

어닐링 온도에 따른 무배향 PLA 필름의 등온결정화 거동과 표면물성에 관한 연구

김지혜* · 김문선**† · 김병우*

*성균관대학교 화학공학과

440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300

**성균관대학교 바이오/나노융합재료연구단

440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300

(2011년 1월 20일 접수, 2011년 3월 16일 채택)

Study on Isothermal Crystallization Behavior and Surface Properties of Non-Oriented PLA Film with Annealing Temperature

Jihye Kim*, Moon-Sun Kim**† and Byung-Woo Kim*

*Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi 440-746, Korea

**Bio/Nano-Fusion Material Research Center, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi 440-746, Korea

(Received 20 January 2011; accepted 16 March 2011)

요 약

본 연구에서는 무배향 PLA 필름의 어닐링(annealing) 단계를 통하여 온도별 PLA 필름의 avrami 결정화 속도식을 도출하고 결정화 속도상수(k)를 비교함으로써 최적화된 어닐링 온도를 제안하였다. 120, 130, 140 °C 온도에서 결정화된 필름의 결정화 속도상수(k)는 각각 1.64, 1.68, 1.26이었다. 필름표면에 대한 어닐링은 필름의 표면조도와 동마찰계수에 영향을 주는데 80, 110, 120, 130, 140 °C의 온도조건에서 표면조도(Ra)는 각각 0.006, 0.009, 0.015, 0.027, 0.029 μm 로 높아졌고 동마찰계수(μ_k)는 0.45, 0.43, 0.33, 0.31, 0.27로 낮아졌다. 탈크를 1, 3, 5 wt%씩 첨가하는 경우 PLA 필름의 결정화 속도상수(k)는 0.58, 0.46, 0.39로 낮아졌다.

Abstract – In the study, annealing temperature was optimized by comparing with avrami crystallization rate and constant (k) using non-oriented PLA film as a base film. Crystallization rate constant of PLA film was 1.64, 1.68, and 1.26 at 120 °C, 130 °C, and 140 °C, respectively. Annealing temperature was mainly affected on the surface properties such as roughness (Ra) and kinetic friction coefficient (μ_k). Roughness of PLA film was 0.006 μm at 80 °C and increased to 0.009 μm , 0.015 μm , 0.027 μm , and 0.029 μm at 110 °C, 120 °C, 130 °C and 140 °C, respectively. Kinetic friction coefficient decreased 0.45 to 0.43, 0.33, 0.31, 0.27 as annealing temperature was at 80 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C, and 140 °C, respectively. In addition, rate constant (k) was 0.58, 0.46, and 0.39 with adding 1 wt%, 3 wt%, and 5 wt% talc, respectively.

Key words: Non-Oriented PLA Film, Annealing Temperature, Avrami Equation, Isothermal Crystallization Behavior, Talc

1. 서 론

생분해성 고분자인 폴리유산[Poly(lactic acid), PLA]은 석유계 플라스틱 제품의 생산과 폐기물 처리과정에 발생하는 환경오염과 석유 자원의 고갈우려 등으로 석유수지를 대체할 수 있는 소재로서 큰 관심을 끌고 있다[1]. PLA는 생분해성뿐만 아니라 기계적 물성이 우수하여 압출, 사출제품의 소재로써 널리 사용되고 있다[2]. 그러나 PLA의 결정화 속도는 polyethylene(PE), polyethylene terephthalate(PET)와 같은 범용 플라스틱에 비해 낮기 때문에 제품의 가공생산성이 떨어

진다는 단점이 있어 PLA 수지를 소재로서 널리 사용하는데 장애가 되고 있다[3]. 이러한 PLA 수지의 단점을 보완하기 위하여 PLA 수지의 결정화 속도를 높이기 위한 수지개질과 공정개선 연구가 진행되고 있다.

Li와 Huneault[4]는 polyethylene glycol(PEG), acetyl triethyl citrate(ATC), 탈크를 첨가제로 사용하여, 탈크가 PLA의 결정화도 개선에 영향을 미친다는 결과를 발표하였다. Harris와 Lee[5]는 탈크와 ethylene bis-stearamide(EBS)를 동시에 첨가하여 PLA의 결정화도와 결정화 속도를 개선시켰다는 결과를 발표하였으며 Xiao 등[6]은 triphenyl phosphate(TPP)와 탈크의 첨가가 비등온상태에서 PLA 수지의 결정화속도에 영향을 주었다는 결과를 연구하였다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mun-seon@nate.com

