

변성전분과 폴리에틸렌 혼합물의 물성 및 분해성 평가

장시훈¹ · 유영선² · 서종철¹ · 박수일^{1,†}

¹연세대학교 패키징학과, ²(주)홍지

Mechanical Properties and Degradability of Modified Starch and Polyethylene Blends

Si-hoon Jang¹, Young-Sun You², Jong Chul Seo¹, and Su-il Park^{1,†}

¹Department of Packaging, Yonsei University, Wonju, Kangwon 220-710, Korea

²Hongjee Inc. Ltd, Seoul 121-805, Korea

Abstract Starch was modified with epichlorohydrin(ECH) to improve the miscibility with LDPE and LLDPE. Native starch or epichlorohydrin treated starch was mixed with glycerol and LDPE/LLDPE resin using a kneader and extruded using a single screw extruder to make pellets. The pellets were compression-molded at 145 into composite boards to evaluate their color, oxygen permeation, mechanical and thermal properties, and degradability under UV irradiation. Sheets with epichlorohydrin treated starch generally showed higher L-value than that of native starch blend sheets. The hunter b-values in both native starch blends and epichlorohydrin treated starch blends increased with increasing starch contents. Tensile strength and percent elongation of sheets decreased with increasing starch contents. Tensile strength and percent elongation of sheets decreased with increasing starch contents. The degradability of blends under UV radiation increased with increasing starch contents in both blend types. The results represents that crosslinking of starch with epichlorohydrin may be a good method to improve miscibility of starch with petroleum-based materials.

Keywords Starch, Epichlorohydrin(ECH), LDPE, Packaging, Degradable polymer

서 론

난분해성 플라스틱으로 인하여 전 세계적으로 환경문제가 대두됨에 따라서 환경 부하를 최소화할 수 있는 소재의 개발이 중요시 되고 있다. 범용 플라스틱을 대체하기 위한 방법으로 바이오 플라스틱이 대두되고 있으며 이는 자연환경에서 가수분해, 산화 등의 반응을 거쳐 수분, 이산화탄소, 저분자량 단편 등으로 분해되며 환경 중에 존재하는 미생물에 의해 최종적으로 무기질화되는 것을 의미한다^{1,2)}. 이는 자연환경에서의 오염원을 제거하는 것이 아니라 폐기물로부터 비롯되는 원천적인 오염원 배출을 미연에 줄일 수 있는 방법이라고 할 수 있다^{3,4)}.

전분(starch)은 세계적으로 전체 바이오플라스틱 시장의 50% 이상을 차지하고 있는 것으로 알려져 있는 바이오 플

라스틱의 주요 소재이다. 전분과 LDPE 복합소재에 산화제를 첨가한 형태 및 가소화된 전분과 LDPE 혼합물에 혼화성(compatibility) 증진을 위해 EAA, PVOH 혹은 VA와 같은 친수성 코폴리머를 혼합한 형태의 바이오플라스틱이 상용화 되어 이용되어져 왔다⁵⁾. 또한 전분의 자체적인 점착성과 열 또는 물에 의해 발포되는 발포성을 이용하여 다양한 포장용기 및 완충재의 개발이 이루어 졌다. 이러한 전분은 자체적으로 물성 확보가 어렵고 수분이나 열에 대한 안정성을 가지지 못해 단독으로 사용되기에는 무리가 따른다^{6,7)}. 따라서 전분에 열가소성을 부여하기 위해 생전분을 가소제 등과 함께 압출기(extruder)를 사용하여 고온 고압 조건에서 화학적 변성을 유발하여 열가소성 전분(TPS:thermoplastic starches) 혹은 plastarch material을 제조하는 방법이 상업적으로 주로 사용되고 있다. 또한 epichlorohydrin, citric acid 등의 가교결합제를 혼합하여 변성전분을 제조하거나 다양한 생분해성 수지와와의 복합체를 제조한 연구가 진행되어져 왔다⁷⁻¹¹⁾. 에피클로로하이드린(epichlorohydrin)은 일반적으로 에폭시(epoxy) 레진 생산에

[†]Corresponding Author : Su-il Park
Department of Packaging, Yonsei University, 234, Maeji, Heungup, Wonju, Kangwon-do, 220-710, Korea
E-mail : <parks@yonsei.ac.kr>

이용되는 소재로 전분의 포장소재로 이용시 범용수지와와의 혼화성을 증진시킬 수 있는 소재이다. Epichlorohydrin을 사용하여 전분을 변성시킬 경우 일반적으로 가교결합 형성에 의해 전분 및 복합체의 기계적 강도가 증가하는 경향이 보고되었다^{12,13}).

