

가고 전분을 충전한 수성 아크릴레이트 필름의 기계적 특성과 α -Amylase에 의한 생분해

김 정 두 · 감 상 규 · 이 민 규
부경대학교 응용화학공학부, *제주대학교 토목환경공학부
(2004년 11월 18일 접수; 2005년 3월 21일 채택)

Mechanical Properties of Crosslinked Starch-Filled Waterborne Acrylate Film and Biodegradation by α -Amylase

Jung-Du Kim, Sang-Kyu Kam* and Min-Gyu Lee

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

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

(Manuscript received 18 November, 2004; accepted 21 March, 2005)

Starch was crosslinked with epichlorohydrin. Crosslinked starch-filled waterborne acrylate (CSWAC) films were prepared by blending this crosslinked starch with waterborne acrylate. The thermal and mechanical properties of these films were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), tensile strength and elongation test. The biodegradability was also studied by determination of reduced sugar products after enzymatic hydrolysis and the surface morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM).

The CSWAC film showed significantly higher tensile strength and elongation than those of starch-filled waterborne acrylate (SWAC). The biodegradability of this film was higher than that of native starch-filled acrylate film, and was increased by the addition of crosslinked starch to the acrylate film.

Key Words : Biodegradation, α -amylase, Crosslinked starch, Waterborne acrylate copolymer, Enzyme

1. 서 론

합성 고분자의 대부분은 자연환경 중에서 극히 안정하기 때문에 해양, 해저, 땅속 등의 환경 중에 영구적으로 체류하여 환경에 여러 가지 영향을 끼치고 있다. 따라서 최근 환경 친화적인 분해성 고분자 물질의 개발 필요성이 점차 높아지고 있다¹⁾.

생분해성 고분자는 기존에 사용되어왔던 고분자들과 비슷한 물성 및 기능을 가지면서 토양이나 바다의 미생물에 의해 분해될 경우 환경오염을 줄일 수 있다는 장점을 지닌 고분자이다²⁾. 일반적으로 고분자 물질의 주쇄에 지방족 ester, peptide, ether, urethane 등 가수분해가 가능한 결합을 포함할 때

그 고분자는 생분해성을 가질 수 있다³⁾. 따라서 고분자에 생분해성을 부여하기 위해서는 고분자의 구성 성분을 이용해서 부분적으로 생분해가 되는 고분자를 합성하거나 또는 단백질, 핵산, 다당류, 폴리에스테르 등과 같은 천연고분자를 공중합 혹은 블렌딩 함으로써 대상고분자에 생분해성을 부여할 수 있다. 특히 이들 천연고분자들 중에서 전분은 비교적 손쉽게 다량으로 얻을 수 있는 천연물로서 생분해성이 뛰어나고 가격이 저렴하기 때문에 분해성 플라스틱, 전분충전 필름, 농업용 재료, 의약품 재료 등 많은 분야에서 적용되고 있으며^{4,5)}, 일반적으로 polyvinyl alcohol (PVA)⁶⁾, 저밀도폴리에틸렌 (low density polyethylene, LDPE)⁷⁾과 같은 고분자에 순수 전분을 블렌딩하여 사용하고 있다.

그러나 이와 같이 순수 전분을 이용하여 제조한 생분해성 물질은 원 물질의 강도를 저하시키는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 필

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

를 제조시 가소제나 첨가제를 사용하거나 전분을 변성시키는 방법이 모색되고 있다. 전분을 변성시키면 전분이 새로운 성질을 갖게 될 뿐만 아니라 전분이 원래 갖고 있는 불리한 성질을 개선할 수 있다. 분자사슬을 가교시킨 가교전분은 강력한 화학적 공유결합이 형성되어 전분의 내열성, 내전단성, 내산성 등의 성질이 커지는 것으로 알려져 있다⁸⁾. 전분을 변성화하는 방법에는 에피클로로히드린이나 프로필렌 옥사이드를 사용하여 전분을 가교화하거나 하이드로프로필화하는 방법이 있으며, 전분 입자 표면을 화학적으로 변형시킨 가교전분은 합성 고분자와의 친화력을 강화시켜 전분충전 고분자 필름의 강도를 높여주는 것으로 알려져 있다⁹⁾. Otey 등¹⁰⁾은 PVA와 변성전분 혼합물을 이용하여 수용성인 포장용 고분자 물질을 개발한 바 있고, Swanson 등¹¹⁾은 변성 옥수수 전분을 이용한 생분해성 필름의 기계적 특성에 관하여 연구하였다. Kim과 Lee¹¹⁾는 가교결합감자 전분을 이용한 polyethylene 필름을 제조하여 기계적 성질과 분해 특성에 관한 연구를 통해 가교전분을 충전한 필름이 순수 전분의 필름보다 기계적 성질과 분해 특성이 향상됨을 발표하였다. Han과 Kim¹²⁾은 변성전분의 일종인 하이드록시프로필화 전분 필름을 제조하여 순수전분 필름과의 기계적 특성을 비교하여 하이드로필화 전분 필름이 순수전분 필름에 비해 강도는 떨어지나 신장율이 높아진다고 하였다.

