

APP 핵제를 첨가한 PLA 필름의 등온결정화 특성에 관한 연구

김규선 · 김문선^{*,†} · 김병우

성균관대학교 화학공학과
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300
*성균관대학교 바이오/나노융합재료센터
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300
(2011년 10월 31일 접수, 2011년 12월 6일 채택)

Study on Isothermal Crystallization Characteristics of PLA Film by Adding APP as a Nucleation Agent

Gyu-sun Kim, Moon-Sun Kim^{*,†} and Byung-Woo Kim

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

^{*}Bio/Nano-Fusion Material Research Center, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, suwon-si, Gyeonggi 440-746, Korea
(Received 31 October 2011; accepted 6 December 2011)

요 약

본 논문에서는 ammonium phosphate (APP)를 핵제로 사용한 PLA 필름에 대한 결정화 특성을 연구하였다. PLA 필름의 결정화도와 결정크기는 Scherrer 식을 이용하여 결정하였으며 결정화속도 상수는 Avrami 식을 이용하여 계산하였다. 본 연구에 사용한 시료는 2단계 과정을 거쳐 제조되었다. 먼저 APP를 1, 5, 10 wt% 첨가한 필름을 각각 제조하고 130, 140, 150 °C에서 어닐링시켜서 시료로 사용하였다. 순수한 PLA 필름의 결정화도는 평균 4.6%였으며 APP를 1, 5, 10 wt% 첨가한 필름의 평균 결정화도는 각각 12.2, 47.7, 50.0%였다. 순수한 PLA 필름의 평균 결정크기는 28.0 nm였으며 APP를 1, 5, 10 wt% 첨가한 필름의 평균 결정크기는 26.8, 24.0, 19.0 nm였다. APP를 1 wt% 첨가한 PLA 필름의 130, 140, 150 °C 어닐링 온도별 결정화속도 상수는 각각 2.12, 3.86, 0.27로, 140 °C에서 어닐링시킨 PLA 필름의 결정속도가 가장 빨랐으며 순수한 필름, 5, 10 wt% 첨가한 필름보다 높았다.

Abstract – In this paper, it was studied on the crystallization characteristics of PLA film by adding ammonium phosphate (APP) as a nucleation agent. Crystallinity and crystallite size of PLA film were determined by Scherrer equation. Crystallization rate constant of PLA film was calculated through Avrami equation. Film samples in the study were prepared by two steps. PLA films were prepared by adding 1, 5, and 10 wt%, respectively, at first and was secondly annealed at 130, 140, and 150 °C. Crystallinity of pure PLA film was average 4.6% and those of PLA film with adding 1, 5, and 10 wt% APP were 12.2, 47.7, and 50.0%, respectively. Crystallite size of PLA film was average 28.0 nm and those of PLA film with adding 1, 5, and 10 wt% APP were 26.8, 24.0, and 19.0 nm, respectively. Crystallization rate constants of PLA film with 1 wt% APP were 2.12, 3.86, and 0.27 by annealing at 130, 140, and 150 °C, respectively, where was higher than pure PLA film and those with adding 5 and 10 wt% APP, respectively.

Key words: PLA Film, APP, Annealing Temperature, Avrami Equation, Scherrer Equation

1. 서 론

지금까지 사용된 석유계 플라스틱은 우리의 일상생활을 편리하고 윤택하게 만들었으나 플라스틱 제품의 무분별한 사용과 폐기는 환경 오염이라는 사회문제를 불러일으켰다. 석유계 플라스틱 사용량의 증가는 한정된 석유 매장량으로 공급가격의 상승을 가져왔으며 오랜 기간 동안 생분해되지 않는 플라스틱 폐기물의 매립으로 인하여 토

양, 수질, 해양 등의 환경을 오염시키고 있다. 또 플라스틱을 소각할 때 발생하는 VOCs와 이산화탄소는 대기를 오염시키고 지구의 온난화 현상을 가속화시키는 원인이 되고 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 기존 석유계 플라스틱의 사용량을 감소하기 위해 다양한 방법으로 노력하고 있으며 대체소재로서 목질계인 생분해성 폴리유산[poly(lactic acid), PLA]에 대한 연구를 진행하고 있다[1]. PLA는 다른 생분해 플라스틱에 비해 공급가격이 낮을 뿐만 아니라 기계적 특성과 가공성이 우수하기 때문에 사출, 압출 플라스틱제품의 소재로서 널리 사용되고 있다[2-6].

