

펙틴/전분 블렌드 필름의 기계적 물성 및 형태학

신 부 영[†]

영남대학교 응용화학공학부
(1999년 7월 1일 접수, 1999년 10월 12일 채택)

Mechanical Properties and Morphology of Pectin/Starch Blend Films

Boo-Young Shin[†]

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
(Received July 1, 1999; accepted October 12, 1999)

요약: 펙틴/전분 블렌드의 열가소성과 펙틴/전분 비와 가소제 함량이 블렌드의 기계적 물성과 형태에 미치는 영향을 조사하였다. 블렌드는 이축 압출기로 제조하였으며 시험용 필름은 슬릿 다이가 부착된 일축 압출기로 제조하였다. 대부분의 블렌드는 열가소성 성질을 가지고 있었으나, 펙틴/전분비가 아주 높은 블렌드는 열가소성 성질이 매우 약하였다. 필름의 인장 물성은 가소제인 글리세롤의 함량에는 크게 변화하였으나 펙틴/전분 비의 변화에 대하여는 상대적으로 적게 변화하였다. 습조성 블렌드의 DSC 곡선은 125 °C에서 유리전이온도와 유사한 전이온도를 포함하고 있었다. 표면의 전자현미경사진은 펙틴과 전분의 계면에서는 집착 현상이 좋다는 것을 보여주었다.

Abstract: Mechanical properties and morphology of pectin/starch blend films depending upon the composition and plasticizer ratio were studied. Blends were prepared continuously in a twin-screw extruder. Films were prepared using a single-screw extruder with slit die. Most of the blends showed a good thermoplastic behavior, while the blends with very high ratio of pectin/starch had a poor thermoplasticity. Tensile properties of blend films were changed significantly by the amount of glycerol and relatively little by the ratio of pectin/starch. Differential scanning calorimetry (DSC) curves of wet blends showed a transition similar to glass transition temperature(Tg) at about 125 °C. It was found by Scanning electron microscopy(SEM) study that there exists a good interfacial adhesion between pectin and starch.

Keywords: pectin, starch, blend, morphology, mechanical property

1. 서 론

최근 석유화학 제품으로 제조되는 비분해성 고분자에 대한 우려가 높아지고 있다. 또한, 환경 관련 정부 부처와 환경 단체들은 이들 고분자에 대한 폐해를 국민들에게 알립과 동시에 법적 규제 장치를 마련하고 있다. 이에 대한 이상적인 대처 방법으로 매립 또는 소각에 의존하고 있는 석유화학에 기초한 비분해성 고분자 대신에 자연에서 생산되는 천연 고분자를 이용하는 예를 들 수 있다[1]. 따라서 자연에서 생산되는 천연고분자인 전분, 셀룰로오스, 펙틴, 키틴 등을 플라스틱으로 이용하는 연구가 절실히 필요하다[2].

본 연구에서 사용된 재료는 값싸게 공급되는 옥수수 전분과 농산물 가공 후 폐기물에서 생산되는 펙틴을 이용하였다. Mercier[3]에 연구에 의하면 전분은 가소제로 물, 글리세롤(glycerol), 글리콜(glycol)등을 사용할 경우 가소성을 보유한 열가소성 전분을 제조할 수 있다고 보고하였다. 전분은 5~35 μm 크기로 된 알갱이 형태로 존재하며, 선형고분자인 아밀로오스와 가지고분자인 아밀로펙틴으로 구성된 복잡한 분자구조를 가진 천연고분자이다. 이들 전분은 가소제를 첨가하여 이축 압출기를 이용하여 가공할 경우, 압출기 내에서 발생하는 강한 전단력과 높은 온도에 의해 아밀로오스와 아밀로펙틴의 분자간 수소결합이 끊어져 알갱이 구조가 파괴되

며 열가소성 전분으로 된다. 그러나 펙틴의 경우 전분과 같은 열가소화와 연구는 전무하다[3-8].

일반적으로 polyvinyl alcohol(PVOH)는 석유화학 제품이고 생분해성 및 수용성의 성질을 가진 것으로 알려져 있지만, 분자량 및 수산기의 함량에 따라 그 생분해 및 용해속도가 크게 변화하며, 경우에 따라서는 완전히 생분해가 되지 않는다. 또한, PVOH 필름은 습식공정으로 제조하며 그 공정이 복잡하고 제조 단가가 많이 필요하다[9]. 이러한 PVOH 필름을 대체하기 위하여 전분과 펙틴을 주성분으로 한 필름의 제조 연구가 최근에 시작되었다. 생분해성이며 물에 녹고 식용 가능한 펙틴/전분 필름은 Coffin[10,11] 등에 의하여 연구되었으나, 이들 역시 습식공정이 필요하여 가격 경쟁력이 떨어진다.

