

무색 투명 폴리이미드 공중합체의 합성 및 물성 비교

주지은 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2014년 7월 4일 접수, 2014년 8월 22일 수정, 2014년 8월 28일 채택)

Syntheses of Colorless and Transparent Copolyimides and Comparison of the Properties of Their Copolyimides

Jieun Ju and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received July 4, 2014; Revised August 22, 2014; Accepted August 28, 2014)

초록: 4,4'-Bipthalic anhydride(BPA)와 2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine(TFB)의 구조에 서로 다른 무수물인 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride(6FDA)와 1,2,4,5-benzotetra carboxylic dianhydride(pyromellitic dianhydride) (PMDA)를 각각 반응시켜 열적 및 화학적 이미드화 반응을 통해 두 가지 시리즈의 폴리이미드 공중합체(copolyimide, Co-PI)를 합성하였다. 합성한 Co-PI를 각각 다른 두 가지 무수물 단량체의 조성에 따라 열적 성질 및 광학적 투명성을 서로 비교 분석하였다. 열적 성질을 증가시키기 위해서는 6FDA보다는 PMDA가 더 효과적이었으나, 광학 투명성에서는 오히려 6FDA가 더 효과적이었다.

Abstract: Two series of copolyimides (Co-PIs) were prepared by reacting 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) and 1,2,4,5-benzotetra carboxylic dianhydride (pyromellitic dianhydride) (PMDA), as dianhydrides based on 4,4'-bipthalic anhydride (BPA) and 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFB) by using thermal- and chemical imidizations. Co-PIs films with different dianhydride monomer compositions were compared in terms of their thermal properties and optical transparencies. The addition of PMDA was more effective than the addition of 6FDA for improving the thermal properties. Meanwhile, 6FDA is more effective in optical transparencies.

Keywords: copolyimide, films, thermal property, optical transparency.

서론

최근 청정 에너지관련 산업 중 특히 태양전지(solar cell)를 활용한 태양광 발전 기술은 큰 주목을 받고 있으며, 이에 따라 태양전지에서 사용되는 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO) 필름 중 하나인 인듐-주석-산화물(Indium-tin-oxide, ITO) 필름은 전도 특성을 가지고 있어 전기 광학, 광전자 공학 분야에 많이 사용되고 있다.¹ 일반적으로 ITO 필름은 높은 온도를 견디는 유리나 결정체 같은 딱딱한 기판 위에 증착하여 사용한다.^{2,3} 그러나 ITO 대신 플라스틱을 사용할 경우에는 대부분이 높은 온도에서 수행되는 증착 공정 중에 손상될 수도 있기 때문에 일반적인 스퍼터링 방법(sputtering method)은 사용이 불가능해진다. 그러나 여러 엔지니어링 플라스틱 중 방향족 폴리이미드(polyimide, PI)는 전자 구조재 및 항공 우주 산업에서 검증된 우수한 열 안정

성을 가지고 있어서 유연한 기판 및 고온 공정을 위한 가능성이 높은 재료로 가능성을 보이고 있다.⁴

방향족 PI는 비교적 결정화도가 낮거나 비결정성 구조를 갖는 고분자로서 투명하고 강직한 사슬구조를 가지고 있으며, 우수한 내열성과 내화학성을 비롯하여 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수 안정성을 가지고 있어 자동차, 우주항공 분야, 전기·전자재료 분야에 널리 사용되고 있다.^{5,6} 최근에는 PI가 유연한 디스플레이(flexible display) 기판에 적용할 수 있는 적합한 물성을 가진다고 알려져 더욱 활발한 연구가 진행되고 있다.^{7,8} 그러나 일반적인 방향족 PI의 경우 우수한 물성을 갖고 있음에도 불구하고 본질적으로 짙은 갈색을 띠고 있기 때문에 무색 투명한 광학적 특성이 요구되는 디스플레이 분야에 적용하기에는 현실적으로 많은 어려움이 있다.⁹

투명한 PI를 합성하기 위해서는 주사슬에 굵은 구조나 비대칭성 치환기가 있어야 하기 때문에 비록 무색 투명한 성질은 만족시키지만, 그와 반대로 열적 성질이 급격하게 감소하게 된다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 투명성은 그대로 유지하면서 전체적인 PI의 열적 성질을 감소시키지 않

