

<http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2022.8.5.553>

JCCT 2022-9-69

내가수분해성이 향상된 PBAT의 컴파운드 필름 및 이의 응용

PBAT Compound Films with Improved Hydrolysis Resistance and its Application

심재호*, 심재훈**

Jae-Ho Sim*, Jae-Hoon Shim**

요약 필름의 멀칭 기술은 토양 표면을 덮어 토양 온도와 수분을 조절하고, 잡초를 억제하는 기능에 사용된다. 본 연구에서는 생분해성 멀칭필름의 내가수분해성 및 기계적 물성을 향상시키기 위하여 PBAT(Poly Butylene Adipate-co-Terephthalate)와 PLA(Poly Lactic Acid)를 이축 압출기를 사용하여 개질한 후, 필름의 물성과 생분해 특성을 조사하였다. 멀칭필름을 토양에 매립 후 기간별 필름의 중량감소를 확인하였고, 건답에서 벼농사용 멀칭 후 식물의 성장을 관찰하였다. 내가수분해성이 향상된 멀칭 필름은 작물의 성장에 우수한 특성을 나타냈으며, 생분해되는 멀칭 필름은 환경 친화적이고 효율적이며, 지속가능한 농업관행을 위한 새로운 대안으로써의 가능성을 제공 할 수 있다.

주요어 : 생분해성 수지, 멀칭필름, 컴파운드, 내가수분해성, 어닐링

Abstract The film mulching technology is useful for controlling soil temperature and moisture by covering the soil surface, and for suppressing weeds. In this study, in order to improve the hydrolysis resistance and mechanical properties of the biodegradable mulching film, PBAT(Poly butylene adipate-co-terephthalate) and PLA(Poly lactic acid) were modified using a twin-screw extruder and then the physical and biodegradable properties of the film were investigated. After landfill the mulching film in soil, the weight reduction of the film was confirmed by period, and plant growth was observed after mulching in the dry paddy field for rice farming. Mulching films with improved hydrolysis resistance showed excellent crop growth properties, and biodegradable mulching films can offer potential as a new alternative for environmentally friendly, efficient and sustainable agricultural practices.

Key words : Biodegradable Resin, Mulching Film, Compound, Hydrolysis Resistance, Annealing

1. 서론

최근 경제활동의 증가와 더불어 사용 편리성에 따라 급속히 증가하는 비분해성의 플라스틱 폐기물에 의한 환경오염 문제를 비롯하여 이산화탄소의 배출로 인한 지구 온난화 문제들로 환경관련 친환경 소재의 개발이

중요해지고 있다. 일정기간 사용 후 폐기 후에는 토양 중의 미생물에 의해 분해될 수 있는 친환경 플라스틱에 대한 관심이 높아져 생분해성 소재 및 제품에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-3].

현재 사용되고 있는 농업용 멀칭필름(Mulching film)은 LDPE를 사용한 비분해성 필름을 주로 사용하여

*정회원, 한라대학교 신소재화학공학과 교수 (제1저자)
**정회원, 주식회사 프렉스 대표이사 (참여저자)
접수일: 2022년 7월 25일, 수정완료일: 2022년 8월 18일
게재확정일: 2022년 9월 3일

Received: July 25, 2022 / Revised: August 18, 2022

Accepted: September 3, 2022

*Corresponding Author: jhsim@halla.ac.kr

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

사용 후 회수의 어려움과 경작지에 방치 및 불법소각 되기도 한다. 또한, 회수 후 재생활용 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 조정이 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[4].

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[5-7]. 그러나 PLA는 비교적 높은 용점(Tm)과 유리전이 온도(Tg)를 갖는데도 불구하고, 내열성 및 탄성이 약하고, 딱딱하여 취성이 좋지 않은 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해 PLA(Polylactic acid)와 생분해성 수지인 PBAT [Polybutylene adipate-co-terephthalate] 의 블렌딩 또는 공중합에 의한 물성보강 연구가 보고 되었으며 [8-11], 취성과 연신율을 개선하기 위한 사슬연장제의 첨가방법[12], PBAT와 PLA의 블렌딩 복합필름에 관한 연구[13], PLA와 PBAT 블랜드 필름을 이용한 친환경 포트의 특성[14], 그리고 생분해성 제품의 용도가 확대되면서 생분해성 PLA와 PBAT 수지의 필름과 물성향상을 위한 결정화 연구[15] 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 물리적 방법과 열적인 방법을 이용하여 이루어지는데, 물리적인 방법은 필름 가공시의 회전비를

