

혼합 난연제를 함유하는 UV 경화형 Epoxy Acrylate Resin의 난연 특성

김호겸 · 이동호 · 민경은[†]

경북대학교 고분자공학과

(2006년 9월 28일 접수, 2007년 1월 10일 채택)

Flame Retardancy of UV-Cured Epoxy Acrylate Resin Containing Combined Flame Retardants

Ho-Gyum Kim, Dong-Ho Lee, and Kyung-Eun Min[†]

Department Polymer Science, Kyungpook National University,

1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received September 28, 2006; accepted January 10, 2007)

초록 : 대표적인 UV 경화형 수지로 알려진 epoxy acrylate에 인계, 브롬계 난연제 및 금속 수산화물을 단독 또는 혼합하여 첨가하고 함량에 따른 난연 효과를 조사하였다. 난연성은 UL-94 V(ASTM D3801-87) 테스트 방법을 이용하여 측정하였다. 난연제 도입에 따른 물성의 저하를 막기 위해 montmorillonite(MMT)를 난연 보조제로 첨가하여 최종 경화체의 인장 특성의 변화를 확인하였다. 단일 난연제의 경우 브롬계 난연제인 decabromodiphenyl oxide(DECA)가 함 할로겐 인계 난연제인 2,2,2-trichloroethyl dichlorophosphate(TCEDP)보다 낮은 함량에서 우수한 난연 효과를 나타냈으며 TCEDP의 함량이 증가할수록 경화 속도와 최종 전환율이 저하됨을 확인하였다. 금속 수산화물인 Mg(OH)₂는 40 wt%가 첨가되어도 난연 효과가 나타나지 않았다. 특히 DECA/TCEDP 혼합계는 MMT를 도입하지 않고도 기계적 물성의 저하 없이 탁월한 난연 효과가 나타나는 것으로 확인되었다.

Abstract : In this study, the flame retardancy and tensile properties of epoxy acrylate resin containing flame retardants based on phosphorous, bromine or metal hydroxide are investigated. It was found that the enhancement in flame retardancy of epoxy acrylate with decabromodiphenyl oxide (DECA) addition was better than the addition of 2,2,2-trichloroethyl dichlorophosphate (TCEDP). It seems that the high loading of TCEDP may delay the formation of crosslinking network and consequently decreases the conversion of epoxy acrylate. It was found that magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) does not improve the flame retardancy of epoxy acrylate after added up to 40 wt%. The synergic effects were clearly observed for epoxy acrylate containing DECA/TCEDP combined flame retardants.

Keywords : epoxy, flame retardant, montmorillonite, UL-94V, UV.

서 론

Epoxy acrylate는 중합 및 경화를 위한 이중결합을 함유하는 epoxy 화합물로 빠른 경화 속도와 높은 내열성을 갖는 대표적인 UV 경화형 수지다.¹ 플라스틱, 종이, 목재, 금속 등의 코팅용 재료와 잉크 및 접착제와 같은 폭넓은 분야에 활용되어 왔으며 최근 전자 제품 시장의 괄목할 만한 성장으로 회로 기판과 같은 전자 부품 용도로의 수요가 급증하고 있는 실정이다. 특히 전자 부품의 경우 필수적으로 우수한 내열성 또는 난연성을 가진 소재가 요구되기 때문에 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.²⁻⁴

가연성 소재인 고분자에 난연성을 부여하기 위해서는 단량체 또는 올리고머를 화학적으로 개질하거나 첨가제로서 난연제를 혼합하

는 방법이 동원된다. 최근에는 인을 함유한 단량체 또는 올리고머를 고분자 주사슬에 화학적으로 결합시켜 난연성을 부여하는 연구 결과가 발표되고 있는데 인계 난연제는 할로겐 원소에 비해 연소가 진행되는 동안 무독성의 비부식성 휘발물을 발생시킨다는 장점을 갖고 있다.⁵ 연소 시 polyphosphoric acid의 생성과 이에 수반되는 재(char)의 형성이 고분자의 연소를 막는 주요 메커니즘으로 알려져 있다. 반면 첨가제로서 난연제를 도입하는 것은 공정이 단순하다는 장점이 있지만 이에 따른 기계적 성질의 저하가 수반된다는 단점을 안고 있다. 특히 할로겐계 난연제는 연소시 발생하는 연기의 유독성 및 부식성 등이 문제가 되고 있다.⁶

