

자외선 노광에 의한 태양전지 백시트용 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름의 광분해 현상 연구

곽영준 · 서지훈 · 이승우[†] 

영남대학교 화학공학부

(2017년 11월 21일 접수, 2018년 1월 2일 수정, 2018년 1월 24일 채택)

Photo-degradation Behaviors of Ultra-violet Light Irradiated Poly(ethylene terephthalate) Films for Back-sheet in Solar Cells

Young Jun Kwak, Ji Hun Seo, and Seung Woo Lee[†] 

School of Chemical Engineering, Yeungnam University, 280 Daehak-Ro, Gyeongsan, Gyeongbuk 38541, Korea

(Received November 21, 2017; Revised January 2, 2018; Accepted January 24, 2018)

초록: 자외선 노광시간에 따른 PET 필름의 광분해 현상을 열중량분석기, 자외선분광분석, 적외선분광분석, 수소 핵자기공명분석 및 적외선분광 이차원 상관 분석을 통하여 연구하였다. 열중량분석을 통하여 미세한 열적 안정성의 변화를 확인하였으며, 자외선분광 분석기를 이용하여 고분자 사슬의 변화로 인해 자외선 노광된 PET 필름이 320-500 nm 파장의 빛을 흡수함을 확인하였다. 자외선 노광 전후의 PET 필름의 고분자 사슬들의 변화를 관찰하였다. 적외선분광 이차원 상관 분석을 통해 PET 필름이 광분해에 의해 에스테르, perester 및 벤조산의 세 가지 광 생성물의 형성을 유도한다는 것을 확인하였으며, 이차원 상관 분석의 결과로부터 메틸렌 그룹의 산화를 포함하는 PET 필름의 광분해 메커니즘을 확인하였다. PET 필름의 광분해 현상에서 자외선에 노광된 고분자 주사슬의 메틸렌 그룹이 먼저 분해되고 테레프탈 그룹이 분해됨을 확인하였다.

Abstract: Photo-degradation behaviors of poly(ethylene terephthalate) (PET) film with 25 μm by ultra-violet light (UV) irradiation were investigated using ultraviolet-visible spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and two-dimensional (2D) correlation analysis. The analysis of 2D FTIR correlation spectra led to the identification of photoproducts: esters, peresters and benzoic acids. The photo-degradation of PET film induces spectral changes of both the ester linkages and the methylene groups. In addition, the spectral changes occurred in the following sequence during the photo-degradation of PET film: methylene groups \rightarrow terephthalate groups.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), photo-degradation, two-dimensional (2D) correlation analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, photo-degradation sequence.

서 론

환경오염 문제는 급격한 산업화와 무분별한 발전에 뒤따라 꾸준히 대두되어 왔으며 이와 더불어 최근 화석 에너지 고갈로 인한 문제로 인해 차세대 청정에너지 개발이 화두로 떠올라 이에 대한 관심과 필요성이 증대되고 있다. 수력, 풍력, 조력 등 다양한 천연자원들이 존재하지만 그 중에서도 태양전지는 자원의 양이 무한하며 변환 효율이 높고 수명이 길어

반영구적이고 공해가 적다는 이점이 있어 고갈되어 가는 화석 연료 자원에 대비할 수 있는 차세대 에너지원으로 주목받고 있다.

태양전지의 모듈은 표면재, EVA(충진재), cell(태양전지), back sheet(백시트)로 구성되어 있으며 입사면 표면재로서 일반적으로 저철분 강화유리가 사용되고 있다.¹ 표면재로 사용되는 물질은 높은 광 투과도와 충분한 내포압성능, 안전유리 규준에 따른 제적, 표면처리를 통해 광 반사 손실을 낮추는 등 여러 가지 조건이 요구된다.² 충진재는 cell 후면과 표면재 사이에 삽입되는 물질로 깨지기 쉬운 cell을 보호하는 역할을 하고,³ 백시트는 태양전지를 외부로부터 보호하여 후면에서 침투하는 오염을 방지하는 역할을 한다.⁴

[†]To whom correspondence should be addressed.
leesw1212@ynu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-7523-5371
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

외부에서 사용되는 태양전지 모듈은 충분한 내후성과 내구성이 요구되며 태양전지 모듈 후면의 백쉬트는 수분의 투과로 인해 배선의 부식이나 EVA의 변색 등을 초래할 경우 모듈의 출력에 영향을 미칠 수 있어 내후성과 함께 수증기 투과율이 고려된다.⁵⁻⁸

