

전분을 충전한 수성 아크릴레이트 필름의 생분해 특성

김 정 두 · 감 상 규 · 주 창 식 · 이 민 규
부경대학교 응용화학공학부, 제주대학교 토목환경공학부
(2004년 7월 26일 접수; 2004년 11월 30일 채택)

Biodegradation Characteristics of Starch-Filled Waterborne Acrylate Film

Jung-Du Kim, Sang-Kyu Kam, Chang-Sik Ju and Min-Gyu Lee

Division of Applied Chem. Eng., Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Division of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

(Manuscript received 26 July, 2004; accepted 30 November, 2004)

The starch-filled waterborne acrylate (SWAC) films were prepared. The structures and properties of SWAC films were investigated by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and strength test. The biodegradability of SWAC film was also studied by determination of reduced sugar products after enzymatic hydrolysis. The surface morphology of the SWAC film was investigated by scanning electron microscopy (SEM).

The results showed that the tensile strength and elongation of SWAC film decreased with the increase of starch content. The SWAC film showed significantly higher water absorbed content than waterborne acrylate film. The biodegradability of SWAC film increased as the content of starch increased. The biodegradation of starch in SWAC film by α -amylase was about 77% of that of pure starch.

Key Words : Biodegradation, α -amylase, Starch, Waterborne Acrylate Copolymer, Enzyme

1. 서 론

합성 고분자의 대부분은 자연환경 중에서 극히 안정하기 때문에 해양, 해저, 땅속 등의 환경 중에 반영구적으로 체류하여 환경에 여러 가지 영향을 끼치고 있다. 이와 같이 환경의 힘만으로는 분해되지 않는 합성 고분자 물질이 대량으로 사용되고 미처리 상태로 환경 중에 배출됨으로써 합성 고분자 폐기물에 의한 해양오염이나 합성 고분자 폐기물을 포함한 도시 쓰레기가 세계 각국에서 커다란 사회 문제가 되고 있다. 따라서 최근 환경 친화적인 생분해성 고분자물질의 개발 필요성이 점차 높아지고 있다¹⁾.

일반적으로 천연고분자에는 단백질, 핵산, 다당류,

폴리에스테르 등이 있는데 석유계 플라스틱에 없는 생체친화성이나 자연 분해성 등을 구비하고 있다. 이러한 천연고분자를 대상 고분자와 블렌딩함으로써 생분해성을 부여 할 수 있다. 이들 천연고분자들 중에서 전분은 비교적 손쉽게 다량으로 얻을 수 있는 천연물으로써 생분해성이 뛰어나고 가격이 저렴하기 때문에 분해성 플라스틱, 전분충전 필름, 농업용 재료, 의약품 재료등 많은 분야에서 적용되고 있으며^{2,3)}, polyvinyl alcohol(PVA)⁴⁾, 저밀도폴리에틸렌(LDPE)⁵⁾와 같은 고분자에 전분을 블렌딩하여 사용하고 있다. 합성 고분자 물질에 생분해성을 부여하기 위한 방안으로 전분을 첨가제로 하는 연구로써 Griffin⁶⁾은 건조입자상 전분을, Otey와 Westhoff⁷⁾, Otey 등⁸⁾은 젤라틴화한 전분을, Griffin⁹⁾은 변성전분을 사용하였다. 또한 Otey 등¹⁰⁾은 PVA와 변성전분 혼합물을 이용하여 수용성인 포장용 고분자 물질을 개발하였다.

특히, 폴리에틸렌 등에 전분을 혼입한 분해성 고

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Applied Chem. Eng., Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1468
E-mail : mglee@pknu.ac.kr

분자 재료가 미국이나 캐나다에서 실용화되고 있으며, 최근에는 일본과 국내에서도 제조되고 있다. 캐나다의 St. Lawrence Starch 사는 실란 카프링제로 처리한 전분과 옥수수기름 등의 자동산화제를 혼합한 폴리에틸렌의 마스터 바치를 제조하였으며, 옥수수기름등의 자동산화제가 토양중의 금속염과 반응하여 과산화물을 형성하고 이 과산화물이 폴리에틸렌쇄를 파괴하며 15%의 전분을 포함한 폴리에틸렌은 6개월 만에 분해되고, 6%의 전분을 포함한 것은 3~5년에 분해된다고 보고하였다¹¹⁾.

