

## 플라스마 중합을 이용한 LDPE 식품포장 필름의 차단성 향상

김경석 · 조동련<sup>†</sup>

전남대학교 응용화학공학부, 기능성나노신화학소재사업단, 축매연구소  
(2007년 8월 28일 접수, 2008년 1월 15일 채택)

### Improvement of Barrier Property of LDPE Food Packaging Film by Plasma Polymerization

Kyung Seok Kim and Dong Lyun Cho<sup>†</sup>

Faculty of Applied Chemical Engineering, Center for Functional Nano Fine Chemicals,  
Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received August 28, 2007; Accepted January 15, 2008)

**초록 :** 메탄, 아세틸렌, hexamethyldisiloxane(HMDSO) 및 HMDSO+산소를 플라스마 중합시켜 식품포장용으로 사용되고 있는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 필름의 표면에 얇은 박막을 코팅하여 LDPE 필름의 차단성을 향상시키고자 하였다. 산소에 대한 차단성은 HMDSO+산소(유량 : 0.6+9.0 SCCM) 플라스마로 40 W에서 10분간 코팅할 경우 가장 크게 향상되어 산소 투과도가 18.6배까지 감소되었으며, 이산화탄소와 수분에 대한 차단성은 아세틸렌(유량 : 0.75 SCCM) 플라스마로 10 W에서 10분간 코팅할 경우 가장 크게 향상되어 이산화탄소와 수분 투과도가 각각 12.0배와 3.0배까지 감소되었다. 또한, 이렇게 코팅된 필름을 사용하여 방울토마토, 오이, 팽이버섯 등을 포장할 경우, 신선도 유지기간이 코팅 전에 비하여 1.5~3.0배까지 연장되었다.

**Abstract :** Ultrathin films were coated on low density polyethylene(LDPE) food packaging films by plasma polymerization of methane, acetylene, hexamethyldisiloxane(HMDSO), and HMDSO+oxygen to improve the barrier property of the LDPE films. The film coated in HMDSO+oxygen(flow rate: 0.6+9.0 SCCM) plasma at 40 W for 10 min showed the highest improvement in the barrier property against oxygen, reducing the permeability of oxygen as much as 18.6 times. The film coated in acetylene(flow rate: 0.75 SCCM) plasma at 10 W for 10 min showed the highest improvement in the barrier property against carbon dioxide and moisture, reducing the permeability of carbon dioxide and moisture as much as 12.0 and 3.0 times, respectively. In addition, cherry tomato, cucumber, and mushroom (*Flammulina velutipes*) wrapped with the coated films were kept fresh 1.5~3.0 times longer than those wrapped with an LDPE film.

**Keywords :** LDPE food packaging film, improvement of barrier property, ultrathin film, plasma polymerization, freshness of food.

## 서 론

소비자에게 전달되기까지 몇 단계의 저장 및 유통과정을 거치는 식품들의 상품가치는 신선도에 따라 크게 좌우되는데, 이들의 신선도 유지에 가장 중요한 역할을 하는 것은 무엇보다도 포장재의 기능이라고 볼 수 있다. 포장재는 내용물을 물리적 충격으로부터 보호해 주는 역할을 할뿐만 아니라 수분, 산소, 미생물 등과 같이 신선도에 나쁜 영향을 주는 요소들을 제거하거나 이들이 외부로부터 침투하는 것을 막아 준다. 이러한 포장재의 소재로서는 유리, 종이, 나무, 금속, 플라스틱 등이 있는데, 이 중에서 플라스틱 소재가 가격이 비교적 저렴하면서도 여러 가지 형태의 포장재로 가공하기가 용이

할 뿐만 아니라 투명하고 가벼운 장점 때문에 가장 높은 성장률을 보이고 있으며 앞으로의 잠재성도 밝은 편이다.

