고분자 사슬연장제를 이용한 폴리유산 / 폴리부틸렌 아디페이트테레프탈레이트 복합필름의 제조 및 특성 분석

김선종^{1,2} · 조현승² · 이재환² · 유명제² · 엄유준¹ · 박수일^{1*}

「연세대학교 패키징학과
²(주)에이치피엠글로벌

Study on Characteristics of PLA/PBAT Composite Film with Various Chain Extenders

Sun-jong Kim^{1,2}, Hyun-seung Cho², Jae-hwan Lee², Myung-je You², Yoo-Jun Um¹, and Su-il Park¹*

¹Department of Packaging, Yonsei University, Won-Ju 26493, Korea ²Bioplasic R&D center, HPM global, An-seong 17530, Korea

Abstract Poly lactic acid(PLA) and poly butylene adipate-co-terephthalate(PBAT) film was prepared using a twin extruder. PLA (25%) and PBAT (75%) were mixed with various ratio of chain extenders, such as Joncryl® and hexamethylene diisocyanate(HDI) to improve the mechanical and thermal properties of produced bio composite films. Tensile strengths of films were steadily increased with increasing ratio of chain extender. The tensile strength of control films was about 25 MPa, and the tensile strength of films with combined chain extenders was above 40 MPa. The films with Joncryl® resulted in improved tensile strength, while the film with HDI alone showed improved percent elongation at break. By adding chain extenders into PLA/PBAT resin, the cold crystallization temperature (Tcc) and decomposition temperature (Td) of the produced bio composite films increased. It revealed that the addition of two types of chain extenders was efficient way to get PLA/PBAT film with improved strength and elongation.

Keywords Chain extender, PLA/PBAT, Bio composite, Extruder, Biodegradable film

서 론

지속적인 경제 발전을 통하여 다양한 폴리머가 일상생활에 활용되고 있다. 하지만 전 세계적인 인구증가는 자원부족은 물론 다양한 환경오염문제를 일으키고 있다. 지속적인 발전과 환경오염문제 해결을 위해서는 새로운 종류의 소재를 필요로 하고 있어, 전분의 당을 자원으로 하는 폴리유산 (Poly lactic acid: PLA)이나 석유계로부터 얻어지나 생분해성을 지닌 폴리부틸렌아디페이트테레프탈레이트(Poly butylene adipate-co-terephthalate; PBAT) 같은 폴리머들에 대한연구는 환경문제에 대응하기 위한 소재 개발이라고 말할 수

있다¹⁻³⁾.

현재 바이오 플라스틱은 많은 발전이 이루어지고 있음에 도 불구하고 고분자 재료에 요구되는 차단성 및 내열성이 부족하여 기본적인 포장재로써의 물성개선이 필요하다. 폴리유산에 유기 몬모릴로나이트(Montmorillonite), 그래핀 (Graphene) 등의 나노물질을 첨가하여 부족한 차단성을 높이는 연구가 보고되었다^{4,5)}. 또한 핵제(Talc)를 첨가하여 결정화도를 높여 열안정성을 높이거나⁶⁾ 서로 다른 이성질체인 PLLA/PDLA 혼합체 (Stereoblock copolymer)를 갖는 PLA를 형성시켜 열안정성을 높이는 연구가 보고되었다⁷⁾. 기존 폴리머와 비교하여 가격경쟁력을 갖추기 위해 버려지는 부산물을 적용하여 비용을 감소시키고⁸⁾, 가공기술에 대한 연구도 지속적으로 진행되고 있으며 바이오플라스틱을 상용화시키기 위한 많은 연구와 노력이 이루어지고 있다⁹⁾. 폴리유산(PLA)은 식품 및 제약, 화장품 포장으로 사용이

*Corresponding Author: Su-il Park

Department of Packaging, Yonsei University, Wonju 26493, Korea

Tel: +82-33-760-2370, Fax: +82-760-2760

E-mail: parks@yonsei.ac.kr

가능하며, 가공성과 인장강도가 우수하다. 하지만 취성이 좋지 않아 깨지기 쉽고 연신율이 10% 미만이기 때문에 기계적 충격에 안정적이지 못하고¹⁰⁾, 열적 안정성이 부족하여 열에 의해서 쉽게 변형되는 결점이 있는 것으로 보고되었다¹¹⁾. 이러한 결점을 보완하기 위해서 생분해성이며 유연성을 가지는 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT) 고분자를 폴리유산(PLA)과 같이 혼합(Blending)하여 취성과 연신율을 개선시켰으나 PBAT 함량이 증가할수록 인장강도는 하락하는 것으로 보고되었다¹²⁾. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 고분자 사슬연장제와 같은 첨가제를 이용하여 인장강도를 개선시킨 연구가 진행된 바 있다¹³⁾. 또한, 핵사메틸렌디이시소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate, HDI)를 첨가 하면 인장강도는 물론 연신율 개선에도 큰 효과가 있는 것으로 보고되었다¹²⁾.

