

자외선 코팅 강판의 광택도에 미치는 공정 변수에 대한 연구

황동섭¹ · 조동철¹ · 유혜진² · 김종상² · 정인우^{1†}

¹경북대학교 응용화학과, ²포스코 표면처리 연구소

(2014년 8월 19일 접수, 2014년 8월 27일 수정, 2014년 8월 29일 채택)

Parametric Study on Gloss Property of UV Curable Coated Steel

Dong Seop Hwang¹, Dong Chul Cho¹, Hye Jin Yoo², Jong Sang Kim², and In Woo Cheong^{1†}

¹Department of Applied Chemistry, Kyungpook National University, Daehak-ro 80, Buk-gu, Daegu, Korea, ²Surface

²Technology Research Group, POSCO, Geumho-dong, Gwangyang, Korea

(Received August 19, 2014; Revised August 27, 2014; Accepted August 29, 2014)

요약: 자외선 경화법을 이용한 강판의 표면 코팅 시 사용되는 올리고머, 단량체, 광개시제 및 강판의 특성 등 주요 인자가 코팅 표면의 20° 및 60° 광택도(ASTM D523)에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 공정 변수에 대한 광택도의 변화는 60° 광택도에 비해 20° 광택도가 민감하게 변화하였다. 단독으로 올리고머를 사용할 경우의 경우, 광택도의 변화는 거의 없었으나, 올리고머의 혼합 비율이, 단량체의 종류와 혼합 비율, 올리고머와 단량체의 혼합 비율, 개시제의 종류와 함량 비, 강판의 종류는 광택도에 큰 영향을 주었다. 올리고머 혼합의 경우 폴리우레탄 아크릴레이트(UA)와 에폭시 아크릴레이트(EA)의 혼합 비율이 70 : 30, 단량체의 경우 트리메틸올프로판트리아크릴레이트(TMPTA)와 테트라히드로퍼피릴아크릴레이트(THFA)가 5 : 5의 비율로 혼합된 경우가, 혼합 올리고머(UA : EA = 70 : 30)의 함량이 90 wt%인 경우 최대의 광택도를 나타내었다. 광개시제 중 액체 타입인 Darocur MBF가 고체 타입인 Irgacure 184에 비해 우수한 광택도를 나타내었으며, 최소 투입량인 1 wt%의 농도에서 높은 광택도를 나타내었다. 기질의 경우, EG강판이나 primer가 처리된 강판에 비해 GI강판이 더 좋은 광택도를 보여주었다. 상기 공정 변수에 대한 연구를 통해 광택도 향상을 위해 사용되는 첨가제 없이도 20° 광택도 95 GU의 최대값을 60° 광택도는 120 GU의 광택도를 얻을 수 있었다.

Abstract: This work deals with the effects of different oligomers, monomers, photoinitiators, and steel plates on the variation of gloss for UV coated steel plates at 20° and 60° (ASTM D523). The gloss value was more significantly varied with 20° angle as compared with 60°. No substantial change in gloss was observed for the type of single oligomer; however, the gloss varied with the mixing ratios of oligomers, type and mixing ratio of monomers, type and concentration of photoinitiator, and type of steel plate. The maximum gloss value was observed when the mixing ratio of polyurethane acrylate (UA) to epoxy acrylate (EA) was 70 : 30, the mixing ratio of trimethylolpropantriacylate (TMPTA) to tetrahydrofurfurylacrylate (THFA) was 5 : 5, the content of the mixed oligomer (UA : EA = 70 : 30) was 90 wt%, respectively. Darocur MBF of liquid type showed better gloss property than the solid type of Irgacure 184, and the gloss was decreased as the concentration of Darocur MBF increased from 1 to 4 wt%. Regarding the type of steel plate, GI steel plate showed better gloss property as compared with EG and primer-coated steel plates. The maximum gloss values of 95 GU and 120 GU, respectively, at 20° and 60° angles throughout the parametric study in the absence of leveling agents enhancing the gloss.

