

## 분해성 저밀도폴리에틸렌 혼합 필름의 제조와 물성 분석

장시훈 · 유영선\* · 박수일†

연세대학교 패키징학과, \*(주)에이유

### Developments of Degradable LDPE Films and Their Properties

Si-hoon Jang · Young-Sun You\* · Su-il Park†

Dept. of Packaging, Yonsei University · \*AU Inc. Ltd, Bucheon Gyeonggi

(2011년 4월 27일 접수, 6월 9일 심사 및 수정 완료, 9월 9일 채택)

#### Abstract

The effects of the additions of degradable master batch(M/B), starch, soybean oil, or citric acid on the properties of low density polyethylene(LDPE) films was studied. Degradable M/B were prepared by extrusion methods and mixed with LDPE to form blown films. Mechanical properties such as tensile strength and percent elongation at break, oxygen permeability and degradability under UV radiation were evaluated. The addition of degradable M/B and other additives did not alter the mechanical properties of films except high starch containing films. The degradability of LDPE films under UV radiation increased with increasing degradable M/B contents. We tried to use oxygen permeability values as degradability index under UV radiation but the reduction of mechanical properties of films occurred faster than changes of permeability of films.

**Key words** : LDPE, Degradable master batch, Oxygen permeability, Blend films

#### 요지

저밀도폴리에틸렌(LDPE)에 분해성 마스터 배치(M/B)와 전분, 대두유 혹은 구연산을 첨가하여 분해성 및 물성 변화를 관찰하였다. 분해성 M/B는 무기물 충전제인 탄산칼슘을 비롯하여 왁스, 전분 및 산화촉진제 등을 첨가하여 제조하였으며 LDPE를 기본 레진으로 하여 필름 형태로 압출 성형하였다. 기계적 물성으로 인장강도 및 신장율을 측정하였으며, 산소투과도 및 각 필름 샘플의 자외선 조사의 가속 조건에서 분해성을 분석하였다. 인장강도는 전분함량이 높은 필름을 제외하고는 시료들 간의 차이를 보이지 않았으며 신장율은 모든 시료에서 차이를 보이지 않아 분해성 M/B가 LDPE 필름의 물성에 큰 영향을 주지 않았다. 또한 분해성 M/B의 함량이 증가할수록 자외선 조사에 의한 기계적 물성 붕괴가 빠르게 진행되어 분해성 M/B의 사용이 분해도 증가에 우수한 효과를 가짐을 알 수 있었다. 자외선 조사에 의한 필름류의 산소투과도의 변화를 측정하여 필름류의 분해 정도를 투과도 변화를 통해 예측해보고자 시도하였으나 물성 감소가 투과도 변화보다 빨리 발생하여 투과도가 분해성 평가 지표로서 적합하지 않았다.

**핵심용어** : 저밀도폴리에틸렌, 분해성마스터배치, 산소투과도, 혼합필름

†Corresponding author

Tel : 033-760-2370 Fax : 033-760-2760 E-mail : parks@yonsei.ac.kr

## I. 서론

환경문제가 전 세계적으로 대두됨에 따라 자연의 순환계로 돌아가 환경부하를 최소화할 수 있는 친환경 소재 개발의 필요성이 증가되고 있다. 바이오플라스틱의 이용은 폐기물로부터 비롯되는 원천적인 오염원의 분해를 가속화시킴으로 환경영향을 줄일 수 있는 방법이라고 할 수 있다.<sup>1,2)</sup> 현재까지 바이오 플라스틱 소재로 PLA(Poly lactic acid), PCL(Poly caprolactone), PHB(Poly-hydroxybutyrate) 등 다양한 종류가 연구 개발되고 있으나 범용 플라스틱에 비해 자체적으로 물성이 떨어지고 플라스틱으로서의 분해도 조절에 어려움을 가지고 있다.<sup>3,4)</sup>