그러므로 본 연구에서는 열가소성 전분을 제조하는 방법을 펙틴/전분 혼합물에 그대로 적용하여 열가소성 펙틴/전분 블렌드를 제조하고 제조된 블렌드로 고분자의 용융 필름 가공법을 이용하여 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 조성에 따른 여러 가지 물성과 형태학적 변화를 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시 료

펙틴은 사과에서 추출된 Herbstreith & Fox사의 AU201 펙틴을 건조하지 않고 그대로 사용하였고, 전분은 Cargill사의 SMP110을

[†] 주 저자 (e-mail: byshin@yu.ac.kr)

Table 1. Compositions of Pectin and Starch Blends

sample	wet composition				dry composition*			
	pectin (wt %)	starch (wt %)	glycerol (wt %)	water (wt %)	pectin (wt %)	starch (wt %)	glycerol (wt %)	pectin/starch
GL20	31	31	15	23	40	40	20	50/50
GL30	28	28	24	20	35	35	30	50/50
GL40	24	24	34	18	30	30	40	50/50
GL50	21	21	42	16	25	25	50	50/50
GL60	17	17	53	13	20	20	60	50/50
PEC75	45.5	15.5	26	13	52.5	17.5	30	75/25
PEC60	36.5	24.5	26	13	42	28	30	60/40
PEC50	30.5	30.5	26	13	35	35	30	50/50
PEC35	21	40	26	13	24.5	45.5	30	35/65
WAT20	33	33	28	6	35	35	30	50/50
WAT50	30	30	26	14	35	35	30	50/50
WAT80	27	27	23	23	35	35	30	50/50
WAT110	25	25	22	28	35	35	30	50/50

* Compositions without water which was added for the thermoplasticity of pectin

그대로 사용하였다. 가소제로 글리세롤(Carrier Stephenens사)을 사용하였고, 또 다른 가소제로 사용된 물은 증류수를 사용하였다.

2.2 블렌드 및 필름 제조

Table 1과 같은 조성으로 펙틴가루/전분가루/가소제 혼합물을 먼저 손으로 혼합한 다음, 이축 압출기를 통과시켜 제조하였다. 이축 압출기 다이들 통과한 압출물(extrudate)을 공기로 냉각한 후 연결된 절단기로 절단하여 칩(chip)을 제조하였다. Zone 1(feeding zone)은 90 °C, zone 2와 3은 110 °C, 다이는 95 °C로 이축 압출기의 온도를 조절하였고 스크류 회전수는 50 rpm으로 고정하였다. 칩은 곧바로 넓이 11.4 cm인 슬릿 다이(slit die)가 부착된 일축 압출기에 통과시켜 필름으로 제조하였다. 필름은 상온 진공 건조기에서 48시간 건조하여 사용하였다. 일축 압출기의 운전 온도는 zone 1이 90 °C, zone 2, 3과 슬릿 다이가 110 °C로 조절되었다. 이축 압출기로서 Werner & Pfleiderer사의 WP-ZSK30(L/D = 30)을 사용하였고, Killion(L/D = 15)사의 일축 압출기가 필름제조에 사용되었다. 제조된 필름의 두께는 0.75~1.1 mm 사이였다.

2.3. 인장시험

인장시험은 인장시험기(United Calibration사의 SFM20 Tensile Tester)를 사용하였으며, 시편은 ASTM C638 Type 1의 규격으로 필름을 잘라서 시험한 물성 6개의 평균을 취하였다. 시험속도는 0.5 cm/min, gage length는 5 cm로 하였다. 수분 흡수에 따른 인장물성의 영향을 보기 위하여 건조된 필름의 물성 값을 상대습도 0%의 자료로 사용하였고, 건조된 필름을 각각 상대습도 48%와 92%로 유지되는 항습실 안에 상온으로 12시간 방치한 후 인장물성을 시험하여 습도의 영향을 비교하였다.

2.4. 흡수율 시험

시간에 따른 흡수율의 변화를 시험하기 위하여, 상대습도 48%로 유지되는 항습실에 시편을 보관하여 시간 경과에 따른 무게의 변화를 아래의 식으로 계산하여 시편 3개의 평균을 취하였다.

$$\text{흡수율(\%)} = \frac{(\text{방치시료의 무게} - \text{최초 건조시료 무게}) / (\text{최초 건조시료}) \times 100}$$

2.5. 열분석

Differential scanning calorimetry(DSC; Perkin-Elmer DSC7)와

thermogravimetric analyzer(TA Instrument; TGA 2950)로 열적 성질을 조사하였다. DSC 승온속도는 10 °C/min이었고, 가소제 증발에 의한 영향을 막기 위하여 시료를 stainless crucible에 넣은 후 압착하여 사용하였다. TGA의 승온속도는 20 °C로 하였다.

