

산화촉진제 첨가가 플라스틱 필름의 물성과 분해에 미치는 영향

안기현¹ · 최재석² · 이로운³ · 한정구⁴ · 노태훈⁵ · 박형우^{5*}

¹연세대 패키징물류학과

²경상대 해양식품공학과

³성균관대 화학과

⁴에이유

⁵한국HMR협회

Effects of the Addition Pro-oxidant on the Physical Properties and Degradation of the Petroleum- derived Plastic Film

Kihyeon Ahn¹, Jae-Suk Choi², Roun Lee³, Jung-Gu Han⁴, Tae-Hoon Ro⁵, Hyung Woo Park^{5*}

¹Dept. of Packaging and Logistics, Yonsei Uni.

²Dept. of Seafood Sci. and Tech., Gyeongsang Nat'l Uni

³Dept. of Chem, SungKyunKwan Uni.

⁴AU Co, Ltd.

⁵Korea HMR Association

Abstract If petroleum- derived plastic like a bio-based plastic was degradation, awareness like a global warming and environmental disasters will be decreased. Plastic film was produced by adding ferric ions according to concentration by using a pro-oxidant in polyolefin resin. Changes in tensile strength, elongation, and molecular weight were evaluated according to the UV irradiation time. Increasing the amount of ferric ions resulted in more significant declines of physical properties, and also resulted in greater changes in molecular weight. After 100 hours of UV irradiation, tensile strength declined significantly in the film containing pro-oxidant as compared to the control. A similar effect was also observed in terms of elongation. The film containing pro-oxidant showed a 73.8% decrease in molecular weight after 100 hours of UV irradiation. The appropriate use of pro-oxidant can not only degrade plastic film but also control the time of degradation at the petroleum-derived plastic films. Further studies are necessary to investigate the conditions of plastic film degradation.

Keywords Pro-oxidizer, physical property, degradation, molecular weight

서 론

석유계 합성 플라스틱으로 제조한 멀칭필름은 농작물 재배 후 필름을 수거 시 물성저하로 인하여 쉽게 찢어져 농토에 찢겨진 플라스틱 입자들이 남아 있어 추후 농작물 재배와 환경에 악영향을 미치고 있는 실정이다. 이러한 문제를 해결하고자 최근 생분해 바이오 플라스틱이 멀칭필름으로 대체를 위한 시도가 일어나고 있다. 이 생분해 필름의

분해 원리도 분자량이 작아지도록 하여 미생물에 의해 분해하게된다. 분해촉진을 위해 산화촉진제를 첨가 후 UV조사를 통해 멀칭필름의 분해를 촉진시키는 연구는 거의 보고된바 없다. 진 연구팀¹⁾은 양파 추파재배에서 문제가 되고 있는 멀칭비닐의 수거노동력 절감과 환경오염 원인인 폐비닐 처리 등의 문제를 해결하기 위하여 실험한 결과는 다음과 같다. 생분해 필름의 분해는 멀칭 후 80일부터 시작하여 120일후에는 95%이상 되었다고 보고했으며, 심 연구팀²⁾은 PBAT(Poly Butylene Adipate-co-Terephthalate)와 PLA(Poly Lactic Acid)를 사용하여 수지의 컴파운드와 생분해성 멀칭필름의 가수분해성과 기계적 물성변화를 조사한 결과 어닐링공정은 컴파운드 수지의 결정화 능력을 향

*Corresponding Author: HyungWoo Park. Korea HMR Association
Korea HMR Association
Tel: +82-10-9965-6561
E-mail: hwpark10@naver.com,

