

하이드록시프로필화 감자 전분을 함유한 Polyethylene 필름의 기계적 특성

이선자 · 김미라[†]

경북대학교 식품영양학과

Mechanical Properties of Polyethylene Films Containing Hydroxypropylated Potato Starch

Sun-Ja Lee and Meera Kim[†]

Dept. of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

Abstract

Potato starches were hydroxypropylated with 2.5, 5.0, 7.5, and 10.0% propylene oxide(PO) to improve mechanical properties of starch-polyethylene film. Starch-polyethylene cast films were prepared that contained 5% or 10% of the hydroxypropylated potato starch. Mechanical properties of these films were measured and compared to those of the films containing native potato starch. DS(degree of substitution) increased proportionally as propylene oxide concentration increased. Relative crystallinity in X-ray diffraction patterns was decreased and starch granule observed by scanning electron microscopy was destroyed by severe hydroxypropylation. In color properties of films, b value was not significantly different in the films but 5% starch-polyethylene films with 2.5 PO starch showed the lowest L and a value. Tensile strength and strain energy of the films except the film containing 10.0 PO starch were higher than those of the containing native starch.

Key words: potato starch, hydroxypropylation, starch-polyethylene film, mechanical property

서 론

산업 문명의 급속한 발달로 생활수준이 향상됨에 따라 합성 플라스틱의 소비는 급격히 증가하고 있으나, 이 중 일부분만이 재활용될 뿐 나머지는 자연에서 부패, 분해되지 않은 채 버려져 심각한 환경문제를 초래하고 있다. 이러한 환경 오염의 문제를 해결하기 위해 화학반응이나 빛, 미생물에 의해 분해되는 플라스틱 필름이 개발되고 있다(1-3). 생분해성 플라스틱의 충전제로서 전분의 이용은 관심의 대상이 되어 왔다. 전분은 비교적 손쉽게 다량으로 얻을 수 있는 천연물이며, 충전제로서 전분의 이용은 잉여 농산물의 이용과 석유자원을 절약할 수 있다는 경제적인 측면에서도 큰 장점을 가진다(4). Griffin(5)은 쌀, 밀, 콩, 감자, 옥수수, 칩 등의 전분을 이용한 생분해성 필름에 관한 연구를 했으며 Otey 등(6-8)은 전분과 EAA(ethylene-co-acrylic acid)를 혼합한 생분해성 필름을 연구하였다. 그러나 합성

고분자에 전분이 첨가됨에 따라 필름의 강도, 탄력성 등의 물리적 성질들이 저하되므로 이를 보완할 수 있는 방법이 개발될 필요가 있다. 따라서 전분과 합성 고분자의 친화력을 강화시키기 위하여 전분 입자 표면을 화학적으로 변형시키는 연구가 시도되었으며 이러한 전분의 변형은 esterification, etherification, oxidation 등을 포함한다(9).

전분의 하이드록시프로필화(hydroxypropylation)는 전분 입자를 유지하는 내부결합구조를 약화시키거나 변형시켜 호화온도가 낮아지고 노화는 억제되며(10,11) 냉동과 해동에 대한 안정성을 가지며 냉수에서의 팽윤성 등이 향상된다고 보고되었다(10,12,13). 또한 하이드록시프로필화 전분은 투명성과 유연성 등 독특한 성질을 가지고 있어 식품산업이외에도 제지와 직물 산업에서도 이용되고 있다(10). 이러한 특성을 가진 하이드록시프로필화 전분이 합성 고분자에 첨가되었을 때 이들 필름에 주는 영향력에 대한 연구는 아직까지 미흡하므로

[†] To whom all correspondence should be addressed

본 연구에서는 감자 전분을 원료로 하여 분해성 필름의 기계적 성질을 향상시키기 위해 감자 전분을 하이드록시프로필화시켜 생분해성 필름을 제조하고 이 필름의 기계적 성질들을 평가하였다.

