*KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.*
*Vol. 32, No. 6, pp. 1298~1305(2000)*

# 가교결합 감자 전분을 함유한 분해성 polyethylene 필름의 기계적 성질 및 분해 특성

김미라 · 이선자*
경북대학교 식품영양학과, *한국식품개발연구원

# Mechanical Properties and Degradability of Degradable Polyethylene Films Containing Crosslinked Potato Starch

Meera Kim and Sun-Ja Lee
*Department of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University*
**Korea Food Reserch Institute*

**Abstract**

Potato starches were crosslinked with 0.1, 0.5, 1.0, and 2.0% epichlorohydrin. Starch/polyethylene(PE) cast films were prepared to contain 5% of the crosslinked potato starch. Mechanical properties and degradability of these films were measured and compared to those of the films containing native potato starch. Mechanical strength of the films containing crosslinked potato starch was higher than that of the film containing native starch. Thermal degradability measured by a FT-IR and an Instron showed that crosslinked starch/PE films degraded faster than native starch/PE films. Biodegradability of the starch/PE films was accelerated by the addition of crosslinked starch to the PE films.

Key words: crosslinked potato starch, starch/polyethylene film, mechanical property, thermal degradability, biodegradability

## 서 론

합성 플라스틱은 내부식성, 내수성, 생물학적 안정성이 뛰어나 여러 용도의 포장재로 널리 사용되고 있으나 사용 후 매립되면 자연환경 중에서 거의 분해가 되지 않아 폐플라스틱으로 인한 환경오염은 날로 심각해지고 있다. 플라스틱 폐기물에 의한 환경오염 문제가 제기되면서 자연 중에서 분해가 가능한 '분해성 플라스틱'에 대한 연구개발이 1970년대부터 시작되었다[1]. 천연물계 고분자의 대표적 소재인 전분은 비교적 손쉽게 다량으로 얻을 수 있으며 생분해성이 뛰어나고 가격 또한 저렴하기 때문에 생분해성 필름의 충진제로 사용하기에 매우 적합한 물질이다. 생전분[2]뿐만 아니라 호화 전분[3-6], 산화 polyethylene[7] 등도 플라스틱의 생분해성을 향상시키기 위한 충진제로서 이용되어 왔다. 그러나 전분을 이용하여 제조한 생분해성 필름에서는 필름의 강도가 약해지는 단점이 나타난다. 따라서 필름의 강도를 높이기 위하여 전분 입자 표면을 화학적으로 변형시켜 전분과 합성 고분자와의 친화력을 강화시켜 주는 방법이 연구되었다. Otey 등[8]은 수용성 포장재를 개발하기 위해 PVA(polyvinyl alcohol)와 변성 전분을 혼합하여 이용하였고, Swanson 등[9]은 생분해성 필름의 기계적 성질들을 향상시키기 위해 옥수수 변성 전분의 영향에 대해 연구하였다. 그러나 전분은 급원마다 그 이화학적 성질들이 매우 다르므로 이들이 고분자 물질에 혼합되어 필름을 형성할 때 필름에 주는 영향력도 매우 다양하게 나타난다. 따라서 전분을 사용한 생분해성 필름에서는 전분의 급원 및 변성 전분에 따른 영향력이 연구되어야 한다.

전분의 가교결합은 분자 사이의 다리역할을 하는 화학적 결합에 의해 입자의 결합을 강화시키는 변형으로 전분 입자는 chemical bridge에 의해 그 성질을 유지하여 쉽게 파괴되지 않는 성질을 갖게 된다. 또한 분열 저항성을 증가시켜 팽윤한 전분 입자에서 아밀로오스의 방출을 조정하여 향상된 필름 성질들을 제

Corresponding author : Meera Kim, Department of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
Tel : 82-53-950-6233
Fax : 82-53-950-6229
E-mail : meerak@knu.ac.kr

공하기도 한다. 이러한 성질로 인해 가교결합 전분은 식품산업뿐만 아니라 제지, 직물, 필름의 anti-blocking agents 등 다양한 분야에서 이용되고 있는 변성전분이다[10]. 생분해는 세균이나 곰팡이 그리고 그들의 대사적 중간체인 효소 등 살아있는 유기체 작용의 결과로써 일어나며[11], 화학분해는 고분자에 첨가된 물질에 의해 고분자 물질의 산화와 분해가 촉진되어 일어난다[12]. 고분자 필름의 분해도를 평가하기 위해서는 필름의 물리적 성질의 변화, 필름의 화학적 특성의 변화, 생물학적 활성 변화를 측정하는 방법들을 많이 이용하고 있다[13].

따라서 본 연구에서는 전분 충진형 분해성 필름의 기계적 특성 및 분해도를 향상시키기 위하여 감자에서 추출한 전분을 원료로 이용하여 이 전분을 가교결합시킨 후, 가교결합 감자 전분을 첨가한 분해성 polyethylene 필름을 제조하고 이 필름의 기계적 특성과 분해도를 평가하였다.

## 재료 및 방법

### 가교결합 감자전분의 제조

감자 전분은 알칼리 침지법[14]을 사용하여 추출하였고, Jane 등[15]의 방법을 수정하여 가교결합 감자 전분을 제조하였다. 즉 감자 전분 100 g을 증류수 166 mL에 현탁시켜 상온에서 2시간동안 교반한 후 감자 전분 무게의 0.1%, 0.5%, 1%, 2% epichlorohydrin을 첨가하였다. 여기에 1 M NaOH용액을 첨가하여 pH를 10.5로 맞추고 상온에서 24시간동안 교반하면서 가교반응을 진행시켰다. 이를 acetic acid를 사용하여 pH 5.5로 맞추고 Whatman No. 2 여과지로 여과한 다음 동량의 증류수로 2번, 95% 에탄올로 1번 수세하여 여과하였다. 얻어진 가교 전분은 40°C에서 48시간 건조한 후 100메시 체를 통과시켰다.

