

ORIGINAL ARTICLE

생분해성 PBAT와 MWCNT 복합재료의 제조 및 열적, 기계적 특성

조용광^{1,2)} · 배성국²⁾ · 노건호²⁾ · 박찬영²⁾ · 이원기^{2)*} · 장성호³⁾

¹⁾한일시멘트 테크니컬센터, ²⁾부경대학교 고분자공학과, ³⁾부산대학교 바이오환경에너지학과

Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable PBAT and MWCNT Composites

Yong-Kwang Cho^{1,2)}, Seong-Guk Bae²⁾, Geon Ho Noh²⁾, Chan-Young Park²⁾,
Won-Ki Lee^{2)*}, Seong-Ho Jang³⁾

¹⁾Technical Center, Hanil Cement, Daejeon 34361, Korea

²⁾Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

³⁾Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Miryang 50463, Korea

Abstract

Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) were modified with epoxy and aminosilane diethanolamine (DEA), and nanocomposites of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and the modified MWCNTs were prepared with the aim of improving the physical properties of biodegradable PBAT. The physical and the thermal properties of the PBAT/MWCNT nanocomposites were investigated using various techniques. Fourier transform infrared spectroscopy measurements revealed that the MWCNTs were efficiently modified with DEA. Scanning electron micrographs of the nanocomposites indicated that the modified MWCNTs were dispersed homogeneously in PBAT. The thermal stability of the nanocomposite decreased with increase in the content of epoxy-MWCNT-DEA due to the poor thermal stabilities of epoxy and amino silane DEA. However, the surface hydrophobicity of the nanocomposite increased. The highest stress (170% of PBAT) was observed when the content of epoxy-MWCNT-DEA in the nanocomposite was 2 wt%.

Key words : Poly(butylene adipate-co-terephthalate), Epoxy, Multi-walled carbon nanotubes, Nanocomposite

1. 서론

과학기술의 발전과 더불어 천연 고분자 물질을 대체하는 새로운 기능을 갖는 합성 플라스틱의 개발을 촉진시켜왔는데, 합성 플라스틱이 갖는 독특한 물성, 풍부한 자원, 낮은 원가 그리고 가공의 용이성 등의 장

점으로 인해 천연 물질의 물성 한계와 생산량 제약으로부터 벗어나 다양한 고분자 소재가 개발되어 현대 과학 문명의 특징 중에 하나인 ‘플라스틱 문명’을 개척해 왔다. 이러한 값싸고 대량생산이 가능한 플라스틱 제품은 생활의 편리함에 동반하여 일회용품 사용을 급격히 증가시키고 있다. 그러나 단기간 사용 후

Received 28 October, 2016; **Revised** 12 December, 2016;

Accepted 3 January, 2017

***Corresponding author**: Won-Ki Lee, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, 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.

폐기되는 일회용품은 다량의 폐기물을 발생시켜 이러한 폐기물이 다시 지구의 자연으로 환원되기까지는 사용시간의 몇 천배 이상으로 지구의 자정능력에 부담을 주어 환경 파괴 등의 심각한 부작용을 초래하고 있다. 세계 각국은 폐플라스틱을 비롯한 각종 고형 폐기물에 의한 환경 오염문제를 해결하기 위해 매립, 소각 및 재생이라는 방법을 주로 활용해 왔다. 그러나 재생은 물론 매립과 소각을 통한 폐기물 처리로는 환경 오염 문제를 완전히 해결하기 어렵다. 이러한 플라스틱 폐기물의 문제를 해결하기 위하여 사용 중에는 플라스틱의 가공성, 내구성, 기계적 성질을 유지하다가 일정한 조건 하에서 분해성을 나타냄으로써 플라스틱의 편리성과 환경오염 문제 해결을 할 수 있는 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재는 기업들이 정부의 지침 하에 식품 포장재, 면도기, 포크, 수저 등의 일회용품에 대하여 생분해성 고분자를 적용하고 있으며 향후 국내 시장의 규모는 최소 5조 원 이상이 될 것으로 예측되고 있다(SK energy).