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changjinhae@hanmail.net

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

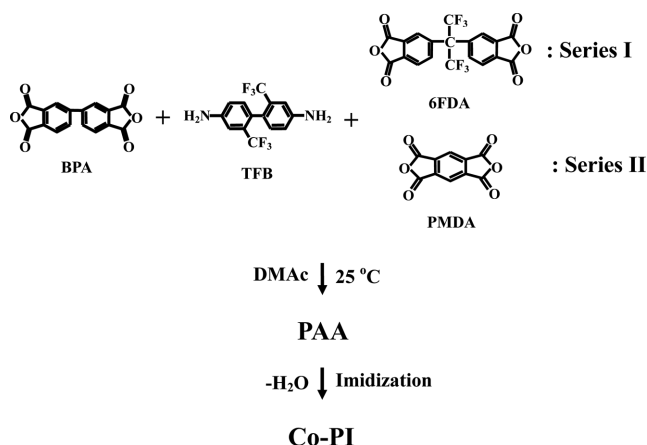
는 강직한 구조의 단량체를 일부 사용하는 공중합체 폴리이미드(copolyimide, Co-PI)가 많이 사용되었다.^{10,11} 이미 여러 연구자들에 의해 발표된 결과로부터 Co-PI 중에서 강직한 구조의 2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine(TFB) 단량체는 무색 투명한 성질을 나타내면서 동시에 유연한 구조의 열적 성질의 단점을 보완 해줄 수 있는 우수한 단량체로 증명되었고, 이미 널리 알려진대로 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride(6FDA) 역시 무색 투명한 성질을 나타내게 된다. 한편으로 강직한 사슬 구조를 가지는 4,4'-bipthalic anhydride (BPA)와 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride(pyromellitic dianhydride) (PMDA) 등은 무색 투명성은 낮지만 전기 음성도가 큰 할로젠 치환체가 없어 환경 친화적이면서도 열 안정성을 높여주는 단량체로 사용되고 있다.¹²

본 연구에서는 강한 전자 끌개기이자 열적으로 안정한 트리플루오르메틸기(-CF₃)를 포함하는 TFB와 강직한 사슬 구조의 BPA를 사용하여 무색 투명해짐으로 생기는 열적 특성의 저하를 최대한 줄여, 광학 특성이 우수한 PI 필름을 만들고자 하였다. 또한 BPA와 TFB에 반응하는 무수물로서 6FDA(series I)과 PMDA(series II)의 두 가지 단량체를 사용해 합성한 Co-PI의 열적 성질 및 광학적 투명성을 각각 측정하고, 그 구조 및 조성에 따른 물성을 서로 비교하였다.

실 험

시약. PI 합성에 사용된 아민인 TFB와 무수물인 BPA, 6FDA, PMDA는 모두 TCI(Tokyo, Japan)사에서 구매하였다. 또한 촉매로 사용된 isoquinoline과 acetic anhydride 역시 TCI(Tokyo, Japan)사에서 구매하였다. 용매로 사용된 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)는 Junsei(Tokyo, Japan)사에서 구매한 후, molecular sieve(4 Å)을 넣어 수분을 완전히 제거하여 사용하였다.

PAA의 합성 및 Co-PI 필름 제조. 본 연구에 사용한 Co-PI 단량체 구조 및 합성 방법을 Scheme 1에 보였으며 Co-PI 조성의 함량 비는 Table 1에 나타내었다. 여러 조성에서는 함량만 다를 뿐 실험 방법은 모두 동일하였으므로 series II 중 B의 합성법을 예로 들어 설명하겠다. 우선 PAA를 얻기 위해 100 mL 삼구 플라스크를 준비한 후 DMAc(5 mL)에 아민 단량체인 TFB 0.3176 g(0.9819×10⁻³ mol)을 넣고 질소 분위기로 0 °C에서 30분 동안 완벽하게 녹인다. 그 뒤 무수물인 BPA 0.2382 g(0.7853×10⁻³ mol)과 PMDA 0.0442 g(0.1966×10⁻³ mol)을 가루(powder) 상태로 동시에 넣어주고 질소 분위기로 0 °C에서 1시간, 상온에서 17시간 동안 격렬하게 교반시킨다. 얻어진 PAA 용액의 화학적 이미드화를 위해 isoquinoline 0.0317 g(0.2454×10⁻³ mol)과 acetic anhydride 0.1261 g(1.2355×10⁻³ mol)을 넣은 후 질소 분위기를 유지한 상태로 적당한 시간 동안 교반시켜 준다. 이때 화학적 이미드화를 위해 장시간



Scheme 1. Synthetic routes of Co-PI.