Ma와 Chiang은 epoxy acrylate에 phosphine oxide 유도체를 도입시켜 UV 경화를 통해 얻어진 고분자 필름의 경우 열 안정성 및 난연성이 증대됨을 보고한 바 있다.⁷ Ding과 Shi 역시 cyclophosphazenes을 epoxy acrylate와 블렌딩하여 뛰어난 난연성을 갖

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: minkyee@knu.ac.kr

는다는 것을 확인하였다.⁸ 보다 흥미로운 결과는 Jang 등이 발표한 것으로 paper-sludge/폐놀 수지 복합체에 서로 다른 종류의 난연제를 혼합하여 첨가할 경우 난연성 향상에 시너지 효과를 기대할 수 있다고 주장하였다.⁹ 이러한 혼합계 난연제(combined flame retardants)는 특히 $Al(OH)_3$ 와 같은 금속 수산화물을 도입할 경우 기계적 물성의 저하도 줄일 수 있는 것으로 확인되었다.

본 연구에서는 대표적인 인 및 할로젠계 난연제와 금속 수산화물인 $Mg(OH)_2$ 를 서로 다른 조성으로 epoxy acrylate에 첨가하여 UV 경화시키고 각 성분들의 함량에 따른 난연 효과를 조사하였다. 또한 유기화 처리된 montmorillonite(MMT)인 Cloisite 30B를 보강제로 첨가했을 때 난연 특성에 대한 시너지 효과와 최종 경화물의 인장 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용한 epoxy acrylate는 Bisphenol A 타입의 epoxy diacrylate인 Ebecryl 600(EB 600)으로 SK UCB로부터 제공 받았다. UV 경화를 위한 광 개시제로는 Ciba Chemical사의 Irgacure 184(1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone)를 사용하였다. 인계 난연제로는 2,2,2-trichloroethyl dichlorophosphate(TCEDP, Cl함량 : 67 wt%)를, 브롬계 난연제로는 decabromodiphenyl oxide(DECA, Br함량 : 84 wt%)를, 그리고 금속 수산화물로 $Mg(OH)_2$ 를 Aldrich Chemical로부터 구매하여 사용하였다. 유기화 처리된 montmorillonite(MMT)로는 Southern Clay Products사의 Cloisite 30B를 사용하였다.

분석 시편 제조 점도를 떨어뜨리기 위해 80 °C로 가열한 EB 600에 난연제 및 MMT를 조성별로 첨가한 후 같은 온도에서 약 5분간 기계식 교반기로 혼합하였다. 0.3 phr의 광 개시제를 첨가한 후 다시 3분간 혼합한 다음 glass mold에 붓고 중압 수은 램프(UVA spot 400/T, Dr. Hönle, Germany)가 장착된 UV 챔버로 옮겨 질소 분위기 하에서 약 5분간 광 경화를 시켜 최종 시편을 얻었다.

측정. 난연제의 첨가에 의한 경화 지연이나 전환율의 저하 여부를 확인하기 위해, 각기 다른 시간 동안 UV 조사시킨 시편을 Perkin-Elmer사의 DSC 7(differential scanning calorimeter)을 이용해 등온 및 비등온 경화 반응 시 얻어지는 DH 값을 구하였고, 다음 식 (1)에 대입하여 전환율(X)을 구하였다.¹⁰

