

# 가소화 전분필름의 강도 및 열적 성질에 미치는 나노셀룰로오스 및 아민화전분의 첨가영향<sup>1</sup>

김보연<sup>2</sup> · 한송이<sup>2</sup> · 이선영<sup>3</sup> · 김영균<sup>4</sup> · 김남훈<sup>2</sup> · 이승환<sup>2,†</sup>

## Effect of Nanocellulose and Aminated Starch on Tensile and Thermal Properties of Plasticized Starch Film<sup>1</sup>

Bo-Yeon Kim<sup>2</sup> · Song-Yi Han<sup>2</sup> · Sung-Yong Lee<sup>3</sup> · Young-Kyoon Kim<sup>4</sup> ·  
Nam-Hun Kim<sup>2</sup> · Seung-Hwan Lee<sup>2,†</sup>

### 요약

본 연구는 가소화 전분필름의 열적 및 강도적 성질에 미치는 두 종류의 나노셀룰로오스, 즉 마이크로피브릴 셀룰로오스(MFC)와 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC) 및 아민화전분의 첨가영향을 조사하였다. 글리세롤(23 wt%)을 전분의 가소제로 사용하였으며, 나노셀룰로오스를 각각 1, 5, 10, 30 중량부(phr)를 첨가하여 나노필름을 제조하였다. 나노셀룰로오스의 첨가량이 증가함에 따라 인장강도 및 탄성율은 비례적으로 증가하였으나 신장율은 저하하였다. 또한, MFC 강화필름의 강도적 성질이 CNC 강화필름보다 큰 값을 나타냈다. 제지용 사이즈제로 사용하는 아민화전분의 소량 첨가는 강도적 성질의 향상에 양호한 영향을 미쳤다. MFC 강화 전분나노필름의 TGA에 의한 열적 안정성은 MFC (30 phr)의 첨가에 의하여 향상되었으며, 아민화전분 첨가 나노필름의 경우에도 MFC를 첨가함으로써 향상되었다.

### ABSTRACT

This study investigated the effect of nanocellulose, such as microfibrillated cellulose (MFC) and cellulose nanocrystal (CNC), and aminated starch on tensile property and thermal stability of plasticized starch film. Glycerol (23 wt%) was used as a plasticizer and nanocelluloses of 1-30 parts per hundred parts of resin (phr) in the basis of plasticized starch were added. Tensile strength and elastic modulus increased with increasing nanocellulose addition amount, whereas elongation at break decreased. Tensile properties of MFC-reinforced starch film were higher than those of CNC-

<sup>1</sup> Date Received February 20, 2014, Date Accepted March 12, 2014

<sup>2</sup> 강원대학교 산림환경과학대학 산림바이오소재공학과. Department of Forest Biomaterials Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

<sup>3</sup> 국립산림과학원 임산공학부. Department of Forest Products, Korea Forest Reserch Institute, Seoul, 130-712, Korea

<sup>4</sup> 국민대학교 삼림과학대학 임산생명공학과. Department of Forest Products and Life Science, College of Forest Science, Kookmin University, Seoul, 136-702, Korea

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding author): 이승환(e-mail: lshyhk@kangwon.ac.kr)

reinforced film. Optimum addition amount of aminated starch, which is commonly used for paper sizing, to improve tensile property of film, was found to be 5%. And 1% addition of aminated starch showed the best effect in the improvement of tensile property of the film. Thermal stability was improved with the addition of MFC to plasticized starch film with and without aminated starch.

