

## 친환경 PLA/PPC/PLA 적층필름의 제조 및 특성 연구

이득영\*\*\* · 김경연\*\* · 조미숙\* · 남재도\*\*\* · 이영관\*†

\*성균관대학교 화학공학부, \*\*첨단기술중앙연구소 SKC Co. Ltd., \*\*\*성균관대학교 고분자시스템공학과  
(2012년 12월 18일 접수, 2013년 1월 4일 수정, 2013년 1월 9일 채택)

### Fabrication and Characterization of Environmentally Friendly PLA/PPC/PLA Multilayer Film

Deuk-Young Lee\*\*\*, Kyung-Youn Kim\*\*, Misuk Cho\*, Jaedo Nam\*\*\*, and Youngkwan Lee\*†

\*School of Chem. Eng., Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea

\*\*Advanced Technology R&D Center, SKC Co. Ltd., 911 Jeongia-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-301, Korea

\*\*\*Dept. of Polym. Eng. System, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea

(Received December 18, 2012; Revised January 4, 2013; Accepted January 9, 2013)

**초록:** Poly(lactic acid)(PLA)와 이산화탄소를 원료로 합성한 비결정성 수지인 poly(propylene carbonate)(PPC)를 공압출하여 PLA/PPC/PLA 적층으로 제조하고 일축 연신한 후 수축성 필름을 제조하였다. 이 필름의 기계적, 광학적, 배리어 특성들과 열수축성을 연구하였다. PLA/PPC/PLA 필름은 75 °C에서 최대 수축률이 60% 이상이었다. PPC 함량이 증가할수록 필름의 수축률이 증가하고, 수축속도는 빠르며, 연신온도가 높을수록 필름의 수축률이 감소하는 경향을 보였다. 또한 제조한 필름은 높은 산소 및 수분 배리어성을 나타내었다. 본 연구에서 제조한 PLA/PPC/PLA 필름은 환경 친화적인 수축성 필름으로의 실용화가 가능할 것으로 기대된다.

**Abstract:** From poly(lactic acid) (PLA) and poly(propylene carbonate) (PPC) synthesized using CO<sub>2</sub>, a PLA/PPC/PLA layered film is prepared by coextrusion and then stretched to uniaxial orientation. The mechanical, optical, and barrier properties and shrinkage of the prepared film were investigated in detail. The maximum shrinkage of PLA/PPC/PLA film reached to 60% at 75 °C. With increasing PPC content, the ratio of shrinkage of the film was increased and its shrinkage-rate was increased. The ratio of shrinkage of the film decreased with increasing stretching temperature. The prepared film has oxygen and vapor transmission barrier properties. In this study, the PLA/PPC/PLA film is expected to be commercialized as a environmentally friendly shrinkable film.

**Keywords:** poly(lactic acid), poly(propylene carbonate), coextrusion, shrinkable film, barrier property.

## 서 론

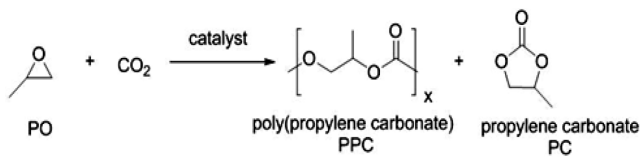
친환경에 대한 이슈가 부각되면서 식물로부터 원료를 취하여 합성하거나, 생분해가 가능한 고분자 수지에 대한 관심이 크게 증가하였으나, 실제 상업화가 활발하게 진행되고 있는 고분자는 poly(lactic acid)(PLA)가 유일하다고 할 수 있다. PLA는 잘 알려진 생분해성 수지로 옥수수 등의 식물로부터 만들어진 자연 순환형 고분자이다. 특히, PLA는 투명성이 뛰어나고, 기계적 물성도 우수할 뿐만 아니라, NatureWorks, LLC를 선두로 상업화가 이루어져 큰 주목을 받고 있다. 특히, 회수가 용이하지 않은 패키징용 필름에 있어서 생분해성을 이용한 PLA의 상업적 활용에 대한 노력이 활발하게 이루어