합성 고분자 물질중의 하나인 acryl계 공중합체는 기능성 모노머를 이용하여 용도에 맞추어 물성을 조절할 수 있는 장점이 있어 그 용도가 매우 넓다¹³⁾. 아크릴계 공중합체는 보통 용제형과 유화형으로 크게 구분되며 용제형은 톨루엔, 에틸아세테이트와 같은 유기용매를 사용하여 제조된다. 그러나 유화형 수성 아크릴 공중합체는 제조하는 과정에서 물을 사용하기 때문에 작업자에게 무독하며, 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC) 등과 같은 공해물질을 배출하지 않는 장점을 지니고 있다¹⁴⁾. 전보¹⁶⁾에서는 순수전분을 충전한 수성 아크릴레이트 공중합체 필름(SWAC)을 제조하여 생분해 특성을 조사한 결과 α -amylase에 의한 SWAC의 생분해도는 약 81%로 얻어졌으며, 전분의 함량이 증가할수록 인장강도와 신장률이 감소하는 것으로 나타났다.

따라서 본 연구에서는 순수전분을 충전함에 따른 SWAC 필름의 기계적 물성 저하를 개선하기 위하여 전보에서 얻어진 결과를 토대로 순수전분을 대신하여 에피클로로히드린으로 가교결합시킨 가교전분을 블렌딩하여 제조한 수성 아크릴레이트 공중합

체 필름(CSWAC)의 생분해도와 기계적 특성을 조사하였다. 또한 순수전분을 충전한 수성 아크릴레이트 필름의 생분해도와 기계적 물성을 비교하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 시약

수성 아크릴 공중합체 제조시에 아크릴 단량체로는 공업용 vinyl acetate monomer(VAM)와 butyl acrylate monomer(BAM)를 사용하였다. 안정제로는 polyvinyl alcohol(Yakuri chemical)를 사용하였으며, acrylic acid(AA)는 공업용을 사용하였다. 개시제로는 수용성 레독스계인 공업용 ammouim persulfate(APS)를 사용하였으며, 계면활성제로는 anionic surfactant인 nonylphenyl type surfactant(40 mol, 공업용)를 사용하여 pre-emulsion을 제조하였다. 에피클로로히드린과 옥수수 전분은 1급 시약(Kanto chemical Co.)을 사용하여 가교전분을 제조하였다.

필름의 분해도를 측정하기 위하여 사용한 효소는 bacillus로부터 추출된 α -amylase를 Sigma (A6380)에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 가교 전분의 제조

가교 전분은 Yook 등⁸⁾의 방법에 준하여 제조하였다. 즉, 옥수수 전분 50 g을 증류수 83 mL에 현탁시켜 상온에서 2시간동안 교반한 후 에피클로로히드린을 전분 무게의 0.1~5% 비율로 변화시켜 첨가하였다. 여기에 1 M NaOH 용액을 첨가하여 pH를 10.5로 맞추고, 상온에서 24시간동안 교반하면서 반응을 진행시켰다. 이를 acetic acid를 사용하여 pH 5.5로 맞추고, Whatman No. 2 여과지로 여과한 다음 증류수로 2번, 에탄올로 1번 수세하여 여과한 후 40°C에서 48시간 건조시킨 다음 100 mesh 체를 통과시켜 가교 전분을 제조하였다.