현재 태양전지소자의 두께는 얇아지고 있는 추세이며 이에 따라 태양전지모듈을 보호하는데 핵심적인 역할을 하는 백쉬트의 중요성이 증대되고 있다. 백쉬트는 내후성이 뛰어난 기재 필름으로 내습성이 뛰어난 알루미늄 호일을 감싸는 구조를 이루고 있으며 일반적으로 3개의 기능 층으로 적층된 필름이다.⁹ 중간층에는 SiO₂, Al₂O₃ 증착 PET(poly(ethylene terephthalate)) 필름이나 알루미늄 호일이 사용되기도 하며 불소계 필름 PVDF(polyvinylidene fluoride)는 기재 필름의 역할을 하고 있으나 비교적 고가이고 기계적 강도와 수증기 차단성에서 문제가 있어 최근에 PET 필름으로 대체가 이루어지고 있다.¹⁰ PET는 전기 절연성, 치수안정성 및 기계적 특성이 우수하여 많은 산업에 응용되고 있다. PET 필름은 태양광에 노출되면 PET 주사슬에 포함된 ester carboxyl 그룹이 290-400 nm 파장의 에너지를 흡수하여 분자량이 감소하게 되고 기계적 특성이 저하되는 단점을 갖고 있다.¹¹⁻¹⁴

본 연구에서는 PET 필름을 자외선 파장대인 250-380 nm의 빛을 필름에 노광하여 PET 필름의 자외선에 대한 분해 현상을 ¹H NMR(proton nuclear magnetic resonance), UV-vis (UV-vis spectrophotometer), TGA(thermogravimetric analysis) 및 적외선 분광 분석법(Fourier transform infrared spectroscopy)으로 연구하였다. 또한 PET 필름의 광분해 현상을 적외선분광 이차원 상관분석법으로 분자적 관점에서 살펴보았다.

이차원 상관 분광학(2D correlation spectroscopy)은 분석하고자 하는 계에 온도, 압력, 농도 등과 같은 외부 섭동이 인가되었을 때 얻어지는 일차원적인 스펙트럼을 이차원적으로 펼쳐 보여줌으로써, 특정 흡수 띠의 상관관계 분석뿐 아니라 특정 흡수 띠세기 변화 순서를 알 수 있다는 장점을 가지고 있어 다양한 분광 분석법에 적용되고 있다. 또한 일차원 스펙트럼에서 중첩되어 나타나는 흡수 띠들의 분해능이 향상되어, 다양한 작용기를 가지고 있는 고분자 구조 분석 및 특성 연구에 적용이 가능하다.¹⁵⁻¹⁸

실 험

재료. ㈜코오롱 인더스트리에서 제공받은 두께 25 μm의 투명 이축 배향 PET 필름(Figure 1)을 사용하였으며 불순물 제거를 위해 자외선 노광 전에 PET 필름을 diethyl ether 중에서 5분 동안 초음파 처리 후 질소 분위기에서 건조시켜 주었다.

분석 및 특성평가. 2×2.5 cm의 PET 필름 샘플을 사용하였으며, 샘플과 자외선램프와의 거리는 10 cm이며 250-380 nm의 광학 필터를 사용하여 500 W의 다색 자외선으로 일정한

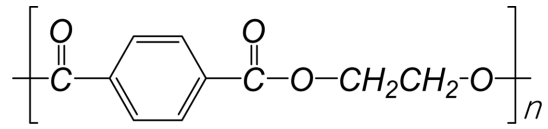


Figure 1. Chemical structure of poly(ethylene terephthalate).

시간간격으로 샘플에 노광하였다.

노광시간에 따른 PET 필름의 열 안정성을 분석하기 위해 열 중량 분석기(TGA7, Perkin-Elmer)를 사용하여 10.0 °C/min의 승온속도와 100 cc/min의 유속으로 건조 질소 분위기에서 50-800 °C의 온도 범위에서 측정하였다.

