

다양한 아민 단량체로 합성한 무색투명 폴리이미드 필름 특성

최일환 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2010년 3월 7일 접수, 2010년 4월 17일 수정, 2010년 5월 12일 채택)

Characterization of Colorless and Transparent Polyimide Films Synthesized with Various Amine Monomers

Il Hwan Choi and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730–701, Korea

(Received March 7, 2010; Revised April 17 2010; Accepted May 12, 2010)

초록: 무수산인 4,4'-(4,4'-isopropylidene-diphenoxy)bis(phthalic anhydride) (BPADA)와 아민계인 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFB), bis(3-aminophenyl)sulfone (APS), 4,4'-methylene-bis-(2-methylcyclohexylamine) (MMCA), bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone (BAPS)에 melamine을 각각 5 몰%로 반응시켜 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc) 용매 속에서 폴리아미산(poly(amic acid), PAA)들을 얻었다. 용액 상태의 PAA를 캐스팅하여 각각 다른 반응 온도에서 열처리를 통해 무색 투명한 폴리이미드(PI) 필름을 얻었다. PI의 열적 성질, 광학적 특성을 다양한 아민 구조의 변화에 따라 조사하였으며, 열적 성질은 differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), thermomechanical analysis (TMA)를 이용해 측정하였고, 광학적 투명도는 색차계(spectrophotometry)를 이용하였다. 제조된 모든 필름의 열 팽창계수는 48.53–64.24 ppm/°C 사이의 값을 얻었으며, 모든 필름 시료의 노란색 지수(yellow index, YI)는 3 이하를 나타내었다.

Abstract: A series of poly(amic acid)s(PAAs) was prepared by reacting 4,4'-(4,4'-isopropylidene-diphenoxy)bis(phthalic anhydride) (BPADA) as the anhydride monomer and 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFB), bis(3-aminophenyl)sulfone (APS), 4,4'-methylenebis-(2-methylcyclohexylamine) (MMCA), or bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone (BAPS) as the amine monomer with 5 mol% melamine in *N,N*-dimethylacetamide (DMAc). Colorless and transparent polyimide (PI) films were obtained by casting the PAAs at various heat treatment temperatures. The thermo-mechanical properties and optical transparency of the PI films were investigated. The thermal properties of the PI films were examined using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and thermomechanical analysis (TMA), and their optical transparency were measured by spectrophotometry. The coefficient of thermal expansion (CTE) and yellow index (YI) values of all samples were in the range of 46.89–64.24 ppm/°C and < 3.0, respectively.

Keywords: colorless PI, melamine, films, thermal property, optical transparency.

서 론

폴리이미드(polyimide, PI)는 우수한 절연특성, 내후성, 내열성의 비결정 고분자로, 고강도와 낮은 열 팽창성을 가지므로 특수 엔지니어링 플라스틱으로 분류된다.^{1–6} 그동안 이와 같은 특성을 보다 향상시키고자 주로 방향족 PI가 개발되었고, 현재 수많은 연구가 진행되고 있다.^{7,8} 현재는 PI 분자 내에 도입된 구조에 따라 에테르 이미드(ether imide),^{9–11} 아미드 이미드(amide imide)¹² 등과 같은 다양한 종류의 PI 수지가 사용되고 있으며 전자, 기계, 성형품, 항공분야와 같은 여

러 고부가가치가 있는 분야에서 주로 사용된다.^{13–15} 이들 중 PI가 주로 사용되는 부분은 필름으로, 구리 도선과 함께 유연성 기판(flexible substrate)으로¹⁶ 널리 사용되고 있다. PI는 불용 불융의 단점을 가지므로^{17,18} 보통 아민과 무수물의 중합체인 폴리아미산(polyamic acid, PAA)을 제조하여 열적, 혹은 화학적 이미드화 방법으로 최종 가공을 하게 되는데, 일반적으로 필름제조에는 추가의 용매가 사용되며, 여러 공정을 거치게 되는 화학적 이미드화 방법보다 공정이 간단한 열적 이미드화 방법이 주로 사용된다.^{19–22}

PI 필름은 CTC(charge transfer complex)²³ 이론에 의해 특유의 짙은 색을 나타내고, 그에 따라 외장 재료로는 많은 제약을 받게 된다.^{24,25} CTC는 방향족 PI의 특성상 PI 주시슬에 존재하는 수많은 π