이용한 종방향(mechanical direction)의 물리적 배향과 버블의 크기변화를 이용한 횡방향(transverse direction) 배향에 의해 진행된다. 또한, 열적인 결정화는 필름성형 단계에서 버블팽창 시에 필름에 공급되는 열에너지에 의한 분자거동과 냉각에 의해 필름표면의 결정화가 진행되며, 필름의 팽창비(BUR : blow up ratio)와 뽑힘성(DDR : draw down ratio) 조절에 의해서도 2차 결정화가 다시 진행되고, 어닐링 단계에서 공급되는 열량도 결정화도에 중요한 영향을 미치는 요인이다[16-19]. 일반적으로 멀칭용 필름으로는 폴리에틸렌(PE) 필름이 작업의 편리성, 저가격으로 많이 사용되어지고 있으나 최근에는 사용 후 수거의 문제, 비분해성으로 인한 환경문제가 대두되면서 멀칭용 필름 소재로써 규제 대상이 되고 있다. 또한, 기존의 생분해성 소재를 이용한 멀칭필름은 토양의 온도와 습도, 작목의 종류, 토양의 비옥도에 따라 분해시기 조정이 어렵고 분해가 너무 빨리 이루어져 제초 효과와 보온 효과가 떨어지고, 작물의 생산량이 줄어드는 등의 또 다른 문제점이 지적되면서, 생분해 멀칭필름에 내가수성을 높이기 위한 기술 개발이 요구된다.

본 연구에서는 생분해성 PBAT 수지를 이용하여 필름의 멀칭 시에 일정기간 강도가 유지 되도록 가수분해성이 향상된 필름을 제조하기 위하여 수지와 필름의 결정화도를 높여 기존의 생분해성 멀칭필름보다 내가수성이 더욱 향상된 필름을 제작하였다. 또한 토양매립에 의한 생분해 특성을 확인하고, 노지환경에서 멀칭필름의 기능과 역할을 확인하였다.

II. 실험

1. 재료

본 연구에 사용한 멀칭필름용 생분해성 고분자 수지는 PBAT(Solpol-1000, Giosol Tech, KOREA) 와 PLA(2003D, Natureworks LLC, USA) 그리고 비교예로는 동일조건에서 열가소성 전분인 TPS(GP 1000, BiologiQ Inc.Eco Starch Resin)을 사용하였으며, 기타 사용한 첨가제로는 CaCO₃(Omyacarb 1T-HB, Omya Korea), Carbon black, 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, 사슬연장제(Chain Extender)는 ADR-4370 (BASF, Germany), 슬립제 ARMOSLIP(13-Docosanamide, Erucamide)를 각각 사용하였다. 상기 조성은 본 연구자의 내가수분해성 향상을 위한 이전연구 결과를 바탕으로 하여 멀칭필름 용도에 적합하도록 함량의 조절 및 첨가제의 추가를 통해 수행하였다.[20]

표 1. 이축압출기의 공정조건
 Table 1. Twin screw extrusion processing conditions

Barrel Temperature (°C)	Feed speed (rpm)	Extrusion speed (rpm)	Side feed speed (rpm)
Zone1 ~ Zone9	Die		
110 ~ 140	150	140	255
			45

2. 컴파운드 펠렛제조

본 연구의 컴파운드의 공정은 스크류 직경 70mm인 Twin 압출기(Twin screw extruder, L/D 36)를 사용하였으며, 압출 시 설정한 바렐 Zone 1부터 Die 까지의 온도는 Table 1.에 나타낸 바와 같이 110 ~ 150°C 이었으며, 공급속도는 140rpm, 스크류 회전속도는 255rpm 이었다. 바렐은 9개의 Zone으로 이루어 졌다. Zone3, 5, 6, 7에 혼련 Zone이 있으며, 이 구간에서 용융수지가 압력을 받아 설정온도(SV)보다 실제 온도(PV)가 15 ~ 25°C 높게 나타났다. 이 구간에서는 자열 발생을 감안하여 생산시작 후 20 ~ 30분 후 안정화가 이루어질 때에 설정온도를 적당하게 조절 하였으며, 솔레노이드밸브(2-way solenoid valves)를 개방시키고 냉각수의 흐름을 조절하여 과열이 발생하여 수지의 산가가 높아지지 않도록 하였다. 또한 Zone 4의 Side feeder를 사용하여 수지의 열화방지 효과를 얻을 수 있었다.