Keywords: UV curable, coated steel, gloss, leveling agents, wettability

1. 서 론

자외선 경화 코팅 공정은 1960대 목재 코팅을 위해

도입된 이후로 용제를 사용하지 않아 친환경적 공정으로 각광을 받으며 꾸준히 발전하여 왔다. 강판 코팅을 위한 자외선 경화 코팅은 강판에 색채감, 내식성, 가공성 등을 제공할 뿐만 아니라 수려한 외관과 고품질의 표면 특성을 요구하는 고 광택도의 가전제품에

†Corresponding author: In Woo Cheong (inwoocheong@gmail.com)

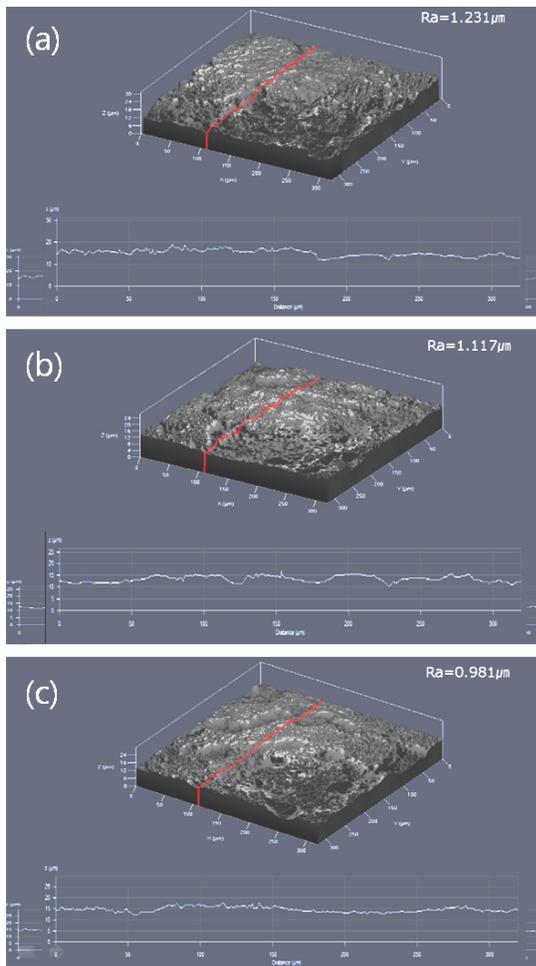


Figure 1. CLSM images of three different steel surfaces : (a) GI steel, (b) EG steel, (c) primer-coated steel.

있어서 특히 중요한 기술이다[1-3]. 자외선 경화용 수지는 통상 라디칼 중합을 위한 2-6관능성 반응형 올리고머, 1-3관능성 단량체, 광개시제 등이 주 원료로 사용되고 있으며, 강판과의 접착성이나 평활성, 경화 시 산소와의 반응을 억제시키기 위한 여러 가지 첨가제 등이 사용된다. 자외선 경화 방식은 열 경화 방식에 비해 도장작업 시 소요되는 시간을 절감하고 에너지 소모량이 적어 생산성 향상에 많은 도움을 준다.

자외선 경화를 통한 강판 코팅에서 요구되는 수지 조성물의 특성에는 점도, 경화속도, 경화 후 경도, 접착성 또는 밀착성, 슬립성, 광택도 등이 있다. 최근 연구 결과를 살펴보면 코팅층의 경도, 접착성 등에 주로 연구의 초점이 맞추어져 있으며, 광택도 향상을 위한 조성물의 기본적인 특징에 대해서는 잘 알려져 있으나, 기초적인 연구가 부족한 실정이다. 광택도(gloss property)란 코팅 또는 도료 표면의 외관을 특징짓는 물성으로 광학적 성질에 해당되며, 코팅 표면 층에 입사되는 빛

의 강도(incident intensity)와 각도(incident angle)가 거울 굴절(specular-direction refraction)되는 빛의 강도와 각도가 그대로 유지될수록 우수한 광택도를 나타내게 된다. 일반적으로 필름 표면의 광택도는 코팅 소재 자체의 굴절률(refractive index)과 입사-산란되는 필름 표면의 표면 거칠기(roughness)와 밀접한 관련을 가지고 있으며, 거칠기의 변화는 강판 자체의 거칠기, 코팅층의 평활도, 가교도, 경화의 균일도 등과 관련이 깊다.

Santos 등은 coil 코팅공정에서 고강도의 자외선 노출이 gloss retention에 미치는 영향에 대해서 연구하였다[4]. 광택도는 경화 속도나 레벨성, 젖음성 등의 조건에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 이를 보완하기 위한 여러 가지 첨가제에 대한 연구가 비교적 많이 진행되었다. Earls 등은 에폭시화된 트리글리세라이드가 gloss retention에 미치는 영향에 연구하였으며 [5], Hong 등은 silicone acrylate가 광택도 및 기타 코팅물성에 미치는 연구를 수행하였고[6,7], Moon 등은 광개시제가 UV경화형 분체 도료에 미치는 물리적 특성에 대해서 연구한 바 있다[8].