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: changjinhae@hanmail.net

전자들이 인접한 사슬로의 전이를 통해서 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 특유의 색을 나타내게 된다. 이와 같은 색을 제거하기 위하여 주사슬에 설펴(sulfone),²⁶ 이소프로필리덴(isopropylidene)과^{27,28} 같은 직선형이 아닌 사슬 구조를 갖는 단량체를 도입하여 비결정 성질을 증대시키거나, 전기음성도가 강한 플루오린(-F, -CF₃)이^{27,28} 치환된 단량체를 이용하여 π 전자들의 이동을 차단하여 무색 투명한 PI를 제조할 수도 있다. 그러나 이와 같은 구조를 도입할 경우 반대로 고분자의 열 특성과 기계적 성질을 저하시킬 수 있는 단점도 가진다.

최근에 PI의 물성을 증가시키고자 다관능기를 가지는 아민을 이용하여 기존의 PI에 비해 우수한 물성을 갖는 가교된(cross-linking) 형태의 이미드가 연구되었다.²⁹⁻³¹ 멜라민은 가교화할 수 있는 아민으로 포름알데히드(formaldehyde)와 함께 열 경화성 수지로의 제조가 가능하여 고내열성과 고강도를 요구되는 곳에 널리 이용되고 있다.^{32,33}

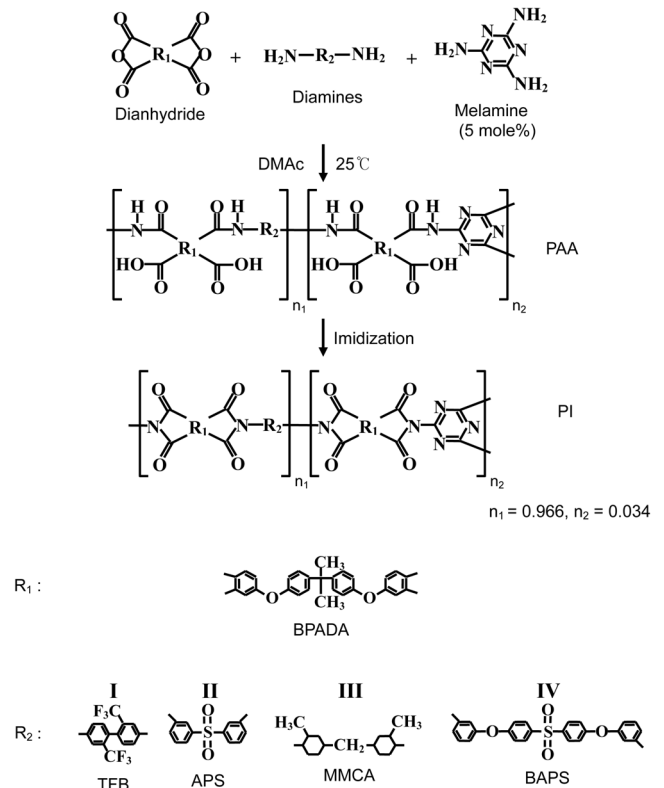
본 연구는 주사슬에 이소프로필리덴 구조를 도입하여 비결정 성질을 증대시킬 수 있는 무수물 단량체와 굽은 사슬구조 및 지방족 구조를 갖거나 강한 전자 끌개기를 가져 CTC를 낮출 수 있게 설계된 아민계 단량체, 그리고 가교된 구조가 가능한 멜라민 단량체들을 이용하여 우수한 열적 특성 및 광학 성질을 갖는 PI 필름을 제조하고자 한다.

실험

재료. 본 연구에서 사용된 재료로 무수물인 4,4'-(4,4'-isopropylidene-diphenoxy)bis(phthalic anhydride) (BPADA)와 멜라민은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였고, 아민계로 사용된 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFB), bis(3-aminophenyl)sulfone (APS), 4,4'-methylenebis-(2-methylcyclohexylamine) (MMCA), 그리고 bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone (BAPS)는 TCI사에서 각각 구입하여 사용하였으며, 용매로는 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)를 Aldrich사로부터 구입하여 molecular sieve(4 Å)를 넣어 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