$$X = (\Delta H_s - \Delta H_{res}) / \Delta H_s \quad (1)$$

ΔH_s : total heat of reaction

ΔH_{res} : residual heat of reaction

MMT가 첨가된 시편의 경우 MMT의 분산 정도를 확인하기 위해 Philips사의 PW1830 X-ray diffractometer($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)를 사용하였다. 시편의 난연 특성은 Underwriters Laboratory(UL) 규격을 기준으로 단일 또는 이성분계 난연제의 함량에 따른 연소시간의 변화를 측정하였다. 본 연구에서는 UL94V 방법을 택하였으며 구체적인 시험 방법은 ASTM D3801-87 규정을 참고하여 각 시편에 대해 10회씩 시험하여 평균 연소시간(average combustion

time)의 총 합을 결과로 취하였다. 시편의 인장 특성은 Instron사의 UTM(model 4465)을 이용하여 인장 탄성률 및 변형률을 측정하였으며, 실험은 crosshead speed를 150 mm/min로 ASTM D638 규정을 따라 행하였다. 결과는 5개의 시편의 측정 결과의 평균치를 취하였다.

결과 및 결론

전환율. Figure 1과 2는 각각 난연제로 TCEDP 및 DECA를 첨가한 시편의 난연제 함량에 따른 전환율을 나타낸 것이다. EB 600/TCEDP계의 경우 조사시간 1분 내외에서 80% 정도의 전환율을 나타내고, 이후 서서히 증가하여 조사시간 5분에서 80~85% 범위의 최종 전환율을 나타냈다. 이것은 난연제를 넣지 않은 시편보다 동일 조사시간에서 5~6% 정도 낮은 값이다.

반면 DECA를 난연제로 도입한 시편의 경우 조사시간 30초 전후로 80% 정도의 전환율을 나타냈으며, 이후 서서히 증가하여 조사시간 5분에서의 최종 전환율은 난연제 함량에 관계없이 89~92% 수준으로 높게 나타났다. 이를 통해 TCEDP는 epoxy acrylate의 경화를 다소 지연시키며 최종 전환율을 떨어뜨리는 결론을 얻을 수 있으며, 이는 난연제와 epoxy acrylate간의 상용성의 차이에 기인하는 것으로 추측된다.

MMT의 분산정도. Figure 3과 4는 난연 특성의 시너지 효과를 얻기 위해 epoxy acrylate에 난연제로 TCEDP와 DECA 외에

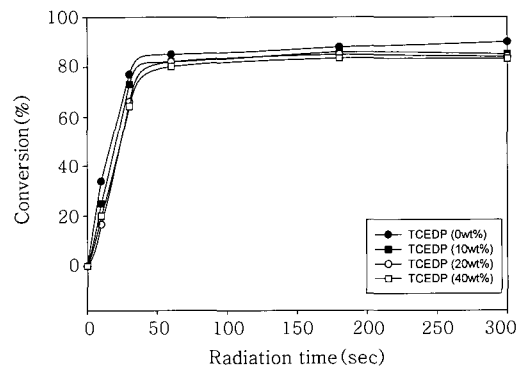


Figure 1. Conversion of EB 600/TCEDP flame retardant system.

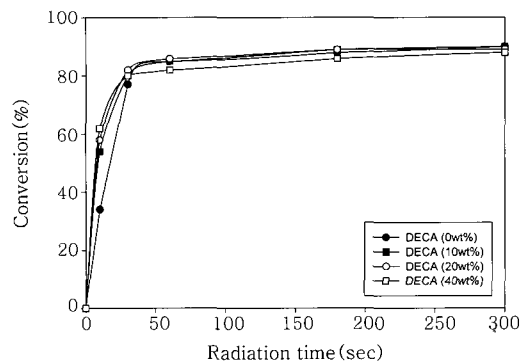


Figure 2. Conversion of EB 600/DECA flame retardant system.

MMT를 첨가한 시편의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 난연제의 종류와 관계없이 넓은 영역에서 완만한 피크 특성을 보이며 MMT 자체에서 관찰되던 5.7° 부근의 약한 회절 피크가 존재하는 것으로 보아, 고분자 사슬이 일부 삽입되면서 MMT가 불규칙한 층간 간격을 가지며 고분자 내에 분산되어 있는 삽입형 나노 복합체를 형성함을 확인할 수 있다.