합성 고분자 물질중의 하나인 acryl 계 공중합체는 기능성 모노머를 이용하여 용도에 맞추어 물성을 조절할 수 있는 장점이 있어 그 용도가 매우 넓다¹¹⁾. 아크릴계 공중합체는 보통 용제형과 유화형으로 크게 구분되며 용제형은 톨루엔, 에틸아세테이트와 같은 유기용매를 사용하여 제조된다. 그러나 유화형 수성 아크릴 공중합체는 제조하는 과정에서 물을 사용하기 때문에 작업자에서 무독하며, VOC 등과 같은 공해물질을 배출하지 않는 장점을 지니고 있다¹²⁾.

따라서 본 연구에서는 전보¹⁴⁾에서 수행한 용제형 아크릴레이트 대신 환경 친화적인 수성 아크릴 공중합체를 직접 합성하고 이를 전분과 블렌딩하여 제조한 전분 충전 수분산성 아크릴레이트(SWAC) 필름의 효소에 의한 생분해능을 검토하였다. 또한 전분 함량에 따른 SWAC의 열적 특성, 물리적 특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 시약

수성 아크릴 공중합체 제조시 사용된 아크릴 단량체로는 공업용 vinyl acetate monomer(VAM), butyl acrylate monomer(BAM)를 사용하였다. 안정제로는 YAKURI chemical 사의 PVA를 사용하였으며, 접착력을 부여하기 위해 공업용 acrylic acid

(AA)를 사용하였다. 개시제로는 수용성 레독스계인 ammouim persulfate(APS, 공업용)를 사용하였으며, 계면활성제로는 anionic surfactant인 nonylphenyl type surfactant(40 mol)를 사용하여 pre-emulsion을 제조하였다. 필름의 분해도를 측정하기 위하여 사용한 효소는 bacillus로부터 추출된 α -amylase를 Sigma(A6380)에서 구입하여 사용 사용하였다.

2.2. 수성 아크릴레이트 합성

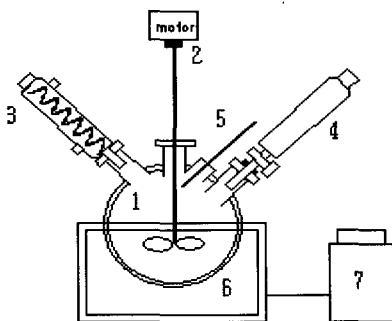
수분산성 아크릴레이트 공중합체 합성은 Fig. 1과 같이 교반기, 환류냉각기, dropping funnel, 온도계가 장착된 1 l 사구플라스크를 사용하였다. 온도 조절은 heating mantle과 슬라이닥스를 이용하였고, 고른 분산을 위해 고속교반기를 사용하였다. 물과 surfactant 1.7 g이 들어있는 비이커에 VAM 540 g, BAM 18 g, AA 12 g를 넣어 pre-emulsion을 제조하였고, PVA(Mw 1500) 84 g와 H₂O 900 g를 혼합하여 4구 플라스크에 투입한 후 pre-emulsion과 개시제 1.6 g를 투입 시키면서 반응시켰다. 반응조건은 80°C에서 3시간 교반시켜 수분산성 아크릴 공중합체를 제조하였다.

2.3. 전분 충전 수성 아크릴레이트 블랜드 필름의 제조

합성한 수성 아크릴레이트 공중합체와 전분을 블렌딩하여 전분의 함량을 각각 5(SWAC-5), 10(SWAC-10), 20(SWAC-20) 및 30(SWAC-30) wt%가 되게끔 하여 전분충전 수성 아크릴레이트 필름을 제조하였다. 먼저 3구 플라스크에 일정량의 전분과 물을 혼합시킨 후 온도를 서서히 증가시키면서 80°C에서 약 30분간 호화시킨 다음 수성 아크릴레이트 공중합체를 투입시켜 85°C에서 30분간 혼합시킨 후 50°C에서 10시간 건조시켜 전분충전 수성아크릴레이트 필름을 제조하였다.

2.4. 분석

제조한 수성 아크릴 공중합체의 분자구조와 공중



1. 4-neck round flask
2. mechanical stirrer
3. condenser
4. dropping funnel
5. thermometer
6. heating mantle
7. slidac

Fig. 1. Experimental apparatus.