PAA의 합성 및 PI 필름 제조. Scheme 1에 본 연구에서 사용된 PI의 구조, 출발 물질 및 합성 과정, 열처리에 따른 PI의 구조적 변화를 보였으며, 아울러 합성된 PI 필름의 다양한 구조도 나타내었다. 예를 들어, BPADA와 TFB를 이용한 PAA의 합성 방법은 다음과 같다: BPADA 1.9 g(3.62×10^{-3} mole)을 DMAc 12 mL 들어있는 100 mL 일구 플라스크에 넣고, TFB 1.1 g(3.44×10^{-3} mole)과 멜라민 1.5×10^{-2} g(1.21×10^{-4} mole)을 DMAc 12 mL가 들어 있는 250 mL 삼구 플라스크에 넣는다. 플라스크에 담긴 두 용액을 상온에서 약 1시간 가량 질소 기류 하에서 녹인 후 BPADA 용액을 TFB와 멜라민이 담긴 250 mL 구 플라스크에 천천히 떨어뜨린다. 이때, 떨어뜨리기 전의 두 용액은 0 °C로 낮춘 후 섞인 두 용액을 0 °C에서 1시간, 상온에서 14시간 교반하여 PI의 전구체인 PAA 용액을 얻으며, 이때 용매와 PAA의 고형분은 약 12 wt%를 유지한다.

얻어진 PAA 용액을 표면이 고른 유리판에 고르게 펼쳐 50 °C의 진공오븐에서 1시간 동안 천천히 DMAc를 제거하면서 PAA를 안정하게 유지시킨다. 이후 80 °C에서 진공상태로 두어 진공상태의 끓는점이 약 85 °C인 DMAc를 천천히 PAA의 표면에 영향을 받지 않는 온도



Scheme 1. Synthetic routes for PI films with various diamines.

Table 1. Heat Treatment Conditions of PI Films with Various Diamines

Sample	Temperature (°C)/Time (hr)/Pressure (Torr)		
PAA	0/1/760 → 25/14/760 → 50/2/760 → 80/1/1		
PI	110/0.5/1	→ 140/0.5/1	→ 170/0.5/760 → 200/0.5/760 → 230/0.5/760 → 250/0.5/760

에서 제거한다. 이렇게 얻어진 유리판에 코팅된 PAA 필름을 110, 140 °C에서 각각 진공상태를 유지하여 완전히 제거되지 않은 DMAc 및 이미드화 반응시 생성되는 물 분자를 동시에 제거한다. 이후 질소기류 하에서 170, 200, 230, 250 °C에서 각각 30분 동안 각각 열처리를 하여 최종 PI 필름을 제조하였다. 자세한 PI의 합성 조건에 따른 열처리 조건을 Table 1에 나타내었다. 합성된 PI 필름은 불산(HF) 5 wt% 수용액에 약 24시간 담근 후에 천천히 유리판에서 떼어낸다.

특성 조사. 제조된 PI 필름의 열 특성을 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC, METTER DSC823e)와 열 중량 분석기(TGA, TA instrument TA Q-500)를 이용하였으며, 승온 속도는 20 °C/min으로 질소분위기 속에서 측정을 하였다. 열-기계적 성질을 조사하기 위하여 열-기계 분석기(TMA, TA instrument TMA2940)를 이용하여 승온 속도 10 °C/min으로 하중은 5 g 조건에서 측정하였고, 50~150 °C까지의 선 팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 계산하였다.

광학적 특성을 관찰하기 위하여 각각 43~50 μ m 두께의 샘플을 준비하여 색차계(KONICA MINOLTA CM-3600D)로 측정하였고,

동일한 샘플로 UV-Vis. spectrometer (SHIMADZU UV-3600)를 사용하여 200~800 nm 영역까지 1 nm 단위로 측정을 하였다.

결과 및 토론

열적 성질. DSC에 의한 열적 성질 측정 결과들을 Table 2에 나타내었으며 I, II, III, IV 모두 4 종류 PI의 T_g 값이 각각 214, 197, 173, 184 °C에서 나타났다. I 구조의 경우 4종류의 PI 중 가장 강직한 사슬 구조로 고온에서 분자사슬의 유동성이 떨어지므로 T_g 가 가장 높게 나타났다. II 구조는 설펜(sulfone -SO₂-)이 도입된 구조로 강직한 사슬을 가지나 분자 사슬이 약 120°로 굽은 형태를 취하므로 분자 내에 자유로운 움직임이 생겨 2번째로 높은 T_g 를 나타내었으며, 구조 III은 헥산 고리(cyclohexane)사이의 메틸렌(methylene) 연결기 및 메틸(methyl) 치환체에 의해 본 구조들 중에서 유일하게 지방족 PI 구조를 가졌기 때문에 방향족에 비해 사슬의 움직임이 자유롭다. IV의 경우에는 II 구조와 유사한 구조를 가지나 2개의 에테르 그룹 때문에 II 구조에 비하면 움직임이 자유롭지만 지방족 구조가 도입된 III보다는 사슬이 움직이는 데에 더 많은 에너지를 필요로 하게 되므로 보다 높은 온도에서 T_g 를 나타내게 된다. Figure 1에 각 단량체 구조에 따른 PI의 DSC결과를 나타내었다.

