

실험계획법을 이용한 전분/PVA 블렌드 제조 최적조건 탐구에 관한 연구 2. 다중혼합물 최적법

이 명 석 · 홍 영 근[†]

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2005년 8월 8일 접수, 2006년 3월 3일 수정 및 채택)

A Study on the Optimal Conditions by Means of Experimental Design for Preparation of Starch/PVA Blends 2. Multiplex Mixture Optimal Method

Myoung-Seok Lee and Young-Keun Hong[†]

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon

Suwon 445-743, Korea

(Received August 8, 2005, Revised & Accepted March 3, 2006)

요약 : 전분/PVA 블렌드의 기계적 물성에 영향을 미칠 수 있는 인자들을 고려하여 최적화 조건을 조사하였다. 통계적 방법인 다중혼합물 최적법을 사용하였으며, UTM과 인열 강도계를 통하여 블렌드의 인장강도, 파단신율, 초기모듈러스, 인열강도의 측정 결과를 분석하여 전분/PVA 블렌드의 제조 최적 조건을 결정하였다. 최적화 상태의 전분/PVA 블렌드는 농업용 필름의 기계적 물성 중 파단신율을 제외한 나머지 물성이 목표치와 같거나 조금 상회하는 수준을 나타내었다.

ABSTRACT : Optimal conditions for preparation of starch/PVA blends were investigated with the consideration of factors that may influence mechanical properties of the blends. Multiplex mixture optimal method as a statistical method were performed and then tensile strength, strain at break, Young's modulus and tear strength of films of the blends were measured to determine the optimal conditions for preparation. The mechanical properties needed for the degradable agricultural mulch were the target of this experiment. Results showed that although the strain at break was a little insufficient, the other properties were very close to the target. This means that the mechanical properties of the film from this blend as a whole are very compatible with those of the reference mulch.

Keywords : optimization, starch/PVA blend, multiplex mixture optimal method

I. 서 론

합성 플라스틱은 뛰어난 물성과 함께 저렴하고 가벼운 특성으로 인하여 천연소재의 한계와 제약으로부터 벗어날 수 있었고 플라스틱을 중심으로

다양한 고분자물질이 개발되어 현대과학 문명을 구축해 왔다고 할 수 있다. 현대는 '플라스틱 시대'라 해도 좋을 만큼 다량의 플라스틱 제품이 사용된다. 플라스틱이 없다면 현대 생활을 영위하기 어렵다고 해도 과언이 아닐 것이다. 이같이 플라스틱이 편리하게 이용되게 된 것은 저렴하고 질기고 오래 간다는 특징에 기인한다.¹

[†]대표저자(e-mail : ykhong@suwon.ac.kr)

그러나 플라스틱의 사용량이 세계적으로 1억톤 이상, 우리나라에서도 수 백만톤 이상 다량으로 사용됨에 따라 그 폐해가 심각한 상황에 이르렀다. 예로 플라스틱 제품이 산란 쓰레기로 되어 바다로 유입되는 양이 세계적으로 연간 50만톤 이상이라 한다. 또한 사용된 플라스틱은 어느 것이든 폐기물로 분류되나, 매립하여도 중량에 비해 부피가 크고 튼튼하고 오래 가기 때문에 지반이 안정하지 못하는 등 문제가 있을 뿐 아니라 매립지의 확보도 어려워지고 있다. 소각하는 경우에도 다이옥신 등의 유해 물질 발생, 폐기물의 불완전 연소에 의한 대기 오염 발생 등과 같은 심각한 환경오염의 원인이 되고 있다. 1980년대부터 자연 환경 보전에 대한 관심이 커짐에 따라 이 같은 플라스틱의 폐해도 크게 문제시되게 되었다. 예전부터 사용되어 온 목재 등의 자연 소재는 자연 환경 내 축적이라는 문제가 없었다는 점에 착안하여 플라스틱도 자연 소재와 똑같은 성질, 즉 생분해성을 갖게 하고자 개발된 것이 바로 생분해성 플라스틱이다. 생분해성 플라스틱은 사용시 일반 플라스틱과 같으며, 사용 후 폐기 시에는 자연계에 통상 존재하는 미생물에 의해 생물학적으로 분해되어 최종적으로는 이산화탄소 또는 바이오매스와 같은 것으로 분해된다. 우수한 성질을 갖는 플라스틱의 유일한 약점인 폐기 후 처리라는 난점의 해결이라는 지구 환경 문제에 관심이 집중되는 현재, 생분해성 플라스틱 개발은 각국에서 활발하게 진행되고 있다.^{1,3}

