

가교 반응이 가능한 말단 무수물을 이용한 무색투명한 폴리이미드 필름

민웅기 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2010년 3월 11일 접수, 2010년 4월 18일 수정, 2010년 7월 5일 채택)

Colorless and Transparent Polyimide Films from Poly(amic acid)s with Cross-linkable Anhydride End

Ungki Min and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

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

(Received March 11, 2010; Revised April 18, 2010; Accepted July 5, 2010)

초록: 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA)와 bis[4-(3-amino phenoxy)phenyl] sulfone(BAPS)의 조성에 cis-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride(CDBA)를 다양한 몰%로 사용하여 사슬 말단에 가교 반응이 된 폴리이미드(PI)를 얻었다. Grubbs 촉매 0.1 wt%를 사용하여 가교된 폴리(아미드) (poly(amic acid), PAA)를 합성한 후에 PAA를 다양한 온도에서 열처리를 통해 가교된 PI 필름을 합성하였다. 제조된 필름의 열적·기계적 성질은 푸리에 변환 적외선 분광기(FIR), 시차주사 열량계(DSC), 열중량 분석기(TGA), 열기계 분석기(TMA), 만능인장 시험기(UTM) 등을 사용하여 측정하였고, 색차계(spectrophotometer)와 자외선-가시광선 흡광도기(UV-Vis. spectrometer)를 이용하여 광학적 특성을 확인하였다. CDBA의 몰%가 증가함에 따라 열적·기계적 성질은 증가하였지만 광학적 투명도는 이와는 반대로 감소하였다.

Abstract: Crosslinked PI films were synthesized from 4,4'-(hexafluoro isopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and bis[4-(3-aminophenoxy) phenyl] sulfone (BAPS) with various ratios of the reactive monomer cis-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride(CDBA). We prepared crosslinked poly(amic acid) (PAA) using a 0.1 wt% Grubbs catalyst as a crosslinking agent. The crosslinked PAA was heat-treated at different temperatures to give PI films. The thermo-mechanical properties and optical transparency of the PI films were investigated. The thermal properties of the PI films were examined using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), thermo-mechanical analysis (TMA), and universal tensile machine (UTM), and their optical transparencies were investigated using UV-vis. spectrophotometry. The thermomechanical properties of the PI films improved with increasing CDBA content. However, the optical transparency of the PI films decreased slightly with increasing CDBA content.

Keywords: colorless polyimide, crosslinking, reactive monomer, Grubbs catalyst.

서 론

방향족 폴리이미드(polyimide, PI)는 비교적 결정화도가 낮거나 비결정성 구조를 갖는 고분자로서 투명하고, 강직한 사슬구조에 의해 뛰어난 내열성과 내화학성, 우수한 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수안정성을 갖고 있는 고분자 재료로 현재 자동차, 항공 우주분야, 유연성 회로기판, LCD용 액정 배향막, 접착 및 코팅제 등의 전기·전자재료로 널리 사용되고 있다.¹⁻⁷

최근 디스플레이 분야에서 제품의 경량화 및 소형화가 중요시 되고 있으나 현재 사용되고 있는 유리기판의 경우 무겁고 잘 깨지며 연속공

정이 어렵다는 단점이 있기 때문에 유리기판을 대체하여 가볍고 유연하며 연속공정이 가능한 장점을 갖는 플라스틱 기판을 핸드폰, 노트북, PDA 등에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰

일반적인 방향족 PI의 경우, 우수한 물성을 갖고는 있지만 본질적으로 짙은 갈색을 띠고 있기 때문에 무색 투명한 광학적 특성이 요구되는 디스플레이 분야에 적용하기에는 많은 어려움이 있다.^{11,12} 이러한 PI가 고유한 색을 띠게 되는 이유는 CTC(charge transfer complex)라는 전하전이 복합화의 이론으로 설명이 가능한데, 이는 이미드(imide) 사슬 내에 존재하는 수많은 π 전자들에 의해 가시광선 영역의 빛 일부를 흡수하게 되어 그의 배색인 짙은 갈색 혹은 노란색의 빛을 관찰할 수 있게 된다.¹³⁻¹⁵ PI의 단점인 CTC를 줄이는 방법으로 이미드 사슬 내에 트리플루오로메틸(-CF₃), 설폰(-SO₂), 에테르(-O-)