합체의 합성여부를 확인하기 위하여 적외선분광기(FT-IR, FT/IR-5300, Jasco) 분석을 하였다. 열적특성은 열중량 분석기(PERKIN-ELMER, TGA 7)를 이용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 이때 시료는 질소분위기하에 상온에서부터 700°C까지 10°C/min로 측정하였다. 인장강도와 신장율과 같은 물리적 특성은 인장시험기(Testometric, MICOR 350)를 이용하였으며, gauge length는 20 mm, cross-head speed는 10 mm/min으로 하고, 시료의 두께는 0.2 mm ± 0.02 mm, 폭은 3 mm로 하였다. 또한 ISO62-1980(E)에 의거하여 필름의 흡수율을 측정하였다. 필름을 25°C 물에 24 h 및 96 h 간 담지 시킨 다음 필름의 건조무게(W₁)를 먼저 잰 후 물이 흡수된 필름의 무게(W₂)를 구하여 흡수율을 식(1)에 대입하여 필름의 흡수율(W_{H2O})을 계산하였다.

$$W_{H_2O} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100 \quad (1)$$

합성한 SWAC의 분해도는 측정하기 위하여 수성 아크릴레이트 공중합체와 전분을 블렌딩하여 전분의 함량을 각각 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%가 되게끔 하여 수분산성 전분충전 아크릴레이트 필름을 제조하였다. 필름의 크기를 0.5 cm × 0.5 cm × 0.4 mm로 자르고 이를 10 mg 채취한 뒤 0.1 M 완충용액 1 mL가 들어있는 시험관에 넣고(이때 전분의 농도를 환산하면 각각 1, 2, 3 mg/mL) 80°C로 조절된 shaking water bath에 담그고 용액의 온도가 80°C에 달했을 때 효소용액 1 mL를 시험관에 주입하여 일정시간 반응시킨 다음 DNS 방법¹³⁾으로 환원당 농도를 측정하여 생분해도를 측정하였다.

또한 효소 반응 후의 필름은 건조시킨 다음 금으로 코팅 처리하여 주사전자현미경(scanning electron micrograph, Hitachi, S-2700)을 사용하여 사진을 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 본 연구에서 합성한 수성 아크릴레이트 공중합체(WAC)에 전분의 함량을 각각 10%(SWAC-10), 20%(SWAC-20), 30%(SWAC-30)로 달리하여 블렌딩한 필름의 FT-IR 결과를 나타낸 것이다. 전분을 블렌딩하지 않은 수성 아크릴레이트 공중합체(WAC 또는 SWAC-0)의 특정 피크를 보면 1000~1050 cm⁻¹에서 나타나는 CH₂=CH기와 1730 cm⁻¹에서 나타나는 C=O기의 특정 흡수대를 볼 수 있다. 또한, 전분을 충전한 수성 아크릴레이트(SWAC-10, 20, 및 30)의 경우를 보면 전분을 구성하는 α-D-glucose 단위의 -OH기에 기인하는 폭넓은 흡수 피크가 3450 cm⁻¹ 부근에서 나타나고 있으며, 전분 함량이 증가할수록 피크 폭이 넓어지는 것을 알 수 있다.

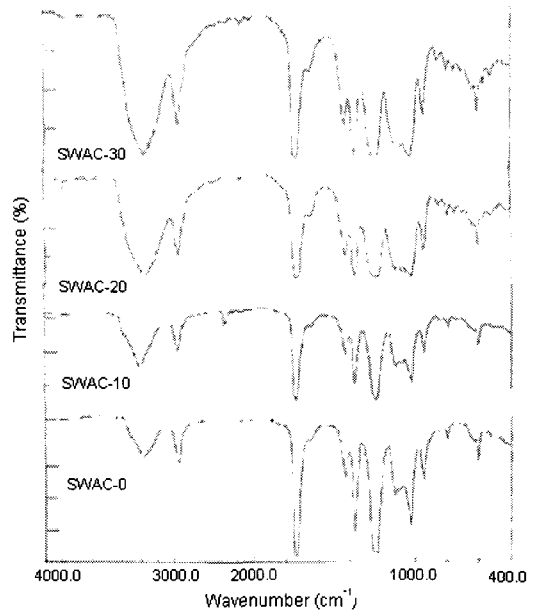


Fig. 2. FT-IR spectra of SWAC-0 (WAC), SWAC-10, SWAC-20, and SWAC-30.