컴파운드 압출 후에 수지는 열풍 조건하에 에어 어닐링(Air Annealing) 과정을 거친 후 제습건조 하였다.

컴파운드에 사용한 수지 및 조성은 Table 2.에 나타내었다.

표 2. PBAT 필름용 컴파운드의 조성
 Table 2. Copounding composition of PBAT film

Composition	Control	HF01	HF02	HF03
PBAT (wt%)	66	74	79	60
PLA (wt%)	8	8	10	15
TPS (wt%)	10	-	-	-
CaCO ₃ (wt%)	13	15	8	22
Carbon Black (wt%)	3	3	3	3
Antioxidants(phr.)	1st.	0.1	0.1	0.1
	2nd.	0.15	0.15	0.15
UV Stabilizer(phr.)	0.2	0.5	0.5	0.5
Chain Extender ^{a)} (phr.)	0.3	0.3	0.35	0.5
Slip Agent (phr.)	0.2	0.3	0.3	0.2

^{a)} Glycidyl methacrylate(GMA) was supplied by BASF

3. 멀칭필름의 제조

컴파운드 된 수지를 블로운 필름기를 사용하여 두께 24um의 필름을 제조하였다. 이때 다이스의 온도는 160 ~ 170°C, 실린더는 160°C로 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.

4. 물성분석

PBAT 컴파운드 수지의 용융흐름점도 MFI(Melt Flow Index, g/190°C. 10min, ASTM D1238)는 ORIENTAL 사의 OHI-200을 사용하였으며, 수분함량은 가열방식의 수분계(Moisture Analyzer, MX-50, AND사)를 사용하여 측정하였다.

필름의 인장특성은 ASTM D638M에 준하여 만능시험기(UTM, N350-5KN, TEYCSA사)를 사용하여 측정하였으며, 인장시편을 클램프에 고정시킨 후 50 mm/min의 속도로 시편의 인장강도(tensile strength)를 측정하였으며, 각 조건 당 5개의 시편을 반복 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

5. 멀칭필름의 노지 테스트

멀칭필름은 다양한 토양, 기후 환경 하에서 사용이 되며, 수분과 효소, 미생물, 비와 바람 및 강한 자외선 등으로부터 작물이 일정 크기로 성장하여 자생력이 생기고 잎이 무성해 지는 기간 동안 초기의 상태를 유지하면서 멀칭필름 본연의 역할 인 수분증발 방지, 잡초

억제, 지온 유지, 오염 방지 등의 역할을 할 수 있어야 한다.

본 연구에서 제조한 생분해성 멀칭필름을 노지에 멀칭 후 일정기간동안 분해정도와 잡초의 생육 시험을 수행 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 컴파운드 수지와 멀칭필름의 물성

멀칭필름용 수지로 사용한 PBAT는 생분해성 지방족 폴리에스테르 중에서 유연성이 우수한 지방족/방향족 공중합체로 내가수성이 우수하면서 가격 면에서도 타 생분해성 수지에 비해 상업적으로 활용성이 높다고 할 수 있다. 이와 더불어 가공성과 인장강도가 우수한 PLA를 이용하여 컴파운드 수지를 검토하였다. 기존의 생분해성 필름의 단점인 빠른 분해성으로 인한 제조방지 효과의 저하와 토양 보온효과 저하 등의 문제를 향상시키기 위해 필름의 분해특성을 연장하기 위하여 어닐링 공정을 적용하여 물성을 향상 시키고자 하였다.

이축 압출기를 통해 펠렛을 제조 후에 수지를 110°C의 고온 열풍에서 40분간 교반 후, 열풍을 끄고 20분간 서서히 냉각하는 단계로 에어 어닐링(Air Annealing)을 실시하였다. 에어 어닐링은 고분자수지의 분자쇄사이의 불규칙적이고 배향성이 적은 비결정 영역을 최소화시켜 결정화도(Degree of crystallinity)를 높이고 컴파운드 과정에서 생긴 잔류응력을 효과적으로 해소하여 수지의 물성을 향상 시킬 수 있다.