Table 1. Monomer Compositions of Co-PI Films

Co-PI	TFB (mole)	BPA (mole)	Series I	Series II	Molar ratio
			6FDA(mole)	PMDA(mole)	
A	1.0	1.0	0	0	1:1:0
B	1.0	0.8	0.2	0	1:0.8:0.2
C	1.0	0.6	0.4	0	1:0.6:0.4
D	1.0	0.4	0.6	0	1:0.4:0.6

반응하였을 때에는 젤화(gelation) 현상이 일어나기 때문에 젤화가 일어나지 않도록 30분 정도 교반 후 필름을 제조하였다.

최종적으로 얻어진 PAA 용액은 거른 후 깨끗한 유리판 위에 캐스팅하고 질소 분위기로 상온에서 2시간, 50 °C에서 1시간 동안 안정화시킨다. 이 후 80 °C에서 1시간, 100, 130 °C에서 각각 30분씩 진공 상태에서 사용된 용매를 제거한다. 다시 질소 분위기에서 160, 190, 220, 250, 280, 310, 및 350 °C까지 30분씩 열처리를 통해서 열적 이미드화를 완성하고 유리판을 뜨거운 물에 넣어서 Co-PI 필름을 얻는다. 얻어진 필름의 두께는 52-56 μm이었다.

특성 조사. 제조된 Co-PI 필름의 열적 특성을 조사하기 위해 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC) (SINCO, S-650)와 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA) (TA instrument, Q 500)를 사용하였고, 승온 및 냉각 속도는 질소 분위기에서 분당 20 °C로 측정하였다. 열 팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 측정하기 위해 열 기계 분석기(thermal mechanical analysis, TMA) (SAYCO, Q-6000)를 사용하였으며, 0.1 N의 하중으로 분당 5 °C로 승온시켰다. 광학 특성을 관찰하기 위하여 색차계(spectrophotometer) (KONICA MINOLTA, CM-3600d)로 황색 지수(yellow index, YI)를 측정하였고, 동일한 시료로 UV-vis. spectrometer (SHIMADZU, UV-3600)를 사용하여 광 투과도와 cut-off된 파장(λ₀)을 조사하였다.

결과 및 토론

열적 특성. 무수물과 아민을 이용해서 합성된 Co-PI의 유리 전이온도(glass transition temperature, T_g) 변화를 Table 2에 나타내었다. T_g 는 사슬간의 상호작용의 변화를 반영하는 고분자 주사슬의 유연함(flexibility)과 견고함(rigidity), 그리고 자유 부피(free volume)에 의존한다고 알려져 있다.¹³ Table 2에서 보면 A에서 D까지 6FDA와 PMDA의 함량이 증가하여도 400 °C까지 T_g 가 모두 관찰되지 않았다. 이는 부피가 큰 -CF₃를 가지고 있는 TFB가 포함되어 있고, 강직한 구조의 무수물이 존재하므로 사슬의 유연성이 떨어지고, 자유 회전(free rotation)을 억제하여 분자 사슬의 운동성을 떨어뜨려 T_g 가 높은 것이라고 설명할 수 있다.¹⁴