어지고 있다.<sup>1,4</sup>

패키징 필름의 여러 용도 중에 상업적으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 열수축성(heat shrinkable) 필름이다. 열수축 필름은 poly(vinyl chloride)(PVC) 소재를 시작으로 이미 1960년대부터 출현하였으며, 1970년대에 DuPont 등의<sup>5</sup> 업체에서 polyester계 열수축 필름의 개발이 이루어졌다. 열수축 필름은, 고분자 사슬이 외력에 의해 배향된 후 응력을 낮추려는 성질을 이용한 것으로 일축으로 연신된 고분자의 형태안정성은 연신축 방향으로의 수축 거동과 관계가 있다. 배향된 분자 사슬은 무배향 상태에 비해 엔트로피가 낮으므로 에너지를 받아 유동성을 얻게 되면, 잠재 응력(residual stress)이 발현되고 이 잠재 응력이 모두 완화될 때까지 연신된 고분자는 자발적인 수축 과정을 거치게 된다.<sup>6,7</sup>

환경 및 지속가능한 사회를 위한 관심은 이미 PLA 열수축 필름의 연구 개발을 요구하고 있으며,<sup>1,8</sup> 일부 상품화도 이루어

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: yklee@skku.edu



**Figure 1.** Preparation of PPC from alternating copolymerization of propylene oxide (PO) with CO<sub>2</sub>.

어지고 있다.<sup>9</sup> Aou 등에 의하면 연신에 의한 수축성 PLA 필름을 제조하는 경우, PLA의 결정화도가 40%를 넘지 않도록 조절하는 것이 필요하다.<sup>7</sup> 또한 Smith 그룹은 PLA를 80 °C에서 4×4배 이축연신한 후 80 °C에서 5초간 열고정(heat-set)한 경우에는 100 °C에서 약 60%의 수축이 일어나는데 비하여, 140 °C에서 열고정하는 경우에는 수축이 전혀 일어나지 않는다고 보고하였다.<sup>10</sup> 그러나 PLA 필름은 산소 및 수분의 침투가 용이하여 식품포장재료의 응용을 위해서는 배리어 특성에 대한 보완이 시급한 실정이다.

환경에 대한 규제에 따라, 이산화탄소와 메탄같은 온실가스(green house gases)에 대한 우려도 증가하여, 이를 감소하려는 노력이 증가하고 있으며, 더 나아가 이산화탄소를 직접 활용하고자 하는 움직임도 활발하다.<sup>11-13</sup> 이산화탄소를 원료로 하여 고분자 재료를 만드는 것은 매우 어렵다. 그러나 최근 이산화탄소와 propylene oxide(PO)의 교대공중합체(alternating copolymer)인 poly(propylene carbonate)(PPC)(Figure 1)가 일부 상업화되고 있는 등 가시적인 연구 성과가 나타나고 있다.<sup>13</sup> PPC의 합성은 Inoue에 의해 처음 발표된 이후,<sup>14,15</sup> 화학반응을 조절하기 위한 노력을 경주하였다. 이 지방족 폴리카보네이트는 열가소성 수지로 생분해성이며 패키징 등 다양한 잠재 용도를 가지고 있다.<sup>16-18</sup> 특히, Empower Material사는 제조한 PPC가 250 °C 부근에서 깨끗하게 열분해되는 특성을 활용하여,<sup>19</sup> 세라믹 바인더 등으로 공급하고 있다.<sup>20</sup>

본 연구에서는 이산화탄소를 이용하여 합성한 PPC와 생분해성 수지인 PLA를 활용하여 공압출하여 PLA/PPC/PLA 적층필름을 제조하였으며, PPC의 함량별로 다양하게 제조한 이 필름의 기계적, 광학적, 배리어 특성과 열수축성을 연구하였다. 또한 환경 친화적인 열수축성 필름으로의 적용 가능성을 제시하였다.

## 실 험

**시약.** Poly(lactic acid)(PLA)는 NatureWorks LLC사의 Ingeo® 4042D( $T_g=52$  °C, D-함량:  $4.25\pm 0.55\%$ )를 구입하였으며, SK에너지로부터 유리전이온도 36 °C, 열분해온도 274.8 °C, 중량평균분자량 165 kDa인 poly(propylene carbonate)(PPC)를 입수하여, 수분 제거를 위하여 진공 오븐으로 20 °C에서 5시

간 이상 건조한 것 이외에는 별도의 처리 없이 사용하였다.