거의 모든 플라스틱은 석유로부터 만들어진다. 그러나 최근 석유자원이 고갈되어가고 석유값이 폭등함에 따라 생분해성 플라스틱을 만들어내는 원료대체재로서 천연물질에 관심이 집중되고 있다. 전분(특히 옥수수 전분)은 가장 풍부하고 가장 저렴한 천연고분자로서, 플라스틱을 제조함에 있어 전분의 사용은 석유를 덜 쓰게 되고 또한 버려지는 플라스틱에 의한 환경오염을 크게 줄일 수 있을 것이다.^{4,6}

농촌에서는 특히 생분해성 플라스틱류를 많이 필요로 하고 있다. 그 예로 식물덮개용 필름(mulch), 서방성 제초제 또는 비료의 복피(coating), 씨앗보관통, 농약통 등이 포함된다. 전 세계적으로 해마

다 수십만 톤의 폴리에틸렌(PE) 필름이 작물수확을 늘리기 위해 식물덮개로 사용되고 있다. 여기서 덮개는 씨앗을 잡아주고 토양의 습기를 유지하며 영양분이 새나가는 것을 막아 준다.

그러나 PE 필름은 재사용이 불가능하고 식물재배기간 동안에 분해가 되지 않아 재배가 끝난 후 반드시 수거하여 없애야 한다. 그러므로 식물덮개용으로의 생분해성 필름의 개발은 확실히 농촌에 이익을 가져다주는 유용한 농업기술이 될 것이다.

본 연구에서는 천연물인 전분과, 전분의 취약한 물성(깨지기 쉽고 물에 약함)을 보완 또는 보강하기 위하여, 생분해된다고 알려져 있는 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol, PVA),⁷ 가소제로 작용하여 전분의 단점인 과단신율과 유연성의 보강이 기대되는 몇 가지 첨가제를 블렌딩하여 기계적 물성이 최적화된 생분해성 플라스틱의 제조 연구를 수행하였다. PVA는 친수성을 띄어 전분과 혼용이 용이하고, 또한 전분과 분자간의 수소결합이 가능하여 상호작용을 기대할 수 있다. 본 연구를 위한 생분해성 첨가제로는 앞서의 연구⁸에서 선정된 글리세롤과 요소(urcia)이며 이들 총 4가지의 인자(전분, PVA, 글리세롤, 요소)를 통계적인 방법인 다중혼합물 최적법에 적용하여 최적화된 블렌드의 농업용 필름으로서의 가능성을 타진하였다.

II. 실험

1. 시료 및 재료

본 실험에 쓰인 폴리비닐알코올(PVA, Mw=85,000, 겉화도>99%)은 동양제철화학주식회사에서 제조한 것을 사용하였으며, 전분(옥수수 전분)은 대상주식회사에서 제조한 것을 130 °C 오븐에서 건조하여 수분의 함량을 최소화하여 사용하였다.

첨가제(plasticizer)로 사용한 요소와 글리세롤은 삼전화학에서 제조한 것을 그대로 사용하였다.

2. 다중혼합물 최적법에 의한 실험 계획법의 적용

다구찌 방법에 의한 표준화를 통하여 기계적 물성에 좋은 영향을 주는 인자와 그렇지 못한 인자

Table 1. Design of Components for Starch/PVA Blends

Total mixture amount = 100(wt%)			
Component	Name	Lower	Upper
A	Corn starch	22.5	74.5
B	PVA	20	69
C	Glycerol	5	30
D	Urea	0.5	5