상시킬 수 있었고, 사슬연장제의 첨가로 인장강도를 향상시킬 수 있었으며, 필름의 가수분해성도 증가하였다고 보고하였다. 박 연구팀³⁾은 멀칭필름에 종자를 부착하는 방법과 종자를 점파하는 방법으로 시험을 실시한 결과 생분해 필름은 두께, 성분조성, 물리적 특성 약한 것으로 나타났다고 보고했다. 서 연구팀⁴⁾은 생분해성 지방족 폴리에스테르와 광분해성 M/B를 blend하여 물성을 측정하고 결과 PBSAT/MB 복합체의 경우 M/B(마스터 배치)의 함량이 증가할수록 생분해도가 증가한 반면에 PBSA/MB의 경우는 감소하였다. 노출시간과 M/B의 양이 증가할수록 인장강도와 신장율이 서서히 감소한 반면, 봄과 여름 실험에서는 급격히 감소하였다. 한 등⁵⁾은 멀칭재배에 활용이 가능한 생분해성 필름의 개발과 이용가능성을 시험한 결과, 생분해성 필름의 기계적인 특성은 기존 멀칭필름과 비교해서 신장율은 낮으나 인장강도는 2배 이상 높게 나타났다. 작물을 이용한 토양분해력 시험에서도 3개월 이후에 대부분 분해됨을 보여 일반 농업현장에 적용이 가능할 것으로 사료된다고 보고했다. 이 등⁶⁾은 바이오필름의 생분해도 변화를 조사하고자 UV 처리한 결과 UV 처리를 한 바이오필름의 분자량은 LDPE 필름에 비해 현저히 변화가 컸다고 보고했다. 박 등⁷⁾은 생분해, 생분괴 및 지방산 폴리에스테르 등 12종의 필름들의 분해실태와 물성변화를 조사한 결과 신장율과 인장강도가 감소했는데 이는 열이나 수분에 의한 외부적 물리적인 요인에 의해 감소가 컸고 또 이는 플라스틱을 구성하는 화합물의 분자 구조적 특징인 것으로 사료된다고 보고했다. 또 홍⁸⁾은 전분과 솔비톨을 열가소성 전분(TPS)을 제조한 후, 열적특성, 형태학, 기계적물성을 측정하였고, 생분해도를 측정하였다. TPS 함량이 증가할수록 인장강도, 신장률은 서서히 감소하고, 탄성률은 증가하였으며, 45일간의 생분해 실험에서 TPS의 함량이 증가할수록 생분해도가 증가하였다고 보고하였다. 또, Chiellini⁹⁾도 폴리에틸렌 필름의 산화분해를 촉진시키고자 산화촉진제를 합성수지필름에 첨가하여 분해 조건 부여 후 분해성능을 조절하는 인자로 연구결과를 보고하였다. 이상의 연구결과들을 바탕으로 플라스틱 필름에 산화촉진제를 첨가함에 따라서 인장강도와 신장율 및 분자량의 변화를 통해 필름의 분해상태를 예측 할 수 있는 방안이 될 수 있을 것으로 사료되어, 본고에서는 석유계 플라스틱인 LLDPE 수지에 산화 촉진제를 농도별로 첨가하여

필름을 제조하고 이들의 인장강도, 신장율 및 분자량 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재료

1.1. 산화촉진제를 첨가하여 masterbatch 제조

산화촉진제는 Deke Daojin Co.(Beijing, China)의 Model DK-Fe-001로 순도 99.9%, 비표면적 20m²/g을 사용하였다. 산화촉진제 ferric ion(Fe²⁺)을 10%를 첨가하여 master batch를 Table 1과 같은 배합비로 제조하였고 이것을 OXO-100K라 칭하였고 5% 첨가한 것을 OXO-50K, 2.5% 첨가한 것을 OXO-25K라 칭하였다. LLDPE는 Lotte Chem. Grade No UL814(Korea)를 사용하였으며, 배합기는 에스엠플라텍사의 Model 300L(Korea)을 통해 배합하였고 압출기는 동화인더스트리사의 Model D-200(Korea)의 트윈 압출기(다이직경 20 mm)를 사용하여 필름을 제조하였다.