**PLA/PPC/PLA 공압출 일축연신 필름 제작.** 진공 오븐에서 건조한 PLA와 PPC를 각각 장영기계(국산)에서 제작한 압출기 3대를 이용하여 3층으로 공압출하였다. 이때 유리전이 온도가 낮은 PPC를 중간층에 위치하도록 주(main) 압출기(screw 직경=35 mm,  $L/D=32$ )를 이용하여 공급부/압축부/계량부의 온도를 각각 140/170/180 °C로 조절하여 용융 압출하였다. PLA는 PPC의 양면 외곽층에 위치하도록 동일한 압출기(screw 직경=30 mm,  $L/D=32$ ) 2대를 이용하여 배럴 온도 140/190/200 °C로 운전하여 feed block에서 각각의 유로를 따라 PPC와 만나 T-die를 통해 압출한 후, 20 °C로 조절된 냉각물을 이용하여 약 200  $\mu\text{m}$ 의 미연신 슈트를 제조하였다. 이때 PLA/PPC의 중량비가 각각 40/60, 30/70, 20/80이 되도록 주 압출기의 토출량을 조절하였다.

제조한 미연신 슈트를 가로, 세로 각 95 mm로 제단하여 Toyoseiki사의 이축연신기(모델명:X-10H)를 이용하여 예열 온도를 70, 75, 80 °C로 변화하면서 예열한 후, 연신속도 1.8 m/min에서 횡방향(transverse direction, TD)으로 370% 연신하여 두께 약 50  $\mu\text{m}$ 의 일축연신 필름을 제조하였다.

**물성 분석.** 층 형성을 확인하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, JEOL, JSM-6700F)을 이용하여 제작한 3층 공압출 슈트 및 필름을 액체질소에 약 10초간 동결시킨 후 파단하여 단면을 관찰하였다.

열에 의한 수축특성을 확인하기 위해 제조한 필름 시료를 폭 15 mm, 길이 200 mm로 제단하여 55, 60, 70, 75 °C로 조절된 수조에 넣어 10초간 체류시킨 후 온도별 수축률 변화(shrinkage)를 식 (1)을 이용하여 구하였다. 최소 3점 이상의 평균값을 그 시료의 수축률로 정하였다. 또한 폭 15 mm, 길이 120 mm로 제단한 필름을 10 kgf의 하중을 감지하는 센서 사이(간격:100 mm)에 위치시키고 60 °C로 조절된 수조에 넣어 시간에 따른 수축응력을 평가하였다.

$$\text{Shrinkage}(\%) = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100 \quad (1)$$

where,  $L_0$ : 열처리 전 시료의 초기 길이

$L$ : 열처리 후 시료의 길이

산소투과도(oxygen transmission rate)와 투습도(moisture vapor transmission rate)는 각각 Mocon사 OX-TRAN®(모델명:2/61)과 Mocon사 PERMATRAN®(모델명:3/33)을 이용하여 ASTM D3985 및 ASTM E96-95에 의거하여 23 및 38 °C, 상대습도 90%에서 측정하였다.

또한 필름의 인장 시험을 위하여 만능시험기(universal tensile machine, Instron 5566A)를 사용하여, ASTM D882에 의거, 하중 10 kgf, cross-head speed 200 mm/min의 속도로 기계적 물성을 측정하였다. 최소 5개의 시험 시편을 측정하

여 인장강도와 신도를 측정하였다.

필름의 광학적 특성은 hazemeter(Nippon Denshoku Kogyo Co., NDH 5000W)를 이용하여 ASTM D1003에 따라 헤이즈(haze)와 투과율(light transmittance)을 측정하였다.

### 결과 및 토론

**단면 분석.** PLA/PPC/PLA의 적층구조를 확인하고자, 미연신 슈트와 연신한 필름의 단면을 각각 SEM으로 촬영하였다. 연신한 필름의 경우에는 필름의 두께가 매우 얇아 파단면이 일정하지 않고 그 적층 구조 파악이 용이하지 않았다. 반면, 슈트의 경우에는 PLA/PPC/PLA의 적층 상태를 확인하기가 용이하였다. Figure 2는 80 wt%의 PPC를 함유한 PLA/PPC/PLA 슈트의 단면을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 PPC가 단면의 중앙에 위치하고 있으며, 양면 외곽층에 PLA가 위치하는 뚜렷한 3층 복합구조를 확인할 수 있다.

