

전분-폴리에틸렌 복합필름의 환경분해성

김 영 기* · 박 영 훈** · 임 승 순

*선일포도당 기술연구소 · **순천대학교 공과대학 고분자공학과
한양대학교 공과대학 섬유공학과
(1993년 1월 6일 접수, 1993년 2월 1일 채택)

The Environmental Degradability of Starch-Polyethylene Composite Film

Young-Gi Kim*, Young-Hoon Park**, and Seung-Soon Im

*Technology Research Institute, Sun Hill Glucose Co., Ltd., Incheon, Korea

**The Department of Polymer Science Engineering, College of Engineering, Sooncheon National University,
Sooncheon, 540-070, Korea

The Department of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

(Received January 6, 1993, Accepted February 1, 1993)

요 약 : 전분-폴리에틸렌 복합필름을 활성오니시험과 토양매립시험에 의해 시험하였으며, 시험동안 전분의 분해에 의해 필름의 형태가 변함을 관찰할 수 있었다. 매트릭스로 사용한 폴리에틸렌은 첨가한 산화촉진제의 작용에 의해 산화되어 가고 및 분해가 모두 일어남을 알 수 있었다. 그러나 토양매립시험 결과로 볼 때 산화촉진제로 옥수수에서 추출한 오일을 사용하였을 경우 수평균분자량 및 중량평균분자량이 모두 감소하고 분자량 분포가 증가하는 분해반응이 우세하게 일어남을 알 수 있었다.

Abstract: Degradation of the starch-polyethylene composite film by an activated sludge treatment and a soil burial test was examined. The treated films had deformed structures which were resulted from the removal of starch during the treatments. The added auto-oxidant caused the degradation of the polyethylene matrices and the crosslinking reactions after the oxidation of polyethylene chains as well. As a result of soil burial test, the degradation reaction of the composite film containing corn oil as an auto-oxidant was, however, prevalent: number- and weight-average molecular weight of polyethylene decreased, while the molecular weight distribution increased.

1. 서 론

최근 플라스틱에 의한 환경오염문제가 사회문제로 까지 확대되어 그 해결책을 찾으려는 많은 연구가 행해지고 있다[1].

이와 같은 이유로 1960년대 이래로 꾸준히 연구되어 오던 분해성 플라스틱에 대한 연구개발이 최근 다시 각광을 받고 있으며, 일부에서는 이미 상업화되어

시판중에 있다. 특히 자연환경중에 존재하는 미생물에 의해 이산화탄소와 물로 완전히 분해되는 생분해성 플라스틱은 분해작용이 지구라는 생물권의 탄소싸이클에 완전히 포함되기 때문에 매우 바람직한 분해성재료로 알려져 있다.

이중에서도 폴리올레핀과 같은 범용고분자에 생분해성을 갖는 성분으로 천연고분자인 전분을 물리적으로 도입함으로써 생분해성을 갖게 하려는 연구는 제

조방법이 비교적 간단하고 기존의 장치를 그대로 사용할 수 있기 때문에 가장 유용한 방법의 하나로 알려져 있으며, 이에 대한 연구 역시 오랜동안 다방면으로 행해져 오고 있다[2].

Griffin[3-5]은 전분과 폴리에틸렌(PE)이 1:1(중량비)로 혼합된 마스터배치를 제조하였으며, 이를 PE와 함께 압출, 사출 및 필름 블로우등의 성형방법을 통하여 전분이 6~20% 정도 함유된 성형물을 제조하였음을 보고하였다. 또한 Griffin[4, 5]은 전분/PE 배합에 불포화지방산계통의 산화촉진제를 첨가함으로써 토양중에 존재하는 전이금속에 의한 자동산화 반응에 의해 분해작용을 촉진시킬 수 있음을 보고하고 있다. Röper 등[6]에 의하면 수분함량이 2% 미만인 미처리 옥수수전분을 폴리에틸렌에 도입시 블로킹 방지거동, 인체성 및 수증기 투과성과 같은 성질이 향상된 필름을 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 또한 전분이 도입됨에 따라 필름의 기계적 성질은 감소하는 반면에 강인성이 향상함을 보고하고 있다. 전분/PE 마스터배치는 이미 상용화되어 있으며, 이들은 대부분 실란처리에 의해 표면을 개질한 전분과 산화촉진제를 함유하고 있다.

Otey등[7-13]은 호화전분과 poly(ethylene-co-acrylic acid) (EAA) 및 호화전분, 저밀도폴리에틸렌(LDPE)의 혼합물을 여러 성형방법(주형, 압출, 블로우, 밀링 및 롤링)을 거쳐 전분의 함량이 50% 이상인 필름을 제조하였으며, 이러한 필름은 투명성, 탄성 및 수분저항성을 가진다고 보고하였다. 그밖에 Otey등[14]은 전분과 글리세롤을 폴리비닐알코올(PVA)과 혼합하여 수용성을 갖는 생분해성 재료를 제조하였으며, 이때 비수용성인 재료를 필름표면에 코팅함으로써 수용성정도를 조절할 수 있다고 보고하였다.

Griffin[4, 5]은 전분을 충전한 고분자재료의 분해 작용은 다음 두 가지 반응기구에 의해 일어난다고 보고하고 있다. 우선 고분자내에 과립으로 존재하는 전분이 곰팡이 및 박테리아에 의해 공격을 받아 없어지고, 이러한 작용에 의해 고분자매트릭스는 다공성이 되어 취약해지며 표면적이 증가하게 된다. 두번째 분해기구는 고분자매트릭스내에 존재하는 불포화지방이 산화촉진제로써 작용하여 토양 혹은 해양중의 금속염과 반응하여 과산화물을 형성하며, 이는 분해하여 자유라디칼을 발생하게 된다. 이 라디칼들이 고분자에 전파되어 고분자 사슬을 분해함으로써 분자량은 감소

하고 고분자재료는 취약해지고 미생물에 의해 분해가 가능하게 된다.

