

http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2022.8.2.349

JCCT 2022-3-45

생분해성 멀칭필름의 내가수분해성 향상

Improved Hydrolysis Resistance of Biodegradable Mulching Films

심재호*

Jae-Ho Sim*

요약 본 연구는 PBAT(Poly Butylene Adipate-co-Terephthalate)와 PLA(Poly Lactic Acid)를 사용하여 수지의 컴파운드와 생분해성 멀칭필름의 내가수분해성과 기계적 물성을 향상시키기 위하여 수행되었다. 어닐링 온도조건에 따른 다양한 비율의 사슬연장제와 기계적 물성을 검토하였다. 어닐링공정은 컴파운드 수지의 결정화 능력을 향상시킬 수 있음을 나타내었다. 사슬연장제의 첨가로 인장강도를 향상시킬 수 있었으며, 필름의 내가수분해성도 증가하였다. 사슬연장제 0.6phr. 첨가의 경우에 인장강도는 $383.0\text{Kgf}/\text{cm}^2$ 으로 대조 필름과 비교하여 155% 향상되었다. 팽창비(BUR)가 2.5일 때, 필름의 최적 인장강도는 기계 방향(MD)과 가로 방향(TD) 에서 $379.0/195.2\text{kgf}/\text{cm}^2$ 까지 크게 증가하였다.

주요어 : 생분해성 수지, 멀칭필름, 컴파운드, 사슬연장제, 어닐링 온도

Abstract This research was conducted in order to improve the hydrolysis resistance and mechanical properties of a resin compound and biodegradable mulching film, produced through the use of PBAT(Poly Butylene Adipate-co-Terephthalate) and PLA(Poly Lactic Acid). Various ratios of chain extenders and mechanical properties according to the annealing temperature conditions were investigated. The annealing process showed that compound resin can improve the crystallization capacity. In addition, incorporation of the chain extender was shown to improve and increase the tensile strength and hydrolysis resistance of the film. In the case of 0.6phr chain extender, the tensile strength was $383.0\text{Kgf}/\text{cm}^2$, which was improved by 155% compared to the control films. When the blow up ratio(BUR) was 2.5, the optimal tensile strength of the film increased greatly, expanding up to $379.0/195.2\text{kgf}/\text{cm}^2$ in the both machine direction (MD) and transverse direction (TD).

Key words : Biodegradable Resin, Mulching film, Compound, Chain extender, Annealing temperature

1. 서론

최근 급속히 증가하는 비분해성의 플라스틱 폐기물에 의한 환경오염 문제가 심각해지면서 폐기 후 토양 중의 미생물에 의해 분해될 수 있는 친환경 플라스틱에

대한 관심이 높아져 생분해성 소재 및 제품에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-2].

현재 사용되고 있는 농업용 멀칭필름(Mulching film)은 LDPE를 사용한 비분해성 필름을 주로 사용하여 사용 후 회수의 어려움과 경작지에 방치 및 불법소각

*정희원, 한라대학교 신소재화학공학과 교수 (제1저자)
접수일: 2022년 1월 26일, 수정완료일: 2022년 3월 1일
게재확정일: 2022년 3월 8일

Received: January 26, 2022 / Revised: March 1, 2022

Accepted: March 8, 2022

*Corresponding Author: jhsim@halla.ac.kr

Dept. of Advanced Materials and Chemical Engineering,
Halla University, Korea

되기도 한다. 또한, 재활용 시에도 세척 등의 공정비용 상승에 의한 수익성의 저조, 회수 및 처리에 따른 사회적 비용 상승 등으로 회수 및 재활용의 관리가 어려운 상황이며, 토양오염 등의 농촌 환경을 훼손하는 주원인이 되고 있다.

생분해성 소재를 이용한 일부 멀칭필름의 경우는 토양의 온도와 습도, 작목의 종류, 토양의 비옥도에 따라 분해시기의 조절이 어렵고, 잡초가 자라지 않도록 일정 기간 동안 필름의 강도를 유지 할 필요가 있는데 반해 분해가 너무 빨리 이루어져 제초 효과와 보온 효과가 떨어지고, 작물의 생산량이 줄어드는 등의 문제점이 있어 멀칭필름으로써의 물성개선이 필요하다.