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

PLA는 셀룰로오즈보다 생분해성이 높은 에스테르 중합에 의해 합성되는 결정성 고분자로서 polypropylene (PP), PET [poly(ethylene-terephthalate)]와 같은 범용 플라스틱에 비해 결정화속도가 낮아 생산성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다[7]. 이러한 단점을 보완하기 위해 PLA 수지의 결정화 특성을 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다. Li와 Huneault[8]는 polyethylene-glycol (PEG), acetyl-triethyl-citrate (ATC), 탈크 등이 PLA의 결정화 특성에 미치는 영향에 대한 연구결과를 통하여 탈크가 PLA의 결정화 특성에 가장 직접적인 영향을 미친다는 사실을 밝혔다. Harris와 Lee[9]는 탈크와 ethylene bis-stearamide (EBS)를 동시에 첨가하여 PLA의 결정화도와 결정화속도를 개선시켰으며 EBS보다 탈크의 영향이 더 큰 것으로 나타났다. Suardana 등[10]은 diammonium-phosphate (DAP)를 1~2.5 wt% 첨가하여 PLA의 결정화 특성을 개선하였다. Shumao 등[11]은 ammonium phosphate (APP)를 5.2~10.5 wt% 사용하여 농도에 따른 기계적 특성과 열적 특성이 개선되었다는 결과를 얻었다. Xiao 등[12,13]은 113~128 °C 범위에서 PLA의 결정화속도 상수가 10^{-4} min^{-1} 이며 triphenyl phosphate (TPP) 15 wt%를 사용한 경우에도 결정화속도상수의 개선효과는 없었으나 탈크 1.2 wt%를 첨가하는 경우 PLA의 결정화 속도상수는 10^{-3} min^{-1} 로 개선되었다고 밝혔다.

선행연구에서는 탈크를 첨가함으로써 PLA의 결정화속도를 높이는 효과가 있는 것으로 알려졌으나 탈크가 첨가된 PLA 필름은 유연성이 떨어져서 깨짐현상(brittleness)이 발생하였다. 사출공정과 달리 압출공정에 의해 필름이나 쉬트 형태로 가공하는 PLA 제품에서는 복원력이 떨어지고 높은 snapping sound 등의 문제점이 발생하였다. APP, DAP, TPP와 같은 유기물 핵제를 이용한 연구에서, TPP의 첨가에 따른 PLA의 결정화속도 개선효과는 미비하였으며 DAP는 PLA 수지와 혼련성이 떨어져서 필름, 쉬트와 같은 압출공정에는 적용하기 어렵다는 사실을 알았다. PLA의 결정화속도의 개선을 위해 APP를 사용하는 것이 효과적이나 지금까지 연구된 대상이 수지물성 개선에 한정되어 있었다. 최근 PLA의 용도가 플라스틱 용기와 같은 사출제품에 한정되지 않고 포장용 필름과 벽지용 필름으로 확대되면서 PLA 필름에 대한 결정화속도를 효과적으로 개선하기 위한 연구가 진행되었다[9,14]. PLA 필름의 결정화 제어기술은 중/형 방향별로 진행되는 연신(배향)공정을 이용한 물리적 방법과 압출(extrusion), 급냉(quenching), 어닐링(annealing) 단계에서 진행되는 열적 방법으로 나누어 진행된다[15].

본 연구에서는 포장재와 벽지용 소재로 사용할 수 있는 PLA 필름의 등온결정화 특성을 개선하기 위하여 PLA 수지와 혼련성이 우수한 APP를 핵제로 사용하여 핵제농도에 따른 PLA 필름의 결정화특성을 연구하였다. 급냉온도와 핵제농도에 따른 PLA 필름의 결정화도와 결정화 크기, 그리고 어닐링온도에 따른 PLA 필름의 결정화속도식을 비교하였다. 본 연구를 통하여 최적화된 APP 첨가량과 PLA 필름의 등온결정화 특성은 PLA 필름의 성형조건을 설정하는데 자료로 사용할 수 있다.

2. 실험

본 실험에서는 D-LLA를 1.5 mole% 혼합한 PLA 수지(4032D, NatureWorks LLC, U.S.A.)를 사용하였으며 핵제로 사용된 APP (GD Chemical Industry, China)는 Fig. 1과 같은 화학구조를 갖고 있으며 275~300 °C에서 분해되는 특성을 가지고 있다.

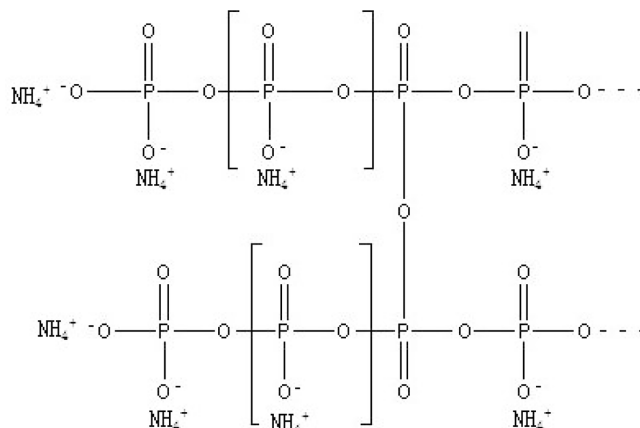


Fig. 1. Chemical structure of APP.