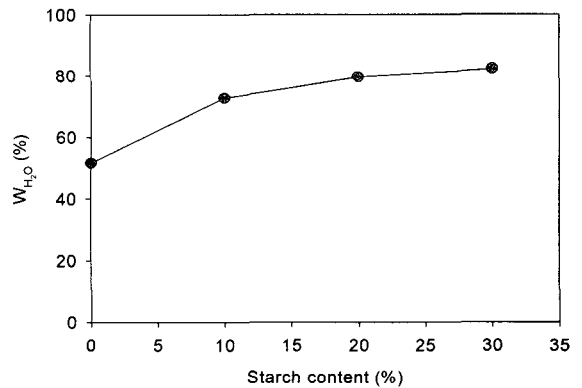


Fig. 3. Effect of starch content on absorbed water content of SWAC.

Fig. 3은 SWAC 필름이 전분 함량에 따른 필름의 수분 흡수율에 대한 영향을 살펴본 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 전분이 충전되지 않은 WAC의 경우보다 전분이 충전된 SWAC의 흡수율이 높았으며 전분 함량이 증가할수록 필름의 흡수율은 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 전분의 함량을 10%, 20%, 30%로 달리하여 제조한 전분충전 아크릴레이트 필름의 생분해 결과를 나타낸 것이다. 실험은 효소농도 100 units/mL로 고정하고 pH 7.0, 온도 80°C에서 수행하였다.

그림에서 보여 지듯이 필름 내 전분의 함량이 증가 (이 경우 전분의 농도를 환산하면 1, 2, 3 mg/mL) 할수록 분해생성물인 환원당의 농도가 증가하였다. 이 경우 필름에 충전된 전분은 식 (2)와 같이 α -amylase에 의해 빠르게 dextrin, maltotriose, glucose으로 분해되고 곧이어 중간 생성물인 dextrin이 maltotriose, maltose, glucose로 분해됨으로써 전분의 함량이 증가할수록 환원당의 농도가 증가하는 것으로 사료된다²¹⁾. 또한 전보¹⁴⁾에서 연구한 순수 전분을 효소 분해시킨 경우와 동일한 농도의 전분을 유성 아크릴 공중합체에 블렌딩한 필름의 효소 분해를 비교해 보면 본 연구에서의 SWAC 필름의 분해능은 순수 전분에 비해 낮은 분해능을 보였다. 또한 전분 충전 유성 아크릴 공중합체 블렌딩한 전보¹⁴⁾의 결과와 비교시에는 다소 높은 분해능을 나타내었다. 이는 필름상의 전분이 호화 정도와 필름 상으로 효소가 침투하기가 유성 아크릴레이트 필름 보다는 수성 아크릴레이트 필름이 더 침투능이 향상되어 분해능이 더 높게 나타나는 것으로 사료된다.

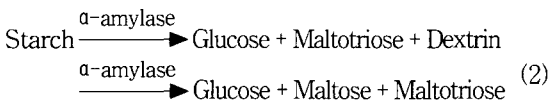


Fig. 5는 효소 농도를 증가시키에 따라 SWAC

필름의 분해도를 살펴본 것이다. 실험은 필름내의 전분 농도를 2 mg/mL로 고정하고 pH 7.0, 온도 80°C에서 수행하였다. 그림에서 보는 바와 같이 효소 농도가 증가할수록 필름의 분해 생성물인 환원당의 농도가 증가하지만 100 unit/mL까지는 급격히 증가하다가 그 이상에서 환원당의 농도가 더 이상 증가하지 않고 거의 일정한 수준이 되는 것을 알 수 있었다. 이는 2mg/mL의 전분을 가수분해하는 데는 효소의 농도가 100 unit/mL가 적당한 것을 의미하며, 이 효소 농도에서 분해 가능한 전분은 모두 분해하였기 때문에 효소의 농도가 100 unit/mL 이상에서는 분해되는 환원당의 농도가 증가하지 않고 일정하게 나타나는 것으로 생각된다. 또한 순수전분의 경우에 생성되는 환원당의 농도와 전분 충전 아크릴레이트 필름의 경우에 생성되는 환원당의 농도로부터 SWAC 필름의 생분해도를 구한 결과를 Table 1에 나타내었다. 전분충전 수성 아크릴레이트 필름의 경우는 평균적으로 충전된 전분의 약 77.2% 정도가 분해되는 것으로 나타났으며, 전분충전 유성 아크릴레이트의 생분해도에 대한 전보의 연구¹⁴⁾에서 밝힌 48.6% 보다는 높게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 6은 전분 함량을 0%, 10%, 20%, 30%로 변화시키면서 블렌딩한 SWAC 필름의 인장강도와 신장율을 나타낸 것이다. 전분함량이 증가할수록 인장