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

같은 전기음성도가 비교적 강한 원소를 도입함으로써 π 전자의 이동을 제한하는 방법이 있고, 또 다른 방법으로는 굽은 사슬구조를 도입하여 보다 더 비결정 구조를 형성하게 되어 사슬간 작용하는 CTC를 감소시켜 무색 투명한 PI를 합성할 수도 있다.¹⁶⁻²⁰

무색 투명한 PI를 합성하기 위해 주사슬에 도입되는 굽은 구조나 비대칭성 및 전기음성도가 큰 치환기는 주사슬 내에 π 전자의 이동을 제한하여 우수한 광학적 성질은 만족시키지만, 반대로 사슬간 작용하는 인력 및 공명 효과를 낮추기 때문에 열적-기계적 성질은 오히려 감소하기도 한다.^{21,22}

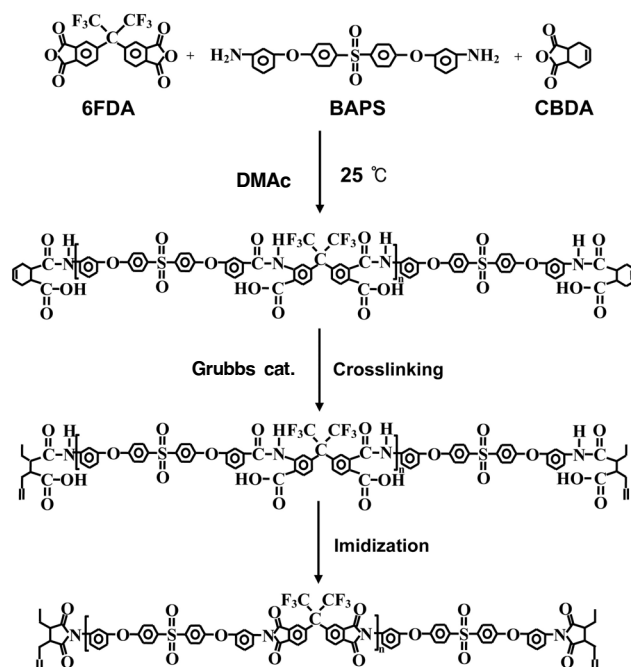
본 연구에서는 구조적인 특징에 의해 발생하는 물성의 저하를 사슬 말단의 가교 반응을 통해 보완하고 우수한 광학 특성을 갖는 PI 필름을 합성하고자 본 실험을 진행하였다. 무색 투명한 PI 필름을 합성하기 위해 전기음성도가 큰 트리플루오로메틸 그룹을 포함하는 무수물체인 4,4'-(hexafluoro-isopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)와 설폰, 에테르 그룹이 포함된 아민계인 bis[4-(3-amino-phenoxy)phenyl] sulfone(BAPS)을 단량체로 사용하였고, 이 조성의 말단에 가교 반응이 가능한 cis-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride(CDBA)를 다양한 몰%로 사용하였다. 가교 반응을 유도하는 Grubbs 촉매를 0.1 wt% 사용하여 가교된 PI를 합성하고 합성된 PI의 열적-기계적 성질 및 광학적 특성을 조사하였다.

실험

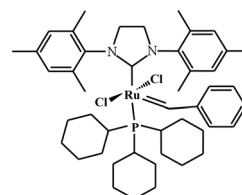
시약. 6FDA는 Aldrich사에서 구입하였고, BAPS, CDBA는 TCI사에서 구입하여 사용하였으며, 반응에 사용한 용매인 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC)와 가교 반응을 유도하는 촉매인 Grubbs catalyst는 Aldrich사에서 구입하여 molecular sieve(4 Å)를 넣어 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