다음 Table 2는 멀칭필름 3종을 제조하기 위해 석유계 합성수지 LDPE와 LLDPE에 산화촉진제가 첨가된 OXO-100K를 농도별로 0.5, 1.5, 2.5% 첨가하여 필름제조를 위한 배합비를 나타내었다. 또 산화촉진제가 0.5%첨가된 것을 OXO PE-01, 1.5%첨가된 것을 OXO PE-02, 2.5% 첨가된 것을 OXO PE-03로 칭하였다. LDPE는 Hanhwa chemical Ltd.의 Grade 5321(Korea)를 사용하였다.

1.2. 필름생산

필름생산은 삼화기계 Model SP-20 기종(twin screw extruder, Korea)를 사용하여 제조하였으며, 그 사양 및 제조방법은 다음과 같다.

Table 1. Mixing ratio of pro-oxidant and materials for making the OXO-100K (Unit: kg, %)

	Mixing volume (kg)	Mixing ratio (%)
LLDPE	120.5	81.09
Wax	6.1	4.11
Zn - Styrene	5.5	3.70
Anti-oxidant powder	1.5	1.10
Fe ²⁺ (ferric ion)	15	10.00
Total	147.6	100

Table 2. Mixing ratio of the pro-oxidant in LDPE and LLDPE resin for producing the mulching films

	Control	OXO PE-01	OXO PE-02	OXO PE-03
LDPE	10	10	10	10
LLDPE	90	88	88.5	87.5
OXO - 100K*	-	0.5	1.5	2.5
Total (%)?	100	100	100	100
Concentration of pro-oxidizer(ppm)	0	500	1,500	2,500

*Concentration of pro-oxidant at OXO-100K was 100,000 ppm

- Twin extruder의 사양은 $\varnothing$ 75 mm, L/D=48:1, rpm max = 800였다.
- Twin extruder에 넣기 전에 균일한 배합을 위해 헨셀 믹서를 이용 상기 최적화 배합비로 혼합한 후 헨셀 믹서 온도는 80°C로 하여 고속으로 25~30분간 배합하였다.
- Twin Extruder 온도조건은 hopper block 100°C, chamber 130(2~3 block) 135(4~5 block), 145(6~8 block), 150°C (8 block), adapter 155°C, dies 160°C로 운전하고, feeding speed 240 rpm, main motor speed 300 rpm, dies 압력 5.52 MPa로 수행하여 blow 필름 압출성형 시 세팅 온도와 유사한 조건(100~160°C)으로 제조하였다.

1.3. UV조사

Focus 사의 모델 FC - 201 설비를 사용하여 아래 조건 하에서 UV 조사 후 물성을 분석하였다. 제조된 필름에 UV Lamp: A Type (파장 350 nm)을 사용하여 50시간, 100시간, 200시간 조사하였으며 조사시간에 따른 인장특성(MD 방향) 변화를 4개의 시편을 대상으로 관찰하였다.

2. 시험방법

2.1. 물성 측정

인장강도는 ASTM D 3826 방법에 따라서 TD(Transverse

Direction)¹⁰⁾ 방향의 필름을 25 × 100 mm로 재단된 시료에 대해서 필름별로 물성을 측정하였다. 분석장비는 Instron Corporation사의 Model 3367 UTM(Universal Testing Machine, USA)을 사용하여 측정하였으며 Load cell은 50 kg을 사용하였고 기계의 인장속도(Testing Speed Range) 100 mm/min으로 설정하여 실험을 진행하였다. 분자량 변화는 대조군 및 OXO PE-03의 시료 0~100시간 UV 조사하였으며, 시험방법은 ASTM D6474 (HT-GPC)법 Flow Rate: 1.00 ml/min, Column Set Length : 650 mm, Temperature: 160°C의 조건으로 분석하였다. 분자량 측정은 각각의 시료 약 0.10 g을 TCB 10 ml로 녹여 필터 후 시험용액으로 사용하였으며 시료에 존재하는 고분자 수지의 분자량을 고온 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 측정하였다. GPC분석기기는 PL사의 GPC 220 system를 이용하였고 칼럼은 2 × PL gel mixed-B (7.5 × 300 mm)을, 용매는 TCB+0.04% BHT (after drying with 0.1% CaCl₂)를 사용하였고 injector의 검출온도는 160°C, 유속은 1.0 ml/min, 주입량은 200 μ L이었다.