**Keywords :** plasticized starch film, microfibrilled celluloses, cellulose nanocrystals, starch, aminated-starch

## 1. 서 론

현재 인류는 폭발적인 인구증가와 화석자원의 대량소비에 의한 식량·자원·에너지 고갈 문제 및 최근의 기후변화에 따른 환경문제에 직면하고 있다. 특히 석유자원의 대량생산 및 소비형 사회구조는 생존환경권에 큰 악영향을 주고 있으며, 현재 모든 산업의 중심에 있는 석유자원의 고갈이 예상되면서 절실히 해결하여야 할 과제로 대두되고 있다. 특히 합성플라스틱은 석유자원의 소비량 중 8%를 차지하고 있으며, 소각처리 시 소각로의 손상, 다이옥신 등의 유독가스 발생 및 지구온난화 가스인 이산화탄소를 발생시키며 매립처리 시에는 생분해되지 않아 축적되어 환경에 큰 부하를 끼치고 있다. 그에 따른 해결방법의 하나로 폐플라스틱의 리사이클을 통한 재이용 및 화학적 리사이클이 보편화되기 시작하였으나 여전히 일회용 플라스틱의 폐기문제, 폐플라스틱의 위생적인 회수 및 재처리 등의 문제가 남아있다. 이러한 배경으로, 석유자원을 기반으로 하는 합성플라스틱 자원을 대체할 수 있는 재생가능한 자원을 활용한 생분해성 재료에 대한 연구가 이루어지고 있다 (Leja & Lewandowicz 2010).

전분은 재생가능한 천연자원으로 충분한 공급, 저렴한 가격, 생분해성, 단순한 화학구조로 인해 매우 매력적이고 유망한 플라스틱 원료로 각광받고 있으며, 전분계 플라스틱은 바이오매스 플라스틱의 연구 중 약 18%의 비율을 차지하고 있다(Flieger *et al.* 2003). 일반적으로 글리세롤, 폴리에틸렌글라이콜 등의 친수성 저분자 가소제를 사용한 열가소화 필름이 주를 이루고 있다. 그러나 기존의 합성 플라스틱과 비교하여, 약한 내수성 및 기계적 성질이 단점으로 되어 있다(Svagan *et al.* 2007). 이러한 단점을 해결

하고자 합성고분자와의 브랜드(Cao *et al.* 2008; Cao *et al.* 2003; Chen *et al.* 2008), 그래프트 공중합을 포함한 화학수식(Cao *et al.* 2008; Chen *et al.* 2008; Cao *et al.* 2008; Suda *et al.* 2002), 리그닌(Lepifre *et al.* 2004), 점토(Chen & Evans 2005), 그리고 다층탄소 나노튜브(Cao *et al.* 2007) 등과 같은 보강재를 사용한 복화재료화 등의 방법이 활발히 연구되고 있다. 최근에는 나노셀룰로오스를 나노필러로 사용하여 가소화전분의 기계적 성질을 보강하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다(Cao *et al.* 2008; Lu *et al.* 2006; Angles & Dufresne 2000; Chang *et al.* 2010). 나노셀룰로오스는 크게 microfibrillated cellulose (MFC)와 cellulose nanocrystal (CNC)로 나눌 수 있으며, 대표적으로 중형비와 결정화도의 차이가 있다. MFC는 큰 중형비를 가지며 주로 기계적 해섬방법으로 제조되며, CNC는 산가수분해에 의한 셀룰로오스의 비정영역을 분해하여 고결정성 및 작은 중형비를 가지는 rod-type으로 제조된다. 이러한 나노셀룰로오스는 매우 큰 강도적 성질과 낮은 열팽창계수를 가지고 있어 플라스틱의 강화필러로서 각광을 받고 있다.

본 연구에서는 중형비가 다른 두 종류의 나노셀룰로오스, 즉 MFC와 CNC를 가소화전분의 강화필러로 사용하여 물성에 미치는 영향과 양이온성 아민화전분의 첨가영향도 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

전분은 아밀로오스 24%와 아밀로펙틴 74%로 구성되어있는 옥수수전분(삼양제넥스사)을 사용하였다. 아민화전분은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 전분의 수

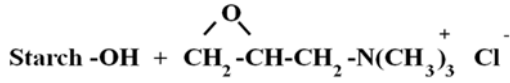


Fig. 1. Molecular structure of aminated starch.

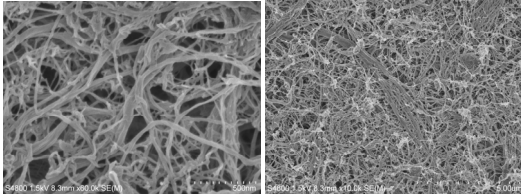


Fig. 2. SEM micrograph of MFC. Left,  $\times 10,000$ ; Right,  $\times 60,000$ .