### Starch/Polyethylene(PE) 필름의 제조

가교화도가 다른 가교결합 감자 전분과 linear low density polyethylene(LLDPE), prooxidant(IR1025, Novon International, INC., NY, USA)를 혼합하여 cast 필름을 제조하였다(Table 1). 가교결합 감자 전분을 진공오븐에서 수분함량을 0.3% 이하로 건조시킨 후, 이 전분과 PE를 동량으로 혼합하여 150°C, 50 rpm에서 kneader(Haake Rheomex 3000, Germany)를 이용하여 50% master batch를 만들었다. 이 master batch 100 g과 LLDPE 850 g, prooxidant 50 g을 혼합하여 가교결합 감자전분이 5% 함유되도록 한 후 single screw extruder(Rheomex 254, Germany)를 이용하여 줄로 뽑고 이것을 잘라 칩을 제조하였다. 이 때 barrel의 온도(S1, S2, S3, S4)는 150°C, 145°C, 150°C, 150°C로 조절하였고 screw speed는 20 rpm으로 하였다. 제조된 칩을 다시 extruder(Postex Haake Fisions, Germany)를 사용하여 barrel 온도(S1, S2, S3, S4)를 120°C, 140°C, 150°C, 150°C로 하고, screw speed를 55 rpm으로 하여 5종류의 cast 필름을 제조하였다. 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름과 비교하기 위해 무처리 감자 전분으로 제조한 필름도 동일한 조건에서 제조하였다.

### Starch/PE 필름의 기계적 성질

무처리 감자 전분과 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름을 1×3 cm의 strip으로 자른 후 Instron(AGS-500A, Shimadzu, Japan)을 이용하여 필름의 인장강도(tensile strength), 신장율(percent elongation), 인장에너지(strain energy)를 측정하였다[16]. Instron의 조작을 위해 load cell은 50 kg, load range는 5, speed는 100 mm/min의 조건으로 하였으며 Instron으로 측정하기 전에 필름을 25°C, 50% 항온항습기에서 40시간 이상 유지시켰다.

### Starch/PE 필름의 열분해도 측정

**FT-IR에 의한 필름의 열분해 특성:** 무처리 감자 전분과 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름을 1×3 cm

**Table 1. Composition of the crosslinked potato starch/polyethylene films**

| Type of film | Starch type[1)] | Crosslinked starch content(g) | Prooxidant[2)](g) | Polyethylene(g) |
|---|---|---|---|---|
| Native/PE | Native | 50 | 50 | 900 |
| 0.1 CL/PE | 0.1 CL | 50 | 50 | 900 |
| 0.5 CL/PE | 0.5 CL | 50 | 50 | 900 |
| 1.0 CL/PE | 1.0 CL | 50 | 50 | 900 |
| 2.0 CL/PE | 2.0 CL | 50 | 50 | 900 |

[1)]Starch was prepared by reacting with 0 g, 0.1 g, 0.5 g, 1.0 g, and 2.0 g epichlorohydrin per 100 g starch, respectively.
[2)]Prooxidant contained native starch(10%), unsaturates(8.0%), and transition metal compounds(0.2%) in linear low density polyethylene.

의 strip으로 자른 후 70°C forced air dry oven에서 12주동안 열처리하면서 매주 FT-IR(IFS 120 HR, Bruker, Germany)을 측정하여 carbonyl index[7]를 구하였다.

**기계적 성질에 의한 필름의 열분해 특성:** 위와 동일한 방법으로 열처리된 필름을 매주 Instron을 이용하여 인장강도, 신장율, 인장에너지를 측정하여 필름의 열분해 특성을 측정하였다. Instron의 조작조건은 필름의 기계적 성질을 측정할 때와 동일한 조건으로 하였다.

### Starch/PE Film의 생분해도 분석

**필름의 chemical disinfection:** 무처리 감자 전분 및 가교결합 감자 전분으로 제조한 분해성 필름을 화학적으로 멸균시켰다. 즉 각 필름을 1×3 cm의 strip으로 자른 후, 이것을 Universal disinfection solution[17]에 첨가하여 2시간 동안 교반시켰다. 이것을 멸균된 핀셋을 이용하여 1 L의 멸균증류수에 옮겨 다시 1시간동안 교반하였다. 이 필름을 95% 에탄올, 70% 에탄올, 마지막으로 멸균증류수에 연속적으로 세척하였다.

***Pseudomonas aeruginosa*의 접종 및 배양:** 위의 과정에 의해 멸균된 필름을 멸균된 nutrient broth가 담긴 삼각 플라스크에 넣고 35°C, 100 rpm에서 하루동안 배양시켜 미생물에 대한 각 필름의 멸균정도를 관찰하였다. 즉, 24시간 배양 후 필름이 담긴 플라스크의 nutrient broth의 투명도를 관찰하여 필름의 멸균상태를 확인한 후 플라스크에 *P. aeruginosa*(ATCC 13388)[18]를 접종하였다. 이것을 35°C 진탕배양기에서 100 rpm으로 교반하면서 4주동안 배양하였다. 대조군은 *P. aeruginosa*를 접종하지 않고 동일한 과정을 거쳐 배양한 처리구를 대조군으로 하였다.