최근에는 PLA 수지의 용도가 용기와 물딩과 같은 단순한 사출제품에 한정되지 않고 식품용 필름과 벽지용 필름으로 확대되면서 PLA 필름표면에 대한 결정화 속도를 효과적으로 제어하기 위한 연구가 필요하게 되었다[5]. PLA 필름의 결정화는 물리적 방법과 열적 방법을 이용하여 이루어지는데, 물리적 결정화방법은 구동롤의 회전비를 이용한 종방향(mechanical direction) 배향과 텐더(tender)의 폭변화를 이용한 횡방향(transverse direction) 배향으로 진행된다. 열적 결정화방법은 외부에서 필름으로 공급되는 열에너지를 이용하여 필름 표면의 결정을 성장시키는 방법이다. 일반적으로 물리적 결정화방법과 열적 결정화 방법을 동시에 사용하여 상호간의 장단점을 보완하는 방법을 채택하고 있으며 배향 공정없이 캐스팅(casting) 공정만으로 두께를 제어하는 무배향 필름의 경우에도 열처리 고정(annealing) 단계를 거쳐 필름의 표면물성을 안정화시켰다[7,8]. 필름표면에 대한 열처리 단계를 통하여 PLA 필름표면의 결정화가 진행되며 필름의 치수안정성(dimensional stability)과 표면특성이 개선되었다[9,10]. 어닐링 단계에서 공급되는 단위면적당 열량은 결정화 속도를 결정하는 중요한 변수가 되며 필름 표면의 결정화 속도는 필름의 표면특성에 영향을 주는데, 표면조도는 필름과 물 간의 마찰손실을 결정하며 필름의 주행속도에도 영향을 주었다[11].

본 연구에서는 무배향 PLA 필름을 제조한 다음 온도별로 어닐링을 통하여 PLA 필름표면의 avrami 결정화 속도식을 규명하였으며 이 식으로부터 도출된 결정화 속도상수(k)를 비교함으로써 최적화된 어닐링 온도를 제안하였다. 또 어닐링 온도가 필름의 표면조도(Ra), 동마찰계수(μ_k)에 미치는 영향을 연구하였으며 선행연구에서 핵제로 널리 사용되고 있는 탈크를 농도별로 첨가하여 PLA 필름의 결정화 속도상수에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

본 실험에서는 D-LLA를 1.5 mole%를 함유하고 있는 PLA 수지(4032D, NatureWorks LLC, U.S.A.)를 사용하여 무배향 필름을 제조하였다. 무기 충전제로 사용하는 탈크(PNA-2000, 일신소재, 대한민국)는 주로 Si(60 ppm)와 Mg(32 ppm) 화합물로 구성되어 있으며 평균 입경은 $4.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 였다.

PLA 필름의 최대 결정화 속도를 갖는 어닐링 온도를 결정하기 위하여 Fig. 1과 같은 방법으로 무배향 필름을 제조한 다음, 필름표면을 등온에서 결정시켰다.

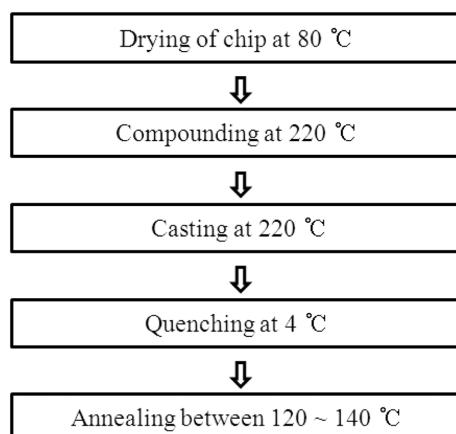


Fig. 1. Preparation of non-oriented PLA film.

80 °C의 항온조건에서 8시간 동안 건조된 PLA 수지와 탈크를 용융혼합기(Rheomix-600P, Haake, Germany)에 넣고, 온도 220 °C, 스크류 회전속도 60 rpm 조건에서 10분 간 혼합하였다. 이 때 탈크는 1, 3, 5 wt%의 조건으로 넣고 PLA 수지와 혼합시켰다. 혼합된 수지 2 g을 정량하여 가열시편제작기(heating press, MH-15, Ocean Science, 대한민국)에 넣고 220 °C의 온도조건에서 5 MPa의 압력으로 6분 간 압출한 후, 4 °C의 온도조건에서 급냉하여 두께 $80 \pm 5 \mu\text{m}$ 인 무배향 필름을 제조하였다. 제조한 필름은 온도별 결정거동을 평가하기 위하여 80~140 °C 범위의 동일한 온도에서 어닐링하였다[12,13]. 각 온도별로 어닐링된 필름은 시차주사열량계(DSC, 6000/DSC 6100, Seico Inst., Japan)를 이용하여 25 °C에서 240 °C까지 10 °C/min 속도로 승온시키면서 열량변화를 관찰하였다. 시편의 결정화 속도상수를 결정하기 위해서 온도별로 어닐링된 필름을 1차 승온하면서 열량변화를 측정하였다. 어닐링된 필름의 표면조도(Ra)와 동마찰계수는 각각 표면조도계(TR240, Timegroup Co., 일본)와 표면성시험기(SEP-H, Seisakusho Co., 일본)를 이용하여 측정하였다. 탈크가 혼합된 PLA 필름의 파단면 SEM 사진은 주사전자현미경(SEM, JSM-6390A, JEOL, 미국)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 어닐링온도별 PLA 필름의 결정화 속도상수와 표면물성

수지를 캐스팅 성형시킨 후 무정형 상태의 필름을 얻기 위해 급냉(quenching)한 후 온도 별로 어닐링하였으며 Fig. 2는 급냉된 필름과 급냉 후 어닐링된 필름의 DSC 측정결과를 보여주고 있다.