Table 2. Design of Experiments for Starch/PVA Blends

Run Order	Components			
	A	B	C	D
1	46.06	28.56	23.75	1.63
2	25.50	69.00	5.00	0.50
3	25.50	39.50	30.00	5.00
4	34.06	50.81	11.25	3.88
5	25.50	69.00	5.00	0.50
6	58.56	28.56	11.25	1.63
7	74.50	20.00	5.00	0.50
8	70.00	20.00	5.00	5.00
9	34.06	38.31	23.75	3.88
10	25.50	64.50	5.00	5.00
11	46.06	28.56	23.75	1.63
12	34.06	38.31	23.75	3.88
13	43.81	28.56	23.75	3.88
14	56.31	28.56	11.25	3.88
15	42.63	37.13	17.50	2.76
16	25.50	39.50	30.00	5.00
17	34.06	53.06	11.25	1.63
18	45.00	20.00	30.00	5.00
19	34.06	40.56	23.75	1.63
20	25.50	44.00	30.00	0.50
21	58.56	28.56	11.25	1.63
22	34.06	53.06	11.25	1.63
23	49.50	20.00	30.00	0.50
24	56.31	28.56	11.25	3.88
25	43.81	28.56	23.75	3.88
26	70.00	20.00	5.00	5.00
27	25.50	64.50	5.00	5.00
28	45.00	20.00	30.00	5.00
29	49.50	20.00	30.00	0.50
30	74.50	20.00	5.00	0.50
31	25.50	44.00	30.00	0.50
32	34.06	50.81	11.25	3.88
33	34.06	40.56	23.75	1.63
34	42.63	37.13	17.50	2.75

Table 3. Response Optimizer Setup

Mechanical Properties	Optimizer Setup		
	Goal	Lower	Target
Tensile Strength (N/mm ²)	Maximize	10.8	16.7
Strain at Break (%)	Maximize	100	150
Young's Modulus (N/mm ²)	Maximize	400	700
Tear Strength (gf)	Maximize	1000	1470

를 구별한다. 여기서 좋은 영향을 주는 인자만으로 MiniTab package program에 의해 다중혼합물 최적법을 실시한다. 이 방법은 혼합물 반응값이 여러 개 있을 때 이들을 동시에 최적화 시킬 수 있는 가장 좋은 방법으로 알려져 있다. 이 방법을 통하여 원하는 기계적 물성(목표)에 해당하는 각 인자들의 조합을 산출할 수 있다.^{9,10}

앞서의 연구⁸에서, 다구찌 기법에 의해, 3수준계 직교배열표 I과 II의 분석 결과, 인자의 수준이 증가함에 따라 S/N비를 감소시키는 인자는 셀룰로오스, 카오린, 알데하이드로 나타났다. 이들 물성감소 인자를 제외한 나머지 4개의 인자, 즉 전분, PVA, 글리세롤, 요소를 다중혼합물 최적법에 적용하였다.¹⁰ 적용된 인자들의 범위를 Table 1과 같이 설정하였다. 전분과 PVA는 다른 인자들의 양을 고려하여 최대한 넓은 범위를 가지게 정하였고, 요소의 상한값¹¹은 분해가 일어나는 것으로 알려진 5 wt%로 정하였다. 각 인자들의 범위에 따라, 컴퓨터(프로그래밍)는 실험숫자와 각 실험의 조성을 Table 2와 같이 알려 주었다.

전분/PVA 블렌드의 물성최적화를 위한 기계적 물성치의 최소값과 목표값을 Table 3과 같이 설정하였다. 최소값과 목표값은 농업용 필름의 기계적 물성의 요구치(KSM3503, 3505, 3508)로 정하였다.

3. 블렌드의 제조

직교배열표(Table 2)에서 정해진 각 인자들의 조성에 따라 실험을 실행하였다. 전분, PVA, 증류수를 80 °C에서 3시간 동안 고속으로 교반하여 전분을 충분히 용해시킨 후 나머지 첨가제를 투입하여 95 °C에서 2시간 교반하여 조성물을 얻었다. 이 때

증류수와 모든 인자들의 중량비는 95 : 5로 하였다. 얻어진 혼합물을 제작된 틀에서 casting하여 상온 건조를 통해 필름을 형성하고 60 °C에서 8~9시간 추가 건조한 후 필름을 틀에서 제거하였다. 제작된 필름은 PE bag에 담아 4 °C에서 보관하여 실험에 준비하였다.