2.3. 수성아크릴레이트 합성

수성 아크릴레이트 공중합체는 교반기, 환류냉각기, dropping funnel, 온도계가 장착된 1L 사구플라스크를 사용하여 합성하였다(Fig. 1). 온도 조절은 heating mantle과 슬라이닥스를 이용하였고, 고른 분산을 위해 고속교반기를 사용하였다. 합성방법은 전보¹⁶⁾에 나타내었다.

2.4. 가교전분을 충전한 수성 아크릴레이트 제조

에피클로로히드린 함량을 달리하여 제조한 각각의 가교전분과 수성 아크릴레이트 공중합체를 혼합하여 cast 필름을 제조하였다. 3구 플라스크에 가교전분 2 g과 물 38 g을 혼합해서 온도를 서서히 증가시키면서 80°C까지 올려주었다. 여기에 수성 아크릴레이트 공중합체를 투입한 다음 85°C에서 30분간

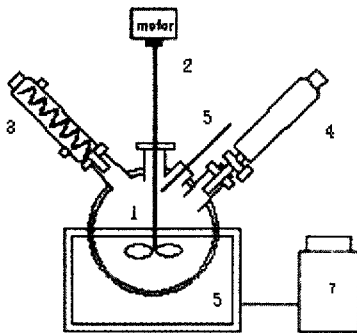


Fig. 1. Experimental apparatus.

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

교반시켜 가교전분이 충전한 수성 아크릴레이트 (CSWAC)를 제조하였다. 제조한 CSWAC 필름은 가교전분의 함량을 각각 0 wt% (CSWAC-0), 5 wt% (CSWAC-5), 10 wt% (CSWAC-10), 20 wt% (CSWAC-20) 및 30 wt% (CSWAC-30)가 되게끔 하였다.

2.5. 분석

가교전분을 호화시키는 과정에서의 열적 특성을 살펴보기 위해서 Differential Scanning Calorimeter (DSC, PERKIN-ELMER, Pyris 1)를 이용하였다. 가교전분을 증류수에 1:3의 비율로 섞어 현탁액을 만들고 알루미늄 썸에 넣고 온도를 0°C ~ 150°C 까지 10°C/min의 승온속도로 질소분위기하에서 열적변화를 측정하였다. 제조한 가교전분 충전 수성 아크릴레이트 필름(CSWAC)의 열분해 거동을 측정하기 위해서 열중량 분석기(PERKIN-ELMER, TGA 7)를 이용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 시료는 질소분위기하에 상온에서부터 700°C까지 10°C/min로 측정하였다. 인장강도와 신장률은 인장시험기(Testometric, MICOR 350)를 이용하여 측정하였다. 이 때 gauge length는 20 mm, cross-head speed는 10 mm/min으로 하고, 시료의 두께는 0.2 mm±0.02 mm, 폭은 3 mm로 하였다.

합성한 CSWAC의 생분해도 실험은 크기가 0.5 cm × 0.5 cm × 0.4 mm의 CSWAC 필름 10 mg을 0.1 M 완충용액 1 mL가 들어있는 시험관에 넣고 80°C로 조절된 shaking water bath에 담긴 다음 용액의 온도가 80°C에 달했을 때 효소용액 1 mL를 시험관에 주입하여 효소에 의한 가수분해 반응이 일어나도록 진행하였다. 이와 같이 일정시간 반응시킨 다음 DNS 방법¹⁷⁾으로 환원당 농도를 측정하여 생분해도를 측정하였다. 또한 효소 반응 후의 필름의 분해 정도를 확인하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron micrograph, Hitachi, S-2700)을

사용하여 사진을 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

가교 전분을 호화 시킬 때의 온도에 따른 열적변화를 DSC로 측정하여 호화개시온도(T_0), 호화최종온도(T_p), 최종호화온도(T_c)를 구한 결과를 Table 1에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 순수 전분의 호화개시 온도는 66.9°C이었으나 가교화 시킴에 따라 67.4~68.2°C로 약간 상승하였다. 가교화 시킨 전분의 호화온도가 높아지는 것은 전분 입자 내 분자 사슬이 가교에 의하여 강화되어 swelling 시키는 데 에너지가 더 필요하기 때문으로 사료된다⁹⁾.