바이오플라스틱 소재로 가장 많이 사용되는 전분은 자체적인 점착성과 열 또는 물에 의해 발포되는 발포성을 이용하여 다양한 포장용기 및 완충재의 개발이 이루어지고 있다. 하지만 전분은 기존 범용 플라스틱에 비해 물성 확보가 어렵고 수분이나 열에 대한 안정성을 가지지 못해 단독적으로 사용하기 어려운 친환경 소재이다.<sup>5,6)</sup> 따라서 고온 고압 조건에서 화학적 및 물리적 변성을 유도하여 열가소성 전분(TPS : thermoplastic starches) 혹은 plastarch material을 제조하는 방법이 상업적으로 주로 이용되고 있다.<sup>7,8)</sup>

전분 같은 친환경 소재의 원활한 사용을 위하여 가소제로서 구연산과 대두유가 여러 연구에서 이용되고 있다. 구연산(Citric acid)은 감귤류 등에서 추출되는 주요 유기산이며 인체에 무해한 무독성 물질로서 전분과 같은 바이오소재의 가교결합제로서 사용되고 있으며 재결정화 반응을 억제하는 성질을 가지고 있다. 또한 인장강도와 열안정성을 향상시키고 친수성을 가진 소재를 소수성을 띠게 해주는데 효과를 가지고 있다.<sup>7,9,10,11)</sup>

대두유(Soybean oil)는 식물류에서 추출되어 가소제나 안정제로 사용되는 첨가제로서 가격이 저렴하고 재생 가능한 소재이나 반응 작용기의 결여로 인하여 고분자화가 어렵기 때문에 혼합시 첨가하는 물질로 사용되고 있다.<sup>12~14)</sup> 또한 구연산과 유사하게 무독성과 분해성을 가진 가소제로서 수분 흡수에 대한 저항성 및 혼합물의

물성을 증가시킨다는 연구결과가 보고되었다.<sup>15)</sup>

친환경 분해성 소재 개발을 위해서는 추가적인 물성 개선 연구가 이루어져야하며, 이러한 목적을 위한 연구 중 하나는 분해성 소재에 적합한 친환경 첨가제를 사용하여 범용 레진과의 혼화성을 높이고 분해속도를 조절할 수 있는 연구가 지속적으로 필요한 시점이다. 따라서 본 연구에서는 결합 기초 레진으로서 폴리에틸렌, 분해성 소재로 전분, 충전제 및 산화제를 첨가한 친환경 분해성 마스터 배치(Degradable M/B)를 제조하였고 이를 범용 레진인 LDPE, 분해성 M/B의 주요 성분인 대두유, 구연산, 혹은 전분을 혼합하여 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 기계적 물성, 산소투과도 및 분해성을 측정하여 혼합물의 특성을 분석하였다.

## II. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

LDPE (5320-LDPE 레진, 용융지수: 2.0g / 10 min, 용융점:110℃)는 (주)호남석유화학(Seoul, Korea)의 레진을 사용하였다. 전분은 수분 함유율 약 12% 정도의 옥수수 전분(Corn starch)으로서 콘프로덕츠 코리아(Seoul, Korea)에서 구입하여 사용하였다.

**Table 1.** Composition of degradable master batch

Materials	Content (%)	Function
Nano CaCO <sub>3</sub>	14.95	Inorganic filler
CaCO <sub>3</sub> 1T	10.00	Inorganic filler
CaCO <sub>3</sub> 5T	40.00	Inorganic filler
LDPE	23.92	Base resin
Waxes	0.30	lubricant
Zink stearate	0.90	lubricant
Anex	0.15	Dispensing agent
Starch	4.95	Bio material
Citric acid	2.00	Organic acid
Photo-degradation agents	1.83	Photo-degradation solution
Soybean oil	1.00	Unsaturated fatty acids
Denzoyl peroxide	-	Oxidation accelerator
Total	100.00	