4. 시편제조 및 기계적 거동 관찰

제조된 전분/PVA 필름의 인장시편은 ASTM D-882에 의거하여 제작하였다. 인장시편은 12개씩 제작되었으며, UTM은 Lloyd Instrument사의 LR-5K model을 이용하여 제작된 덤벨 형태의 인장시편으로부터 인장강도, 파단신율, 초기탄성률을 얻어내었다. 게이지 길이는 25 mm, crosshead 속도는 50 mm/min이었으며 실험은 상온에서 실시했다. 측정된 결과 중 최소값과 최대값을 제외한 나머지 10개의 평균을 결과값으로 사용하였다. 인열시편은 ASTM-1592에 의거하여 제작하여 사용하였으며 Elmendorf Tearing Tester(TOYO SEIKI SEISAHU-SHO, JAPAN)를 사용하여 시편의 인열강도를 측정하였다. 1600 gf의 추를 사용하였으며 인열시편은 16장씩 제작되었다. 최소값과 최대값을 제외한 나머지 측정값들의 평균을 결과값으로 사용하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

다중혼합물 최적법은 혼합물 반응값이 여러 개 있을 때 이들을 동시에 최적화하는 방법에 관한 것이다. 인자들의 어느 조건에서 한 반응값에 최적 이 될 수 있으나 다른 반응값에서는 최적과 먼 경우가 많다. 하지만 어느 한 반응값도 소홀히 할 수 없다. 다중혼합물 최적법은 여러 반응값들을 동시에 최적화 시킬 수 있는 조건을 찾을 수 있으면 최상이나 이러한 경우는 별로 없고, 이들 여러 반응값들이 요구하는 특정한 값을 만족시키는 인자들의 조건을 찾는 것이다.¹⁰

직교배열표(Table 2)에 나타난 각 인자들의 수준에 의한 구성에 따라 배합하고 각 배합에서 얻어진 4가지 물성값을 Table 4에 나타내었다.

필름(농업용 필름 포함)으로서 요구되는 물성 3

Table 4. Mechanical Properties of Starch/PVA Blends

Run Order	Mechanical Properties			
	Tensile Strength (N/mm ²)	Strain at Break (%)	Young's Modulus (N/mm ²)	Tear Strength (gf)
1	6.11	141.76	5.72	2400
2	26.99	63.21	750.90	9600
3	4.12	98.52	3.88	2400
4	15.77	102.01	286.48	3520
5	27.45	60.26	800.04	9550
6	17.00	47.90	909.85	1280
7	39.74	11.42	2427.90	1600
8	28.29	14.97	1523.39	1520
9	5.70	129.98	7.82	2240
10	22.97	84.11	320.33	2400
11	5.95	138.48	6.04	3530
12	6.05	133.05	7.08	2300
13	6.49	140.73	14.48	2800
14	13.83	66.53	537.55	2000
15	13.12	190.78	16.72	4000
16	4.00	100.58	3.59	2380
17	17.43	96.32	380.15	6240
18	2.32	100.70	2.93	1680
19	8.35	157.18	7.93	2480
20	5.51	135.24	14.00	2560
21	17.45	49.08	950.40	1280
22	18.05	98.05	400.44	6250
23	3.75	89.37	3.71	1760
24	14.05	70.45	600.04	1970
25	6.88	140.05	14.98	2820
26	29.05	15.05	1770.04	1580
27	23.95	88.45	330.95	2320
28	2.44	102.49	2.88	1700
29	3.66	91.50	3.89	1750
30	36.56	12.09	2567.12	1630
31	5.69	137.70	14.94	2610
32	16.08	104.08	298.84	3550
33	8.26	155.05	8.41	2450
34	12.95	170.46	17.07	4080

가지(인장강도, 파단신율, 인열강도) 중 가장 주요한 것은 신율(%)로서 그 치수는 바람직하게는 100

이상 되어야 하며 더욱 바람직하게는 150이 넘으면 좋다. 실험(조성)번호 15, 19, 33, 34에서 4 경우에서 볼 수 있다. 그 다음이 인장강도 그리고 인열강도이다. 강도는 높을수록 수록 좋다. 그렇다면 위의 4가지 경우에서 실험번호 15와 34이며 그중 15의 조성이 더욱 바람직하다. 이 경우는 블렌드에서 고체함량(물 이외의)을 100 g으로 보았을 때 전분, PVA, 글리세롤, 요소가 각각 42.63 g, 37.13 g, 17.50 g, 그리고 2.75 g 포함된 조성을 의미한다. 전분이 PVA보다 많이 포함된 조성에서 가장 좋은 물성을 나타냈다는 것은 매우 고무적이다.