TGA에 의한 열 안정성(thermal stability) 측정 결과 값 역시 Table 2에 정리하였고, 그 결과를 Figure 1에 보였다. A부터 D까지 모든 함량에서 열분해 거동의 2% 초기 분해 시의 온도(initial decomposition temperature, T_D^i)는 series I의 경우 531-478 °C, series II의 경우에는 531-501 °C 사이에서 각각 나타났으며 이 T_D^i 들은 무수물인 6FDA와 PMDA의 함량이 증가함에 따라 일정하게 감소하였다. 특히 series I에서는 A 조성의 T_D^i 가 531 °C인데 비해 D는 478 °C로 무려 53 °C의 감소를 보였다. Series II도 역시 같은 경향으로 A의 T_D^i 가 531 °C인 비해 D는 501 °C로 30 °C의 감소를 보였다. 이와 같이 열 안정성이 점차 감소하는 이유는 2성분인 A의 경우에는 강직한 사슬 구조이기 때문에 높은 분해온도를 보였지만,¹⁵ series I은 결가지인 -CF₃를 포함하고 동시에 굽은 구조인 6FDA의 함량이 증가할수록 결가지 부분이 먼저 분해가 일어나게 되었기 때문이다. 또한 series II 역시 BPA의 함량이 감소하고 PMDA의 함량이 증가하였을 때 이미드 사슬의 같은 길이당 TFB의 -CF₃의 개수가 상대적으로 많기 때문에 결가지가 먼저 분해가 되어 낮은 초기 분해온도를 보였다. 600 °C에서의 잔존량(w_{R600})은 A에서 D로 갈수록 일정하게 감소하여 series I은 6FDA가 증가할수록 84%에서 58%의 잔류량 감소를 보였으며, 마찬가지로 series II는 79%까지 잔존량이 감소하였다.

TMA를 이용한 열·기계적 분석 그래프와 정리된 결과를

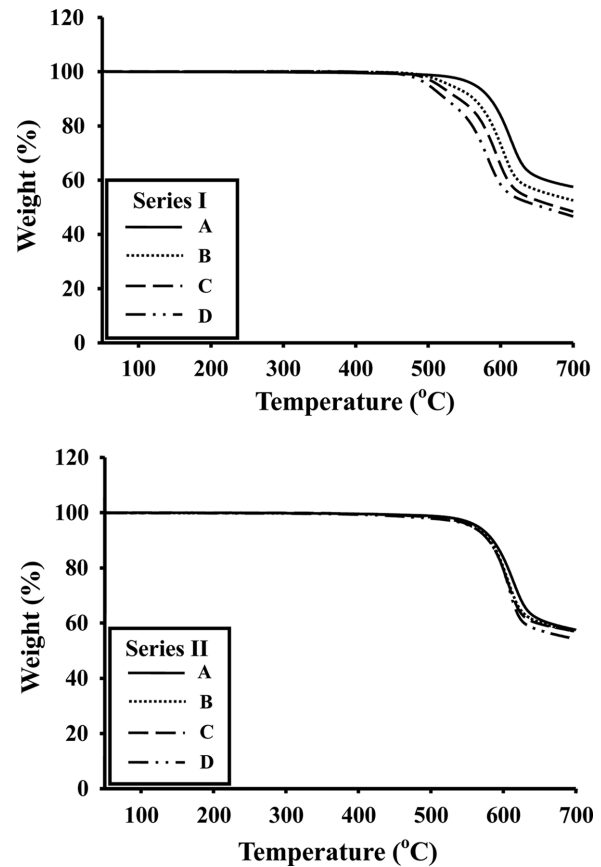


Figure 1. TGA thermograms of Co-PI films.

Figure 2에 보였으며, 역시 Table 2에 그 결과를 정리하였다. 50~200 °C 사이의 온도 구간에서 2차 가열 곡선의 CTE는 A의 구조에서 4 ppm/°C였으나, series I에서는 6FDA가 가장 큰 조성인 D가 44 ppm/°C로, series II에서는 PMDA가 가장 큰 조성인 D가 7 ppm/°C까지 일정하게 수치가 증가하는 경향성을 보였다. 조성이 이 성분인 A의 경우 BPA와 TFB에 존재하는 주사슬이 방향족 고리만으로 구성되어 있어 견고하며, 대칭되는 치환 기로 인해 분자 사슬의 배향(orientation)이 용이하고, 사슬과 사슬 사이의 인력(chain-chain interactions)이 우수하며 주사슬 중 벤젠에 치환된 -CF₃의 치환체들이 가지

Table 2. Optical Properties of Co-PI Films

Co-PI	Series I				Series II			
	T_g (°C)	T_D^{ia} (°C)	w_{R600b} (%)	CTE ^c (ppm/°C)	T_g (°C)	T_D^i (°C)	w_{R600} (%)	CTE (ppm/°C)
A	N.O. ^d	531	84	4	N.O.	531	84	4
B	N.O.	503	73	23	N.O.	536	80	5
C	N.O.	491	65	33	N.O.	519	80	6
D	N.O.	478	58	44	N.O.	501	79	7

^aAt a 2% initial weight-loss temperature. ^bWeight percent of residue at 600 °C. ^cCoefficient of thermal expansion for 2nd heating is 50~200 °C.