그러나 복합필름의 생분해성에 관한 연구는 거의 필름내 전분의 분해현상의 확인에만 집중되어 전분이 제거되고 남은 PE의 분해에 대해서는 거의 연구가 행해져 있지 않으며, 일부에서는 PE의 분해에 회의적인 시각을 보이고 있는 형편이다. 따라서 본 연구에서는 활성오니(活性汚泥) 시험과 토양매립시험에 의해 전분-PE 복합필름의 전분분해현상을 시각적으로 관찰해 보고 이에 수반되는 PE의 분해현상을 Gel Permeation Chromatography(GPC)에 의해 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

저밀도폴리에틸렌(LDPE)은 한양화학의 필름용등급인 LDPE 5316을 사용하였으며, Melt Index는 0.8g/10min 이었다.

전분은 선일포도당의 산화전분을 사용하였으며, 여기에 지방산계통의 산화촉진제를 약 1% 정도 첨가하여 사용하였다. 특히 본 실험중 토양매립시험에서는 옥수수에서 추출한 오일을 산화촉진제로 사용하기도 하였다.

토양매립시험에 사용된 필름은 매트릭스수지로 LDPE를 사용하였으며, 특히 활성오니시험에 사용된 필름은 선일포도당의 Biogreen 마스터배치를 사용하였다. Biogreen 마스터배치는 실란처리한 산화전분에 산화촉진제로 지방산화합물을 약 2phr 첨가하여 폴리에틸렌과 혼합한 47% 농축 마스터배치이다.

2.2. 배합 및 필름성형

토양매립시험에 사용된 필름은 우선 매트릭스수지인 LDPE와 산화촉진제를 함유한 산화전분을 roll mill상에서 약 140℃로 15분간 혼련하여 전분의 함량이 전체 배합의 약 10wt%인 배합물을 제조한 후 이를 블로우성형용 다이가 장착된 Plasti-Corder(PLC331, Brabender, Germany)를 이용하여 원통형의 필름으로 제조하였다.

활성오니시험에 사용된 필름의 경우 LDPE와 Biogreen 마스터배치를 혼합한 후 Plasti-Corder를 이용하여 최종제품의 전분의 함량이 약 10wt%인 원통형의 필름을 제조하였다.

Table 1에 필름의 조성을 나타내었다.

Table 1. The Composition and Designation of Starch-PE Composite Films

Compositon	Designation
LDPE+Biogreen Masterbatch	LDPE
LDPE+Oxidized starch+Fatty acids	BLDPE1
LDPE+Oxidized Starch+Oil from Corn	BLDPE2 BLDPE3

2. 3. 생분해성 시험

2. 3. 1. 활성오니(活性汚泥) 시험

제조된 필름들을 5cm×5cm의 크기로 잘라 활성오니(선일포도당의 발효잔물)에 침지시킨 후 여기에 산소를 불어넣어 주면서 최대 80일동안 시험을 행했으며, 10일, 20일, 40일, 80일째에 각각 회수하여 물로 세척한 후 건조시켜 필름 표면의 변화 및 평균분자량의 변화를 살펴보았다. Fig. 1에 활성오니시험장치를 개략적으로 나타내었다.

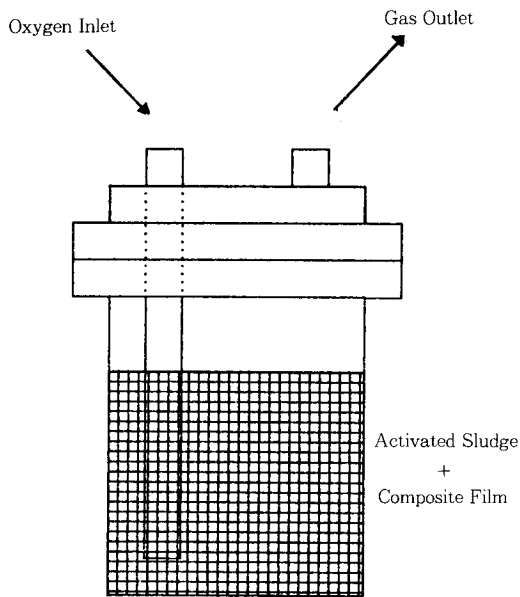


Fig. 1. The scheme of activated sludge test apparatus.

2. 3. 2. 토양매립시험

제조된 필름들을 25cm×30cm의 크기로 잘라 토양중에 묻어 자연환경중에서 1년(1990년 5월~1991년 5월) 동안 노출시킨 후 회수하여 필름 표면의 변화 및

평균분자량의 변화를 살펴보았다.

2. 4. 주사전자현미경(SEM)에 의한 표면관찰

생분해시험중 회수한 필름들은 표면에 묻은 것을 제거하기 위해서 다량의 물로 세척해낸 후 건조오븐중에서 50℃로 일주일 이상 건조시킨 다음 주사전자현미경(SEM JSM-35CF, Japan)을 이용하여 필름의 표면을 관찰함으로써 전분의 분해 및 필름의 균열을 확인하였다.

2. 5. Gel Permeation Chromatography(GPC)에 의한 분자량의 측정

생분해시험중 회수한 필름은 전분을 여과시켜 제거한 다음 얻어진 폴리에틸렌의 분자량을 측정하였다. 평균분자량 및 분자량 분포는 Waters社의 M820-Data System이 장착된 150-C ALC/GPC를 이용하여 측정하였으며, Column은 500 Å의 Ultrastaygel과 103 Å, 104 Å, 105 Å의 μ -Styragel을 사용하였으며, mobile phase로 TCB(1, 2, 4, -Trichlorobenzene)를 사용하여 135℃에서 행했다. Calibration standard로 폴리스티렌과 저밀도 폴리에틸렌을 사용하여 universal calibration을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2, 3에는 각각 활성오니에 침지시켰던 LDPE와 BLDPE1 필름의 주사전자현미경 사진을 나타내었는데, LDPE 필름의 표면은 변화가 없었으나 BLDPE1의 경우에 있어서는 침지시간이 경과함에 따라 전분이 분해되어 필름의 표면에 구멍이 발생함을 관찰할 수 있었다.