난연 특성. Table 1은 세 종류의 난연제를 각각 함량별로 첨가한 시료의 UL-94 vertical burning 테스트 결과를 나타낸 것이다. 5개의 막대 형태의 시편을 수직으로 고정시키고 그 아래에 의과용

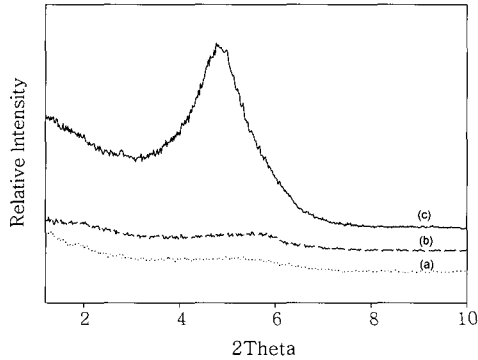


Figure 3. XRD patterns: (a) EB600/TCEDP(5 wt%)/MMT(5 wt%), (b) EB600/TCEDP(10 wt%)/MMT(10 wt%), and (c) pristine Cloisite 30B.

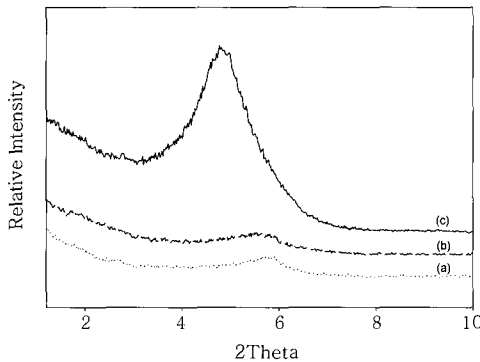


Figure 4. XRD patterns: (a) EB600/DECA(5 wt%)/MMT(5 wt%), (b) EB600/DECA(10 wt%)/MMT(10 wt%), and (c) pristine Cloisite 30B.

Table 1. UL-94V Test Results of Epoxy Acrylate with Various Frame Retardants

Composition (wt%)	Total burning time (s)	Drip	UL-94V Classification	
TCEDP	10	248	No	V-1
	20	36	No	V-0
	40	15	No	V-0
DECA	10	250	No	V-1
	20	35	No	V-0
	40	11	No	V-0
Mg(OH) ₂	10	729	Yes	Fail
	20	664	No	Fail
	40	507	No	Fail

탈지면을 둔 다음 분선 버너로 시편을 연소시켰다. 두 차례에 걸쳐 10초간 불꽃을 가한 후 총 연소시간을 측정해 등급을 결정하였다. 인 및 브롬계 난연제인 TCEDP와 DECA를 첨가했을 경우 모두 20 wt% 이상의 함량에서 V-0급의 우수한 난연 효과를 보이지만, 금속 수산화물인 Mg(OH)₂는 40 wt%가 첨가되어도 별다른 난연 효과가 나타나지 않는 결과를 얻었다.

TCEDP는 열분해 과정 중 고분자인 epoxy diacrylate의 재(char)로의 변환을 증대시킴으로써 기체상을 포함하는 가연성 탄소의 형성을 감소시키기 때문에 즉 고체상에서 난연 효과가 발현되는 것으로 알려져 있다.⁵ 반면 DECA는 라디칼 형성(Br·)을 통해 주로 증기 상(vapour phase)에서 난연 특성을 발휘한다.¹¹ Mg(OH)₂는 고온에서 물을 발생시켜 연소 시 연소를 지탱하는 가연성 물질을 희석시키고 열을 흡수함과 동시에 재를 형성시켜 지속적인 연소를 차단하여 난연성을 부여한다. 그러나 많은 연구 결과에서 Mg(OH)₂는 단독으로 사용할 경우 최소 50 wt% 이상 도입되어야 적절한 수준의 난연성을 나타내는 것으로 알려져 있으며,¹²⁻¹⁴ 이는 본 실험에서 관찰된 것과 같이 40 wt%를 첨가해도 낮은 난연성을 보이는 결과들과 잘 일치한다.