멀칭필름 제작은 작업 전에 수지를 제습건조 후 사용하였으며, 일반적인 블로운 필름기를 사용하여 각각 제조하고 물성을 비교하였다. PBAT는 함량이 증가할수록 인장강도는 하락하는 것으로 보고되고 있으나, 이 문제점을 개선하기 위하여 고분자 사슬연장제와 같은 첨가제를 이용하여 인장강도를 개선시킬 수 있었다.

Table 3.에 나타낸 바와 같이 사슬연장제를 0.3phr.(HF01) 첨가 시에는 277Kgf/cm²(MD), 0.35phr.(HF02) 첨가 시에는 309Kgf/cm², 0.5phr.(HF03) 첨가 시에는 326Kgf/cm²를 각각 나타내어 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가함을 나타내었다. 멀칭필름의 연신율의 경우에는 사슬연장제 0.5phr.(HF03) 첨가의 경우 639%(TD)를 나타내어 대조구(Control) 0.3phr. 첨가시의 631%과 크게 차이가 나지 않아 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

표 3. 멀칭필름의 물성

Table 3. Properties of the mulching films¹⁾

Properties	Control	HF01	HF02	HF03
M.F.I. ²⁾	4.1	3.5	3.7	3.5
Moisture content (ppm)	400	300	300	300
Tensile strength (MD/TD, Kgf/cm ²)	247/161	277/156	309/172	326/141
Elongation (MD/TD, %)	118/631	109/633	130/656	115/639

¹⁾ Mulching film thickness 24um

²⁾ M.F.I : Melt flow Index of compound resin (g/10min)

2. 생분해도

어닐링 과정을 통해 내부의 잔류응력 등을 해소하여 결정화도를 높여 토양속의 각종 미생물과 효소가 충분히 접근(access) 할 수 있는 활성자리(active site)를 최소화 시켜 기존의 생분해성 멀칭필름보다 내가수성을 향상 시킬 수 있으며, 수지 및 필름은 무정형 영역보다 결정 영역에서 분해가 더 느리게 진행된다.

블로운 필름제조 시에 MD/TD의 팽창비(BUR)와 뽀힘성(DDR)이 필름의 물성을 결정하는 가장 중요한 인자이며, 본 연구자의 이전 연구[20]를 참고하여, DDR 15 이고 BUR가 2.5일 때 필름의 양방향 연신비율이 최적이었으며, 이 연신비를 테스트 필름에 적합하게 적용하였다. TD의 배향은 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. 따라서 BUR가 증가하면 MD의 인장강도는 감소하는 반면 TD의 분자배향이 증대되어 횡방향의 인장강도는 증가하였다.

기존필름보다 향상된 공정조건을 적용하여 내가수분해성이 향상된 필름을 제조하였기 때문에 생분해도를 확인하고자 제조한 필름을 생분해성 평가방법(KS M ISO 14855-1: 2013)에 의해 화학융합시험연구원(KTR)에서 분석한 결과 45일간 표준물질(셀룰로오스) 대비 60.7%의 분해도를 나타내어 생분해성을 확인하였다.

3. 멀칭필름의 노지테스트

생분해성 멀칭필름을 노지에 멀칭 후 일정기간 동안

필름의 물성 변화와 관찰 하였다. Figure 1(a)는 제조된 생분해성 멀칭필름을 노지에 멀칭한 후 작물 생장 기간 동안의 시험 결과로서, 내가수성이 우수하고 작물 생육 기간동안 우수한 필름으로써의 내구성을 유지하였으며, (일부 고라니 발자국으로 인한 찢어짐을 제외) 일반적인 작물의 재배 기간인 4 ~ 6개월간 멀칭필름으로써의 내구성을 지니고 있었으며, 이듬해 작물 재배 시점인 1년경과 후에는 필름이 완전 분해되어 새로운 작물을 심는데 아무런 지장을 주지 않고 분해된 모습을 확인할 수 있었다.