**Table 2.** Composition of LDPE blend films (weight percent)

Sample No.	LDPE	Degradable M/B	Starch	Soybean oil	Citric acid
Control	100	-	-	-	-
LD-1	80	19.8	-	0.2	-
LD-2	80	19.65	-	-	0.35
LD-3	80	17.5	2.5	-	-
LD-4	80	6.3	13.7	-	-

## 2.2. 분해성 마스터 배치 제조

분해성 마스터 배치(M/B)는 혼련기 (Kneader, 1 L, Fine machinery, Korea)를 이용하여 제조하였다. 각 구성 성분의 비율과 기능을 Table 1에 나타내었다. 혼련기 챔버 온도는 약  $175^{\circ}\text{C} \pm 3$ , 내부의 스크류 속도는 25 rpm 그리고 가공시간은  $1000 \pm 100$  sec으로 설정하여 열과 압력이 가해졌다. 혼련기에서 조성된 혼합물은 일축 압출기(single screw extruder, Fine machinery, Korea)를 이용하여 압출하였으며 건조 과정과 핫커팅 작업을 거쳐 약 2 mm 지름의 펠릿을 제조하였다. 사용된 압출기의 각 구간 온도는 slot  $120^{\circ}\text{C}$ , cylinder 1  $165^{\circ}\text{C}$ , cylinder 2  $165^{\circ}\text{C}$ , die lip  $170^{\circ}\text{C}$  였으며 압출 속도는 25 rpm이었다.

## 2.3. LDPE 및 분해성 M/B 혼합물의 제조

LDPE와 분해성 M/B 그리고 시료별 분석을 위하여 대두유, 구연산, 전분이 Table 2와 같은 조성으로 혼합되어 일축 압출기(single screw extruder, Samheung Machinery, Korea)를 이용한 실린더 블로우 성형 방법으로  $50\mu\text{m}$ 의 두께의 필름으로 제조되었다. 각 구간별 온도는 cylinder 1  $155^{\circ}\text{C}$ , cylinder 2  $160^{\circ}\text{C}$ , cylinder 3  $160^{\circ}\text{C}$ , head die  $160^{\circ}\text{C}$ , die lip 1  $155^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였으며 속도는 23rpm 이었다. 대조구인 LDPE 필름을 포함하여 5종의 필름가 제작되었으며 분해성 M/B의 구성 성분인 대두유, 구연산, 전분의 함량 변화가 제조된 필름의 물성 및 분해성에 미치는 영향을 판단하였다.

## 2.4. 기계적 강도

인장강도와 신장율은 ASTM D 3826 방법으로 측정하였다. 제조된 필름을  $25 \times 102$  mm로 재단하여 전처리한 후 Texture Analyser (TA.XT,

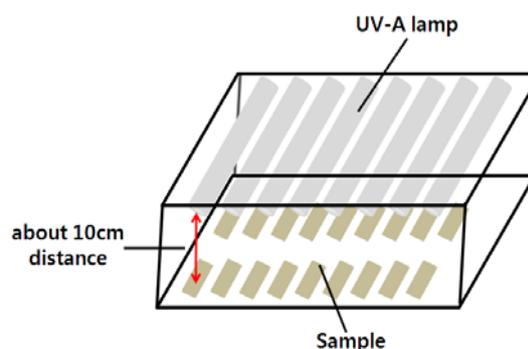
Stable Micro System Ltd., UK)를 이용하여 측정을 하였다. 로드셀은 50 kg을 이용하였으며 인장속도는 100 mm/min이었다. 샘플수는 각 시료별 5개 이상 채취하여 실험하였다.

## 2.5. 산소투과도 측정

혼합물로 제조된 필름은 산소투과도기(Model 8001., Illinois Instruments, USA)를 사용하여 각 샘플의 산소투과도를 측정하였다. 지름 100 mm로 채단된 각 필름 샘플을 산소 20 cc/min, 질소 10 cc/min, 오차비율  $\pm 1\%$  이내의 자동 멈춤 기능을 이용하여 측정하였다.