**열수축률.** PPC의 함량별로 공압출한 다양한 PLA/PPC/PLA 슈트를 70°C에서 일축연신하여 필름으로 제작하였다. PLA/PPC/PLA 필름과 net PLA 일축연신 필름의 각 온도별 열수축률을 Figure 3에 비교하였다. 그림에서 보듯이 net PLA 필름은 60°C에서 수축률의 변화가 없고, 70°C에서 약 40%, 75°C에서 56%의 수축이 일어났다. 반면에, PLA/PPC/PLA 공압출 필름은 PPC 함량에 관계없이 60°C에서 40% 이상의 높은 수축이 일어났으며, 70°C 이상에서는 수축률이 수렴하였다. PLA/PPC/PLA 필름의 경우, net PLA 필름 대비 저온에서 빠르게 수축하는 특징을 나타내어 60°C에서 이미 75°C에서 보이는 수축률의 70~80% 이상의 수축이 이루어지는 경향이 나타났다.

PPC 함량이 증가할 경우, 온도별 수축률이 모두 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 PPC의 유리전이온도가 36°C로 매우 낮아 고온에서의 내열성이 낮기 때문이다. 또한 비결정

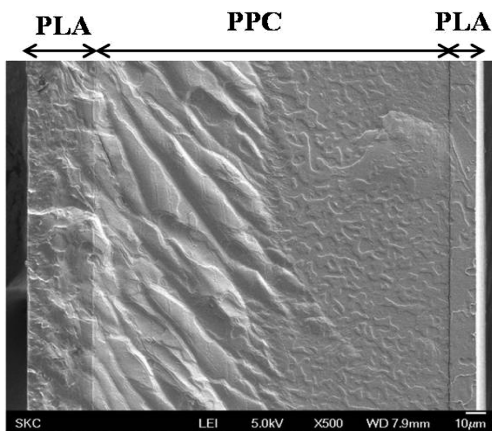


Figure 2. SEM image of the fractured surface of the PLA/PPC/PLA sheet (PPC content 80 wt%).

성(amorphous) 분자 사슬이 연신에 의해 배향된 상태에서 열 에너지가 공급됨에 따라 엔트로피가 증가하려는 경향이 크기 때문으로 추정된다.

Figure 4에는 연신온도에 따른 수축률을 비교하였다. 그림에서 보듯이 동일한 함량의 필름인 경우에도 연신온도에 따라 수축률의 변화가 큰 것을 알 수 있다. PPC 함량이 80 wt%(solid)인 경우, 연신온도가 높을수록 온도별 수축률이 감소하였고, 수축률의 기울기도 상대적으로 떨어져 수축속도가 늦어진다. 이는 연신온도가 증가할수록 잔류 응력이 낮아지고 분자 배향 또한 감소하기 때문이다.<sup>21</sup> PPC 함량이 60 wt%(blank)인 경우에도 연신온도에 따른 수축률 및 수축속도가 감소하는 경향은 동일하게 나타났으며, 80 wt%에 비해 수축률의 기울기가 특히 감소하였다. PPC 함량이 70 wt%에서는 80 wt%와 유사한 경향을 보였다.

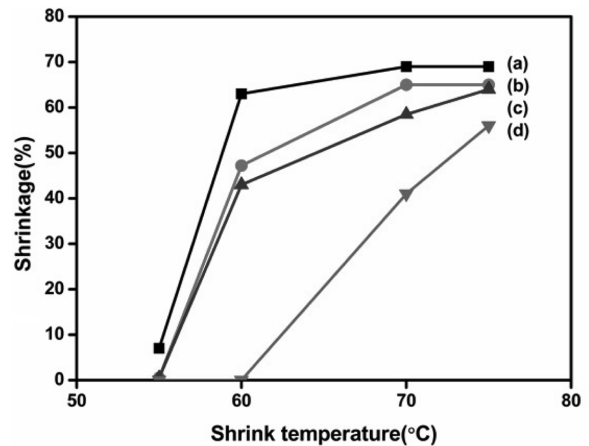


Figure 3. Shrinkage change of PLA/PPC/PLA films stretched at 70°C according to the content of PPC: (a) 80 wt%; (b) 70 wt%; (c) 60 wt%; (d) 0 wt%.