재료 및 방법

감자 전분의 제조

감자 전분은 알칼리 침지법(14)에 의해 제조하였다. 즉 감자 무게의 5~6배량의 0.2% NaOH용액을 가하여 Waring blender로 5분 동안 혼합 마쇄하고 100메시 및 270메시, 400메시 체를 이용하여 계속적으로 걸러 잔사를 제거한 후 체를 통과한 부분을 5배량의 0.2% NaOH 용액에 넣어 냉장고에 방치하여 전분을 침전시켰다. 이것의 상등액을 제거하고 상등액이 Biuret 반응을 일으키지 않을 때까지 0.2% NaOH용액을 가해 침전시키는 과정을 되풀이한 다음 pH meter(Mettler Toledo 340, Schwerzenbach, Switzerland)를 이용하여 pH가 증성을 나타낼 때까지 증류수로 세척하였다. 정제된 전분은 40°C에서 48시간 건조한 후 100메시 체를 통과시켜 데시케이터에 보관하였다.

하이드록시프로필화 감자 전분의 제조

하이드록시프로필화 전분은 Wootton과 Manasthit(15)의 방법에 의하여 제조하였다. 즉, 감자 전분 300g과 물 426ml를 현탁시켜 40°C로 유지하며 Na₂SO₄ 45g을 천천히 용해시키고 1N NaOH로 현탁액의 pH를 11.5로 조정하였다. 여기에 propylene oxide(PO)를 전분에 대해 각각 2.5, 5.0, 7.5, 10.0% 첨가시켜 마개를 막은 후 40°C 항온수조에서 교반하며 40시간 동안 반응시켰다. 1N HCl로 pH를 5.0으로 조정한 후 아스피레이터

장치를 이용하여 여과지(Toyo No. 2)를 통과시켰다. 전분을 회수하고 1L의 물에 현탁시키는 수세과정을 3번 반복하여 전분을 충분히 세척, 탈수시킨 후 40°C 건조기에서 건조시킨 뒤 분쇄하여 100메시 체를 통과시켰다.

하이드록시프로필기 정량

전분의 하이드록시프로필기의 정량은 Johnson(16)의 방법에 따라 ninhydrin 발색법을 사용하였고 spectrophotometer(DU-650, Beckman, USA)를 이용하여 590nm에서 흡광도를 측정하였다. Propylene glycol 표준용액으로 표준곡선을 작성하여 하이드록시프로필기로 환산하고 치환도(DS; degree of substitution)를 산출하였다.

X-선 회절도 분석

X-선 회절도는 X-선 회절기(X'pert PW3710, Philips, Netherlands)를 이용하여 target: Cu- α , scanning speed: 0.04°/s, voltage: 30kV, current: 20mA의 조건으로 회절각도 2 θ : 5~40°까지 회절시켜 분석하였다.

전분 입자의 형태

전분 입자의 형태를 주사 전자 현미경(S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하여 700배 확대비율로 관찰하였다.

Starch-Polyethylene(PE) 필름의 제조

치환도가 다른 하이드록시프로필화 감자 전분과 linear low density polyethylene(LLDPE), prooxidant(IR1025, Novon International, INC., USA)를 혼합하여 필름을 제조하였다(Table 1). 하이드록시프로필화시킨 감자 전분을 진공오븐에서 건조시켜 수분함량을

Table 1. Composition of hydroxypropylated potato starch-polyethylene films

Type of film	Concentration of propylene oxide(PO)(%)	Hydroxypropylated starch content(g)	Prooxidant ¹⁾ (g)	Polyethylene (g)
5%-Native/PE	0	50	50	900
10%-Native/PE	0	100	50	850
5%-2.5 PO/PE	2.5	50	50	900
10%-2.5 PO/PE	2.5	100	50	850
5%-5.0 PO/PE	5.0	50	50	900
10%-5.0 PO/PE	5.0	100	50	850
5%-7.5 PO/PE	7.5	50	50	900
10%-7.5 PO/PE	7.5	100	50	850
5%-10.0 PO/PE	10.0	50	50	900
10%-10.0 PO/PE	10.0	100	50	850

¹⁾Prooxidant contained native starch(10%), unsaturates(8.0%), and transition metal compounds(0.2%) in linear low density polyethylene.

0.3% 이하로 한 후, PE와 전분을 동량으로 혼합하여 150°C, 50 rpm의 kneader(Rheomex 3000, Haake, Germany)를 사용하여 50% master batch를 만들었다. 하이드록시프로필화 감자 전분이 5%와 10% 함유되도록 master batch와 PE와 prooxidant를 혼합하여 single screw extruder(Rheomex 254)를 장착한 Haake Rheocord 90(Germany)에서 0.5cm 길이의 칩을 제조하였다. 이때 barrel의 온도는 150°C, 145°C, 150°C, 150°C이었고, screw speed는 20 rpm이었다. 제조된 칩을 single screw extruder를 사용하여 barrel 온도 120°C, 140°C, 150°C, screw speed 55 rpm으로 하여 10종류의 cast 필름을 제조하였다(Table 1). 하이드록시프로필화 감자 전분으로 제조한 필름과 비교하기 위해 무처리 감자 전분을 함유한 필름도 동일한 조건에서 제조하였다.