## 2.6. 분해성 측정

시료의 분해성 측정을 위하여 ASTM D 3826를 변형하여 이용하였다. 분해 가속성을 부여하기 위해 생분해성을 평가하는 실험방법의 조건과 유사하게 측정장치 내부의 온도를  $58 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 상승시켜 고온 가속조건에서 실험을 진행하였다. 분해성 측정장치는 UV-A 램프(352 nm, 20 W, SANKYO DENKI CO.,LTD, Japan) 8개를 항온챔버 내부에 장착하여 Fig. 1과 같이 제작하였다. 시트 샘플과 UV-A 램프 사이의 거리는 약 100 mm이었다. 크기  $25 \times 102$  mm로 채단된 시트를 10일 동안 자외선에 노출시키며 1일 간격으로 분해에 의한 인장강도와 신장율의 변화를 관측하였다. 그리고 자외선 조사에 의한 고분자의 투과도 변화를 알아보기 위하여 100 mm 지름으로 채단된 필름을 10일 동안 자외선에 노출시켜 2일 간격으로 필름의 산소투과도 변화를 관찰하였다.

**Fig. 1.** UV radiation apparatus for degradation tests.

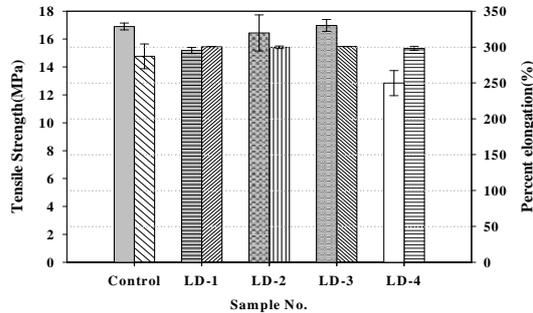


Fig. 2. Tensile strength(left) and percent elongation at break(right) of LDPE blend films.

### III. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 기계적 물성 측정

제조된 LDPE 혼합필름 시료들의 인장강도와 신장율을 Fig. 2에 나타내었다. 인장강도는 전분함량이 높은 LD-4 필름을 제외하고는 시료들 간의 차이를 보이지 않았으며, 신장율은 모든 시료에서 차이가 없었다. 이러한 결과는 분해성 M/B의 조성 중 베이스레진으로 사용된 LDPE의 함량이 높아 범용 수지인 LDPE와 용융되었을 때 높은 혼화성을 가지기 때문인 것으로 사료된다. LD-4 필름은 대조구의 인장강도에 비해 약 24%의 인장강도의 감소가 발생하였는데 시료의 구성 성분 중 분해성 M/B 함량은 감소되고 전분함량이 타 시료에 비해 상대적으로 크게 증가되어 인장강도 감소가 일어난 것으로 볼 수 있다. 즉, 분해성 M/B는 LDPE와의 높은 혼화성으로 인하여 기계적 물성 감소에 큰 영향을 미치지 않으며 전분함량 증가는 혼화성을 감소시켜 물성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 전분함량 증가가 기계적 물성의 악화를 가져오는 결과는 친수성을 가진 전분과 베이스 레진으로 사용되어진 소수성의 특성을 갖는 LDPE 계면접착 문제가 발생하여 전분의 함량이 증가할수록 인장강도 등의 기계적 물성은 감소하며 이러한 결과는 Pedroso<sup>16)</sup> 등의 연구와 Danjaji<sup>17)</sup> 등의 연구에서도 전분함량의 증가가 기계적 물성의 감소 원인인 것을 알 수 있다.