온도와 습도에 민감한 생분해성 소재는 수지의 컴파운드 및 제품별 가공단계에서 공정조건의 작은 변화와 차이가 물성의 한계치인 임계점을 결정하는 중요한 인자이며, 최종 제품의 품질과 연관되어 있으므로 소재의 종류와 첨가비율 그리고 가공 조건에 따라 최종 생분해성 멀칭필름의 특성 및 품질이 좌우 된다고 할 수 있다.

대표적인 생분해성 플라스틱 소재인 폴리유산[PLA: Poly(lactic acid)]은 생분해성 고분자 중에서 물성이 우수하여 사출, 압출가공 및 섬유나 필름에 의한 일반적인 용도의 소재로써 관심이 증대되고 있다[3-5]. 그러나 PLA는 비교적 높은 용점(Tm)과 유리전이 온도(Tg)를 갖는 데도 불구하고, 내열성 및 탄성이 약하고, 딱딱하여 취성이 좋지 않은 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해 PLA와 생분해성 수지인 PBAT[Poly(butylene adipate-co-terephthalate)]의 블렌딩 또는 공중합에 의한 물성보강 연구[6-9]가 보고 되었으며, 취성과 연신율을 개선하기 위한 사슬연장제의 첨가방법[10], PBAT와 PLA의 블렌딩 복합필름에 관한 연구[11], 그리고 생분해성 제품의 용도가 확대되면서 생분해성 PLA와 PBAT 수지의 필름과 물성향상을 위한 결정화 연구[12] 등이 보고되었다.

멀칭필름을 비롯한 일반적인 필름은 대부분 블로운 필름기(Blown Film Machine)에서 압출되며, 생분해성 멀칭필름의 적절한 사용기간을 보장하기 위해서는 필름 제조공정에서 결정화 향상은 중요한 요인이다. 필름의 결정화는 가공시의 회전비를 이용한 종방향(mechanical direction)의 물리적 배향과 버블의 크기변화를 이용한 횡방향(transverse direction) 배향에 의해 진행된다. 또한, 필름성형 단계에서 버블팽창 시에 필름에 공급되는

열에너지에 의한 분자거동과 냉각에 의해 결정화가 진행되며, 필름의 팽창비와 뽑힘성 조절에 의해서도 2차 결정화가 다시 진행되고, 어닐링 단계에서 공급되는 열량도 결정화도에 중요한 영향을 미치는 요인 이다[13].

본 연구에서는 필름의 멀칭시에 일정기간 강도가 유지 되도록 내가수분해성이 향상된 필름을 제조하기 위하여, 컴파운드 수지의 결정화도 향상 방안을 검토하고, 사슬 연장제(chain extender), 산화방지제, UV 안정제 등의 첨가제에 의한 효과를 분석하고, 최적조건의 멀칭 필름용 블로운필름(Blown Film)의 제조 공정 조건을 검토 분석하였다.

II. 실험

1. 사용재료

본 연구에 사용한 생분해성 고분자 수지는 PBAT (Solpol-1000, Giosol Tech, KOREA)와 PLA(2003D, Natureworks LLC, USA)를 사용하였으며, 사용 전 각각 80°C에서 5시간 제습건조 후 사용하였다. 사슬연장제(Chain Extender)는 ADR-4370(BASF, Germany)을 사용하였으며, 첨가제는 1차 산화방지제 ADK STAB AO-60(Tetrakis[methylene-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]methane, ADEKA Korea), 2차 산화방지제로는 ADK STAB 2112(Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite, ADEKA Korea)를 사용하였고, UV 안정제는 Tinuvin 770 DF(bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, BASF, Germany)를 사용하였으며, 기타 첨가제로 활제 EBS(N,N'-ethylenebis(stearamide)), 슬립제 ARMOSLIP(13-Docosamide, Erucamide)를 각각 사용하였다.