자외선 광중합에 의한 코팅 공정에서 코팅 층을 형성하는 올리고머나 단량체의 배합 비, 종류 및 기질과의 젖음성 등에 따라서 광택도가 달라지게 된다. 본 연구에서는 자외선 경화법을 이용한 코팅 강판의 제조 시, 기본적인 단량체, 올리고머, 광개시제 등이 광택도 변화에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 재료

자외선 경화를 위한 코팅액 제조를 위해 3가지 종류의 올리고머, 5종의 단량체, 2종의 광개시제를 단독 또는 혼합하여 사용하였다. 먼저 올리고머로 폴리우레탄 아크릴레이트(UA, $M_n = 2069 \text{ g/mol}$, PDI = 1.36), 에폭시 아크릴레이트(EA, $M_n = 2321 \text{ g/mol}$, PDI = 1.42), 폴리에스터 아크릴레이트(PEA, $M_n = 1666 \text{ g/mol}$, PDI = 1.18)를 사용하였으며, 3종의 올리고머 모두 하이드록시 에틸(메틸) 아크릴레이트가 올리고머의 양 말단에 결합된 형태이다. 단량체의 경우 3관능성의 트리메틸올프로판트리아크릴레이트(TMPTA), 2관능성의 1,6-헥산디아크릴레이트(HDDA), 1관능성의 이소보닐아크릴레이트(IBOA), 테트라히드로피퍼릴아크릴레이트(THFA), 하이드로에틸아크릴레이트(HEA)의 5종의 단량체를 사용하였다. 광개시제의 경우 고체상의 Irgacure 184와 액상의 Darocur MBF를 사용하였다.

자외선 코팅강판의 제조를 위해서 GI (용융아연도금), EG (전기아연도금) 및 primer가 코팅된 3종의 아연코팅 강판을 사용하였다. 코팅 전 강판 자체의 거칠

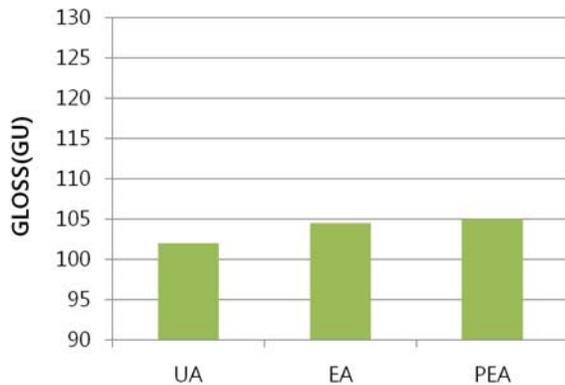


Figure 2. Effect of oligomer type on the mean value of gloss at 60° for GI steel plate (5:5 ratio of TMPTA:THFA was used a monomer for UV curing).

기를 확인하기 위해서 confocal laser scanning microscope (CLSM, LSM 510, Carl Zeiss)를 이용하여 측정하였으며, 중심선평균거칠기(Ra)는 위 강판의 순서대로, 1.23, 1.12, 0.98 μm 임을 확인하였다. 이에 대한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 또한 3종의 강판에 대해서 접촉각 측정기(Contact angle analyzer, Theta lite 101, Hucom)를 이용하여 접촉각을 측정하였으며, 접촉각은 primer-coated 강판(81°) > GI 강판(70°) > EG 강판(53°) 순으로 측정되었다.

2.2. 시편의 제조 및 분석 방법

본 연구에서는 올리고머와 단량체의 비율, 올리고머 및 단량체의 종류, 개시제의 종류 및 농도, 강판의 종류가 광택도에 미치는 영향을 고찰하였다. 자외선 경화를 위해 수은 램프형 UV 광 조사 장치(RX-H1000-2/Drawer, Raynics)를 사용하였으며, 램프의 광도는 200 mW/cm^2 로 고정하였으며, 조광 시간은 60 s, 코팅층의 최종 필름 두께는 5 μm (습도막 두께 = 6.86 μm)로 고정하였다. 코팅액의 도포는 코팅 바(bar coater, No.3)를 사용하였다. 광택도는 광택도 측정기(MG268-F2, KSJ, ASTM D523)를 사용하였으며, 측정 각도는 60°와 20°이며, 측정 면적은 9 × 10 mm^2 이었다. 60°와 20°에서의 광택도는 서로 같은 경향성을 나타내기 때문에 단독 공정변수 및 formulation 실험을 제외하고는 주로 20°에서 측정된 값을 사용하였다. 모든 시편의 광택도는 3회 반복 측정하여 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 올리고머 종류 및 함량비에 따른 광택도 변화