Table 2는 에피클로로히드린의 함량을 각각 0, 0.5, 1, 2 및 5%로 달리하여 가교결합시킨 가교전분을 각각 10, 20 및 30%로 충전한 수성아크릴레이트 필름(CSWAC)의 생분해 결과이다. 실험은 효소농

Table 1. Gelatinization characteristics of crosslinked starch from DSC thermograms (EP : epichlorohydrin)

	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)
Native	66.9	71.5	84.2
0.5% EP	68.2	71.9	84.2
1% EP	67.4	71.7	83.9
2% EP	68.1	72.0	84.5
5% EP	67.9	72.1	84.4

Table 2. Absorbance of CSWAC film by α -amylase (EP : epichlorohydrin)

Type of film	Absorbance		
	CSWAC-10	CSWAC-20	CSWAC-30
Native	0.143	0.298	0.523
0.5 % EP	0.157	0.317	0.537
1.0 % EP	0.154	0.307	0.534
2.0 % EP	0.156	0.324	0.527
5.0 % EP	0.227	0.318	0.551

도를 100 units/mL로 일정하게 하고서, 전분¹⁵⁾에서 구한 α -amylase 효소반응의 최적조건인 pH 7.0, 온도 80°C에서 반응시간 10 min으로 수행하였다. 그림에서 보여 지듯이 가교전분을 충전한 필름의 경우에 효소에 의해 분해되어 생성된 환원당 농도가 순수 전분을 충전한 필름 경우보다 높게 나타났다. 따라서 순수전분을 충전한 경우보다 가교전분을 충전한 경우의 분해도가 증가하는 것을 알 수 있었으며 또한, 충전하는 전분의 함량이 증가할수록 효소에 의한 분해도는 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Kim과 Lee⁷⁾가 연구한 가교결합 전분을 함유한 폴리에틸렌 필름의 분해 특성에 대한 연구에서 가교결합 전분으로 제조한 필름이 무처리 전분으로 제조한 필름보다 생분해도가 높게 나타났다는 결과와 일치하였다.

전분을 충전한 각 재료의 생분해능을 비교해 보았다. Fig. 2에서 SAC는 전분을 충전한 아크릴레이트이고, SWAC는 전분을 충전한 수성 아크릴레이트, CSWAC는 가교전분을 충전한 수성아크릴레이트이다. 실험은 효소농도 100 units/mL로 고정하고 pH 7.0, 온도 80°C에서 반응시간 10min으로 수행하였다. Fig. 2에서 보여 지듯이 전분의 함량이 0.5, 1, 2, 3 mg/mL로 증가 할수록 분해생성물인 환원당의 농도는 증가하였다. 또한 순수전분, SAC, SWAC, CSWAC의 분해도를 비교해 보면 본 연구에서 합성한 CSWAC 필름의 분해능이 SAC¹⁵⁾와 SWAC 필름¹⁶⁾의 경우보다는 높은 분해능을 나타내었다.

Fig. 3은 에피클로로히드린 함량이 0.5%인 가교전분을 이용하여 필름내 가교전분의 충전함량이 0%, 10%, 20%, 30%가 되게끔 변화시키면서 충전한 CSWAC 필름의 인장강도를 나타낸 것이다. 그림에서 전분함량이 20%일 때를 보면 SWAC의 인장강도는 0.34 kg/mm이고 CSWAC의 인장강도는 0.39

kg/mm로써, 순수전분을 충전한 SWAC보다 가교전분을 충전한 CSWAC의 인장강도가 약 15% 정도 증가됨을 알 수 있었다. 이는 전분을 가교화 시킴으로써 필름의 기계적 강도가 향상되었음을 보여준다. 이와 같이 전분을 가교화한 경우에 기계적 강도가 증가하는 이유는 다음과 같이 생각되었다. 전분의 가교결합 반응시에 먼저 전분의 하이드록실기와 에피클로로히드린 사이에 반응이 일어나서 중간 생성물인 epoxide가 형성되고, 이것이 다시 다른 전분과 반응하여 가교결합을 형성한다^{18,19)}. 이 경우 물과 전분의 비율이나 반응온도, pH 등 여러 조건에 따라 반응 속도와 생성물의 종류 및 비율이 달라질 수 있다. 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. 한편 Hollinger 등¹⁸⁾과 Lee와 Kim²⁰⁾은 가교결합 전분의 호화온도는 무처리 전분의 호화온도보다 높은 고온에서도 입자가 쉽게 파괴되지 않는 성질을 갖는다고 보고하였다.