빛을 흡수한 정도를 알아보기 위하여 200-800 nm의 파장 범위 내에서 자외선 분광기(UV-vis, Shimadzu UV-1800)를 측정하였으며 노광시간에 따른 PET 필름을 희석 총 반사율 분광법(ATR, attenuated total reflectance spectroscopy, Golden gate diamond)을 포함한 적외선 분광기(FIR, BOMEM DA8)로 2000-800 cm⁻¹의 파장범위 내에서 화학구조를 분석하였고, 또한 자외선 노광시간에 따른 PET 필름의 구조분석을 위해 프로톤 핵자기공명 분광기(¹H NMR, Bruker DPX 300 MHz)를 이용하여 분석하였다.

자외선 노광시간에 따른 PET 필름의 스펙트럼 변화에 대한 순서를 분석하기 위하여 이차원 상관 분광 분석을 진행하였다. 2D 상관 스펙트럼은 Noda에 의해 개발된 수치적 방법에 기반한 알고리즘을 사용하며, 2D 상관 관계 분석을 기준선 보정 후에 수행하였으며 GRAMS(Galactic Inc., NH) 서브 루틴을 2D 상관 분석 해석에 사용했다.¹⁵⁻¹⁹

결과 및 토론

열적 특성 분석. 자외선 노광 전 25 μm 두께의 PET 필름과 30분, 60분, 100분의 자외선 노광시간에 해당하는 PET 필름에 대한 열적 안정성을 TGA를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 Figure 2에 도시하였다. TGA 실험은 질소 분위기에서 50 °C에서 700 °C까지의 온도영역에서 수행되었다.

Figure 2에서 알 수 있듯이 자외선 노광 전 PET 필름의 열 분해 온도는 약 383 °C에서 나타나지만 자외선 노광 후 PET 필름의 열분해 온도는 자외선 노광 시간의 증가에 따라 383 °C보다 미세하게 낮은 온도로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 물 질량의 감소와 휘발성 생성물(CO와 CO₂ 등)을 야기하는 사슬 절단(chain scission)현상에 기인한 것이며 이것은 PET의 photolysis에 동반되는 주된 분해 현상이다.²⁰ UV 조사된 PET 필름의 열 안정성의 감소는 광분해에 의한 주사슬 절단에 기인할 수 있다. 이 분석결과는 자외선 노광 시간이 증가할수록 PET 필름의 열적안정성이 조금 감소됨을 나타내지만 자외선 노광 전후의 열분해 온도차이로 판단했을 때 열적안정성이 거의 동일하다고 생각되며 결과적으로 자외

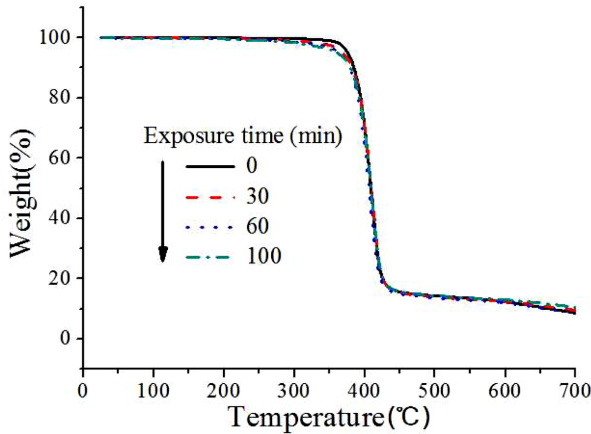


Figure 2. TGA thermograms for PET film irradiated with UV light at various irradiation time.

선 노광시간은 PET 필름의 열적안정에 큰 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

분광학적 특성 분석. 자외선 노광 전 25 μm 두께의 PET 필름과 30분, 60분, 90분 및 120분의 자외선 노광시간에 해당하는 PET 필름에 대한 자외선 흡수 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다.

자외선 노광 전 PET 필름은 벤젠 고리, conjugated 에스테르 그룹에 의해 315 nm보다 낮은 파장 범위에서 포화 흡수를 나타낸다. 자외선 노광 후 PET 필름은 PET 필름의 photolysis에 의한 생성물에 의해 320-500 nm 영역에서 흡수가 일어나는 것을 확인할 수 있고 자외선 노광시간이 증가할수록 흡수 밴드의 강도와 범위 역시 증가함을 알 수 있다.