폴리아미산 합성. 사슬 말단에 가교 반응이 가능한 폴리아미산(poly(amic acid), PAA)의 합성 방법은 CDBA의 몰%만 다를 뿐 거의 비슷하기 때문에, CDBA가 5 몰%인 PAA의 제조 방법을 예를 들어 설명하겠다. 초기 반응 물질인 6FDA 1.9 g(4.48×10^{-3} 몰)을 100 mL 플라스크에 넣고 용매 DMAC 12 mL에 녹인다. 별도의 플라스크에서 BAPS 2.9 g(6.93×10^{-3} 몰)을 DMAC 12 mL에 녹인다. 이 용액을 상온에서 약 1시간 질소 기류 하에서 완전히 녹인 후, 6FDA 용액을 BAPS 용액에 천천히 떨어뜨린다. 이때 떨어뜨리기 전의 두 용액은 0 °C로 낮춘 후 섞인 두 용액을 0 °C에서 3시간 동안 교반하고, CDBA 5 몰%에 해당하는 0.1 g(1.82×10^{-2} 몰)이 섞인 용액에 천천히 떨어뜨리며, 상온에서 14시간 교반하여 사슬 말단에 가교 반응이 가능한 PAA 용액을 제조한다. 이때, 용매와 단량체의 고형분은 약 12 wt%를 유지한다.

가교된 PI 필름 합성. 촉매 반응에 의한 가교 반응 구조식을 Scheme 1에 나타내었으며, PI의 합성 조건 및 열처리 과정을 Table 1에 나타내었다. 앞서 얻어진 PAA의 초기 단량체의 양을 기준으로 가교 반응을 유도하는 Grubbs 촉매(Scheme 2 구조 참조) 0.00049 g(0.1 wt%)을 1 mL의 DMAC 용매에 질소 기류 하에서 녹인 후 이 용액을 PAA 용액에 첨가하여 12시간 동안 격렬하게 반응시킨 후 유리판 위에 가교된 PAA를 떨어뜨리고, 80 °C에서 1시간 동안 용매를



Scheme 1. Synthetic routes for crosslinked PI films.



Scheme 2. Chemical structure of Grubbs catalyst.

Table 1. Heat Treatment Conditions for Crosslinked PI Films

Samples	Temp (°C)/Time (hr)/Pressure (Torr)
PAA	0/1/760→25/14/760
Crosslinked PAA	25/20/760→50/1/760→80/1/1
PI	110/0.5/760→140/0.5/760→170/0.5/760→200/0.5/760→230/0.5/760→250/0.5/760

제거한 후에 PI 필름을 얻기 위해 110, 140, 170, 200, 230, 250 °C에서 각각 30분씩 열처리를 하여, 최종 가교된 PI 필름을 합성하였다.

액체 상태의 PAA에서 Grubbs 촉매를 사용하여 사슬의 말단에서 가교 반응이 이루어지지만, PAA에 존재하는 극성 작용기인 카르복시 산기(carboxyl acid group)와 아마이드기(amide group) 등이 존재하기 때문에 PAA는 DMAC와 같은 극성 용매에만 용해된다. 하지만, 열처리에 의한 이미드화 반응이 진행됨에 따라 극성 작용기인 카르복시 산기와 아마이드기 등이 이미드 고리로 전환되어 극성도의 감소 및 사슬 말단의 가교 반응 등에 의해 유기 용매에는 더 이상 녹지 않게 된다.

특성 조사. 합성된 PI의 물성을 조사하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR, JASCO FTIR 460)를 이용하여 PI의 합성 여부와 가교도를 확인하였다. 열 특성을 비교하기 위해 시차 주사 열량계(DSC, NETZSCH F3)와 열 중량 분석기(TGA, TA Q500)를 이용하였고,

각각의 승온 속도는 20 °C/min로 측정하였다. 열-기계 분석기(TMA, TA instrument, TMA 2940)를 이용하여 승온 속도 10 °C/min, 5 g의 하중 조건에서 $5 \times 10 \text{ mm}^2$ 의 크기로 샘플을 측정하였고, 50~150 °C 온도 범위에서 열팽창 계수(CTE)를 계산하였다. 인장강도를 측정하기 위해 universal testing machine(UTM, Model 5564)을 사용하였고, $5 \times 50 \text{ mm}^2$ 의 샘플을 5 mm/min의 crosshead 속도로 측정을 하였으며, 각 시료당 최소 20회 이상씩 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균으로 인장강도와 인장탄성률을 정하였고, Konica Minolta사의 색차계(CM-3500)와 SHIMADZU사의 UV-Vis. spectrometer(UV-3600)를 사용하여 광학적 특성을 확인하였다.