본 연구에서는 개선된 취성과 인장강도를 갖는 PLA와 PBAT 복합 필름 제조를 위하여 고분자 사슬연장제인 Joncryl®과 HDI 2종의 첨가제를 각각 혹은 혼합하여 컴파운딩시 첨가하였으며 효과를 분석하였다.

재료 및 방법

1. 재료

레진은 PLA (4032D, Nature Works, USA)와 PBAT (PBG7070, Lotte fine chemical, Korea)를 사용하였다. N,N'-Ethylenebis (stearamide), Pentaerythritoltetrakis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate), Tris(2,4-di-tert-butyl-phenyl) phosphite 3종의 첨가제(Sigma-Aldrich, USA) 및 Hexamethylene diisocyanate(HDI) (H0324, Tokyo Chemical, Japan)는 별도의 처리 없이 사용하였다.

Joncryl[®] (ADR 4370F, BASF, Germany)은 약사발을 이 용하여 분쇄한 뒤에 사용하였다.

2. 필름 제조

드라이 오븐(JSOF-150, JS Research Inc., Korea)을 이용하여 PLA와 PBAT수지를 55°C에서 12시간 이상 건조하였다. 각 샘플의 조성비(Table 1)에 맞게 혼합 후 이축 압출기(GM TWIN 25, Gulnar, Turkey)이용하여 Table 2의온도조건에서 컴파운딩을 실시하였다. 냉수조를 이용하여냉각(Annealing)된 레진은 수분 제거를 위해 55°C 드라이오븐에서 12시간 이상 건조한 후 필름 제조에 사용하였다. 이축 압출기의 T-die캐스팅방법을 이용하여 필름을 제조하였다. 작업 온도 조건은 컴파운딩 온도조건과 동일하게진행하였다. 스크류 속도는 호퍼의 경우 6~8 rpm, 배럴의경우 150~180 rpm의 속도 범위에서 두께 40~50 μm의 샘플 제작하였다.

3. 기계적 특성

시편은 ASTM D412(Type C) 규정에 따라 절단하였다. 각 샘플당 기계방향(Machine Direction) 10개와 폭 방향 (Transverse Direction) 10개의 시편을 절단하였다. 항온항습기(JSRH-150CPL, JS Research Inc., Korea)에서 23°C, 50% RH 조건으로 12시간 이상 전처리 한 후 Universal Testing Machine (WL2100C, Withlab, Korea)을 이용하여인장강도와 연신율을 측정하였다. 측정 후 데이터 산출 시최대값과 최소값을 제외한 8개의 데이터를 이용하여 평균및 표준편차 산출하여 그래프에 반영하였다.

4. 열적 특성

제조된 필름의 냉결정화온도(Tcc) 및 녹는점(Tm)을 측정하기 위해 시차주사열량계(Q-20, TA instrument, USA)를 사용하였다. 분석 방법은 다음과 같다. 30°C에서 5분간 유지 후 -35°C로 냉각하였다. 분당 20°C씩 가열하여 용융온도에서 5분 유지 후 -35°C까지 분당 20°C로 냉각 후 5분

Table 1. Composition of PLA/PBAT films with various additives

	PBAT (%)	PLA (%)	a (%)	b (%)	c (%)	d (%)	e (%)
Control	75.00	24.45	0.3	0.1	0.15	0	0
HDI 0.5	74.62	24.33	0.3	0.1	0.15	0	0.5
JC 0.3	74.77	24.38	0.3	0.1	0.15	0.3	0
JC 0.6	74.55	24.30	0.3	0.1	0.15	0.6	0
JC 0.6 / HDI 0.1	74.47	24.27	0.3	0.1	0.15	0.6	0.1
JC 0.6 / HDI 0.5	74.17	24.18	0.3	0.1	0.15	0.6	0.5

a:N,N'-Ethylenebis(stearamide), b: Pentaerythritoltetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate), c: Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, d: Joncryl[®] ADR 4370, e: Hexamethylene diisocyanate (HDI)