4 °C에서 급냉된 PLA 필름은 Fig. 2(a)와 같이 165 °C에서 한 개

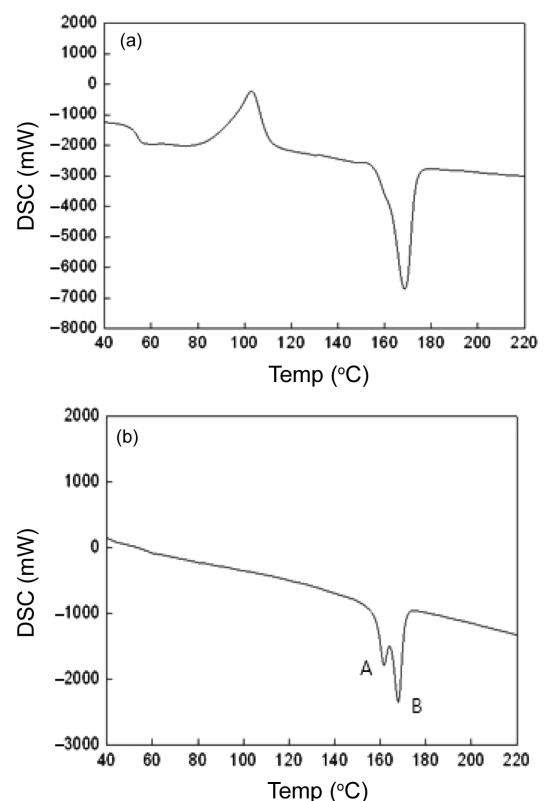


Fig. 2. DSC analysis of PLA films with (a) only quenching and (b) both quenching and annealing.

의 용융점만이 관찰되었으나 급냉된 후에 130 °C에서 10분 동안 어닐링된 필름(b)에서는 160 °C와 165 °C에서 두 개의 용융점이 관찰되었다. 이 때 급냉된 PLA 필름의 결정화도는 3.5%였으며 Park 등 [14]의 2.7%보다 높았다. 급냉과 어닐링 단계를 거친 필름에서 두 개의 용융점이 존재하는 원인은 라멜라 재결합(lamellar reorganization)으로 설명할 수 있는데, 용융상태로 존재하고 있는 PLA 분자들의 사슬부분(chain segment)이 안정한 구조를 갖을 수 있는 α 결정으로 완전하게 변할 수 있는 충분한 시간이 부족하였거나 가소제 또는 탈크와 같은 핵제의 결함으로 PLA 분자들의 사슬 이동성(chain mobility)이 좀더 빨라진 결과이다[4-6]. 그러나 Fig. 2의 필름에서는 가소제나 핵제를 사용하지 않았기 때문에 두 개의 용융점이 관찰된 원인은 후자보다는 전자의 결과로 볼 수 있었다.

120~140 °C 범위에서 60분 동안 진행된 어닐링된 PLA 필름의 열분석 결과를 Fig. 3과 같이 나타내었다.

120 °C에서 어닐링하는 경우 두 개의 용융점이 확인되었으나 130, 140 °C로 온도가 증가하면서 한 개의 용융점이 관찰되었다. 이와 같은 결과로부터 120 °C, 30분의 어닐링 조건에서는 필름의 표면을 완전하게 결정시킬 수 있는 에너지가 부족했던 것으로 사료되며 30분의 동일한 시간에서 120 °C보다 높은 130, 140 °C의 어닐링 온도에서 필름의 결정화가 완전하게 진행되었던 것으로 판단되었다.

Fig. 4는 130 °C 열고정 온도조건에서 체류시간에 따른 PLA 필름의 열분석 결과를 보여주고 있다.

10분, 30분 동안 어닐링된 PLA 필름에서는 두 개의 용융점이 보

였으나 120분 동안 열고정된 필름에서는 한 개의 용융점만이 관찰되었다. 이것은 120분 동안 어닐링된 필름의 결정화 상태가 균일하게 되고 안정화되었다는 것을 의미한다. 따라서 필름 표면의 결정화 속도를 측정하고 속도상수를 비교하기 위하여 120분 이상의 온도에서 어닐링된 시료를 선택하였다.