모든 포장재의 약 37%를 차지하고 있는 플라스틱 포장재는 1930년경 폴리스티렌, PVC, 아크릴 수지, 요소 수지 등이 상업적으로 제조되고 나일론, 폴리에틸렌이 개발되면서 사용되기 시작하였으며, 국내에서는 1950년대 말 PVC와 폴리에틸렌을 생산하기 시작하였다. 처음에는 주로 이러한 범용 플라스틱 포장재들의 양적 증가에 그쳤으나, 플라스틱이 지니고 있는 단점을 보완할 수 있는 새로운 소재들과 기능성 향상을 위한 가공기술들이 개발되어 가고 있다. 플라스틱이 지니고 있는 가장 큰 단점은 금속이나 유리 등에 비하여 수분 및 기체에 대한 차단성이 크게 떨어지기 때문에 내용물이 수분 및 산소와 같은 기체들에 의해 영향을 받는 경우 신선도를 장시간 유지시키기 어렵고 상표를 인쇄할 때 인체에 해로운 용매가 내부로

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: dlcho@chonnam.ac.kr

침투할 가능성이 있다는 것이다. 특히, 산소는 식품의 열화요인이 되기 때문에 산소 투과도가 낮은 포장재의 개발은 오래 전부터 추진되어 왔다.

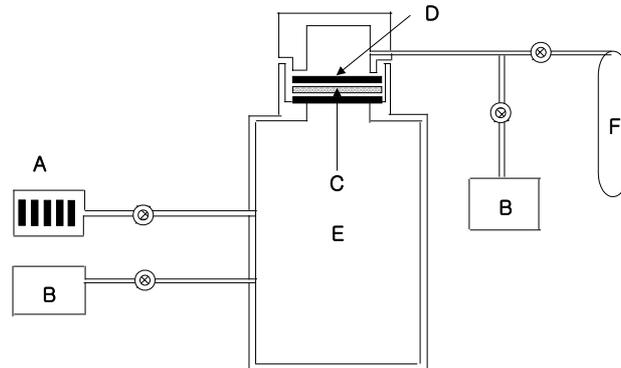
산소 투과도가 낮은 플라스틱 소재로서는 PVDC, EVOH, OV, PAN 등을 들 수 있다.<sup>1</sup> 하지만, 온도 및 습도에 대한 의존성이 높고 가공성이 그리 좋지 않아 실용성이 부족한 편이다. 따라서, 주로 가공성이 우수한 기존의 플라스틱에 이러한 플라스틱들을 라미네이션시켜 다층필름으로 만들어 사용하거나 진공증착시켜 사용하는 방법이 개발되었다. 진공증착에는 이러한 소재들 외에도 알루미늄이 널리 쓰이고 있는데, 알루미늄은 산소뿐만 아니라 모든 기체 및 수분 차단성이 매우 우수하기 때문에 효율적이고 외관이 미려한 장점을 가지고 있지만 포장재의 투명도를 떨어뜨리고 조각시 인체에 해로운 물질을 발생시킬 수 있는 단점을 가지고 있다. 따라서, 최근에는 이러한 단점을 보완하기 위하여 알루미늄 대신 실리카, 산화규소, 산화마그네슘 등의 무기물을 증착하는 기술이 개발되고 있다.<sup>2</sup> 최근에는, 차단성이 우수한 무기물을 증진하거나 각종 기술을 이용하여 플라스틱 필름을 후처리함으로써 차단성을 향상시키는 방법들이 연구되고 있다.<sup>3-10</sup>

본 연구에서는 기존의 플라스틱 포장재들 중 가장 널리 쓰이고 있으나 차단성에 있어서 문제점을 안고 있는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 필름 표면에 플라즈마 중합으로 얇은 고분자 박막을 코팅함으로써 차단성을 향상시킬 수 있는지 살펴보고자 하며, 또한 차단성 향상이 식품들의 신선도 유지에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 플라즈마 중합으로 코팅된 고분자 박막은 대체로 높은 가교도와 함께 치밀한 조직을 가지고 있어 차단성이 매우 우수한 것으로 알려져 있다.<sup>11</sup>

## 실 험

**재료 및 박막코팅.** 본 연구에서 사용한 LDPE 필름은 대림산업 제품으로 밀도가 0.921이고, 두께가 25 μm이었으며, 특성을 측정하거나 박막을 코팅하기 전에 물과 에틸알코올이 1 : 1로 혼합된 용액 내에서 초음파 세척방법으로 10분간 세척한 다음 사용하였다. 박막코팅에는 내경 14.2 cm, 길이 28.0 cm 크기의 파이렉스 관으로 자체 제작한 관형 RF 플라즈마 반응기를<sup>12</sup> 사용하였으며, 고분자 박막코팅 및 표면처리하는 반응기 내에 LDPE 필름을 장착시킨 다음, 차례로 진공펌프를 이용하여 반응기의 내부압력을 0.01 torr 이하로 낮추고, 목적에 따라 소량의 기체 또는 유기증기(CH<sub>4</sub>, 아세틸렌, hexamethyldisiloxane(HMDSO), O<sub>2</sub> 등)를 주입시켜 일정 압력으로 유지시키고, 전력공급계(power supply)의 전원에 반응기의 전극들을 연결하고, 전압을 올려서 플라즈마가 형성되면 일정 전력(power)에서 일정 시간 동안 진행시켰다.

