

전자빔 조사된 황마섬유의 화학적 및 열적 특성분석

지상규¹ · 조동환^{1†} · 이병철²

¹금오공과대학교 고분자공학과, ²한국원자력연구원 양자광학연구부
(2010년 10월 16일 접수, 2010년 12월 6일 수정, 2010년 12월 9일 채택)

Chemical and Thermal Characterizations of Electron Beam Irradiated Jute Fibers

Sang Gyu Ji¹, Donghwan Cho^{1†}, and Byung Cheol Lee²

¹Polymer/Bio-Composites Research Lab, Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea

²Quantum Optics Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

(Received October 16, 2010; Revised December 6, 2010; Accepted December 9, 2010)

요약: 본 연구에서는 셀룰로오스계 섬유인 황마(jute)의 화학적 특성 및 열적 특성에 미치는 전자빔 조사의 영향을 원소분석, ESR분석, ATR-FTIR 분광분석, 열중량분석 그리고 열기계분석을 통하여 탐구하였다. 전자빔 조사는 전자빔터널 내에서 콘베이어 카트를 이용한 연속식 방법에 의해 2~100 kGy까지 다양한 세기의 전자빔이 황마섬유다발에 일정하게 행하였다. 전자빔 처리는 황마섬유의 화학조성을 다소 변화시켰으며, 전자빔세기가 커질수록 황마섬유에 형성된 라디칼이 증가하는 것으로 확인되었다. 그러나 전자빔 조사는 황마섬유표면의 화학관능기를 크게 변화시키지 않는 것으로 판단되었다. 또한 전자빔 조사는 황마섬유의 열안정성과 열수축/팽창 거동에 영향을 주었으며, 그 거동은 전자빔세기에 의존하였다.

Abstract: In the present work, the effect of electron beam irradiation on the chemical and thermal characteristics of cellulose-based jute fibers was explored by means of chemical analysis, electron spin resonance analysis, ATR-FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis and thermomechanical analysis. Jute fiber bundles were uniformly irradiated in the range of 2~100 kGy by a continuous method using a conveyor cart in an electron beam tunnel. Electron beam treatment, which is a physical approach to change the surfaces, more or less changed the chemical composition of jute fibers. It was also found that the radicals on the jute fibers can be increasingly formed with increasing electron beam intensity. However, the electron beam irradiation did not change significantly the chemical functional groups existing on the jute fiber surfaces. The electron beam irradiation influenced the thermal stability and thermal shrinkage/expansion behavior and the behavior depended on the electron beam intensity.

Keywords: jute fiber, electron beam irradiation, characterization, thermal behavior

1. 서론

지난 10년 이상 셀룰로오스계 천연섬유는 그린복합재료 (green composite) 또는 바이오복합재료(biocomposite)의 친환경 보강섬유로 널리 사용되어 왔다[1-3]. 그 중에서도 식물의 줄기로부터 얻어지는 마종류의 천연섬유, 즉, 황마(jute), 양마(kenaf), 대마(hemp), 아마(flax) 등은 동남아시아, 인도 및 주변 국가뿐만 아니라 미국, 유럽,

일본 등 여러 선진국에서 친환경 천연자원을 재활용하고 부품소재의 경량화를 위한 연구개발 목적에 자주 사용되어 왔다. 특히 가격이 저렴하고 공급이 용이한 산업용 황마섬유는 널리 사용되고 있으며, 그린복합재료의 물성개선을 위하여 구성요소인 천연섬유의 표면 개질에 대한 연구가 여러 접근방법을 통해 수행되고 있다[4-6].

일반적으로 천연섬유는 고분자수지와 함께 사용될 때 고분자-섬유 사이의 계면결합력이 좋지 않으므로 그린 복합재료의 계면특성을 향상시키고, 나아가 기계적 특

[†]Corresponding author: Donghwan Cho (dcho@kumoh.ac.kr)

성을 증대시키기 위해서 그린복합재료를 성형하기 전에 천연섬유를 적절한 표면처리 방법으로 개질하는 것이 필요하다. 천연섬유의 표면처리 방법으로 기존에는 알칼리처리, 에테르화 반응, 실란처리, 탈왁스(dewaxing) 또는 표백(bleaching), 그래프팅(grafting) 같은 습식공정을 주로 이용하여 왔다[7,8]. 그러나 습식방법은 처리 후 천연섬유의 건조공정을 필요로 하며, 작업시간을 증가시키고 공정비용의 증가를 초래한다. 또한 공정 중에 유해가스를 배출하여 대기를 오염시킬 수 있고 작업환경 및 노동조건이 친환경적이지 못하다.