현재 PLA(Poly lactic acid), PCL(Poly caprolactone), PHB(Poly-hydroxybutyrate) 등 다양한 종류의 생분해성 플라스틱 포장 소재가 상용화되었거나 개발단계에 있으나 아직은 범용 플라스틱에 비해 물성 대비 비용이 높고 플라스틱 자체의 분해도 조절에서 문제점이 있음이 알려져 있다^{9,10}. 생분해성 고분자의 원료로 쌀 가격과 가공성 확보가 용이한 전분은 사용량에 따라 분해도 조절이 가능한 소재이다. 전분의 취약한 특성을 보완하고 컴파운딩 기술이나 블렌딩 기술 개발을 통하여 필름 및 시트로서의 물성이 확보될 수 있는 소재에 대한 연구가 지속적으로 필요하다. 따라서 본 연구에서는 전분의 가교결합제로 이용 가능한 epichlorohydrin을 전분과 반응시켜 변성전분을 제조하였다. 또한 전분 및 가교결합 전분과 LDPE, LLDPE의 혼합비를 조절하고 압출기(extruder)를 사용하여 LDPE, LLDPE와 전분을 혼합한 후 혼합물을 시트 형태로 제조한 후 제조된 시트의 기계적 물성, 수분 및 산소투과도, 열적특성을 분석하였으며, Epichlorohydrin의 첨가에 의한 시트의 UV 조사하에서의 분해특성을 비교하였다.

재료 및 방법

1. 재료

전분은 수분 함유율 약 12% 정도의 옥수수 전분(com starch)으로서 콘프도텍츠 코리아(Seoul, Korea)에서 구입하여 사용하였다. 가교결합제는 99.9%의 epichlorohydrin을 Samchun Chemical(Seoul, Korea)에서 구입하여 사용하였으며 가소제로 Samchun Chemical(Seoul, Korea)에서 구입한 99.0%의 glycerol을 사용하였다. 가교결합 조건 조절제로서 sordium hydroxide solution(1N)과 acetic acid(99.7%)를 Samchun Chemical(Seoul, Korea)에서 구입하여 사용하였다. LDPE (5320-LDPE 레진, 용융지수: 2.0 g/10 min, 용융점: 110°C)과 LLDPE(UF315-LLDPE, 용융지수: 1.0 g/10 min, 용융점: 130°C)는 (주)호남석유화학(Seoul, Korea)의 레진을 사용하였다.

2. 가교결합전분 제조

가교결합 전분의 제조는 Kim 등¹²의 실험 방법의 일부를 변형하여 이용하였다. 전분(g)과 증류수(mL) 비율을 100:166 설정하고 증류수에 전분을 현탁시켜 상온에서 2시간동안 교반시켰다. 그 후에 가교결합제로서 epichlorohydrin을 전분 무게의 1% 비율로 혼합하고 1 N NaOH을 첨가하여

pH 10.5의 알칼리 조건에서 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 초산(acetic acid)을 사용하여 현탁액을 pH 5.5로 조절한 후 여과지(Whatman No.2)를 사용하여 가교결합 전분을 얻었다. 분리된 전분은 동량의 증류수로 2번, 에탄올로 1번 수세를 하고 여과시킨 후 40°C에서 48시간 건조한 후 상온에 보관하였다.

3. 가교결합전분 및 LDPE/LLDPE 혼합물의 제조

제조된 가교결합 전분과 LDPE, LLDPE 그리고 전분의 가소제로서 글리세롤(glycerol, 전분함량대비 20%)을 각각의 혼합비율로 약 1 kg으로 혼합한 후 혼련기(Kneader, 1 L, Fine machinery, Korea)에 투입하여 압력과 열을 가하여 혼합하였다. 혼합시 가공조건은 chamber 온도 175°C, 내부의 스크류 속도는 25 rpm, 가공시간은 1000 ± 100 sec으로 고정하였는데 가공시간은 시료별 혼합 상태를 확인하는 작업이 더해져 오차 범위가 증가하였다. Kneader에서 혼합된 시료는 일축 압출기(single extruder, Fine machinery, Korea)에 옮겨져 다시 혼합되고 건조 과정을 거친 후에 핫 커팅 작업을 거쳐 지름 2~3 mm를 갖는 펠릿으로 제조되었다. 사용된 extruder의 각 구간의 온도는 slot 120°C, cylinder 1 165°C, cylinder 2 165°C, die lip 170°C로 설정을 하였고 압출 속도는 25 rpm이었다.