**FT-IR에 의한 필름의 생분해도 측정:** 위의 방법으로 4주동안 배양된 필름을 각각 삼각 플라스크로부터 멸균수로 옮겨 세척하고, 다시 70% 에탄올에 30분동안 담궜다. 이 필름을 petridish로 옮긴 후 45°C 오븐에서 8시간 건조시켰다. 건조된 필름에 대해 FT-IR spectrum을 측정하여 carbonyl index를 측정하였다.

**기계적 성질에 의한 필름의 생분해도 측정:** 배양 후 위와 동일한 방법으로 건조시킨 필름을 50% 상대습도에서 40시간동안 유지시킨 후 Instron을 이용하여 인장강도, 신장율, 인장에너지를 측정하였다. Instron의 조작조건은 필름의 기계적 성질을 측정할 때와 동일한 조건으로 하였다.

**필름의 형태 측정:** 배양이 끝난 필름의 형태를 주사전자 현미경(Scanning electron microscope, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하여 2,000배 확대비율로 관찰하였다.

### 통계분석

실험에서 얻은 결과들은 SAS program(version 6.12)을 사용하여 통계분석하였다[19].

## 결과 및 고찰

### Starch/PE 필름의 기계적 성질

무처리 감자 전분 및 가교결합 감자 전분으로 제조한 분해성 필름의 기계적 특성이 Table 2에 나타나 있다. 필름을 끊어지게 하는데 요구되는 단위면적당 힘을 의미하는 인장강도는 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름이 무처리 감자 전분으로 제조한 필름보다 높았으며 1.0 CL전분으로 제조한 필름에서 유의적으로 가장 높았다. 신장율은 1.0 CL전분으로 제조한 필름을 제외하고는 모두 가교결합 전분으로 제조한 필름이 무처리 전분으로 제조한 필름보다 유의적으로 높게 나타났다. 필름을 파단점으로 되게 하는데 요구되는 일(work)을 의미하는 인장에너지도 가교결합 전분으로 제조한 필름이 무처리 전분으로 제조한 필름에서보다 유의적으로 높아 전분을 가교결합시킴으로써 필름의 기계적 강도가 향상되었음을 볼 수 있었다. 전분의 가교결합반응에 관한 연구들을 살펴보면 먼저 전분의 하이드록실기와 epichlorohydrin사이에 반응이 일어나서 중간 생성물인 epoxide가 형성되고 이것이 다시 다른 전분과 반응하여 가교결합을 형성하는 것으

**Table 2. Mechanical properties of the crosslinked potato starch/polyethylene films**

| Type of film | Tensile strength(MPa) | Percent elongation(%) | Strain energy(KJ) |
|---|---|---|---|
| Native/PE | 10.0479±0.519$^{b}$ | 200.42±19.71$^{c}$ | 617.2±120.0$^{b}$ |
| 0.1 CL/PE | 12.0733±0.288$^{ab}$ | 230.62±32.78$^{ab}$ | 881.8±140.0$^{a}$ |
| 0.5 CL/PE | 10.2821±0.313$^{b}$ | 252.95±35.78$^{a}$ | 853.8±131.4$^{a}$ |
| 1.0 CL/PE | 15.5144±0.222$^{a}$ | 217.11±20.07$^{bc}$ | 858.7±86.0$^{a}$ |
| 2.0 CL/PE | 12.7795±0.528$^{ab}$ | 227.35±21.55$^{b}$ | 861.1±116.6$^{a}$ |

Means±SEM

Each value is the mean for ten replicates.

$^{a-c}$Means with different superscript within the same column are significantly different($p<0.05$).

로 보고되고 있다[20,21]. 이 경우 물과 전분의 비율이나 반응 온도, pH 등 여러 조건에 따라 반응 속도와 생성물의 종류 및 비율이 달라질 수 있다[20,22]. 전분의 가교결합시 전분이 가지고 있던 하이드록실기가 소모되고 chain의 길이가 길어지게 되어 결국 본래의 전분에 비해 가교결합 전분은 상대적으로 소수성을 띄게 된다. 따라서 가교결합 전분과 고분자간의 상용성이 증가되고 전분 분자사이에 결합력이 상승됨으로써 필름의 기계적 강도가 증가한 것으로 사료되었다. 또한 가교결합 전분의 호화온도는 무처리 전분의 호화온도보다 높아 고온에서도 입자가 쉽게 파괴되지 않는 성질을 갖는다고 보고되었는데[21,23] 이러한 성질이 필름 제조시 적용된 고온에서도 필름의 안정성을 유지하는데 기여했으리라고 생각되었다.

### Starch/PE 필름의 열분해 특성

**열분해에 의한 필름의 carbonyl index 변화:** 고분자 필름의 산화적 생산물로서 ketone, aldehyde 등의 carbonyl 화합물이 생성되는데 이것은 FT-IR spectrum에 의해 쉽게 관찰할 수 있다. 따라서 필름의 분해도를 측정하는 하나의 방법으로 합성고분자 물질이 분해될 때 생성되는 carbonyl 화합물의 변화를 측정하는 지표값인 carbonyl index가 자주 사용되고 있다[24,25]. 본 실험에서도 starch/PE film의 산화 정도를 carbonyl 화합물의 생성 정도로 관찰하였다. 실험 결과, 12주의 열처리동안 무처리 감자 전분으로 제조한 필름의 carbonyl index는 변화가 거의 없는 반면, 0.1 CL전분으로 제조한 필름은 4주 이후부터 carbonyl index가 증가하기 시작하였으며, 0.5 CL전분과 2.0 CL전분으로 제조한 필름은 5주 이후부터 그리고 1.0 CL전분으로 제조한 필름은 6주 이후부터 carbonyl index가 증가하기 시작하였다(Fig. 1). 또한 열처리 12주째에는 가교결합 전분으로 제조한 필름의 carbonyl index가 무처리 감자 전분으로 제조한 필름의 carbonyl index와 매우 큰 차이를 보임으로써 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름이 무처리 감자 전분으로 제조한 필름보다 열처리에 의해 더욱 빠르게 산화적 분해가 일어났음을 보여주었다. 이는 필름에 함유된 prooxidant의 작용으로 라디칼이 생성되고 이들이 가교결합 전분에 있는 에스테르기나 하이드록실기와 반응하여 산화적 분해를 촉진시켰기 때문이라고 생각된다. 더욱이 열처리 초기에는 carbonyl index의 값이 별로 증가하지 않다가 열처리 중반부에 급격히 증가하는 것으로 보아 필름에서의 산화반응이 연쇄반응(chain reaction)으로 일어나고 있음을 알 수 있었다.