TGA에 의한 열 분석 결과값을 역시 Table 2에 정리하였고, 그 결과 값을 Figure 2에 보여 주었다. 4 종류의 PI 모두 350 °C 이상의 높은 초기 2% 손실 값(T_D^i)을 나타내었다. I, II, III 및 IV는 각각 437, 392, 368, 518 °C를 나타냈으며 지방족 구조가 도입된 III 구조가 가장 낮은 T_D^i 를 나타내었다. 이는 고온에서 지방족 단량체가 방향족에 비해 초기에는 상대적으로 저온에서 분해가 시작되기 때문으로 설명이 가능하다. BAPS인 IV 구조는 4 종류의 PI 중에서 518 °C로 가장 높은 T_D^i 값을 나타내었는데, 이는 고분자의 반복단위 내에 보다

Table 2. Thermal Properties of PI Films with Various Diamines

Diamine	T_g (°C)	T_D^{ia} (°C)	w_{tr}^{600b} (%)	CTE ^c (ppm/°C)
I	214	437	59	46.89
II	197	392	44	61.59
III	173	368	8	64.24
IV	184	518	64	48.53

^aAt a 2% initial weight-loss temperature. ^bWeight percent of residue at 600 °C. ^cTemperature range of CTE is 50–150 °C.

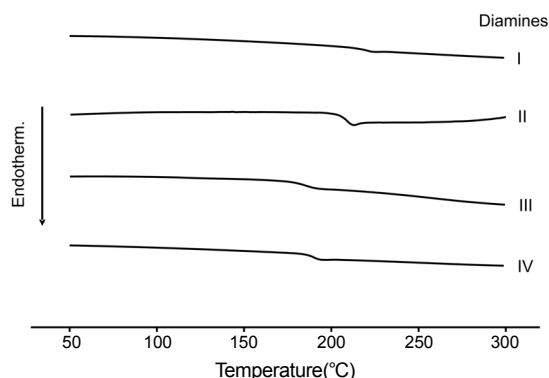


Figure 1. DSC thermograms of PI films with various diamines.

많은 방향족 벤젠 고리를 가지기 때문이며, 용액 중합 시 5 mole%의 멜라민과 무수물인 BPADA 분자, 그리고 BAPS 분자가 다른 구조에 비해 이상적으로 하이퍼 브랜치 형태를 가져 상대적으로 다른 구조에 비해 높은 T_D^i 값을 나타내었다. 600 °C에서의 잔유량(w_{tr}^{600})은 I, II, III, IV의 4 종류의 PI가 T_D^i 값과 동일한 경향성을 가진 결과값으로 나타났다.

PI의 구조에 따른 열 팽창 계수를 각각 측정하여 그 결과 값을 Figure 3에 보였다. 50에서 150 °C 사이의 온도 구간에서 모든 PI 필름의 열 팽창 계수는 46.89~64.24 ppm/°C 사이의 값을 보였다(Table 2 참조). 4 종류의 PI 중 가장 강직한 사슬 구조를 갖는 구조 I가 예상대로 46.89 ppm/°C 값의 가장 낮은 열 팽창 특성을 보였으며, 주사슬에 에테르 그룹을 가지나 가장 이상적으로 하이퍼브랜치 형태를 갖는 구조 IV가 48.53 ppm/°C로 2번째로 낮은 열 팽창 특성을 보였다. 주사슬에 굽은 사슬 구조가 도입된 구조 II와 III는 61.59 ppm/°C와 64.24 ppm/°C로 비슷한 수치를 나타내었다. III의 경우에는 이미 앞에서 설명한대로, 주사슬내의 메틸 치환체의 영향으로 인해 가장 높은 열 팽창 특성을 보였다.