결과 및 고찰

1. Master batch 및 멀칭필름 제조

멀칭필름 제조에 많이 사용되는 LLDPE (Daelim Industry,

			
20nm Fe ²⁺ ion	OXO_100K Concentration of ferric ion ; 100,000ppm	OXO-50K Concentration of ferric ion ; 50,000ppm	OXO-25K Concentration of ferric ion ; 25,000ppm

Fig. 1. Appearance of resins added the ferric ion after masterbatch.

			
LLDPE	OXO PE-01	OXO PE-02	OXO PE-03

Fig. 2. Appearance of mulching films added the ferric ion.

grade No XP9200, Korea)에 산화촉진제인 ferric ion을 농도별로 첨가하여 master batch를 제조한 것은 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 첨가되는 ferric ion 농도가 100,000 ppm인 OXO-100K로 master batch를 한 것의 색상은 검붉은 색이었으나 농도가 50,000 ppm인 OXO-50K는 붉은색을 띄는 것으로 나타났고, 25,000 ppm인 OXO-25K는 선홍색을 나타내 첨가제의 농도가 낮아질수록 명도가 밝아진 것으로 나타났다.

Table 2와 같은 mixing 조건으로 4종의 멀칭필름을 생산한 것은 Fig. 2와 같다. 첨가제 농도가 낮은 OXO PE-01 필름의 외관은 검은색을 나타내었고 OXO PE-03 필름은 붉은색을 나타내었다. 산화촉진제의 첨가농도가 높아짐에 따라 master batch한 필름의 명도가 더 진하고 붉은 것으로 나타났다. 마스터 배치를 한 결과와 같은 경향을 나타내었다.

2. UV 조사에 따른 필름들의 물성

산화촉진제를 첨가하여 제조한 필름에 UV를 시간별로 조사하여 인장강도 변화를 측정한 것은 Fig. 3과 같다. 대조군인 LLDPE 필름의 초기치는 $1,320 \text{ N/cm}^2$ 였고, UV 조사 50시간 후 인장강도는 $1,980 \text{ N/cm}^2$ 로 나타났고 100시간 후에는 $1,430 \text{ N/cm}^2$ 였으며, 200시간 후에는 $1,490 \text{ N/cm}^2$ 로 나타났다. OXO PE-01 필름의 경우 초기치는 $1,596 \text{ N/cm}^2$ 이었으며 50시간 후 $1,603 \text{ N/cm}^2$, 100시간 후에는 $1,400 \text{ N/cm}^2$, 200시간 후에는 30 N/cm^2 로 각각 나타났다. OXO PE-02 필름의 초기치는 $1,474 \text{ N/cm}^2$ 로 나타났고 UV 조사 50시간 후 $1,570 \text{ N/cm}^2$ 였고, 100시간 후에는 $1,490 \text{ N/cm}^2$ 이었으며, 200시간 후에는 20 N/cm^2 로 각기 나타났다. 또 OXO PE-03 필름의 초기치는 $1,285 \text{ N/cm}^2$ 였고 UV조사 50시간 후에는 $1,750 \text{ N/cm}^2$, 100시간 후에는 10 N/cm^2 및 200시간 후에는 3 N/cm^2 로 각각 나타났다. 이상의 결과로부터 산화촉진제 첨가량이 증가할수록 필름의 인장강도가 낮아졌으며, 특히 OXO PE-03에서는 강도가 현저히 낮게 나타났다. 홍⁸⁾도 LLDPE에 TPS를 첨가 시 인장강도와 신율이 저하되었으며