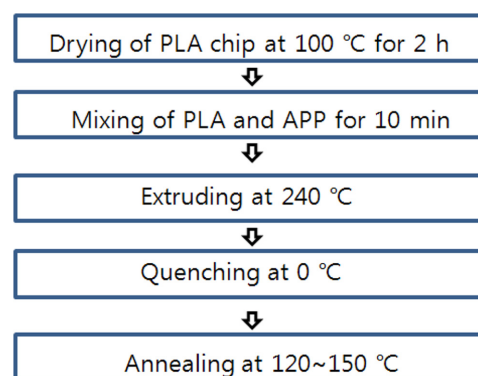


Fig. 2. Preparation of non-oriented PLA film.

PLA 필름은 Fig. 2와 같은 방법으로 제조하였으며 이 필름을 이용하여 등온결정화 특성에 관한 연구를 진행하였다.

PLA 수지를 100 °C의 항온조건에서 2시간 동안 건조시킨 후 APP와 용융혼합기(Rheomix-600P, Haake, Germany, 길이: 90 mm, 직경: 50 mm)에서 10분 동안 60 rpm 조건에서 혼합한 다음 240 °C의 온도조건에서 압출하여 칩을 제조하였다. 예비실험을 통하여 100 °C에서 2시간 건조시킨 PLA 수지의 수분함량은 100 ppm 이하로 관리되기 때문에 압출 시 가수분해 현상이 일어나지 않았으며 분자량의 감량도 거의 없는 것으로 확인되었다. 240 °C 보다 낮은 압출온도 조건에서는 미용융된 수지가 존재하였으며 240 °C 보다 높은 압출온도 조건에서는 PLA의 급격한 열분해가 일어났기 때문에 240 °C를 최적화된 압출온도 조건으로 결정하였다. 압출된 칩(2 g)은 압축가열시편제작기(hot press, MH-15, Ocean Science, Korea)를 이용하여 0 °C에서 6분 동안 압축시켜 $80 \pm 5 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 필름으로 제조하였다. 제조된 필름은 등온결정화 특성을 연구하기 위하여 120~150 °C의 온도에서 120분 동안 어닐링 처리하였다[16,17]. 120~150 °C의 온도에서 어닐링된 필름은 시차주사열량계(DSC, 6000/DSC 6100, Seico Inst., Japan)를 이용하여 시료(5 mm×5 mm×80 μm)를 넣고 25 °C에서 240 °C까지 10 °C/min 속도로 승온시키면서 열량변화를 관찰하였으며(N=5) 결정화속도 상수는 DSC의 분석값을 이용하여 식 (1)과 같은 Avrami 식으로부터 계산되었다[18].

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

결정화속도 상수를 계산하기 위해 PLA 필름이 100% 결정화되었

을 때 얻을 수 있는 용융 엔탈피(melting enthalpy)의 값은 48시간 동안 어닐링한 시편을 사용하여 계산하였다[19]. 결정화속도 상수(k)는 식 (1)에서 유도된 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\log(1-\ln(1-X_c(t)))=\log(k)+n\log(t) \quad (2)$$

PLA 필름의 결정화도와 결정크기를 계산하기 위해 X-선 회절분석기(HRXRD, D8 Discover, Bruker, Germany)로 사용하였다. 2 θ 별로 측정된 강도(intensity)와 Jade 프로그램(MDI-R99100, Materials data Inc., U.S.A.)을 이용하여 결정화도와 결정크기를 결정하였으며 결정크기의 계산은 식 (3)과 같은 Scherrer 식을 이용하였다[20].

$$B(2\theta) = \frac{k\lambda}{L\cos(\theta)} \quad (3)$$

여기에서 B, k, L, λ 는 각각 FWHM (full width at half maximum), scherrer 상수, 결정크기, CuK α radiation 상수를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3-1. APP 농도별 PLA 필름의 결정화도와 결정크기

APP 농도가 PLA 필름의 결정화도와 결정크기에 미치는 영향을 알아보기 위해 APP 농도를 각각 0, 1, 5, 10 wt% 첨가된 필름을 제작하였으며 Fig. 3과 같은 XRD 측정결과를 얻었다.