올리고머의 종류 및 함량비가 광택도에 미치는 영향을 파악하기 위해 단량체는 TMPTA와 THFA를 5:5

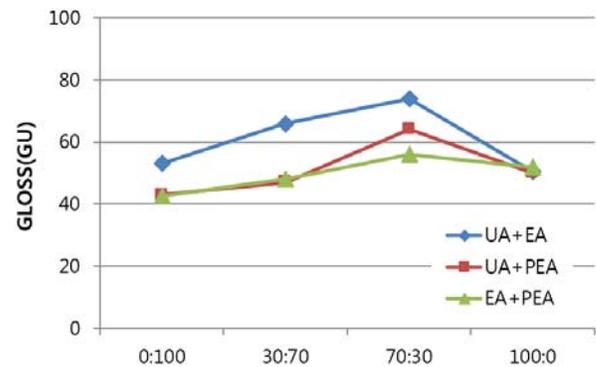


Figure 3. Effect of mixing ratio of different oligomers on the mean value of gloss at 20° for GI steel plate (5:5 ratio of TMPTA:THFA was used a monomer for UV curing).

로 혼합한 혼합 단량체를 사용하였으며, UA, EA, PEA 올리고머를 단독으로 사용하여 단량체와 1:1의 비율(50 wt%)로 혼합하였으며, 여기에 올리고머와 단량체의 중량 대비 1 wt%의 Darocur MBF를 도입한 코팅액을 GI 강판에 도포, 자외선 광경화하였다. Figure 2에는 올리고머의 종류에 따른 60° 광택도를 나타내었다. 단일 올리고머 사용 시, 모든 단량체 및 개시제의 종류 변화에 대해서 PEA가 가장 높은 광택도를 나타내었으며, PEA > EA > UA 순으로 광택도가 감소하였으나 광택도의 변화가 5 GU 미만으로 큰 차이가 없었다.

아래의 Figure 3에는 3종의 올리고머를 혼합하여 광택도의 변화를 측정한 결과를 나타내었다. 단량체로는 TMPTA와 THFA를 5:5로 혼합한 것을, 강판으로는 GI 강판을 사용하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 UA와 EA의 혼합한 올리고머가 가장 우수한 광택도를 나타내었으며, UA:EA의 비가 70:30일 때 가장 높은 광택도를 나타내었으며, 이는 UA 단독 사용시 낮은 광택도가 젖음성의 문제에서 발생했다면, EA를 혼합하여 젖음성 문제를 해결할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 단독의 올리고머 사용에 비해서 30:70 또는 70:30으로 혼합하였을 경우 더 좋은 광택도를 보여주고 있음을 알 수 있다.

상기 결과를 바탕으로 UA:EA의 비율을 70:30으로 혼합한 올리고머를 사용하여, 올리고머 대비 단량체의 혼합비, 즉 올리고머의 함량비를 변화시키면서 20° 광택도를 측정하였다. Figure 4(a)에 함량비에 따른 20° 광택도를 나타내었으며, 4(b-e)에는 함량비에 따른 자외선 경화 GI 강판의 표면에 대한 광학 이미지를 나타내었다. 본 실험에서도 단량체는 TMPTA와 THFA의 비율이 5:5인 것을 사용하였다. 올리고머의 함량을 100 wt%에서 50 wt%까지 줄여가면서 측정된 결과,