PLA 필름이 최적화된 결정화 속도를 가질 수 있는 어닐링 온도를 찾기 위하여 80 °C부터 140 °C까지 10 °C 간격으로 등온상태에서 결정화를 진행하였으며 결정화 속도상수는 식 (1)과 같은 avrami 식을 이용하여 계산되었다[15].

$$X_c(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

여기에서 $X_c(t)$, k , n 은 각각 임의의 시간 t 에서의 측정된 상대 결정화도, 결정화 속도상수, avrami 상수를 나타낸다.

임의의 시간 t 에서의 결정화도는 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$X_c(t) = \frac{\int_0^t \frac{dt}{dt}}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt}} \quad (2)$$

결정화도 계산을 위해 PLA 필름이 100% 결정화되었을 때의 용융 엔탈피(melting enthalpy)는 24 시간 동안 어닐링된 시편을 사용하여 측정하였다[16]. k 와 n 의 값은 식 (1)에서 유도된 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$\log[-\ln[1 - X_c(t)]] = \log(k) + n \log t \quad (3)$$

식 (3)과 같이 온도별로 어닐링된 PLA 필름의 avrami 식을 Fig. 5에 나타내었다.

80~110 °C 온도에서 어닐링된 필름에서는, 어닐링 시간별 결정화도 차이를 거의 관찰할 수 없어서 Fig. 5와 같은 avrami 식으로 나타낼 수 없었으며 120, 130, 140 °C 온도에서 어닐링된 필름의 결정화 속도상수(k)만을 Fig. 5로부터 계산하였다. 120, 130, 140 °C에서 결정화된 필름의 결정화 속도상수(k)는 1.64, 1.68, 1.26이었으며 120, 130 °C에서 올라갔던 속도상수는 140 °C에서 낮아지는 현상이 관찰되었다. 140 °C보다 120과 130 °C의 온도에서 결정화 속도상수가 높은 것은 이 온도범위에서 생성되는 결정핵의 수가 많아졌기 때문이

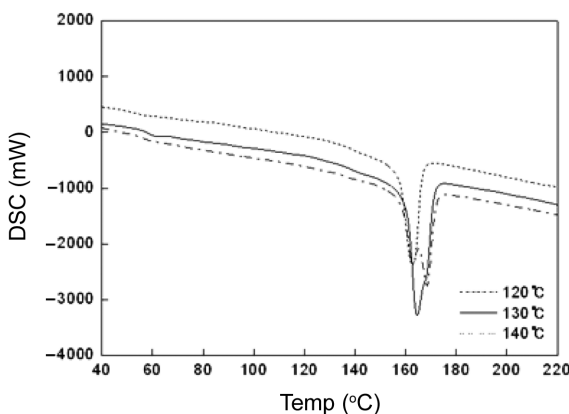


Fig. 3. DSC analysis of PLA film with annealing temperature at 120 °C, 130 °C, and 140 °C for 60 min.

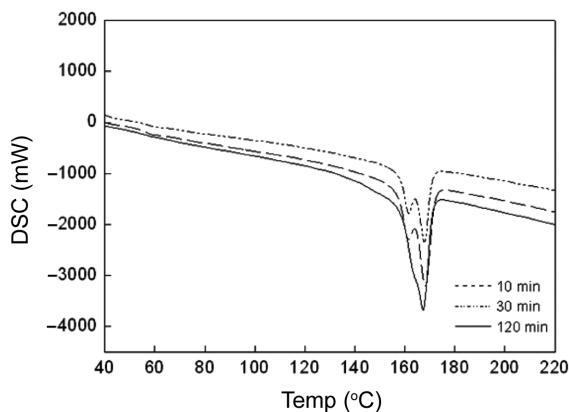


Fig. 4. DSC analysis of PLA film with annealing time at 130 °C for 10 min, 30 min, and 120 min.

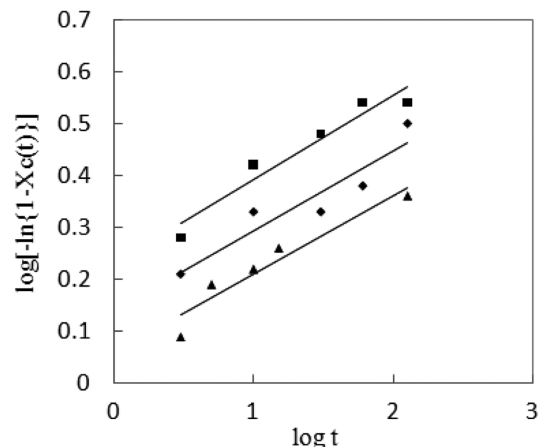


Fig. 5. Effects of annealing temperature on isothermal crystallization constant (k) of PLA film at 120 °C(◆), 130 °C(■), and 140 °C(▲).