2.6. 형태학 (morphology) 시험

각 조성에 따른 건조 필름을 액체질소에 약 10분간 방치한 후 파단하여 금으로 도금하여 사용하였으며, 주사전자현미경(SEM: Hitachi S-400)으로 그 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열가소성 펙틴/전분 블렌드의 제조

본 연구의 목적중의 하나인 펙틴/전분 블렌드의 용융가공이 가능하게 하기 위하여 여러 가지 실험을 실시하였다. 전분의 가소화 방법은 이미 잘 알려져 있기 때문에 전분 가소화는 기존의 방법을 따랐다. 펙틴의 가소화를 위하여 전분의 가소제로 잘 알려진 글리세롤과 에틸렌글리콜을 전분 가소화 공정으로[5-7] 가소화를 시도하였으나, 펙틴은 이러한 가소제에 전혀 녹지 않고 가소제는 펙틴 덩어리만 적시고 있어 가소화는 불가능하였다. 그리하여 Table 1과 같이 펙틴을 가장 잘 녹이는 수분을 제2의 가소제로 일부 첨가하여 펙틴/전분의 가소화의 목적을 달성할 수 있었다. 첨가된 수분은 필름을 제조한 후 건조하여 제거하였다. 펙틴의 함량이 증가할수록 많은 양의 수분이 요구되어 펙틴/전분 비가 90/10, 100/0은 블렌드 칩은 제조하였으나, 필름형성이 불가능하여 본 보에서는 보이지 않았다. Coffin[10,11]등의 습식가공법에서는 사용된 수분의 양이 펙틴/전분 무게에 약 20배가 사용되었지만, 본 공정에서는 펙틴/전분 무게의 20~50%를 사용하였다. 그러므로 본 공정은 비록 약간의 수분을 제2가소제로 사용하였지만, 기존의 이축 압출기와 필름제조기의 사용을 가능하게 한 용융공정이었기에 본 연구의 목적에 부합한다고 생각된다.

3.2. 인장 물성

조성에 따른 물성 변화와 상대습도변화에 따른 인장 물성의 변화를 Table 2~4에 나타내었다. Table 2에는 시료명 GL20~GL60은 가소제의 영향을, PEC35~75는 전분/펙틴 비의 영향을, 그리고 WAT20~110은 펙틴 가소화 과정에서 제 2가소제로 투입한 수분

Table 2. Tensile Properties of Dried Pectin/Starch Films

sample	strength at break (MPa)	elongation (%)	initial modulus (MPa)
GL20	26.65 (1.35)	1.1 (0.1)	3100 (370)
GL30	22.44 (0.52)	3.4 (0.4)	1610 (30)
GL40	7.13 (0.52)	20.0 (5.5)	253.5 (50.3)
GL50	2.48 (0.10)	30.0 (3.9)	32.6 (5.2)
GL60	0.81 (0.07)	27.8 (3.4)	11.2 (2.1)
PEC75	22.18 (1.14)	4.2 (0.7)	1690 (190)
PEC60	23.10 (0.36)	3.5 (0.3)	1650 (150)
PEC50	22.27 (0.91)	3.5 (0.1)	1620 (180)
PEC35	22.55 (2.40)	2.3 (0.3)	1630 (200)
WAT20	23.65 (3.17)	2.9 (0.42)	1740 (120)
WAT50	23.30 (1.52)	2.4 (0.16)	1640 (160)
WAT80	22.89 (2.95)	2.5 (0.35)	1720 (190)
WAT110	22.37 (3.35)	2.7 (0.50)	1740 (410)

(): standard deviation

Table 3. Tensile Properties of Pectin/Starch Films Aged for 12 hours Under 48% RH

sample	strength at break (MPa)	elongation (%)	initial modulus (MPa)
GL20	11.3 (0.92)	9.5 (0.4)	520 (31)
GL30	4.58 (0.21)	15.7 (1.5)	133 (14)
GL40	2.10 (0.10)	14.7 (1.3)	30.5 (7.2)
GL50	-	-	-
GL60	-	-	-
PEC75	4.00 (0.07)	11.8 (0.8)	164 (17)
PEC60	4.34 (0.08)	16.3 (0.05)	120 (12)
PEC50	4.14 (0.14)	16.0 (0.6)	116 (6)
PEC35	4.07 (0.32)	15.5 (2.0)	112 (18)
WAT20	3.79 (0.05)	17.2 (1.7)	117 (40)
WAT50	3.93 (0.16)	15.7 (0.6)	92 (26)
WAT80	4.69 (0.17)	16.4 (2.6)	115 (61)
WAT110	4.96 (0.19)	15.9 (1.6)	118 (59)

(): standard deviation

* The tensile specimens of GL50 and 60 were too soft to test.

의 영향을 보기 위하여 제조된 필름의 인장물성 값을 나타내었다. 가소제 글리세롤의 함량에 따른 물성의 영향을 보면, 인장강도, 탄성률, 신도 모두 가소제로 사용된 글리세롤에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다[12]. 인장강도와 탄성률은 글리세롤의 함량이 증가할수록 비례하여 급격히 감소하나, 신도는 글리세롤 함량 50% 까지 상승하였다가 그 이상에서는 거의 비슷한 값을 보였다. 이는 글리세롤의 양이 한계이상이면 시료가 왁스와 같이 너무 부드러워지기 때문으로 생각된다. 펙틴/전분 비의 영향을 보면, 인장강도와 탄성률에는 거의 영향이 없는 것으로 보이나, 신도는 펙틴/전분비가 증가할수록 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이 결과는 Coffin[10,11]등의 습식가공 결과와 비슷한 경향을 보였다. 처음 가소화 과정에서 첨가된 물의 양은 건조 필름의 인장물성에는 전혀 영향을 미치지 않았다. 특히, 건조필름의 조성이 완전히 같은 GL30, PEC50, WAT20~110은 인장물성이 거의 유사한 것을 보여주고 있다.