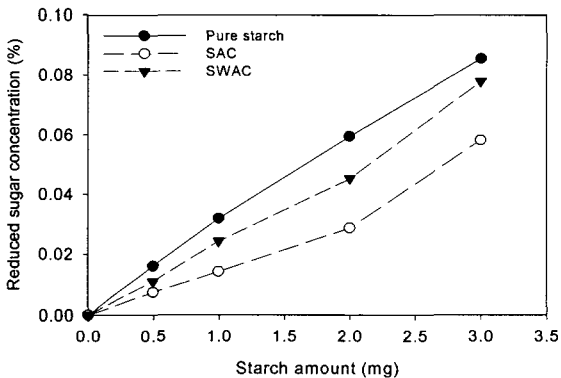


Fig. 4. Comparison of biodegradation of pure starch, SAC, and SWAC by α -amylase.

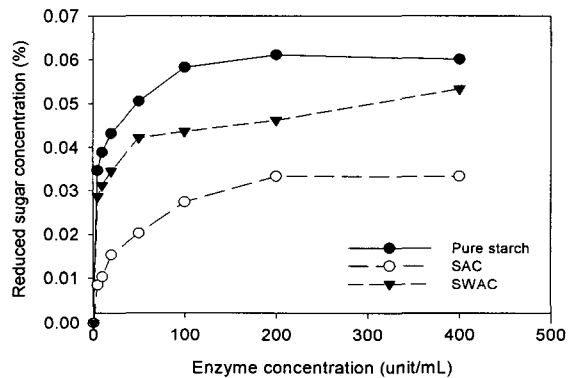


Fig. 5. Effect of α -amylase concentration on the biodegradation of pure starch, SAC and SWAC (starch : 2mg/mL, pH : 7.0, temperature : 80°C).

Table 1. Degradation of SWAC by α -amylase

Starch content (%)	Reduced sugar concentration of pure starch(%)	Reduced sugar concentration of SWAC film(%)	Degradation (%)
10	0.0318	0.0242	76.1
20	0.0593	0.0451	76.0
30	0.0853	0.0677	79.4
Average			77.2

전분을 충전한 수성 아크릴레이트 필름의 생분해 특성

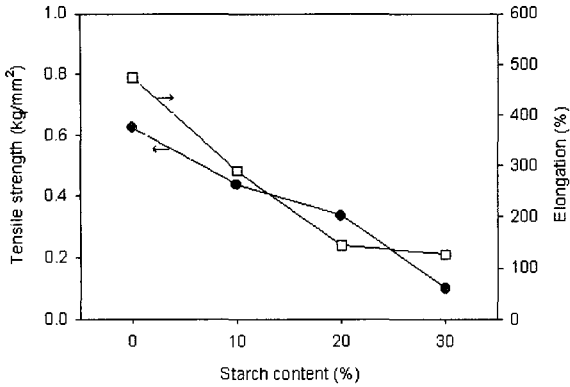


Fig. 6. Mechanical properties of SWAC as a function of starch content.

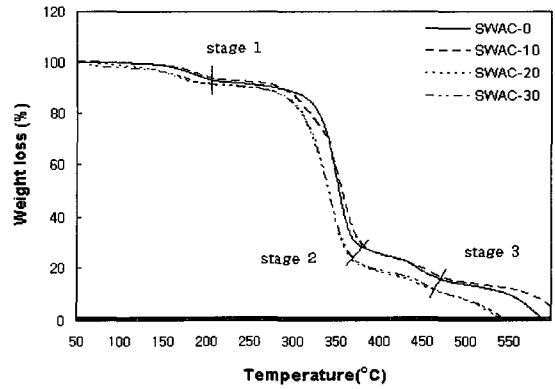
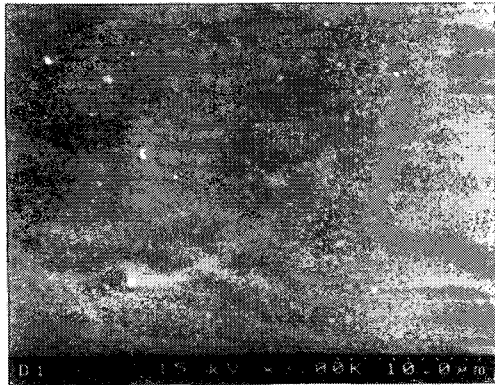


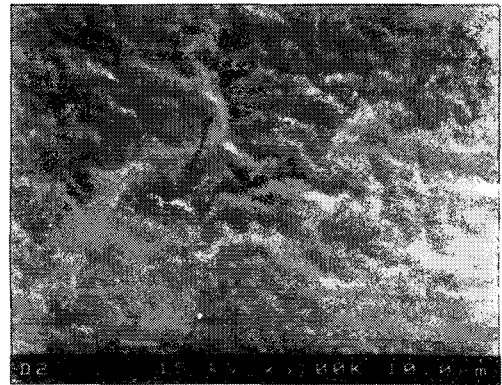
Fig. 7. TGA thermograms of SWAC film as a function of starch content.