4. 시편제조

펠릿 형태로 제조된 8 g의 각 혼합물은 가열시편제작기(Heating press, COAD.1006, Ocean Science, Korea)를 이용하여 100 × 100 × 0.85 mm 시트로 제작되었다. 수분에 취약한 전분의 특성으로 인해 시트 제조 전에 60 ± 3°C에서 약 48시간 동안 건조하였다. 가열시편제작기의 가공 조건은 145°C 그리고 약 40 MPa의 압력 조건이었다. 조성비율로 제조된 시트의 종류는 Table 1에 나타내었다.

5. 색도 측정

전분 함량 및 epichlorohydrin 함량에 따른 혼합물의 색도 변화를 측정하기 위해서 시편의 일정 부위를 색차계

Table 1. Composition of Crosslinked Starch and LDPE/LLDPE Blends(weight ratio)

Type of starch	Sample No.	Starch	LDPE	LLDPE	Glycerol
Native starch	S5-E0	5	85.5	9.5	1
	S10-E0	10	81	9	2
	S15-E0	15	76.5	8.5	3
	S20-E0	20	72	8	4
Epichlorohydrin (1%) treated starch	S5-E1	5	85.5	9.5	1
	S10-E1	10	81	9	2
	S15-E1	15	76.5	8.5	3
	S20-E1	20	72	8	4

(Model CR-100, Minolta Co., Japan)를 사용하여 색차계 광조사 부분에 시료를 밀착시켜 Hunter L, b 값을 측정하여 비교 분석하였다.

6. 기계적 강도

인장강도와 신장을 분석은 시험편의 두께 및 크기 등은 일반적인 인장강도 표준규격인 ASTM D 3826 방법에 따라서 25 × 102 mm로 시료를 재단하여 Texture Analyzer (TA.XT, Stable Micro System Ltd., UK)를 이용하여 측정을 하였다. Load cell은 50 kgf이었으며 인장속도는 100 mm/min으로 설정하여 측정하였다. 샘플수는 각 시료별 5개 이상 채취하여 실험하였다.

7. 산소투과도 측정

가교결합 전분이 함유된 제조된 혼합물을 산소투과도기기(8001 Oxygen Permeation Analyzer, Illinois Instruments, USA)를 사용하여 각 샘플별 산소투과도를 측정하였다. 산소투과도 측정을 위한 샘플 규격은 기기의 사이즈에 맞게 100 mm diameter로 재단하여 사용하였다. 시료별 3회 이상의 시험이 진행되었다.

8. 열적 특성 분석

혼합비별로 제조된 시트의 열적 특성을 관찰하기 위해서 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC Q10, TA Instrument, UK)를 사용하여 S10-E0와 S10-E1 시료를 측정하였다. 가공 조건에서 발생할 수 있는 오차를 줄이고 정확한 분석을 위해서 시료별로 열 이력을 동일하게 해주었다. 그리고 저온조건에서의 열적 특성을 관찰하기 위해서 액체 질소 조건 하에서 사용하였으며 온도범위는 -50°C에서 200°C로 설정하였고 승온속도는 20°C/min.으로 설정한 후 측정하였다.

9. 분해성 측정

시료의 분해성 비교는 ASTM D 3826를 이용하였으며, 분해 가속성을 부여하기 위해 UV 노출 온도를 58°C로 상승시켜 실시하였다. 분해성 측정 장치는 UV-A Lamp(352 nm, 20 W, SANKYO DENKI CO., LTD, Japan) 8개를 향온 챔버 내부에 장착하여 제작하였다. 25 × 102 mm로 재단된 시트를 14일 동안 UV 조사에 노출시키며 분해에 의한 인장강도와 신장율의 변화를 관측하였다. 시트 샘플과 UV-A Lamp 사이의 거리는 약 10 cm이었으며 생분해성을 평가하는 실험 방법의 조건과 유사하게 측정 장치 내부의 온도는 58 ± 2°C로 유지하여 고온 가속조건에서 실험을 진행하였다.