건조된 필름을 상대습도 48%에서 12시간 보관 후 곧바로 시험한 물성값을 보인 Table 3의 인장강도와 탄성률 결과를 비교하면, 시료명 GL20, GL30, PEC35-75, WAT20-110의 시료는 모두 비슷

Table 4. Tensile Properties of Pectin/Starch Films Aged 12 hr Under 92% RH

sample	strength at break (MPa)	elongation (%)	initial modulus (MPa)
GL20	2.28 (0.28)	8.7 (1.1)	83 (22)
GL30	0.97 (0.11)	5.0 (0.8)	28 (3.5)

Table 5. Water Absorption of Pectin/Starch Blend Films

sample	water uptake(%)					
	20 hr	68 hr	116 hr	148 hr	284 hr	384 hr
GL20	0.82	2.80	4.53	5.88	6.78	7.06
GL30	3.27	5.27	7.23	8.05	8.86	9.08
GL40	4.16	7.12	8.81	9.77	10.73	11.09
GL50	5.95	8.01	9.65	10.96	12.05	12.70
GL60	5.64	8.94	11.89	12.66	14.12	14.65
PEC75	1.88	5.05	7.22	8.04	9.06	9.31
PEC60	2.38	5.53	6.66	7.81	8.71	8.89
PEC50	2.50	5.44	7.12	8.03	8.82	9.08
PEC35	2.46	5.26	6.87	7.89	8.67	9.94
WAT20	3.10	6.41	8.04	8.83	9.78	9.97
WAT50	2.80	7.12	8.11	8.86	9.84	10.01
WAT80	2.70	6.43	7.95	8.81	9.79	9.97
WAT110	2.68	6.78	8.03	8.85	9.74	9.91

한 경향으로 인장강도 및 탄성률은 수분에 매우 민감함을 알 수 있다. 수분에 노출된 시료의 인장강도 및 탄성률은 급격히 낮아지고, 신도는 올라간다. 이러한 이유는 방치과정에서 흡수되는 수분 역시 펙틴과 전분의 가소제 역할을 하기 때문이다. 가소제인 글리세롤의 함량이 높은 GL40-60은 흡습으로 너무 많은 가소제를 함유하게되어 물성의 측정이 어려웠다. 더 높은 상대 습도에 방치한 필름의 물성은(Table 4) 글리세롤의 함량이 비교적 적은 GL20, 30에서도 인장물성이 매우 낮음을 보여주었다. 위의 결과로 볼 때 우수한 물성을 유지하며, 잘 깨어지지 않는 펙틴/전분 블렌드 필름을 가소제의 함량 조절로 제조할 수 있음을 보여 준다.

3.3. 흡수율

상대습도 48%에서 시간에 따른 흡수율을 Table 5에 나타내었다. 흡수율은 글리세롤이 증가함에 따라 흡수율은 증가하였지만, 펙틴/전분 비와 가소화 과정에서 제 2가소제로 초기 수분의 함량에는 흡수율이 변하지 않았다. 이러한 결과로 보아 대기 중에 노출되는 상황에서 본 필름이 사용되어질 때는 물성을 유지하기 위하여 글리세롤의 함량을 조절하면 수분 흡수율을 조절할 수 있을 것으로 생각된다. 글리세롤이 30% 이하로 첨가되고, 상대습도 48% 이하의 비교적 낮은 상대습도에 노출되면 흡수율도 약 10% 내에서 조정되어 물성이 우수하고 잘 깨어지지 않는 필름을 제조할 수 있다. 그러나, 상대습도 92%에서 노출된 인장 물성을 보면, 상대습도가 높은 경우에는 비교적 낮은 글리세롤의 함량이라도 물성의 유지가 어려울 것으로 생각된다. 그러므로 상대 습도가 높은 경우에 사용되는 펙틴/전분 필름의 조성은 다시 조정되거나, 수분의 흡수를 줄이는 방법을 연구하여야 할 것으로 생각된다.

3.4. 열분석 결과

열분석 시험은 초기에 첨가된 수분을 건조하지 않은 습조성, 즉, 이축압출기 통과 후 칩 상태로 시험한 DSC 곡선을 Figures 1~3

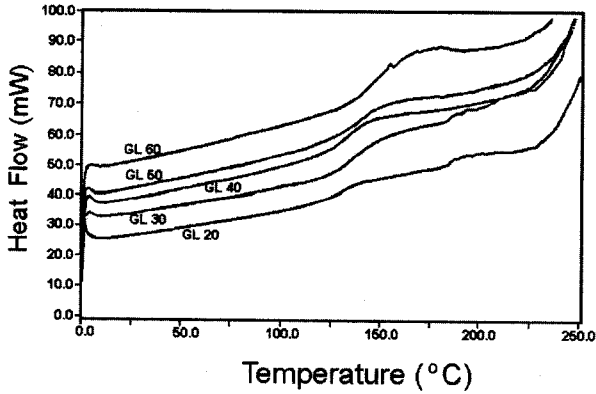


Figure 1. DSC curves of wet chip of blends prepared by varying glycerol content.