#### 3.2. 산소투과도 측정

기계적 물성이 시료간 큰 차이를 보이지 않은

Table 3. Oxygen transmission rate of LDPE blend films

Sample No.	Oxygen Transmission Rate (cc/m <sup>2</sup> /day)
Control	2,276 ± 42
LD-1	4,558 ± 166
LD-2	4,358 ± 103
LD-3	4,879 ± 264
LD-4	3,918 ± 55

반면, 대조구와 비교하여 분해성 M/B가 혼합된 필름이 높은 산소 투과성을 보였다 (Table 3). 분해성 M/B 첨가 시료 (LD-1, 2, 3)에서 대조구인 LDPE에 비해 높은 산소투과도를 보인 원인은 LDPE 매트릭스의 배열 균일성이 분해성 M/B 성분, 특히 탄산칼슘에 의해 감소하여 투과도에 영향을 미친 결과로 볼 수 있다. LD-1, 2, 3 시료들은 유사한 분해성 M/B 혼합 비율로 인하여 산소투과도 값이 유사한 경향을 보이고 있으며 분해성 M/B 구성이 6.3 %로 낮고 전분함량이 높은 LD-4는 다른 LD 필름에 비하여 상대적으로 낮은 산소투과도값을 보였다. 이러한 결과로 보아 분해성 M/B에 추가로 첨가된 대두유와 구연산은 LDPE와 분해성 M/B 혼합물의 산소투과도에 뚜렷한 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 분해성 M/B의 혼합은 산소투과 통로의 원인이 되며 혼합물의 산소투과도를 증가시킨 것으로 사료된다.

#### 3.3. 분해성 평가

LDPE와 분해성 M/B 그리고 대두유, 구연산, 전분이 혼합된 혼합물의 분해성은 시편의 UV 조사에 의한 산소투과도와 기계적 물성 변화로 측정하였다.(Fig. 3, 4) 4 종류의 시료에 포함된 분해성 M/B의 함량이 증가할수록 기계적 물성의 감소가 더 빠르게 진행되는 것을 관찰할 수 있다. 인장강도는 자외선 조사 기간 동안 모든 샘플이 서서히 감소하는 추세를 보이고 있으며 조사 종료시점인 10일에서는 자외선 조사 전 초기 물성값에 비하여 대조구인 LDPE 필름이 14% 감소한 반면에 LD-1는 40%, LD-2 42%, LD-3 53%, LD-4 20% 각각 감소되었다. 신장율에서는 모든 시료에서 인장강도에 비해 상대적으로 더 큰 폭의 감소 경향을 보이고

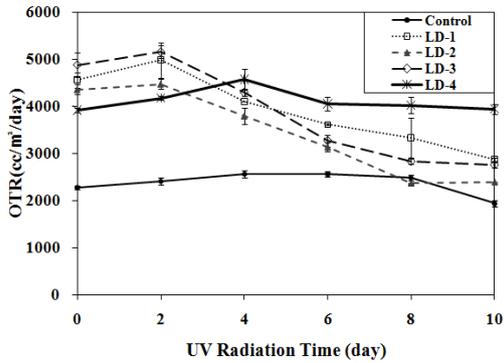


Fig. 3. Oxygen transmission rate of LDPE blend films under UV radiation at 58°C.

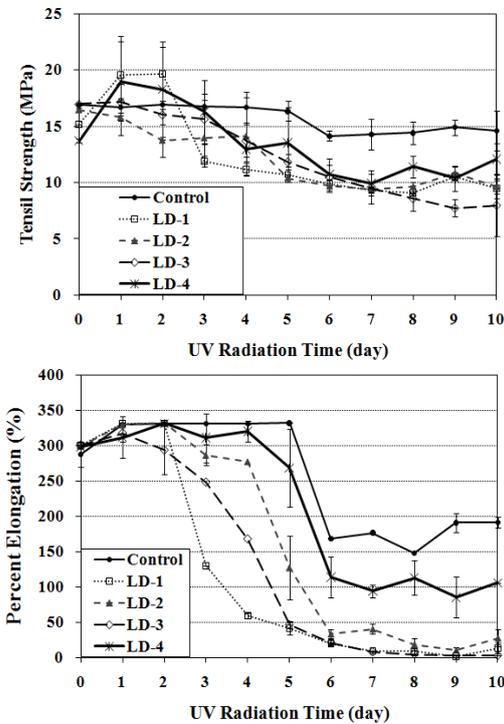


Fig. 4. Change in tensile strength and elongation at break of LDPE blend films with UV radiation at 58°C.