다[17]. 결정화 온도는 필름의 결정화 속도상수를 결정하는 중요한 요소 중의 하나로서, 80~130 °C의 범위에서 온도가 증가함에 따라 결정화도는 증가하다가 140 °C에서 낮아졌고[7], 결정화도의 증가는 결정화 속도의 증가를 가져오기 때문에 120, 130 °C에서의 결정화 속도상수가 140 °C에서의 값보다 더 높게 나타났다. 이 값은 PET 필름의 결정화 속도상수 2.15보다 낮았다.

120, 130, 140 °C 온도별로 어닐링된 PLA 필름의 등온결정화 속도식은 아래와 같이 avrami 식 형태로 나타냈으며 avrami 상수(n)는 0.13이다. 이와 같이 avrami 상수가 1보다 작은 것은 필름의 표면에 서만 결정이 진행되었다는 것을 의미한다.

$$\text{At } 120^{\circ}\text{C } X_c(t) = 1 - \exp(-1.64t^{0.13})$$

$$\text{At } 130^{\circ}\text{C } X_c(t) = 1 - \exp(-1.68t^{0.13})$$

$$\text{At } 140^{\circ}\text{C } X_c(t) = 1 - \exp(-1.26t^{0.13})$$

80~140 °C 온도범위에서 어닐링된 PLA 필름의 표면조도(Ra)와 동마찰계수(μ_k)를 Fig. 6, 7과 같이 나타내었다.

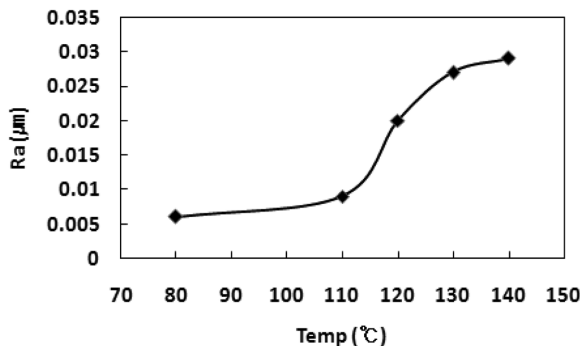


Fig. 6. Effect of annealing temperature on roughness (Ra) of PLA film.

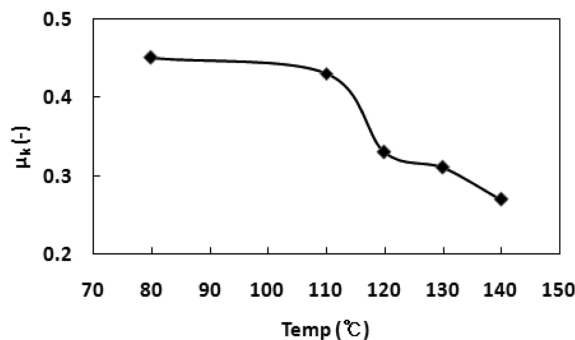


Fig. 7. Effect of annealing temperature on kinetic friction coefficient (μ_k) of PLA film.

80, 110 °C에서 열고정된 PLA 필름의 표면조도는 각각 0.006, 0.009 μm에 불과하였으나 120 °C에서 0.015 μm로 표면조도가 높아졌으며 130 °C와 140 °C에서 표면조도는 각각 0.027 μm과 0.029 μm로 더욱 높아졌다. 어닐링 온도가 높아질수록 필름 표면의 결정화가 빠르게 진행되었으며 그 영향으로 필름의 표면조도가 높게 나타났다.

80, 110 °C에서 어닐링된 PLA 필름의 동마찰계수는 각각 0.45, 0.43이었으나 120, 130, 140 °C로 어닐링 온도가 높아지면서 필름의 동마찰계수는 각각 0.33, 0.31, 0.27로 낮아졌다. 어닐링 온도가 높아짐에 따라 필름표면의 결정화가 진행되면서 표면조도가 높아졌고 표면조도가 높아짐에 따라 주행물과 필름의 접촉면적이 작아지면서 필름의 동마찰계수는 낮아졌다.

3-2. 탈크의 첨가농도별 PLA 필름의 결정화 속도상수

무기 충전제가 PLA 필름 결정화 속도에 미치는 영향을 비교하기 위하여 탈크를 1, 3, 5 wt% 첨가하여 무연신 PLA 필름을 제조하였으며, 탈크가 첨가된 PLA 필름의 파단면 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다.

PLA 필름 내의 기공형태와 분포가 균일한 것으로 미루어 1~5 wt% 첨가된 탈크의 분산상태는 양호한 것으로 판단되며 탈크의 농도가 높을수록 PLA 필름 내의 기공빈도가 높았다. 탈크가 1~5 wt% 첨가된 PLA 필름의 열분석 결과는 Fig. 9와 같다.