일반적으로 생분해성 플라스틱의 사용하는 원료에 따라 크게 3가지 형태로 분류를 하고 있는데 천연고분자를 대표하는 것으로는 셀룰로스, 녹말, 고무 등으로 열에 취약하고 물성 및 가공성이 다소 떨어지지만, 가격이 상대적으로 매우 저렴하다는 장점이 있다. 미생물 유래 고분자로는 대표적으로 폴리히드록시알카노에이트(poly(hydroxy alkanate))와 같은 공중합체 고분자들이 있으며 인장강도와 내구성이 우수하지만 아직은 고가이어서 생산단가를 낮추기 위한 연구가 계속되고 있다. 화학 합성고분자로서 지방족 폴리에스터, PCL (polycaprolactone), PLA (polylactide) 및 PBAT (poly(butylene adipate-co-terephthalate)) 등이 있다. 합성고분자들은 미생물 생산고분자보다 생산이 비교적 수월할 뿐 아니라 다양한 기능과 물성을 부여할 수 있고 상업적으로 대량생산이 가능하다는 장점이 있다. 또한 이들 합성고분자들은 대기 중에서 상대적으로 안정하여 실제 사용하는 단계에서는 대부분 통상의 제품과 동일하게 사용가능하다. 하지만 범용 고분자에 비해 기계적 특성이 떨어지기 때문에 생분해성 고분자는 많은 분야에 적용되지 못하고 있는 실정이다(Chivrac et al., 2007). 따라서 블렌드나 복합화 등을 통한 물성증대 연구가 지속적으로 수행되고 있

다(Zhou, 2013; Weng et al., 2013).

한편, 에폭시 수지는 대표적인 열경화성 수지로 접착성, 내열성, 내약품성 등의 우수한 물성을 가지고 있는 수지로서 다양한 산업 분야에 응용 가능한 물질로 평가 받고 있다. 에폭시 수지가 이와 같이 폭넓은 분야에 활용되고 있는 것은 다른 고분자에 비해 무기물과 친화력이 좋기 때문에 다양한 충전제 및 보강제와 조합이 가능하여 원하는 물성을 발현하기 쉽기 때문이다(Na et al., 2014). Nano-layered silicate, CNT (carbon nanotube) 및 실리카 나노 입자와 같은 충전제를 고분자에 혼합하여 복합체를 제조하면 유동성 개선 및 충격 보강 효과뿐만 아니라 각종 기능성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 특히, CNT는 기계적, 열적, 광학적 및 전기적 성질 등의 독특한 물성을 가지고 있으며, carbon fibers, alumina, glass, boron, silicon carbide 들에 비해 큰 표면적과 중량비를 가지고 있어 보강 충전제로서 큰 주목을 받고 있는 물질이다(Zhou et al., 2008). 그러나 고분자 복합체를 제조할 경우에는 CNT가 반데르발스 힘에 의해 응집현상(agglomeration)이 발생하고, 낮은 화학적 반응성 때문에 일반적인 용매나 수지에서는 분산이 어려운 단점을 가지고 있다. 따라서 고분자와의 결합력이 낮아져 특유의 우수한 물성을 나타내지 못하며, 오히려 기계적 물성 저하 시키는 결과를 나타내었다(Ko et al., 2009; Jang et al., 2010). 따라서 CNT의 분산성을 증가시키기 위해 많은 연구가 진행 중에 있으며 Li et al.(2013)은 MWCNT를 sulfuric acid와 nitric acid로 개질하여 생분해성 고분자인 PLA의 물성을 향상시켰다고 보고하였다. 하지만 이 경우에는 MWCNT의 구조가 파괴되어 고유의 특성이 유지 되지 못하는 것으로 알려져 있다(Gojny et al., 2003; Du et al., 2007). 본 연구에서는 MWCNT의 고유의 물성을 유지하면서 단점으로 지적되고 있는 PBAT의 강도를 향상시키기 위하여 무기 물질과 친화력이 좋은 에폭시를 이용하여 Epoxy/MWCNT 나노 복합체를 제조하였으며, 계면접착력을 향상시키기 위해 MWCNT를 아미노실란으로 개질하였다. 아미노실란은 에폭시와 상용성이 있는 아민기와 MWCNT와 표면과 반응할 수 있는 실란기를 가지고 있어 두 물질을 서로 연결 시켜주는 교량적인 역할을 한다고 알려져 있다(Park et al., 2000).