섬유표면을 처리하거나 개질하기 위한 물리적인 방법인 전자빔(electron beam)처리는 섬유표면에 존재하는 불순물 및 왁스 등을 제거시키고 섬유 형태 및 모폴로지를 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[9,10]. 또한 습식공정과 달리, 건조공정인 전자빔처리는 처리 후 섬유를 건조시키는 추가공정 없이 그대로 사용할 수 있기 때문에 공정시간을 단축하고 비용을 절감시킬 수 있다는 장점이 있다. 또한 유해가스를 배출하지 않아 쾌적한 작업환경에서 공정을 행할 수 있으며, 처리 속도도 매우 빨라 많은 양의 섬유를 연속적으로 일정하게 처리할 수 있다. 적절한 세기의 전자빔 조사는 물질의 분자 및 원자에 충돌할 경우 화학물질 표면에 라디칼(radical)을 형성시키면서 화학적 변화를 야기시킬 수 있다[11]. 이러한 물질 또는 재료 표면의 특성 변화에 바탕을 두고, 고분자 필름과 플라스틱, 섬유, 수처리, 의료분야 등 다양한 분야에서 전자빔을 활용하는 연구가 많이 보고되고 있다[12,13].

전자빔을 조사하여 천연섬유의 표면을 개질하고, 바이오복합재료의 물성을 개선시킨 연구결과는 Cho 연구실에서 보고된 바 있으나[9,10], 다른 습식 처리방법에 비해 아직까지 전자빔을 활용한 천연섬유에 대한 연구보고는 매우 드문 편이다. 특히 황마섬유의 특성 변화에 미치는 전자빔 영향에 대한 보고는 아직 확인되지 않고 있다. 따라서 본 연구의 목적은 천연섬유 황마의 표면을 2~100 kGy 사이의 여러 가지 세기의 전자빔으로 처리한 후, 그들의 화학적 특성 및 열안정성과 열팽창 특성 변화에 미치는 전자빔의 영향을 연구하고 그들의 상호관계를 고찰하는 것이다.

2. 실험

2.1. 천연섬유

본 연구에 사용된 천연섬유는 마섬유의 일종인 황마(BW-D grade jute)로 산업용이며, 방글라데시의 Bangladesh Jute Institute로부터 다발형태로 공급받아 사용하였다. 각 섬유다발은 길이가 약 70~80 mm 정도가 되는 여러 가닥의 황마섬유로 구성되어 있다.

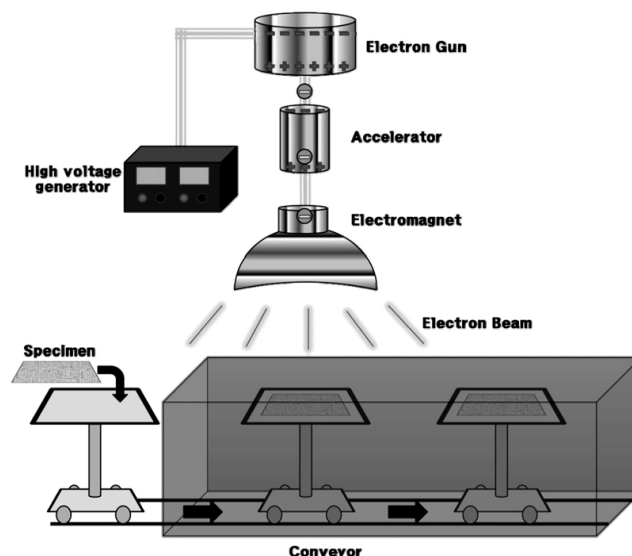


Figure 1. Illustration of electron beam processing used in this work.