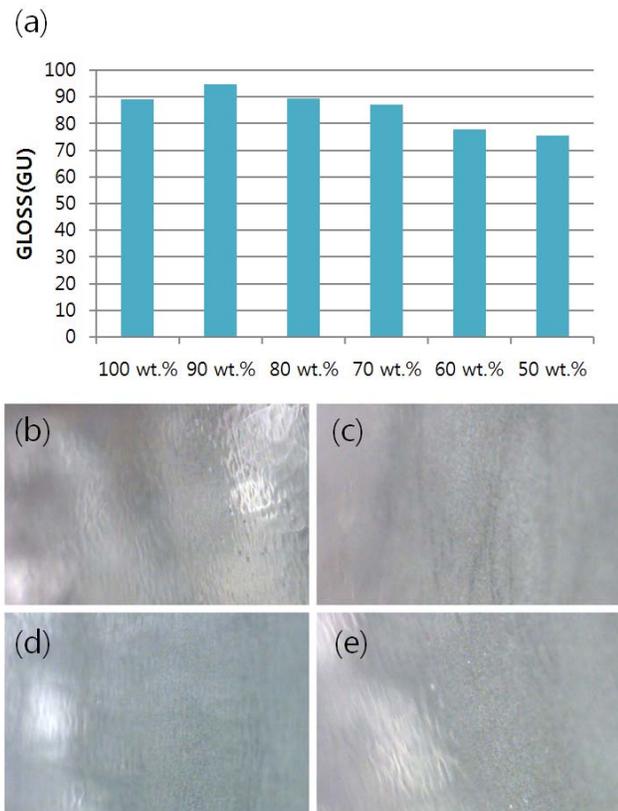


Figure 4. Effect of oligomer (or monomer) content: (a) on the mean value of gloss at 20° for GI steel plate (5 : 5 ratio of TMPTA : THFA was used a monomer for UV curing), (b) optical image of UV coated GI steel plate with 100 wt% oligomer (UA : EA = 70 : 30, without monomer), (c) optical image of UV coated GI steel plate with 100 wt% monomer (TMPTA : THFA = 5 : 5, without oligomer), (d) optical image of UV coated GI steel plate with 90 wt% oligomer, (e) optical image of UV coated GI steel plate with 80 wt% oligomer.

올리고머의 함량이 90 wt%일 때 가장 광택도가 우수하였다. 이는 올리고머에 대한 상대적인 단량체의 낮은 점성으로 코팅액 도포 시 단량체의 희석 효과에 의한 레벨성의 향상에 기인한 것으로 해석되었다. 그러나 단량체의 함량이 증가함에 따라서 광택도는 지속적으로 감소하였는데, 이는 Figure 5의 올리고머, 단량체 및 올리고머-단량체 혼합물에 대한 GI강판의 표면 접촉각 데이터에서 알 수 있듯이 단량체의 접촉각이 올리고머에 비해 높아 단량체의 함량이 증가함에 따라서, 강판 표면에 대한 젖음성이 저하되기 때문이다. 또한 단량체 함량 증가에 따른 경화 시 코팅층의 큰 부피 변화(수축율 증가), 긴 경화시간 등에 영향을 받는 것으로 생각된다.

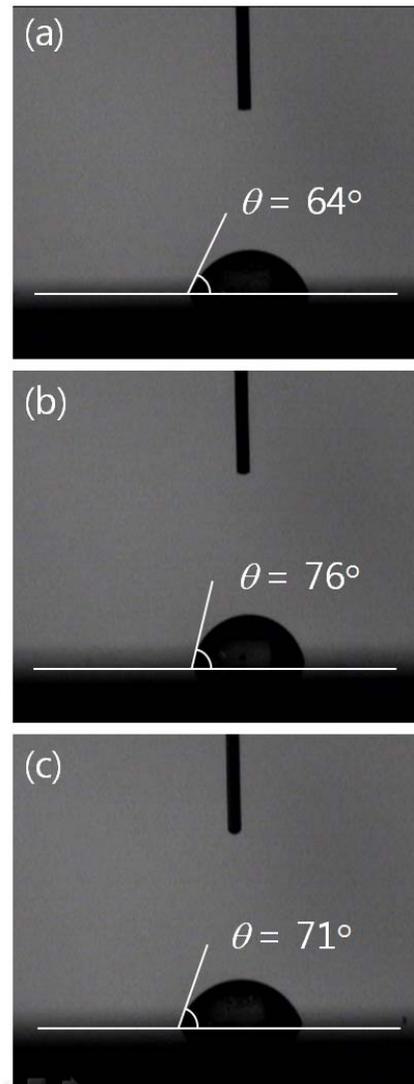


Figure 5. Contact angle images of GI steel plate with (a) mixed oligomer (UA : EA = 70 : 30), (b) mixed monomer (TMPTA : THFA = 5 : 5), (c) oligomer-monomer mixture (oligomer : monomer = 1 : 1).