**기체차단성 평가.** 기체차단성은 Figure 1에 나타나 있는 장치를 이용하여 측정된 산소와 이산화탄소의 투과도(permeance)를 바탕으로 평가하였다. 장치는 스테인리스 강으로 제작된 상부의 원통(부피 : 215 cm<sup>3</sup>)과 하부(부피 : 830 cm<sup>3</sup>)의 원통으로 구성되어 있고, 그 중간에 필름(면적 : 44.0 cm<sup>2</sup>)을 밀착할 수 있도록 설계되었다. 기체를 투과시키기 전에 먼저 상부와 하부를 동시에 진공 상태로 만든 다음, 상부에 기체를 주입하여 2 기압의 압력으로 유



**Figure 1.** A schematic diagram of an apparatus for the measurement of gas permeance. A: pressure gauge, B: vacuum pump, C: LDPE film, D: film support, E: vacuum chamber, and F: gas reservoir.

지시킨 상태에서 하부의 시간에 따른 압력변화( $\Delta P/t$ )를 측정하였다. 투과도는 저압부의 시간에 따른 압력변화를 이상기체 상태방정식을 이용하여 투과한 기체의 양으로 환산하고 아래 식에 의거하여 산출한 다음, 단위를 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup> · cmHg · s로 변환하였다.

$$\text{투과도} = \frac{\text{투과 기체의 양}}{(\text{투과면적} \cdot \text{압력차} \cdot \text{시간})} = \frac{22400 \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \Delta P / RT}{440 \text{ cm}^2 \cdot 2 \text{ atm} \cdot t}$$

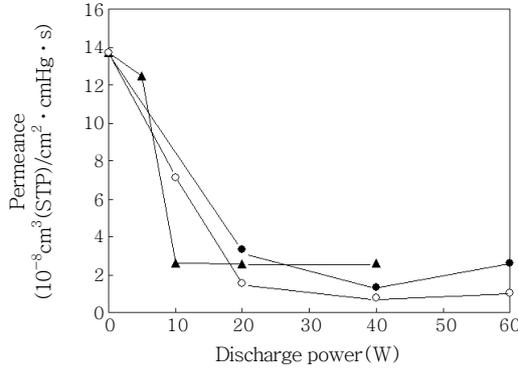
**수분차단성 평가.** 수분차단성은 일정량의 물이 담겨 있는 용기를 양면 테이프와 고무밴드를 사용하여 필름으로 밀봉시킨 다음 40 °C로 유지되고 있는 오븐에 넣고, 24시간 간격으로 무게를 측정하는 방법으로 수분 투과도를 산출하여 평가하였다.

**용매차단성 평가.** 용매 차단성은 포장재의 인쇄용 용매로 많이 사용되고 있으나 내용물에 침투할 경우 인체에 해를 주는 톨루엔에 대하여 검사하였으며, 시험관에 톨루엔을 넣고 필름으로 밀봉한 다음 시험관을 거꾸로 하여 비이커 속의 에틸알코올과 30초간 접촉시킨 후, 에틸알코올에 녹아든 톨루엔을 HPLC로 검출하여 평가하였다.

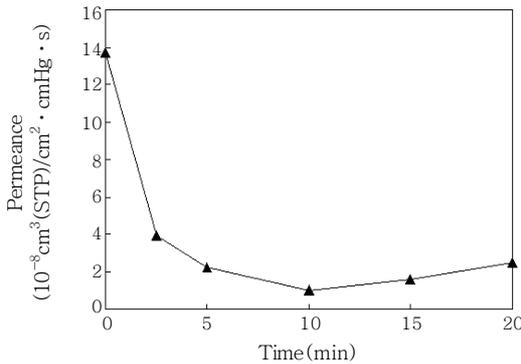
**포장식품의 신선도 유지 시험.** 식품들의 신선도 유지 시험은 시료 식품을 포장 필름에 impulse sealer를 사용하여 진공포장한 후 25 °C에서 보관하면서 식품들의 상태변화를 육안으로 관찰하는 방법을 이용하였다.