2.2. 전자빔 조사

황마섬유의 전자빔 조사는 (주)이비테크의 전자가속기(ELV-4 type)를 이용하여 수행하였다. 전자빔 조사를 위하여 약 500 × 500 mm 크기의 폴리에틸렌 지퍼백에 황마섬유다발을 무질서하게 넣고 가능한 한 지퍼백 내에서 고르고 평평하게 분포시킨 다음 지퍼백을 밀봉하여 준비하였다. 폴리에틸렌 지퍼백 내 황마섬유 층의 두께는 각 세기의 전자빔이 황마섬유의 전체 표면과 두께방향에 영향을 줄 수 있도록 약 3~4 mm가 되도록 하였다. 황마섬유가 들어있는 지퍼백을 이동식 선반 위에 올려놓고 컨베이어를 이용하여 전자빔 통로를 순환하는 방식으로 전자빔 조사공정을 실온에서 수행하였다. 전자빔 조사에 사용한 전자빔에너지는 1 MeV였고, 컨베이어의 이동속도는 10 m/min로 일정하게 유지하였다. 전자빔 전류와 전자빔 조사 횟수를 변화시켜가며 각각 2, 5, 10, 20, 30, 50, 그리고 100 kGy의 흡수선량이 황마섬유에 균일하게 가해질 수 있도록 조사하였다. Figure 1은 본 연구에 사용된 전자빔 조사공정 도식도를 보여준다.

2.3. 화학분석

황마를 구성하고 있는 원소의 정량적인 성분비에 미치는 전자빔세기의 영향을 측정하기 위해 원소분석기(Fisons Instruments : EA 1108 Analyzer)를 이용하였다. 시료는 900°C의 열분해 챔버에서 연소된 후 각 시료로부터 생성된 가스로부터 C, H, N, 및 S 함량을 분석하였다. 산소(O) 함량은 전체 100%에서 C, H, N, S 각각의 함량을 모두 더한 값을 뺀 값으로부터 예측하였으며, 이 성분 이외의 극소량의 기타 성분은 무시하였다.

Table 1. Chemical compositions for jute fibers un-irradiated and irradiated with electron beam at different dosages, measured using elemental analysis

Electron Beam Dosage (kGy)	Chemical Composition of Jute Fibers			
	C	H	N	O
0	42.42	6.28	0.09	51.21
2	42.65	6.24	0.12	50.99
5	43.11	6.18	0.15	50.57
10	43.64	6.26	0.10	49.99
20	42.52	6.22	0.21	51.05
30	43.10	6.16	0.13	50.61
50	42.17	6.00	0.19	51.64
100	42.93	6.21	0.19	50.74

조사된 전자빔 흡수선량에 따라 황마섬유 표면에 형성된 라디칼 세기의 변화를 측정하기 위하여 황마 시료를 용기에 넣고 Electron Spin Resonance (ESR) spectrometer (JEOL-TE300)를 사용하여 분석하였다. 본 실험에 사용한 ESR 측정조건은 다음과 같다. Magnetic center field 400 mT, microwave frequency 9.13 GHz, modulation 100 kHz, microwave power 1.0 mW, time constant 0.03 sec, 그리고 sweep time 4 min.

전자빔제기에 따른 황마표면에서 일어나는 화학구조 변화를 알아보기 위해 ATR-FTIR (Attenuated total reflection-Fourier transform infrared) 분광분석법을 이용하였다. ATR-FTIR 측정은 JASCO 300E spectrophotometer를 이용하였고, 흡광도 측정범위는 $4,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 였다. Wavenumber accuracy는 0.01 cm^{-1} 이상이었으며, scan rate는 16 cm^{-1} 에서 100 scan/s였다.