탈크가 적혀 첨가되지 않은 순수한 PLA 필름(a)의 열분석 그래프에서는 165 °C에서 한 개의 용융점이 관찰되었으나 탈크가 1, 3, 5 wt% 첨가된 (b), (c), (d)의 열분석 그래프에서는 160 °C와 165 °C에서 두 개의 용융점이 발견되었으며 탈크의 첨가량이 증가할수록 이러한 현상이 더욱 현저해졌다. 탈크가 첨가된 PLA 필름의 제작과 열처리를 통한 필름의 결정화 상수(k)의 산출방법은 순수한 PLA 필름 제조방법과 동일하게 진행하였다. 탈크를 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 씩 첨가하고 제조한 PLA 필름을 130 °C의 온도에서 120분 동안 열처리하였으며 탈크농도에 따른 필름 표면의 결정화 속도상수를 Fig. 10과 같이 나타내었다.

PLA 필름의 결정화 속도상수(k)는 1.68이었으나 1, 3, 5 wt% 탈크를 첨가한 PLA 필름의 결정화 속도상수(k)는 각각 0.58, 0.46, 0.39로 작게 나타났다. 선행연구에서 발표된 고분자 수지의 경우 첨가된 무기 충전제가 수지의 결정화도 및 결정화 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있으나[15] 본 연구에서는 첨가된 탈크의 농도가 증가할수록 필름 표면의 결정화 속도상수는 오히려 낮아지는 결과를 얻었다. 탈크와 PLA 수지를 혼합한 필름의 열적특성이 필름의 결정화 속도를 제어하는 변수로 고려할 수 있으며[18,19] 탈크와 같은 핵제의 농

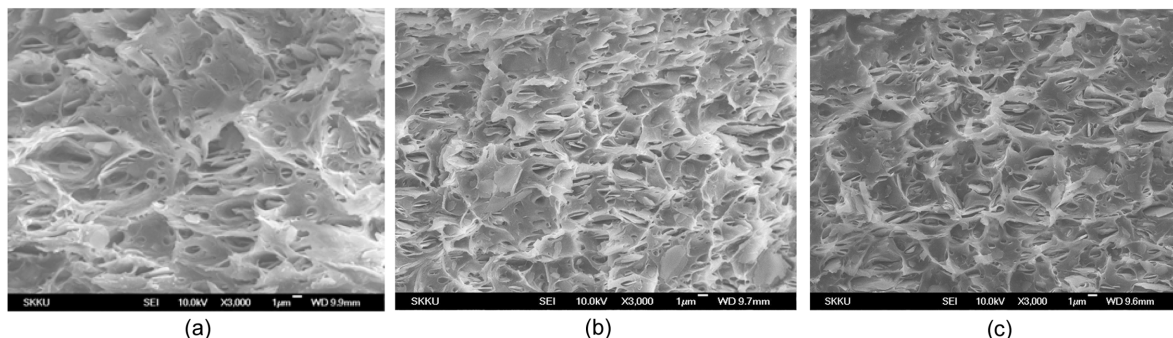


Fig. 8. Vertical SEM images of PLA film with adding (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, and (c) 5 wt% talc (magnification: 3,000).