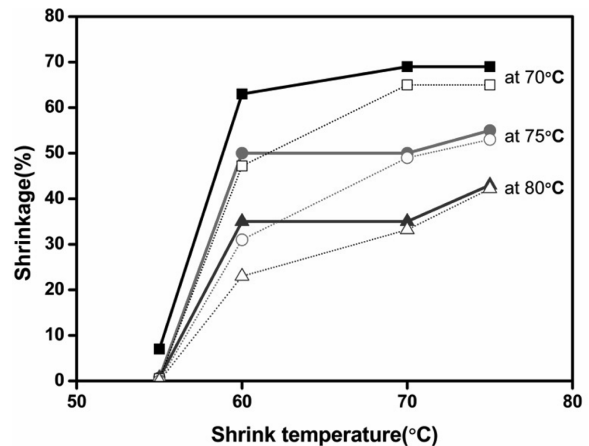
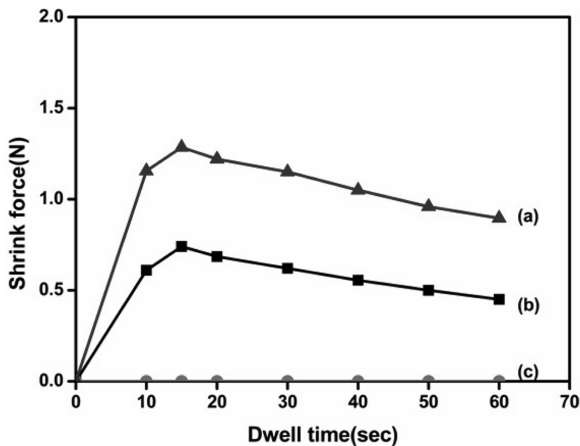


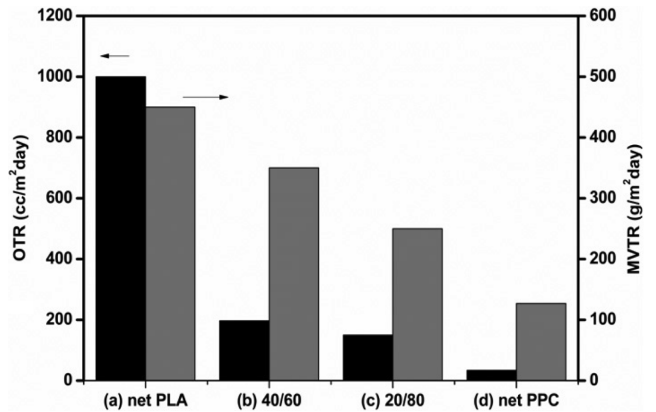
Figure 4. Shrinkage behavior of PLA/PPC/PLA film with 80 wt% (solid) and 60 wt%(blank) PPC as a function of stretching temperature.

**수축응력.** 75 °C에서 연신한 PLA/PPC/PLA 필름과 net PLA 필름을 60 °C로 조절된 수조에 넣은 후 체류 시간에 따른 수축응력(shrink force)을 Figure 5에 도시하였다. 그림에서 보듯이 수축속도가 느려 약 15초가 지나는 시점에서 1.3 N으로 수축응력이 최대를 나타내었다. 또한 PPC 함량이 감소할수록 최대 수축응력이 낮아지고, 시간에 따른 잔류응력(residual stress)도 낮아지는 경향을 보인다. 이와 같은 현상은 앞에서 고찰한 온도별 수축률과 마찬가지로 연신에 의한 배향과 에너지 공급에 따른 엔트로피의 증가에 기인하여, PPC의 함량이 증가할수록 응력이 증가하며, 그에 따라 수축률도 증가하는 것으로 추정된다. 반면, PLA 필름은 60 °C에서 응력의 변화가 전혀 나타나지 않았다. PPC의 함량이 70 wt%인 경우에는 80 wt%와 매우 유사한 경향을 나타내었으며, 모든 함량에서 연신온도와는 무관하였다.