3.2. 단량체의 종류 및 혼합비에 따른 광택도 변화

단량체의 종류가 광택도에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 상기 언급한 5종의 단일 단량체를 올리고머(UA : EA = 70 : 30)와 50 wt% (1 : 1의 중량 비)로 혼합한 후, 여기에 올리고머와 단량체의 총 중량 대비 1 wt%의 Darocur MBF를 도입한 코팅액을 GI 강판에 도포, 자외선 광경화를 수행하였다. Figure 6에 나타난 바와 같이, 3관능기인 TMPTA와 1관능기를 가진 3종의 단량체 중 THFA가 가장 좋은 광택도를 나타내었다. 2관능기인 HDDA의 경우, 가장 낮은 광택도를 나타내었으며, 나머지 단량체는 104-108 범위의 유사한 광택도를 나타내었다. HDDA의 경우 타 단량체와 유사한

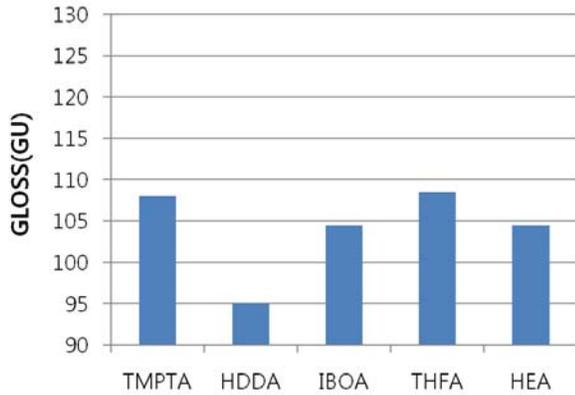


Figure 6. Effect of monomer type on the mean value of gloss at 60° for GI steel plate with mixed oligomer (UA : EA = 70 : 30).

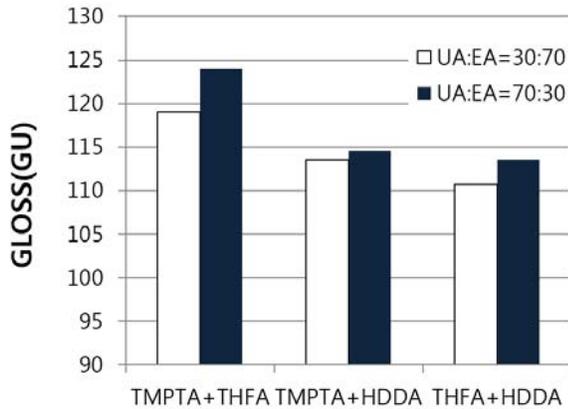
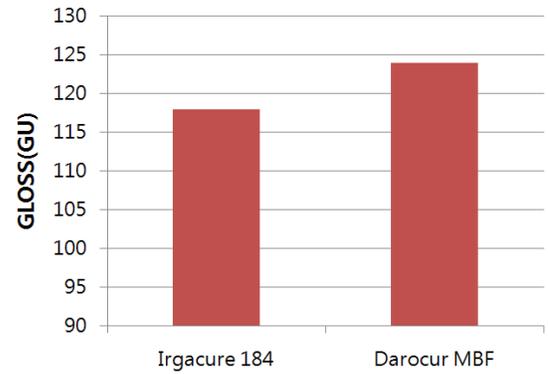


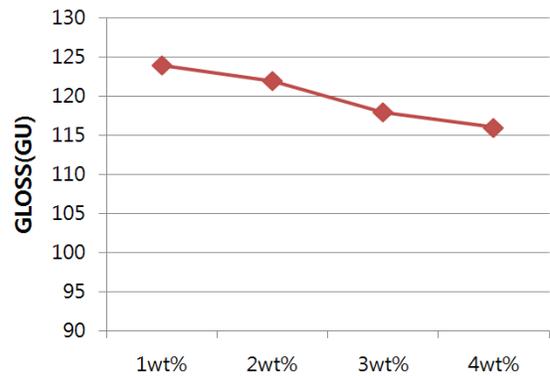
Figure 7. Effect of mixing ratios of different monomers and oligomers on the mean value of gloss at 60° for GI steel plate (5:5 ratio of monomer mixture was used for UV curing).

표면장력(~33 mN/m)을 가지고 있으므로, 강판 표면에 대한 젖음성이나 점도가 광택도에 영향을 미치는 것은 아닌 것으로 생각되며, 올리고머 종류에 따른 60° 광택도 변화와 유사하게 큰 차이를 보이지 않았다.