이로 인하여 생분해도가 크게 높아졌다는 보고를 통해서도 인장강도가 낮아지면 그만큼 필름의 분해가 촉진될 수 있는 것으로 사료되었다. 원 등¹¹⁾도 UV 조사시간이 길어짐에 따라 폴리올레핀의 광산화로 인한 인장강도는 급격히 감소했다는 보고와도 일치하였다. 박 등¹²⁾은 methyl cellulose를 호스트고분자로 하고 copper(II) percolate를 산화제로 사용하여 기상상태에서 직접중합방법으로 전도성 복합필름을 합성하여 전도성 복합필름의 전기전도도와 인장강도와 인열강도 등의 물리적 강도는 산화제의 농도가 높으면 낮고 합성시간이 길어져도 낮아진다는 보고와도 일치하였다.

UV 조사시간별 필름의 신장을 변화를 조사한 것은 Fig. 4와 같다. 대조군인 LLDPE 필름의 초기치는 290%였고 UV 조사 50시간 후 신장율은 580%로 나타났고 100시간 후에는 370%였으며, 200시간 후에는 55%로 나타났다. OXO PE-01 필름의 경우 초기치는 385%였고 UV조사 50시간 후에는 470%, 100시간 후에는 30%, 200시간 후에는 5%로 각각 나타났다. OXO PE-02 필름의 초기치는 367%였으며 UV 조사 50시간 후에는 465%, 100시간 후에는 28%, 200시간 후에는 5%로 각기 나타났다. OXO PE-03 필름의 경우 초기치는 215%였고 UV조사 50시간 후에는 200%, 100시간 후에는 8%, 200시간 후에는 3%로 각각 나타났다. 이상의 결과로부터 산화촉진제 첨가농도가 높을수록 필름의 신장율이 낮아져 신장율이 높은 필름에 비해 그만큼 필름이 빨리 산화될 수 있을 것으로 사료되었고 인장강도 변화추이와 같은 결과를 나타내었다. 김 등¹³⁾도 관능기 수가 증가할수록 중량 평균분자량은 증가하였으며, TGA (Thermogravimetric Analyzer)로 측정한 UV 경화필름의 열안정성은 메타 아크릴 레이트의 관능기 수가 많을수록 증가하였다. 또한 메타 아크릴 레이트의 관능기 수가 많을수록 경도, 내마모성, 인장강도가 우수하였는데 관능기가 많으면 그만큼 분자를 연결하는 가지가 커져, 즉 고분자화가 되어감으로 인장강도는 커지게 된다는 원리와의 일치하고 있다고 보고하였다. 전¹⁴⁾은 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)에 필름성형에 필요한 최소량의 열안정제만을 첨가하여 만든 필름으로 UV 조사 및 C. gleum

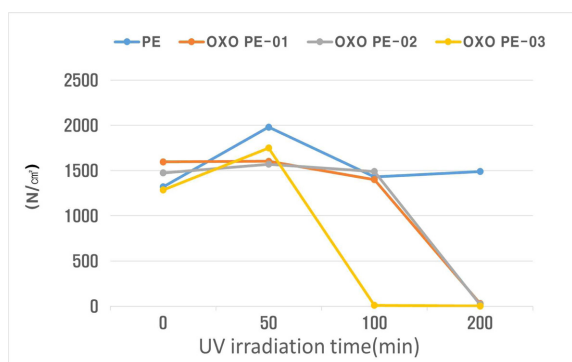


Fig. 3. Tensile strength of films according to the UV irradiation time.

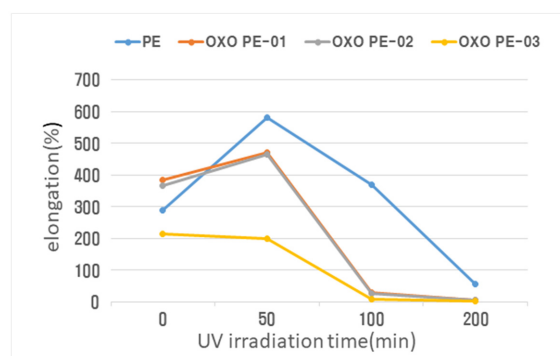


Fig. 4. Elongation of films according to the UV irradiation time.