Starch-PE film의 색도

무처리 감자 전분으로 제조한 필름과 하이드록시프로필화 감자 전분으로 제조한 필름의 색은 색차계(Model whiteness checker RF-1, Nippon Denshoku Kogyo Co., Japan)를 이용하여 L, a, b값으로 측정하였다. 이때 사용한 표준백판(standard plate)은 L값이 92.5, a값이 0.7, b값이 3.0이었다.

Starch-PE 필름의 기계적 성질 측정

제조한 필름을 0.12mm의 두께를 가진 것만 취해 1×3cm의 strip으로 자른 후 Instron(AGS-500A, Shimadzu, Japan)을 이용하여 load cell: 50kg, load range: 5, speed: 100mm/min의 조건으로 필름의 인장강도, 최대신장율, 인장에너지를 측정하였다. Instron으로 측정하기 전에 필름을 25°C, 50% 항온항습기에서 40시간 이상 유지시켰으며 각 종류의 필름은 10번씩 반복 측정하였다.

결과 및 고찰

감자 전분의 하이드록시프로필기 정량

하이드록시프로필화 시킨 감자 전분의 하이드록시프로필기 함량은 Table 2와 같다. PO 첨가량이 2.5, 5.0, 7.5, 10.0%일 때 치환도는 각각 0.0516, 0.0951, 0.1797, 0.3985로서 PO 첨가량이 증가할수록 치환도가 비례적으로 증가하였다($r=0.94$).

X-선 회절도

무처리 감자 전분과 하이드록시프로필화 감자 전분의 X-선 회절도를 Fig. 1에 나타내었다. Zobel(17)의

Table 2. Determination of hydroxypropyl group and degree of substitution in hydroxypropylated potato starches

Type of starch	Propylene oxide concentration(%)	HP ¹⁾ (%)	DS ²⁾
Native	0	ND ³⁾	ND
2.5 PO	2.5	1.8105	0.0516
5.0 PO	5.0	3.2615	0.0951
7.5 PO	7.5	6.0422	0.1797
10.0 PO	10.0	12.4828	0.3985

¹⁾H.P: hydroxypropyl group

²⁾DS: degree of substitution

³⁾ND: Not determined

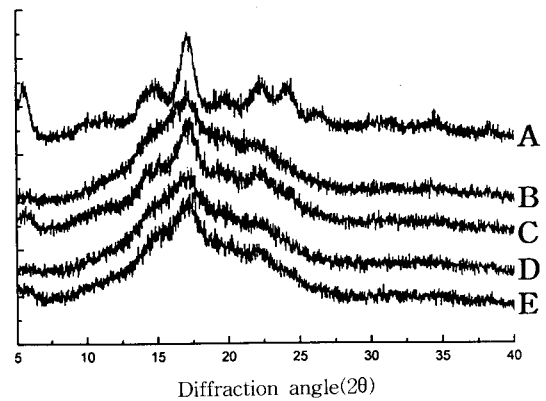


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of hydroxypropylated potato starches.