10. 통계 분석

각 실험별 측정치의 결과는 SAS program(SAS 9.1,

SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)을 사용하여 분석하였으며, 각 처리구간의 유의성 검정은 Duncan's multiple range test를 이용하여 분석하였다($p < 0.05$).

결과 및 고찰

1. 색도

전분 함량에 따른 혼합물의 색도변화를 관찰하기 위하여 명도를 나타내는 L값과 황색도를 나타내는 b값을 측정하여 전분 함량에 대한 변화를 측정하였다. 시료의 L 값은 생전분이 혼합된 시료에 비해서 epichlorohydrin 처리된 전분 혼합물이 더 높은 측정 결과를 나타낸 반면, b값은 epichlorohydrin 처리 유무에 차이는 없는 것으로 나타났다(Table 2). 생전분 혼합물의 L값을 제외하고 혼합물 중 전분 함량이 증가할수록 L값과 b값이 동시에 증가하는 경향을 보이는데 이러한 결과는 Kim 등¹⁵⁾의 연구에서도 유사하게 관측되었다. 전분 고유의 백색도가 epichlorohydrin 처리에 의해 증가하며 Hunter b-value (황색도)는 가공 조건에서 전분의 열 변성에 의해 전분 함량의 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는 것으로 사료된다.

2. 기계적 물성

생전분 및 epichlorohydrin 처리 전분의 함량 증가에 따른 시료들의 인장강도와 신장율을 Figure 1에 나타내었다. 인장강도 및 신장율은 전분 함량 증가에 따라서 감소하는 경향을 보였다. Epichlorohydrin 처리를 하지 않은 생전분이 5% 혼합된 시료(S5-E0)의 인장강도는 10.94 ± 0.43 MPa인 반면에 생전분이 20%가 혼합된 시료(S20-E0)에서는 8.6 ± 0.5 MPa가 측정되어 분명한 대비를 이루고 있다. 이러한 결과는 신장율 측정 결과에서도 관측되었는데 전분이 5% 함유된 시료에서는 40.0 ± 7.3%가 측정되었고 전분이 20% 함유된 시료에서는 15.5 ± 2.2%가 측정되어 전분이 시료의 기

Table 2. Color Properties of Starch and LDPE/LLDPE Blends

Sample No.	Hunter Value	
	L	b
S5-E0	60.5 ± 0.35	10.2 ± 0.15 ^a
S10-E0	60.4 ± 0.68	10.8 ± 0.21 ^a
S15-E0	60.1 ± 0.55	11.9 ± 0.46 ^b
S20-E0	60.4 ± 0.15	13 ± 0.31 ^c
S5-E1	61.8 ± 0.29	9.6 ± 0.30 ^a
S10-E1	62.3 ± 0.10	10.2 ± 0.17 ^b
S15-E1	63.3 ± 0.12	12.1 ± 0.21 ^c
S20-E1	64.3 ± 0.15	14.3 ± 0.06 ^d

^{a-d} Means with different letters(a-d) within the same column at same epichlorohydrin contents are significantly different by Duncan's multiple range test($p < 0.05$)

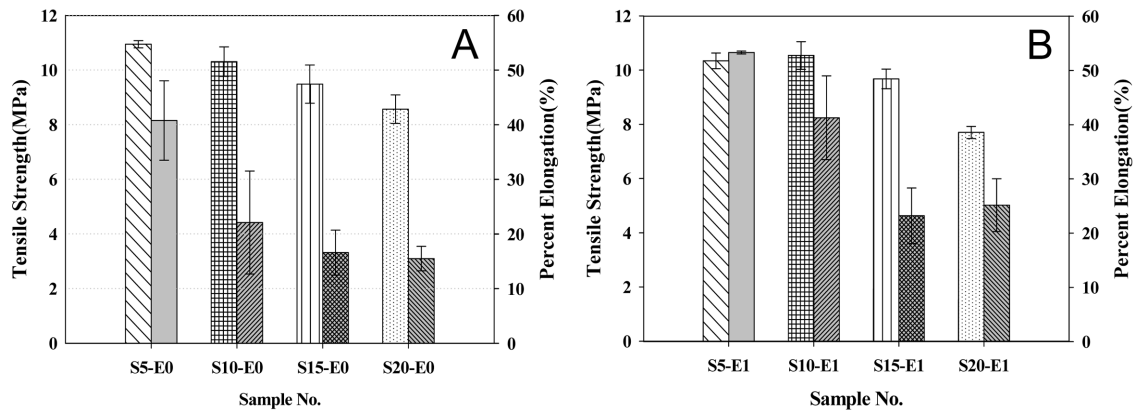


Fig. 1. Tensile strength(left) and percent elongation at break(right) of starch and LDPE/LLDPE blends. (A) blends with native starch (B) blends with 1% epichlorohydrin treated starch