Fig. 4, 5, 6에는 1년동안 토양에 묻어 두었던 LDPE, BLDPE2, BLDPE3 필름의 주사전자현미경 사진을 나타내었는데, 활성오니시험의 경우와 마찬가지로 LDPE는 거의 변화를 보이지 않았으며, BLDPE2, BLDPE3 필름이 전분의 분해로 인해 구멍이 발생하였음을 확인할 수 있었으며, 환경중의 기계적인 작용에 의해 필름표면이 심하게 긁혀 있음을 관찰할 수 있었다.

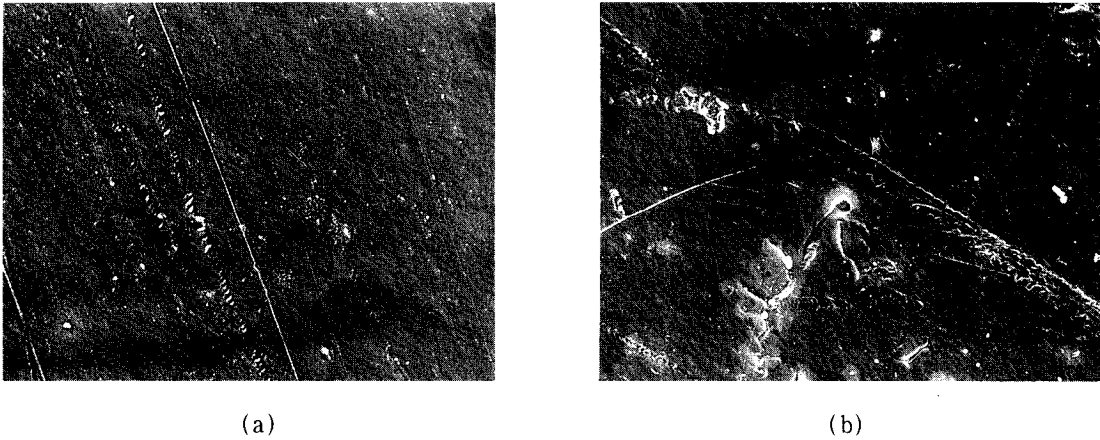


Fig. 2. Scanning electron micrographs(SEM) of LDPE film treated with sludge($\times 1000$) (a) Untreated, (b) Treated for 80 days.

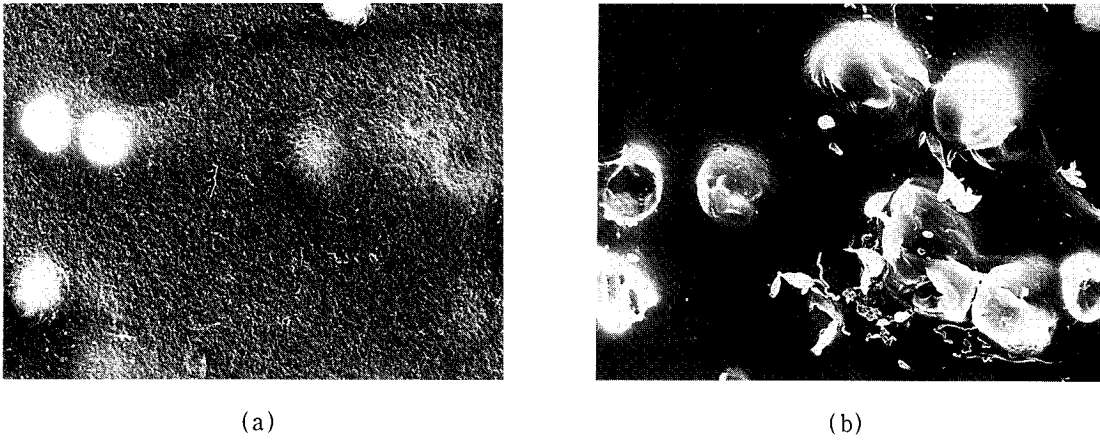
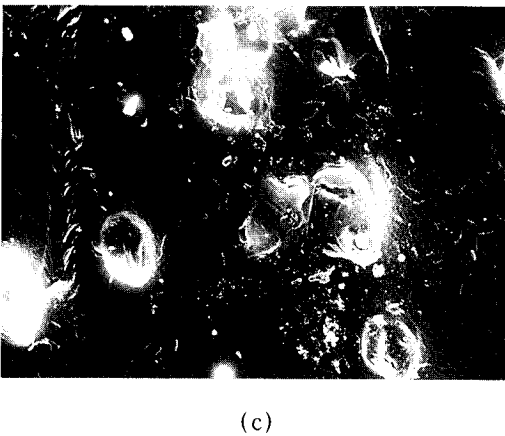


Fig. 3. Scanning electron micrographs(SEM) of BLDPEI film treated with sludge ($\times 1000$) (a) Untreated, (b) Treated for 40 days, (c) Treated for 80 days.

이와 같은 전분의 분해현상은 토양중에 존재하는 각종 미생물, 즉 곰팡이[14], 박테리아[15] 등에 의한 섭취에 의한 것이며, 이러한 미생물이 존재하지 않을 경우에는 필름의 분해에 전혀 영향을 주지 못한다고 알려져 있다[16]. 또한 노출된 환경에 따라 분해의 정도 및 속도가 크게 달라진다고 알려지고 있다 [15, 17].