Response optimizer(Figure 1)는 목표값(Table 2)에 대한 최적화된 조건의 인자 조성을 나타내고 있다. 전체 호감도(D, 최대값=1)는 0.9214으로 산출된 최적화 조건(가장 큰 D값을 찾는다)이 목표값(Table 3)에 상당히 근접했음을 보여주고 있다. 최적화된 인자의 조성, 즉 최적물성 조성은 위의 최대물성 조성과는 약간 달리 A(전분)은 44.49(최대 74.50, 최저 25.50 사용), B(PVA)는 50.00(최대 69.00, 최저 20.00 사용), C(글리세롤)은 5.00(최대 30.00, 최저 5.00 사용), D(요소)는 0.50(최대 5.00, 최저 0.50 사용) wt%로 예측되었으며, 이 조성에서 인장강도, 파단신율, 초기탄성률 및 인열강도는 각각(y값)

20.48 N/mm², 138.20%, 683.03 N/mm², 그리고 6370.82 gf으로 예측되었다. 고려해야할 가장 주요한 물성인 파단신율이 목표에 비해 떨어짐(인자호감도 $d = 0.7640 < 1$)을 알 수 있다(가장 큰 D값에 따라 각각의 d값이 정해진다). 따라서 d는 측정된 물성치가 목표물성에 얼마나 도달하였는가를 나타낸다. 하지만 유일하게 파단신율에 대하여 증가형 그래프를 가지는 글리세롤의 비율을 증가시킬 경우 파단신율을 제외한 나머지 물성의 급격한 하락이 예측되었기 때문에 파단신율의 증가를 위해 인자함량을 재조정하지 않았다.

Figure 1의 response optimizer는 하나의 해(호감도가 가장 높은 경우)를 제시하나 더 많은 해가 존재할 수 있기 때문에 Overlaid Contour Plot을 추가로 실행하였다. 이 방법은 3개의 인자만을 적용할 수 있기 때문에 하나의 인자를 고정하였다. Figure 1에서 요소의 그래프는 모든 기계적 물성에서 감소하고 있기 때문에 요소를 고정값으로 선정하였다. 요소가 최소, 중간, 최대값일 때 목표 달성 가능 영역(feasible region)을 Overlaid Contour Plot을 통하여 찾아보았다. 최소값에 대해서만 목표 달성 가능 영역을 가지는 것으로 나타났다. 이를 Figure 2(a), (b), (c)에 나타내었으며 백색부분이 목표 달성 가능 영역을 나타낸다.

Response optimizer에서 찾은 해는 옥수수 전분보다 PVA의 양이 많았고 Figure 2(a)의 목표 달성 가능 영역에서 PVA의 함량이 옥수수 전분보다 높은 영역이 대부분을 차지하고 있다. 본 실험의 목표는 PVA보다 옥수수 전분의 양이 많을 때의 최적화 조건을 찾는 것이므로 옥수수 전분의 비율이 PVA보다 높은 구역인 중간 함량치(50wt%)로 옥수수 전분을 고정시켜 Overlaid Contour Plot을 실시하여 목표 달성 가능 영역의 유무를 파악하였으며, Figure 3에 이를 나타내었다. 목표 달성 가능 영역이 작게 나타났다. 찾아낸 최적화 영역, 즉 최적화 조건을 확인하기 위해 목표 달성 가능 영역(I, II, III, IV)내 임의의 점(cursor가 가리키는 점)에서의 조성(프로그램 상에서 컴퓨터가 알려주는 조성)에 따라 검증 실험을 2회씩 실시하였다. Table 5에 각 인자의 조성과 실험 결과를 나타내었다.