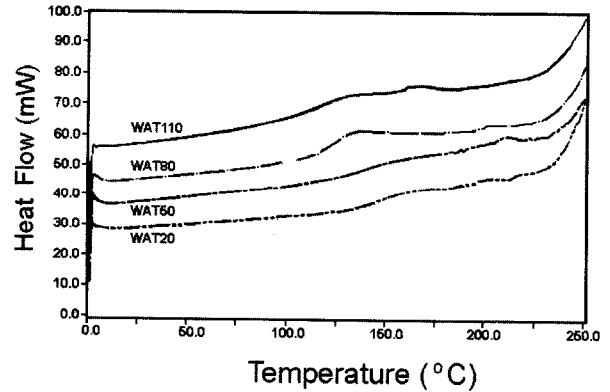


Figure 3. DSC curves of wet chip of blends prepared by varying water content.

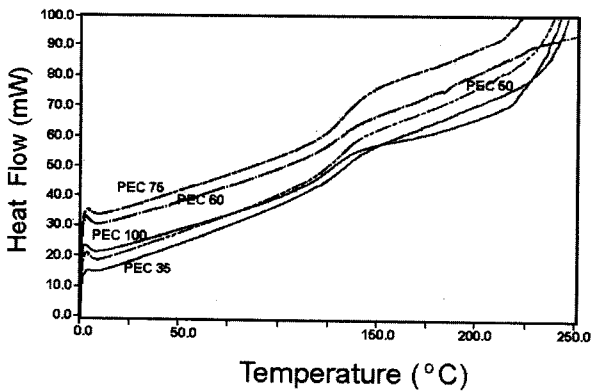


Figure 2. DSC curves of wet chip of blends prepared by varying pectin/starch ratio.

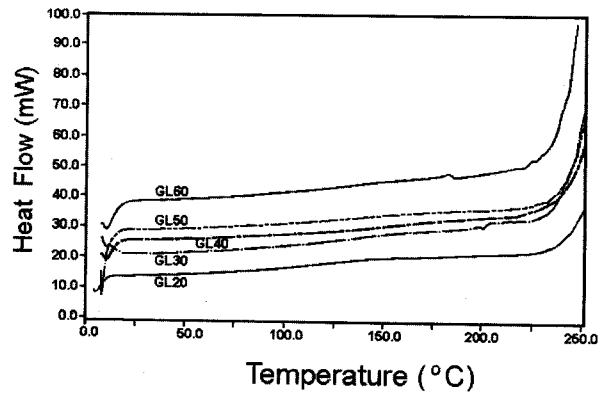


Figure 4. DSC curves of dried chip of blends prepared by varying glycerol content.

에 나타내었다. 모든 DSC 곡선은 약 125 °C 부근에서 유리전이 (T_g)와 같은 전이(transition)를 보여주고 있다. Coffin[13] 등이 dynamic mechanical analysis(DMA)로 연구한 펙틴/전분 전이 온도를 보면, 약 -50 °C(T_g 로 규정) 부근, 상온과 100 °C 사이(약하게 보임), 그리고 100 °C 이상에서 전이를 갖는다고 보고하고 있다. DSC 측정 온도범위의 관계로 50 °C 부근의 유리전이온도와 상온과 100 °C 사이에 존재하는 전이 온도는 확인하지 못하였지만, 본 연구의 DSC 곡선 중 125 °C 부근에 나타난 전이현상은 Coffin [13] 등이 100 °C 이상에서 존재한다고 보고한 전이온도와 같은 일종의 유리전이 온도라고 생각된다. 125 °C 부근의 전이온도는 물의 함량이 증가할수록 약간 감소하나(Figure 3), 글리세롤 함량이 증가하면, 전이온도는 서서히 증가하는 경향을 나타낸다. 이것은 통상적으로 가소제의 함량이 증가하면 유리전이온도가 낮아지는 경향[12]과는 반대의 결과이다. 이러한 원인은 Table 1에 나타낸 바와 같이 시료의 가소제 함량이 일정하게 하였으므로 글리세롤의 함량이 증대되면 수분의 함량이 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 수분의 영향을 보여주는 Figure 3과 글리세롤의 영향을 보여주는 Figure 1과 비교하면, 수분이 글리세롤보다 더욱 우수한 가소제이기 때문이다. 펙틴/전분 비율에 따라서는 전이온도의 차이를 감지하기는 어려웠다(Figure 2).