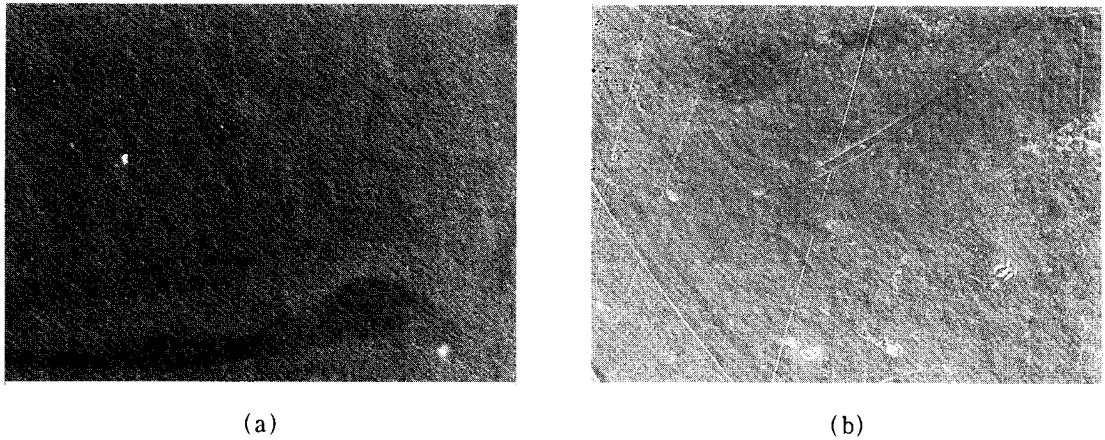


Fig. 4. Scanning electron micrographs(SEM) of LDPE film buried in soil for 1 year($\times 1000$); (a) Original, (b) Buried for 52 Weeks.

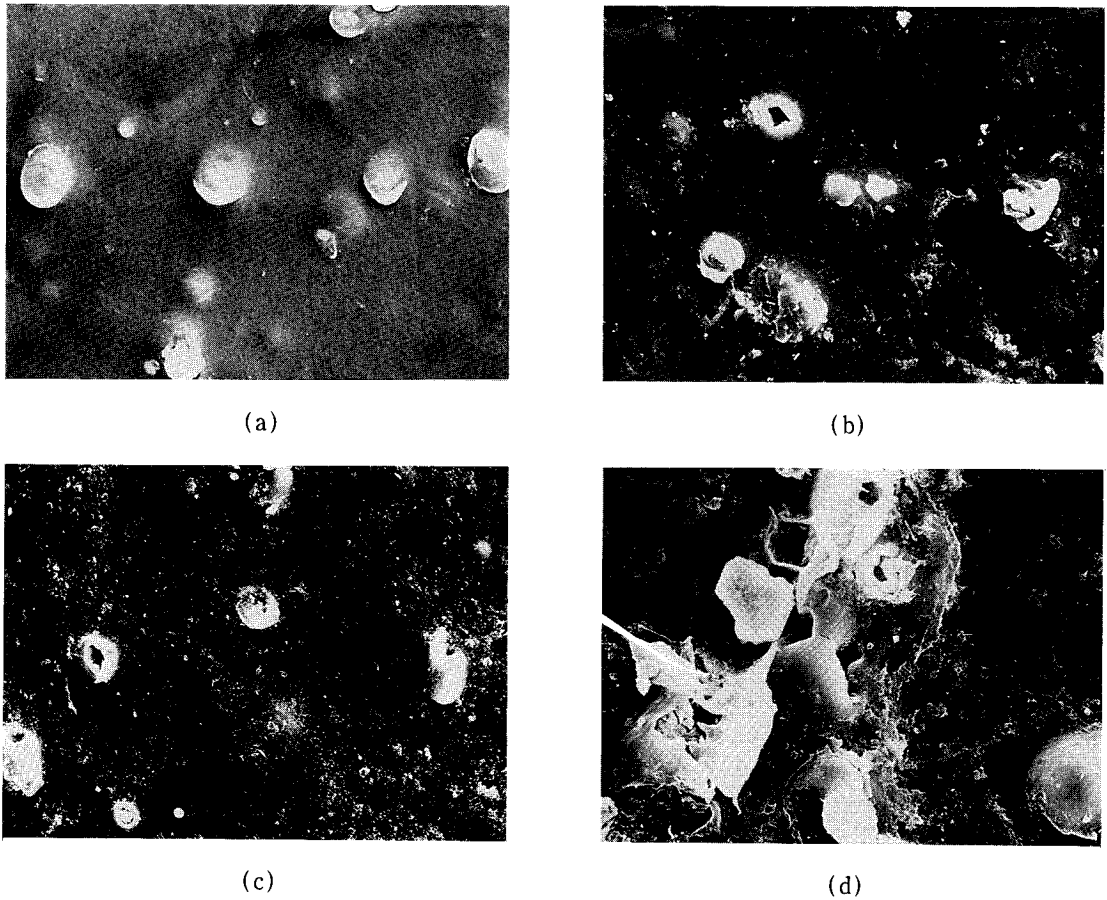


Fig. 5. Scanning electron micrographs(SEM) of BLDPE2 film buried in soil for 1 year($\times 1000$); (a) Original, (b) Buried for 12 weeks, (c) Buried for 18 weeks, (d) Buried for 52 weeks.