Table 2. Temperature in a co-rotating twin screw extruder

HEADER	ZONE#1	ZONE#2	ZONE#3	ZONE#4	ZONE#5	ZONE#6	ZONE#7
190°C	200°C	210°C	210°C	210°C	200°C	170°C	150°C

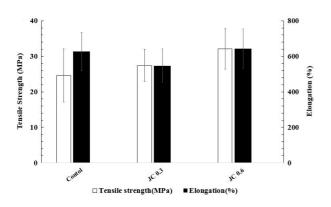


Fig. 1. Mechanical properties of composites with various Joncryl[®] ratio.

유지하였다. 다시 용융온도까지 분당 20℃로 가열하고 5분 유지 후 -35℃까지 분당 20℃로 냉각하며 결정화온도와 녹 는점을 분석하였다.

샘플의 열적 안정성(Heat stability)을 분석하기 위해 열중 량분석기(TGA 4000, PerkinElmer, USA)를 사용하였다. 분석 방법은 다음과 같다. 30°C에서 분당 20°C로 105°C까지 가열하고 5분간 105°C에서 유지 후 분당 20°C로 냉각하여 30°C에서 5분 유지. 30°C에서 800°C까지 분당 20°C로 가열해서 샘플의 열적 안정성을 분석하였다.

5. 분광학 특성

샘플의 화학적 구조를 분석하기 위해 FT-IR(Spectrum 65, PerkinElmer, USA)를 사용하였다. 실험 방법은 ATR (Attenuated Total Reflection) 모드를 이용 시료의 화학적 구조를 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 기계적 특성

본 연구에서는 Joncryl®의 함량을 0.3%(w/w)와 0.6%(w/w)로 설정하여 필름으로 제조하였다. 대조구의 경우 약 24 MPa 정도의 인장강도를 가지며, Joncryl® 0.3%(w/w)가 첨가된 필름은 약 27 MPa 정도, Joncryl® 0.6%(w/w)가 첨가된 필름의 경우 약 32 MPa의 인장강도를 보여 Joncryl®의 함량 증가에 따라 필름의 인장강도가 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 반면 연신율의 경우 대조구의 경우 약 628%를 나타냈으나 Joncryl® 0.3%와 0.6%(w/w)의 경우 각각 537%와 642%의 연신율 변화를 보여 연신율에는 큰 영항을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이러한 점은 Joncryl®의 에폭시기(Epoxy function site)가 PLA와 PBAT의 수산기(OH)와결합하여 고분자의 끝단끼리의 연결을 도와 강도의 증가에는 영향을 미치나 분자구조가 연신을 하는데 영향을 미치지

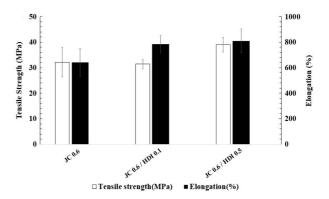


Fig. 2. Mechanical properties of composites with various Hexamethylene diisocyanate ratio.

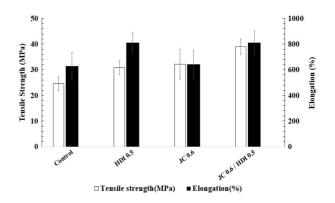


Fig. 3. Mechanical properties of PLA25/PBAT75 composites with Joncryl[®] and Hexamethylene diisocyanate.

못한 것이기 때문인 것으로 사료되었다. 고분자 시슬연장제 (Chain extender)로 사용되는 Joncryl® (BASF, Germany)은 에폭시 작용기를 가지고 있어 고분자의 수산기(Hydroxy function site)와 반응하여 분자량을 늘려주는 것으로 알려져 있다³⁾. 이러한 분자량의 증가는 물성 개선 및 공정 가공성 개선 등의 효과를 가져오는 것으로 또한 알려져 있다^{14,15)}.