PLA는 2 θ 가 22.36일 때 최대강도(maximum intensity)를 갖는 것으로 나타났으며 APP를 첨가하지 않은 PLA 필름의 B(FWHM) 값은 0.337이었으며 APP를 1, 5, 10 wt% 씩 첨가한 PLA 필름의 B(FWHM) 값은 각각 0.349, 0.390, 0.492로 나타났다. 식 (3)에서 scherrer 상수와 CuK α radiation 상수는 PLA 결정의 모양이 대칭을 이루는 구형이라고 가정하여 각각 0.94, 0.154 nm로 한정하였으며

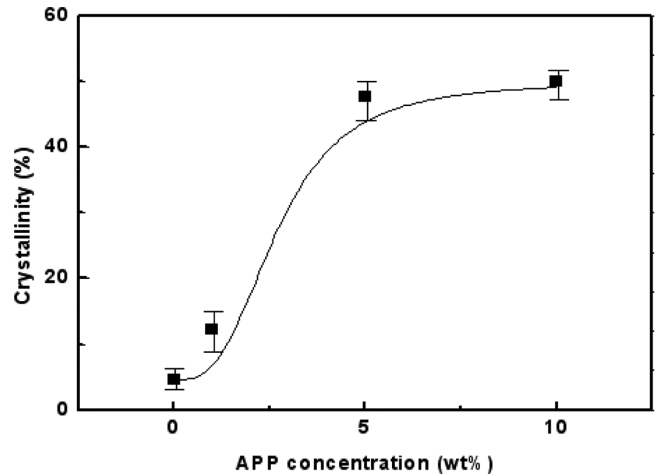


Fig. 4. Crystallinity of PLA film with adding APP content.

계산된 APP 농도에 따른 PLA 필름의 결정화도와 결정크기는 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다.

APP를 사용하지 않은 순수한 PLA 필름의 결정화도는 평균 4.6%이었으나(최소 2.3%, 최대 6.4%) APP의 농도를 1, 5, 10 wt%로 증가시키기에 따라 PLA 필름의 평균 결정화도는 12.2% (최소 9.8%, 최대 17.3%), 47.7% (최소 45.2%, 최대 49.5%), 50.0% (최소 47.0%, 최대 51.0%)로 증가하였다. 핵제로 사용된 APP는 PLA 분자들의 사슬이동성(chain mobility)을 향상시키는 역할을 하기 때문에 핵제의 농도에 따라 PLA 결정화도가 증가되었다[8,9,12,13]. 5 wt%의 이내의 저농도 범위에서는 APP가 증가함에 따라 PLA의 결정화도가 현저하게 증가하였으나 5 wt% 이상의 고농도 범위에서는 이미 PLA의 사슬이동이 충분히 진행되었기 때문에 핵제의 과잉첨가에 따른

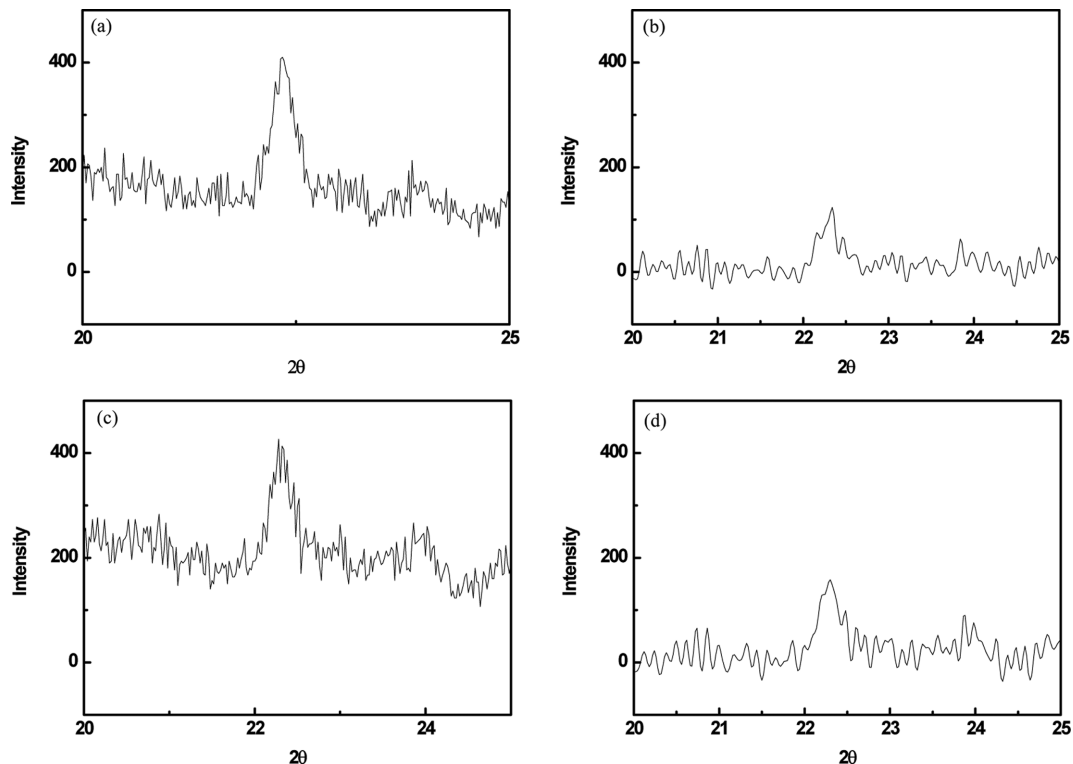


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of PLA film (a) without adding APP, (b) with adding 1 wt% APP, (c) 5 wt% APP, and (d) 10 wt% APP.