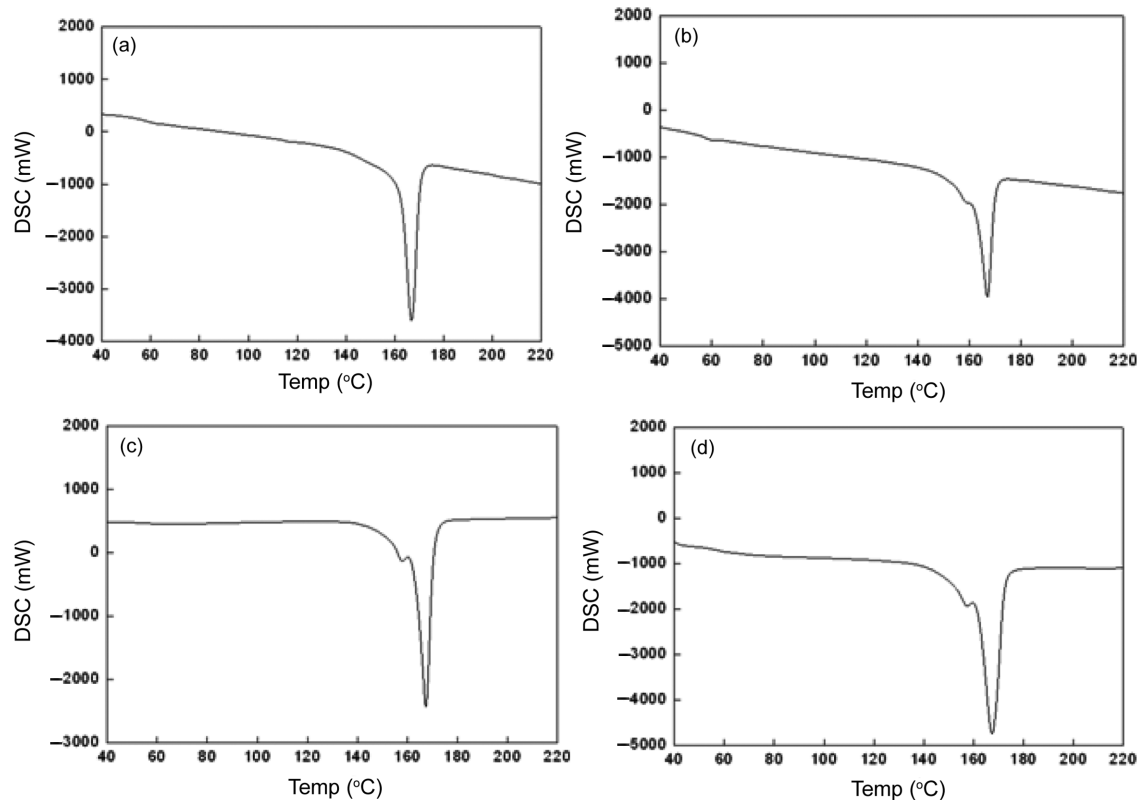


Fig. 9. DSC analysis of PLA film (a) without adding talc, with (b) adding 1 wt% talc, (c) adding 3 wt% talc, and (d) adding 5 wt% talc at 130 °C for 120 min.

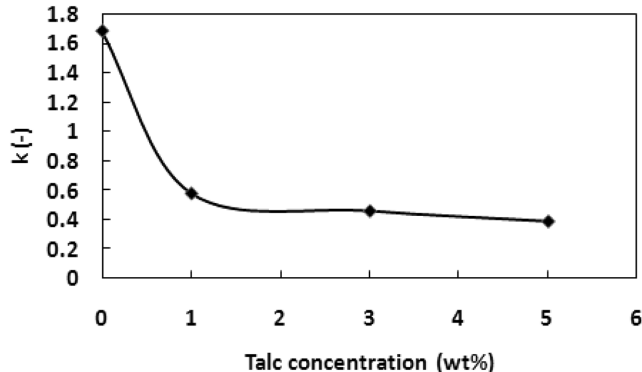


Fig. 10. Effects of adding talc concentration on isothermal crystallization constant (k) of PLA film at 130 °C.

도가 높을수록 PLA 분자들의 사슬이동성(chain mobility)이 빨라지기 때문에[6] 용융압출되어 급냉되는 단계에서 PLA 필름의 초기 결정화도가 증가되었다. 따라서 본 연구결과와 같이 어닐링에 따른 필름의 결정화도 증가폭이 낮아졌으며 탈크의 농도에 따라 결정화 속도상수도 작아졌다.

4. 결 론

본 연구에서는 필름 표면에 대한 어닐링 온도를 통하여 PLA 필름에 대한 avrami 결정화 속도식을 도출하였으며 이 식으로 얻은 결정화 속도상수를 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

120 °C에서 60분 동안 어닐링한 PLA 필름에서는 두 개의 용융점

이 나타났으나 130, 140 °C로 온도를 높이면서 용융점이 한 개로 관찰되었다. 120 °C의 온도에서 10분, 30분 동안 어닐링한 경우에는 두 개의 용융점이 관찰되었으나 120분으로 어닐링 시간을 증가시키면 한 개의 용융점이 되었다.

Avrami 식을 이용하여 120, 130, 140 °C 온도에서 결정화된 필름의 결정화 속도상수(k)값은 1.64, 1.68, 1.26이며, 120 °C에서 130 °C로 올라가면서 속도상수는 높아졌다가 140 °C에서 다시 낮아졌다.

80, 110 °C에서 어닐링된 PLA 필름의 표면조도는 각각 0.006, 0.009 μm 였으나 120 °C에서 0.015 μm 로 표면조도가 높아졌고 130 °C와 140 °C에서 표면조도는 각각 0.027 μm 와 0.029 μm 로 더욱 높아졌다. 80, 110 °C에서 어닐링된 PLA 필름의 동마찰계수는 각각 0.45, 0.43이었으나 120, 130, 140 °C으로 어닐링 온도가 높아지면서 필름의 동마찰계수는 각각 0.33, 0.31, 0.27로 낮아졌다. 어닐링 온도가 높아짐에 따라 필름표면의 결정화가 진행되면서 표면조도가 높아졌고 표면조도가 높아짐에 따라 필름의 동마찰계수는 낮아졌다.

탈크가 첨가되지 않은 순수한 PLA 필름의 결정화 속도상수(k)는 1.68이었으나 1, 3, 5 wt% 탈크를 첨가한 PLA 필름의 속도상수(k)는 각각 0.58, 0.46, 0.39로 떨어졌다.