산기와 염화 그라이시딜 트라이메틸 암모늄 (glycidyltrimethyl ammonium chloride)의 에폭시기가 결합되어 있는 형태로, 글루코스 잔기 100개 당 8개의 수산기가 치환된 아민화전분(C6080, 삼양제넥스사)을 사용하였다. 가스제로는 글리세롤을 사용하였다.

나노셀룰로오스로는 Sugino Machine제 MFC (BiNF-i-s)와 일반적인 산 가수분해로 제조된 CNC를 사용하였으며, 고형분이 1 wt%인 현탁액을 사용하였다. CNC는 황산 가수분해, 즉  $\alpha$ -cellulose로부터 64%의 황산 수용액으로 가수분해하여 원심분리에 의하여 정제하고 투석한 후 잔존 황산을 제거하였다. 초음파 처리하여 분산시킨 CNC를 사용하였다.

### 2.3. 전분의 가소화 및 나노셀룰로오스 강화 필름의 제조

전분과 글리세롤의 중량비를 77/23으로 하여 3%의 수현탁액을 제조한 후, 85°C의 항온수조에서 교반속도 150 rpm로 1시간 교반하여 젤라틴화 하였다. 아민화전분 첨가 필름은 글리세롤의 비율을 23 wt%로 일정하게 유지하고, 전분 고형분에 대하여 아민화전분을 1-50 wt%로 변화시켜 제조하였다. 나노셀룰로오스는 전분/글리세롤에 대하여 1, 5, 10, 30 phr의 양을 첨가한 후 마그네틱 교반기를 이용하여 400

rpm로 30분간 교반하였다. 그 후 혼합물을 폴리스틸렌 페트리디쉬에서 상대습도 50%, 40°C에서 이틀간 캐스팅하여 나노필름을 제조하였다.

### 2.3. 나노셀룰로오스의 morphology 관찰

MFC의 경우는 0.001 wt%의 현탁액을 제조한 후, membrane필터 위에 감압여과하여 박막필름을 제조하고, t-butyl alcohol로 물을 완전히 치환한 후 동결 건조하였다. 박막필름을 osmium plasma coater (NEOC-AN, Meiwa Fosis, Tokyo, Japan)를 사용하여 1-nm의 osmium로 코팅 후, 주사전자현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi Co., Ltd., Japan)을 사용하여 형태학적 성질을 관찰하였다. CNC는 0.0005% 현탁액으로 희석한 후, 양이온 고분자전해질인 polyethylenimine (0.1%)이 코팅된 mica 표면 위에 spin coater (ACE-200, 동아무역)를 사용하여 3000 rpm, 1분간 코팅 후, 원자력간 전자현미경(Atomic force microscope, Nanoscope 5, Veeco)을 이용하여 topography를 얻고 치수를 측정하였다.

### 2.4. 인장강도 및 열안정성 평가

인장강도 측정을 위하여, 나노필름으로부터 폭 5 mm, 길이 50 mm의 dog-bone 시편을 제조하였으며, 상대습도 50%, 상온 하에서 3일간 보관하였다. 이 후, 인장강도시험기(GB/H50K, Hounsfield test equipment사)를 이용하여 5 mm/min의 cross head speed와 30 mm의 span length로 측정하였다. 열안정성 평가는 열중량분석기(Thermogravimetric analysis, SDT Q600, TA Instruments사)를 이용하였다. 시료는 약 10 mg을 사용하였으며 질소기류 하에서 10 °C/min의 승온속도로 상온에서 600°C까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 나노셀룰로오스의 형태학적 성질

본 연구에서 사용한 MFC의 전자현미경 사진을

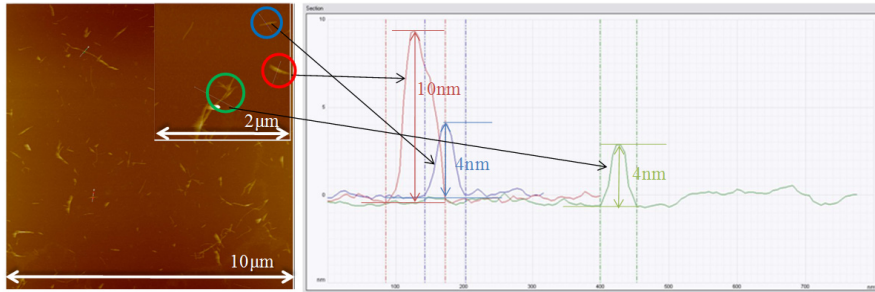


Fig. 3. AFM topography of CNC and its line profile.