있으며 특히, 자외선 조사 4~6일 기점에서 급격히 감소를 관찰할 수 있었다.

ASTM D3826 규정에 따르면 광분해에 의한 분해 종료점을 신장율이 5% 이하에 도달한 기점이라고 명시한 것을 기준으로 하면 자외선 조사 6일째를 기점으로 시료 LD-1, 2, 3은 플라스틱 필름으로서의 특성이 붕괴되었음을 의미한다. 자외선 조사 종료시점인 10일에서는 자외선 조사 전 신장율에 비하여 대조구는 34% 그리고 LD-1, 2, 3은 90% 이상 그리고 LD-4는

72%의 신장율 감소가 나타났다. 이러한 분해반응은 주로 다당류(Polysaccharides)를 가지고 있는 고분자 구조 내에서 발생하여 고분자의 기계적 특성을 저하시키는 결과를 초래한다고 보고되고 있다.<sup>18)</sup> 시료의 인장강도와 신장율 감소를 통한 분해도의 측정에서 전분함량 증가는 Hong 등<sup>19)</sup>의 연구에서와 같이 전분이 혼합된 소재의 분해에 기인한다고 할 수 있다. 그리고 분해성 M/B와 전분 모두 시료의 분해성 향상에 영향을 주지만 분해성 M/B 함량이 높은 시료에서 현저하게 빠른 분해도가 측정된 것을 고려하였을 때 M/B 함량이 분해성과 양의 상관관계를 가지며 전분보다도 더 큰 분해성을 나타냄을 알 수 있다. 분해성 M/B에 포함되어있는 광분해제(photodegradation agents)가 자외선 조사에 의해서 광분해를 일으킴이 분해성 가속화에 가장 큰 영향을 준 것으로 사료된다.

산소투과도를 통한 시료의 분해도 평가는 Fig. 3에 나타내었다. 대조구인 LDPE는 자외선 조사 기간인 10일 동안 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았으며 분해성 M/B가 혼합된 시료들에 비하여 상대적으로 낮은 산소투과를 유지하였다. 또한 전분 함유량이 높은 시료인 LD-4에서도 자외선 조사 전의 산소투과도를 유지하고 있는 것으로 측정되었다. LD-1, 2, 3 시료에서는 자외선 조사 후 2일 째를 기점으로 10일 째까지 일정한 감소율을 보이고 있으며 초기 산소투과도에 비해 각각 38, 46, 44%의 감소율이 관찰되었다. 자외선 조사로 인하여 시료의 산소투과도가 감소하는 경향은 자외선에 의하여 재결정화가 가능한 대두유와 구연산 첨가제로 인하여 혼합된 분해성 M/B나 전분의 부분적인 경화로 인하여 감소가 발생한 것으로 사료된다. 자외선 조사에 의한 고분자의 투과도 변화에 의한 고분자의 분해성 예측은 기존에 이용되지 않아 본 실험을 통해 기존의 기계적 물성감소로 분해성을 예측하는 방법과 비교해 보고자 시도하였다. 그러나 고분자가 자외선에 노출되었을 때 미세 크랙이 발생하여 투과도 변화가 발생하리라는 예측과 달리 외부에서의 물리적인 힘을 받지 않은 상태에서는 자외선에 의한 물성 감소가 투과도 변화에 비해 빨리 발생함을 알 수 있었다.

## IV. 결 론

1) 저밀도폴리에틸렌(LDPE)을 기본 레진으로 분해성 M/B, 전분, 대두유, 구연산을 첨가하여 분해성 LDPE 필름 제조가 가능하였다.