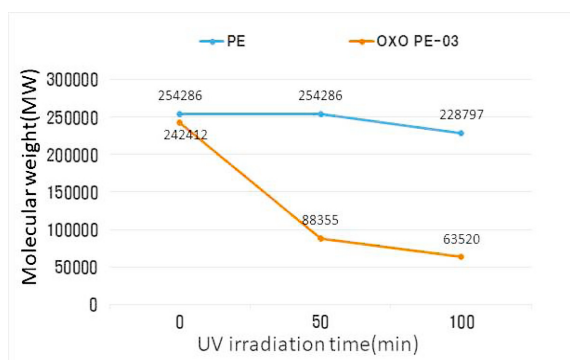


Fig. 5. Changes on the molecular weight of films according to the UV irradiation time between LLDPE and OXO PE-03 film.

EY1에 의한 분해거동을 조사하였다. 조사된 UV의 세기가 증가할수록 LLDPE의 인장물성과 분자량은 약간 감소한 반면 생분해도는 확연히 증가하는 것을 확인하였다고 보고하였다. 이상의 결과로부터 산화촉진제의 첨가농도가 높아짐에 따라 인장강도와 신장율이 낮아짐에 따라 산화촉진제의 농도를 조절하면 분해기간을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

3. UV 조사 후 분자량 변화

대조군로 LLDPE 필름과 OXO PE-03 필름의 UV 조사 시간별 분자량 변화를 조사한 것은 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 OXO PE-03 필름의 평균분자량 변화가 큰 것으로 나타났다. LDPE의 경우 초기 분자량이 254,286 MW에서 UV 50시간 조사 후 254,286 MW로 나타났으며, 100시간 후에는 228,797 MW로 초기치에 비해 9.0% 정도 저하했다. 그러나 OXO PE-03은 UV조사 50시간 후 88,355 MW로 초기치 242,412 MW 보다 63.6% 감소했다. 100시간 후에는 63,520 MW로 초기치 보다 73.8% 감소한 것으로 나타났다. 즉 산화촉진제 첨가에 따른 분자량 감소, 즉 분자량 변화가 크게 일어난 것으로 나타났다. 이 결과는 Yashchuka 등¹⁵⁾과 Hsu 등¹⁶⁾도 고분자 사슬이 끊어진 다발 사슬의 기본 고분자 체인이 일부사슬 절단간의 끊어진 짧은 체인의 엉성한 망상 구조 결합 상태로 자리하게 되며, 일정시간 후에는 급속하게 분자량이 감소된다는 보고와도 일치하는 경향을 나타내었다. 김 등¹⁷⁾도 PET에 대한 UV가속처리 시험을 수행한 결과 자외선을 조사한 경우 분자량이 급격히 감소했는데 이는 자외선 조사에 의한 광분해 작용으로 분자량이 감소했으며 분해도 빨랐다고 보고한 것과도 일치하였다.

요 약

최근 지구온난화 심화와 환경재난 등으로 석유유래 플라스틱의 분해에 대한 관심이 높아지고 있다. 플라스틱의 분해를 촉진하는 산화촉진제로 ferric ion(Fe^{2+})을 농도별로 첨

가하여 필름을 제조하였다. 대조군으로 LLDPE 필름과 산화촉진제를 농도별로 첨가한 필름에 UV를 시간별로 조사하여 인장강도, 신장율과 분자량변화를 조사하였다. 수지에 ferric ion 첨가량이 많아질수록 물성저하가 컸으며, 분자량 변화도 큰 것으로 나타났다. 인장강도는 대조군에 비해 산화촉진제 첨가필름이 조사시간 100시간 후 부터는 현저하게 저하되었으며, 이러한 현상은 신장율에서도 비슷한 것으로 나타났다. 분자량은 산화촉진제 첨가에 따른 결과로 UV 조사 50시간 후 63.6%, 100시간 후에는 73.8% 분자량이 감소한 것으로 나타났다. 이상의 결과에서 플라스틱 필름에 산화촉진제인 ferric ion(Fe^{2+})을 첨가함에 따라서 필름의 강도와 분자량이 저하되는 결과와 김 등¹⁷⁾ 등의 보고를 바탕으로 필름의 분자량이 저하되면 그만큼 필름이 분해되고 있다고 판단할 수 있을 것으로 사료되었다.