본 DSC 곡선에서 보여준 블렌드의 전이온도는 모두 125°C 부근으로 블렌드 제조온도 및 필름제조 온도 110°C보다 높다. 이것은 통상적으로 열가소성 고분자를 가공하는 경우 유리전이 온도 보다 상당히 높은 온도에서 가공하는 것과는 상당히 차이가 있다. 본 연구에서 사용한 가소제가 글리세롤과 물의 혼합물이기 때문에 비등

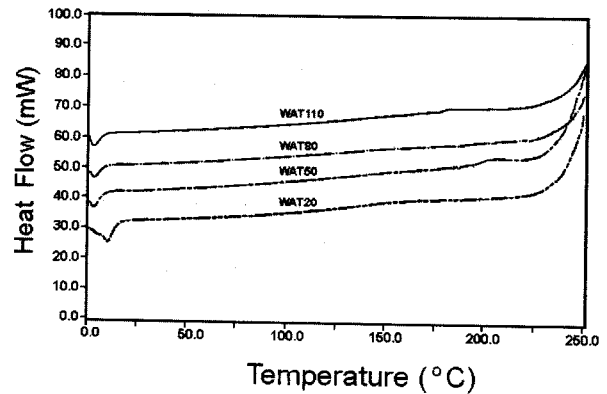


Figure 5. DSC curves of dried chip of blends prepared by varying water content.

현상이 일어나 110 °C 이상에서는 가공할 수가 없었다. 그러나, 전이온도인 110 °C에서 펙틴/전분의 조성비가 75/25를 넘지 않은 블렌드는 모두 열가소성을 보여 필름으로 제조할 수 있었다. Coffin [13] 등의 연구결과에서 알 수 있듯이 유리전이온도가 -50 °C 부근으로 매우 낮기 때문에 이러한 현상이 나타난 것으로 생각된다.

진공오븐으로 제 2의 가소제로 초기에 첨가된 수분을 제거한 건조한 칩의 DSC 측정 결과를 Figure 4와 5에 나타내었다. 건조된 블렌드의 DSC 곡선에서는 Coffin[13] 등의 결과와는 달리 모든 블렌드에서 유리전이와 같은 전이를 보여주는 징후를 발견할 수 없

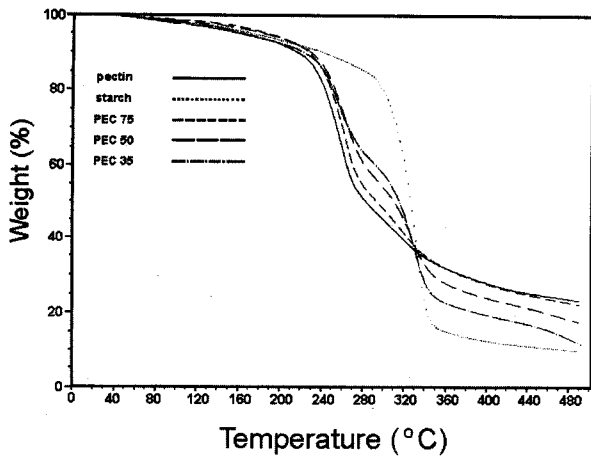


Figure 6. TGA curves of dried chip of blends prepared by varying pectin/starch ratio.

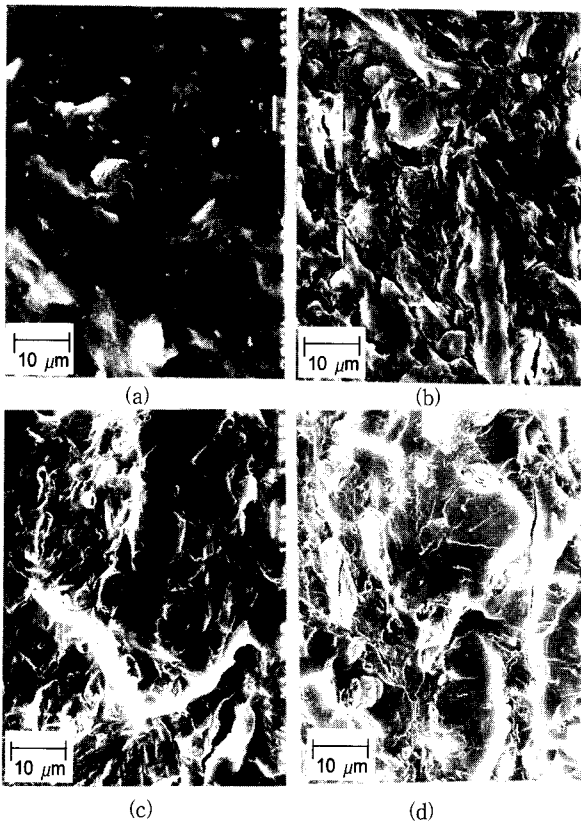


Figure 7. Scanning electron micrographs of fractured surface of (a) pectin/starch(90/10); (b) pectin/starch(60/40); (c) pectin/starch(50/50); (d) pectin/starch(35/65) blend films.

었다. 즉, 125 °C 부근에서의 전이온도가 나타나지 않았다. 본 연구에서 제조된 블렌드로부터 수분을 제거한 시료의 조성은 Coffin [13] 등이 연구한 블렌드의 조성 과 유사하다. 그러나 본 연구에서는 상온과 100 °C 및 100 °C 이상에서 전이온도라고 인정할 변화를 발견하지 못하였다. 이러한 이유는 신호가 매우 미약하여 측정이 어렵거나, 혹은 습식공정과 건식공정의 차이에서 발생하는 미묘한 혼합 방법의 차이에서 기인한다고 생각되지만, 자세한 원인은 좀 더 연구되어야 할 수 있을 것이다.