자외선 노광 전 25 μm 두께의 PET 필름과 30분, 60분, 90분의 자외선 노광시간에 해당하는 PET 필름에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 에스테르 결합에서 C=O와 C-O의 신축 진동(stretching vibration)에 해당하는 1716과 1247 cm^{-1} 의 피크와 페닐 고리의 고리 신축 진동에 해당하는 1578, 1505 및 1410 cm^{-1} 의 피크, 트랜스 구조를 갖는 메틸렌 그룹(-CH₂-) deformation에 해당하는 1470 및 1340 cm^{-1} 의 피크를 확인할 수 있다. 이때 1716 cm^{-1} 에서의 피크 강도는 조사 시간의 증가에 따라 감소한 반면 약 1785 및 1695 cm^{-1} 에서의 피크의 강도는 작은 양으로 광 조사 동안 증가했다. PBT 및 PET의 광 생성물로 인한 특성 밴드가 이 영역에 나타나는 것으로 알려져 있는데 몇몇 연구자들은 산소 존재 하에서 PBT의 광산화 메커니즘이 에스테르 유도체, perester 유도체, 지방산, 벤즈알데히드(benzaldehyde) 및 벤조산(benzoic acid)의 형성을 포함한다고 제안했으며 에스테르 유도체, perester 유도체, 지방산, 벤즈알데하이드 및 벤조산으로 인한 피크가 각각 1748, 1785, 1718, 1702 및 1696 cm^{-1} 에서 관찰되었고 이러한 PBT의 광분해는 PET와 유사하다는 것이 잘 알려져 있다.²¹⁻²³

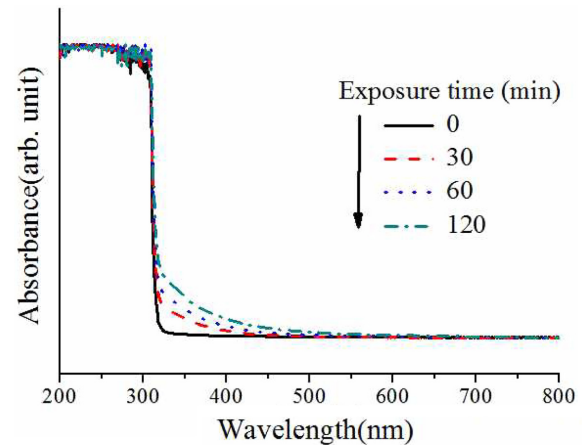


Figure 3. UV-visible spectra of PET film irradiated with UV light at various irradiation time.

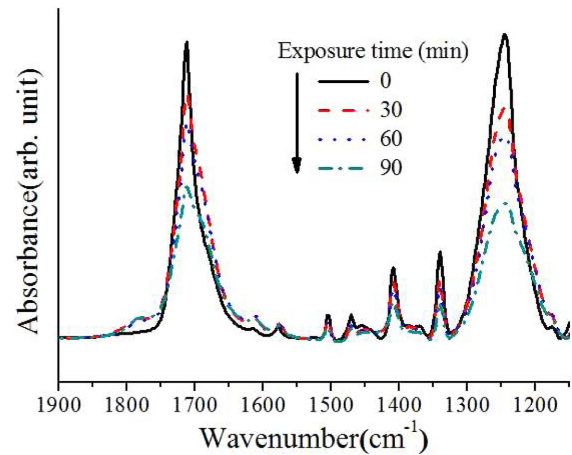


Figure 4. FTIR spectra of PET film irradiation with UV light at various irradiation time.

비록 본 연구에서 에스테르 유도체(1748 cm^{-1})와 벤즈알데히드(1702 cm^{-1})로부터 발생한 C=O 스트레칭 진동 피크를 직접적으로 확인할 수는 없었지만, 1785 및 1695 cm^{-1} 피크의 강도 변화가 각각 perester 유도체와 벤조산과 관련된 광 생성물의 형성에서 기인된 것임을 확인할 수 있었다.

자외선 노광 전 25 μm 두께의 PET 필름과 240분의 자외선 노광시간에 해당하는 PET 필름에 대한 ¹H NMR 스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5와 같이 NMR 측정 결과, PET 주사슬의 -CH₂-에 해당하는 4.8 ppm 부근의 피크와 PET 구조의 terephthalate의 benzene ring에 해당하는 8.1 ppm 부근의 피크를 확인할 수 있으며 자외선 노광시간에 따라 두 개의 피크는 크게 변하지 않는 것을 알 수 있다. 또한 PET 필름의 자외선 노광시간에 따른 구조 변화가 없음을 ¹H NMR 스펙트럼에서 적분 값이나 피크의 변화가 거의 없는 것을 통해 확인할 수 있다.