^dNot observed up to 400 °C.

는 치환기 효과로 열에 의한 움직임이 방해받고 둔화되어 주사슬의 열 팽창을 지연시킨 결과이며 상대적으로 낮은 열 팽창 계수 값을 보였다.¹⁶ 반면에, 무수물인 6FDA와 PMDA의 함량이 증가할수록 열팽창계수의 수치가 점점 증가하였는데, 이는 2성분에서 3성분이 되면서 6FDA의 함량이 증가하였을 경우에는 굽어진 구조에 존재하는 $-\text{CF}_3$ 치환기로 인하여 BPA보다 상대적으로 쌓임이 좋지 못하여 더 높은 CTE 값을 보이고, PMDA의 함량이 증가하였을 경우에는 이미 앞서 설명한 T_g 에서와 마찬가지로 이미드 사슬의 같은 길이당 TFB의 $-\text{CF}_3$ 의 개수의 증가로 인하여 쌓임이 좋지 못해 2성분보다 높은 수치의 CTE 값을 보인다. 특히 series II의 경우에는, 현재 시판되고 있는 DuPont사에서 생산 판매되고 있는 Kapton 200 KN[®]의 CTE가 같은 온도 구간에서 약 29 ppm/°C임을 감안하면 CTE가 공중합체 조성에 따라 모두 4-7 ppm/°C 값을 나타내는 series II는 매우 우수한 내열성을 보인다.

전체적으로 볼 때, series I 보다는 series II의 열적 성질이 더 양호한 이유는 Co-PI 합성시 제 3의 단량체로 사용된 6FDA보다는 PMDA의 단량체 구조가 더 곧고 견고하며 직선형의 구조에서 유래되는 열 안정성에 기인하며, 특히 series II에서 보여준 CTE 값은 다른 무색 투명한 PI에 비해 매우 낮은 값이다.

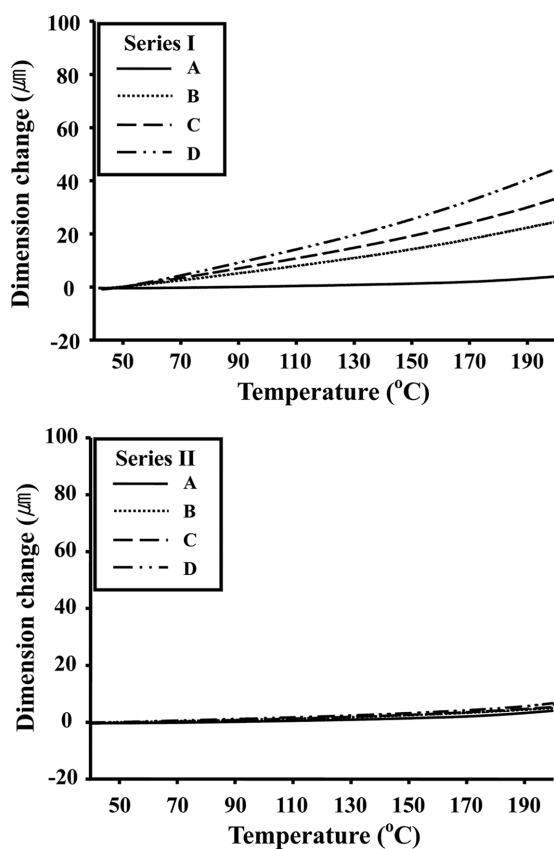


Figure 2. TMA thermograms of Co-PI films.