2.4. 열분석

여러 가지 세기의 전자빔에 노출된 황마섬유의 열안정성을 알아보기 위해 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer : TGA Q500, TA Instruments)를 사용하였다. 각각의 시편의 중량은 약 20 mg이었으며, 상온에서 500°C 까지 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 질소분위기하에서 측정하였다. 질소 투입량은 분당 50 cc였다. 온도변화에 따른 jute 섬유 표면의 열팽창거동은 섬유 측정 프로브(probe)가 장착되어 있는 열기계분석기(Thermomechanical Analyzer : TMA 2940, TA Instruments)를 사용하여 질소분위기하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전자빔 조사가 황마의 화학적 특성에 미치는 영향

Table 1은 전자빔제기에 따른 황마섬유의 화학조성

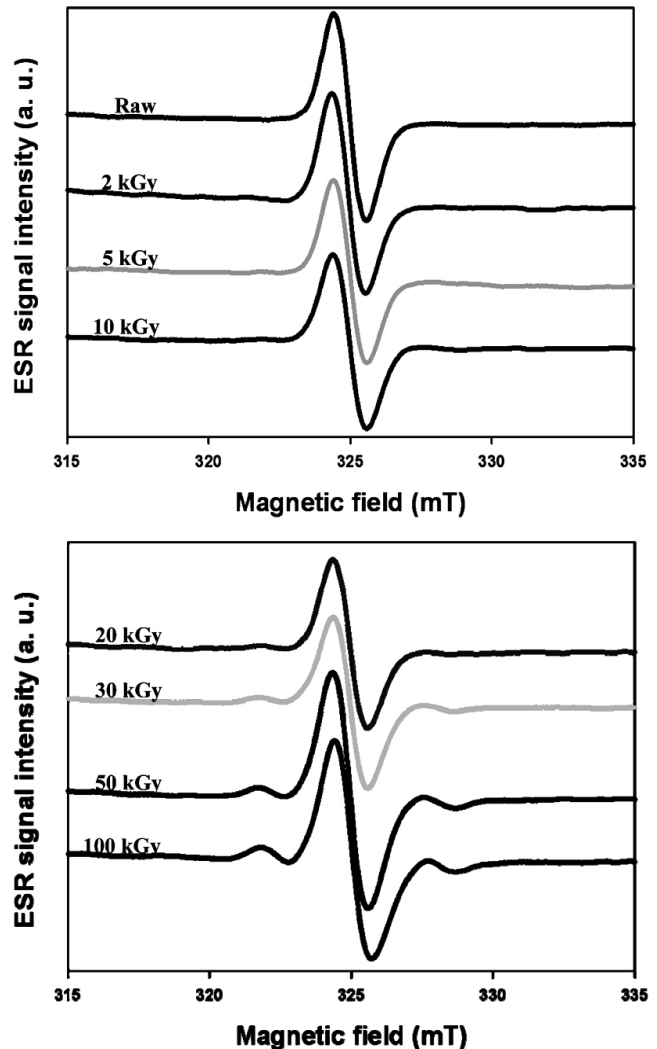


Figure 2. ESR results for jute fibers un-irradiated and irradiated with electron beam at different dosages.

변화를 측정한 결과이다. 전자빔제기가 10 kGy일 때, 탄소와 수소함량은 상대적으로 높은 값을 나타내고, 질소와 산소함량은 상대적으로 낮은 값을 보여주었다. 특히, 10 kGy에서 탄소함량은 최대값 그리고 산소함량은 최소값을 나타내었다. 10 kGy 세기의 전자빔을 조사한 경우 [O] / [C]비율은 약 1.14로 전자빔을 조사하지 않은 경우에 비해 약 6% 가량 감소하였다. 이는 전자빔 조사 후 황마섬유 표면은 조사전보다 상대적으로 소수성을 띠고 있음을 보여주는 결과이다. 또한 친수성인 황마섬유 표면에 존재하고 있는 표면불순물과 왁스 성분같은 저분자 물질이 10 kGy 또는 그 이상 세기의 전자빔처리에 의해 제거된 것으로 사료된다. 이러한 사실은 앞서 연구된 전자빔제기에 따른 황마섬유의 표면 topography 변화에 대한 결과[14]로부터도 확인된 바가 있다. 그러나 10 kGy 이상의 높은 에너지의 전자빔제