감 사

본 연구는 국토해양부 ‘건설기술혁신사업’(과제번호: 08기술혁신 B01)과 지식경제부 ‘전략기술개발사업’(과제번호: 10031999)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Yoon, C. S. and Ji, D. S., "Preparation of PLA/PEG Block Copolymer via Melt Blend," *Text. Sci. Eng.*, **43**(5), 235-244(2006).
2. Kang, K. S. and Shin, B. Y., "Modification of PLA Irradiation of Beam in the Presence of Functional Monomer: Rheological and Thermal Properties," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 124-130(2007).
3. Lee, B. I., Kim, S. H. and Lee, M. S., "Preparation and Physical Properties of Biodegradable Poly(L-lactic)/Silica Composites," *Text. Sci. Eng.*, **45**(5), 269-275(2008).
4. Li, H. and Huneault, M. A., "Effects of Nucleation and Plasticization on the Crystallization of Poly(lactic acid)," *Polym.*, **48**(23), 6855-6866(2007).
5. Harris, A. M. and Lee, E. C., "Improving Mechanical Performance of Injection Molded PLA by Controlling Crystallinity," *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**(4), 2246-2255(2008).
6. Xiao, H., Yang, L., Ren, X., Jiang, T. and Yeh, T., "Kinetics and Crystal Structure of Poly(lactic acid) Crystallized Nonisothermally: Effect of Plasticizer and Nucleating Agent," *Polym. Compos.* 1-12(2010).
7. Yuksekcalayci, C., Yilmazer, U. and Orbey, N., "Effect of Nucleating Agent and Processing Conditions on the Mechanical, Thermal, and Optical Properties of Biaxially Oriented Polypropylene Films," *Polym. Eng. Sci.*, **39**(7), 1216-1222(1999).
8. Tsai, C. C., Wu, R. J., Cheng, H. Y., Li, S. C., Siao, Y. Y., Kong, D. C. and Jang, G. W., "Crystallinity and Dimensional Stability of Biaxially Oriented Poly(Lactic Acid) Films," *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 1292-1298(2010).
9. Gohil, R. M., "Morphology-Property Relationship in Oriented PET Film: Microstructural Reorganization during Heat Treatment," *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**(7), 925-944(1994).
10. Yu, L., Liu, H., Xie, F., Chen, L. and Li, X., "Effect of Annealing and Orientation on Microstructures and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)," *Polym. Eng. Sci.*, **48**(4), 634-641(2008).
11. Kim, Y. W. and Kim, M. S., "Polyester Film," *Polym. Sci., Tech.*, **3**(3), 185-209(1992).
12. Fakirov, S., Fischer, E. W., Hoffmann, R. and Schmidt, G. F., "Structure and Properties of Poly(ethylene terephthalate) Crystallized by Annealing in the highly Oriented State: 2. Melting Behaviour and the Mosaic Block Structure of the Crystalline Layers," *Polym.*, **18**(11), 1121-1129(1977).
13. Rao, Y., Greener, J., Avila-Orta, C. A., Hsiao, B. S. and Blanton, T. N., "The Relationship between Microstructures and Toughness of Biaxially Oriented Semicrystalline Polyester Films," *Polym.*, **49**(10), 2507-2514(2008).
14. Park, S. D., Todo, M. and Arakawa, K., "Effect of Annealing on the Fracture Toughness of Poly(lactic acid)," *J. Mater. Sci.*, **39**, 1113-1116(2004).
15. Papageorgiou, G. Z., Achilias, D. S., Bikiaris, D. N. and Karayannidis, G. P., "Crystallization Kinetics and Nucleation Activity of Filler in Polypropylene/Surface-Treated SiO₂ Nanocomposites," *Thermochim. Acta*, **427**(1-2), 117-128(2005).
16. Lim, L. T., Auras, R. and Rubino, M., "Processing Technologies for Poly(lactic acid)," *Prog. Polym. Sci.*, **33**(8), 820-852(2008).
17. Kim, H. C., Lee, H. S., Kim, H. Y., Pak, P. K. and Lee, B. O., "Crystallization Behaviour for Poly(ethyleneterephthalate) Containing Metal and Phosphorous Compounds," *Polym.(Korea)*, **23**(1), 25-31(1999).
18. Radhakrishnan, S. and Sonawane, P. S., "Role of Heat Transfer and Thermal Conductivity in the Crystallization Behavior of Polypropylene-Containing Additives: A Phenomenological Model," *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**(11), 2994-2999(2003).
19. Radhakrishnan, S., Sonawane, P. and Pawaskar, N., "Effect of Thermal Conductivity and Heat Transfer on Crystallization, Structure, and Morphology of Polypropylene Containing Different Fillers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**(2), 615-623(2004).