본 연구의 이 성분 A 구조인 BPA와 TFB를 이용해서 합성한 이미드 필름은 이미 많은 연구를 통해 알려져 있다.^{12,17} 이와 같은 연구결과와 비교하였을 때 본 연구의 결과값은 매우 높은 T_g 값과 매우 낮은 CTE 값을 보이고 있는데 이는 본 연구에서는 이미드 필름의 제조 과정에서 PAA용액에 탈수 촉매인 isoquinoline과 acetic anhydride를 첨가하여 화학적 이미드화와 열적 이미드화를 동시에 진행하여 이미드화 수율을 높였기 때문에 상대적으로 높은 열적 특성을 가지는 이미드 필름을 얻을 수 있었다.¹⁸⁻²⁰

광학 투명도. Co-PI 필름의 광학 특성은 초기 투과된 파장을 나타내는 cut-off wavelength(λ_0) 값과 500 nm 파장에서의 투과율, 및 YI로 설명하였다. UV-vis. 측정 그래프를 Figure 3에 보였고, 그 정리한 결과를 Table 3에 나타내었다. 측정에 사용된 필름의 두께는 52~56 μm 였으며, series I과 series II의 경우 A에서 D로 갈수록 λ_0 의 값은 381-391 nm 및 391-395 nm의 값을 각각 보였다. 그러나 전체의 Co-PI 합성물은 λ_0 의 모든 값이 400 nm 이하로, 가시광선 영역 이전에서 빛을 투과하기 시작함을 알 수 있었다. 특정 값인 500 nm에서 투과율은 A~D까지 series I은 85에서 87%의 값을 보였고, series II는 85에서 80%까지의 우수한 투과율을 보였다.

일반적으로 PI가 짙은 갈색을 띠게 되는 이유는 이미드 주

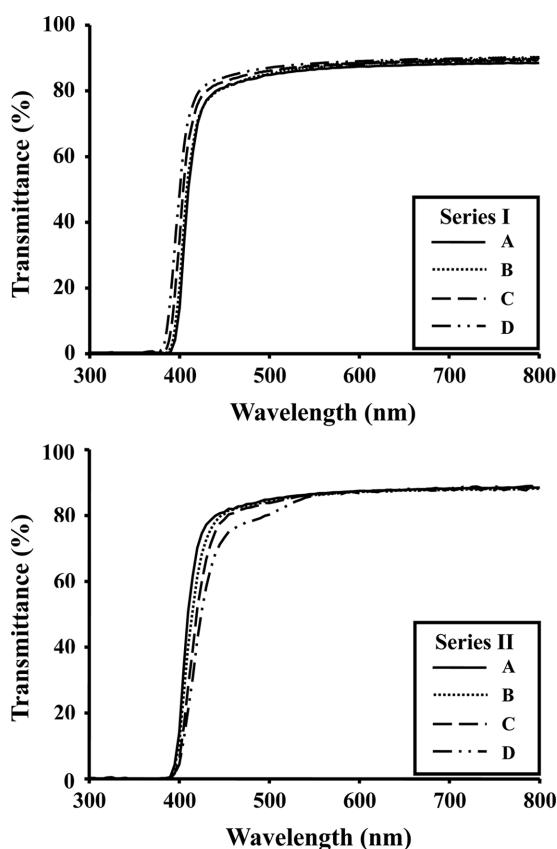


Figure 3. UV-vis transmittance (%) of Co-PI films.

Table 3. Optical Transparencies of Co-PI Films

Co-PI	Series I				Series II			
	Thickness (μm)	λ_0^a (nm)	500 nm ^{trans.} (%)	Y.I. ^b	Thickness (μm)	λ_0 (nm)	500 nm ^{trans.} (%)	Y.I.
A	55	391	85	7.1	55	391	85	7.0
B	53	389	85	6.5	53	393	85	8.4
C	56	385	86	5.6	52	394	84	11.0
D	56	381	87	4.9	54	395	80	17.3

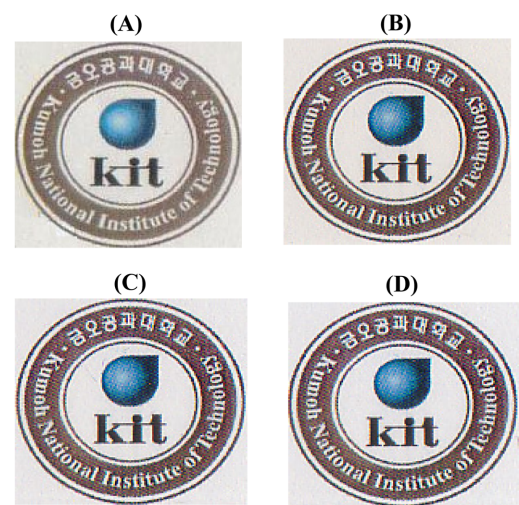
^aCut off wavelength. ^bYellow index.