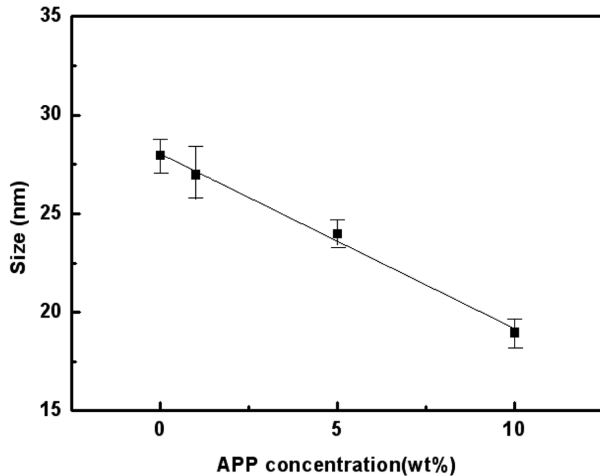
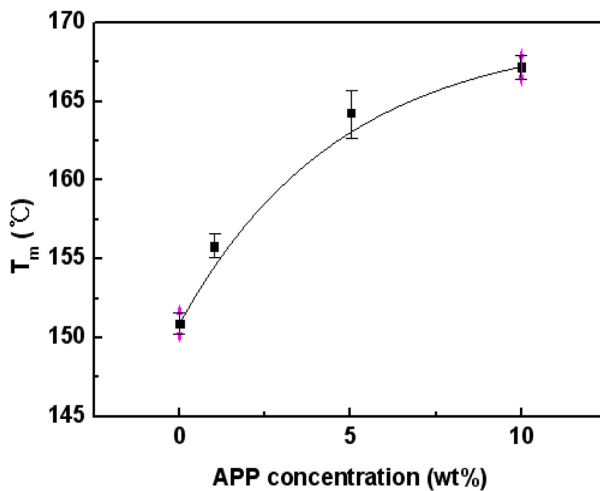


Fig. 5. Crystallite size of PLA film with adding APP content.

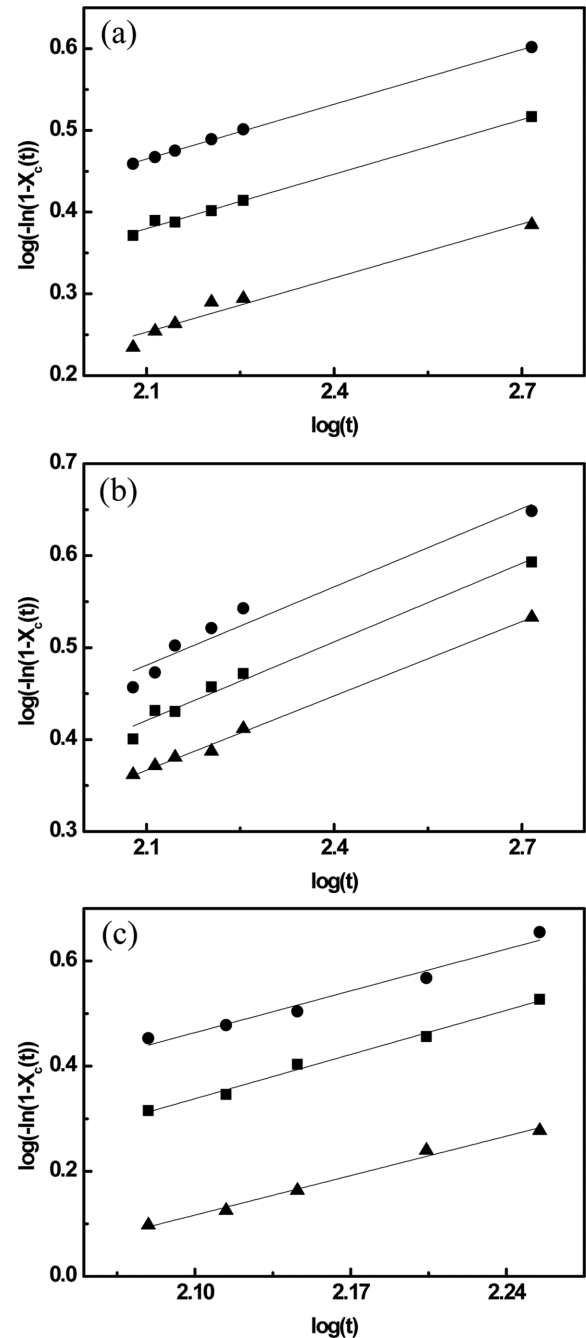
Fig. 6. Melting temperature (T_m) of PLA film with adding APP content.