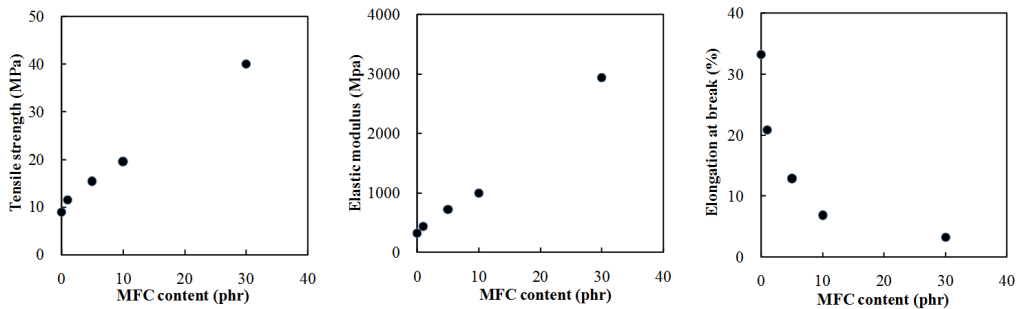


Fig. 4. Effect of MFC content on the tensile properties of starch film plasticized by glycerol.

Fig. 2에 나타냈다. 일반적으로 MFC는 수현탁액에서 매우 양호한 분산 상태를 나타내나, 건조과정에서 재응집되는 경향으로 실제의 형태학적 성질을 관찰하기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 먼저 membrane 필터 위에 박막필름을 제조한 후 작은 표면장력과 낮은 어는점을 가지는 t-butyl alcohol을 사용한 용매 치환과정을 거쳐 동결건조하는 방법으로 재응집 현상을 억제하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 직경이 100 nm 정도의 몇몇 섬유를 제외하고는 대부분이 20-50 nm의 나노섬유인 것이 확인되었다. 길이는 수  $\mu\text{m}$  이상으로 5  $\mu\text{m}$  이상의 섬유도 보이고 있어, 매우 큰 중형비를 가지는 것을 알 수 있었다.

반면, CNC는 MFC와는 달리 Fig. 3에 나타낸 바와 같이, 직경 4-5 nm, 길이 200-300 nm 정도의 rod형의 형태학적 성질을 보였다. 직경은 그림의 오른쪽 line profile에서 보는 것과 같이 mica 표면으로부터 CNC의 높이를 측정함으로써 원자력간 전자현미경

측정 중의 tip의 broadening현상에 의한 오차를 피하였다. Line profile에서 10 nm의 높이로 표시된 CNC는 두 개의 CNC가 응집된 형태를 나타낸다. 이와 같은 두 종류의 나노셀룰로오스의 다른 형태학적 성질이 가스화 전분필름의 강도적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

### 3.2. 나노셀룰로오스 강화 가스화 전분필름의 강도적 성질

Fig. 4에 MFC강화 가스화 전분필름의 인장강도, 탄성율, 파단율을 나타내었다. 인장강도는 MFC의 첨가량이 증가함에 비례하여 직선상으로 증가하였다. 30 phr의 첨가로 약 40 MPa의 강도를 보였으며, MFC 미첨가 필름의 9 MPa보다 약 4배 이상 향상되었음을 알 수 있었다. 이 인장강도는 대표적인 폴리올레핀 수지인 폴리프로필렌 및 저밀도폴리에틸렌과

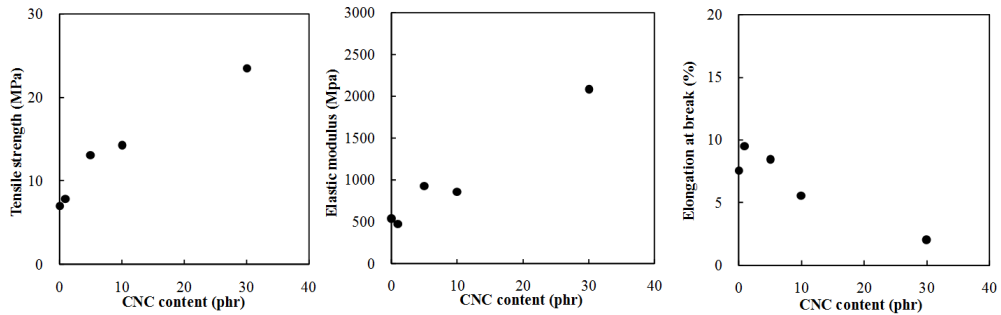


Fig. 5. Effect of CNC content on the tensile properties of starch film plasticized by glycerol.