이러한 특성을 바탕으로 아미노실란을 이용하여 무기 물을 개질 시키는 다양한 연구가 진행 중에 있다 (Hang et al., 2006; Park et al., 2012). 따라서 Epoxy/MWCNT 복합체의 함량 및 아미노실란으로 개질된 MWCNT와 개질되지 않은 MWCNT 사용한 경우의 생분해성 PBAT의 열적 및 기계적 특성을 고찰 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험재료

Fig. 1은 실험에서 사용한 시약의 분자구조를 나타 낸 것이며, PBAT는 S-EnPol사의 PBG7070을 구매하여 사용하였으며, 에폭시 수지는 SIGMA-ALDRICH 사의 제품(DE204)을 사용하였다. 충전제로 사용된 MWCNT는 Applied Carbon Nano Technology Co사의 순도 90 wt%를 사용하였다. 에폭시 수지와 MWCNT의 계면 접착력을 향상시키고 응집을 막기 위해 사용된 아미노 실란은 DEA (N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, ≥95%)은 SIGMA-ALDRICH 사로 부터 구입하여 사용하였다.

2.2. MWCNT의 개질과 Epoxy MWCNT의 나노복합체 제조

Epoxy/MWCNT의 제조는 MWCNT 9 g을 먼저 아 세톤 250 g에 넣고 초음파기기(POWER SONIC510) 를 이용하여 1 hr 동안 분산시킨 후, 커플링제인 아미 노 실란(DEA) 3 g을 투입하고 초음파기기 1 hr 동 안 분산시킨다. 이후 80℃ 건조기에서 24 hr 동안 건 조시켜 MWCNT를 개질하였다. 개질된 MWCNT 2 g

을 에폭시 98 g에 첨가하여 1 hr 동안 초음파기기로 분산 시킨 후 24 hr 동안 혼합하여 제조하였다.

2.3. PBAT/Epoxy-MWCNT 필름의 제조

PBAT/Epoxy-MWCNT 복합체의 제조는 먼저 chloroform을 이용하여 PBAT 10 wt% 용액을 제조하 고 앞에서 제조한 Epoxy/MWCNT를 일정량 첨가하 여 30 min 동안 초음파기기로 분산시킨 다음 24 hr 동 안 교반시켰다. 이후 상온에서 24 hr 건조 후, 60℃ 건 조기에서 다시 24 hr 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 흑시 남아 있을지 모르는 잔류용매 제거 및 일정한 두 겹을 가진 필름으로 제조하기 위해 가열 프레스 (QM900M)를 이용하여 160℃에서 200 kgf/cm²로 1 min 동안 가압하여 0.20 mm (± 0.02 mm) 두께의 필 림을 제조하였다.

2.4. 분석

제조한 PBAT/Epoxy-MWCNT 필름의 표면 형상 은 주사전자현미경(S-2700, Hitachi)을 사용하여 관찰 하였으며, FT-IR(Is10, Thermo)측정으로 부터 반응전 후의 기능기를 분석하였다. 표면의 특성을 확인하기 위해 접촉각 측정기(DSA100, KRUSS)를 사용하여 물 에 대한 접촉각을 측정하였다(30회 평균값). 열적 특성 을 확인하기 위하여 TGA(Q-500, TA Instruments)을 사용하였으며, 질소 분위기 하에서 승온속도 20℃ /min로 측정하였다. 기계적 특성은 만능재료시험기 (H10KT, Tinius Oisen)를 사용하여 각 시편 (길이 27 mm, 폭 5 mm, 두께 0.20 mm (± 0.02 mm))을 7회 측 정하였다. 인장속도는 100 mm/min의 조건으로 상온 에서 측정하였으며 얻어진 데이터 값 중에서 최소값

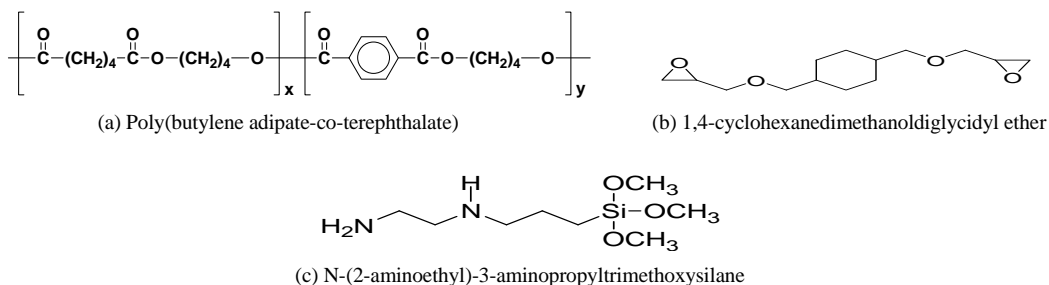


Fig. 1. Structures of PBAT (a), epoxy (DE204) (b) and amino silane (DEA) (c).