계적 물성에 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Epichlorohydrin으로 처리한 전분이 혼합된 시료의 경우에도 전분 함량 증가에 따라서 물성 감소 경향을 보이는 것으로 측정되었으나, Epichlorohydrin 처리 전분 혼합물(E1)이 생전분 혼합물 (E0)에 비해 신장율이 우수함을 알 수 있었다. 또한 epichlorohydrin으로 처리된 전분 혼합물은 전분 함량이 15%에 이르기까지 인장강도를 유지하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Garg 등¹³⁾의 연구와 유사한 결과이며 가교결합된 전분만 사용할 경우에도 더 높은 물성을 가질 수 있다는 Hammerstrand 등¹⁶⁾ 및 Hollinger 등¹⁷⁾의 연구와 유사성을 비교할 수 있다. 이는 가교결합된 전분이 전분의 분자사슬을 가교시켜 전분 입자의 망상 구조 형성과 전분입자의 팽윤을 방지하여 전분 분자의 안정성을 증가시켜 전분 자체의 특성을 변화시킨 결과라고 볼 수 있다¹⁸⁾. 전분의 하이드록실기와 epichlorohydrin 사이에 반응이 일어나 epoxide가 중간 생성물로서 형성되어 전분과 반응하여 전분의 하이드록실기가 소모되어 결과적으로 늘어난 사슬 길이와 소수성 증가에 의해 고분자와의 상용성도 증가되는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 이러한 경향은 본 연구결과에서 이용된 epichlorohydrin 처리 전분이 생전분에 비해 일부 기계적 물성 증가의 이유로 판단된다. 전체적으로 전분 함량 증가가 기계적 물성의 악화를 가져오는 이러한 결과는 친수성을 가진 전분과 베이스 레진으로 사용된 LDPE의 소수성 특성 간의 차이와 이로 인한 계면접착 문제로 인한 것으로 사료된다.

3. 산소투과도

전분함량 증가에 따라 시편의 산소투과도는 감소하는 경향을 보였다(Table 3). Epichlorohydrin 처리 샘플군이 epichlorohydrin 무 처리 샘플군에 비해 산소투과율이 상대적으로 낮게 측정되었는데 이는 epichlorohydrin 처리가 가교결합제의 특성인 전분과 LDPE 및 LLDPE와의 계면 사

Table 3. Oxygen Transmission Rate of Starch and LDPE/LLDPE Blends

Sample No.	Oxygen Transmission Rate (OTR, cc/m ² /day)
S5-E0	184.3 ± 19.5 ^a
S10-E0	158 ± 6 ^{ab}
S15-E0	152.3 ± 5.5 ^b
S20-E0	147 ± 8.5 ^b
S5-E1	162.3 ± 19.5 ^a
S10-E1	124.3 ± 2.5 ^{ab}
S15-E1	158.3 ± 21.5 ^{ab}
S20-E1	123 ± 4 ^b

^{a-d} Means with different letters(a-d) within the same column at same epichlorohydrin contents are significantly different by Duncan's multiple range test($p < 0.05$)

이의 접착성을 증가시킨 결과로 사료된다.

4. 열적 특성

전분 함량이 10%인 시료의 DSC 측정 결과를 Figure 2에 나타내었다. 각 시료의 용융온도(T_m , °C)는 S10-E0가 110.49°C 그리고 S10-E1이 112.04°C로 측정되었다. 유리전이온도(T_g , °C)는 S10-E0이 40.19°C, S10-E1이 40.33°C에서 관측되었다. 측정된 시료의 결과에서 용융온도는 크게 차이가 나지 않고 있는 것을 알 수 있으며 LDPE의 용융온도와 거의 차이가 나지 않는 온도범위에서 용융이 이루어짐을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 epichlorohydrin 처리가 가교결합전분/LDPE 혼합물의 열적 특성에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