비교될만한 값이다. 탄성율도 강도와 마찬가지로 MFC의 첨가량이 증가하면서 직선상으로 증가하여, MFC첨가에 의한 강화효과를 볼 수 있었다. 반면, 파단율은 MFC 첨가로 급격히 감소하여 10% 이상의 첨가량에서 10% 이하의 파단율을 보였다. 이 현상은 비상용성 이성분 복합재료에서 일반적으로 나타나는 현상으로 매트릭스 폴리머의 연속성이 필러에 의하여 끊어지기 때문이다(Lee *et al.* 2004). Soykeabkaew 등(2012)은 글리세롤로 가소화한 전분에 박테리아 셀룰로오스 나노섬유를 첨가한 복합재료 제조에 대한 연구에서, 나노섬유 첨가량이 50 wt%까지 증가함으로써 인장강도 및 탄성율이 증가하였으며, 30 wt%의 첨가로 약 20 MPa의 인장강도, 350 MPa의 탄성율이 보였음을 보고하고 있다. Savadekar 등 (2012)은 cotton 섬유로부터 디스크형 그래인더로 나노섬유를 제조하여, 시판 열가소성 전분에 첨가하여 인장강도 성질을 조사하였다. 약 10 MPa의 인장강도가 0.5 wt%의 첨가량으로 약 17 MPa로 향상됨을 보고하고 있으나 그 이상의 첨가량으로는 오히려 감소하는 경향을 보인다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서와 같이 그 이상의 첨가량의 영향은 조사되지 않았다. Hietala 등(2013)은 침엽수 목분으로부터 탈리그닌 및 헤미셀룰로오스를 제거 후 디스크형 그래인더로 해섬하여 나노섬유를 제조하고, sorbitol로 가소화된 전분에 5, 10, 15, 20 wt% 첨가하여 강도적 성질에의 영향을 조사하였다. 약 8 MPa의 가소화전분의 인장강도가 20 wt%의 나노섬유 첨가로 약 17 MPa로 향상되었다는 보고를 하고 있다. 이상의 발표된 결과

는 본 연구결과와 비교될만한 결과로 고려된다.

Fig. 5는 CNC강화 전분필름의 인장강도적 성질을 나타낸다. MFC와 마찬가지로 CNC의 첨가량이 증가함에 따라 인장강도 및 탄성율이 비례적으로 증가하였다(Cao *et al.* 2008). 30 phr의 CNC첨가로 인장강도 및 탄성율은 각각 약 23 MPa와 2100 MPa로 증가하였다. 그러나 MFC의 값보다는 낮았으며, 고결정성임에도 불구하고 작은 종횡비로 인한 전분 매트릭스에서의 네트워크 형성이 MFC보다 어려워 강도 및 탄성율이 적은 것으로 보여진다. Cao 등(2008)은 황마 섬유로부터 황산가수분해로 CNC를 제조하여 글리세롤 36 wt%로 가소화된 완두콩 전분에 5-30 wt%를 첨가하여 인장강도 성질을 조사하였다. 약 4 MPa의 가소화전분의 인장강도가 30 wt%의 CNC첨가로 12 MPa로 향상된 연구보고를 하였다. Liu 등 (2010)은 대나무섬유로부터의 CNC를 1-20 wt% 첨가한 전분필름(25%의 글리세롤로 가소화)의 강도적 성질을 조사하였다. CNC의 첨가량이 증가함에 따라 약 8 wt%까지 약 2 MPa에서 12 MPa까지 증가한 후 일정한 값을 유지하는 보고를 하였다. 또한, Chang 등(2010)은 밀전분에 33 wt%의 글리세롤을 첨가하여 가소화한 후, 1-5 wt%의 CNC를 첨가한 필름의 인장강도 특성을 조사하였다. 5 wt%의 첨가로 약 11 MPa의 인장강도를 보고하고 있다. 가소제의 종류 및 양에 따른 영향에 따른 강도적 성질의 차이가 고려되나, 본 연구에서 얻어진 인장강도 및 탄성율은 다른 연구결과와 비교될만한 값이라고 고려된다. 파단율은 MFC강화 전분필름과 마찬가지로 CNC