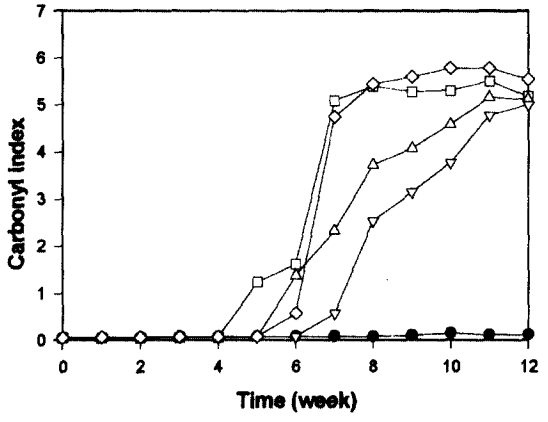


**Fig. 1. Carbonyl index of the crosslinked potato starch/polyethylene films by heat treatment at 70°C for 12 weeks.**
●, Native/PE ; □, 0.1 CL/PE ; △, 0.5 CL/PE ; ▽, 1.0 CL/PE ; ◇, 2.0 CL/PE. Each data point represents the mean for four replicates.

**열분해에 의한 필름의 기계적 성질 변화:** 열처리에 의한 필름의 기계적 성질의 변화는 carbonyl index의 변화와 대체로 일치하였다. 무처리 감자 전분으로 제조한 필름은 열처리시 인장강도, 신장율, 인장에너지 모두 11주 이후가 되어야 유의적으로 감소된 반면, 0.1 CL전분과 2.0 CL전분으로 제조한 필름은 5주 이후, 0.5 CL전분과 1.0 CL전분으로 제조한 필름은 7주 이후부터 기계적 성질들이 유의적으로 감소하여($p<0.05$) 무처리 감자 전분으로 제조한 필름보다 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름의 열분해가 빠른 것을 보여주었다(Table 3, Table 4, Table 5). 또한 측정된 필름의 기계적 성질들은 7주부터 무처리전분과 가교결합 전분으로 제조한 필름사이에서 뚜렷한 차이를 나타내었다. 특히 0.1 CL전분으로 제조한 필름은 열분해로 5주부터 급격히 필름의 기계적 강도가 약화되고 7주부터는 필름이 부서져 기계적 강도를 측정할 수 없을 정도가 되었다. 표에 기계적 특성값이 나타나지 않은 경우(ND)는 필름이 열처리에 의해 열분해되어 필름이 부서져 기계적 특성값을 측정하지 못한 경우이다. 0.5 CL과 1.0 CL전분으로 제조한 필름은 열처리 후 11주부터 2.0 CL전분으로 제조한 필름은 9주부터 그들의 기계적 강도가 상실될 정도로 열분해 되었음을 확인할 수 있었다.

### Starch/PE 필름의 생분해 특성

**생분해에 의한 필름의 carbonyl index 변화:** *P. aeruginosa*를 접종하여 4주간 배양한 Starch/PE 필름의

**Table 3. Tensile strength of the crosslinked potato starch/polyethylene films by heat treatment at 70°C for 12 weeks**
(unit: MPa)

| Week | Type of film | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Native/PE | 0.1 CL/PE | 0.5 CL/PE | 1.0 CL/PE | 2.0 CL/PE |
| 0 | $^{C}10.280^{a}$ | $^{B}12.181^{a}$ | $^{C}10.555^{a}$ | $^{A}12.701^{a}$ | $^{A}12.936^{a}$ |
| 1 | $^{A}10.917^{a}$ | $^{A}11.123^{ab}$ | $^{B}9.232^{b}$ | $^{A}11.378^{ab}$ | $^{A}10.908^{b}$ |
| 2 | $^{C}10.202^{a}$ | $^{B}11.260^{ab}$ | $^{D}9.330^{b}$ | $^{A}11.976^{ab}$ | $^{BC}10.760^{b}$ |
| 3 | $^{A}10.496^{a}$ | $^{AB}10.349^{b}$ | $^{C}8.526^{b}$ | $^{AB}10.476^{b}$ | $^{B}10.114^{b}$ |
| 4 | $^{C}10.104^{a}$ | $^{B}10.898^{b}$ | $^{D}8.771^{b}$ | $^{A}11.760^{ab}$ | $^{BC}10.555^{b}$ |
| 5 | $^{B}9.584^{a}$ | $^{B}8.555^{c}$ | $^{B}8.604^{b}$ | $^{A}11.015^{ab}$ | $^{B}8.771^{c}$ |
| 6 | $^{B}9.143^{a}$ | $^{C}6.066^{d}$ | $^{B}8.448^{b}$ | $^{A}11.388^{ab}$ | $^{B}8.359^{cd}$ |
| 7 | $^{A}9.692^{a}$ | ND[1)] | $^{BC}6.880^{cd}$ | $^{AB}8.693^{c}$ | $^{C}5.782^{e}$ |
| 8 | $^{A}10.202^{a}$ | ND | $^{BC}7.419^{c}$ | $^{B}8.389^{c}$ | $^{BC}7.742^{d}$ |
| 9 | $^{A}9.369^{a}$ | ND | $^{B}7.134^{cd}$ | $^{B}7.664^{cd}$ | ND |
| 10 | $^{A}9.496^{a}$ | ND | $^{B}6.105^{d}$ | $^{B}6.341^{d}$ | ND |
| 11 | $5.606^{b}$ | ND | ND | ND | ND |
| 12 | $1.333^{c}$ | ND | ND | ND | ND |