사슬 내에 존재하는 벤젠의 π 전자들이 사슬간의 결합 (intermolecular bonding)에 의해 발생하는 전하 전이 복합화 (charge transfer complex, CTC) 이론으로 설명이 가능하다. CTC 이론은 PI 주사슬 내에 존재하는 π 전자들이 가시광선 영역대의 400에서 500 nm 사이의 자주색과 청록색을 흡수하고 그의 배색인 황색과 적색을 반사하여 짙은 갈색을 나타나게 하는 것이다.^{21,22} 이러한 CTC를 줄이기 위해서는 이미드 사슬 내에 $-\text{CF}_3$ 와 같은 전기음성도가 비교적 강한 원소를 도입함으로써 π 전자의 이동을 제한하여 공명효과를 낮추는 방법이 있다. 또 다른 방법으로는 굵은 사슬 구조를 도입하여 조금 더 비결정 구조를 형성하게 하여 사슬 사이에 작용하는 CTC를 감소시켜 무색 투명한 PI를 합성할 수도 있다. 하지만, 이런 방법은 PI의 우수한 광학적 성질은 만족시키지만, 반대로 사슬간 작용하는 인력 및 공명 효과를 낮추기 때문에 열적 성질은 오히려 감소시키기도 한다.

본 연구에서는 전기음성도가 큰 $-\text{CF}_3$ 를 갖고있는 단량체 구조를 사용하여 CTC 효과를 낮추도록 디자인하여 무색 투명성이 우수한 Co-PI 합성을 시도하였다. 색차계를 이용하여 측정한 YI 값은 series I의 구조에서 6FDA의 함량이 증가할수록 7.1에서 4.9의 무색에 가까운 낮은 수치를 보였고, series II에서는 PMDA의 함량이 증가함에 따라 7.1에서 17.3으로 증가하였다. Series I의 경우에는 6FDA의 함량이 증가함에 따라 무색 투명성이 증가하게 되는데 이는 앞서 말한 바와 같이 전기음성도가 큰 치환기인 $-\text{CF}_3$ 가 CTC 효과를 낮춰주었기 때문이다. 반면에, series II의 경우에는 PMDA의 함량이 증가할수록 YI 값이 증가하여 진한색이 되는 경향을 보이는데, 이는 π 전자를 소유하고 있는 벤젠이 상대적으로 증가하게 되어 CTC가 커지고 그로 인해 π 전자의 이동이 자유로워 보다 진한 색을 보이게 된다.

필름의 투명성을 시각적으로 확인하기 위해서 Figure 4에 로고가 보이도록 만든 Co-PI 필름들을 보였다. 각 단량체 조성에 따라서 투명도에서는 약간의 차이가 있었지만 모든 시료의 필름을 통해서 로고가 선명하게 보였고, 다소 색상의 차이는 있었지만, 제조된 Co-PI 필름을 통해 글씨를 읽는 데에는 전혀 문제가 없었다.

Series I



Series II

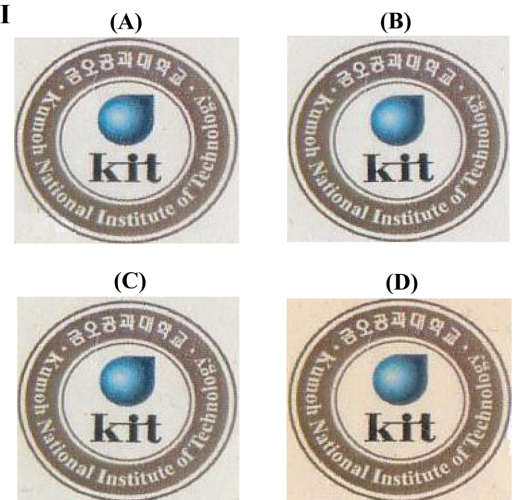


Figure 4. Photographs of Co-PI films.