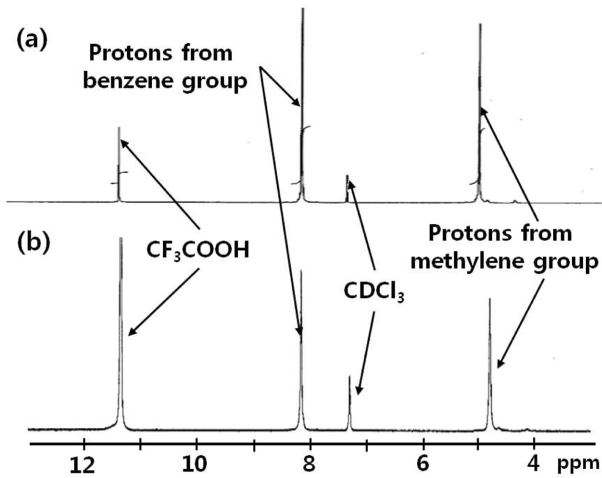


Figure 5. ^1H NMR spectra of PET film: (a) virgin PET film; (b) PET film irradiation with UV light for 240 min.

이차원 상관 분광 분석. 더 구체적인 분석을 위해 FTIR 스펙트럼을 이차원 상관 분석법을 적용하여 자외선 노광 전 25 μm 두께의 PET 필름과 0분에서 240분까지의 자외선 노광시간에 해당하는 PET 필름에 대한 실험 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6은 FTIR 스펙트럼으로부터 얻어진 1800-800 cm^{-1} 의 영역에서의 적외선분광 이차원상관 스펙트럼이다. 일반적으로 이차원 상관 분석 스펙트럼은 Figure 6에서와 같이 synchronous 스펙트럼과 asynchronous 스펙트럼으로 구성된다. Synchronous 스펙트럼의 대각선 밖에서 관찰되는 피크를 cross peak이라고 하며, cross peak은 두 개의 서로 다른 파수에서 관찰되는 특성 흡수 띠의 세기 변화를 나타낸다. Cross peak의 부호가 양인 경우, 대응하는 두 스펙트럼 변수에서 세기가 함께 증가하거나 함께 감소함을, 부호가 음인 경우 한 스펙트럼 변수에서 세기는 증가하는 반면에 다른 스펙트럼 변수에서 세기는 감소함을 의미한다. 그리고 synchronous 스펙트럼과 asynchronous 스펙트럼의 cross peak들의 부호로부터(Noda's rule) 특정 흡수 띠의 변화 순서를 알 수 있다.^{24,25}

Figure 6(a)는 FTIR 스펙트럼으로부터 얻어진 1800-800 cm^{-1} 의 영역에서의 FTIR 스펙트럼의 synchronous 스펙트럼으로, positive 교차 상관 피크는 (1716, 1340), (1716, 1247), (1340, 1247) cm^{-1} 에서 관찰되며 이것은 테레프탈산 염 부분과 에틸렌 그룹에서 에스테르 결합에 해당하는 피크의 세기가 노광시간의 증가와 함께 감소함을 나타낸다. Power 스펙트럼에서 1716과 1247 cm^{-1} 의 세기의 변화는 에스테르 결합이 photo-degradation에 크게 영향을 받는다는 것을 의미하며 또한 1340 cm^{-1} 의 피크는 PET의 photo-degradation에 의해 영향을 받는 에틸렌 그룹을 의미한다. 이러한 결과는 terephthalate 뿐만 아니라 메틸렌 그룹 내의 에스테르 부분이 photo-degradation