2. 컴파운드 공정과 어닐링

PBAT와 PLA 수지를 사용하여 컴파운드 하였으며, 사슬연장제인 ADR-4370은 각각 첨가비율을 달리하였다. 그 외의 첨가제인 페놀계 1차 산화방지제, 인계 2차 산화방지제, UV 안정제, 활제와 슬립제는 동일한 함량을 첨가하였다. 컴파운드에 사용한 압출기는 스크류 직경 70mm인 Twin 압출기(Twin screw extruder, L/D 36)를 사용하였다. 작업 조건은 바렐 온도 110 ~ 140°C에서 압출모터 280 ~ 290rpm, 공급모터 130 ~ 135rpm, 절단모터 400rpm에서 컴파운드 압출 후에 수지는 열풍

조건하에 에어 어닐링(Air Annealing) 과정을 거친 후 제습건조 하였다.

3. 멀칭필름의 제조

컴파운드 된 수지를 블로운 필름기를 사용하여 두께 20um의 필름을 제조하였다. 이때 다이스의 온도는 160 ~ 170℃, 실린더는 160℃로 설정하였으며, 다이직경은 600mm, 다이갭은 1mm 로 하였다.

튜브 내부의 공기압과 필름의 권취 속도를 변화시키면서 가로방향(TD: transverse direction)과 종방향(MD: mechanical direction)의 연신정도를 조정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 컴파운드, 어닐링 및 멀칭필름

각각의 컴파운드 샘플의 조성비율을 Table 1. 에 나타내었다. 컴파운드에 사용한 Twin 압출기의 온도조건은 반복테스트를 거쳐 Cylinder zone(CY)별로 다음과 같이 설정하여 진행하였다.

CY-1/CY-2/CY-3/CY-3/CY-5/CY-6/CY-7/CY-8/CY-9 /Die : 110/ 110/ 125/ 135/ 135/ 145/ 135/ 130/ 130/ 140(℃)

Table 1. 과 같은 조건에서 컴파운드 후에 수지를 80 ~ 120℃의 고온 열풍에서 50분간 교반 후, 열풍을 끄고 20분간 서서히 냉각하는 단계로 에어 어닐링(Air Annealing)을 실시하였다.

멀칭필름은 작업전에 수지를 제습건조 후 사용하였다. 멀칭필름은 블로운 필름기를 사용하여 각각 제조하고 물성을 비교하였으며, 그 결과는 Figure 1. 에 나타낸 바와 같이 사슬연장제를 첨가하지 않은 대조구의 경우 인장강도는 247.0Kgf/cm² 이었으며, 0.2phr. 첨가시

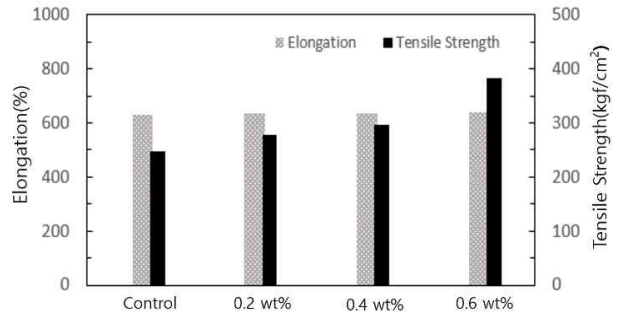


그림 1. 사슬연장제 함량에 따른 멀칭필름의 기계적 특성
 Figure 1. Mechanical properties of Mulching film with various Chain extender

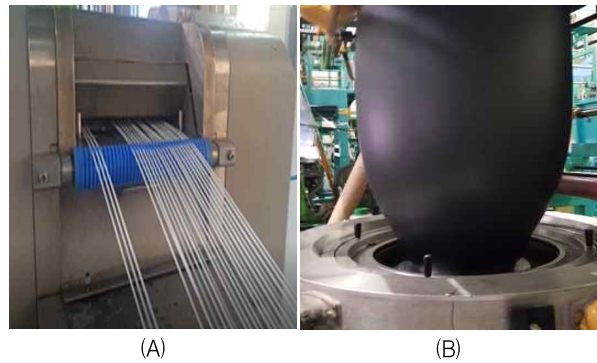


그림 2. 컴파운드 공정(A) 과 멀칭필름 제조공정(B)
 Figure 2. Compound process(A) and Mulching film manufacturing process(B)

에는 276.6Kgf/cm², 0.4phr. 첨가시에 296.5Kgf/cm², 0.6phr. 첨가시에는 383.0Kgf/cm²를 각각 나타내어 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가함을 나타내었다. 필름의 연신율의 경우에는 사슬연장제 0.6phr. 첨가의 경우 639%를 나타내어 대조구의 631%와 크게 차이가 나지 않아 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. Figure 2. 에 본 실험에서 실시한 컴파운드(A) 와 Blown 필름공정(B)을 각각 나타내었다.