그림 1. 멀칭기간에 따른 멀칭필름의 외관변화 : (a) PBAT (HF02) 필름 (b) 비교예(control TPS 10wt%)
 Figure 1. The appearance change of PBAT mulching films with mulching period : (a) PBAT film(HF02); (b) control (TPS 10wt%)

Figure 1(b)는 비교예의 조성에 의해 제조된 생분해 멀칭필름을 멀칭한 후 생분해 기간 동안의 잡초 생육에 대한 시험 결과로서, TPS를 10wt% 첨가하여 사용한 비교예의 경우 상대적으로 분해가 빨리 진행되는 것을 확인 할 수 있었으며, 이는 불규칙적인 브랜치를 이루는 비결정성 전분사용으로 내가수분해성이 떨어지고 각종 미생물과 효소가 충분히 접근할 수 있는 활성자리(active site)를 제공하여 고분자 주쇄에 효소에 의한 절단이 가속화되어 가수분해 결합(hydrolyable linkage)을 촉진하여 생분해 속도가 빠르게 진행됨을 확인 하였으며,

멀칭필름은 8주 정도의 상대적으로 짧은 시간 내에 빨리 분해가 되었고, Figure 1(a)에 나타난 바와 같이 본 연구에 의한 멀칭필름은 16주가 지나도 분해가 거의 되지 않은 상태로 잘 유지하여 내가수성이 우수해진 것을 확인할 수 있다. 따라서 결정화도를 높이는 방법의 하나로 고온 어닐링 과정을 추가하는 방법에 의해 동일 조건에서 내가수성이 더욱 향상됨을 알 수 있다. 또한 Figure 2.에서 확인 할 수 있듯이 시료 HF01 ~ HF03은 매립 후 10주 경과 후 19 ~ 23%의 무게감소가 된 반면, 대조구의 경우 34%의 무게감소가 이루어져 전분을 사용한 필름의 분해속도가 빠르다는 것을 알 수 있으며, 고온 어닐링 과정을 통해 결정성을 높이고 수지내부의 잔류응력을 해소한 시료가 더 우수한 것을 알 수 있다.

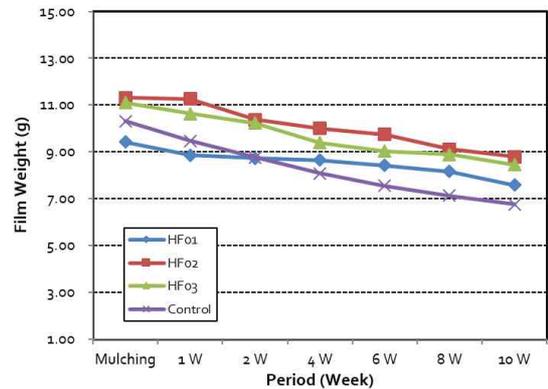


그림 2. 매립기간별 필름의 중량감소
 Figure 2. Weight loss of film by landfill period

4. 멀칭필름을 이용한 벼농사의 단계별 생육과정

제조한 생분해성 멀칭필름을 사용하여 경기도 여주의 약 100평의 건담에서 벼씨를 부착한 멀칭필름으로 생육과정과 필름의 분해정도를 관찰 하였다. 생육관찰 결과 밀식 재배 농작물의 경우 농작물이 일정 크기로 성장한 후에는 그들이 생겨 잡초가 생육하기 힘든 환경이 되며, 그 이후에 필름이 서서히 분해되면서 물성의 저하가 온다 하더라도 작물생육에 문제가 되지 않음을 알 수 있었다.

Figure 3.에 건담방식의 벼농사 생육과정을 나타내었다. 벼씨를 부착한 생분해성 필름을 건담에 멀칭 후에 작물의 생육과정을 살펴 본 결과 Figure 3(d)와 같이 벼가 왕성히 성장하여 잡초가 자랄 수 없을 때까지 필름의 파손 없이 잘 유지 되었다. 또한, 기존의 수답식 벼농사를 하는 주된 이유는 논에 물을 가두어서 잡초의

생육을 억제하기 위함인데, 본 연구를 통해서 강수량이 부족한 지역에서도 잡초로 인한 문제를 해결 할 수 있는 건답 직파방식의 새로운 벼농사가 충분히 가능함도 확인할 수 있었다.