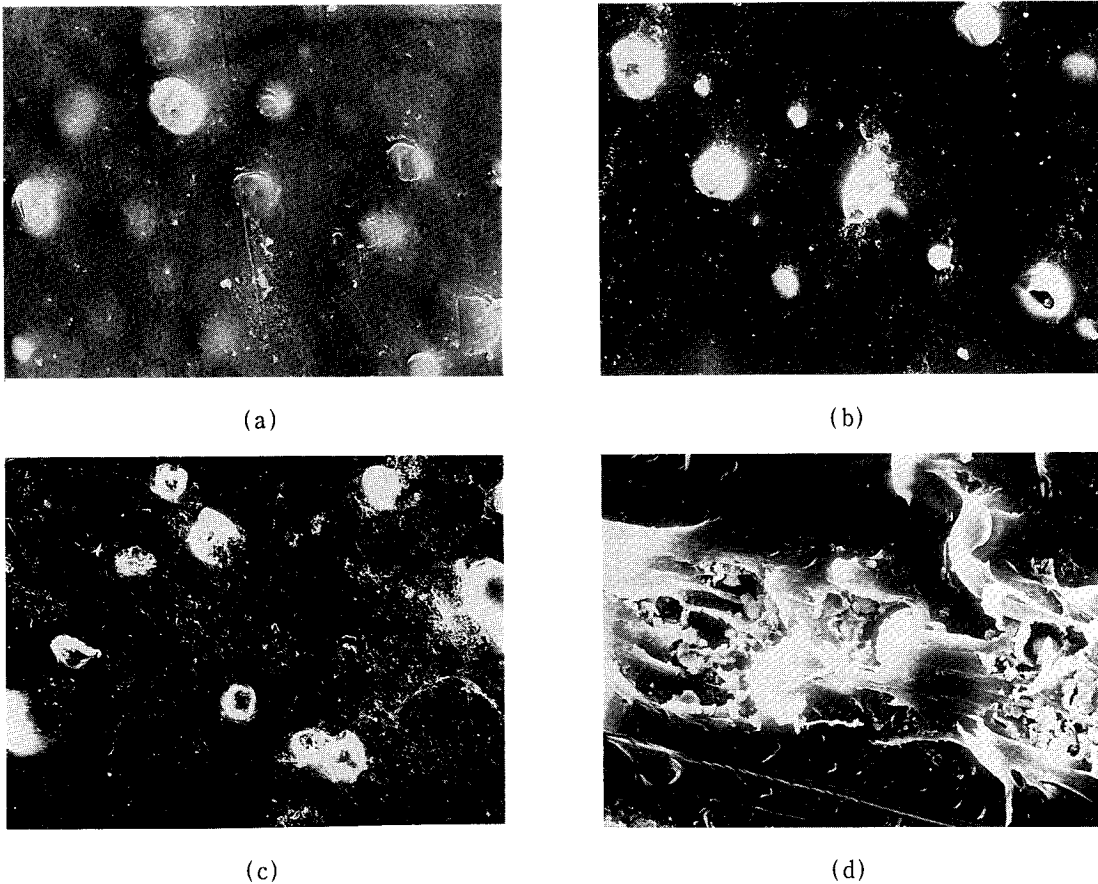


Fig. 6. Scanning electron micrographs(SEM) of BLDPE3 film buried in soil for 1 year($\times 1000$); (a) Original (b) Buried for 12 weeks, (c) Buried for 18 weeks, (d) Buried for 52 weeks.

Kim[18]은 Thermogravimetric analysis(TGA)에 의해 토양에 매립한 전분-PE 복합필름(전분함량 20wt%)의 경우 12주째에 이르러 전분의 분해량이 약 3.5wt%에 이른다고 보고하고 있으며, Ianotti등[19]은 FT-IR에 의해 전분-PE 복합필름(전분함량 6wt%)을 토양에 매립한 경우 7주째에 가서 전분의 함량이 약 1wt% 미만으로 감소한다고 보고하였다.

Fig. 7, 8에는 각각 LDPE와 BLDPE1 필름들을 활성요니에 침지시킨 후 회수하여 GPC에 의해 측정된 침지시간에 따른 분자량분포를 나타내었다. LDPE의 경우 분포곡선의 최대점의 변화는 거의 관찰할 수 없었다. Table 2에서 나타내었듯이 중량평균분자량(M_w) 및 수평균분자량(M_n)이 모두 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. BLDPE1의 경우에는 분포곡선의 최대점이 초기에 좌측으로 약간 이동하였다가 80일째에는

우측으로 이동함을 알 수 있었으며, 곡선의 우측부분에서 저분자량 분자의 형성을 나타내는 변화가 발생하였다. 이와 같은 현상은 폴리올레핀 계통의 고분자에서 일어나는 자동산화반응 및 광산화반응과 유사함을 보여준다. 특히 이러한 산화반응은 라디칼반응으로 일어남이 알려져 있는데 고분자사슬에 전파된 라디칼은 가교와 절단의 반응이 경쟁적으로 일어남이 보고되고 있다[22]. 따라서 Table 2에서 나타났듯이 중량평균분자량(M_w) 및 수평균분자량(M_n)이 모두 크게 감소함을 알 수 있는데 이는 분자내에서 주쇄의 절단이 주로 일어나 저분자량으로 분해되는 것으로 생각된다. Fig. 9에서 보면 LDPE의 경우 분자량 분포(M_w/M_n)가 약간 감소하는 반면에 BLDPE1에서는 점차 증가함을 알 수 있는데 이는 앞의 분해현상들을 다시 확인 시켜주는 결과이다. Fig. 10에서는

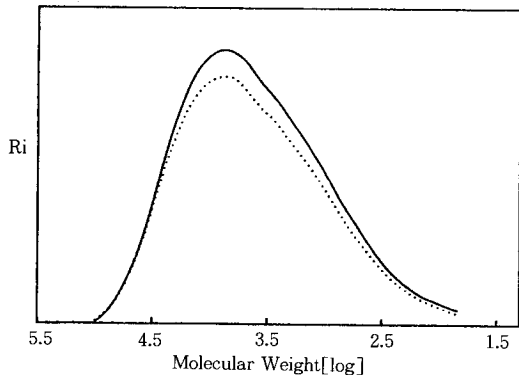


Fig. 7. GPC curves of LDPE treated with sludge; — untreated, ... treated for 80 days.

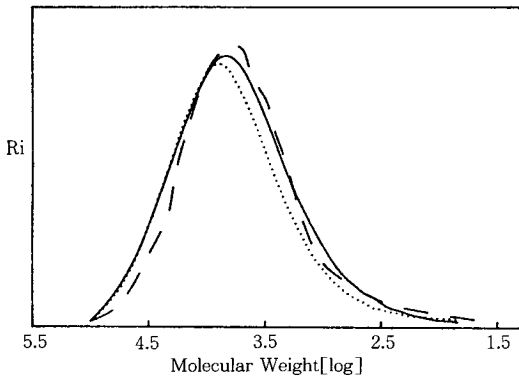


Fig. 8. GPC curves of BLDPE1 treated with sludge; — untreated, ... treated for 40 days, ... Treated for 80 days.