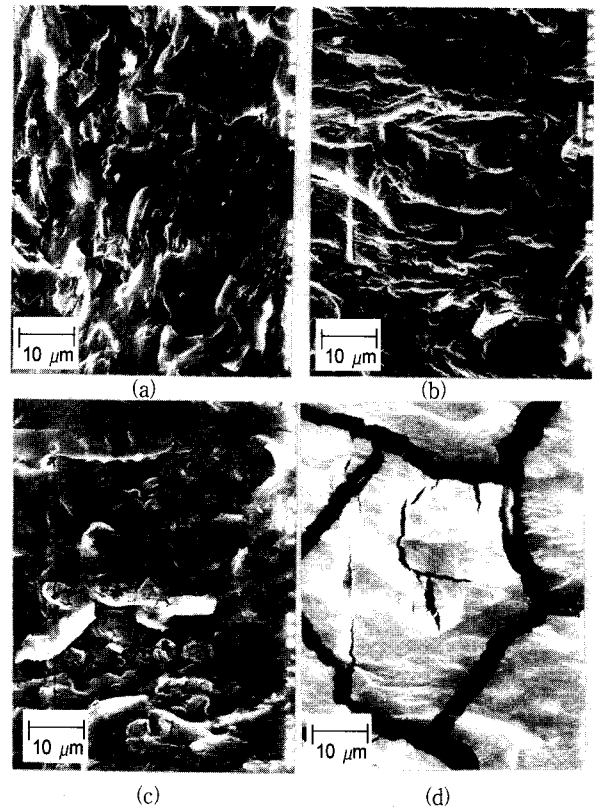


Figure 8. Scanning electron micrographs of fractured film of blends prepared by varying glycerol content: (a) GL20; (b) GL30; (c) GL40; (d) GL60.

열분해 정보를 보여주는 TGA 결과는 Figure 6에 보였다. TGA 결과를 보면, 순수 펙틴의 열분해는 약 200 °C에서 일어났고, 순수 전분의 열분해는 약 300 °C에 일어났음을 보여주며, 또한 펙틴/전분의 비가 낮을수록 열분해온도가 약간 상승함을 보여준다. 이 결과는 Coffin 등의 연구 결과와 일치한다.

3.5. 블렌드 필름의 형태학

건조된 필름을 액체질소 온도에서 파단시킨 단면의 전자현미경 사진을 Figures 7~9에 보였다. 먼저 펙틴/전분 비에 따른 전자현미경 사진을 보인 Figure 7에서 펙틴의 함량이 높은 Figure 7(a)를 보면, 매끈한 표면이 매트릭스(matrix) 물질인 펙틴이고 원형으로 요철을 보이는 것이 가공 중에 팽윤되고 부서져서 분산상(disperse)으로 된 전분입을 보여 준다. Figure 7(b)~(d)까지 펙틴의 함량이 줄어들면, 분산상의 팽윤된 전분이 차지하는 면적이 커진다. 특히, 펙틴/전분 비가 35/65(Figure 7(d))인 경우 팽윤된 전분이 분산상에서 매트릭스로 바뀌어진 것으로 보인다. 위에서 보여준 전자현미경 사진에서 전분 알갱이는 가소제에 의하여 팽윤되어 분산상으로 존재하며 가공시 받은 전단력(shear stress)에 의하여 부서지고 길게 늘어나거나 변형되어지는 모습도 보여준다. 또한 매트릭스와 분산상의 계면에서 접착현상은 매우 좋은 것으로 보아 두 물질간에 기계적 상용성이[14] 존재하는 것으로 판단된다.

펙틴/전분 비를 일정하게 하고 가소제 글리세롤의 함량에 따른 파단면 형태 변화를 Figure 8에 보였다. 가소제 글리세롤의 함량에 따른 가장 큰 변화는 전분의 팽윤된 정도의 차이를 보인다. 즉, 글리세롤의 함량이 많아지면 전분이 더 크게 팽윤된다. 글리세롤의 함량이 전 중량의 60%인 시료의 파단면 사진은(Figure 8(d)) 전분