Each value is the mean for four replicates.
Means with different superscript are significantly different($p<0.05$). $^{A-D}$: Duncan's multiple range test for starch/PE films (row), $^{a-c}$: Duncan's multiple range test for weeks (column)
[1)]ND: not determined.

**Table 4. Percent elongation of the crosslinked potato starch/polyethylene films by heat treatment at 70°C for 12 weeks**
(units: %)

| Week | Type of film | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Native/PE | 0.1 CL/PE | 0.5 CL/PE | 1.0 CL/PE | 2.0 CL/PE |
| 0 | $^{C}210.5^{a}$ | $^{B}253.1^{a}$ | $^{A}279.8^{a}$ | $^{C}227.4^{a}$ | $^{BC}231.7^{a}$ |
| 1 | $^{A}197.2^{a}$ | $^{A}186.1^{b}$ | $^{A}211.2^{b}$ | $^{A}196.0^{bc}$ | $^{A}184.5^{bc}$ |
| 2 | $^{A}198.2^{a}$ | $^{A}192.6^{b}$ | $^{A}179.9^{b}$ | $^{A}210.9^{ab}$ | $^{A}181.7^{bc}$ |
| 3 | $^{A}183.6^{a}$ | $^{A}192.2^{b}$ | $^{A}188.5^{b}$ | $^{A}171.6^{c}$ | $^{A}199.2^{b}$ |
| 4 | $^{A}178.7^{a}$ | $^{A}206.0^{b}$ | $^{A}196.0^{b}$ | $^{A}193.1^{bc}$ | $^{A}168.4^{c}$ |
| 5 | $^{A}155.3^{a}$ | $^{B}46.8^{c}$ | $^{A}184.3^{b}$ | $^{A}174.8^{c}$ | $^{B}59.0^{d}$ |
| 6 | $^{AB}150.0^{a}$ | $^{C}3.3^{d}$ | $^{B}121.1^{c}$ | $^{A}200.7^{abc}$ | $^{C}15.3^{e}$ |
| 7 | $^{A}148.2^{a}$ | ND[1)] | $^{B}22.1^{d}$ | $^{B}30.7^{d}$ | $^{B}3.6^{e}$ |
| 8 | $^{A}175.0^{a}$ | ND | $^{B}7.6^{d}$ | $^{B}9.4^{d}$ | $^{B}6.4^{e}$ |
| 9 | $^{A}157.5^{a}$ | ND | $^{B}4.4^{d}$ | $^{B}5.9^{d}$ | ND |
| 10 | $^{A}145.1^{a}$ | ND | $^{B}3.1^{d}$ | $^{B}5.6^{d}$ | ND |
| 11 | $19.9^{b}$ | ND | ND | ND | ND |
| 12 | $3.5^{b}$ | ND | ND | ND | ND |

Each value is the mean for four replicates.
Means with different superscript are significantly different($p<0.05$). $^{A-C}$: Duncan's multiple range test for starch/PE films (row), $^{a-e}$: Duncan's multiple range test for weeks (column)
[1)]ND: not determined.

FT-IR spectrum에 의한 carbonyl index를 *P. aeruginosa*를 접종하지 않은 대조군 필름과 비교하여 조사하였다. 무처리 감자 전분으로 제조한 필름은 *P. aeruginosa*를 접종하여 배양한 필름과 *P. aeruginosa*를 접종하지 않고 배양한 대조군 필름에서 carbonyl index에 거의 차이가 없었지만, 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름은 1.0 CL/PE 필름을 제외하고는 *P. aeruginosa*를 접종하여 배양한 필름의 carbonyl index가 대조군 필름보다 더 높게 나타났다(Fig. 2). 이것은 가교결합 전분으로 제조한 필름에 미생물이 생성하는 효소에 의한 공격이 더 용이하여 Starch/PE film이 더 쉽게 분해됨으로써 carbonyl기가 더 많이 생성되었다는 것을 의미한다. 또한 대조군들간의 carbonyl index를 비교하면 미생물의 영향력이 배제된 화학반응에 의한 필름의 분해도를 볼 수 있는데, 대조군의 경우에도 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름의 carbonyl index가 무처리 감자 전분으로 제조한 필름의 carbonyl index보다 모두 높게 나타났다. 이는 배양동안에 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름에서 prooxidant와 배양 환경에 의해 필름의 산화반응이 더 많이 일어났음을 나