결론

본 연구에서는 뛰어난 물성을 가진 BPA와 TFB를 이용해서 합성한 이미드 구조 내에 무수물인 6FDA와 PMDA의 함

량을 증가시키면서 PAA를 합성하였다. 합성된 PAA는 열처리를 통한 열적 이미드화 방법과 촉매를 사용한 화학적 이미드화 방법으로 Co-PI 필름을 제작한 후 단량체 구조 및 조성에 따른 열적 특성 및 광학적 투명성을 조사하였다.

Co-PI의 열적 특성에서는 T_g , T_D^i , 및 CTE 등의 모든 성질이 6FDA를 사용한 series I보다는 PMDA를 사용한 series II가 월등 우수하였으나, 이와는 반대로 광학 투명도에서는 6FDA를 사용한 series I이 더 우수한 광학 성질을 보여주었으며, 함량별로 보면 Co-PI의 열적 성질은 6FDA와 PMDA의 함량이 증가할수록 감소하였지만, 반대로 series I에서는 6FDA의 함량이 증가할수록 광학 성질은 양호해졌다.

태양전지에 쓰이는 넓은 면적의 유리나 얇은 금속을 대체할 수 있는 플라스틱 기판은 많이 있지만 그 중에서도 단연 PI가 유연한 기판에 가장 적합하면서 고온 공정에서도 견딜 수 있는 재료로 보인다. 따라서 기존의 PI에서 색상과 투과도를 개선하고, PI의 장점인 내열성을 유지할 수 있는 무색 투명한 PI를 사용한다면 플렉시블 디스플레이 및 태양전지 소자 등 고내열 투명수지의 응용분야에서 충분한 가능성을 볼 수 있다.

참 고 문 헌

1. J.-H. Kim, M.-C. Choi, H. J. Kim, Y. K. Kim, J.-H. Chang, M. J. Han, I. I. Kim, and C.-S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 388 (2010).
2. G. Grem, G. Leditzky, B. Ulrich, and G. Leising, *Adv. Mater.*, **4**, 32 (1992).
3. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
4. J. H. Park, J.-H. Kim, J. W. Park, J.-H. Chang, and C.-S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 1700 (2008).
5. H.-W. Wang, R.-X. Dong, H.-C. Chu, K.-C. Chang, and W.-C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
6. Z. Ge, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1252 (2008).
7. E. Y. Lee, T. S. Hwang, and J. D. Nam, *Polymer(Korea)*, **36**, 448 (2012).
8. U. K. Min and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 495 (2010).
9. J.-G. Liu, X.-J. Zhao, H.-S. Li. Fan, and S.-Y. Yang, *High Perform. Polym.*, **18**, 851 (2006).
10. C.-P. Yang, Y.-Y. Su, and Y.-C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4101 (2006).
11. C. Lee, N. P. Iyer, and H. Han, *J. Polym. Sci., Part B: Phys. Ed.*, **42**, 2202 (2004).
12. M. Hasegawa and S. Horii, *Polym. J.*, **39**, 610 (2007).
13. S. Y. Yang, C. E. Park, and M. S. Jung, *Polymer*, **44**, 3243 (2003).
14. J. Ju and J.-H. Chang, *Macromol. Res.*, **22**, 549 (2014).
15. T. Sasaki, H. Moriuchi, S. Yano, and R. Yokota, *Polymer*, **46**, 6968 (2005).
16. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **11**, 1942 (1999).
17. A. E. Feiring, B. C. Auman, and E. R. Wonchoba, *Macromolecules*, **26**, 2779 (1993).
18. M. H. Kailani, C. S. P. Sung, and S. J. Huang, *Macromolecules*, **25**, 3751 (1992).
19. S. K. Park and R. J. Farris, *Polymer*, **42**, 10087 (2001).
20. M. H. Kailani and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **31**, 5771 (1998).
21. Y.-Y. Chen, C.-P. Yang, and S.-H. Hsiao, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1705 (2006).
22. J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007).