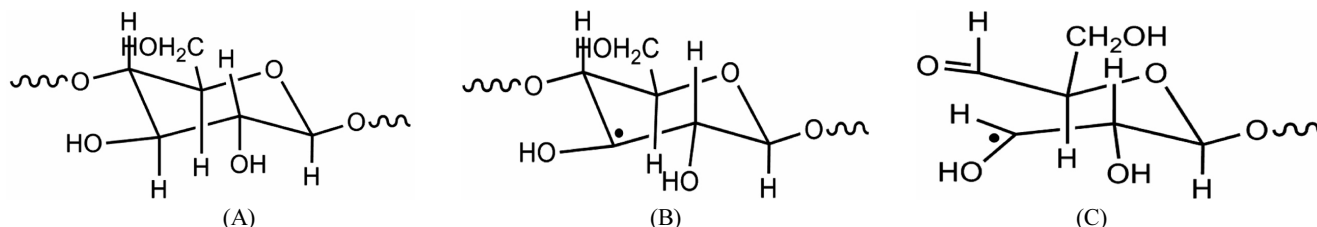


Figure 3. Representative radical formations in the cellulose structure of jute by electron beam irradiation.

기는 황마섬유 표면의 소수성을 높여주는데 크게 기여하지 못하는 것으로 판단되었다.

ESR 분석은 화학물질의 구조에 라디칼의 형성 유무를 확인하는데 매우 유용한 방법이다[11,15]. Figure 2는 여러 가지 전자빔세기가 황마섬유의 ESR 스펙트럼의 변화에 미치는 영향을 측정된 결과를 보여준다. 전자빔을 전혀 조사하지 않은 raw 황마와 전자빔을 조사한 황마섬유 모두 대칭적인 ESR 시그널을 나타내었다. 전자빔을 조사한 황마의 경우에는 대칭적인 ESR 그래프와 함께 트리플릿(triplet) 시그널이 확인되었다. 이러한 스펙트럼은 적정 세기의 전자빔 조사에 의해서 셀룰로스 분자에 형성된 라디칼의 존재를 보여주는 결과이다. 이러한 결과는 다른 셀룰로스계 소재에서 확인된 것과 일치한다[15]. 황마의 경우에는 2 kGy의 전자빔세기부터 셀룰로스 라디칼 시그널이 약 322 mT 부근에서 나타나기 시작하여, 그 세기가 증가함에 따라 점차적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 전자빔세기가 높아질수록 황마섬유에 형성된 라디칼이 증가되고 있음을 의미한다.

Figure 3은 황마를 구성하고 있는 셀룰로스 구조에서 전자빔조사에 의한 라디칼 형성이 가능한 위치를 도식적으로 표시한 것이다. (A) 라디칼 생성 전의 전형적인 셀룰로스의 화학구조를 나타내며, (B)와 (C)는 각각 셀룰로스 구조에 존재하는 -OH기에 위치한 탄소원자 위치에 형성된 고리내 라디칼과 고리사슬 절단을 동반한 라디칼 형성의 가능성을 표시하였다. 이외 다른 -OH기나 -CH₂OH기에 위치한 탄소원자에도 유사하게 라디칼 형성이 가능하다고 할 수 있다. 전자빔에 의한 셀룰로스 분자에서 라디칼 형성에 대한 제안은 Alberti *et al.*[11]에 의해 수행된 컴퓨터모사 연구를 통해서 밝혀진 바가 있다. 그 결과에 따르면, 글루코스 육각고리의 탄소와 결합하고 있던 수소가 전자빔에 의해서 추출되면서 그 자리에 라디칼이 생성될 가능성 그리고 각각 글루코스 육각고리의 탄소와 결합하고 있던 수소와 산소가 전자빔에 의해 결합이 끊어지면서 라디칼이 생성될 가능성을 제시하고 있다. 또한 전자빔에 의해 셀룰로스의 글루코시드(glycosidic) 결합이 파괴되면서 생성되는 라디칼과 탄소와 산소 사이의 결합이 끊어지면서 발생하는 라디칼의 형성도 가능하다. 이러한 셀룰