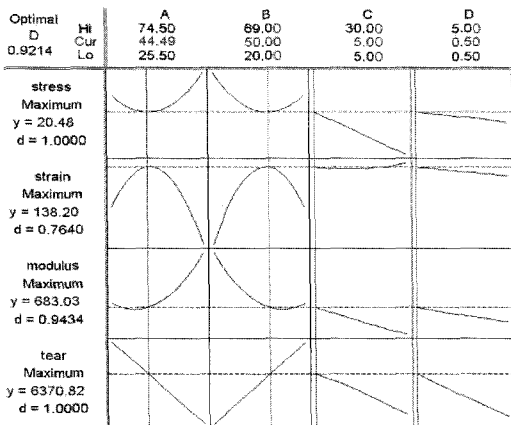


Figure 1. Response optimizer for starch/PVA blend. (Optimal D is overall desirability and an average of 4d. Each d is experimental value/target value and max=1. A, B, C, D shown above x axis are starch, PVA, glycerol, urea, respectively.)

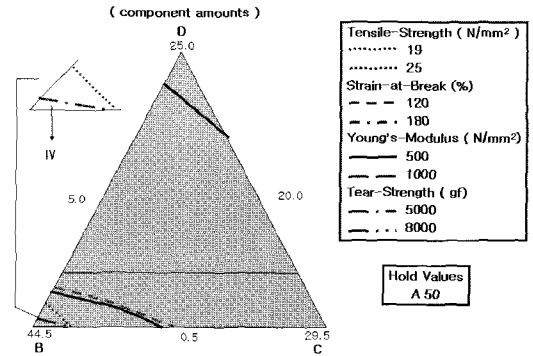
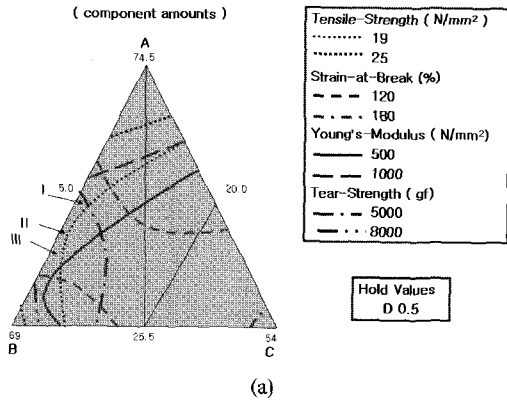


Figure 3. Overlaid contour plot of starch medium setting.

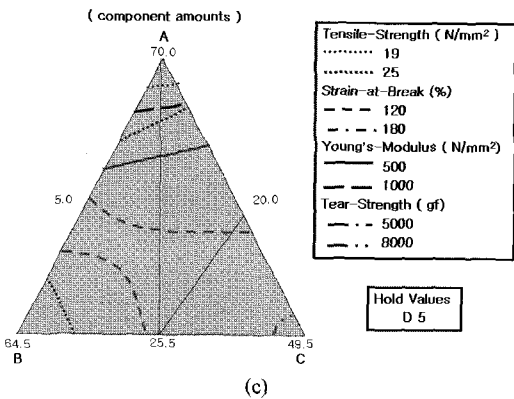
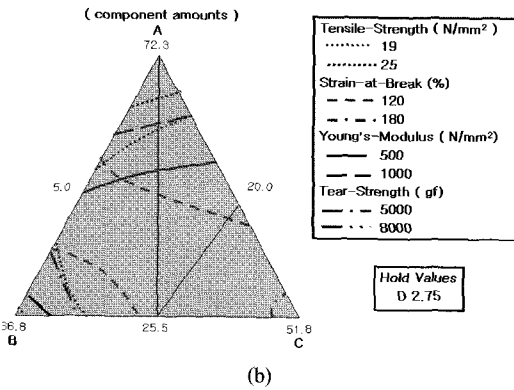


Figure 2. Overlaid contour plots of (a) lower bound setting, (b) medium setting, (c) upper bound setting of urea.