이미드화 반응. 4가지의 시료 중에서 대표적으로 II 구조를 이용해서 PAA가 열처리됨에 따라 PI로 변화된 결과를 FTIR로 측정하였고 이를 Figure 4에 나타냈다. PAA에 존재하는 1541 cm⁻¹인 -NH- 피크가 이미드 고리로 변화하여 -CNC-로 변화하는 1367 cm⁻¹ 피크를 확인하였으며 PI 구조에서는 -NH- 피크가 나타나지 않아 이미드 반응이 완벽하게 이루어졌음을 확인하였다. PAA에서는

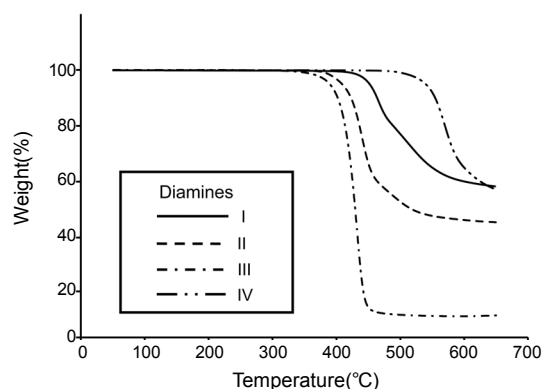


Figure 2. TGA thermograms of PI films with various diamines.

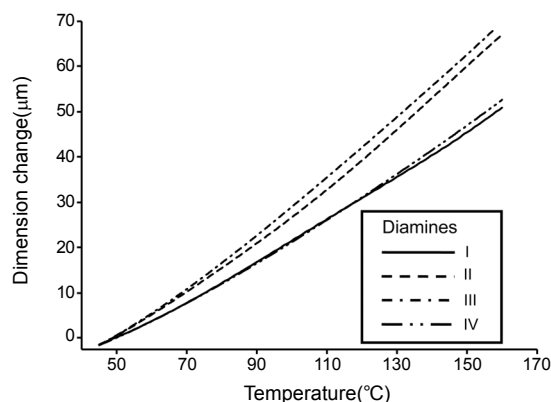


Figure 3. TMA thermograms of PI films with various diamines.

아미드(amide)결합과 산(acid) 그룹에 존재하는 C=O 카르보닐 피크가 이미드화 반응이 진행됨에 따라 이미드 구조를 가지므로, 이미드 구조 내에 존재하는 두 개의 C=O를 가진 카르보닐 구조에서 1724 cm^{-1} 인 대칭과 1780 cm^{-1} 인 비대칭 운동을 각각 확인할 수 있었다.

광학적 투명성. 본 연구에서 얻은 무색 투명한 PI 필름이 각각 단량체 구조에 따라 어떻게 변화되는지 그 정도를 측정하였다. 측정된 필름의 두께는 약 40~50 μm 의 필름을 사용하였다.

각 구조에 따라 제조된 PI 필름의 UV측정 결과를 Table 3과 Figure 5에 각각 나타내었으며, 초기 투과를 나타내는 cut off wavelength(λ_0) 값이 I-IV 등 모든 구조의 단량체에서 400 nm 이하로, 가시광선 이전의 영역에서 빛을 투과하기 시작함을 알 수 있었다. 400 nm에서의 투과율은 61~88%로 비교적 우수한 광학 특성을 나타냄을 확인하였고, DuPont사에서 현재 생산되어 판매하고 있는 Kapton 200 KN과 비교할 때 월등 우수한 빛 투과 특성을 보였다. 실제 제조된 PI의 사진을 Figure 6에 나타냈으며 투명도에서는 약간의 차이가 있었지만 제조된 필름을 통해서 글씨를 읽는 데에는 전혀 어려움이 없었다. 제조된 4 종류의 필름 모두(Figure 6(a-d))가 투명도와 색상

에서 현재 시판되고 있는 DuPont사의 Kapton 200 KN과 비교해도(Figure 6(e)) 월등히 우수하였다.