Figure 7에는 앞서 사용된 단량체의 혼합에 따른 광택도의 변화를 나타내었다. 단량체 단독 사용 시 광택도가 가장 우수한 TMPTA와 THFA를 중량비 기준으로 TMPTA : THFA = 5 : 5 (3, 1관능기 혼합), TMPTA : HDDA = 5 : 5 (3, 2관능기 혼합), HDDA : THFA = 5 : 5 (2, 1관능기 혼합) 등 혼합 조성물의 광택도를 조사하였다. 5 : 5의 비율로 두 단량체의 비율을 고정한 이유는 TMPTA와 THFA의 비율을 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3으로 변화시켜가면서 광택도를 분석하였으나, 5 : 5의 비율에서 가장 우수한 광택도를 나타내었기 때문이다. 사용된 올리고머는 UA와 EA를 Figure 7에 나타낸 바와



(a)



(b)

Figure 8. Effects of (a) photoinitiator type and (b) Darocur MBF concentration on the mean value of gloss at 60° for GI steel plate (TMPTA : THFA = 5 : 5, UA : EA = 70 : 30).

같이 30 : 70과 70 : 30의 두 가지 혼합비로 혼합된 것을 사용하여 코팅액을 제조하였으며, 올리고머와 단량체의 혼합비는 1 : 1로 고정하였다. Figure 7에서 보는 바와 같이, UA : EA의 비율이 70 : 30일 때 더 우수한 광택도를 나타내었으며, TMPTA와 THFA를 혼합시킨 경우, 가장 우수한 광택도를 나타내었다. 혼합된 단량체의 종류에 관계없이, Figure 3에서와 동일하게 단량체 혼합물의 종류에 관계없이 UA : EA의 비가 70 : 30인 경우 모두 우수한 광택도를 나타내었다.

3.3. 광개시제의 종류 및 함량에 따른 광택도 변화

아래의 Figure 8(a)에는 Irgacure 184와 Darocur MBF 2종의 광개시제에 대한 광택도 비교 데이터를 도시하였다. 본 실험에서 올리고머(UA : EA = 1 : 1)와 혼합 단량체(TMPTA : THFA = 1 : 1)를 1 : 1의 중량비로 혼합한 코팅액에 1 wt%의 동일 함량비로 광개시제를 투입한 후 경화시킨 GI강판의 60° 광택도를 나타내었다. Irgacure 184에 비해 액상의 Darocur MBF가 더 좋은 광택도를 나타내었다. Figure 8(b)에는 광택도가 비교

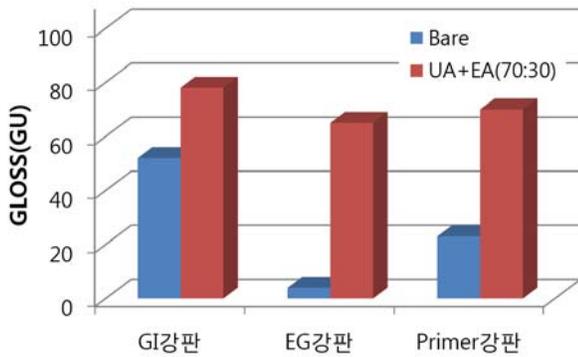


Figure 9. Effects of steel plate type on the gloss at 20° before and after UV curing with 50 wt% oligomer of UA/EA mixture in the presence of 1 wt% Darocur MBF.

적 우수한 Darocur MBF의 농도를 변화시켜가면서 GI 강판의 60° 광택도를 측정하였다. 광개시제의 함량이 증가함에 따라서 광택도가 미소한 범위 내에서 감소하였다. 개시제의 농도에 따른 광택도의 변화는 Moon 및 Jančovičová 등의 연구 결과와 일치함을 알 수 있다. Moon 등의 실험결과에서는 광택도의 감소의 이유로 광개시제 양의 증가에 따른 경화 속도의 증가와 이에 따른 수축율의 증가를 들고 있다[8]. Jančovičová 등의 실험에서는 개시제의 농도가 중합 속도나 광택도에 미치는 영향에 비해 자외선 경화 시 광량이나 세기가 더 중요하며, Darocur MBF와 유사한 Darocur 1173의 경화 속도가 Irgacure 184에 비해 빠름을 보인 바 있다 [9]. 따라서 고 광택도를 얻기 위해서는 경화 속도는 빠르게 유지하되 자외선의 강도나 개시제의 농도를 낮게 유지하는 것이 좋다.