결과 및 토론

FTIR 분광기. Figure 1에서 합성된 PI 필름을 FTIR로 확인하였다. PAA에서 아미드($\text{O}=\text{C}-\text{NH}$) 결합과 산 그룹에 $\text{C}=\text{O}$ 카르보닐 피크가 이미드화 반응이 진행됨에 따라 이미드($\text{C}-\text{N}-\text{C}$) 구조를 가지게 된다. 이미드 구조 내에 존재하는 두 개의 $\text{C}=\text{O}$ 카르보닐 구조가 대칭 및 비대칭 운동을 하게 되므로, 1716 cm^{-1} 에서 대칭, 1782 cm^{-1} 에서 나타나는 비대칭 운동을 확인할 수 있었다. PAA에서는 존재하지 않던 이미드 그룹의 피크가 이미드화 반응이 종결된 후 1390 cm^{-1} 에서 $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ 피크가 나타남에 따라 PI가 합성됨을 확인할 수 있었다.

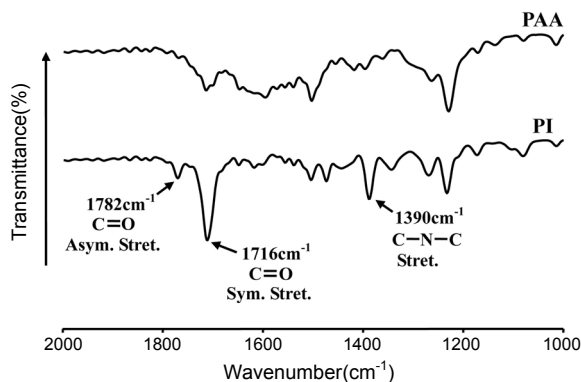


Figure 1. FTIR spectra of PAA and PI.

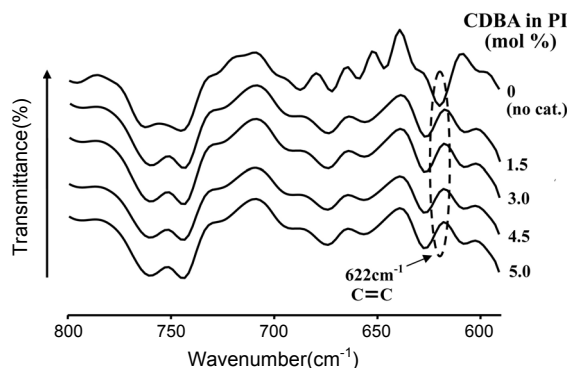


Figure 2. FTIR spectra of crosslinked PIs with various CDBA contents.

Figure 2에서는 Grubbs 촉매의 양을 사용하여 말단에 존재하는 CDBA를 이용한 가교반응을 측정하였다. 촉매가 없을 때에는 사슬 말단에 존재하는 반응성을 갖는 CDBA의 $\text{C}=\text{C}$ 이중결합 피크가 622 cm^{-1} 에서 관찰이 되었으나 Grubbs 촉매를 0.1 wt% 사용하였을 때에는 가교 반응이 진행됨에 따라 622 cm^{-1} 에서 보여주는 $\text{C}=\text{C}$ 이중결합의 피크가 사라진 것으로 가교된 것을 확인하였다.²³ 이 현상은 CDBA의 몰%에 무관하게 가교 반응이 진행됨을 알 수 있었다.