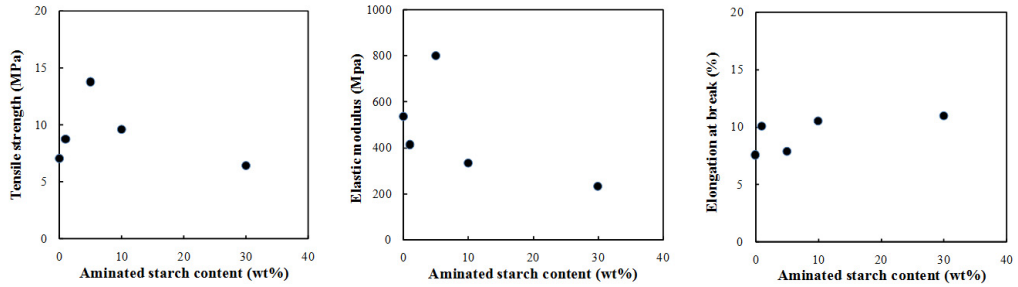


Fig. 6. Effect of aminated starch addition on the tensile properties of starch film plasticized by glycerol.

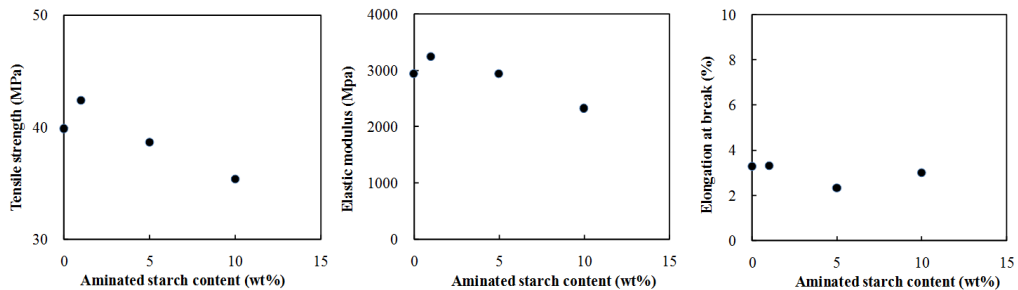


Fig. 7. Effect of aminated starch addition on the tensile properties of starch/glycerol film reinforced by MFC (30 phr).

의 첨가량이 증가하면서 감소하는 경향을 보였다.

### 3.3. 아민화전분 첨가의 영향

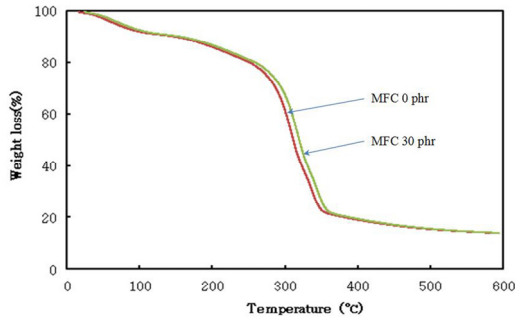
본 연구에서 사용된 아민화전분은 일반적으로 제지용 사이즈제로 사용되는 양이온성 고분자이다. Fig. 6에 가소화 전분필름의 인장강도적 성질에 미치는 아민화전분의 첨가비의 영향을 나타내었다. 5 wt%의 첨가량에서 가장 좋은 인장강도와 탄성율을 보였으며, 그보다 많은 양에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 다량의 아민화전분의 첨가는 저분자량인 성질에 의한 매트릭스의 강도적 성질의 약화에 기인하는 것으로 고려된다. 파단율은 아민화전분의 첨가량에 큰 영향을 받지 않았다.