**배리어 특성.** PLA/PPC/PLA 적층 필름의 산소투과도(OTR) 및 투습도(MVTR)를 net PLA 필름과 비교하여 Figure 6 및 Table 1에 나타내었다. 순수한 PPC의 경우 우수한 산소투과도와 투습도를 나타낸다고 알려진 바 있다.<sup>22</sup> 또한 연신에 의한 결정화도의 증가로 배리어성이 향상한다고 알려져 있어,<sup>23,24</sup>



**Figure 5.** Plots of shrink force vs. dwell time of PLA/PPC/PLA films [(a) 80 wt% PPC; (b) 60 wt% PPC; (c) 0 wt% PPC] at 60 °C.



**Figure 6.** Oxygen transmission rate and moisture vapor transmission rate of (a) net PLA film; (b) PLA/PPC/PLA film with 60 wt% PPC; (c) PLA/PPC/PLA film with 80 wt% PPC; (d) net PPC film.

낮은 배리어성을 나타내는 PLA의 단점을 보완하고자 하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이 적층필름에서는 산소투과도가 80% 이상 감소하여 산소차단 효과가 크다. 이는 각 수지 고유의 물성을 유지함으로써 PPC의 배리어성이 보다 효과적으로 발현한 것으로 추정된다. 그러나 투습도는 PLA와 PPC 함량에 따른 [rule of sum]에 따른 감소만 나타내어 산소 차단성에 비해 수분 배리어성에 대한 효과는 상대적으로 크지 않았다. 이는 적층 필름의 최외곽층을 구성하는 PLA의 ester 그룹이 수분에 취약하여 PPC 층에 절대적으로 의존하는 것으로 사료된다.

**기계적, 광학적 물성.** 75 °C에서 연신한 PLA/PPC/PLA 적층 필름의 기계적 물성과 광학적 물성 등을 측정하여 Table 1에 함께 정리하였다. 강직한(stiff) PLA와 달리 비결정성 PPC의 도입으로 인장강도가 현저히 감소하였다. 특히 횡방향(transverse direction, TD)으로 일축 연신하여 종방향(machine direction, MD)으로는 큰 변화가 없었다. 신율의 경우에는 PPC 도입에 따라 그 차이가 크지 않았다.

공압출을 이용하여 서로 다른 물질로 필름을 적층하는 경우에는 두 물질 각각의 고유특성을 그대로 발현할 수가 있

**Table 1. Mechanical, Optical and Barrier Properties of PLA/PPC/PLA Multilayer Films as a Function of PPC Content**

Property		Unit	PLA/PPC content (wt%)			
			100/0	40/60	30/70	20/80
Tensile strength	MD	MPa	78.4	49.0	50.0	52.4
	TD	MPa	254	108.4	98.2	82.8
Elongation at break	MD	%	5.0	5.2	5.2	5.1
	TD	%	62	64	65	62
Haze		%	1.6	1.8	1.8	1.9
Light transmittance		%	93.8	93.5	93.5	93.5
OTR		cc/m <sup>2</sup> ·day, 0% R.H	1000	197	182	158
MVTR		g/m <sup>2</sup> ·day, 100% R.H	450	350	304	282

\*MD: machine direction, TD: transverse direction.



**Figure 7.** Picture of the bottle labeled with PLA/PPC/PLA multi-layer film in a bath at 90 °C for 10 sec.

다.<sup>25</sup> 본 연구에서 개발한 PLA/PPC/PLA 필름에서도 일반적으로 고분자 수지의 상용성 결여에 따른 헤이즈(haze) 증가나 빛투과율(light transmittance) 저하는 Table 1에서 보는 바와 같이 나타나지 않았다.

Figure 7은 PPC를 80 wt% 함유하고, 75 °C에서 연신한 PLA/PPC/PLA 적층필름을 이용하여 유리병을 감싼 채로 90 °C로 조절된 수조에 10초간 넣은 후 꺼낸 모습이다. 광학적 투명도가 우수하여 병에 새겨진 글씨도 선명하고, 수축 후의 외관도 양호하여, PLA/PPC/PLA 적층필름의 실용화 가능성이 충분하다는 것을 알 수 있다.