시간에 따른 분자량의 변화를 정량적으로 고려해 보기 위해서 $(M_{n0}/M_n - 1)$ 의 값을 시간에 따라 plot하여 보았다. 이 때 $(M_{n0}/M_n - 1)$ 값은 물리적으로 어떤 의미를 갖지는 않지만 가교가 일어나지 않았을 경우의 절보기 사슬 절단수를 나타내는 것으로 현재의 분해 결과를 다른 결과들과 비교하는데 유용하게 사용할 수 있었다[20]. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 LDPE의 경우 거의 변화가 없었으며, BLDPE1의 경우만이 약 20일 이후부터 거의 선형으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉 BLDPE1의 경우 20일 이후부터 매트릭스인 폴리에틸렌의 분자쇄가 절단되는 분해과정을 거치게 됨을 알 수 있었다.

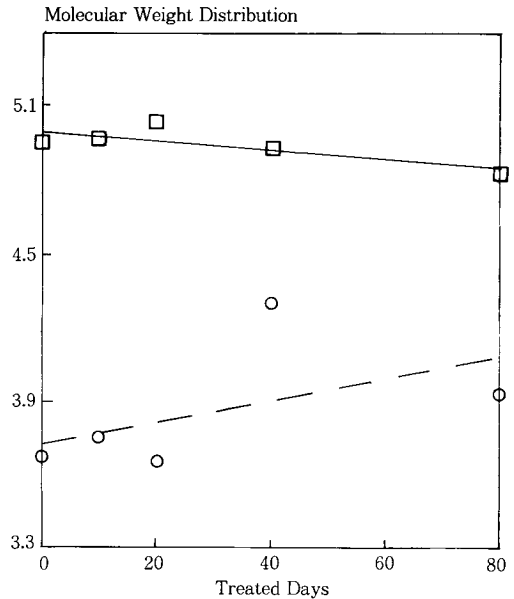


Fig. 9. The changes of molecular weight distribution (MWD) with sludge treatment; — □ — LDPE, ○ BLDPE1.

Table 2. The Changes of Number-Average Molecular Weight (M_n), Weightaverage Molecular Weight (M_w), and Polydispersity (M_w/M_n) by Activated Sludge Test

Treated Days		LDPE	BLDPE
0 Day	M_n	17963	28673
	M_w	88930	105304
	M_w/M_n	4.95	3.67
40 Days	M_n	17680	21417
	M_w	87242	92053
	M_w/M_n	4.94	4.30
80 Days	M_n	17721	20376
	M_w	85531	80114
	M_w/M_n	4.83	3.90

Fig. 11, 12, 13에는 각각 LDPE, BLDPE2 및 BLDPE3 필름들을 토양중에 1년동안 매립한 후 수거하여 GPC에 의해 분자량분포를 측정하여 나타내었다. LDPE의 경우는 거의 변화를 보이지 않은 반면 산화촉진제로 지방산혼합물을 혼합하여 첨가한

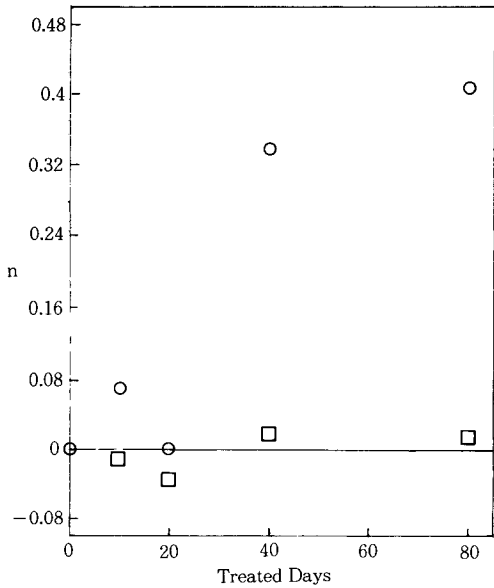


Fig. 10. $n = (M_{n0}/M_n - 1)$ as a function of the number of days of sludge treatment; \square LDPE, \triangle BLDPE1; M_{n0} : Number-average molecular weight of original film, M_n : Number-average molecular weight of treated film.

BLDPE2는 오히려 Fig. 8에서 볼 수 있었던 결과와 유사하였는데, 즉 GPC 곡선의 최대점이 좌측으로 이동하는 경향을 보이는데 이는 주쇄의 절단에 의한 분해보다는 LDPE내의 분자간 가교가 발생하여 고분자량의 분자들이 생기는 것을 말해 주는 결과이다. 그러나 옥수수에서 추출한 오일을 함유한 BLDPE3의 경우에 있어서는 GPC 곡선의 최대점이 우측으로 크게 이동하는 경향을 보였으며, 또한 곡선 좌측에 고분자량의 분자의 발생 즉, 가교의 발생을 나타내는 변화를 보였다. Table 3에는 이러한 필름들의 중량평균분자량(M_w), 수평균분자량(M_n) 및 분자량분포(M_w/M_n)를 나타내었는데 LDPE의 경우 M_n 이 약간 증가하지만 M_w 는 오히려 약간 감소하므로써 분자량분포(M_w/M_n)는 거의 변하지 않았다. 이것은 분자간의 가교 및 사슬 절단이 동시에 일어나고 있음을 말해주는 결과이다. BLDPE2의 경우는 M_n 과 M_w 가 모두 증가함을 보였으며, 이에 따른 분자량 분포(M_w/M_n)는 증가하는 경향을 나타내 분자간에 가교가 발생함을 알 수 있었다. 그러나 BLDPE3의 경우는 M_n 과 M_w 가 모두 감소함을 보이며, 분자량분포(M_w/M_n)

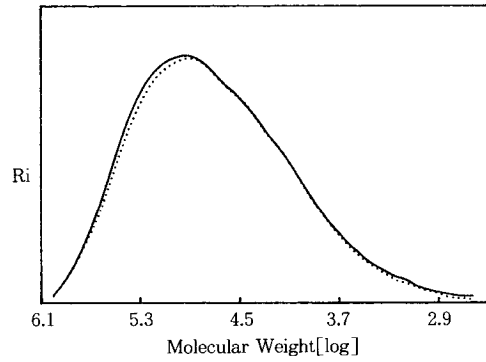


Fig. 11. GPC curves of LDPE buried in soil; — original, ... buried for 1 year.