Fig. 4는 가교전분(0.5% EP)을 블렌딩하여 제조한 CSWAC 필름과 순수전분을 충전한 SWAC 필름의 전분충전량에 따른 신장률의 변화를 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서 전분 함량이 20%일 때의 신장률을 살펴보면 SWAC의 신장률은 144%이고 CSWAC은 155%로 나타나 가교전분을 충전한 CSWAC 필름의 신장률이 순수전분을 충전한 SWAC의 신장률보다 높게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 5는 에피클로로히드린의 함량을 0.5% 및 1%로 달리하여 가교화시킨 전분과 수성아크릴레이트를 블렌딩하여 제조한 CSWAC 필름과 순수전분

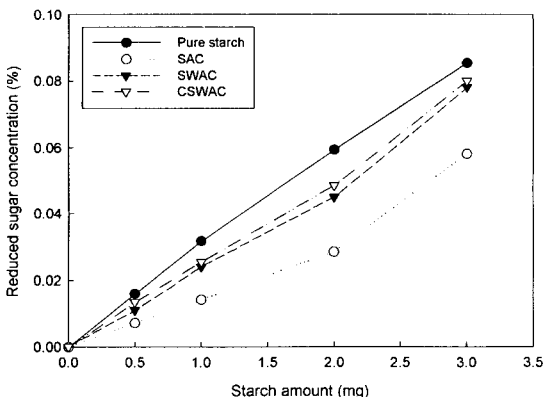


Fig. 2. Comparison of biodegradation of pure starch, SAC, CSWAC and SWAC.

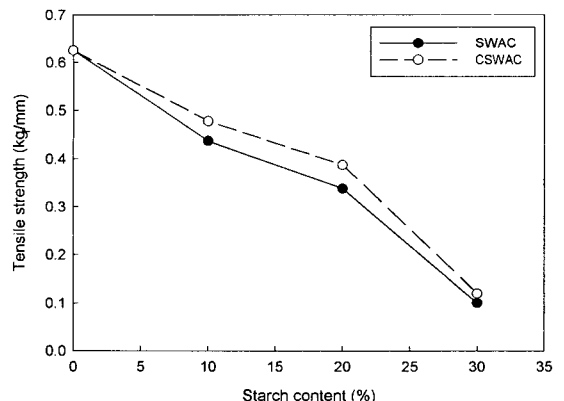


Fig. 3. Tensile strength of SWAC and CSWAC as a function of starch content.

가교 전분을 충전한 수성 아크릴레이트 필름의 기계적 특성과 α -Amylase에 의한 생분해

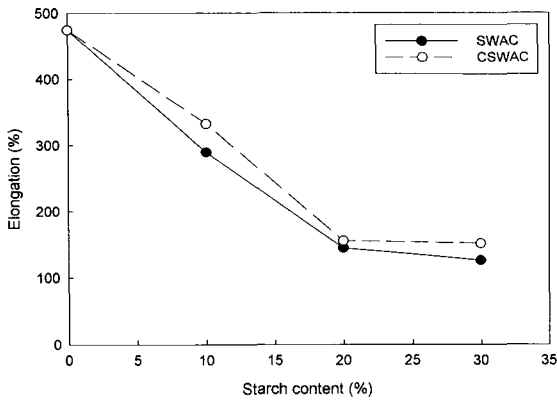


Fig. 4. Elongation of SWAC and CSWAC as a function of starch content.