표 1. PBAT/PLA 컴파운드의 첨가제 조성

Table 1. Copounding composition of PBAT/PLA with various additives

| Chain Extender ^{a)} (phr) | PBAT (%) | PLA (%) | Antioxidants (phr.) | | UV Stabilizer (phr.) | Lubricant (phr.) | Slip Agent (phr.) |
|---------------------------------------|-------------|------------|---------------------|------|----------------------|------------------|-------------------|
| | | | A0-60 | 2112 | 770 DF | EBS | ARMOSLIP |
| Control (0 phr.) | 70 | 30 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 0.2 | 0.2 |
| 0.2 phr. | 70 | 30 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 0.2 | 0.2 |
| 0.4 phr. | 70 | 30 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 0.2 | 0.2 |
| 0.6 phr. | 70 | 30 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 0.2 | 0.2 |

a) Glycidyl methacrylate(GMA) with Molecular weight of 6.800 was supplied by BASF

2. 내가수분해성 검토

사슬연장제는 공정중에 발생된 단절된 수지와 반응하여 커플링에 의해 수지분자량의 원본을 복원하고 분자량과 고유점도(Intrinsic viscosity)를 회복시키는 역할과 가공공정에서 저하될 수 있는 용융강도의 향상으로 내가수분해성을 향상 시킬 수 있다. 다기능 반응성 사슬연장제인 ADR-4370을 사용하여 내가수분해성 증대를 함께 검토하였다.

사슬연장제의 에폭시기(Epoxy function site)가 PLA, PBAT, PET, PA, PC 수지 등 축합반응에 의한 고분자 말단에 히드록시기, 카르복실기 및 아미노기와 반응하여, 가열 또는 가수 분해에 의한 부러진 사슬의 재커플링에 의해 분자량을 올려주는 것으로 보고되었다[14].

본 연구 결과에 의하면 컴파운드 공정에서 PBAT와 PLA 고분자 말단의 수산기(-OH)와 커플링에 의한 결합으로 인장강도의 증가에 영향을 주었으며, 연신율 향상에는 크게 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다. 실험결과(Figure. 1) 사슬연장제 0.6phr.를 첨가함으로써 인장강도가 대조구 대비 155%의 증가됨을 나타내었으며, 이러한 분자량의 증가는 필름 가공성의 향상과 더불어 멀칭필름으로써의 물성의 개선과 함께 내가수분해성 증대에 효과를 나타내었다.

3. 어닐링을 통한 결정화도 증대

고분자 수지의 컴파운드 과정에서 용융수지는 압출 흐름방향에 따른 분자배향에 의해 생기는 응력과 압출 후 냉각 시 Strand 각 부분의 온도 차이로 인해 생기는 불균일한 냉각 Stress에 의해서 수지에 부분적인 불균형과 내재된 응력 등으로 물성이 저하 될 수 있다.

표 2. 어닐링 후의 컴파운드 물성과 필름의 기계적 특성
Table 2. Result of compound after annealing and Mechanical properties of the film

| Properties | Annealing Temp. | | |
|--|-----------------|-------------|-------------|
| | 80℃ | 110℃ | 130℃ |
| MFI | 3.9 | 3.5 | 3.6 |
| Moisture content (ppm) | 400 | 300 | 300 |
| Tensile strength (MD/TD, kgf/cm ²) | 325.0/162.5 | 383.0/175.7 | 370.8/141.7 |
| Elongation (MD/TD, %) | 100/632 | 131/656 | 119/633 |

이를 해결하기 위하여 수지의 잔류응력을 제거하기 위한 어닐링(Annealing) 방법을 검토하였다.

컴파운드 수지의 용융흐름점도 MFI(Melt Flow Index, g/190℃. 10min, ASTM D1238)는 ORIENTAL사의 OHI-200을 사용하였으며, 수분함량은 가열방식의 수분계(Moisture Analyzer, MX-50, AND사)를 사용하여 어닐링공정 후의 컴파운드 수지를 측정하고, 그 결과를 Table 2. 에 나타내었다.