인 및 할로젠계 난연제에 MMT를 난연 보조제로 첨가했을 때, 혹은 두 종류의 난연제를 서로 혼합해 사용했을 때 난연 특성에서 시너지 효과를 관찰한 연구 결과가 여러 차례 보고된 바 있다.^{15,16} 본 연구에서는 TCEDP 및 DECA 두 난연제를 MMT와 각각 동일 비율로 올리고머에 혼합하여 시편을 제조하고 앞서와 마찬가지로 UL-94V 테스트를 실시하여 그 결과를 Table 2에 정리하였다. TCEDP/MMT 혼합계의 경우 각각 10 wt%를 첨가해야 V-1급의 난연 효과를 얻을 수 있는 반면, DECA/MMT 혼합계는 동일한 함량 비에서 V-0급의 난연 효과를 나타냈다. 이것은 동일 함량에서 각 난연제에 포함된 염소(67 wt%) 및 브롬(84 wt%)의 함량 차이에 기인하는 것으로 추측되지만 Table 1과 2의 결과를 비교해보면 두 경우 MMT 첨가로 인한 뚜렷한 시너지 효과는 보이지 않는 것으로 판단된다.

고분자 내에 분산된 MMT는 연소 시 고분자 표면에 일종의 barrier를 형성하고 이것이 외부로부터의 산소 및 열전달을 차단시켜 고분자의 분해가 지연되는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 앞선 XRD 결과와 연관시켜 볼 때 MMT의 분산 정도는 고분자의 난연 특성에 크게 영향을 주지 않는 것으로 보인다.

Table 2. UL-94V Test Results of Epoxy Acrylate with Combined Flame Retardants

Amount of flame retardants (wt%)	Total burning time (s)	Drip	UL-94V Classification	
TCEDP/MMT	5 : 5	372	No	Fail
	10 : 10	173	No	V-1
DECA/MMT	5 : 5	242	No	V-1
	10 : 10	36	No	V-0
Mg(OH) ₂ /MMT	5 : 5	811	No	Fail
	10 : 10	693	No	Fail
TCEDP/DECA	5 : 5	51	No	V-0
	10 : 10	14	No	V-0

한편, MMT 대신 인과 브롬계 난연제를 동일한 함량비로 혼합한 TCEDP/DECA계는 각각 5 wt%의 소량이 첨가되었음에도 불구하고 단일 난연제를 사용하는 경우나 MMT를 첨가한 경우보다 더 우수한 난연 효과를 나타내는 것을 알 수 있다. 인과 브롬계 난연제를 혼합한 이성분계 난연제를 high impact polystyrene(HIPS), ABS, poly(methyl methacrylate) (PMMA), polycarbonate 그리고 PET와 같은 고분자에 도입했을 경우 단일 난연제를 사용하는 것보다 난연 효과가 더 향상되는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁻²⁰ J. Green은 브롬화 처리된 인산(brominated-phosphate)인 Reofos PB-460을 polycarbonate/ABS 블렌드에 첨가하여 난연 특성에 있어서 시너지 효과를 관찰한 바 있다.²¹ 또한 I. W. Shim 등은 인과 염소를 함유하는 폴리우레탄 난연 도료를 제조하여 인과 염소기의 시너지 효과에 의한 난연성 향상을 확인한 바 있다.²² 본 연구에서도 MMT와 같은 무기물을 첨가한 경우에 비해, 유기계 난연제를 같이 사용했을 때 두 난연제간의 시너지 효과가 더 우수한 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 단일 난연제를 사용한 경우보다 소량을 도입해도 같은 난연 효과를 기대할 수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

인장 특성. Figure 5는 난연제로 TCEDP, DECA 그리고 Mg(OH)₂를 첨가한 시료의 난연제 함량에 따른 인장 탄성률의 변화를 나타낸 것이다. 난연제의 함량이 10 wt%일 때까지는 탄성률이 다소 상승하지만 20 wt% 이상에서부터 감소하는 경향을 보였으