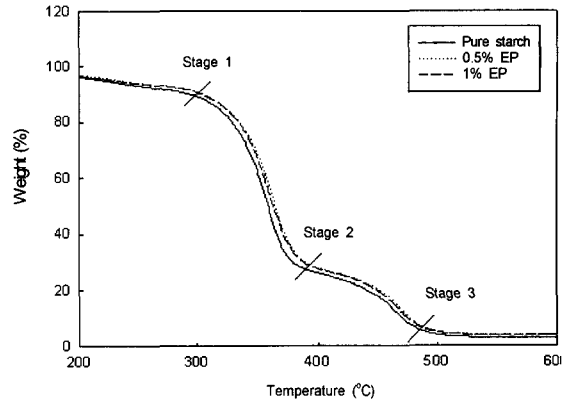
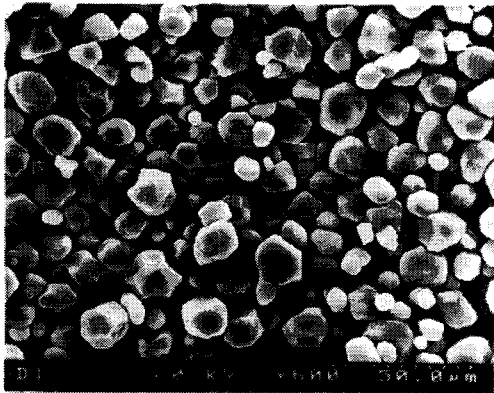
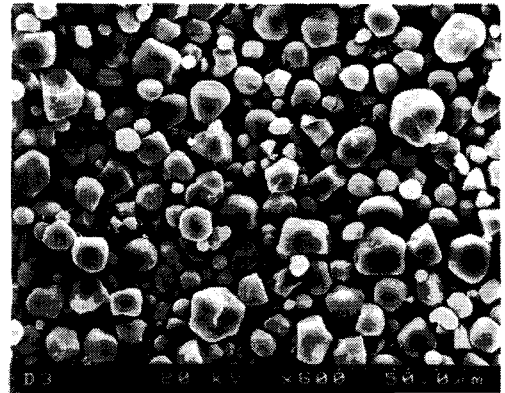


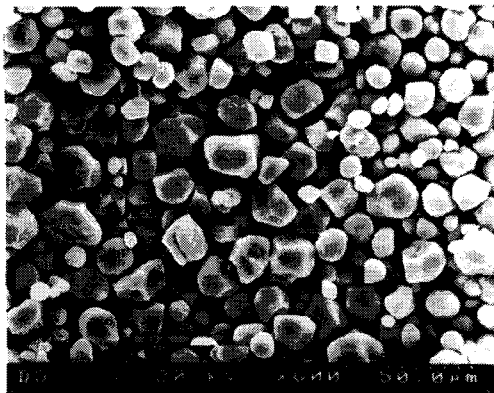
Fig. 5. TGA thermograms of CSWAC film as a function of epichlorohydrin(EP) content.



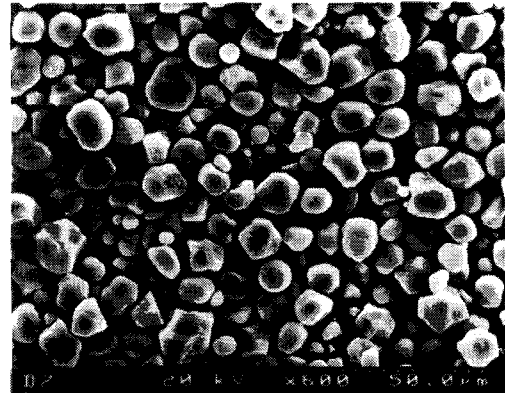
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. SEM of crosslinked starch, (a) 0% EP (native), (b) 0.5% EP, (c) 1.0% EP, and (d) 2.0% EP. (EP: epichlorohydrin)

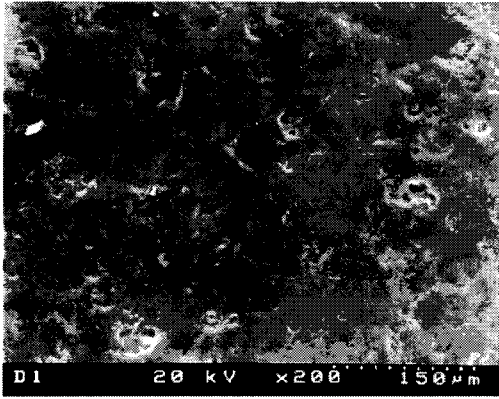
을 충전한 SWAC 필름의 TGA thermogram을 나타낸 것이다. 이 때 전분의 함량을 10%가 되도록 하였다. 그림에서 보듯이 CSWAC 필름의 경우가

SWAC 필름의 경우보다 열적 안정성이 높게 나타났다. 그러나 열적 분해과정은 CSWAC 및 SWAC 필름 모두 유사하였으며, 293°C까지는 무게 감량이