## 결과 및 토론

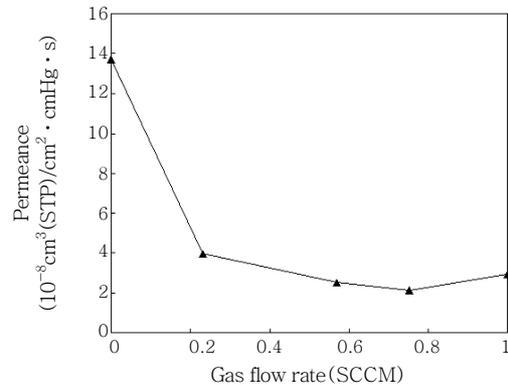
**기체 및 수분 차단성 향상.** 본 연구에서 사용된 LDPE 필름의 산소, 이산화탄소 및 수분 투과도 측정값은 각각 13.7 × 10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup> · cmHg · s, 62.5 × 10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup> · cmHg · s, 5.44 × 10<sup>-8</sup> g/cm<sup>2</sup> · s · 40 °C로 나타났는데, 메탄, 아세틸렌, hexamethyldisiloxane(HMDSO), HMDSO+산소 등의 플라즈마로 박막을 코팅할 경우 큰 폭으로 감소하였다. 이로써 기체 및 수분 차단성이 향상됨을 알 수 있었는데, 향상 정도는 플라즈마의 종류 및 방전전력, 기체유량, 처리시간 등과 같은 공정조건의 변수에 따라 달라졌다. Figure 2는 메탄, 아세틸렌 및 HMDSO+산소 플라즈마로 박막이 코팅된 LDPE 필름의 방전전력에 따른 산소 투과도를 보여주고 있는데, 방전전력이 증가함에 따라 점차로 줄어들다가 일



**Figure 2.** Oxygen permeabilities of LDPE films coated in methane(●, 1.5 SCCM, 5 min), acetylene(▲, 0.75 SCCM, 5min), and HMDSO+O<sub>2</sub> (○, 0.6+9.0 SCCM, 10 min) plasmas as a function of discharge power.

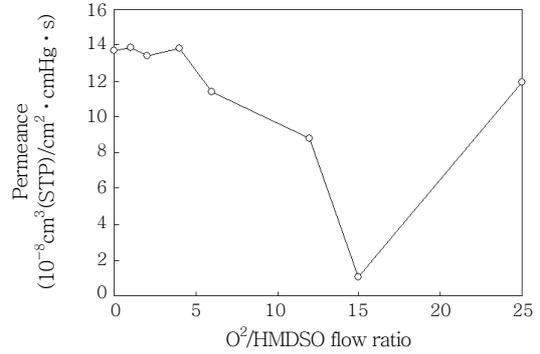


**Figure 3.** Oxygen permeability of an LDPE film coated in acetylene(10 W, 5 min) plasma as a function of treatment time.



**Figure 4.** Oxygen permeability of an LDPE film coated in acetylene(10 W, 0.75 SCCM) plasma as a function of gas flow rate.

정한 값에 도달한 다음 다시 증가하고 있다. Figures 3과 4는 각각 아세틸렌 플라즈마로 박막이 코팅된 LDPE 필름의 기체유량 및 처리시간에 따른 산소 투과도를 보여주고 있는데, 방전전력의 경우와 마찬가지로 기체유량과 처리시간이 증가함에 따라 점차로 줄어들다가 일정한 값에 도달한 다음 다시 증가하고 있다. 이러한 결과는 이산화탄소 및 수분 투과도에 있어서도 같은 양상을 보였는데, 이



**Figure 5.** Oxygen permeability of an LDPE film coated in HMDSO+O<sub>2</sub>(40 W, 10 min) plasma as a function of O<sub>2</sub>/HMDSO flow ratio.