HDI(Hexamethylene Diisocyanate)는 PLA와 PBAT간의 고분자 사슬연장제(Chain extender)로 사용되었다. HDI는 고분자의 수산기(Hydroxyl function site)와 반응하여 분자량을 늘려주는 역할을 하는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. 분자량의 증가에 따른 물성개선 등을 기대하여 HDI 0.1%(w/w), 0.5%(w/w)를 반응압출하여 필름 샘플을 제조 평가하였다. HDI 0.1%(w/w)를 넣은 샘플에서 강도증가는 크게 나타나지 않았다. 평균 연신율에 있어 783%를 나타내 대조구인 642%보다 약 140% 이상의 증가율을 나타내었다. 0.5%(w/w)를 넣어 제조한 샘플에서는 810%의 연신율을 보여 대조구보다 약 160% 정도의 연신율 증가를 보였다.

Joncryl®의 함량 증가에 따라 필름의 인장강도가 비례하

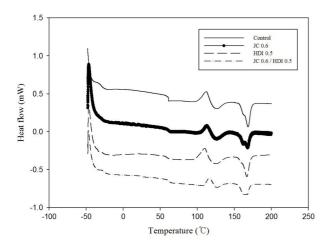


Fig. 4. DSC curves of PLA/PBAT cast films.

여 증가하였으나 연신율의 증가에는 큰 영향을 미치지 않았고, HDI 0.5%(w/w)를 넣었을 때 인장강도 및 연신율을 개선이 보였기 때문에 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 Joncryl® 0.6%(w/w)와 HDI 0.5%(w/w)의 각각 최적함량을 동시에 넣어 기존 데이터의 인장강도와 연신율을 비교하였다. 2개의 고분자 사슬연장제(Chain extender)를 동시에 넣었을 때의 평균 연신율은 810.1%로 HDI 0.5%(w/w) 샘플의 평균 연신율인 809.9%와 비교했을 때 차이가 거의 없었지만 평균인장강도는 39.02 MPa으로 각각 하나의 고분자 사슬연장제(Chain extender)만 넣은 샘플과 비교했을 때약 7~8 MPa 정도의 인장강도 증가가 관측되었다.

2. 열적 특성

각 샘플들의 녹는점(Tm), 결정화온도(Tc), 그리고 냉결정화온도(Tcc)를 분석하기 위하여 DSC를 사용하였다(Fig. 4). 대조구의 DSC그래프를 보면 Tcc 110.44°C, Tm 167.69°C로 관찰되었다. 모든 샘플에서 뚜렷한 Tcc와 Tm으로 유추되는 피크가 각각 한 개씩 나타나지만, 이는 PLA와 PBAT간의 온전한 화학적 결합에 의한 피크가 아닌 PBAT의 Tm이 PLA의 Tcc와 피크가 겹치게 되어 PBAT의 Tm온도는 나타나지않는 현상에서 기인된 것이다³). 모든 샘플에 나타난 Tm온도는 PLA로부터 기인된 것으로 여겨진다. 고분자 사슬연장제(chain extender)를 적용한 샘플의 경우 Joncryl® 0.6%(w/w)

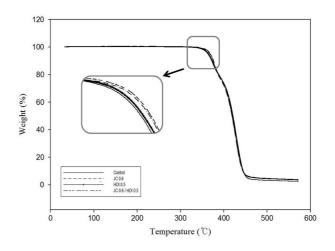


Fig. 5. TGA curves of PLA/PBAT cast films.

적용 샘플은 Tcc 117.60°C와 Tm 164.27°C, HDI 0.5%(w/ w)는 Tcc 118.07°C와 Tm 169.53°C를 나타내었고, Joneryl® 0.6%(w/w)과 HDI 0.5%(w/w)를 동시에 적용한 샘플에서는 Tcc 115.18℃와 Tm 162.32℃를 나타내었다. 모든 고분자 사 슬연장제를 사용한 샘플에서 Tcc가 증가되는 현상을 나타내 었으며, 이러한 현상은 분자량 증가에 따라 결정화도의 온도 가 증가되는 것에 기인한 것으로 사료된다. HDI 0.5%(w/w) 를 적용한 샘플의 Tm이 169.53℃로 대조구보다 소폭 증가한 온도를 나타냈다. 이러한 증가는 HDI의 반응시 allophanate 결합이 부가적으로 발생하여 기인한것으로 사료된다¹⁶. 더불 어 고분자 사슬연장제(Chain extender)의 영향으로 인한 분 자량 증가 및 가지구조 때문에 결정화온도에도 영향을 미쳐 다른 샘플들에 비하여 조금 더 높은 수치를 보인것으로 사 료된다. 결정화온도의 경우 대조구에 비하여 다른 샘플들의 온도변화가 두드러지게 관찰되었다. 특히 Joncryl® 0.6% (w/ w)과 HDI 0.5%(w/w)를 동시에 적용한 샘플에서는 결정화 온도가 75.26°C로 대조구 67.30°C에 비하여 높아 필름생산 에 있어 작업성이 개선될 것으로 판단된다. 다른 샘플들의 경우 대조구보다 낮아진 결정화 온도값을 보여 상대적으로 작업성은 떨어질 것으로 사료된다.