과 최대 값을 제외한 나머지의 평균값을 결과 값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조적 특성

Fig. 2는 Epoxy-MWCNT (a)와 Epoxy-MWCNT-DEA (b)의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 것으로 두 샘플에서 1450 cm^{-1} 와 2900 cm^{-1} 부근에서 -CH의 신축 피크가 관찰되었으며 C-O-C 결합이 1097 cm^{-1} 부근에서 관찰되었다. 또한, 1220 cm^{-1} 부근에서 C-C-O 스트레칭 피크도 나타났다. 반면, Epoxy-MWCNT-DEA는 DEA의 개질로 인해 C-O-C 피크와 중첩된 1100 cm^{-1} 부근에서 Si-O-Si 피크를 관측 피크 할 수 있으며, 개질전인 Epoxy-MWCNT와 달리 3511 cm^{-1} 에서 N-H 스트레칭 피크가 관측되었다. 이러한 결과는 DEA로 개질됨에 따라 새로이 생성된 피크라고 볼 수 있다. 따라서 MWCNT가 DEA에 의해 효과적으로 개질된 것으로 판단된다.

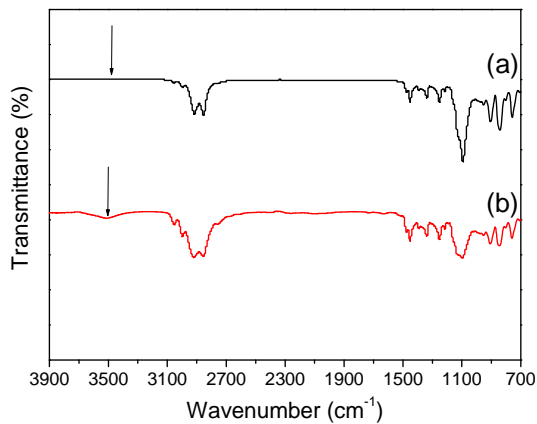


Fig. 2. FT-IR spectra of Epoxy-CNT (a) and Epoxy-CNT-DEA (b).

Fig. 3은 PBAT에 각각 Epoxy-MWCNT와 Epoxy-MWCNT-DEA로 처리한 샘플의 표면형상을 나타내었다. Fig. 3(a)는 Epoxy-CNT로 혼합한 PBAT의 표면으로 MWCNT가 응집되어 잘 분산되지 못한 표면이 균일하지 않는 형태를 보이고 있다. 반면에 Epoxy-MWCNT-DEA를 혼합한 PBAT 복합체의 표

면을 나타낸 Fig. 3(b)에서는 Fig. 3(a)에 비하여 분산이 원활히 이루어져 균일한 표면을 보이고 있어 효과적으로 분산이 이루어진 것을 확인 할 수 있다. 따라서 PBAT에 Epoxy-MWCNT-DEA를 혼합할 경우에 충전제의 사용을 통해서 기대했던 복합재료의 기계적 물성 향상을 달성할 수 있을 것으로 사료된다.

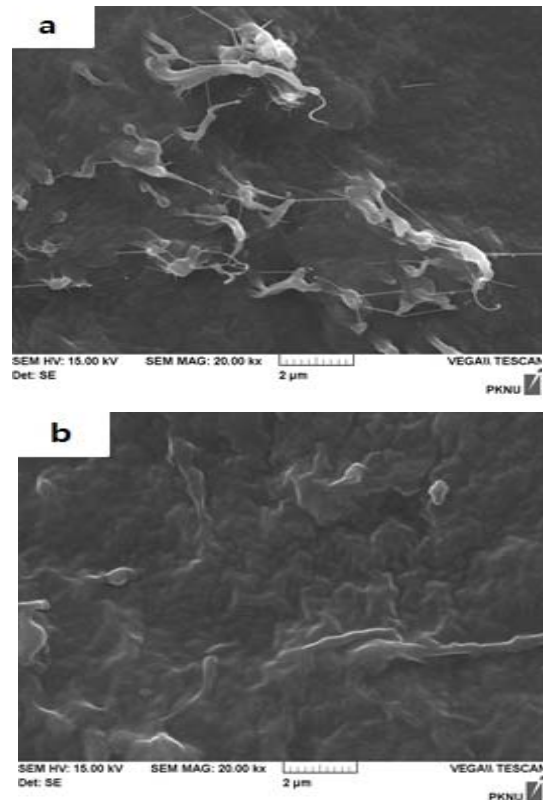


Fig. 3. SEM images of PBAT/Epoxy-CNT(98/2) (a) and PBAT/Epoxy-CNT-DEA(98/2) (b).