Table 2. TGA result for SWAC film

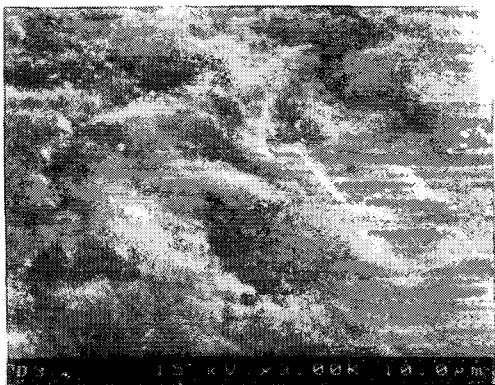
	Temperature(°C)	Weight loss(%)	Composition
Stage 1	209	93.4	Moistures
Stage 2	376	30.6	WAC
Stage 3	482	15.3	Starch



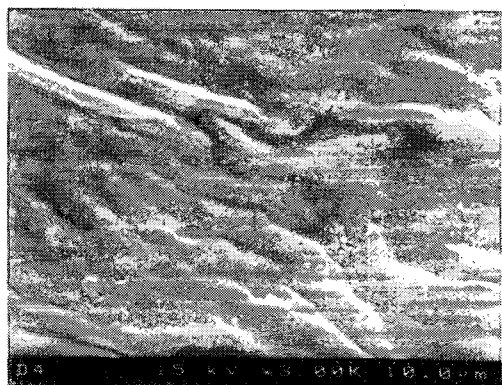
(a) SWAC-0



(b) SWAC-10



(c) SWAC-20



(d) SWAC-30

Fig. 8. SEM of the film surface (a) SWAC-0 (WAC), (b) SWAC-10, (c) SWAC-20, and (d) SWAC-30.

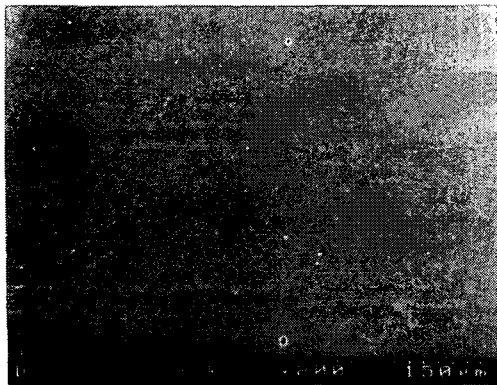
강도와 신장율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 생전분을 충전한 플라스틱의 생분해도를 연구한 Griffin¹⁵⁾의 호화전분을 충전한 플라스틱의 생분해도를 연구와 Otey 등¹⁶⁾과 같이 전분이 필름의 강도를 저해시킨다는 것과 같은 결과를 나타내었다.

Fig. 7은 전분 함량을 0%, 10%, 20%, 30%로 변화시키면서 블렌딩한 SWAC 필름의 TGA thermogram을 나타낸 것이다. 그림에서 분해과정을 200℃까지는 무게 감량이 상대적으로 극히 소량 일어난다는 초기 단계와 340℃ 부근에서는 SWAC의 대부분이 분해됨으로써 무게 감량이 30.6%인 열적 저항이 높은 2단계, 그리고 주로 전분의 분해에 기인되는 최종단계의 3단계로 이루어짐을 알 수 있었다¹⁷⁾. 전분 함량이 10%인 필름의 경우 순수 아크릴레이트 공중합체 필름에 비해 열적 안정성이 유사하게 나타난 반면 전분 함량이 20%, 30%에서는 순수 아크릴레이트 공중합체 필름보다 열적 안정성이 낮게 나타났다.