A, Native; B, 2.5 PO; C, 5.0 PO; D, 7.5 PO; E, 10.0 PO

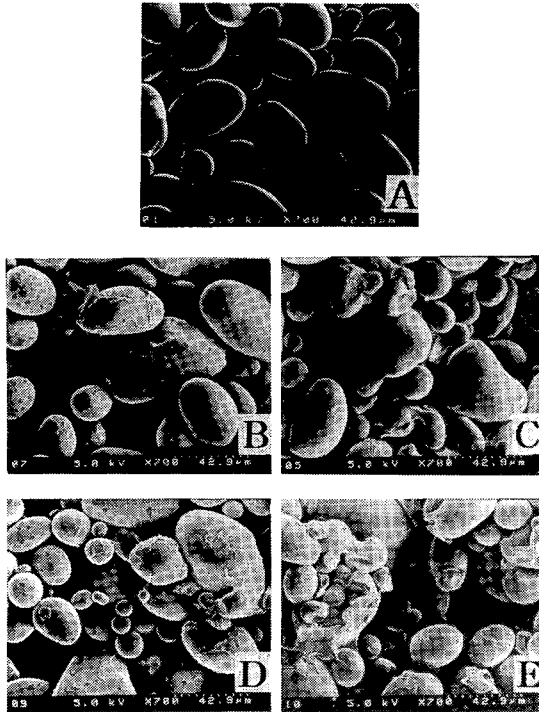
X-선에 의한 전분의 분류에 따르면 무처리 감자 전분과 하이드록시프로필화 감자 전분은 모두 B형, C형, D형, E형으로 분석되었다. 무처리 감자 전분과 하이드록시프로필화 감자 전분의 X-선 회절양상을 비교하여 보면, 하이드록시프로필화 전분에서는 2θ 5.7, 17.1~17.4, 22, 24 근처에서 피크가 약해지는 것이 관찰되었다. 또한 Komiya 등(18)의 방법으로 측정된 전분의 상대 결정화도에서 하이드록시프로필화 감자 전분은 무처리 감자 전분보다 상대 결정화도가 감소하였으며 하이드록시프로필기의 치환도가 증가함에 따라 상대 결정화도는 감소하는 경향을 보였다(Table 3). 이는 옥수수 전분을 하이드록시프로필화 시켰을 때 상대결정화도가 감소하였다고 한 다른 보고(19)와 일치하였다.

전분 입자의 형태

무처리 감자 전분과 하이드록시프로필화 감자 전분의 입자 형태가 Fig. 2에 나타나 있다. 무처리 감자 전분

Table 3. Relative crystallinity of hydroxypropylated potato starches

Property	Type of starch				
	Native	2.5 PO	5.0 PO	7.5 PO	10.0 PO
Crystallinity(%) {Ac/(Ac ¹ +Aa ²)}	39.59	36.67	34.30	32.90	32.79

¹)Ac: crystalline area²)Aa: amorphous area**Fig. 2. Scanning electron micrographs($\times 700$) of hydroxypropylated potato starches.**

A, Native; B, 2.5 PO; C, 5.0 PO; D, 7.5 PO; E, 10.0 PO

에 비해 하이드록시프로필화 감자 전분의 입자에서 파괴가 일어남이 관찰되었다. 첨가된 PO의 양에 따라 2.5 PO(B)에서는 표면이 경미하게 거칠어졌으나 5.0 PO(C)부터는 전분 입자가 약하게 파괴되기 시작하였고 10.0 PO(E)에서는 심한 파괴가 일어나 입자의 일부는 붕괴된 모양을 볼 수 있어 하이드록시프로필기의 치환도가 증가할수록 전분 입자가 심하게 파괴됨이 관찰되었다. 또한 하이드록시프로필기의 치환도가 높아질수록 전분 입자의 붕괴는 표면에서 내부로 확대되는 것을 알 수 있었다. X-선 회절양상과 전분의 상대 결정화도 감소 및 전분 입자의 파괴로 보아서 높은 치환도의 하이드록시프로필화는 전분 입자의 무정형 부분 외에 결정성 영역에도 영향을 주었을 것으로 추정되었다.

Starch-PE 필름의 색도

무처리 감자 전분과 하이드록시프로필화 감자 전분으로 제조한 필름의 L, a, b값은 Table 4, Table 5와 같다. 하이드록시프로필화 감자 전분을 5% 함유한 필름에서는 b값은 유의적으로 차이가 없었고 a값은 2.5 PO전분으로 제조한 필름에서 유의적으로 낮았다. 그리고 L값은 무처리 감자 전분으로 제조한 필름에서 유의적으로 높아 좀 더 밝은 색을 가지고 있음을 알 수 있었다. 하이드록시프로필화 감자 전분을 10% 함유한 필름에서도 b값은 필름간에 유의적으로 차이가 없었으나 L값과 a값은 2.5 PO전분으로 제조한 필름에서 가장 낮았다(Table 5). 그러나 육안으로는 무처리 전분과 하이드록시프로필화 전분으로 제조한 필름들의 색에서 차이를 감지하기 어려웠다.