**Table 5. Strain energy of the crosslinked potato starch/polyethylene films by heat treatment at 70°C for 12 weeks**
(unit: KJ)

| Week | Type of film | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Native/PE | 0.1 CL/PE | 0.5 CL/PE | 1.0 CL/PE | 2.0 CL/PE |
| 0 | $^{B}661.5^{a}$ | $^{A}973.1^{a}$ | $^{A}958.4^{a}$ | $^{A}906.5^{a}$ | $^{A}938.8^{a}$ |
| 1 | $^{A}685.0^{a}$ | $^{A}666.4^{b}$ | $^{A}655.6^{b}$ | $^{A}717.4^{bc}$ | $^{A}637.0^{b}$ |
| 2 | $^{B}656.6^{a}$ | $^{AB}707.6^{b}$ | $^{B}565.5^{b}$ | $^{A}813.4^{ab}$ | $^{B}624.3^{b}$ |
| 3 | $^{A}604.7^{a}$ | $^{A}643.9^{b}$ | $^{A}539.0^{bc}$ | $^{A}571.3^{d}$ | $^{A}641.9^{b}$ |
| 4 | $^{B}573.3^{a}$ | $^{A}722.3^{b}$ | $^{B}577.2^{b}$ | $^{A}728.1^{bc}$ | $^{B}564.5^{b}$ |
| 5 | $^{A}473.3^{a}$ | $^{B}142.1^{c}$ | $^{A}531.2^{bc}$ | $^{A}618.4^{cd}$ | $^{B}166.6^{c}$ |
| 6 | $^{B}427.3^{a}$ | $^{C}3.9^{c}$ | $^{B}352.8^{c}$ | $^{A}730.1^{bc}$ | $^{C}36.3^{d}$ |
| 7 | $^{A}460.6^{a}$ | ND[1)] | $^{B}51.9^{d}$ | $^{B}82.3^{e}$ | $^{B}4.9^{d}$ |
| 8 | $^{A}586.0^{a}$ | ND | $^{B}16.7^{d}$ | $^{B}19.6^{e}$ | $^{B}11.8^{d}$ |
| 9 | $^{A}509.6^{a}$ | ND | $^{B}6.9^{d}$ | $^{B}13.7^{e}$ | ND |
| 10 | $^{A}472.4^{a}$ | ND | $^{B}4.9^{d}$ | $^{B}10.8^{e}$ | ND |
| 11 | $34.3^{b}$ | ND | ND | ND | ND |
| 12 | $25.5^{b}$ | ND | ND | ND | ND |

Each value is the mean for four replicates.
Means with different superscript are significantly different($p<0.05$). $^{A-C}$: Duncan's multiple range test for starch/PE films (row), $^{a-e}$: Duncan's multiple range test for weeks (column)
[1)]ND: not determined.

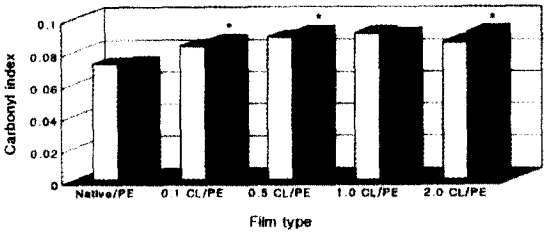


**Fig. 2. Carbonyl index of the crosslinked potato starch/ polyethylene films incubated with *Pseudomonas aeruginosa* for 4 weeks.**
□, Control ; ▨, Incubated with *P. aeruginosa*. Each data represents the mean for four replicates. * means that the film incubated with *P. aeruginosa* is significantly different from the control film at $p<0.05$.

타내는 것으로 이렇게 증가된 산화반응이 필름의 생분해를 더욱 촉진시키는데 도움을 주었을 것으로 추정되었다. 이러한 현상은 고분자의 분해가 자동산화 및 기타 주변 환경에 의해 상승되어 일어난다는 Albertsson 등[24]의 보고와도 일치하는 것이었다.

**생분해에 의한 필름의 기계적 성질 변화:** 생분해에 의한 필름의 기계적 성질 변화는 FT-IR spectrum에 의한 carbonyl index의 변화와 일치하였다. 즉 무처리 감자 전분으로 제조한 필름은 *P. aeruginosa*를 접종하여 배양한 필름과 대조군 필름의 기계적 특성 사이에 거의 차이가 없는 반면 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름에서는 대부분 *P. aeruginosa*를 접종하여 배양한 필름이 대조군 필름에 비해 거의 모든 기계적 성질들이 저하되었다(Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5). 특히 0.1 CL전분과 1.0 CL전분으로 제조된 필름에서는 *P. aeruginosa*를 처리한 필름이 대조군에 비해 신장율, 인장에너지가 크게 낮아져 필름의 생분해가 활발히 일어났음을 보여주었다(Fig. 4, Fig. 5). 전분이 포함된 필름에서 생분해시 기계적 강도가 감소되는 원인은 1차적으로 기질 분자내에 포함된 전분이 미생물에 의해 분해되기 때문이다[26]. 따라서 본 실험에서 가교결합 전분으로 제조된 필름의 생분해가 더 빠르게 일어난 것은 가교결합시킨 전분이 무처리 감자 전분보다 *P. aeruginosa*의 공격에 더 민감하여 필름이 더 쉽게 생분해되었다는 것을 의미한다. 한편 필름의 생분해도를 측정하기 위한 매립과 같은 대부분의 실험들은 온도, 습도 등의 변화가 심한 환경하에서 1년~10년이 소요되는데 비해[28-29] 본 실험에서 사용한 pure culture 방법은 일정한 조건하에서 단기간내에 필름의 생분해도를 측정할 수 있는 장점을 보여주었다.

**생분해에 의한 필름의 형태적 특성 분석:** *P. aeruginosa*를 처리한 필름과 *P. aeruginosa*를 처리하지 않은 필름의 형태를 주사전자 현미경을 이용하여 관찰하였다(Fig. 6). 대조군 필름(A)에서는 초기의 필름 형태에 비해 거의 변화가 없었으나 *P. aeruginosa*를 접종하여 배양한 필름에서는 미생물의 대사과정에서 생성되는 효소의 작용으로 전분 입자와 필름이 파괴된 것을 볼 수 있었다. 따라서 이러한 전분의 분해가 필름의 연속성을 저하시켜 결국 필름구조의 붕괴 및 기계적 특성의 감소를 일으킨 것으로 사료되었다.