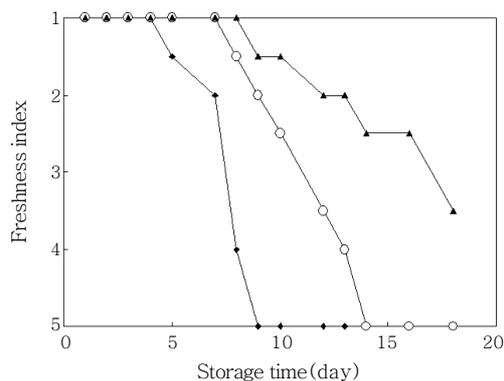
는 플라즈마 중합의 특성에 기인한 것으로 여겨진다.<sup>11,13,14</sup> 즉, 플라즈마 중합으로 코팅되는 박막은 일반적으로 방전전력과 처리시간이 증가할수록 두께와 가교도가 증가하므로 방전전력 및 처리시간의 증가가 차단성 향상에 긍정적인 요인으로 작용할 수 있지만 공급되는 에너지의 양과 박막의 내부응력도 함께 증가하기 때문에 너무 크게 증가시킬 경우 박막 및 LDPE 필름에 결함이 발생하는 등 부정적인 요인이 발생할 수 있다. 기체유량 또한 너무 증가하면 압력이 증가하여 박막과 함께 분말이 생성될 수도 있는데, 실질적으로 압력이 0.3 torr 이상일 경우 분말생성이 관찰되었다.

HMDSO+산소 플라즈마의 경우에는 상기의 공정조건들 외에도 산소/HMDSO 유량비가 변수로 작용하였다. Figure 5는 산소/HMDSO 유량비에 따른 HMDSO+산소 플라즈마로 박막이 코팅된 LDPE 필름의 산소 투과도를 보여주고 있는데, 9.0/0.6일 때까지 줄어들다가 다시 증가하고 있다. 이는 유량비의 변화에 따른 박막의 화학적 구조 변화 때문으로 해석된다. 플라즈마 내에서 산소는 HMDSO의 탄소와 수소를 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 전환하여 제거하고 실리콘과 결합하여 박막이 조각이 치밀한 SiO<sub>2</sub> 구조를 갖도록 하는데, 이를 위해서는 충분한 양의 산소가 공급되어야 하기 때문이다. HMDSO를 SiO<sub>2</sub>로 완전히 전환시키기 위해서는 이론적으로 HMDSO 1분자당 산소 6분자가 필요하나, 산소와 LDPE 표면과의 반응 등 여러 가지 다른 복합요인들이 작용하기 때문에 실제로 더 많은 산소가 소요된 것으로 추정된다. 산소/HMDSO 유량비가 9.0/0.6일 때 코팅된 박막을 ESCA로 성분분석을 한 결과, 산소/실리콘 성분비는 2.35, 탄소/실리콘 성분비는 0.72로서 SiO<sub>2</sub>와 유사한 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

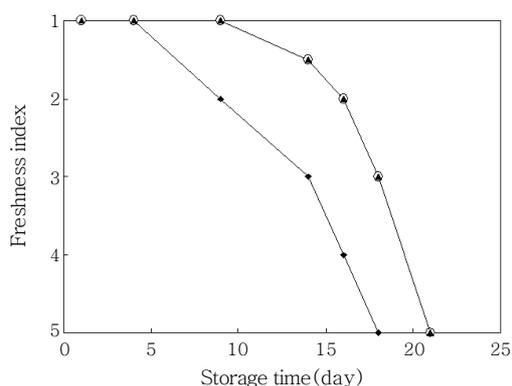
각 변수들을 변화시켜 가면서 산소, 이산화탄소 및 수분 차단성 향상을 위한 최적조건을 찾아보았다. 그 결과, 산소 차단성은 HMDSO+산소 플라즈마로 코팅할 경우에 가장 크게 향상되었으며, 이산화탄소와 수분 차단성은 아세틸렌 플라즈마로 코팅할 경우에 가장 크게 향상되었다. 최적 공정조건과 향상 정도는 Table 1에 나타나 있다. 이러한 차단성 향상은 이산화탄소/산소 선택적 차단성(이산화탄소의 투과도/산소의 투과도)에도 영향을 주었는데, 코팅 전 5.1이던 선택적 투과도가 아세틸렌 플라즈마로 코팅할 경우에는 5.9로, 그리고 HMDSO+산소 플라즈마로 코팅할 경우에는 17.9로 증가하였다. HMDSO+산소 플라즈마로 코팅할 경우 선택적 투과도가 크게 증가한 이유는 코팅된 극성을 가지고 있는 박막이 코팅됨에 따