나노셀룰로오스는 기본적으로 음이온성 표면성질을 가지고 있으므로, 아민화전분의 아민 치환기와의 정전기적 인력에 의한 계면접착성의 향상이 기대된

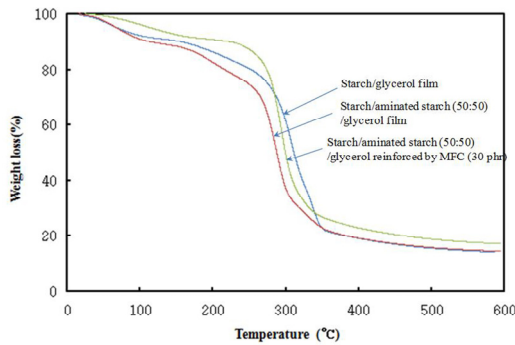
다. 따라서 MFC를 30 phr로 고정시킨 가소화 전분 필름의 인장강도적 성질에 미치는 아민화전분의 첨가비의 영향을 조사하여 Fig. 7에 나타내었다. 1 wt%의 적은 첨가량으로 인장강도와 탄성율의 향상을 보였으며, 그 후는 저분자량 아민화전분의 약한 물성에 기인하여 감소하는 경향을 보였다. 파단율은 아민화전분의 첨가량에 큰 영향을 받지 않았다. 이 결과로 소량의 아민화전분 첨가는 MFC와의 계면접착성을 증가시켜 강도적 성질을 향상시키는 효과가 있는 것을 알 수 있었다.

### 3.4. 열적 안정성

MFC 및 아민화전분 첨가에 의한 가소화 전분 필름의 열안정성을 TGA를 이용하여 조사한 후, Fig. 8과 9에 나타냈다. Fig. 8에서 보는 바와 같이, MFC 30 phr의 첨가에 의하여 중량감소율 20-80%의 범위



**Fig. 8.** TGA thermograms of starch/glycerol films with and without MFC.



**Fig. 9.** TGA thermograms of MFC (30 phr)-reinforced starch/glycerol films with and without 50 wt% of aminated starch.

에서 열안정성이 향상되었다. 중량감소율 50%에서 MFC첨가에 의하여 열분해온도가 316°C에서 324°C로 증가되었다. Soykeabkaew 등(2012)은 50, 60 wt%의 박테리아 셀룰로오스 및 황마나노섬유로 강화된 가소화 전분필름의 열안정성을 평가하였으며, 중량감소율 50%에서의 열분해온도가 308°C에서 약 350°C로 증가한 결과를 보고하고 있다. Chang 등(2010)은 5 wt%의 CNC 첨가로 가소화전분의 열분해온도가 310°C에서 322°C로 증가되는 결과를 보고하고 있어, 본 연구에서의 열안정성과 비슷한 결과를 보이고 있다. 아민화전분 첨가의 열안정성에 미치는 영향은 Fig. 9에서 보는 것과 같이, 50 wt%의 첨가량으로 감소하였으나, MFC의 첨가에 의해 증가하는

경향을 보였다. 아민화전분 첨가에 의한 낮은 열안정성은 인장강도적 성질에서도 논한 것과 같이 아민화전분의 저분자량에 기인하는 것으로 고려된다. 그러나 MFC를 첨가함으로써 열안정성은 크게 향상되는 것을 볼 수 있었다.

## 4. 결 론

천연자원 유래의 바이오플라스틱은 현재의 석유자원으로부터의 합성플라스틱의 환경문제를 해결하기 위한 대안으로서 주목받고 있으며, 가소화전분 유래의 바이오플라스틱이 주를 이루고 있다. 본 연구에서는 대표적인 글리세롤 가소화 전분필름의 강도적 성질 및 열안정성의 향상을 목적으로 두 종류의 나노셀룰로오스, 즉 MFC와 CNC의 첨가에 의한 영향을 조사하였다. 형태학적 성질 관찰결과로 MFC는 대부분의 섬유가 직경이 20-50 nm, 길이 수  $\mu\text{m}$ 의 큰 종횡비를 보였으며, CNC는 직경이 4-5 nm, 길이 200-300 nm의 작은 종횡비를 보였다. 종횡비가 큰 MFC가 CNC보다 인장강도의 강화효과가 큰 것을 알 수 있었다. 또한 소량의 양이온성 아민화전분의 첨가는 MFC강화 나노필름의 강도적 성질의 향상에 양호한 효과를 보였다. 가소화 전분필름의 열안정성도 MFC첨가에 의하여 향상되는 결과를 보였다. 본 연구결과로 전분계 바이오플라스틱의 강화필러로서의 나노셀룰로오스의 효과를 확인할 수 있었으며, 향후 큰 종횡비와 강한 음이온성을 지닌 TEMPO산화나노섬유를 활용한 전분계 바이오플라스틱의 제조에 대한 연구결과를 발표할 예정이다.