열적 성질. 고분자의 유리전이온도(T_g)는 열분해 온도와 더불어 고분자의 열적 성질을 결정하는 매우 중요한 요소이다. 사슬 말단에 가교 반응을 도입하기 위해 사용된 CDBA의 몰%에 따른 가교된 PI의 T_g 변화를 Figure 3과 Table 2에 각각 나타내었다. T_g 는 사슬간 상호작용의 변화를 반영하는 단량체의 유연함(flexibility)과 견고함(rigidity), 그리고 자유공간(free volume)에 의존한다고 알려져 있다.²⁴ CDBA를 1.5~5.0 몰%까지 증가시킴에 따라 가교된 PI 필름의 T_g 는 211에서 219 °C로 증가하였다. 이는 사슬 말단에 가교 반응이 가능한 CDBA의 함량이 증가함에 따라 네트워크 구조의 형성이 용이하여, 사슬의 유연성이 떨어지고, 자유 회전(free rotation)을 억제하여 분자 사슬의 운동성이 떨어지기 때문에 T_g 가 증가하게 되는 것이다. 그러나 Grubbs 촉매는 metathesis 반응으로²⁵ 이루어지기 때문에 가교 반응이 주사슬에서 이루어지는 것이 아니라 주사슬의 말단에서 가교 반응이 이루어지며, 말단 가교에 사용되는 CDBA의 몰%가 소량이기 때문에 1.5~5.0 몰%에서의 유리전이온도 변화는 크게 증가하지 않는 것으로 생각된다.

Figure 4에 TGA를 이용한 열안정성(thermal stability)을 보였으

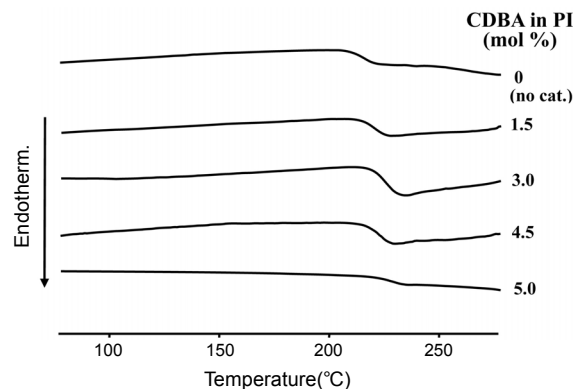


Figure 3. DSC thermograms of crosslinked PIs with various CDBA contents.

Table 2. Thermal Properties of Crosslinked PI Films with Various CDBA Contents

CDBA in PI (mol %)	T_g (°C)	T_D^{1a} (°C)	$w_R^{600^\circ\text{C}b}$ (%)	CTE ^c (ppm/°C)
0 (no cat.)	206	421	75	64.44
1.5	211	482	84	50.29
3.0	215	484	82	47.49
4.5	216	490	82	46.60
5.0	219	492	85	44.28

^aAt a 2% initial weight-loss temperature. ^bWeight percent of residue at 600 °C. ^cCoefficient of thermal expansion.

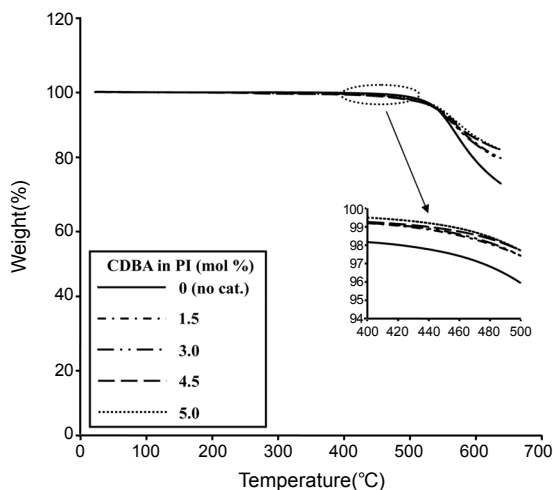


Figure 4. TGA thermograms of crosslinked PIs with various CDBA contents.