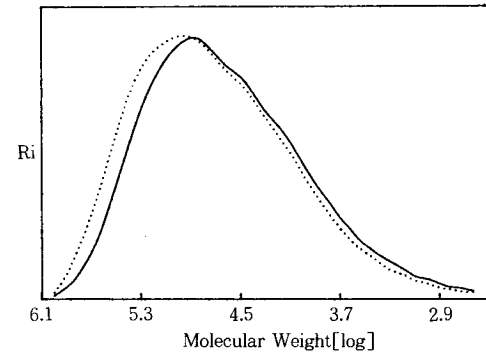


Fig. 12. GPC curves of BLDPE2 buried in soil; — original, ... buried for 1 year.

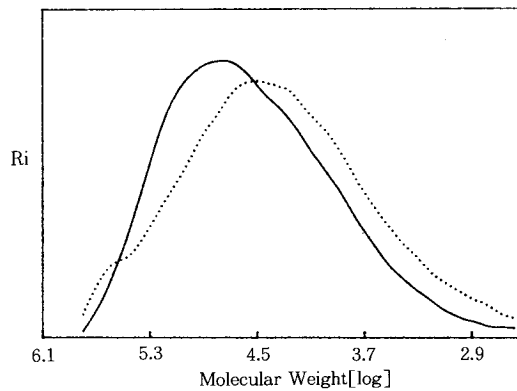


Fig. 13. GPC curves of LDPE3 buried in soil; — originals, ... buried for 1 year.

가 크게 증가하는데 이로써 분자 내에서 약간의 가교가 발생할지라도 주쇄의 절단에 의한 분해가 주로 일어남을 알 수 있었으며, 이러한 효과는 지방산혼합물

Table 3. The Changes of Number-Average Molecular Weight(M_n), Weight-Average Molecular Weight(M_w), and Polydispersity(M_w/M_n) by Soil Burial Test

Treated Days		LDPE	BLDPE2	BLDPE3
Originals	M_n	17630	16691	20857
	M_w	97894	79070	103497
	M_w/M_n	5.55	4.74	4.96
1 year	M_n	18499	19325	12684
	M_w	96603	101121	92894
	M_w/M_n	5.22	5.23	7.32

을 사용했을 경우보다 훨씬 뛰어난 결과를 알 수 있었다.

이와 같은 결과는 활성오니시험과 거의 유사하였으며, 특히 분해시험에 사용된 복합필름이 토양보다는 활성오니에서 보다 빠르게 분해가됨을 관찰할 수 있었다. Jones등[21]은 토양내에서의 느린 분해현상은 기질의 흡착정도에 따른 것으로 특히 어떤 점토(粘土)에서는 효소가 부분적으로 활성을 갖지 못하며, 이러한 효소의 불활성과 기질의 흡착현상은 토양에 매립한 플라스틱의 미생물분해현상이 느리게 일어나는 원인이라 여겼다. 또한 활성오니에서는 또 다른 인자들, 즉 영양소 및 산소가 충분하고 pH가 적당하여 효소의 활성을 극대화시키며, 이와 같은 원인에 의해 분해속도가 크게 나타난다고 보고하고 있으며, 토양중에서의 플라스틱의 느린 분해현상은 질소, 인과 같은 영양소의 부족이 원인이기도 하다고 보고하였다.

자연계내에는 n-alkane C-C endohydrolase와 같은 endoenzyme이 존재하지 않기 때문에 선형올레핀 고분자의 효소분해는 실제로 일어날 수가 없으며, 결과적으로 선형올레핀 고분자의 대표적인 폴리에틸렌의 경우에 있어서도 미생물의 세포내에 효소가 존재하지 않으며, 그에 대응하는 유전정보(codon)조차 가지고 있지 않기 때문에 미생물에 의한 분해는 불가능하다고 생각할 수 있다[22].

그럼에도 불구하고 폴리에틸렌을 생물환경중에 노출할 경우 인장강도가 변하고[23, 24], 곰팡이가 성장함에 따라 결정화도의 감소를 수반하면서 수분흡착량이 증가[25]한다는 연구결과가 보고되고 있다.

그러나 폴리에틸렌상에 미생물이 성장하는 것은 분자량[26]에 따라 달라지며, 특히 분자량이 500 이하

인 선형 파라핀 분자만이 미생물에 의해 섭취가 된다고 알려지고 있다. 그러므로 폴리에틸렌의 표면에 곰팡이가 성장하는 현상은 폴리에틸렌내에 존재하는 저분자량의 첨가제에 의한 것이라 생각할 수 있다.

화학적 입장에서 볼 때 폴리에틸렌의 화학구조가 선형의 탄화수소화합물과 유사하므로 미생물에 의해 분해가 가능할 것이라 생각할 수 있다. 따라서 폴리에틸렌의 생분해에 영향을 주는 가장 중요한 인자인 소수성과 큰 분자크기에 따른 불활성[27]을 자외선에 노출[28]시키거나 첨가제의 작용[29]에 의해 산화분해시켜 저분자량화하여 미생물이 섭취할 수 있을 정도의 분자량으로 전환시키면 충분히 생분해가 가능하리라 생각할 수 있다.