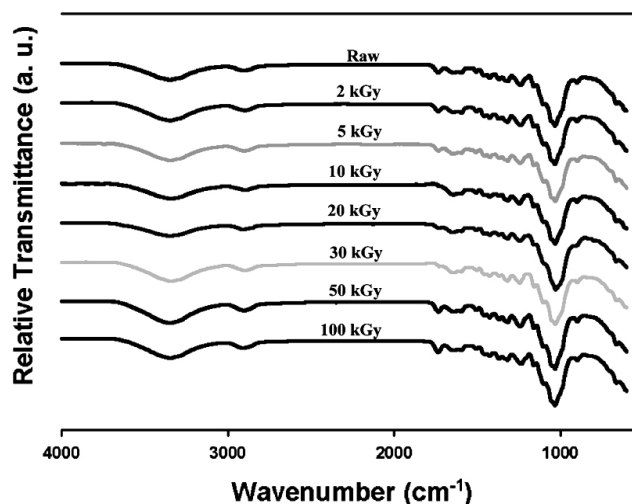


Figure 4. ATR-FTIR spectra for jute fibers un-irradiated and irradiated with electron beam at different dosages.

로스 고리구조에서 일어나는 라디칼 생성 여부 및 그 형태는 전자빔세기에 의존하며, 전자빔세기가 높을수록 셀룰로스 화학결합의 파괴를 동반한 라디칼 형성이 더욱 가능성이 클 것으로 판단된다. 이와 같이 상대적으로 높은 전자빔세기에서 라디칼 형성을 동반한 화학구조의 변화는 jute 섬유의 기계적 인장특성을 저하시킨다는 이전의 결과[14]를 잘 뒷받침해주고 있다. 그러나 현재 전자빔에 의해 황마섬유에 형성된 셀룰로스 라디칼이 어느 전자빔세기에서 그리고 어떤 셀룰로스 분자구조 위치에서 어떤 형태로 이루어졌는지에 대하여 명확하게 해석하기는 어렵다.

Figure 4는 전자빔의 영향을 전혀 받지 않은 황마와 다양한 세기의 전자빔이 조사된 황마섬유의 ATR-FTIR 스펙트럼을 보여준다. 각 스펙트럼에서 3,400~3,200 cm⁻¹ 사이의 피크는 -OH 신축(stretching), 3,000 cm⁻¹ 이하의 작은 피크는 지방족 C-H 결합에 의한 신축, 1,700 cm⁻¹ 부근의 피크는 C=O 그룹에 의한 신축진동(stretching vibration)에 의한 것이다. 그리고 1,000~1,500 cm⁻¹ 사이에는 셀룰로스 구조를 이루고 있는 방향족 그룹에 의한 피크, C-H 굽힘(bending) 및 O-H 그룹에 의한 평면굽힘진동(plane bending vibration)에 의한 피크가 함께 위치하고 있는 것으로 확인되었다. 그러나 적외선흡광

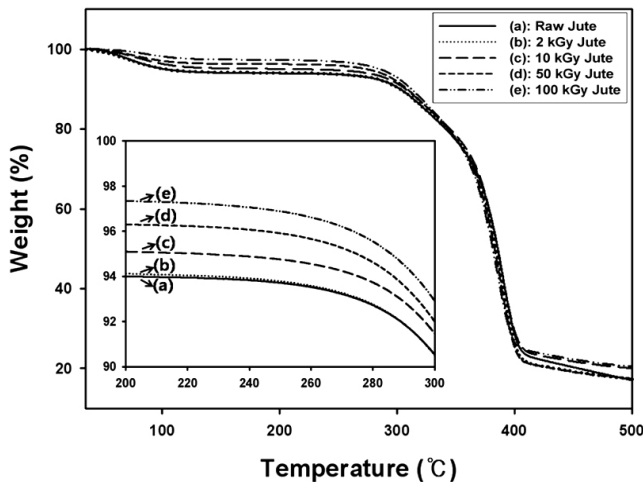


Figure 5. TGA curves measured for jute fibers un-irradiated and irradiated with electron beam at different dosages. The insertion shows the thermal behavior between 200°C and 300°C.