5. 분해성

생전분 및 가교결합 전분과 LDPE/LLDPE의 구성비별

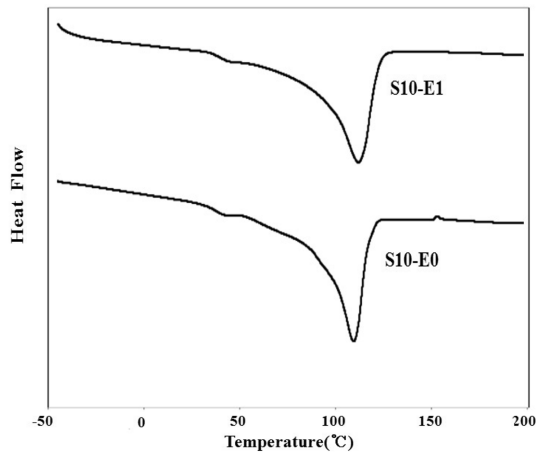


Fig. 2. DSC curve of S10-E0 and S10-E1 measured from -50 to 200°C at heating rate of 20 min⁻¹.

혼합을 통한 시료의 분해성은 전분 함량 및 가교결합제 처리 유무에 따른 시편의 UV 조사에 의한 분해성을 기계적 물성 변화로 측정하였다 (Figure 3). 생전분이 혼합된 시료에서는 전분 함량이 증가할수록 인장강도와 신장율의 감소가 더 빠르게 나타나는 것으로 측정되었다. 초기 S5-E0의 인장강도는 10.94 ± 0.43 MPa 이었고 S20-E0는 8.57 ± 0.52 MPa

로 측정되었다. 14일 간 UV 조사 후에는 9.09 ± 0.35와 5.65 ± 0.75 MPa로 측정되었다. 이는 전분 함량이 시료 간의 분해성에 중요한 요소로 작용되고 있다는 것을 의미한다. 신장율에서도 유사한 경향을 보이고 있는데 UV 조사 기간 최종 시점인 14일에는 모든 시편에서 사용될 수 있는 물성을 상실하였으며 S5-E0을 제외한 모든 시편에서 UV 조사 8일 쯤까지 서서히 감소한 후 물성이 더 빠르게 약화되는 경향을 보이고 있다. ASTM D3826 규정에서 광분해에 의한 분해종료점을 신장율이 5% 이하에 도달한 기점으로 명시한 것을 기준으로 14일 정도에 시트가 붕괴되었음을 의미한다.

UV 조사 기간이 2일째 되었을 때 물성이 증가하는 현상을 보이는 경우가 있는데 시편이 노출된 분해성 측정 장치의 고온조건(58 ± 2°C)에 의해서 결정화가 일어난 결과로 추측된다. 일반적으로 고분자가 분해되는 원리는 산화반응에 의해 시작되고 개시 반응으로 폴리머 내에 Hydroperoxide (HPO)가 생성되는데 이러한 반응이 지속적으로 발생하여 HPO의 양이 증가되고 이에 따라서 라디칼의 생성이 이루어지며 산화반응은 반복적으로 일어나게 된다. HPO는 폴리머 내의 주쇄를 절단하는 역할을 하며 이에 따라서 고분자는 분자량이 감소되어 분해반응을 일으킨