Starch-PE 필름의 기계적 성질

무처리 감자 전분과 하이드록시프로필화 감자 전분으로 제조한 필름의 기계적 성질이 Table 6과 Table 7에 나타나 있다. 필름의 기계적 특성에서 인장강도는 필름을 끊어지게 하는데 요구되는 단위면적당 힘을 의미하며, 최대신장율은 신장도를 나타내고 인장에너지는 필름을 파단하는데 요구되는 일(work)을 각각 의미

Table 4. Color properties of hydroxypropylated potato starch(5%)-polyethylene films

Type of film	L	a	b
5%-Native/PE	24.12 \pm 2.13 ^a	0.27 \pm 1.29 ^a	-2.95 \pm 1.32
5%-2.5 PO/PE	20.17 \pm 0.64 ^d	-1.35 \pm 0.88 ^b	-2.52 \pm 0.98
5%-5.0 PO/PE	21.24 \pm 0.47 ^c	-0.52 \pm 0.46 ^a	-2.39 \pm 1.01
5%-7.5 PO/PE	20.08 \pm 0.35 ^d	-0.44 \pm 1.03 ^a	-3.47 \pm 0.68
5%-10.0 PO/PE	22.64 \pm 0.49 ^b	-0.36 \pm 0.53 ^a	-2.30 \pm 0.66

Means \pm SEM

Each value is a mean for ten replicates.

^{a-d}Means with different superscript within the same column are significantly different($p < 0.05$).**Table 5. Color properties of hydroxypropylated potato starch(10%)-polyethylene films**

Type of film	L	a	b
10%-Native/PE	27.02 \pm 0.58 ^c	-0.28 \pm 1.30 ^{ab}	-2.67 \pm 1.32
10%-2.5 PO/PE	24.85 \pm 1.13 ^c	-1.55 \pm 0.99 ^c	-1.76 \pm 0.52
10%-5.0 PO/PE	28.89 \pm 0.13 ^a	-0.92 \pm 1.01 ^{bc}	-2.42 \pm 1.57
10%-7.5 PO/PE	28.01 \pm 1.21 ^b	0.36 \pm 1.46 ^a	-2.37 \pm 1.20
10%-10.0 PO/PE	25.87 \pm 1.09 ^d	-0.60 \pm 0.49 ^{abc}	-1.78 \pm 0.27

Means \pm SEM

Each value is a mean for ten replicates.

^{a-c}Means with different superscript within the same column are significantly different($p < 0.05$).

Table 6. Mechanical properties of hydroxypropylated potato starch(5%)-polyethylene films

Type of film	Tensile strength(kg _f /mm ²)	Percent elongation(%)	Strain energy(kg _f · mm)
5%-Native/PE	1.0253 ± 0.04 ^d	200.42 ± 19.71 ^c	62.98 ± 8.33 ^c
5%-2.5 PO/PE	1.5385 ± 0.06 ^a	235.37 ± 23.85 ^b	107.53 ± 13.38 ^a
5%-5.0 PO/PE	1.3988 ± 0.07 ^b	259.81 ± 26.83 ^a	110.59 ± 14.48 ^a
5%-7.5 PO/PE	1.4995 ± 0.04 ^a	200.70 ± 23.88 ^c	88.68 ± 12.52 ^b
5%-10.0 PO/PE	1.1082 ± 0.02 ^c	121.78 ± 14.19 ^d	37.12 ± 5.54 ^d

Means ± SEM

Each value is a mean for ten replicates.

^{a-d}Means with different superscript within the same column are significantly different(p<0.05).

Table 7. Mechanical properties of hydroxypropylated potato starch(10%)-polyethylene films

Type of film	Tensile strength(kg _f /mm ²)	Percent elongation(%)	Strain energy(kg _f · mm)
10%-Native/PE	1.0061 ± 0.05 ^d	175.73 ± 15.99 ^a	52.20 ± 5.38 ^b
10%-2.5 PO/PE	1.2358 ± 0.04 ^b	157.63 ± 14.30 ^b	55.53 ± 6.90 ^b
10%-5.0 PO/PE	1.1671 ± 0.05 ^c	160.24 ± 22.47 ^b	53.89 ± 10.01 ^b
10%-7.5 PO/PE	1.4588 ± 0.06 ^a	169.60 ± 9.17 ^{ab}	71.28 ± 6.72 ^a
10%-10.0 PO/PE	0.9631 ± 0.05 ^d	96.16 ± 8.78 ^c	24.30 ± 3.40 ^c

Means ± SEM

Each value is a mean for ten replicates.