## 결 론

본 연구에서는 이산화탄소를 원료로 하여 합성한 PPC와 생분해성인 PLA를 공압출하여 PLA/PPC/PLA의 3층 쉬트를 제조한 후 일축 연신하여 필름으로 제작하였다. 이 필름의 기계적, 광학적, 배리어 특성들을 연구하였다. 또한 이 필름의 열수축성을 조사하여 친환경적인 수축성 필름으로 그 응용성을 확인하였다.

PPC의 도입으로 PLA/PPC/PLA 필름은 순수 PLA 필름에 비하여 인장강도가 감소하나 신율은 그대로 유지하였다. 또한 공압출에 의하여 PLA는 PPC와의 상용성이 확보되어 헤이즈와 빛투과율이 PLA와 같은 수준으로 유지되었다.

PLA/PPC/PLA 필름은 최대 수축률이 60% 이상 가능하여 열수축 필름으로의 적용 가능성이 확인되었다. PPC 함량이 증가할수록 온도별 수축률이 증가하고, 수축속도는 빠르게 진행되며, 최대 수축율과 잔류율은 모두 감소하였다. 연신 온도가 높을수록 수축률이 감소하고 수축속도가 늦어지는 경향을 나타내어, 연신온도에 따라 수도 수축률과 속도의 조절이 가능함을 확인하였다. 제조한 필름은 높은 산소 및 수분 배리어성을 나타내었다.

본 연구에서는 PLA와 PPC를 공압출하여 일축 연신함으로써 환경 친화적이면서 실용화가 가능한 수축성 필름의 개발 가능성을 제시하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 경기도의 경기도지역협력연구센터 (GRRC) 사업의 일환으로 수행하였음[GRRC 상균관2012-B02].

## 참 고 문 헌

1. R. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, Editors, *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010.
2. J. Lund, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 145 (1998).
3. E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 403 (2003).
4. A. M. Harris and E. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 1380 (2010).
5. J. M. Quinn and A. G. Kirk, US Patent 4,020,141 (1977).
6. C. J. Heffelfinger, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1163 (1978).
7. K. Aou, S. Kang, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **38**, 7730 (2005).
8. W. Llewellyn, *Int. Sleeve Label Conference 2011*, Amsterdam Netherlands, AWA, April (2011).
9. Plastic Suppliers, Inc., <http://www.plasticsuppliers.com>.
10. P. B. Smith, A. Leugers, S. Kang, S. L. Hsu, and X. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2497 (2001).
11. DOE/NETL, *Carbon sequestration. Technology roadmap and program plan 2005*, US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, May (2005).
12. C. Bolm, O. Beckmann, and O. A. G. Dabard, *Angew. Chem.*, **111**, 957 (1999).
13. G. W. Coates and D. R. Moor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6618 (2004).
14. S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **7**, 287 (1969).
15. S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **130**, 210 (1969).
16. S. D. Thorat, P. J. Phillips, V. Semenov, and A. Gakh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1163 (2003).
17. G. Kim, M. Ree, H. Kim, I. J. Kim, J. R. Kim, and J. I. Lee, *Macromol. Res.*, **16**, 473 (2008).
18. G. A. Luinstra and E. Borchardt, *Adv. Polym. Sci.*, **245**, 29 (2012).
19. S. M. Peng, Y. An, C. Chen, B. Fei, Y. Zhuang, and L. Dong, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 141 (2003).
20. Empower Materials Inc., <http://www.empowermaterials.com>.
21. C. Vechambre, A. Buleon, L. Chaunier, C. Gauthier, and D. Lourdin, *Macromolecules*, **44**, 9384 (2011).
22. G. A. Luinstra, *Polym. Rev.*, **48**, 192 (2008).
23. W. J. Koros, Editor, "Barrier Polymers and Structures", in *Effects of Structural Order on Barrier Properties*, ACS Symposium series, Vol **423**, Chap. 3, pp 60-91 (1990).
24. N. Swaroop and G. A. Gorden, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 78 (1980).
25. W. J. Schrenk, N. L. Bradley, and T. Alfrey, Jr., *Polym. Sci.*, **52**, 163 (1994).