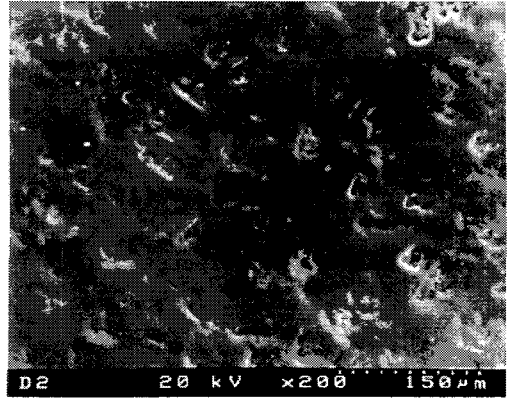
상대적으로 작게 일어나는 초기 단계와 391℃ 부근에서는 아크릴레이트 필름이 분해됨으로써 무게 감량이 28.8%인 열적 저항이 높은 2단계, 그리고 주로 전분의 분해에 기인되는 최종단계의 3단계로 이루어

어짐을 알 수 있었다¹⁸⁾.

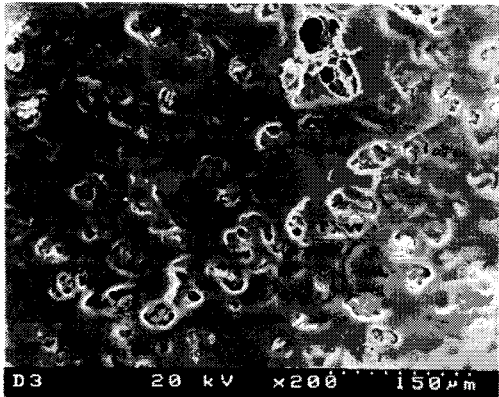
Fig. 6은 순수전분과 가교화 시킨 전분 입자의 morphology를 SEM으로 촬영한 것이다. 가교화시킨 전분의 경우 에피클로로히드린의 함량을 0.5%(Fig.



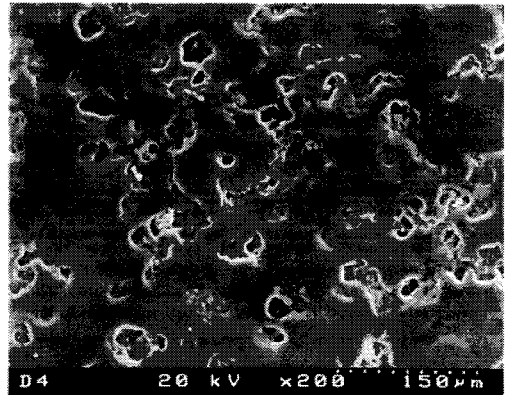
(a)



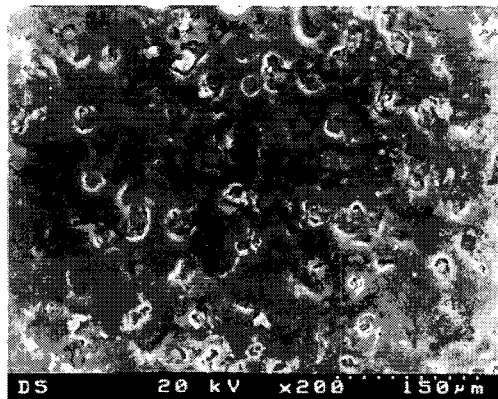
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 7. SEM of the CSWAC film after the biodegradation by α -amylase. (a) 0% EP, (b) 0.1% EP, (c) 0.5% EP, (d) 1.0% EP, and (e) 2.0% EP. (EP: epihydrodrin)

6(b)), 1%(Fig. 6(c)) 및 2%(Fig. 6(d))로 달리하더라도 모폴로지는 큰 차이를 보이지 않았으며, 순수전분의 모폴로지(Fig. 6(a))와 유사하게 나타남으로써 전분의 가교화가 전분 입자의 모폴로지에는 영향을 끼치지 않는 것으로 사료되었다. 본 연구에서 옥수수 전분을 사용한 경우의 이러한 결과는 Kim과 Lee¹¹⁾의 감자전분을 가교화시켜 실험한 결과에서도 같은 결과를 보고하였다.