^{a-d}Means with different superscript within the same column are significantly different(p<0.05).

한다. 하이드록시프로필화 감자 전분을 5% 함유한 필름에서는 10.0 PO전분으로 제조한 필름을 제외하고는 하이드록시프로필화 감자 전분으로 제조한 필름의 인장강도, 최대신장율, 인장에너지 모두가 무처리 감자 전분으로 제조한 필름보다 유의적으로 높게 나타났다(p<0.05). 인장강도는 2.5 PO, 7.5 PO전분으로 제조한 필름이 유의적으로 가장 높았으며, 최대신장율과 인장 에너지는 5.0 PO전분으로 제조한 필름이 높았다(Table 6). 10.0 PO전분은 전분의 입자가 많이 파괴된 것을 볼 수 있었는데(Fig. 2), 10.0 PO전분으로 필름을 제조하였을 경우 필름의 질감 역시 거칠게 나타나 전분 입자의 파괴로 PE와 전분간의 계면장력이 증가되어 필름의 기계적 성질들이 저하되었을 것으로 사료된다. 또한 하이드록시프로필화 감자 전분을 10% 함유한 필름의 인장강도도 10.0 PO전분으로 제조한 필름을 제외하고는 무처리 감자 전분으로 제조한 필름보다 유의적으로 높았다(Table 7). 최대신장율은 하이드록시프로필화 전분으로 제조한 필름이 무처리 전분으로 제조한 필름보다 유의적으로 낮아 필름의 최대신장율이 중요한 특성으로 작용하는 경우 하이드록시프로필화 전분이 고농도로 첨가되는데 한계가 있음을 보여주었다. 인장에너지의 경우는 7.5 PO전분으로 제조한 필름이 무처리 전분이나 다른 하이드록시프로필화 전분으로 제조한 필름보다 유의적으로 더 높게 나타났다. 따라서 하이드록시프로필화 전분을 5% 또는 10% 함유한 필름 모두에서 높은 치환도를 가진 10.0 PO를 제외한 하이드록시

프로필화시킨 전분으로 제조한 필름이 무처리 감자 전분으로 제조한 필름에 비해 인장강도와 인장에너지 같은 기계적 강도가 향상되었음을 볼 수 있었다. 이는 전분을 하이드록시프로필화 시킴으로써 전분과 고분자간의 상용성이 증가되어 기계적 강도가 증가되었기 때문으로 사료되었다. 본 실험 결과는 하이드록시프로필 유도체를 포함하는 변성 옥수수 전분으로 제조한 필름이 무처리 전분으로 제조한 필름보다 기계적 성질이 향상되었다고 한 Swanson 등(20)의 보고와 일치하였다.

한편 필름에 함유된 하이드록시프로필화 감자 전분의 함량이 5%에서 10%로 증가함에 따라 기계적 성질들이 감소함을 볼 수 있었다. 전분과 PE의 단순 블렌드의 물성은 전분 함량이 증가함에 따라 비례적으로 저하되는데(21), 다른 연구에서도 전분 함량이 5% 증가함에 따라 인장강도는 8~10% 감소하였다고 보고하였고(22), 이것은 PE 필름에서 전분 입자에 의해 발생하는 불연속성과 전분 입자와 PE 사이의 높은 표면장력 때문이라고 설명할 수 있다.

요 약

전분 충전형 필름의 기계적 성질을 향상시키기 위해 감자 전분에 PO를 2.5, 5.0, 7.5, 10.0% 첨가하여 하이드록시프로필화시킨 후, 이 전분이 각각 5%와 10% 함유된 starch-PE 필름을 제조하여 이 필름의 기계적 성질들을 무처리 감자 전분으로 제조한 필름들의 특성과 비

교하였다. 하이드록시프로필기 함량은 첨가된 PO 농도에 비례하여 증가하였다. 하이드록시프로필화에 의해 전분의 상대 결정화도는 낮아졌고 전분 입자가 파괴되었음이 X-선 회절도와 주사 전자 현미경으로 관찰되었다. 필름의 색도에서 b값은 유의적으로 차이가 없었고 L, a값은 2.5 PO전분을 5% 함유한 필름에서 가장 낮았다. 하이드록시프로필화 전분으로 제조한 필름의 기계적 성질에서 치환도가 가장 높은 10.0 PO전분을 제외하고는 하이드록시프로필화 전분으로 제조한 필름의 인장강도, 인장에너지가 무처리 감자 전분으로 제조한 필름보다 더 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 농림수산특정연구과제(295035-3)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문헌