**Table 1. Optimal Plasma Conditions for the Improvement of Barrier Property Against Gases and Moisture and Extent of Improvement**

Permeating Species	Optimal conditions			Treating time (min)	Permeance (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>2</sup> · cmHg · s, g/cm <sup>2</sup> · s · 40 °C)	Improvement (%)
	Type of plasma	Gas flow rate (SCCM)	Discharge power (W)			
O <sub>2</sub>	HMDSO+O <sub>2</sub>	0.6+9.0	40	10	0.74 × 10 <sup>-8</sup>	1860
CO <sub>2</sub>	Acetylene	0.75	10	10	5.20 × 10 <sup>-8</sup>	1200
H <sub>2</sub> O	Acetylene	0.75	10	10	1.82 × 10 <sup>-8</sup>	300



**Figure 6.** Freshness of mushrooms (*Flammulina velutipes*) stored in an LDPE film (◆) and in LDPE films coated in HMDSO+O<sub>2</sub> (○, 0.6+9.0 SCCM, 40 W, 10 min) plasma and acetylene plasma (▲, 0.75 SCCM, 10 W, 10 min) as a function of storage time.

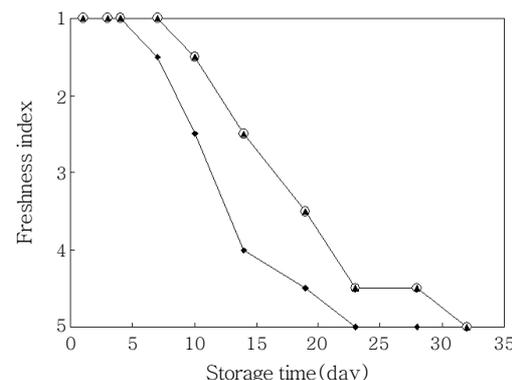


**Figure 7.** Freshness of cherry tomatoes stored in an LDPE film (◆) and in LDPE films coated in HMDSO+O<sub>2</sub> (○, 0.6+9.0 SCCM, 40 W, 10 min) plasma and acetylene plasma (▲, 0.75 SCCM, 10 W, 10 min) as a function of storage time.

라 이산화탄소의 차단효과보다 산소의 차단효과가 더 커졌기 때문으로 추정된다.

플라즈마 중합으로 코팅한 박막은 기체 및 수분 차단성을 향상시킬 뿐만 아니라 포장 후 상표 등을 인쇄할 때 내부로 침투할 가능성이 있는 용매의 차단에도 탁월한 효과를 보였다. 인쇄할 때 주로 쓰이고 톨루엔에 대하여 살펴본 결과, 아무런 처리를 하지 않은 LDPE 필름으로 막았을 때는 185 ppm이 검출된 반면에 아세틸렌과 HMDSO+산소 플라즈마로 코팅한 필름으로 막았을 때는 전혀 검출되지 않았다. 검출 농도는 에틸알코올에 톨루엔을 부어 만든 1000 ppm 표준용액의 HPLC 결과와 비교하여 결정하였다.

**차단성 향상이 포장식품의 신선도에 미치는 영향.** DPE 필름의 기체 및 수분 차단성 향상이 식품의 신선도 유지에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 소량의 팽이버섯, 방울토마토, 잘게 썬 오이 등을 LDPE 필름, 아세틸렌 플라즈마로 코팅한 필름 및 HMDSO+산소 플라즈마로 코팅한 필름으로 진공포장한 후, 시간에 따른 이들의 신선도 변화를 살펴보았다. 첫 번째 시도로 팽이버섯을 25 °C에서 6일간 보관한 다음 살펴보았는데, LDPE 필름으로 포장된 팽이버섯은 이미 부패한 반면에 플라즈마로 코팅한 필름으로 포장된 팽이버섯은 여전히 신선도를 유지하고 있었다. 이러한 변화를 보다 구체적으로 살펴보기 위하여 내용물들의 상태를 매일 점검하여 1부터 5까지의 숫자로 표기하여 보았다. 초기상태를 1로, 그리고 완전히 부패한 상태를 5로 잡고 육안으로 관찰된 내용물들의 상태에 따라 그 중간 값을 부여하였다. 팽이버섯의 경우에는 갈변현상이 나타나는 시점을 3으로 표기하였다. Figures 6, 7, 8은 그 결과를 보여주고 있는데, 플라즈마로 코팅한 필름이 내용물들의 신선도를 더 오랜 기간 유지시킬 수 있음을 알 수 있다. 방울토마토와 오이의 경우에는