높은 결정화도 상승효과를 얻을 수 없었다[21].

APP를 첨가하지 않은 순수한 PLA 필름(급냉온도: 0)의 평균 결정 크기는 28.0 nm (최소 25.6 nm, 최대 28.9 nm)이었으며 APP 첨가량을 1, 5, 10 wt%로 높였을 때 PLA 필름의 평균 결정크기는 각각 26.8 nm (최소 25.0 nm, 최대 30.0 nm), 24.0 nm (최소 21.5 nm, 최대 25.6 nm), 19.0 nm (최소 17.3 nm, 최대 22.1 nm)로 낮아졌다. APP 함량이 증가할수록 PLA 필름의 결정크기는 작아졌는데, 이것은 APP의 농도가 증가하면서 PLA 결정이 생성될 수 있는 결정핵의 수는 증가하지만 0 °C의 급냉조건에서 형성될 수 있는 결정화 범위는 한계가 있기 때문에 APP 농도가 증가할수록 PLA 결정크기는 작아졌다.

APP의 농도는 Fig. 6과 같이 PLA 필름의 열적특성에도 영향을 미치는 것으로 나타났다.

APP를 첨가하지 않은 순수한 PLA 필름의 평균 용융온도(T_m)는 150.9 °C (최소 149.7 °C, 최대 151.3 °C)이었으나 APP 농도를 1, 5, 10 wt% 증가시키에 따라 PLA 필름의 T_m 은 각각 155.8 °C (최소 154.5 °C, 최대 159.3 °C), 164.3 °C (최소 161.7 °C, 최대 166.3 °C), 167.2 °C (최소 164.7 °C, 최대 169.0 °C)로 높아졌다. APP의 농도가 증가함에 따라 PLA 필름의 결정화도는 증가하고 결정크기가 작아지게 되며 결정조직이 치밀해진 필름의 용융온도는 높아지게 되었다.

Fig. 7. Effects of annealing temperature on crystallization constant (k) of PLA film with adding (a) 1 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt% APP at 130 °C (■), 140 °C (●), and 150 °C (▲).

PLA를 방염필름이나 난연필름과 같이 내열성을 요구되는 소재로 사용하기 위해서 APP와 같은 핵제의 적용이 가능해졌다[10,11].

3-2. APP 농도별 PLA 필름의 결정화속도 상수

APP가 PLA 필름의 결정화속도에 미치는 영향을 비교하기 위하여 APP를 1, 5, 10 wt% 첨가한 PLA 필름을 제조하였으며 제조된 필름을 130, 140, 150 °C 온도에서 어닐링하였다. 어닐링된 필름을 열분석한 결과를 이용하여 Avrami 식으로부터 Fig. 7과 같은 결정화속도 상수를 나타내었다.

APP를 첨가하지 않은 순수한 PLA 필름의 등온결정화속도 상수

(k)는 120, 130, 140 °C 온도별로 각각 1.64, 1.68, 1.26이었으며 PLA 필름은 130 °C에서 가장 빠른 것으로 결정화가 진행되는 것으로 나타났다[14]. APP를 1, 5, 10 wt%씩 첨가한 PLA 필름은 이미 용융과 고형단계에서 핵제에 의한 결정화가 상당부분 진행되었기 때문에 120 °C의 낮은 온도조건에서는 결정화의 변화를 관찰할 수 없었다. APP 1 wt% 첨가한 PLA 필름의 130, 140, 150 °C 별로 어닐링된 필름의 결정화 속도상수(k)는 2.12, 3.86, 0.27이었으며 아래와 같이 Avrami 식 형태로 나타내었다

$$\text{At } 130\text{ }^{\circ}\text{C } X_c = 1 - \exp(-2.12^{0.13})$$

$$\text{At } 140\text{ }^{\circ}\text{C } X_c = 1 - \exp(-3.86^{0.13})$$

$$\text{At } 150\text{ }^{\circ}\text{C } X_c = 1 - \exp(-0.27^{0.13})$$

5 wt% APP를 첨가한 PLA 필름의 결정화 속도상수(k)는 130, 140, 150 °C에서 각각 0.66, 0.76, 0.59였다. APP를 첨가하지 않은 PLA 필름은 130 °C에서 결정화속도가 가장 빨랐지만 APP를 1 wt%와 5 wt% 첨가한 PLA 필름은 140 °C에서 결정화속도가 가장 빨랐다. APP를 5 wt% 첨가한 PLA 필름의 Avrami 식 형태로 나타낸 등온 결정화속도 식은 아래와 같다.