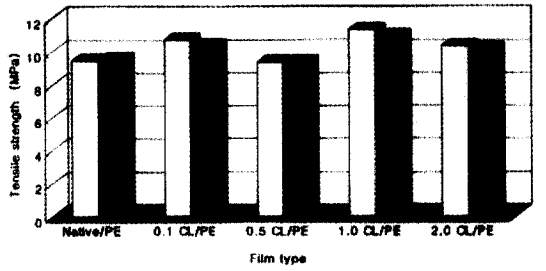


**Fig. 3. Tensile strength of the crosslinked potato starch/ polyethylene films incubated with *Pseudomonas aeruginosa* for 4 weeks.**
□, Control ; ▨, Incubated with *P. aeruginosa*. Each data represents the mean for four replicates.

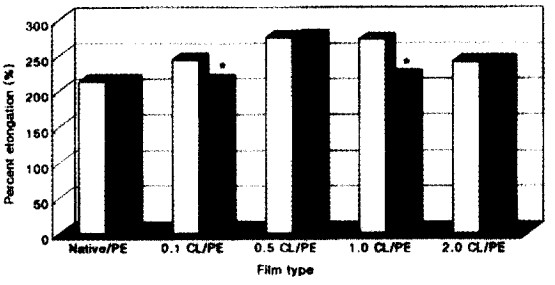


**Fig. 4. Percent elongation of the crosslinked potato starch/ polyethylene films incubated with *Pseudomonas aeruginosa* for 4 weeks.**
□, Control ; ▨, Incubated with *P. aeruginosa*. Each data represents the mean for four replicates. * means that the film incubated with *P. aeruginosa* is significantly different from the control film at $p<0.05$.

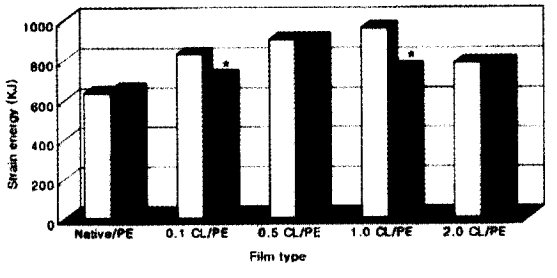


**Fig. 5. Strain energy of the crosslinked potato starch/ polyethylene films incubated with *Pseudomonas aeruginosa* for 4 weeks.**
□, Control ; ▨, Incubated with *P. aeruginosa*. Each data represents the mean for four replicates. * means that the film incubated with *P. aeruginosa* is significantly different from the control film at $p<0.05$.

## 요 약

0.1, 0.5, 1.0, 2.0% epichlorohydrin으로 가교결합시킨 감자 전분을 각각 5% 첨가한 polyethylene cast 필름을 제조하여 이들의 기계적 성질 및 열분해 특성, 생분해 특성을 분석하였다. Instron으로 측정한 필름의 기계적 성질에서는 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름이 무처리 감자 전분으로 제조한 필름보다 인장강도, 신장율, 인장에너지 모두가 더 높게 나타나 필름의 기계적 강도가 향상되었음을 알 수 있었다. FT-IR과 Instron으로 측정한 필름의 열분해 특성에서는 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름이 무처리 감자 전분으로 제조한 필름보다 빠르게 열분해됨이 확인되었다. 또한 필름의 생분해 특성에서도 가교결합 감자 전분으로 제조한 필름이 무처리 감자 전분으로 제조한 필름보다 생분해 정도가 더 뛰어난 것으로 나타났다.

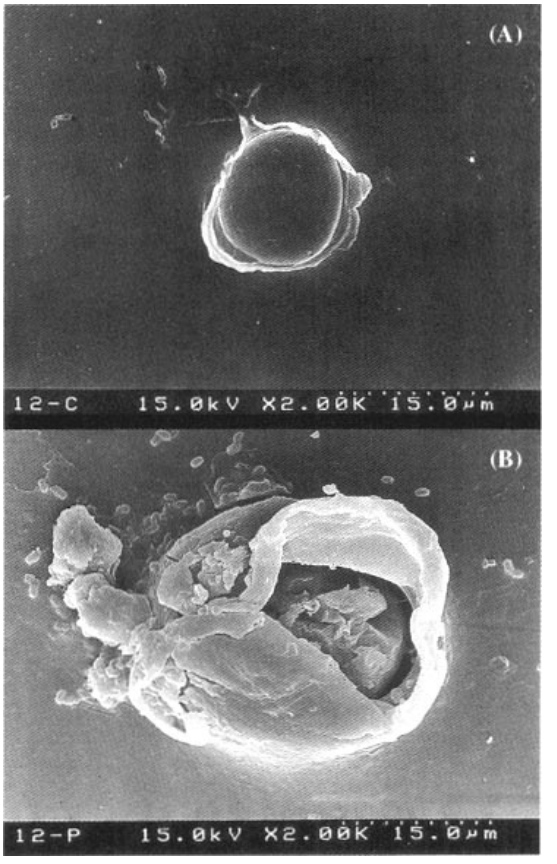


**Fig. 6. Scanning electron micrograph(×2,000) of the crosslinked potato starch/polyethylene films incubated with *Pseudomonas aeruginosa* for 4 weeks.** A, Control ; B, Incubated with *P. aeruginosa*.

## 감사의 글

본 연구는 농림부의 농림특정연구사업 지원으로 수

행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 본 연구에 도움을 주신 기초과학지원연구소 대구분소에도 감사드립니다.