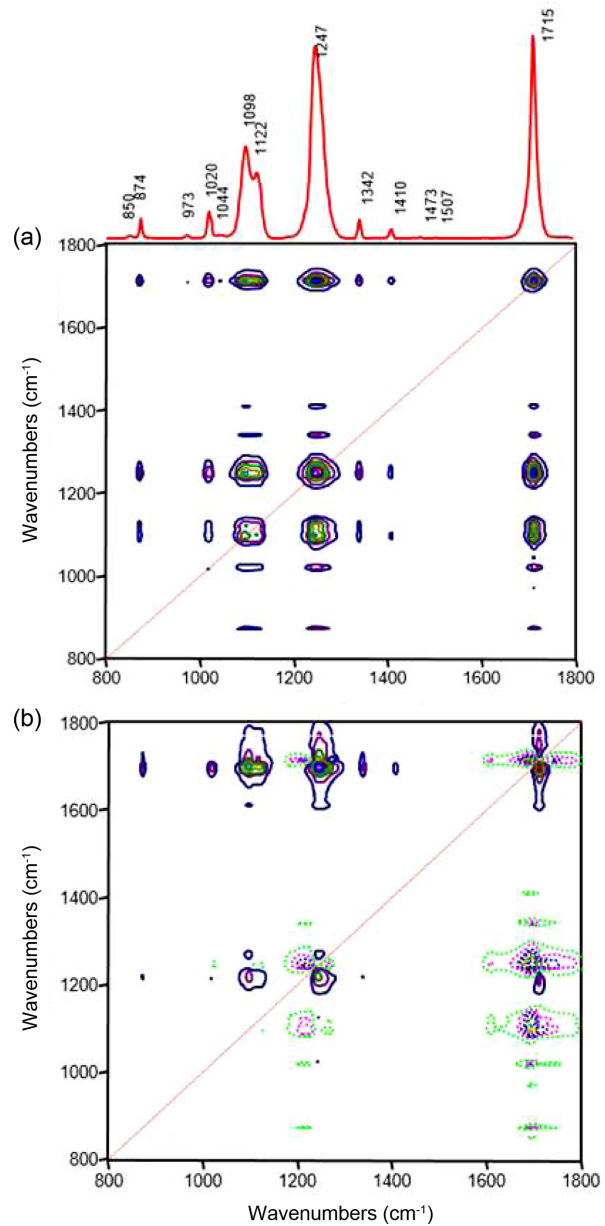


Figure 6. (a) Synchronous; (b) asynchronous 2D FTIR correlation spectra of PET film irradiation with UV light at various irradiation time. Solid and dashes lines indicate positive and negative cross peak, respectively.

에 명백하게 관련 있음을 제시한다. 반면, synchronous 2D 상관 스펙트럼은 (1785, 1716), (1755, 1716), (1716, 1695) cm^{-1} 에서 negative 교차 상관 피크를 나타내며 1785, 1755 cm^{-1} 에서의 세기는 증가하지만 조사 시간의 증가에 따라 1716 cm^{-1} 에서의 세기는 감소함을 알 수 있고 1785, 1755 및 1695 cm^{-1} 에서의 피크는 각각 에스테르 유도체 및 벤조산의 형성에 관여할 수 있다.

Synchronous 및 asynchronous 2D 상관 관계 FTIR 스펙트럼의 분석에서 PET 필름의 고분자 사슬의 분절 운동을 분석할 수 있는데 페닐 고리 및 에틸렌 그룹과의 에스테르 결합에 대한 cross peak (1410, 1340), (1340, 1247) cm^{-1} 의 부호는 메틸렌 그룹이 페닐 고리 및 에스테르 결합 전에 변화함을 나타내고 cross peak (1410, 1247) cm^{-1} 의 부호는 페닐 고리 전에 에스테르 결합이 변화함을 나타낸다. 이러한 실험 결과는 총괄적으로 PET 필름의 photo-degradation이 에스테르 결합, 에스테르 C(=O)-O 및 페닐 고리에 인접한 메틸렌 그룹의 스펙트럼 변화를 유도한다는 것을 제시할 수 있다.²¹⁻²³ 또한 Noda규칙에 따라 자외선 노광시간에 따른 중요한 몇 가지 피크들의 순서를 결정할 수 있으며 $1342 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1246 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1099 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1121 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 874 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1716 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1121 \text{ cm}^{-1}$ 순서로 움직이는 것을 알 수 있다.