열적안정성(Heat stability)을 분석하기 위하여 TGA를 사용하여 분석하였다. DTGA를 통해 분해온도 피크(Heat degradation peak) 2개가 나타나는것을 확인하여 각 샘플들

Table 3. Results of DSC analysis for PLA/PBAT cast films

Samples	Tcc (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
Control	110.44	67.30	167.69
JC 0.6	117.60	62.96	164.27
HDI 0.5	118.07	62.90	169.53
JC 0.6 / HDI 0.5	115.18	75.26	162.32

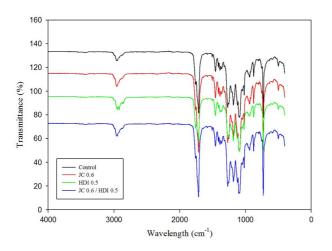


Fig. 6. FT-IR spectra of PLA/PBAT cast films.

이 2개의 고분자로 이루어졌음을 알 수가 있었다. 일반적으로 PLA와 PBAT는 열적인 안정성이 상대적으로 약하여 내열성을 요구하는 제품에의 적용에는 한계가 있는 것으로 알려져 있다^{2,17,18)}. 중량 95% 시점에 이르는 대조구의 분해온도는 363.75°C, JC 0.6은 368.19°C, HDI 0.5는 365.39°C, JC 0.6/HDI 0.5는 369.22°C로 나타나 다른 샘플들의 온도와 크게 다른 차이를 나타내지는 않았으나, A / JC 0.6 / HDI 0.5의 경우 369.22°C를 나타내 전체 샘플 중 가장 높은 온도를 나타내었다. 이러한 현상은 Fig. 5에서 중량분해율 95% 영역대의 그래프에서 관찰할 수가 있었으며 분자량 중가에 따른 열적 특성을 보여주는 것으로 사료된다.

3. 분광학 특성

대조구와 고분자 사슬연장제 2종을 적용한 주요 샘플들의 FT-IR스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 2800~3000 cm⁻¹ 파장영역 사이의 피크(Peak)는 C-H 작용기 그룹의 영향으로나타난 것으로 C-H작용기의 연신 진동 작용에 의하여나타난 것으로 사료된다¹⁴⁾. HDI 0.5 샘플의 경우 2800~3000 cm⁻¹에서다른 샘플들과 달리 새로운 피크가 관찰되었다. 이피크들은 HDI의 allophanate 결합에서 기인된 것으로 사료된다. C=O 결합에 의한 진동 피크는 1700~1800 cm⁻¹ 영역대에서 강하게 피크가 관찰되었다. 1300~1500 cm⁻¹ 영역대의 피크는 CH³작용기의 C-H 진동으로 인하여 피크가나타난 것으로 판단된다¹⁹⁾. 1050~1250 cm⁻¹ 영역대의 피크들은 카복실기의 C-O와 C-O-C의 진동에서 비롯되는 것으로 사료된다.

요 약

고분자 시슬연장제(Chain extender)를 적정 함량별로 넣어

Table 4. Results of TGA analysis for PLA/PBAT cast film

Samples	Td (°C) (95%)
Control	363.75
JC 0.6	368.19
HDI 0.5	365.39
JC 0.6 / HDI 0.5	369.22

PLA와 PBAT 생분해성 복합 필름을 제조하였으며 제조된 필름의 기계적 특성 및 열적 특성을 분석하였다. 고분자 사슬연장제인Joncryl®과 헥사메틸렌 디이시소시아네이트(HDI, Hexamethylene Diisocyanate)를 각각 단일로 넣었을 경우, 고분자 사슬연장제의 함량 증가에 따라 인장강도(Tensile strength)가 함량에 비례하여 소폭 증가하는 영향을 주는 것으로 나타났으나, 연신율에 있어서는 비례적인 차이를 나타내지 않았다. 하지만 두 종류의 사슬연장제를 적정비율로 같이 넣어 압출한 결과 인장강도가 40 MPa에 이르는 것으로 나타나 대조구의 인장강도 25 MPa보다 약 15 MPa 정도 증가하여 강도개선의 효과가 있는것으로 나타났으며 연신율의 경우 대조구보다 개선된 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 기술혁신개발사업(과제번호 S2330 338)의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