노란색 지수를 나타내는 YI(yellow index) 값 및 초기 투과도 결과를 역시 Table 3에 나타내었다. I, II, III, IV 4 종류의 YI 값은 모두 3.0 이하를 나타내었다. 이 YI 값은 CTC에 의해 큰 영향을 받지만, I 구조가 주사슬에 강한 전자 끌개기인 트리플루오로 메틸($-\text{CF}_3$) 그룹으로 인해 π 전자의 이동을 힘들게 하여 0.85로 가장 낮은 YI 값을 나타냈으며, 구조 II는 주사슬에 굵은 사슬 구조가 도입되어 보다 비결정 성질이 증대되고 그에 따라 YI 값이 1.59의 수치를 나타내었다. III PI의 경우 주사슬에 지방족 구조의 도입으로, I, II, IV 3종류의 PI에 비해 π 전자의 밀도가 낮아 YI 값이 1.65 값을 나타내었다.³⁴ IV 구조의 경우는 주사슬에 보다 많은 방향족 구조를 가져 열적 특성은 양호하였지만 반대로 주사슬에 π 전자를 보다 많이 가지므로, 다른 구조에 비해 CTC가 더 가능하기 때문에 2.13으로 가장 높은 YI 값을 나타내었다. 그러나 제조된 4 종류의 필름 모두 YI 값이 3.0 이하로 매우 우수한 광학 특성을 나타냄을 확인하였다. 참고로 현재 상용화된 Kapton® 200 KN의 YI 값은 97.50이다.

결론

본 연구에서는 광학적 특성을 증가시키고자 이소프로필리덴 그룹을 갖는 무수물 단량체인 BPADA를 중심으로 아민계 단량체인 트리플루오로 메틸 그룹이 치환된 TFB, 굵은 사슬구조를 갖는 APS, 주사슬에

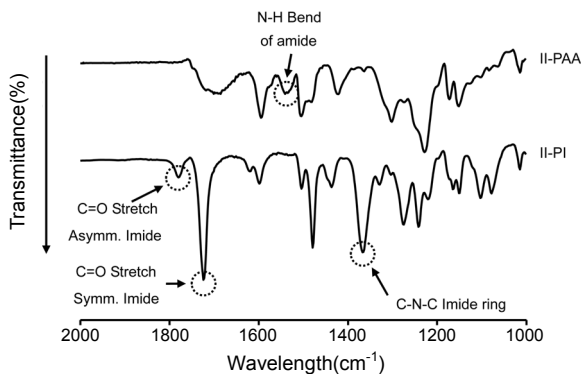


Figure 4. FTIR spectra of II-PAA and II-PI films.

Table 3. Color Coordinates of PI Films with Various Diamines

Diamine	Film Thickness (μm)	λ_0^a (nm)	400 nm ^b trans (%)	YI ^c
I	46	363	75	0.85
II	50	371	61	1.59
III	50	353	88	1.65
IV	43	361	77	2.13
Kapton® 200 KN	52	448	0	97.50

^aCut-off wave length. ^bTransmittance percent at 400 nm. ^cYellow index.

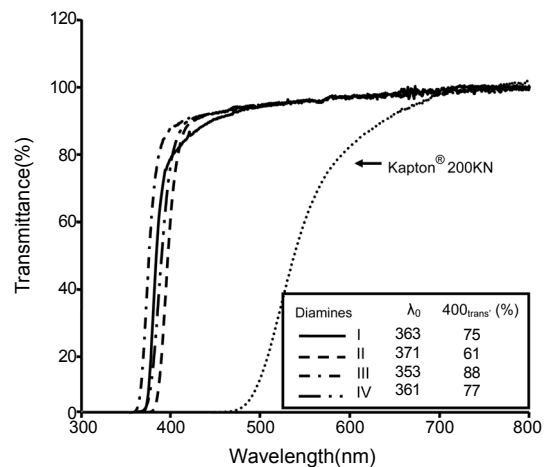


Figure 5. UV-vis. transmittances of PI films with various diamines.



Figure 6. Photographs of PI films with various diamines: (a) I; (b) II; (c) III; (d) IV. Kapton® 200 KN was shown in (e) as a reference.

지방족 그룹 도입을 위한 MMCA, 굽은 사슬과 유연한 연결 고리를 갖는 BAPS를 각각 반응시켰다. 또한 이들의 물성을 증가시키고자 멜라민을 이용하여 가교된 PAA를 제조하였고 단계적인 열처리를 통해 PI 필름을 제조하였다. 제조된 필름은 각종 분석 기기를 통하여 열적 성질 및 광학적 특성을 조사하였다.