결 론

본 연구를 통해 자외선 노광시간에 따른 PET 필름에 대하여 TGA 분석을 통한 열적 특성, UV-visible spectra, FTIR, ¹H NMR 등을 이용하여 분광학적 특성과 FTIR 2D 상관 분석을 진행하여 photo-degradation에 따른 몇 가지 결과를 제시했다. TGA를 이용하여 아주 미세한 열적 안정성의 변화를 확인했고 UV-visible spectra를 이용하여 고분자 사슬의 변화로 인해 자외선 노광된 PET 필름이 320-500 nm 파장의 빛을 흡수하는 것을 알 수 있었으며 자외선 노광 전후 PET 필름에 대한 ATR-FTIR의 피크 변화를 통해 자외선 노광된 PET 필름의 고분자 사슬들의 변화를 관찰하였다. FTIR 2D 상관 스펙트럼을 통해 PET 필름이 photo-degradation에 의해 에스테르, perester 및 벤조산의 세 가지 광 생성물의 형성을 유도한다는 것을 확인하였으며, 2D 상관 분석의 결과로부터 메틸렌 그룹의 산화를 포함하는 PET 필름의 photo-degradation 메커니즘을 확인하였으며 이것은 에스테르 결합과 메틸렌 그룹의 스펙트럼 변화를 유도하여 PET 필름의 고분자 사슬의 변화 순서를 확인하였다. 결과적으로 PET 필름의 photo-degradation은 에스테르 결합, 에스테르 C(=O)-O 및 페닐 고리에 인접한 메틸렌 그룹의 변화를 유도함을 확인하였다. 이상의 연구를 통해 태양전지의 back sheet에 대한 PET 필름의 적용 가능성 및 광에 의한 분해 특성 평가를 수행하였다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20163010012310)이며, 2017년도 산업통상자원부(MOTIE)의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 에너지인력양성사업으로 지원받아 수행한 인력양성(No. 20174030201760) 성과입니다.

참 고 문 헌

1. M. H. Kim, H. S. Eom, D.-J. Byun, and K.-Y. Choi, *Polym. Korea*, **40**, 477 (2016).
2. K. Agroui, A. Maallemi, M. Boumaour, G. Collins, and M. Salama, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 2509 (2006).
3. J. Jin, S. Chem, and J. Zhang, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 725 (2010)
4. F. D. Novoa, D. C. Miller, and R. H. Dauskardt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **120**, 87 (2014).
5. A. Kamer, K. Larson-Smith, L. S. C. Pingree, and R. H. Dauskardt, *Thin Solid Films*, **519**, 1907 (2011).
6. A. Bhatnagar, M. J. Hoffman, and R. H. Dauskardt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 585 (2000).
7. E. Wang, H. E. Yang, J. Yen, S. Chi, and C. Wang, *Energy Procedia*, **33**, 256 (2013).
8. C. O. Lee, B. Chae, S. B. Kim, Y. M. Jung, and S. W. Lee, *Vib. Spectrosc.*, **60**, 142 (2012).
9. G. Oreseki and G. M. Wallner, *Solar Energy*, **79**, 612 (2005).
10. G. J. Jorgensen, K. M. Terwilliger, J. A. DelCueto, S. H. Glick, M. D. Kempe, J. W. Pankow, F. J. Pern, and T. J. McMahon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 2739 (2006).
11. J. H. Kim, D. S. Lee, T. S. Park, J. A. Kim, and K. Y. Kim, *Polym. Korea*, **19**, 353 (1995).
12. S. S. Park, S. S. Lim, and D. G. Kim, *Polym. Korea*, **17**, 324 (1993).
13. S. W. Lee, M. Ree, C. E. Park, Y. K. Jung, C.-S. Park, Y. S. Jin, and D. C. Bae, *Polymer*, **40**, 7137 (1999).
14. J. W. Lee, S. W. Lee, B. Lee, and M. Ree, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3072 (2001).
15. I. Noda and Y. Ozaki, *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy: Applications in Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc, New York, 2004.
16. I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1329 (1993).
17. I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, **54**, 994 (2000).
18. Y. M. Jung and I. Noda, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **41**, 515 (2006).
19. The program is available from the homepage of Professor Yukihiro Ozaki (<http://science.kwansei.ac.jp/?ozaki>).
20. G. J. M. Fechine, M. S. Rabello, R. M. Souto Maire, and L. H. Catalani, *Polymer*, **45**, 2303 (2004).
21. T. Grossetête, A. Rivaton, J. L. Gardette, G. E. Hoyle, M. Ziemer, D. R. Fagerburg, and H. Clauberg, *Polymer*, **41**, 3541 (2000).
22. A. Rivaton, *Polym. Degrad. Stab.*, **41**, 283 (1993).
23. T. H. Mohammad and J.-L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, **14**, 351 (1986).
24. Y. M. Jung, *Polymer Science and Technology*, **21**, 55 (2010).
25. Y. M. Jung and S. B. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **47**, 447 (2003).