3.2. 열적 특성

Fig. 4는 PBAT에 Epoxy-MWCNT-DEA의 함량을 0-5 wt%로 달리하여 제조한 복합체들의 TGA 분석 결과를 나타내었다. Epoxy-MWCNT-DEA의 함량이 0%인 PBAT는 약 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해가 진행됨을 보여준다. Epoxy-MWCNT-DEA의 함량이 1-5%인 경우에는 에폭시의 분해에 의해 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 질량이 서서히 감소하다가 PBAT의 분해로 인한 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근

에서 급격한 질량 감소를 보이고 있다. Epoxy-MWCNT-DEA의 함량이 1-3%인 경우에는 200°C 부근의 에폭시 분해에 의한 질량 감소가 서서히 일어나다가 Epoxy-MWCNT-DEA(5%)의 경우에는 급격히 질량 감소가 증가하는데 이러한 경향은 낮은 열안정성을 가진 epoxy와 DEA가 온도상승에 따른 열분해 생성물이 PBAT의 분해를 부분적으로 촉진시키는 결과로 보여진다. 따라서 200-400°C 사이의 질량 감소량도 증가하였으며, Epoxy-MWCNT-DEA의 함량이 증가 할수록 열적 안정성은 다소 감소하는 것으로 판단된다.

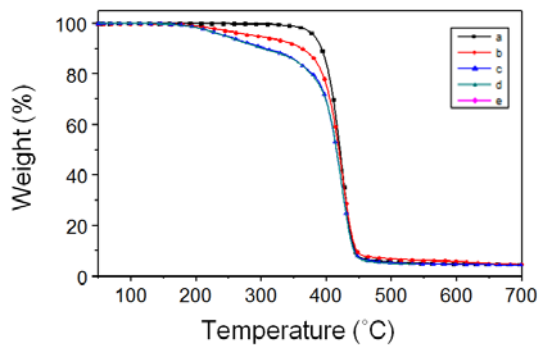


Fig. 4. TGA thermograms of PBAT (a), PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA(1%) (b), PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA(2%) (c), PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA(3%) (d), and PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA(5%) (e).

3.3. 표면적 특성

접촉각은 시료 표면의 젖음성, 흡착 및 표면 자유에너지와 밀접한 관련이 있다. PBAT와 Epoxy-MWCNT와 Epoxy-MWCNT-DEA의 함량을 달리하여 제조한 필름의 물에 대한 접촉각 및 표면에너지 값을 측정하여 Table 1에 나타내었다. PBAT에 Epoxy-MWCNT의 함량이 1-5%로 증가함에 따라 접촉각이 증가하고 표면 에너지 값은 감소하는 것을 확인하였는데 Epoxy-MWCNT가 복합재료 표면에 코팅막을 형성함으로써 인해 소수특성을 가진 MWCNT에 의해 접촉각이 상승된 것으로 판단된다. 이는 Epoxy와 MWCNT를 혼합하면 MWCNT의 소수특성으로 인해 접촉각이 증가한다고 보고된 결과와 동일하다(Wang et al., 2009). Epoxy-MWCNT-DEA의 함량을 달리하여 복합체를 제조한 경우에는 접촉각이 PBAT/Epoxy-MWCNT에 비교하여 접촉각이 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA에 포함된 아미노 실란의 강한 소수성에 의한 것으로 판단된다(Lee and Kim, 2005). 또한 Epoxy-MWCNT-DEA 5%와 비교하여 분산성이 높은 Epoxy-MWCNT-DEA 2%의 경우 접촉각이 더 낮은 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 분산성과 접촉각의 상승과의 연관성은 미비한 것으로 판단되며, 소수특성을 가지는 MWCNT와 아미노실란의 함유량이 높을수록 접촉각이 증가되는 것을 확인하였다.

