide-reducible Biodegradable Polymers, Clean Technology, 17, 191-200.

Lee, Y. J., Lee, J. W., 2007, Effect of ultrasound on the properties of biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene adipate-co-terephthalate), Macromol. Res., 15, 44-50.

Lee, Y. K., Kim, J. Y., Lee, M. Y., Nam, J. D., Park, Y. H., Park, C. S., 2002, Dynamic and mechanical properties of PPS/ABS blends, Polymer(Korea), 26, 139-144.

Ma, X., Yu, J., Wang, N., 2006, Compatibility characterization of poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blends, Polymer Physics, 44, 94-101.

Park, E. J., Kim, I. S., Park, S. S., Lee, H. S., Lee, M. S., 2013, Miscibility of melt-mixed PLLA/PMMA blends for optical film application, Polymer(Korea), 37, 774-752.

Weng, Y. X., Jin, Y. U., Meng, Q. Y., Wang, L., Zhang, M., Wang, Y. Z., 2013, biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions, Polymer Testing, 32, 918-926.

World Meteorological Organization, 2013, https://www.wmo.int/pages.

WOW, 2014, http://www.wowtv.co.kr/newscenter.

Yoon, C. S., Ko, J. M., Mohammed, L., Lee, H. S., Lee, Y. G., Kim, K. M., Won, J. H., Jo, J. D., Jang, Y. S., Kim, J. H., 2014, Electrochemical properties of activated carbon supecapacitor containing sulfonated polypropylene separator coated with a hydrogel polymer electrolyte, Korean. Chem. Eng. Res., 52, 553-557.

Zhou, T., 2013, Preparation and characterization of various biopolymer based food packaging materials, Ph. D. Dissertation, Mokpo National University, Korea.