제조된 필름의 T_g 는 가장 강직한 사슬 구조를 갖는 I 구조가 가장 높게 나타났으며 동시에 강한 전자 끌개기인 트리플루오로 메틸기로 인해 가장 낮은 YI 값을 보였다. 한편 T_D^i 와 w_R^{600} 값은 가장 이상적으로 네트워크 구조를 갖는 IV가 가장 우수한 특성을 나타내었다. 제조된 필름의 광학적 특성은 Kapton® 200 KN 필름에 비해 모두 우수하였으며 열 팽창 계수는 단량체 구조에 따라 46.53~64.24 ppm/°C 사이의 값을 보였다.

감사의 글: 본 논문은 지식경제부 산업원천 기술개발 사업으로 지원된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. J.-H. Chang, K. M. Park, S.-M. Lee, and J. B. Oh, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2537 (2000).
2. G. P. Wang, T. C. Chang, Y. S. Hong, and Y. S. Chiu, *Polymer*, **43**, 2191 (2002).
3. C.-L. Chung and S.-H. Hsiao, *Polymer*, **49**, 2476 (2008).
4. K. S. Yang, D. D. Edie, D. Y. Lim, Y. M. Kim, and Y. O. Choi, *Carbon*, **41**, 2039 (2003).
5. H.-W. Wang, R.-X. Dong, H.-C. Chu, K.-C. Chang, and W.-C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
6. C.-Y. Yang, S. L.-C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2064 (2005).
7. G. J. Shin, J. H. Chi, W.-C. Zin, T. H. Chang, M. H. Ree, and J. C. Jung, *Polymer(Korea)*, **30**, 97 (2006).
8. W. B. Jang, H.-S. Lee, S. K. Lee, S. H. Choi, D. Y. Shin, and H. S. Han, *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 342 (2007).
9. H. Li, J. Liu, K. Wang, L. Fan, and S. Yang, *Polymer*, **47**, 1443 (2006).
10. X.-L. Wang, Y.-F. Li, C.-L. Gong, T. Ma, and F.-C. Yang, *J. Fluor. Chem.*, **129**, 56 (2008).
11. S. Takahashi and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 7519 (2006).
12. D.-J. Liaw, C.-C. Huang, and W.-H. Chen, *Polymer*, **47**, 2337 (2006).
13. F. Yang, J. Zhao, Y. Li, S. Zhang, Y. Shao, H. Shao, T. Ma, and C. Gong, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2053 (2009).
14. W. B. Jang, D. Y. Shin, S. H. Choi, S. G. Park, and H. S. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
15. J. He, K. Horie, R. Yokota, and F. He, *Polymer*, **42**, 4063 (2001).
16. K. Fairchild, G. Morcan, T. Lenihan, W. Brown, L. Schaper, S. Ang, W. Sommers, J. Parkerson, and M. Glover, *Proceedings of the 47th Electronic Components and Technology Conference*, p 730 (1997).
17. Z. Ge, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1252 (2008).
18. J. Yin, Y.-F. Ye, L. Li, Y.-L. Zhang, Y. Huang, and Z.-G. Wang, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1367 (1999).
19. J. C. Ha, J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
20. H.-S. Jin and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
21. H.-S. Jin and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 256 (2008).
22. M.-H. Park, S.-J. Yang, W. B. Jang, and H. S. Han, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 305 (2005).
23. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
24. K. S. Seo, K. I. Sul, Y. S. Kim, K.-Y. Choi, D. H. Suh, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **31**, 130 (2007).
25. M. Hasegawa, M. Horiuchi, and Y. Wada, *High Perform. Polym.*, **19**, 175 (2007).
26. C. K. Lee, S. Sundar, J. U. Kwon, and H. S. Han, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3612 (2004).
27. J.-S. Park and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **33**, 313 (2009).
28. J.-S. Park and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 580 (2008).
29. S.-J. Park, K. Li, and F.-L. Jin, *Mater. Chem. Phys.*, **108**, 214 (2008).
30. T. Suzuki, Y. Yamada, and Y. Tsujita, *Polymer*, **45**, 7167 (2004).
31. H. Gao, D. Wang, W. Jiang, S. Guan, and Z. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2341 (2008).
32. A. Kandelbauer, G. Wuzella, A. Mahendran, I. Taudes, and P. Widsten, *Chem. Eng. J.*, **152**, 556 (2009).
33. J. Mahler and G. Rafler, *Opt. Mater.*, **12**, 363 (1999).
34. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, 3rd ed., Harcourt College Publishers, New York, 2001.