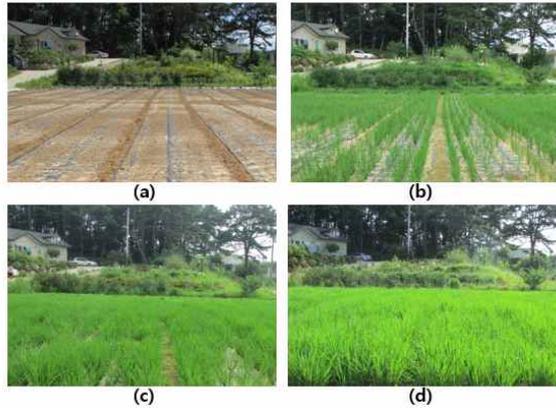


그림 3. 건답에서 생분해성 멀칭필름에 의한 벼농사 과정 (a) 파종 후 (b) 25일 후 (c) 45일 후 (d) 60일 후
Figure 3. Rice cultivation growth process by biodegradable mulching film in dry paddy field : (a) after sowing; (b) 25 days later; (c) 45 days later; (d) 60 days later.

IV. 결 론

본 실험에서는 생분해성이면서 멀칭필름의 용도와 기능을 달성하기 위하여 내가수분해성이 향상 된 컴파운드 수지를 이용한 멀칭필름을 제조하고 노지에서의 필름의 성능을 관찰 검토 하였다. 사슬연장제 0.35phr. 첨가한 컴파운드 후, 110°C에서 40분 동안 어닐링한 수지를 사용하여 제조한 멀칭필름(HF02)의 인장강도는 309kgf/cm²(MD)로 나타났으며, 비교예(Control : TPS 10wt%)의 인장강도 247.0kgf/cm² 대비 125% 증가하여 내가수분해성이 향상 된 것을 나타내었다. 제조한 필름을 노지에 멀칭 후 관찰 한 결과 약 16주 이상 경과 후에도 필름의 상태를 잘 유지하였다. 제작한 필름의 생분해도를 평가해 본 결과 퇴비조건하에서 45일간 표준물질(셀룰로오스) 대비 60.7%의 분해도를 나타내어 물성이 향상 되었지만 생분해성을 유지 하였다. 또한 건답에서 벼농사 멀칭용 필름으로써의 기능과 역할을 확인함으로써 잡초로 인한 문제를 해결 할 수 있고, 건답 직파방식의 새로운 벼농사가 충분히 가능함도 확인할 수 있었다.

References

- [1] L.C Arruda, M. Magaton, R. Bretas, M.M Ueki, "Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends, *Polymer. Testing*, Vol. 43, pp. 27-37, 2015.
- [2] L. Jiang, M.P. Wolcott, J. Zhang, "Study of biodegradable Polylactide/Poly (butyleneadipate-co-terephthalate) Blends", *Biomacromolecules*, Vol. 7(1), pp. 199-207, 2006.
- [3] 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.
- [4] D. Briassoulis, A. Giannoulis, "Evaluation of the functionality of bio-based plastic mulching films", *Polymer Testing*, Vol. 67, pp. 99-109, 2018.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.

- [12]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.
- [13]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.
- [14]H.S Park, K.Y Song J.R Kang et al., "Study on properties of eco-friendly pot with biodegradable PLA/PBAT blend film", *J. of Envi. Sci. Int'l*, Vol. 24(8), pp. 1037-1043, 2015.
- [15]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.
- [16]J.H. 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 chemical Eng. Res.*, Vol. 49(5), pp.611-616, 2011.
- [17]C. Yuksekkalayci, U. Yilmazer and N. Orbei, "Effects of nucleating agent and processing conditions on the mechanical, thermal, and optical properties of biaxially oriented polypropylene films", *Polym. Eng. and Sci*, Vol. 39(7), 1216-1222 1999.
- [18]L. Yu, H. Liu, L. Chen, X. Li, "Effect of annealing and orientation on microstructures and mechanical properties of polylactic acid", *Polym. Eng. and Sci*, Vol. 48(4), 634-641, 2008.
- [19]Y.W. Kim and M.S. Kim, "Polyester film", *Polym. Sci. Tech*, Vol. 3(3), pp. 185-209, 1992.
- [20]J.H Sim, "Improved hydrolysis resistance of biodegradable mulching films", *The J. of Con. on Cult. Tech.(JCCT)*, Vol. 8(2), pp. 349-354, 2022.

※ 이 연구는 2022년도 한라대학교 교내연구비
지원에 의하여 연구되었음.