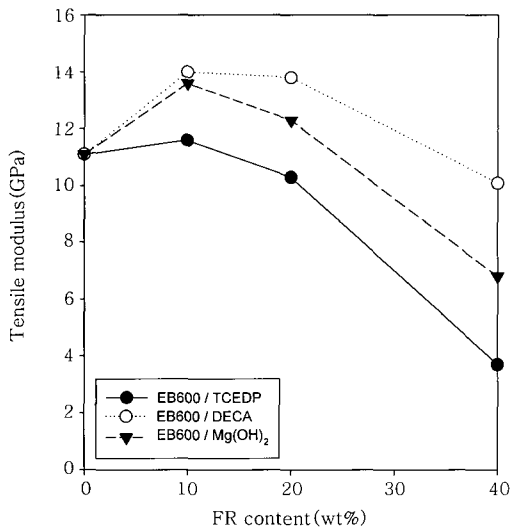


Figure 5. Tensile modulus of epoxy acrylate with various flame retardants.

Table 3. Tensile Properties of Epoxy Acrylate with Combined Flame Retardants

	Amount of	Modulus (GPa)	Elongation (%)
	flame retardants (wt%)		
TCEDP/MMT	5 : 5	12.7	2.36
	10 : 10	5.9	1.22
DECA/MMT	5 : 5	12.2	4.14
	10 : 10	8.2	2.32
TCEDP/DECA	5 : 5	13.4	2.03
	10 : 10	12.3	3.17

나 TCEDP나 DECA는 20 wt% 이상에서 V-0급의 난연성을 갖기 때문에 난연제 도입에 따른 기계적 물성의 손실은 크지 않은 것으로 생각된다. 한편, Mg(OH)₂의 경우 20 wt%까지 탄성률에 대한 보강효과를 보였으나 그 이상의 함량에서는 크게 저하되는 것을 알 수 있다.

MMT를 난연 보조제로 첨가한 시편의 인장 특성을 Table 3에 나타내었다. 첨가된 MMT가 인장 탄성률에 미치는 영향은 사용된 난연제의 종류에 따라 다르게 나타났다. 결과에서 TCEDP 및 DECA와 같은 인 및 브롬계 난연제를 사용한 경우 MMT의 함량이 5 wt%일 때는 epoxy acrylate 단독일 때(11.1 GPa) 보다 약간 높은 탄성률을 보였으며 이것은 분산된 MMT 층에 의한 보강 효과로 판단된다. 그러나 함량이 10 wt%로 증가한 경우 미분산된 MMT 덩어리의 존재로 인해 오히려 탄성률이 크게 저하되는 것이 확인되었다. 앞서 시편의 난연 특성에 대한 결과와 종합해 볼 때 epoxy acrylate에 브롬계 난연제인 DECA를 도입한 경우에는 물성의 큰 저하 없이 난연성에 있어서 MMT에 의한 시너지 효과까지 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

인 및 브롬계 난연제를 동일 비로 혼합한 계는 난연제의 함량이 각각 10 wt%에서도 탄성률의 저하가 나타나지 않았으며 결과를 통해 이 두 난연제의 혼합은 물성의 저하 없이 낮은 함량에서 우수한 난연성을 부여할 수 있는 방법으로 판단된다.

결론

UV경화형 수지인 epoxy acrylate의 난연성을 증대시키기 위해 인과 브롬 및 금속 수산화물 난연제를 각각 함량별로 도입하여 난연 효과를 조사하고 난연제의 첨가에 의한 기계적 물성의 변화를 함께 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

함 할로젠 인계 난연제인 2,2,2-trichloroethyl dichlorophosphate(TCEDP)와 브롬계 난연제인 decabromodiphenyl oxide(DECA)는 20 wt% 정도 도입될 경우 UL-94V 테스트에서 V-0급의 우수한 난연 특성을 보인 반면, 금속 수산화물인 Mg(OH)₂가 첨가된 계는 40 wt%가 첨가되어도 V-1급의 난연 효과를 얻을 수 없는 것으로 확인되었다. 이는 Mg(OH)₂의 경우에는 난연 효과를 부여할 수 있는 수준의 함량 비에 도달하지 못했기 때문인 것으로 추측된다. 인 및 브롬계 난연제는 낮은 함량에서 탄성률과 같은 기계적 물성이 증가하였으나 V-0급의 난연 효과를 얻을 수 있는 20 wt% 이상부터는 탄성률이 다소 저하하는 것으로 확인되었다.