어닐링의 설정온도 80℃에서는 PLA수지의 유리전이 온도(Tg) 범위인 75℃와 유사하여 컴파운드 수지에 포함된 PLA 영역의 분자거동 현상이 나타나면서 수지끼리 뭉쳐서 굳는 현상이 발생하였으며, PBAT의 용점 범위인 130℃에서는 일부 수지 표면이 서서히 용융되는 현상이 발생되어 어닐링 교반기의 모터에 과부하가 발생하였다. 이러한 결과로 부터 어닐링의 적절한 공정조건은 110℃, 5시간으로 설정 할 수 있었다.

필름샘플의 물성측정은 어닐링 공정 후, 물성시험기(UTM, N350-5KN, TEYCSA사)를 사용하여 필름 당 시편 5개씩을 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 각각 Table 2에 나타내었다. 위에서 설정한 어닐링 조건에서 컴파운드 된 수지를 사용하여 제작한 필름의 인장강도는 각각 383.0/175.7kgf/cm² (MD/TD) 와 연신율 131/656%(MD/TD)를 나타내었다.

J. Kim 등은 어닐링의 효과로 수지의 밀도, 인장강도, 유리전이 온도, 충격강도 및 연신율의 증가가 나타나며, 어닐링 과정을 통해 PLA의 결정화도를 높일 수 있으며, 이에 따라 생분해 속도를 늦출 수 있다고 보고하였다[15]. 이는 본 연구결과와 잘 일치하며 어닐링 공정에 의한 수지의 결정화도 향상에 따라 제작한 멀칭필름의 내가수분해 특성을 향상 시킬 수 있음을 나타내었다.

4. 멀칭필름과 공정특성

사슬연장제 등 첨가제의 조성과의 어닐링 공정 최적화의 결과로 제조한 컴파운드 수지를 블로운 필름기를 사용해 멀칭필름을 제작하였다.

멀칭필름의 제조공정에서 제어 할 수 있는 버블의 적절한 팽창비율과 연신비율에 따른 강도특성을 비교하여 필름의 공정조건을 검토하였다.

용융상태의 무배향 고분자 사슬을 버블 팽창 시 필름에 가해지는 응력을 적절하게 제어하여 MD와 TD방향

으로 이축배향 시키고, 결정화하여 강도 등의 물성이 향상된 필름을 제조할 수 있다.

필름의 버블내부 공기압과 회전비에 의한 권취속도를 변화시켜 횡방향(TD : transverse direction)과 종방향(MD: mechanical direction)의 연신 정도를 조정하였다.

TD 연신의 정도를 나타내는 팽창비(BUR : blow up ratio)와 MD의 연신을 나타내는 뽐힘성(DDR)은 필름의 물성을 결정하는 중요한 인자이며, BUR과 DDR은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{팽창비}(BUR) = \frac{\text{버블직경}}{\text{다이직경}}$$

$$\text{뽐힘성}(DDR) = \frac{\text{다이갭}}{\text{필름두께} \times \text{팽창비}}$$

멀칭필름 제조시의 팽창비(BUR)는 1.5에서 3.0까지 뽐힘성(DDR)은 5.0에서 25.0까지 변화시키며 필름을 제작하였다. 버블의 직경은 권취된 필름폭을 역산하여 측정하였으며, “버블직경 = 필름폭 ÷ 1.57”로 계산하였다.

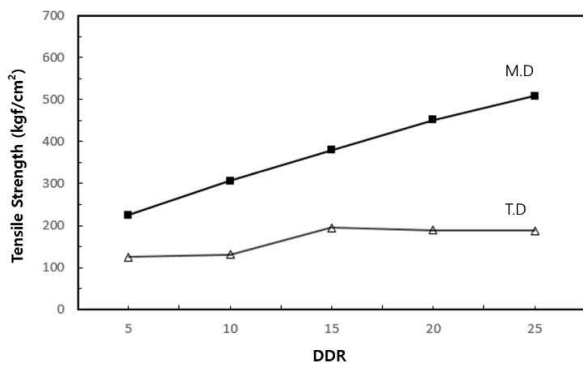


그림 3. DDR의 변화에 따른 인장강도 특성 (BUR 2.5 고정)
 Figure 3. Tensile strength as a function of DDR at BUR of 2.5 (MD: machine direction, TD: transverse direction)