Table 1. Contact angle and surface energy of PBAT/Epoxy-MWCNT

	Contact angle (°)	Surface energy (mN/m)
PBAT	61.7	46.26
PBAT/Epoxy-MWCNT (99/1)	66.1	43.59
PBAT/Epoxy-MWCNT (98/2)	73.7	38.91
PBAT/Epoxy-MWCNT (97/3)	74.1	38.66
PBAT/Epoxy-MWCNT (95/5)	75.3	37.92
PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA (99/1)	71.5	40.27
PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA (98/2)	80.2	34.87
PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA (97/3)	82.1	33.69
PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA (95/5)	84.3	32.32

3.4. 기계적 특성

고분자 복합재료의 기계적 성질은 구성 고분자 및 충전제 상용성에 크게 의존하므로 기계적 성질의 변화로부터 상용성의 정도를 판단 할 수 있다. 상용성이 좋은 고분자 블렌드계는 각 고분자와 충전제 물질 사이에서 나타난다. 부분적인 상용성을 갖는 것은 복합재료물의 물성이 연속상을 형성하는 고분자 성질을 우선적으로 나타내는 반면, 상용성이 좋지 못한 고분자 복합재료는 구성 고분자 사이의 고분자와 충전제 사이의 계면에서의 접착력이 좋지 않기 때문에 대체로 물성 저하를 가져 오는 것으로 알려져 있다(Lee et al., 2007). PBAT, PBAT에 Epoxy만 혼합한 필름, PBAT에 Epoxy-MWCNT와 Epoxy-MWCNT-DEA의 함량을 달리하여 제조한 필름의 Max Stress와 Max Elongation 을 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. PBAT에 에폭시만 혼합한 경우에 Max Elongation이 에폭시 함량이 2% 까지 첨가한 경우에는 증가 하지만 3% 이상 첨가한 경우에는 점차 감소하는 경향을 보였고 Max stress는 에폭시를 첨가 할수록 PBAT에 비해 점차 감소하는 것을 확인하였다. 이에 반해 Epoxy-MWCNT를 1%로 처리한 경우에는 Max Stress가 PBAT에 비하여 약 38% 증가하였으며, 탄성률도 16% 증가하였다. 그러나, 1% 이상 첨가할 경우에는

Max Stress가 감소하였다. 이는 개질되지 않은 MWCNT복합체의 경우 1% 함량까지는 분산성이 좋아 물성 향상을 보였지만 2% 부터는 분산성이 떨어져 점차 Max Stress가 감소하는 것으로 판단된다. 이에 반해 개질된 MWCNT-DEA 복합체를 사용한 경우에는 2%까지는 Max stress가 73%로 가장 많이 증가하였고, 3% 혼합한 경우에는 Max stress가 다소 감소한 반면, Max Elongation이 44%로 가장 많이 증가한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 MWCNT가 개질되지 않은 복합체에 비해 계면접착력이 우수하여 분산성이 좋은 것으로 부터 기인된다고 볼 수 있다. 한편, 복합체를 PBAT에 일정 함량 이상 첨가할 경우 Max stress가 감소하는 것은 복합체의 함량이 증가할수록 점도가 증가하여 분산이 어려우며, 균일하게 분산되지 않아 물성 저하를 가져 오는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 생분해성 고분자인 PBAT의 기계적 특성을 향상시키기 위해 에폭시와 DEA로 개질한 CNT (Epoxy-MWCNT-DEA)와 복합체를 만들어 개질체의 종류 및 함량에 따른 PBAT의 열적 특성 및 물리적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. FT-IR 분석 결과 MWCNT가 DEA에 의해 효과적으로 개질되어

Table 2. Max stress and elongation of various composites

	Max Stress (Kg/mm ²)	Max Elongation (%)
PBAT	1.67	867
PBAT/Epoxy (99/1)	1.61	1017
PBAT/Epoxy (98/2)	1.53	1135
PBAT/Epoxy (97/3)	1.36	1060
PBAT/Epoxy (95/5)	0.78	997
PBAT/Epoxy-MWCNT (99/1)	2.31	1011
PBAT/Epoxy-MWCNT (98/2)	2.11	1048
PBAT/Epoxy-MWCNT (97/3)	1.71	1090
PBAT/Epoxy-MWCNT (95/5)	0.93	764
PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA (99/1)	2.45	1008
PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA (98/2)	2.89	1160
PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA (97/3)	2.04	1250
PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA (95/5)	1.33	840