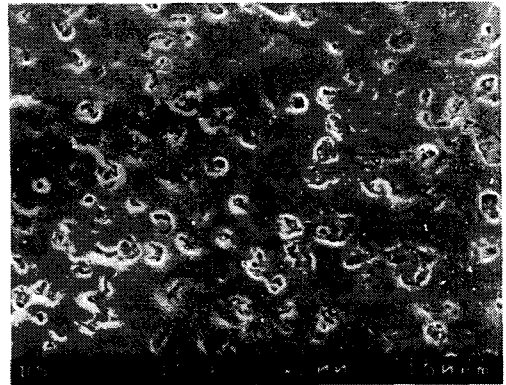
Fig. 8은 SWAC 필름과 수성아크릴 공중합체(WAC)

에 전분 함량을 각각 10%, 20%, 30%로 달리하여 블렌딩한 필름의 표면을 SEM을 촬영하여 관찰한 것이다. 전분함량이 증가할수록 필름의 표면이 불룩하고 거친 구조를 띠는 것을 알 수 있다. 이것은 순수 전분이 호화된 상태가 되면 팽화된 입자들이 모인 현탁물처럼 되고, 이는 호화전분 안에 불용성인 입자 부분이 존재하기 때문에 생성되는 것이다^{18,19)}. 이처럼 호화된 전분과 WAC를 블렌딩할 때 호화된 전분의 입자특성으로 인하여 그림과 같은 표면 모양을 나타내는 것으로 사료된다²⁰⁾. 또한 전분 함량이 증가할수록 필름의 투명성이 낮아지는 것으로 나타나는데 이는 전분과 WAC의 상분리 현상으로 인하여 일어난 것으로 사료된다.

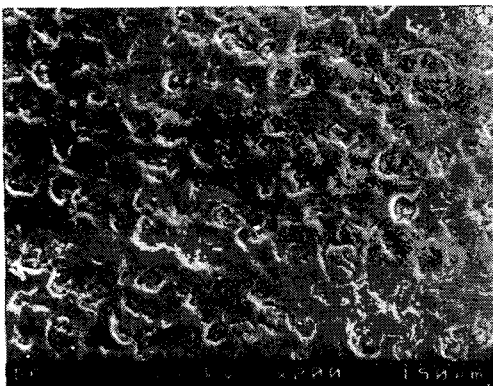
Fig. 9는 SWAC 필름의 효소에 의한 생분해 정도를 관찰하기 위하여 SEM으로 필름의 표면을 관찰한 것이다. 전분충전 농도를 0%, 10%, 20%, 30%로 각각 달리하여 블렌딩한 필름의 효소 분해 후 표면상태를 살펴보면 전분농도가 10% 일 경우에는 부분적으로 분해가 된 형상을 띠며, 전분농도가 20%



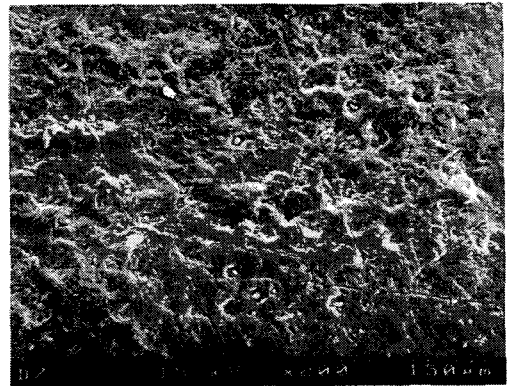
(a) SWAC-0



(b) SWAC-10



(c) SWAC-20



(d) SWAC-30

Fig. 9. SEM of SWAC film after the biodegradation by α -amylase. (a) SWAC-0, (b) SWAC-10, (c) SWAC-20 and (d) SWAC-30.

및 30%일 때의 표면은 표면 전체에 걸쳐 필름이 효소에 의해 분해가 확연히 진행됨을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

수성 아크릴레이트 공중합체(WAC)를 직접 합성하고 이를 전분과 블렌딩하여 제조한 전분 충전 수성 아크릴레이트 공중합체(SWAC) 필름의 특성과 효소에 의한 생분해능 실험으로부터 다음의 결과를 얻었다.