Figure 3. 에 블로운 필름기의 크기와 한계를 고려하여 BUR를 2.5로 고정하고 DDR을 변화시키면서 제조한 필름의 MD와 TD의 인장강도를 나타내었다. DDR이 5 ~ 25까지 증가함에 따라 MD의 인장강도가 각각 225 ~ 508.6kgf/cm² 까지 비례적으로 증가하였는데, 이는 연신에 의해 많은 분자 사슬들이 MD 방향으로 배향하였기 때문이다. 이때 TD의 인장강도는 각각 125 ~ 187.6kgf/cm² 으로 나타나 DDR의 변화에 따른 변화는

작았다. MD와 TD의 물성 이방성(Anisotropy)은 DDR의 증가에 따라 심화되어 DDR이 25.0일 때 MD와 TD의 인장강도 비가 약 2.7 정도의 수준으로 벌어졌으며, DDR 15일 때에 TD의 인장강도가 가장 높게 나타나 MD와 TD의 물성 이방성은 1.94배로 좁혀졌다. 따라서, 멀칭필름의 피복작업시의 현장 작업특성을 고려하여 DDR을 15로 고정하고, BUR의 변화에 따른 인장강도를 비교하여 Figure 4.에 나타내었다.

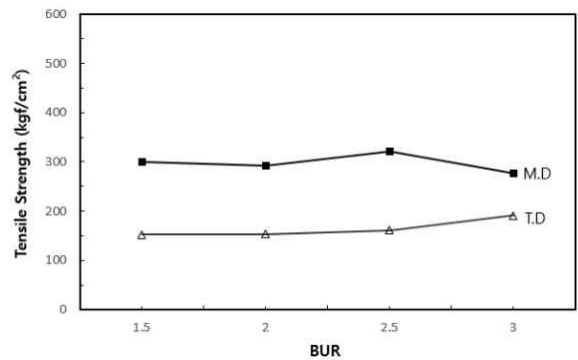


그림 4. BUR의 변화에 따른 인장강도 특성 (DDR 15 고정)
 Figure 4. Tensile strength as a function of BUR at DDR of 15 (MD: machine direction, TD: transverse)

TD의 사슬배향은 주로 버블 팽창에 의해 이루어지며, BUR가 증가하면 필름 두께가 빠르게 감소하여 필름에 열전달이 용이하게 되고, 이에 따른 빠른 냉각은 수지의 점도를 증가시키고 필름이 받는 응력을 증대시키며, 배향사슬의 이완도 억제시킴으로써 필름의 분자배향도를 증가시킨다. BUR가 증가하면 MD의 인장강도는 감소하는 반면 TD의 분자배향이 증대되어 횡방향의 인장강도는 증가하였다.

이 결과로 부터 종방향(MD)의 배향에 영향을 미치는 권취 속도와 횡방향(TD)의 배향에 영향을 미치는 팽창비를 고려하면 DDR 15 이고 BUR가 2.5일 때 필름의 양방향 연신비율이 최적으로 사료되었다. 이때의 인장강도는 MD에서 379.0kgf/cm², TD에서 195.2kgf/cm² 을 나타내었다.

IV. 결 론

생분해성 고분자인 PBAT와 PLA 및 사슬연장제(Chain Extender) 등의 첨가제를 포함한 컴파운드 수지를 제조하고, 이에 적합한 어닐링 공정을 확립하여 멀칭필름을 제작하고 공정조건을 검토하였다.

각 첨가제의 조성과 필름의 제조방법에 따른 킴파운드 수지의 수분함량, 용융흐름정도(MFI)와 제조한 멀칭 필름의 인장강도, 연신율 등의 특성을 분석하였다.

사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 비례적으로 증가하였으며, 사슬연장제 0.6phr. 와 110℃에서 50분 동안 어닐링하여 제조한 필름의 인장강도는 383.0 kgf/cm²(MD)로 나타나 대조구의 인장강도 247.0kgf/cm² 대비 155%로 크게 증가하였으며, 이는 내가수분해성이 향상 된 것을 나타내며, 연신율의 경우는 대조구와 대비하여 개선되었지만, 비례적으로 큰 차이를 나타내지 않았다.