Fig. 7은 CSWAC 필름 내 전분의 함량이 10%가 되도록 제조한 필름의 효소에 의한 생분해 정도를 SEM으로 관찰한 것이다. SEM 사진을 통해 표면 상태를 비교해 보면 순수전분을 충전한 SWAC 필름(Fig. 7(a))에 비해 가교전분을 충전한 CSWAC 필름의 경우가 표면 전체에 걸쳐 효소에 의해 분해가 되었음을 알 수 있다. 또한 가교전분을 충전한 CSWAC 필름의 경우는 에피클로로히드린의 함량이 증가할수록 효소에 의한 분해도가 뛰어나다는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

에피클로로히드린의 함량을 0.1, 0.5, 1.0 및 2.0%로 달리하여 가교 결합시킨 가교전분과 수성 아크릴레이트 공중합체를 블렌딩하여 제조한 가교전분 수성 아크릴레이트 공중합체(CSWAC) 필름의 효소에 의한 생분해능과 물리적 특성을 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

제조한 가교전분의 호화온도를 DSC로 측정 한 결과 순수전분보다 호화온도가 높게 나타났으며, 가교전분을 충전한 CSWAC 필름의 생분해도는 순수전분을 충전한 SWAC보다 높게 나타났다. 필름의 인장강도 및 신장률 역시 SWAC 필름보다 CSWAC 필름의 경우에 더 높게 나타나 가교전분을 사용하는 경우에 기계적 강도가 향상됨을 알 수 있었다. 생분해 후의 CSWAC 필름의 표면을 SEM을 촬영하여 관찰한 결과 순수전분을 충전한 SWAC 필름보다 가교전분을 충전한 CSWAC 필름이 효소에 의한 분해도가 뛰어나다는 것을 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, J. H., T. H. Park, D. M. Shin, S. H. Lee

- and G. Y. Han, 1994, Biodegradable characteristics of starch-filled polyethylene film by fungi, Korean J. Biotechnol. Bioeng., 9(4), 412-417.
- 3) Kang, H. J., 1992, Biodegradable polyesters, J. Korean Ind. Eng. Chem., 3(3), 377-385.
- 4) Kim, Y. W., W. Y. Cho and D. M. Cho, 1994, Characteristics of starch-filled biodegradable plastics, Polymer (Korea), 5(1), 19-23.
- 5) Jo, W. Y. and D. J. Woo, 2001, Characteristics of biodegradable plastics(greenpol), J. KOWREC, 9(1), 30-35.
- 6) 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.
- 7) Shan, P. B., S. Bandopadhyay and J. R. Bellare, 1995, Environmentally degradable starch-filled low density polyethylene, Polymer degradation and stability, 47, 165-173.
- 8) Yook, C., U. H. Pek and K. H. Park, 1992, Gelatinization Behaviours and Gel Properties of Hydroxypropylated and Cross-linked Corn Starches, Korea J. Food Sci. Tech., 24(1), 70-73.
- 9) Kim, M. R. and S. J. Lee, 2002, Mechanical properties and degradability of degradable polyethylene films containing crosslinked potato starch, Korean J. Food Sci. Technol., 32(6), 1298-1305.
- 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) Kim, M. R. and S. J. Lee, 2002, Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films, Carbohydrate Polymers, 50, 331-337.
- 12) Han, Y. J. and S. S. Kim, 2002, Relationship between RVA properties and film physical properties of native corn starch and hydroxypropylated corn starch, J. Korean Food Sci. Technol., 34(6), 1023-1029, 2002.
- 13) 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.

- 14) Park, H. S., 1985, A study on preparation and adhesive characteristics of the acrylic pressure-sensitive adhesives(II), *Polymer(Koera)*, 9(4), 277-285.
- 15) 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.
- 16) Kim, J. D., S. K. Kam, C. S. Ju and M. G. Lee, 2004, Biodegradation characteristics of starch-Filled waterborne acrylate film, *J. Environ. Sci.*, submitted.
- 17) Miller, L. G., 1959, Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Anal. Chem.*, 3, 426-428.
- 18) Hollinger, G., L. Kuniak and R. H. Marchessault, 1974, Thermodynamic aspects of gelatinization and swelling of crosslinked starch, *Biopolymers*, 13, 879-890.
- 19) Kartha, K. P. R. and H. C. Srivastava, 1985, Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers, part II, Starch reaction mechanism and physicochemical properties of modified starch, *Starke*, 37, 297-306.
- 20) Lee, S. J. and M. Kim, 1999, Physicochemical properties of potato starches crosslinked with epichlorohydrin, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 28, 132-139.