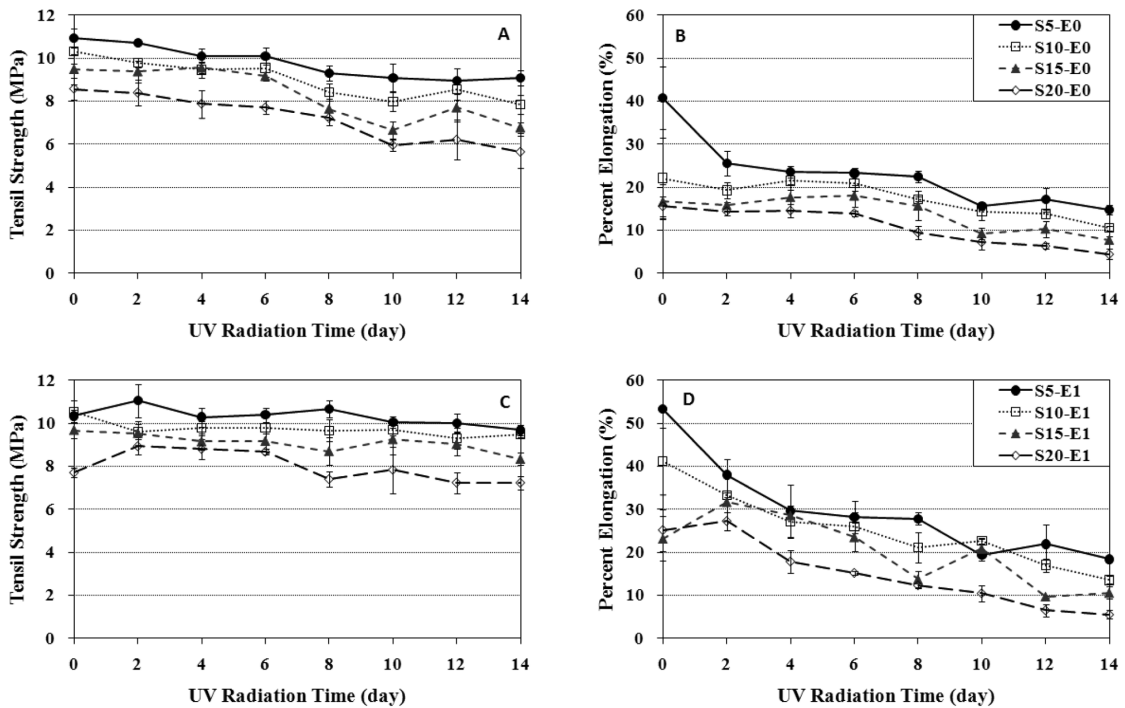


Fig. 3. Change in tensile strength and elongation at break of starch and LDPE/LLDPE blends with UV radiation at 58°C. (A and B) blends with native starch, (C and D) blends with 1% epichlorohydrin treated starch

a,b,c,d Means with different letters(a-d) within the same UV radiation time are significantly different by Duncan's multiple range test(p < 0.05)

다. 이러한 분해반응은 주로 다당류(Polysaccharides)가 첨가된 고분자에서 주로 발생하며 기계적 강도, 신장율이 저하되면서 분해가 진행된다고 보고되고 있다²⁰⁾. 전분에 포함되어 있는 다당류의 양이 증가할수록, 즉 전분이 양이 증가할수록 기계적 물성의 저하를 가져오는 것으로 사료된다. 전체적인 인장강도와 신장율의 감소를 통한 평가된 시료들의 분해성 정도를 살펴보면 전분 함량 증가는 Hong 등²¹⁾의 연구에서와 같이 혼합물의 분해를 가져오는 촉매로서 역할을 하고 있다고 할 수 있지만 전분의 가교결합을 위해서 사용된 epichlorohydrin의 함량은 분해성과는 무관하다고 사료된다.

결 론

가교제인 epichlorohydrin으로 처리한 전분이 생전분에 비해 일부 기계적 물성 증가에 기여하였으며 전분 함량 증가는 혼합물의 기계적 물성을 저하시키는 가장 큰 원인으로 작용하였다. Epichlorohydrin으로 처리한 전분 혼합물이 생전분 혼합물에 비해 UV 조사에 의한 신장율 감소가 적었으며 전분 함량이 15%에 이르기까지 인장강도를 유지함을 알 수 있었다. 이는 epichlorohydrin에 의해 전분의 분자사슬 간의 가교가 일어나고 망상 구조를 형성하였기 때문이라고 판단된다. 전체적으로 전분 함량 증가가 기계적 물성의 악화를 가져왔는데 이러한 결과는 친수성을 가진 전분과 베이스 레진으로 사용된 LDPE의 소수성 특성 간의 차이와 이로 인한 계면접착 문제로 인한 것으로 사료된다. 또한 epichlorohydrin 처리가 전분과 LDPE 및 LLDPE와의 상용성을 증가시켜 산소투과도를 감소시킴을 알 수 있었다. 혼합물의 용융온도는 약 110°C 정도에서 측정되었고 이는 LDPE 용융온도와 차이가 나지 않는 범위였으며 UV 조사에 따른 분해성 평가 결과, UV 조사에 의해 인장강도와 신장율이 모든 시편에서 관측되었다. 이러한 결과는 1% epichlorohydrin 처리가 열적특성 및 전분 혼합물에 영향을 미치지 않고 있는 것으로 볼 수 있다. 가교결합된 전분은 생전분에 비해 범용레진과의 상용성이 우수하며 충전재로서의 가능성을 확인하였지만 향후 전분이 포함된 시트 및 필름류의 개발을 위해서는 소재에 대한 연구가 지속적으로 진행될 필요가 있으며 전분의 분해성에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품기술기획평가원의 농림기술개발 사업 지원(과제번호 : 308014-03)에 의하여 이루어진 연구의 일부 임.