3.4. 강판의 종류에 따른 광택도 변화

Figure 9에는 GI, EG 및 primer가 처리된 강판에 대한 20°광택도를 나타내었다. 일반적으로 표면의 거칠기는 광택도와 반비례하나[10], 앞서 언급한 바와 같이 CLSM으로 측정된 각 표면의 거칠기는 1.23 μm, 1.12 μm, 0.98 μm로 광택도와 큰 유의성을 나타내지 않고 있으며, EG강판의 경우 가장 낮은 광택도를 보여주었다. 일반적으로 자외선 코팅의 두께는 5-25 μm에서 진행하며, 코팅 두께에 따라서 광택도의 유의성을 나타낸다. 본 연구에서는 코팅의 두께를 비교적 얇은 5 μm로 유지하였기 때문에 두께에 따른 경화 속도의 차이에 대한 영향은 배제할 수 있었다. 따라서 UA와 EA를 70 : 30으로 혼합한 올리고머를 이용하여 코팅 및 경화시킨 경우에도 광택도의 차이의 경향은 코팅 전과 유사한 특성으로 나타내었으며 광택도의 차이는 상대적으로 감소하였다.

4. 결 론

본 연구에서 자외선 경화 시 사용되는 올리고머 및 단량체의 종류와 혼합 비율, 광개시제의 종류 및 함량비, 코팅 강판의 종류 등이 코팅 강판의 광택도에 미치는 영향에 대해 평가하였다. 연구 결과를 통해 올리고머와 단량체의 혼합 비율에 따른 강판 표면의 젖음성이 광택도에 큰 영향을 미침을 확인하였으며, 또한 최적의 광택도를 나타내는 올리고머의 종류 및 비율, 다관능 및 단일 관능성 단량체의 종류 및 비율 등을 제시할 수 있었다. 연구에 사용된 광개시제 중 액체 타입인 Darocur MBF가 고체 타입인 Irgacure 184에 비해 우수한 광택도를 나타내었으며, 개시제의 농도를 1-4 wt%로 변화시켜가며 광택도를 측정한 결과, 소량일수록 높은 광택도를 나타냄을 알 수 있었다. 단량체의 경우, HDDDA가 가장 낮은 광택도를 나타내었으며, 3관능의 TMPTA와 2관능의 THFA가 단량체 및 단량체 혼합물(TMPTA : THFA = 5 : 5)로서 가장 우수한 광택도를 나타내었다. 올리고머 단독 사용 시 PEA가 가장 우수한 광택도를 나타내었으나, 혼합 시 UA : EA의 비가 70 : 30 정도에서 가장 우수한 광택도를 나타내는 올리고머 혼합물임을 확인하였다. 상기 공정 연구를 통해 20° 광택도는 95 정도의 최대값을 60° 광택도는 120의 광택 특성치를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 포스코 표면처리연구소의 지원(2010)을 받아 수행된 연구임.

참 고 문 헌

1. A. Srivastava, D. Agarwal, and S. Mistry, *Pigm Resin Tech*, **37**(4), 217 (2008).
2. G. D’Anna, S. H. Monroe, P. J. Angelini, J. A. Goettmann, and J. R. Boylan, US Patent 5800884A (1998).
3. V. W. Ting, US Patent 4072770A (1978).
4. D. Santos, M. R. Costa, and M.T. Santos, *Prog. Org. Coat.*, **58**(4), 296 (2007).
5. J. D. Earls, J. E. White, M. L. Dettloff, and M. J. Null, *JCT Research*, **1**(2), 243 (2004).
6. H. K. Kim, H. T. Ju, and J. W. Hong, *Eur. Polym. J*, **39**, 2235 (2003).
7. H. K. Kim, J. G. Kim, and J. W. Hong, *Polym. Test*, **21**, 417 (2002).

8. J. I. Moon, J. H. Choi, H. D. Hwang, H. J. Kim, and N. H. Kim, *J. Adhesion Interface*, **9**(2), 32 (2008).
9. V. Jančovičová, J. Kindernay, Z. Jakubíková, and I. Mrlláková, *Chem. Papers*, **61**(5), 383 (2007).
10. T. A. Trezza and J. M. Krochta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2221 (2001).