1. Lee, Y. H. : 생분해성 고분자의 연구개발 동향. *Polymer Science and Technology*, **2**, 319-331(1991)
2. Leaversuch, R. : Industry weighs need to make polymer degradable. *Modern Plastics*, **64**, 52-55(1987)
3. Wei, S. and Nikolov, Z. L. : Accelerated degradation studies of starch-filled polyethylene films. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2332-2339(1992)
4. Shin, Y. S. and Shin, B. Y. : Photo- and bio-degradation of high density polyethylene film containing starch and calcium carbonate. *Polymer(Korea)*, **18**, 613-621(1994)
5. Griffin, J. L. : Biodegradable fillers in thermoplastics. *Advances in Chem. Series Amer. Chem. Soci.*, Washington D.C., pp.159-170(1974)
6. Otey, F. H., Westhoff, R. P. and Russell, C. R. : Biodegradable films from starch and ethylene-acrylic acid copolymer. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **16**, 305-308(1977)
7. Otey, F. H., Westhoff, R. P. and Doane, W. M. : Starch-based blown film. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 592-595(1980)
8. Otey, F. H., Westhoff, R. P. and Doane, W. M. : Starch-based blown film 2. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1659-1663(1987)
9. Loomis, G. L., Hopkins, A. R. and George, E. R. : Starch-based materials. In "Biodegradable polymers and packaging" Ching, C., Kaplan, D. L. and Thomas, E. L. (eds.), Technomic Publishing Co. INC, Lancaster, pp.43-50(1993)
10. Tuschhoff, J. V. : Hydroxypropylated starches. In "Modified starches: Properties and uses" Wurzburg, O. B.(ed.), CRS press, Florida, pp.92-95(1987)
11. El-Hinnawy, S. I., Fahmy, A., El-Saied, H. M., El-Shirbeeney, A. E. and El-Sahy, K. M. : Preparation and evaluation of hydroxyethyl starch. *Stärke*, **34**, 65-69(1982)
12. Butler, L. E., Christianson, D. D., Scheerens, J. C. and Berry, J. W. : Buffalo gourd root starch. Part IV. Properties of hydroxypropyl derivatives. *Stärke*, **38**, 156-159(1986)
13. Choi, Y. J., Lim, S. T. and Im, S. S. : Preparation of hydroxypropylated corn starch at high degrees of substitution in aqueous alcohol and pasting properties of the starch. *Foods and Biotechnology*, **6**, 118-121(1997)
14. Lee, S. Y., Pyun, Y. R., Cho, H. Y., Yu, J. H. and Lee, S. K. : Flow behaviors of native and gelatinized rice starch solutions. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **16**, 29-36(1984)
15. Wootton, M. and Manatsathit, A. : The influence of molar substitution on the water binding capacity of hydroxypropyl maize starches. *Stärke*, **35**, 92-94(1983)
16. Johnson, D. P. : Spectrophotometric determination of the hydroxypropyl group in starch ethers. *Anal. Chem.*, **41**, 859-860(1969)
17. Zobel, H. F. : X-ray analysis of starch granular starches. In "Methods in carbohydrate chemistry" Whistler, R. L.(ed.), Academic Press, New York, Vol. 4, pp.109-113(1964)
18. Komiya, T., Yamada, T. and Nara, S. : Crystallinity of acid treated corn starch. *Stärke*, **39**, 308-311(1987)
19. Yook, C., Pek, U. H. and Park, K. H. : Physicochemical properties of hydroxypropylated corn starches. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **23**, 175-182(1991)
20. Swanson, C. L., Westhoff, R. P. and Doane, W. P. : Modified starches in plastic films. *Proceedings of the corn utilization conference II*, Columbus, OH(1988)
21. Kim, S. C. : *Polymer engineering II*. Hee joong dang, p.322(1997)
22. Evangelista, R. L., Nikolov, Z. L., Wei, S., Jane, J. and Gelina, R. J. : Effect of compounding and starch modification on properties of starch-filled low-density polyethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1841-1846(1991)

(1999년 1월 30일 접수)