참고문헌

- 진문식. 2012. 양파 추파재배에서의 생분해성 필름 멀칭 효과, 경북대 석사학위 논문, 27.
- 심재호. 2022. 생분해성 멀칭필름의 내가수분해성 향상. Journal of the Convergence on Culture Technology. 8(2): 349-354.
- 박광호. 2021. A Possible Development of Mulching Dry Drill Seeded Rice Cultivation by Biodegradable Film. Journal of Practical Agriculture and Fisheries Research. 23(1): 49-57.
- 서석훈. 2003. Mechanical properties and gas permeabilities of pectin/Starch Edible Films. 영남대학교 석사학위논문. 37.
- 한상익, 강항원, 변대우, 장기창, 서우덕, 나지은, 김준영. 2011. Bio-degradable Characteristics and Mechanical Properties of Mulching Films Containing Rice By-product. Korean Journal of Crop Science. 56(2): 113-118.
- 이진규, 정동성, 유영선. 2016. 생분해 촉매제를 이용한 산화생분해 바이오필름 개발. Korean J. of Packaging Science and Technology. 22(3): 127-134.
- 박정수, 주홍수, 류재영, 배재근, 전영승. 2002. 혐기성 소화에 의한 생분해성 플라스틱의 생분해성 검토. J. of the Korea Organic Waste Recycling Council. 10(1): 109-119.
- 홍경민. 2003. 변성 열가소성 전분과 생분해성 고분자 블렌드의 분해성 및 물성 연구. 嶺南大學校 大學院, 국내석사학위 논문.
- Chiellini, E. A., Corti, S. D. and Baci, R. 2006. Oxo-biodegradable carbon polymers oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. Polymer Degradation and Stability. 91: 2539-2747.
- ASTM D 5208-01. 2001. Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photo-degradable Plastics. USA.
- 원종일, 신세문, 최영길. 2009. 폴리올레핀 복합소재의 UV 광열화 특성. 공업화 학. 20(5): 511-516.
- 박준서, 박장우. 1999. 전도성 복합필름의 기상중합과 특성에 대한 연구. 공업화 학. 10(6): 902-906.

13. 김동국, 임진규, 김우근, 허정립. 2005. 광경화형 Dipenta erythritol 변성 폴리메 타 아크릴레이트의 합성과 물성. *Applied Chemistry for Engineering*. 16(1): 101-106.
 14. 전현정. 2017. Degradation of polyethylene, polypropylene and poly(L-lactide) by isolated soil bacteria: degradation behavior of the polymers and molecular characteristics of the bacteria, 상명대학교, 국내박사학위논문.
 15. Yashchuka, O., Portillo, F. S. and Hermida, E. B. 2012. Degradation of polyethylene film samples containing oxo-degradable additives. *Procedia Materials Science*. 1: 439-445.
 16. Hsu, Y. M., Weir, R. W., Truss, C. J., Garvery, T. M. and Hally, P. J. 2012. A fundamental study on photo-oxidative degradation of LDPE films at embrittlement. *Polymer*. 53: 2385-2393.
 17. 김유겸, 김갑진. 2003. UV-B 조사에 의한 웰빙용 PET의 취하거동. *한국섬유공학회*. 2003년도 학술발표논문집. 251-254.
- 투고: 2022.07.14 / 심사완료: 2022.08.03 / 게재확정: 2022.12.05