있음을 확인 할 수 있었다. SEM결과로 부터 Epoxy-MWCNT-DEA의 복합체는 Epoxy-MWCNT 복합체를 사용한 경우 보다 표면의 분산성이 향상된 것을 관찰 할 수 있었다. Epoxy-MWCNT-DEA의 함량이 증가함에 따라 순수 PBAT에 비해 열적 안정성은 다소 감소하였으나, 표면 접촉각이 증가하는 경향을 나타내었다. 인장강도의 경우에는 PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA (98/2)의 경우 인장강도가 2.89 Kg/mm²로 순수 PBAT에 비해 73% 증가로 가장 높은 수치를 보였으며, PBAT/Epoxy-MWCNT-DEA(97/3)의 경우에는 Max Elongation이 1,250%로 PBAT에 비해 44% 증가하는 것을 확인하였다 이러한 결과는 PBAT의 약점인 약한 기계적 특성을 보완하여 줌으로서 친환경적이며 생분해성인 PBAT의 활용방안을 넓힐 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 Brain Busan 21의 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Chivrac, F., Pollet, E., Avérous, L., 2007, Nonisothermal crystallization behavior of poly(butylene adipate co terephthalate)/clay nano biocomposites, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 45, 1503-1510.
- Du, J. H., Bai, J., Cheng, H. M., 2007, The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites, *Express Polymer Letters*, 1, 253-273.
- Gojny, F. H., Nastalczyk, J., Roslaniec, Z., Schulte, K., 2003, Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites, *Chemical Physics Letters*, 370, 820-824.
- Hong, C. H., Bae, J. W., Lee, Y. N., Lee, C. S., Jho, J. Y., Nam, B. U., 2006, Preparation of polypropylene/clay nanocomposites using aminosilane treated clay, *Polymer(Korea)*, 30, 318-325.
- <http://blog.skenergy.com>
- Jang, J. H., Yi, J. W., Lee, W. O., Lee, H. G., Um, M. K., Kim, J. B., Byun, J. H., 2010, Dispersion and property evaluation of nanocomposites by aspect ratio of MWCNT, *Composites Research*, 23, 58-63.
- Ko, J. H., Kim, J. C., Chang, J. H., 2009, Characterizations of polypropylene/functionalized multiwalled carbon nanotube films, *Polymer*, 33, 333-341.
- Lee, J. E., Kim, H. J., 2005, Synthesis and properties of polyurethane/clay nanocomposites containing siloxane segment, *Polymer*, 29, 177-182.
- 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.
- Li, Q. H., Zhou, Q. H., Deng, D., Yu, Q. Z., Gu, L., Gong, K. D., Xu, K. H., 2013, Enhanced thermal and electrical properties of poly(D, L-lactide)/multi-walled carbon nanotubes composites by in-situ polymerization, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23, 1421-1427.
- Na, H. Y., Yeom, Y. H., Yoon, B. C., Lee, S. J., 2014, Cure behavior and chemorheology of low temperature cure epoxy matrix resin, *Polymer(Korea)*, 38, 171-179.
- Park, S. M., Kim, D. S., 2012, Mechanical properties of aminosilane-treated wood flour/PVC/nanoclay composites, *Polymer(Korea)*, 36, 573-578.
- Park, S. J., Jin, J. S., Lee, J. R., Kim, Y. K., 2000, Effect of silane coupling agent treatment on interfacial adhesion of glass fiber-reinforced composites, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 11, 285-289.
- Wang, Z. J., Joel, G. K., Park, J. M., Lee, W. I., Park, J. G., 2009, Interfacial properties of gradient specimen of CNT-epoxy nanocomposites using micromechanical technique and wettability, *Comp. Res.*, 22, 8-14.
- 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.
- Zhou, T., 2013, Preparation and characterization of various biopolymer based food packaging materials, Ph. D. Dissertation, Mokpo National University, Korea.
- Zhou, W., Wang, B., Zheng, Y., Zhu, Y., Wang, J., Qi, N., 2008, Effect of surface decoration of CNTs on the interfacial interaction and microstructure of epoxy/MWNT nanocomposites, *Chem. Phys. Chem.*, 9, 1046-1052.