Table 5에서, 각각의 인자호감도(desirability, 최대값 = 1)를 보면 파단신율을 제외한 나머지 물성에 대해서는 기대했던 물성에 거의 일치하거나 약간

Table 5. Results of Confirmation Experiments

Factor (wt%)	Division	Point			
		I	II	III	IV
Mechanical Properties (Desirability)	A	49.77	44.49	37.89	50.00
	B	43.46	49.22	55.02	43.70
	C	6.27	5.79	6.60	5.55
	D	0.50	0.50	0.50	0.75
Mechanical Properties (Desirability)	Tensile strength	1.00	1.00	1.00	1.00
	Strain at Break	0.89	0.91	0.93	0.82
	Tear Strength	1.00	1.00	1.00	1.00
	Young's Modulus	1.00	0.92	1.00	1.00

I, II, III: urea lower bounding setting
IV: starch medium setting

높게 나타났다. 그러나 파단신율의 호감도가 상당히 높은 수준이기 때문에 옥수수 전분/PVA 블렌드 최적화 실험의 설명력을 입증해준다. 그러므로 농업 필름으로서의 사용 가능성을 보인 것으로 사료되며, 설명력이 입증된 혼합물 최적법을 통하여 인자들의 다양한 조성에서의 기계적 물성을 예측할 수 있을 것이다.

IV. 결 론

본 실험은 통계적 분석법인 다중혼합물 최적법을 블렌드 제조에 응용해 보았다는 데에 의의가 있다. 이상의 실험 및 분석결과에 의해 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1) 다구찌 방법을 통하여 알게 된 물성을 감소시키는 인자, 즉 셀룰로오스, 카오린, 알데하이드는 제외시키고, 나머지 4개의 인자, 즉 전분, PVA, 글리세롤, 요소 등의 4인자를 다중혼합물 최적법에 적용하였다. 다중혼합물 최적법은 여러 반응값들이 요구하는 특정한 값을 만족시키는 인자들의 최적조건을 찾는 것이다.

2) 다중혼합물 최적법을 통하여 최적화된 인자의 조성, 즉 최적물성 조성은 전분은 44.49, PVA는 50.01, 글리세롤은 5.00, 요소는 0.50 wt%로 예측되었으며, 이 조성에서 인장강도, 파단신율, 초기탄성률 및 인열강도는 각각 20.48 N/mm², 138.20%, 683.04 N/mm², 그리고 6370.82 gf로 나타났다.

3) 다중혼합물 최적법을 통하여 얻어진 전분/PVA 블렌드는 농업용 필름으로 사용될 수 있는 기계적 강도 중 파단신율을 제외한 나머지를 만족시켰다. 하지만 그 부족의 정도가 크지 않아 전분/PVA 블렌드는 농업용 필름으로서의 사용가능성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 수원대학교 환경청정기술연구센터(RRC)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 황선일, "생분해성 플라스틱의 기술 개발 동향", KISTI, 2002.
2. D. R. Coffin, M. L. Fishman, J. J. Unruh, and T. Ly, "Pectin/Starch/Glycerol Films: Blends or Composite", *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, **33**, 639 (1996).
3. 조관호, "생분해성 플라스틱의 현황과 전망", *한국유기성폐자원학회지*, **9**(1), 7 (2001).
4. A. Jansson and F. Thuvander, "Influence of Thickness on the Mechanical Properties for Starch Films", *Carbohydrate Polymers*, **56**, 499 (2004).
5. Siddaramaiah, B. Raj, and R. Somashekar, "Structure-Property Relation in Polyvinylalcohol/Starch Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 630 (2004).
6. N. Tudorachi, C. N. Cascaval, M. Rusu, and M. Rruteanu, "Testing of Polyvinyl Alcohol and Starch Mixtures as Biodegradable Polymeric Materials", *Polymer Testing*, **19**, 785 (2000).
7. 손원근, 박원호, 이진영, "PVA의 환경적 분해", *고분자과학과기술*, **15**(1), 38 (2004).
8. 이명석, 홍영근, "실험계획법을 이용한 전분/PVA 블렌드 제조 최적조건 탐구에 관한 연구 1. 다구찌 방법", *엘라스토머*, **40**(2), 128 (2005).
9. 박성현, "현대실험계획법", 민영사, 1995.
10. 이상복, "예제 중심의 실험계획법", 이레테크, 2001.
11. X. You, L. Li, J. Gao, J. Yu, and Z. Zhao, "Biodegradable Extruded Starch Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 627 (2003).