SWAC 필름의 수분 흡수율은 전분 함량이 증가할수록 증가하였으나 인장강도와 신장율은 감소하는 것으로 나타났다. SWAC 필름의 생분해능은 전분의 함량이 증가할수록 분해생성물인 환원당의 농도가 증가하였으며, 이는 전분 충전 유성 아크릴 공중합체 블렌딩한 경우의 결과보다는 다소 높은 분해능을 나타내었다. SWAC 필름의 효소에 의한 생분해도능은 평균적으로 충전된 전분의 약 81% 정도가 분해되는 것으로 나타났다. SWAC 필름의 열적 안정성은 전분 함량이 증가할수록 열적 안정성이 낮게 나타났다. SWAC 필름의 표면을 SEM을 촬영하여 관찰한 결과 전분함량이 증가할수록 필름의 표면이 볼록하고 거친 구조를 나타내었는데 이는 호화된 전분과 WAC 블렌딩할 때 호화된 전분의 입자특성으로 인하여 나타내는 것으로 사료된다. SWAC 필름의 효소 분해 후 표면상태를 살펴보면 전분농도가 증가할수록 필름의 표면 전체에 걸쳐 필름이 효소에 의해 분해가 확연히 진행됨을 확인 할 수 있었다.

감사의 말씀

본 연구는 산업자원부 지역전략산업 석박사 연구인력 양성사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Lee, K. Y. and J. S. Jo, 1998, Biodegradable polymer, Chonnam University Press, 359pp.
- 2) Kim, Y. W., W. Y. Cho and D. M. Cho, 1994, Characteristics of starch-filled biodegradable plastics, *Polymer (Korea)*, 5(1), 19-23.
- 3) Jo, W. Y. and D. J. Woo, 2001, Characteristics of biodegradable plastics (greenpol), *J. KOWREC*, 9(1), 30-35.
- 4) Lin, Y., F. Hsieh and H. E. Huff, 1997, Water-blown flexible polyurethane foam extended with biomass materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 695-703.
- 5) Shan, P. B., S. Bandopadhyay and J. R. Bel-

- lare, 1995, Environmentally degradable starch-filled low density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 47, 165-173.
- 6) Griffin, G. J. L., 1974, Biodegradable fillers in thermoplastic, *Advances in Chemistry Series*, 134, 519-170.
- 7) Otey, F. H. and R. P. Westhoff, 1984, Starch-based films; Preliminary diffusion evaluation, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 284-287.
- 8) Otey, F. H., R. P. Westhoff and W. M. Doane, 1987, Starch-based blown films, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1659-1663.
- 9) Griffin, G. J. L., 1977, Synthetic resin sheet material, *US Patent* 4, 021, 388.
- 10) Otey, F. H., R. P. Westhoff and C. R. Russell, 1977, Biodegradable films from starch and ethylene-acrylic acid copolymer, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 16, 305-308.
- 11) Kwak, Y. C., J. Y. Park, K. S. Shin, Y. S. Park, H. J. Cheon, S. B. Kim and H. S. Hahm, 2002, Adhesion characteristics and application of waterborne acrylic PSAs, *Appl. Chem.*, 6(2), 555-558.
- 12) Park, H. S., 1985, A study on preparation and adhesive characteristics of the acrylic pressure-sensitive adhesives(II), *Polymer (Koera)*, 9(4), 277-285.
- 13) Miller, L. G., 1959, Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Anal. Chem.*, 3, 426-428.
- 14) Kim, J. D., S. Y. Yoo, S. K. Kam, C. S. Ju and M. G. Lee, 2004, Biodegradation of starch-filled acrylate film by α -amylase, *J. Environ. Sci.*, 13(9), 827-833.
- 15) Griffin, J. L., 1974, Biodegradable fillers in thermoplastic, *Adv. Chem. Ser.*, 134, 159-170.
- 16) Otey, F. H., R. P. Westhoff and W. M. Doane, 1987, Starch based degradable plastic films, *Prog. sym. on degradable plastics*, The Soc. Plastics Industry, Inc. Washington, D. C., USA, 39-40pp.
- 17) Huang, S. L., M. S. Chao and J. Y. Lai, 1998, Investigation and gas permeability of polyurethane complexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67(5), 865-873.
- 18) Zhang, L, J. Zhou and J. Huang, 1999, Biodegradability of regenerated cellulose films coated with polyurethane/natural polymers interpen-

- etrating polymer networks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4284-4289.
- 19) Zhang, L., G. Yang and L. Xiao, 1995, Blend membranes of cellulose cuoxam/casein, *J. Membr. Sci.*, 103, 65-71.
- 20) Wu, Q. and L. Zhang, 2001, Structure and properties of casting films blended with starch and waterborne polyurethane, *J. Appl. Polymer Sci.*, 79, 2006-2013.
- 21) Brandam, C., X. M. Meyer, J. Proth, P. Strehaiano and H. Pingaud, 2002, A new reaction scheme for the starch hydrolysis and temperature policy influence during mashing, *Food Sci. Biotechnol.*, 11(1), 40-47.