2) 분해성 M/B의 결합 고분자로 사용된 LDPE의 경우, 기본 레진인 LDPE와 높은 혼화성을 보였던 분해성 M/B 함량이 상대적으로 높은 시제품 LD-1, 2, 3에서 기계적 물성 감소가 관측되지 않았다.

3) 시제품의 분해성 평가를 위한 자외선 조사 시험에서는 6일을 기점으로 필름의 물성이 붕괴되어 분해성 M/B의 사용이 분해도 증가에 우수한 효과를 가짐을 알 수 있었다.

4) 추가적인 전분의 혼합은 LDPE 물성 감소로 나타남을 재확인할 수 있었으며 상용화제나 컴파운딩 기술에서의 추가적인 연구가 필요함을 알 수 있었다.

5) 분해성 평가의 수단으로 이용하고자 자외선 조사에 의한 필름류의 산소투과도 변화를 살펴해보았으나 물성 감소가 투과도 변화보다 빨리 발생함을 알 수 있어 분해성 평가 지표로서는 적합하지 않았다.

## 감사의 글

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

## 참고문헌

1. Nayak, P. and Swain, S., Plastics and pollution: biodegradable polymers Popular Plast. Packaging(2002).
2. Davis, G. and Song, J.H., Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management, Industrial Crops and Products(2006).
3. Averous, L., Fringant, C., and Moro, L., Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging, Starch/Starke(2001).

4. Halley, P., Rutgers, R., Coombs, S., Kettels, J., Gralton, J., Christie, G., Jenkins, M., Beh, H., Griffin, K., Jayasekara, R., and Lonergan, G., Development biodegradable mulch films from starch-based polymers, Starch/Starke(2001).
5. Zullo, R. and Iannace, S., The effects of different starch sources and plasticizer on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among progress, elongational properties and macromolecular structure, Carbohydrate Polymers(2009).
6. Reddy, N. and Yang, Y., Citric acid cross-linking of starch films, Food chemistry., (2010).
7. Kim, M.R., and Lee, S.J., Mechanical properties and degradability of degradable polyethylene films containing crosslinked potato starch, Korean J. Food Sci. Technol(2000).
8. Garg, S., and Jana, A.K., 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., (2007).
9. Ning, W., Jiugao, Y., Xiaofei, M., and Ying, W., The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends, Carbohydrate Polymers(2007).
10. Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., Zhang, L. and Tian, W., The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature, Carbohydrate Polymers.. (2008).
11. Ghanbarzadeh, B., Almasia, H., and Entezami, A. A., Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose, Industrial Crops and Products(2011).

12. Bueno-Ferrer, C., Garrigos, M.C., and Jimenez, A., Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging, *Polymer Degradation and Stability* (2010).
13. Bhuyan, S., Sundararajan, S., Andjelkovic, D., and Larock, R. Micro- and nano-tribological behavior of soybean oil-based polymers of different crosslinking densities, *Tribology International* (2010).
14. Sacristan, M., Ronda, J. C., Galia, M., and Cadiz, V., Synthesis and properties of boron-containing soybean oil based thermosetting copolymers, *Polymer.*, (2010).
15. Fu, C., Zhang, B., Ruan, C., Hua, C., Fu, Y., and Wang, Y., Improved hydrolytic stability of poly(DL-lactide) with epoxidized soybean oil, *Polymer Degradation and Stability* (2010).
16. Pedroso, A. G., and Rosa, D. S., Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends, *Carbohydrate Polymers.*, (2005).
17. Danjaji, I.D., Nawang, R., Ishiaku, U.S., Ismail, H., and Mohd Ishak, Z.A.M., Degradation studies and moisture uptake of sago-starch-filled linear low-density polyethylene composites, *Polymer Testing* (2002).
18. Chung, M.S., Kim, H.Y., and You, Y.S., Multi-Degradable Food Packaging Plastics and the Future Prospect of Their Practical Use, *Food Engineering Progress* (2003).
19. 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., Biodegradability and Properties of Modified Thermoplastics Starch and LLDPE blend, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, (2004).