$$\text{At } 130\text{ }^{\circ}\text{C } X_c = 1 - \exp(-0.66^{0.13})$$

$$\text{At } 140\text{ }^{\circ}\text{C } X_c = 1 - \exp(-0.76^{0.13})$$

$$\text{At } 150\text{ }^{\circ}\text{C } X_c = 1 - \exp(-0.56^{0.13})$$

APP 10 wt% 첨가한 PLA 필름의 결정화 속도상수는 130, 140, 150 °C에서 각각 0.0091, 0.0121, 0.0054이었다. 1 wt%, 5 wt% 첨가한 경우와 마찬가지로 140 °C에서 가장 높았으나 결정화속도 상수의 값은 상대적으로 훨씬 낮게 나타났다. APP 10 wt% 첨가한 PLA 필름의 결정화속도 상수가 다른 조건에 비해 낮은 것은 고농도 핵제의 영향으로 급냉단계에서 이미 충분한 결정이 진행되었기 때문에 어닐링에 따른 결정화 효과가 낮게 나타났다. APP 10 wt%를 첨가한 PLA 필름의 결정화속도 식은 아래와 같다.

$$\text{At } 130\text{ }^{\circ}\text{C } X_c = 1 - \exp(-0.0091^{0.13})$$

$$\text{At } 140\text{ }^{\circ}\text{C } X_c = 1 - \exp(-0.0121^{0.13})$$

$$\text{At } 150\text{ }^{\circ}\text{C } X_c = 1 - \exp(-0.0054^{0.13})$$

APP를 첨가하지 않은 순수한 PLA 필름의 결정화속도는 130 °C에서 가장 빨랐으나 APP를 첨가한 PLA 필름은 140 °C에서 가장 빠르게 나타난 것은 140 °C에서 결정핵의 생성이 가장 활발하게 진행된 결과이며[22] 공통적으로 1 wt% APP가 첨가된 필름을 140 °C에서 어닐링시켰을 때 결정화속도가 가장 빨랐다. 그러나 APP 5 wt%와 10 wt%를 첨가한 필름들의 결정화속도는 오히려 핵제를 첨가하지 않은 필름의 결정화속도보다 낮았다. 이와 같은 결과로부터 APP 5 wt% 이상 첨가한 PLA 필름은 이미 급냉단계에서 결정화가 상당부분 진행되었기 때문에 어닐링에 의한 결정화 개선효과를 기대할 수 없었다. Suardana 등[10]은 유기핵제인 DAP를 1~2.5 wt% 사용하는 것을 제안하였고 Xiao 등[12,13]은 탈크 1.2 wt%의 사용량을 최적조건으로 제안하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 ammonium phosphate (APP)를 핵제로 사용하고 0 °C의 급냉조건에서 PLA 필름을 제조하였으며 1, 5, 10 wt%의 APP

농도와 130, 140, 150 °C의 어닐링조건을 통하여 다음과 같은 PLA 필름의 등온결정화 특성에 관한 결론을 얻었다.

순수한 PLA 필름의 결정화도는 평균 4.6%이었으며 APP 농도를 1, 5, 10 wt%씩 첨가하면 PLA 필름의 평균 결정화도는 12.2, 47.7, 50.0%로 증가하였다.

순수한 PLA 필름의 평균 결정크기는 28.0 nm이었으며 APP 농도를 1, 5, 10 wt%씩 첨가하면 PLA 필름의 평균 결정크기는 26.8, 24.0, 19.0 nm로 작아졌다.

순수한 PLA 필름의 평균 용융온도(T_m)는 150.9 °C이었으며 APP 농도를 1, 5, 10 wt%씩 첨가하면 PLA 필름의 T_m 은 155.8, 164.3, 167.2 °C로 높아졌다.

PLA 필름의 등온결정화속도 상수를 비교하기 위해 130, 140, 150 °C에서 각각 어닐링시켰다. APP 1 wt% 첨가한 PLA 필름의 결정화속도 상수(k)는 온도별로 2.12, 3.86, 0.27이었으며 APP 5 wt%를 첨가한 PLA 필름의 결정화속도 상수(k)는 온도별로 0.66, 0.76, 0.59가 되었다. 또 APP 10 wt% 첨가한 PLA 필름의 결정화속도 상수는 온도별로 0.0091, 0.0121, 0.0054였으나 상대적으로 매우 낮았다. 140 °C에서 어닐링시킨 PLA 필름의 결정화속도가 130 °C, 150 °C에서 어닐링시킨 필름보다 빨랐으며 APP 1 wt% 첨가한 PLA 필름의 결정화속도가 순수한 PLA 필름과 5, 10 wt% 첨가한 PLA 필름보다 빨랐다.