Scott[30]에 의하면 미생물에 의한 침해는 이차과정이라 결론 지으며, 분해성을 갖는 폴리에틸렌이 생물학적 순환경로에 포함되는 속도는 생분해성이 일어나는데 요구되는 분자량으로 폴리에틸렌 분자의 분자량을 감소시키는 산화과정의 속도라고 하였으며, 이에 의해 생분해속도가 결정된다고 보고하고 있다.

이와 같은 연구결과들로 볼 때 폴리에틸렌이 산화분해되어 분자량이 저하할 경우 비교적 빠른 생분해성을 갖게 됨을 알 수 있으며, 본 실험에서 확인된 결과로 볼 때 산화촉진제에 의한 분자량 저하현상 및 환경인자에 의한 기계적인 응력작용은 폴리에틸렌을 미생물이 충분히 섭취할 수 있을 정도의 분자량으로 전환시킬 것으로 기대할 수 있었다.

4. 결 론

전분-PE 복합필름은 자연환경에 노출시 여러 환경인자들에 의해 영향을 받게 되는데, 특히 폴리에틸렌에 있어서는 바람, 비, 우박, 먼지 등과 같은 기계적인 응력인자도 매우 중요한 역할을 함이 알려지고 있다[31]. 복합필름중의 전분은 미생물의 작용에 의해 분해되고 폴리에틸렌은 첨가된 산화촉진제의 작용에 의해 산화되어 가고 및 분해를 일으킴을 알 수 있었다. 그러나 시간이 오래 경과할 경우 분해반응이 우세하게 일어남을 알 수 있었으며, 특히 옥수수에서 추출한 오일을 산화촉진제로 사용하였을 경우 수평균 분자량 및 중량평균분자량이 감소하고 그에 따른 분자량분포가 크게 증가하는 분해반응이 더욱 뛰어난 것을 알 수 있었다. 이러한 분해작용을 거친 복합필름중의 폴리에틸렌은 시간이 더 경과할 경우 미생물에 의해

섭취가 가능한 분자량으로 전환되리라 기대된다.

참고문헌

1. D. L. Lim and S. S. Im, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **3**(3), 361-370(1992).
2. F. H. Otey and W. M. Doane, VI. Chemicals from starch, Chap. 4, Starch in Plastics, in Starch. Eds., P. L. Whistler, J. N. Bemiller, and E. F. Paschall, Academic Press, pp. 397-416 (1984).
3. G. J. L. Griffin, *Adv. Chem. Ser.*, **134**, pp. 159-170(1974).
4. G. J. L. Griffin, U. S. Pat. 4,016,117(1977).
5. G. J. L. Griffin, U. S. Pat. 4,021,388(1977).
6. H. Röper and H. Koch, *Stärke*, **42**, pp. 123-130 (1990).
7. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and Ch. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, pp. 305-308 (1977).
8. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and W. M. Doane, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **19**, pp. 592-595 (1980).
9. F. H. Otey and R. P. Westhoff, U. S. Pat. 4,133,784(1979).
10. F. H. Otey and R. P. Westhoff, U. S. Pat. 4,337,181(1982).
11. F. H. Otey, R. P. Westhoff, C. L. Swanson, and W. M. Doane, *Polymer Prep.*, **28**, pp. 105-106 (1980).
12. F. H. Otey and W. M. Doane, Proceedings of Symposium on degradable Plastics, The Society of the Plastics Industry, Inc., Washington, D. C., June, **39**(1987).
13. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and W. M. Doane, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res.*, **26**, pp. 1659-1663 (1987).
14. R. P. Wool and M. A. Cole, Microbial Degradation: in Engineering Plastics, Engineered Materials Handbook, Vol. 2, ASTM Int.(1988).
15. J. M. Gould, S. H. Gordon, L. B. Dexter, and C. L. Swanson, 'Biodegradation of Starch-Containing Plastics' in Aricultural and Synthetic Polymers: Biodegradability and Utilization, ed. by J. E. Glass and G. Swift, ACS Symp. Ser. 433, Chap. 7, American Chemical Society (1990).
16. K. E. Gonsalves, S. H. Patel, and X. Chen, *New Polymeric Mater.*, **2**, 2, pp. 175-189(1990).
17. W. J. Maddever and D. Campbell, 'Modified Starch based Environmentally Degradable Plastics' presented in Proc. First Intern. Conf. on Degradable Plastics, CRC Press(1990).
18. Kim, Y. G., 'The Preparation and Properties of Environmentally Degradable Starch Based Films, Thesis of MS, The Department of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang University(1991).
19. G. Ianotti et al., American Chemical Society Meeting, Dallas(1989).
20. A. Daro, M. Trojan, R. Jacobs, and C. David, *Eur. Polym. J.*, **26**(1), **47**(1990).
21. P. H. Jones et al., *Environmental Science & Technology*, **8**(10), 919(1974).
22. A. -C. Albertsson and Z. G. Banhidi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1655(1980).
23. R. A. Conolly, *Bell. Syst. Tech. J.*, **51**, 1(1972).
24. B. Dolezel, *Br. Plast.*, **49**, 105(1967).
25. V. N. Kestelman, V. L. Yaravenko and E. I. Melnikova, *Int. Biodetn. Bull.*, **8**, 15(1972).
26. L. Jen-Hao and A. Schwartz, *kunststoffe*, **51**, 317(1961).
27. H. J. Hueck, *Int. Biodetn. Bull.*, **10**, 87, (1974).
28. A. -C. Albertsson, *Eur. Polym. J.*, **16**, 623 (1980).
29. A. -C. Albertsson and B. Ranby, *Appl. Polym. Symp.*, **34**, 423(1979).
30. G. Scott, *Polym. Age*, **6**, 54(1975).
31. A. Davis and D. Sims, in Weathering of Polymers, Applied Science Publishers, London, pp. 54-57(1983).