스펙트럼에 미치는 전자빔세기의 영향은 크게 나타나지 않았다. 따라서 셀룰로스에 천연섬유에 사용하는 NaOH를 사용한 알칼리처리[9,16]와 같은 화학적 방법의 경우와 달리, 물리적 방법인 전자빔처리는 황마섬유 표면의 화학관능기의 변화에 두드러진 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

3.2. 전자빔 조사가 황마의 열적 특성에 미치는 영향

Figure 5는 전자빔조사가 황마섬유의 열안정성에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위해서 TGA를 측정된 결과이다. 측정된 각 황마섬유의 TGA 곡선의 경향은 매우 유사하였다. 온도에 따른 황마섬유의 중량감소는 이전의 다른 천연섬유에 대한 연구[16]에서 밝혀진 바와 같이 크게 세 부분으로 구분될 수 있다. 즉, 100°C 이전, 280~320°C 영역 그리고 350~360°C 영역으로 구분된다. 먼저 100°C 이전에서 일어나는 초기중량 대비 약 2~8%의 중량감소는 섬유가 충분히 건조된 후에도 셀룰로스 구조 자체에서 존재하는 물분자, 표면불순물, 저분자량의 왁스 성분들이 제거되면서 발생한 것으로 판단된다. 전자빔세기가 증가함에 따라 초기온도 영역에서 나타나는 열안정성의 증가는 전자빔에 의해 셀룰로스 분자의 절단이 동반되었기 때문으로 여겨진다. 280~320°C 영역에서 일어나는 중량감소는 황마에 존재하는 헤미셀룰로스(hemicelluloses)의 분해에 의한 것이다. 그리고 350~360°C 영역에서 가장 크게 발생하는 급격한 중량감소는 셀룰로스 분해에 의한 것으로 판단된다. 황마섬유는 약 400°C 부근에서 약 20% 정도의 탄소잔여물을 남기고 분해되는 것을 알 수 있다.

전자빔세기가 높아짐에 따라 300°C 이하에서 보여주

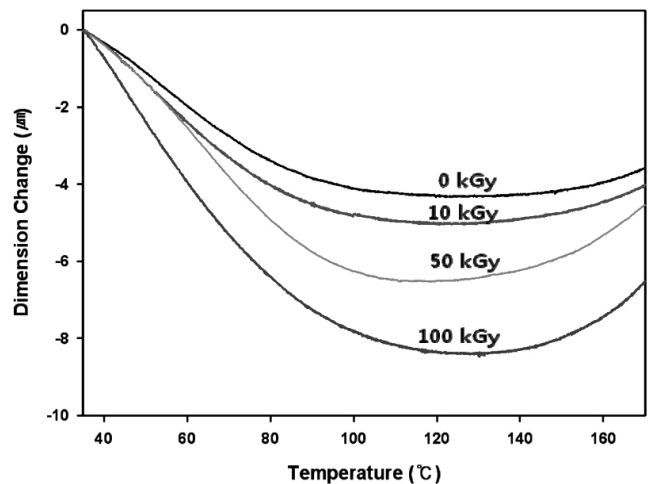


Figure 6. TMA curves measured for jute fibers un-irradiated and irradiated with electron beam at different dosages.

는 황마섬유의 열안정성 변화는 Figure 5에 삽입된 곡선으로부터 비교할 수 있다. 전자빔을 조사하지 않은 황마섬유와 비교할 때, 전자빔 흡수선량이 증가할수록 약 300°C까지 열안정성이 증가하였다. 이는 열적으로 불안정한 저분자 불순물, 왁스, 그리고 수분이 전자빔조사로 인해서 미리 제거되었기 때문으로 예상된다. 반면에 셀룰로스가 분해되는 온도는 전자빔세기가 증가할수록 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 100 kGy에 가까운 전자빔이 셀룰로스의 글루코시딕 결합을 끊어 섬유의 셀룰로스의 구조가 파괴되어 분해가 다소 먼저 일어났기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 해석은 앞서 ESR 결과에서 언급한 바와 같이, 높은 전자빔세기에서 셀룰로스의 화학결합의 절단을 동반한 구조변화와 함께 형성된 라디칼이 크게 증가한다는 결과와 일치한다.