**Figure 8.** Freshness of sliced cucumbers stored in an LDPE film (◆) and in LDPE films coated in HMDSO+O<sub>2</sub> (○, 0.6+9.0 SCCM, 40 W, 10 min) plasma and acetylene plasma (▲, 0.75 SCCM, 10 W, 10 min) as a function of storage time.

HMDSO+산소 플라즈마로 코팅한 필름은 내용물의 종류와 무관하게 신선도 유지기간을 1.5배 정도 연장시킨 반면에 아세틸렌 플라즈마로 코팅한 필름은 유독 팽이버섯의 신선도 유지기간을 3배까지 연장시키고 있는데, 이는 고분자 박막이 수분의 차단보다는 산소 및 이산화탄소의 차단에 훨씬 효과적이었음을 고려할 때 팽이버섯에 비하여 방울토마토와 오이가 수분차단성에 더 민감하기 때문으로 추정된다.

## 결론

본 연구의 결과를 종합하여 볼 때, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다:

- 1) 플라즈마 중합을 이용하면 LDPE 필름과 같이 기체 및 수분 차단성이 낮은 플라스틱 필름들의 기체 및 수분 차단성 및 이산화탄소/산소 선택적 차단성을 크게 향상시킬 수 있다.
- 2) 차단성 향상의 정도는 플라즈마의 종류 및 방전전력, 기체유량, 처리시간 등과 같은 공정조건의 변수에 따라 달라지므로 최적조건을 찾는 것이 중요하다.
- 3) 차단성이 향상된 플라스틱 필름으로 식품을 포장할 경우, 일반 플라스틱 필름으로 포장할 경우보다 식품의 신선도 유지 시간을 더 오래 연장시킬 수 있다.
- 4) 또한, 차단성 향상은 포장재를 인쇄할 때 인체에 해로운 용매가 침투할 가능성을 줄이는 역할을 한다.

## 참 고 문 헌

1. T. Hirata, *Proc. The Second International Packaging Conference*, Seoul, p 5 (1995).
2. Young-sun Ha, *Package Engineering*, **64**, 14 (1993).
3. D. A. P. de Abreu, P. P. Losada, I. Angulo, and J. M. Cruz, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2229 (2007).
4. E. Fenyvesi, K. Balogh, K. S. I. Siro, Orgovanyi. J. M. Senyi, K. Otta, and L. Szente, *J. Incl. Phenom. Macro.*, **57**, 371 (2007).
5. Y. J. Byun, S. I. Hong, K. B. Kim, D. H. Jeon, J. M. Kim, W. S. Whiteside, and H. J. Park, *Radiat. Phys. Chem.*, **76**, 974 (2007).
6. M.-L. Zhou, Y.-B. Fu, O. Chen, and Y.-J. Ge, *Chinese Phys.*, **16**, 1101 (2007).
7. C. Dury-Brun, V. Jury, V. Guillard, S. Desobry, A. Voilley, and P. Chalier, *Food Res. Int.*, **39**, 1002 (2006).
8. T. Karbowiak, F. Debeaufort, and A. Voilley, *Food Hydrocolloid*, **21**, 878 (2007).
9. M. H. Jung, J. C. Kim, and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **31**, 428 (2007).
10. S. W. Hwang, Y.-C. Chung, B. C. Chun, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **28**, 374 (2004).
11. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, New York, 1985.
12. D. L. Cho, S.-H. Kim, Y. I. Huh, and D. Kim, *Macromol. Res.*, **12**, 553 (2004).
13. D. L. Cho, P. M. Claesson, C. -G. Golander, and K. Johansson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1373 (1990).
14. R. J. Gambogi, D. L. Cho, H. Yasuda, and F. D. Blum, *J. Polym. Sci.*, **29**, 1801 (1991).