멀칭필름 제조시에 필름의 TD 방향의 배향정도는 버블팽창 시 응력의 분포, 결정화 속도 등에 영향을 받으며, 팽창비(BUR)가 증가하면 MD의 인장강도는 감소하는 반면 TD의 분자배향이 증대되어 횡방향의 인장강도는 증가하였다. BUR가 2.5이고 DDR이 15일 때 MD와 TD의 물성의 이방성은 1.94배로 가장 우수한 필름 특성을 나타내었다.

References

- [1] L. Jiang, M.P. Wolcott, J. Zhang, "Study of biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends", *Biomacromolecules*, Vol. 7(1), pp. 199-207, 2006.
- [2] J.H. Sim, S.J. Kim, J.H. Shim, "The Effic of Nucleating Agent for Improving Heat Resistance Properties of L-Lactide Polymer", *J. of the Korean-Industrial cooperation Society*, Vol. 13(11), pp. 5595-5600, 2012.
- [3] K.S. Kang and B.Y. Shin, "Modification of PLA Irradiation of Beam in the Presence of Functional Monomer : Rheological and Thermal Properties", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 46(1), pp. 124-130, 2007.
- [4] M. Nikolic and J. Djonlagic, "Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)", *Polymer Degradation & Stability*, vol. 74, pp. 263-270, 2001.
- [5] W.M. Stevels, M.K. Ankone, P.J. Dijkstra, and J. Feijen, "Stereocomplex formation in ABA triblock copolymers of poly(lactide) (A) and poly(ethylene glycol) (B)", *Macromol. Chem. Phys.* Vol. 196(11), pp. 3687-3694, 1995.
- [6] B. Amita, G. Rahulk, B. Sati. N, H.J. Choi, "compatibility of biodegradable poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene succinate)(PBS) blend for packaging application", *Korea-Australia rheology journal*, Vol. 19(3), pp. 125-131, 2017.
- [7] K.S. Kang, B.S. Kim, W.Y. Jang and B.Y. Shin, "Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/CMPS Blends", *Polymer(Korea)*, Vol. 33(2), pp. 164-168, 2009.
- [8] T.J. Kim, T. H. Kim, S. G. Kim and K. H. Seo, "Structural, Thermal, and Mechanical Properties of PLA/PBAT/MEA Blend", *Polymer(Korea)*, Vol. 40(3), pp. 371-379, 2016.
- [9] Y.J. Du, P.J. Lemstra, A.J. Nijenhuis, H.A.M. Aert and C. Bastiaansen, "ABA Type Copolymers of Lactide with Poly(ethylene glycol). Kinetic, Mechanistic, and Model Studies", *Macromolecules*, Vol. 28(7), pp. 2124-2132, 1993.
- [10] Y-X Weng, Y-J Jin, Q-Y Meng, L. Wang, M. Zhang, Y-Z Wang, "Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions", *Polymar Testing*, Vol. 32(5), pp. 918-926, 2013.
- [11] D. Kim, C.H. Min, H.Y. Park, et al., "Modification of PLA/PBAT blends and thermal/mechanical properties", *Korean Soc. Ind. Eng. Chem.* Vol. 24, pp. 104-111, 2013.
- [12] A.M. Harris and E.C. Lee, "Improving Mechanical Performance of Injection Molded PLA by Controlling Crystallinity" *J. of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 107(4), pp. 2246-2255, 2008.
- [13] Y.W. Kim and M.S. Kim, "Polyester Film", *Polym. Sci. Tech.*, Vol. 3(3), pp. 185-209, 1992.
- [14] L.C. Arruda, M. Magaton et al. "Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends", *Polym. Test*, Vol. 43, pp. 27-37, 2015.
- [15] J. Kim, M-S Kim and B-W Kim, "Study on isothermal crystallization behavior and surface properties of non-oriented PLA film with annealing temperature", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 49(5), pp. 644-616, 2011.

※ 이 논문은 한라대학교 교비학술연구비(2021년, 자율형)에 의하여 연구되었음.