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. Ray, S. S. and Okamoto, M., "Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites," *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 815-840(2003).
3. Drumright, R. E., Gruber, P. R. and Henton, D. E., "Polylactic Acid Technology," *Adv. mater.*, **12**, 1841-1846(2000).
4. Lunt, J., "Large-scale Production, Properties and Commercial Applications of Polylactic acid Polymers," *Polym. Degrad. Stabil.*, **59**, 145-152(1998).
5. Fang, Q. and Hanna, M. A., "Rheological Properties of Amorphous and Semicrystalline Polylactic Acid Polymers," *Ind. Crop. Prod.*, **10**, 47-53(1999).
6. Kawamoto, N., Sakai, A., Horikoshi, T., Urushihara, T. and Tobita, E., "Physical and Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid) Nucleated by Dibenzoylhydrazide Compound," *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 244-250(2007).
7. Zhai, W., Ko, Y. R., Zhu, W., Wong, A. S. and Park, C. B., "A Study of the Crystallization, Melting, and Foaming Behaviors of Polylactic Acid in Compressed CO₂," *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 5381-5397(2009).
8. Li, H. and Huneault, M. A., "Effects of Nucleation and Plasticization on the Crystallization of Poly(lactic acid)," *Polymer*, **48**(23),

- 6855-6866(2007).
9. 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).
 10. Suardana, N. P. G., Min, S. K. and Lim, J. K., "Effects of Diammonium Phosphate on the Flammability and Mechanical Properties of Bio-composites," *Mater. Design.*, **32**, 1990-1999(2011).
 11. Shumao, L., Jie, R., Hua, Y., Tao, Y. and Weizhong, Y., "Influence of Ammonium Polyphosphate on the Flame Retardancy and Mechanical Properties of Ramie Fiber-Reinforced Poly(lactic-acid) Biocomposites," *Polym. Int.*, **59**, 242-248(2010).
 12. Xiao, H., Yang, L., Ren, X., Jiang, T. and Yeh, J. T., "Kinetics and Crystal Structure of Poly(lactic acid) Crystallized Nonisothermally: Effect of Plasticizer and Nucleating Agent," *Polym. Composite*, **31**(12), 2057-2068(2010).
 13. Xiao, H. W. Li, P., Ren, X., Jiang, T. and Yeh, J. T., "Isothermal Crystallization Kinetics and Crystal Structure of Poly(lactic acid): Effect of Triphenyl Phosphate and Talc," *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 3558-3569(2010).
 14. Kim, J., Kim, M. S. and Kim, B. W., "Study on Isothermal Crystallization Behavior and Surface Properties of Non-Oriented PLA Film with Annealing Temperature," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(5), 611-616(2011).
 15. Yu, L., Liu, H., Xie, F. and Li, X., "Effect of Annealing and Orientation on Microstructures and Mechanical Properties of Polylactic Acid," *Polym. Eng. Sci.*, 634-641(2008).
 16. 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. Meltig Behaviour and the Mosaic Block Structure of the Crystalline Layers," *Polymer*, **18**(11), 1121-1129(1977).
 17. 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," *Polymer*, **49**(10), 2507-2514(2008).
 18. 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 Nano-composites," *Thermochim. Acta.*, **427**(1-2), 117-128(2005).
 19. Lim, L. T., Auras, R. and Rubino, M., "Processing Technologies for Poly(lactic acid)," *Prog. Polym. Sci.*, **33**(8), 820-852(2008).
 20. Danilchenko, S. N., Kukharensko, O. G., Moseke, C., Protsenko, I. Y., Sukhodub, L. F. and Sulkio-Cleff, B., "Determination of the Bone Mineral Crystallite Size and Lattice Strain from Diffraction Line Broadening," *Crystal. Res. Technol.*, **37**(11), 1234-1240(2002).
 21. Du, A., Koo, D., Ziegler, M. and Cairncross, R. A., "The Effect of Heat Treatment on Water Sorption in Polylactide Composites via Changes in Glass-Transition Temperature and Crystallization Kinetics," *Polym. Physics.*, **49**, 873-881(2011).
 22. Kim, H. C., Lee, H. S., Kim, H. Y., Pak, P. K. and Lee, B. O., "Crystallization behaviour for poly(ethylene terephthalate) Containing Metal and Phosphorous Compounds," *Polymer(Korea)*, **23**(1), 25-31(1999).