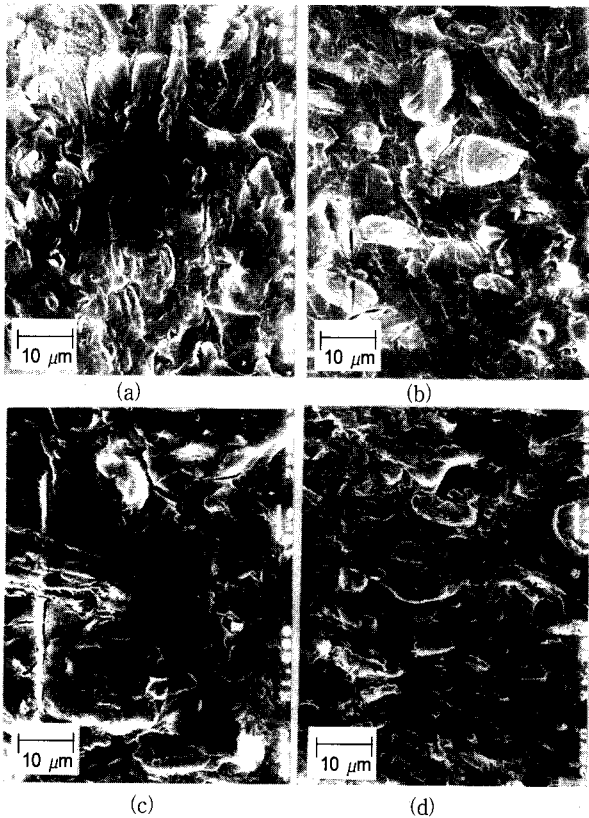


Figure 9. Scanning electron micrographs of fractured film of blends prepared by varying water content: (a) WAT 20; (b) WAT 50; (c) WAT 80; (d) WAT 110.

과 펙틴의 계면의 구분이 힘들 정도로 팽창된 것을 보여준다. 두 물질간의 계면은 역시 잘 적시고 있는 것을 보여준다.

제 2가소제인 수분을 함유한 블렌드의 필름을 제조한 후 상온 진공 오븐에서 48시간 건조한 필름의 파단면 사진을 Figure 9에 나타내었다. 사진에서 초기 블렌드시 첨가된 수분은 펙틴에는 좋은 가소제로서 가소화에 큰 영향을 미치나, 전분에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다. 왜냐하면, Figure 8에서는 글리세롤의 함량 변화에는 전분의 팽윤된 모습이 확연히 차이를 보이나, 초기 수분의 함량에 따라서는 팽윤된 크기의 차이가 그리 크지 않음을 보여주기 때문이다. 이러한 결과로 초기에 첨가된 두 가소제 중 수분은 펙틴의 가소화에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1) 가소제로 글리세롤과 물을 첨가하여 열가소성 펙틴/전분 블렌드 제조하였으며, 고분자의 용융가공법으로 필름의 제조에 성공하였다. 그러나, 펙틴의 함량이 아주 높은 경우는 열가소성 성질이

나타나지 않았다.

2) 건조된 필름의 물성은 펙틴/전분 비와 초기 수분 함량에는 큰 변화가 없었다. 그러나, 인장 물성은 필름이 노출된 상대습도와 가소제인 글리세롤의 함량변화에 매우 민감하였다.

3) 흡수율은 글리세롤의 함량에 따라 변하지만, 펙틴/전분 비와 초기 수분의 함량 변화에 따라서는 큰 변화가 없었다.

4) 열분석의 결과에서는 초기에 첨가된 수분을 제거하지 않은 경우에는 유리전이온도와 유사한 전이 온도가 약 125 °C 부근을 보이지만, 건조한 시료는 전이온도를 보이지 않았다. 열분해온도는 전분의 함량이 커질수록 열분해 온도가 약간은 증가하였지만, 큰 변화는 없었다.

5) 필름의 파단면 사진은 전분과 펙틴간의 계면접촉현상이 매우 좋음을 보여주었고, 전분의 팽윤 정도는 초기에 첨가된 수분보다는 글리세롤의 영향을 더 크게 받았다.

참 고 문 헌

1. R. Narayan, "Biodegradable Plastics and Polymers," Eds. Y. Doi and K. Fukuda, p. 261, Elsevier Science, Osaka (1994).
2. R. Narayan, "Polymers from Agricultural Coproducts", Eds. M. L. Fishman, R. B. Friedman and S. J. Huang, ACS Symposium Series 575, Chap. 1, Washington DC (1994).
3. C. Meicier, "Food processing Engineering", P. Linko, Y. Mallky and J. Olkku Eds., 1, p. 75, Applied Publisher, Ltd., London (1980).
4. W. Wiedmann and E. Strobel, *starch/stärke*, **43**, 138 (1991).
5. R. L. Shogren, G. F. Fanta, and W. M. Doane, *starch/stärke*, **45**, 276 (1993).
6. H. Röper and H. Koch, *Starch/Stärke*, **42**, 123 (1990).
7. W. M. Doane, "USDA Research on Starch-Based Biodegradable Plastics", *Starch/Stärke*, **44**, 293 (1992).
8. E. A. Flexman and W. E. Kelly, Jr., United States Patent 5,498,650 (1996).
9. S. Bloembergen, J. David, D. Geyer, A. Gustafson, J. Snook, and R. Narayan, "Biodegradable Plastics and Polymers", Eds. Y. Doi and K. Fukuda, p601, Elsevier Science, Osaka (1994).
10. D. R. Coffin and M. L. Fishman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1311 (1994).
11. D. R. Coffin, M. L. Fishman, and P. H. Cooke, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 663 (1995).
12. "Properties of Polymers", Eds. D. W. Vankrevelene and P. J. Hoftzyer, Elsevier Scientific Publishing Company, New York (1976).
13. M. L. Fishman, D. R. Coffin, J. J. Unruh, and T. Ly, *J. M. S.-Pure Appl. Chem.*, **A33**, 639 (1996).
14. M. F. Koenig and S. J. Huang, *Polymer*, **36**, 1877 (1995).