## 문 헌


1. Wei, S. and Nikolov, Z.L. Accelerated degradation studies of starch-filled polyethylene films. Ind. Eng. Chem. Res. 31: 2332-2339 (1992)
2. Griffin, J.L. Biodegradable fillers in thermoplastic. Adv. Chem. Ser. 134: 159-170 (1974)
3. Otey, F.H., Mark, A.M., Mehltretter, C.L. and Russell, C.R. Starch-based film for degradable agricultural mulch. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 13: 90-92 (1974)
4. Otey, F.H., Westhoff, R.P. and Doane, W.M. Starch-based blown films. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 26: 1659-1663 (1980)
5. Otey, F.H. and Westhoff, R.P. Starch-based films. Preliminary diffusion evaluation. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23: 284-287 (1984)
6. Otey, F.H., Westhoff, R.P. and Doane, W.M. Starch-based degradable plastic films. pp. 39-40. In: Proceedings of symposium on degradable plastics, The Society of Plastics Industry, Inc. Washington, D.C., USA (1987)
7. Kim, M., Pometto III, A.L., Johnson, K.E. and Fratzke, A.R. Degradation studies of novel degradable starch-polyethylene plastics containing oxidized polyethylene and prooxidant. J. Environ. Polym. Degrad. 2: 27-38 (1994)
8. Otey, F.H., Westhoff, R.P. and Russell, C.R. Biodegradable films from starch and ethylene-acrylic acid copolymer. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 16: 305-308 (1977)
9. Swanson, C.L., Westhoff, R.P. and Doane, W.P. Modified starches in plastic films. In: Proceedings of the Corn Utilization Conference II. National Corn Growers Association, Columbus, OH, USA (1988)
10. Rutenberg, M.W. and Solarek, D. Starch derivatives: production and uses. pp. 324-331. In: Starch Chemistry and Technology, 2nd ed. Whistler, R. L. Bemiller, J. N. and Paschall, E. F. (eds.). Academic Press, New York, USA (1984)
11. Griffin, J.L. Synthetic resin sheet material. U.S. Patent 4,021,388 (1977)
12. Narayan, R. and Wool, R. Overview of ASTM subcommitte(D-20.96)-activities on environmentally degradable plastics. In: Proceedings of the Corn Utilization Conference III. National Corn Growers Association. St. Louis, MO, USA (1990)
13. Maddever, W.J. Modified starch-based biodegradable plastics. Plastics Engineering pp. 31-34 (1989)
14. Lee, S.Y., Pyun, Y.R., Cho, H.Y., Yu, J.H. and Lee, S.K. Flow behaviors of native and gelatinized rice starch solutions. Korean J. Food Sci. Technol. 16: 29-36 (1984)
15. Jane, T., Xu, A., Radosavljevic, M. and Seib, P.A. Location of amylose in normal starch granules. I. Susceptibility of amylose and amylopectin to cross-linking reagents. Cereal Chem. 69: 405-410 (1992)
16. ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. ASTM designation D 882-90. In: Annual Book of ASTM Standards. 08.01. American Society for Testing Materials. Philadelphia, PA, USA (1991)
17. Pometto III, A.L., Johnson, K. and Kim, M. Pure culture and enzymatic assay for starch-polyethylene degradation with *Streptomyces* species. J. Environ. Polym. Deg. 1: 213-221 (1993)
18. ASTM. Standard practice for determining resistance of plastics to bacteria. ASTM designation G 22-76. In: Annual Book of ASTM Standards. 08.03. American Society for Testing Materials. Philadelphia, PA, USA (1990)
19. SAS Institute, Inc. Statistical Analysis System. User's Guide, version 6.12. SAS Institute, Inc., Cary, NC., USA (1985)
20. Hollinger, G., Kuniak, L. and Marchessault, R.H. Thermodynamic aspects of gelatinization and swelling of crosslinked starch. Biopolymers 13: 879-890 (1974)
21. Kartha, K.P.R. and Srivastava, H.C. Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers. part II. Starch reaction mechanism and physicochemical properties of modified starch. Stärke 37: 297-306 (1985)
22. Kartha, K.P.R. and Srivastava, H.C. Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers. part I. Starch reaction kinetics. Stärke 37: 270-276 (1985)
23. Lee, S.J. and Kim, M. Physicochemical properties of potato starches crosslinked with epichlorohydrin. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 28: 132-139 (1999)
24. Albertsson, A.C. and Banhidi, Z.G. Microbial and oxidative effects in degradation of polyethylene. J. Appl. Polym. Sci. 25: 1655-1671 (1980)
25. Kim, M. and Pometto III, A.L. Thermal- and bio-degradation of starch-polyethylene films containing high molecular weight oxidized-polyethylene. J. Food Sci. Nutr. 3: 27-35 (1998)
26. Shin, Y.S and Shin, B.Y. Photo- and bio-degradation of high density polyethylene film containing starch and calcium carbonate. Polymer(Korea). 18:613-621 (1994)
27. Aminabhave, T.M. and Balundgi. R.H. A review on biodegradable plastics. Polym.-Plast. Technol. Eng. 29: 235-261 (1990)
28. Albertsson, A.C., Vanhidi, Z.G. and Beyer-Ericsson, L.L. Biodegradation of synthetic polymers. III. The liberation of $^{14}CO_2$ by molds like *Fusarium redolens* from $^{14}C$ labeled pulverized high-density polyethylene. J. Appl. Polym. Sci. 22: 3435-3447 (1978)
29. Albertsson, A.C. Biodegradation of synthetic polymers. II. A limited microbial conversion of $^{14}C$ in polyethylene to $^{14}CO_2$ by some soil fungi. J. Appl. Polym. Sci. 22: 3419-3433 (1978)


(2000년 8월 8일 접수)