## 사 사

본 연구는 2012년도 강원대학교 학술연구조성비(C1009143-01-01)와 산림청 ‘산림과학기술개발사업(과제번호: S211314L010130)’의 지원에 의하여 이루어진 것입니다. 필름의 제조와 실험에 도움을 준 김현배, 김태형 학생에게 감사드립니다.

## REFERENCES

- Angles, M.N., Dufresne, A. 2000. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules* 33: 8344-8353.
- Cao, X., Zhang, L., Huang, J., Guang, Y., Wang, Y. 2003. Structure-properties relationship of starch/waterborne polyurethane composites. *Journal of Applied Polymer Science* 90: 3325-3332.
- Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., Huneault, M.A. 2007. Preparation and properties of plasticized starch/multiwalled carbon nanotubes composites. *Journal of Applied Polymer Science* 106: 1431-1437.
- Cao, X., Chang, P.R., Huneault, M.A. 2008. Preparation and properties of plasticized starch modified with poly ( $\epsilon$ -caprolactone) based waterborne polyurethane. *Carbohydrate Polymers* 71: 119-125.
- Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., Muir, A.D., Falk, G. 2008. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *eXPRESS Polymer Letters* 2 (7): 502-510.
- Chang, P.R., Jian, R., Zheng, P., Yu, J., Ma, X. 2010. Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydrate Polymers* 79: 301-305.
- Chen, B., Evans, J.R.G. 2005. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*. *Carbohydrate Polymers* 61: 455-463.
- Chen, Y., Cao, X., Chang, P.R., Huneault, M.A. 2008. Comparative study on the films of poly (vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly (vinyl alcohol)/native pea starch. *Carbohydrate Polymers* 73: 8-17.
- Flieger, M., Kantorová, M., Prell, A., Řezanka, T., Votruba, J. 2003. Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia Microbiologica* 48(1): 27-44.
- Hietala, M., Mathew, A.P., Oksman, K. 2013. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *European Polymer Journal* 49(4): 950-956.
- Kiatkamjornwong, S., Mongkolsawat, K., Sonsuk, M. 2002. Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly[acrylamide-co-(maleic acid)] superabsorbent via  $\gamma$ -irradiation. *Polymer* 43: 3915-3924.
- Lee, S.H., Ohkita, T., Kitagawa, K. 2004. Eco-composites from poly (lactic acid) and bamboo fiber. *Holzforschung* 58(5): 529-536.
- Leja, K., Lewandowicz, G. 2010. Polymer degradation and biodegradable polymers-a review. *Polish Journal of Environmental Studies* 19(2): 255-266.
- Lepifre, S., Froment, M., Cazaux, F., Houot, S., Lourdin, D., Coqueret, X., Lapierre, C., Baumberger, S. 2004. Lignin incorporation combined with electron-beam irradiation improves the surface water resistance of starch films. *Biomacromolecules* 5: 1678-1686.
- Liu, D., Zhong, T., Chang, P.R., Li, K., Wu, Q. 2010. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. *Bioresource Technology* 101(7): 2529-2536.
- Lu, Y., Weng, L., Cao, X. 2006. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymer* 63: 198-204.
- Savadekar, N.R., Mhaske, S.T. 2012. Synthesis of nanocellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate Polymers* 89: 146-151.



Soykeabkaew, N., Laosat, N., Ngaokla, A., Yodsuwan, N., Tunkasiri, T. 2012. Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. *Composites Science and Technology* 72: 845-852.

Svagan, A.J., Samir, M.A.S.A., Berglund, L.A. 2007. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. *Biomacromolecules* 8(8): 2556-2563.