- Xiao, L., Wang, B., Yang, G., et al. 2012. Poly(lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications.
 In Biomedical Science, Engineering and Technology, ed G Dhanjoo N., InTech, pp. 247-282.
- Lasprilla, A., Martinez, G., Lunelli, B., et al. 2012. Polylactic acid synthesis for application in biomedical devices a review. Biotechnol. Adv. 30: 321-328.
- Arruda, L. C., Magaton, M., Bretas, R., et al. 2015. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. Polym. Test. 43: 27-37.
- Picard, E., Espuche, E., and Fulchiron, R. 2011. Applied clay science effect of an organo-modi fi ed montmorillonite on pla crystallization and gas barrier properties. Appl. Clay Sci. 53: 58-65.
- Bouakaz, B. S., Pillin, I., Habi, A., et al. 2015. Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. Appl. Clay Sci. 116-117: 69-77.
- Park, E. J., Park, H., and Kim, D. 2015. Effects of nucleating agents and plasticizers on the crystallinity and crystal structure of PLA(polylactic acid). J. Korea Acad. Coop. Soc. 16:

- 914-920.
- Hirata, M. and Kimura, Y. 2008. Thermomechanical properties of stereoblock poly(lactic acid)s with different PLLA/PDLA block compositions. Polymer (Guildf). 49: 2656-2661.
- Suzuki, K. 2013. A study on mechanical properties of short kenaf fiber reinforced polylactide (PLA) composites. J. Solid Mech. Mater. Eng. 7: 439-454.
- Wu, J. H., Yen, M. S., Wu, C. P., et al. 2013. Effect of biaxial stretching on thermal properties, shrinkage and mechanical properties of poly(lactic acid) films. J. Polym. Environ. 21: 303-311.
- Rasal, R. M. and Hirt, D. E. 2009. Toughness decrease of PLA-PHBHHX blend films upon surface-confined photopolymerization. J. Biomed. Mater. Res. A. 88: 1079-1086.
- Na, K., Lee, K. H., Lee, D. H., et al. 2006. Biodegradable thermo-sensitive nanoparticles from poly(I-lactic acid)/poly (ethylene glycol) alternating multi-block copolymer for potential anti-cancer drug carrier. Eur. J. Pharm. Sci. 27: 115-122.
- Kim, D., Min, C. H., Park, H. Y., et al. 2013. Modification of pla/pbat blends and thermal/mechanical properties. Korean Soc. Ind. Eng. Chem. 24: 104-111.
- Arruda, L. C., Magaton, M., Bretas, R. E. S., et al. 2015. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. Polym. Test. 43: 27-37.

- Al-Itry, R., Lamnawar, K., and Maazouz, A. 2012. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of pla, pbat and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. Polym. Degrad. Stab. 97: 1898-1914.
- Li, H., and Huneault, M. A. 2011. Effect of chain extension on the properties of pla/tps blends. J. Appl. Polym. Sci. 122: 134-141.
- Woo, S. I., Kim, B. O., Jun, H. S., et al. 1995. Polymerization of aqueous lactic acid to prepare high molecular weight poly (lactic acid) by chain-extending with hexamethylene dissocyanate. Polym. Bull. 35: 415-421.
- Moon, S., Taniguchi, I., Miyamoto, M., et al. 2001. Synthesis and properties of high-molecular-weight poly (I-lactic acid) by melt / solid polycondensation under different reaction conditions. High Perform. Polym. 13: 189-196.
- Shi, D., Hua, J., Zhang, L., et al. 2015. Synthesis of biobased poly(lactic acid-co-10-hydroxy decanoate) copolymers with high thermal stability and ductility. Polymers (Basel). 7: 468-483.
- Kizil, R., Irudayaraj, J., and Seetharaman, K. 2002. Characterization of irradiated starches by using FT-raman and FTIR spectroscopy. J. Agric. Food Chem. 50: 3912-3918.

투고: 2016.12.30 / 심사완료: 2017.06.26 / 게재확정: 2017.08.14