참고문헌

1. Averous, L., Fringant, C. and Moro, L. 2001. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. *Starch/Starke*. 53: 268-371.
2. Halley, P., Rutgers, R., Coombs, S., Kettels, J., Galton, John., Christie, G., Jenkins, M., Beh, H., Griffin, K., Jayasekara, R. and Lonergan, G. 2001. Development biodegradable mulch films from starch-based polymers. *Starch/Starke*. 53: 362-367.
3. Nayak, P. and Swain, S. 2002. Plastics and pollution: biodegradable polymers. *Popular Plast. Packaging*. 47(10): 66-78.
4. Davis, G. and Song, J.H. 2006. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*. 23: 147-161.
5. Anon. 1997. Thermoforming. In *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. 2nd Ed. Brody, A.L. and Marsh, K.S. (eds.), Wiley, New York, USA, pp. 914-921
6. Zullo, R. and Iannace, S. 2009. The effects of different starch sources and plasticizer on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among progress, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers*. 77: 376-383.
7. Reddy, N. and Yang, Y. 2010. Citric acid cross-linking of starch films. *Food chemistry*. 118: 702-711.
8. Koenig, M.F. and Huang, S.J. 1995. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. *Polymer*. 36: 1877-1882.
9. Danjaji, I.D., Nawang, R., Ishiaku, U.S., Ismail, H. and Mohd Ishak, Z.A.M. 2002. Degradation studies and moisture uptake of sago-starch-filled linear low-density polyethylene composites. *Polymer Testing*. 21: 75-81.
10. Wang, N., Yu, J., Ma, X. and Wu, Y. 2007. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. *Carbohydrate Polymers*. 67: 446-453.
11. Chandra, R. and Rustgi, R. 1998. Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* 1(23): 1273-1335.
12. Kim, M.R. and Lee, S.J. 2000. Mechanical properties and degradability of degradable polyethylene films containing crosslinked potato starch. *Korean J. Food Sci. Technol.* 32(6): 1298-1305.
13. Garg, S. and Jana, A.K. 2007. Studies on the properties and characteristics of starch-LDPE blend films using cross-linked, glycerol modified, cross-linked and glycerol modified starch. *European Polymer Journal*. 43: 3976-3987.
14. ASTM Standards, 2002. D 3826-98 Standard practice for determining degradation end point in degradable polyethylene and polypropylene using a tensile test. in *Annual Book of ASTM Standards*, PA, US.
15. Kim, M.R. and Lee, S.J. 2002. Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene

- films. *Carbohydrate Polymers*. 50: 331-337.
16. Hammerstrand, G.E., Hofretter, B.T. and Mehlretter, C.L. 1960. Determination of the extent of reaction between epichlorohydrin and starch. *Cereal Chemistry*. 37: 519-524.
 17. Hollinger, G. and Marchessaut, R.H. 1975. Ultrastructure of acid- and enzyme-modified cross-linked potato starch. *Biopolymers*. 14: 265-276.
 18. Kim, H.S. and Lee, Y.E. 1996. Physicochemical Properties of Crosslinked Potato Starch. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28(3): 573-579.
 19. Nair, L.S., and Laurencin, C.T. 2007. Biodegradable polymers as biomaterial. *Progress In Polymers Science*. 32:762-798.
 20. Chung, M.S., Kim, H.Y. and You, Y.S. 2003. Multi-Degradable Food Packaging Plastics and the Future Prospect of Their Practical Use. *Food Engineering Progress*. 7(3): 134-140.
 21. Hong, K.M., Shin, Y.S., Jung, S.H., Jang, S.H., Han, D.H., Lee, T.J., Kim, B.S. and Shin, B.Y. 2004. Biodegradability and Properties of Modified Thermoplastics Starch and LLDPE blend. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 15(8): 890-895.