Figure 6은 서로 다른 전자빔세기에 노출된 jute 섬유의 열팽창/수축 거동에 미치는 영향을 TMA를 이용하여 측정된 결과이다. 전자빔세기가 증가할수록 황마 섬유는 약 100°C 이상까지 수축이 크게 발생하는 것으로 확인되었다. 약 130~140°C 부근에서 섬유는 다시 팽창을 보이지만 원래 초기의 치수(dimension) 상태로 돌아오지는 않았다. 황마섬유의 내부는 많은 다공성 셀구조로 이루어져 있기 때문에 측정온도가 높아짐에 따라 셀 내부에 포함되어 있던 공기가 제거되고, 잔여 저분자 물질이나 헤미셀룰로스 성분이 제거되면서 섬유수축이 발생하였을 것으로 사료된다. 그리고 온도가 계속 상승하면 더 이상의 수축이 발생하지 않고 비교적 일정한 상태를 유지하다가 온도가 더욱 높아지면서 셀룰로스 섬유의 팽창이 일어난 것으로 해석된다.

4. 결 론

1) 10 kGy의 전자빔 조사 시 황마섬유 표면에 존재하고 있는 표면불순물 등이 제거되면서 천연섬유의 친수성은 다소 줄어드는 것으로 조사되었다.

2) 황마섬유에 조사된 전자빔세기가 높아질수록 섬유에 형성된 라디칼이 증가하는 것으로 확인되었다.

3) 전자빔 조사는 황마섬유 표면의 화학관능기의 변화에 두드러진 영향을 주지 않았다.

4) 전자빔 흡수선량이 증가할수록 약 300°C까지 황마섬유의 열안정성이 증가한 반면, 셀룰로스가 분해되는 온도는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

5) 황마섬유는 약 100°C 이상까지 열수축 현상이 크게 일어나는 것으로 관찰되었으며, 이러한 현상은 전자빔세기가 증가할수록 두드러지게 나타났다. 110~140°C 온도영역에서 수축은 더 크게 진행되지 않고 비교적 일정한 섬유치수를 유지하다가 온도가 더욱 높아지면서 셀룰로스 섬유의 팽창이 발생하는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 원자력연구기반확충사업으로부터 지원을 받아 수행하였으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Hokens, A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Polym. Compos.*, **42**, 70 (2001).
2. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han,

- Polym. Sci. Tech.*, **13**, 460 (2002).
3. J. Nickel and U. Riedel, *Materialstoday*, April, 44 (2003).
4. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Compos. Interfaces*, **8**, 313 (2001).
5. Q. Zhou, D. Cho, B. K. Song, and H.-J. Kim, *Compos. Interfaces*, **16**, 781 (2009).
6. S.-Y. Lee, S.-J. Chun, G.-H. Doh, and I.-A. Kang, *J. Compos. Mater.*, **43**, 1639 (2009)
7. I. V. Weyenberg, T. C. Truong, B. Vangrimde, and I. Verpoest, *Compos. Part A*, **37**, 1368 (2006).
8. V. Alvarez, I. Mondragon, and A. Vazquez, *Compos. Interfaces*, **14**, 605 (2007).
9. D. Cho, H. S. Lee, S. O. Han, and L. T. Drzal, *Adv. Compos. Mater.*, **16**, 315 (2007).
10. Y. H. Han, S. O. Han, D. Cho, and H. I. Kim, *Macromol. Symp.*, **245**, 539 (2006).
11. A. Alberti, S. Bertini, G. Gastaldi, N. Iannaccone, D. Macciantelli, G. Torri, and E. Vismara, *Euro. Polym. J.*, **41**, 1787 (2005).
12. M. Zenkiewicz, *Radiat. Phys. Chem.*, **69**, 373 (2004).
13. N. Getoff, *Radiat. Phys. Chem.*, **65**, 437 (2002).
14. S. G. Ji, D. Cho, W. H. Park, and B. C. Lee, *Macromol. Res.*, **18**, 919 (2010).
15. E. Y. Lee, J. Y. Jeong, J. E. Noh, D. J. Jo, and J. H. Kwon, *Korean J. Food Sci. Tech.*, **34**, 18 (2002).
16. J. M. Seo, D. Cho, W. H. Park, S. O. Han, T. W. Hwang, C. H. Choi, and S. J. Jung, *J. Biobased Mater. Bioener.*, **1**, 331 (2007).