난연 특성의 증대와 탄성률의 저하를 줄이기 위해 montmorillonite(MMT, Cloisite 30B)를 난연제와 동일 함량 비로 첨가한 결과 DECA/MMT계의 경우 10 wt%의 함량으로도 V-0급의 우수한 난연 효과가 나타났으나 MMT 첨가에 의한 시너지 효과는 관찰되지 않았다. 그러나 인장 탄성률의 경우 함량이 증가될수록 다소 저하되는 것으로 확인되었는데 이것은 미분산된 MMT 덩어리의 존재에 기인하는 것으로 생각된다.

인과 브롬계 난연제를 동일 함량 비로 혼합해서 도입할 경우 단독으로 사용하는 것보다 절반 정도 낮은 함량에서도 탄성률의 저하 없이 탁월한 난연 효과가 관찰되어 인과 브롬의 시너지 효과도 기대할 수 있는 것으로 확인되었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국산업기술재단 지정 경북대학교 지역 혁신 인력양성 2차년도 사업과 관련된 연구로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Hong, *UV Radiation Coating*, Chosun University Press, 2002.
2. G. Pal and H. Macskav, *Plastics, Their Behavior in Fires*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
3. W. C. Kuryla and A. J. Papa, *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, N. Y., 1973-1978.
4. D. K. Chattopadhyay, S. S. Panda, and K. V. S. N. Raju, *Prog. Org. Coat.*, **54**, 10 (2005).
5. S. Jahromi, W. Gabrielse, and A. Braam, *Polymer*, **44**, 25 (1993).
6. Y. Tanaka, *Epoxy Resin Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, N. Y., 1998.
7. C. L. Chiang and C. C. M. Ma, *Eur. Polym. J.*, **38**, 2219 (2002).
8. J. Ding and W. Shi, *Polym. Degrad. Stabil.*, **84**, 159 (2004).
9. J. S. Jang, H. S. Chung, M. H. Kim, and H. J. Sung, *Polym. Test.*, **19**, 269 (2000).
10. J. D. Nam and K. J. Ahn, *Polym. Sci. Tech. (Korea)*, **6**, 459 (1995).
11. S. B. Kwak, S. D. Hwang, J. D. Nam, J. S. Ko, H. K. Choi, and J. H. Kong, *Polymer (Korea)*, **26**, 260 (2002).
12. P. R. Hornsby, *Fire Mater.*, **18**, 269 (1994).
13. J. Wang, M. Y. Tung, F. Ahmad, and P. R. Hornsby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1425 (1996).
14. Z. Z. Wang, B. J. Qu, W. C. Fan, and D. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 206 (2001).
15. S. J. Park, S. W. Song, J. R. Lee, B. G. Min, and J. S. Shin, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **15**, 41 (2004).
16. J. H. Lee, J. H. Nam, D. H. Lee, M. D. Kim, J. H. Kong, Y. K. Lee, and J. D. Nam, *Polymer (Korea)*, **27**, 569 (2003).
17. J. P. Kim, S. G. Lyu, K. S. Bae, and S. G. Sur, *Polymer (Korea)*, **25**, 263 (2001).
18. C. P. Yang and T. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3005 (2006).
19. C. P. Yang and T. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 2239 (1989).
20. C. P. Yang and T. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 3551 (1989).
21. J. Green, *Polym. Degrad. Stabil.*, **54**, 189 (1996).
22. I. W. Shim, H. J. Jo, H. S. Park, S. K. Kim, and Y. G. Kim, *Polymer (Korea)*, **30**, 238 (2006).