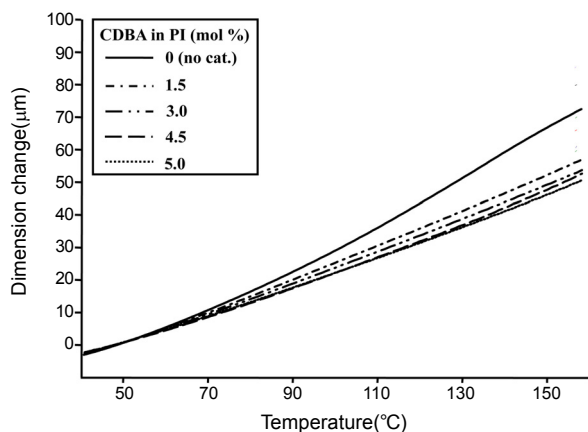


Figure 5. TMA thermograms of crosslinked PI films with various CDBA contents.

며, 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 열분해 거동에서 2% 초기 분해온도(T_D)의 경우에 CDBA의 몰%가 증가함에 따라 일정하게 증가하였다. 예를 들어, 가교되지 않은 순수한 PI 필름에 비해(421 °C) CDBA 5 몰%를 포함한 경우에는 초기 분해온도가 492 °C로 일정하게 증가하였으며, 무려 71 °C의 증가를 보였다. 600 °C에서의 잔류량($wt_R^{600^\circ C}$)은 가교되지 않은 PI에 비해 CDBA 1.5 몰% 경우에는 75에서 84%로 증가함을 확인할 수 있었다. 이렇게 열 안정성이 증가하는 이유는 이미 언급한 바와 같이 사슬 말단에 가교 반응이 가능한 CDBA의 함량이 증가함에 따라 가교도의 증가로 가교가 되지 않은 순수한 PI에 비해 사슬의 견고함 및 강직성의 증가로 열적으로 더 안정한 구조를 형성하기 때문이다.^{26,27} 그러나 CDBA가 5.0 몰%가 증가될 때까지는 큰 변화없이 거의 일정한 $wt_R^{600^\circ C}$ 값을 보였다.

TMA를 이용한 열·기계 분석 그래프 및 정리된 결과를 Figure 5와 Table 2에 각각 보였다. 가교되지 않은 PI의 열팽창 계수는 64.44 ppm/°C이었으나, CDBA가 1.5~5.0 몰%로 증가함에 따라 열팽창 계수는 50.29에서 44.28 ppm/°C로 점차적으로 감소하는 경향성을 나타내었다. CDBA의 몰%가 증가할수록 가교도의 증가에 따른 사슬

Table 3. Mechanical Properties of Crosslinked PI Films with Various

CDBA in PI (mol%)	Ult. Str. (MPa)	Ini. Mod. (GPa)	E. B. ^a (%)
0 (no cat.)	83	2.45	4
1.5	108	2.55	5
3.0	110	3.26	4
4.5	111	3.33	4
5.0	121	3.40	5

^aElongation percent at break.

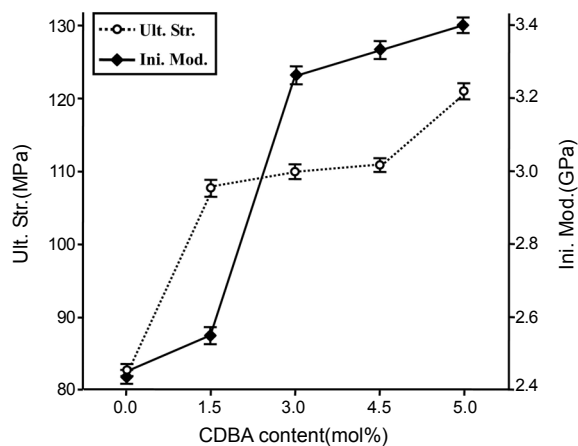


Figure 6. Tensile properties of crosslinked PI films with various CDBA contents.

간의 상호작용 및 강직성이 증가하기 때문에 열팽창 계수가 낮아지게 되는 것이다.^{28,29}

기계적 성질. 가교되지 않은 PI와 CDBA 몰% 변화에 따른 가교된 PI의 최종강도(ultimate strength)와 초기탄성률(initial modulus)의 결과를 Table 3에 나타내었다. CDBA의 함량이 5.0 몰%로 증가함에 따라 최종 인장강도는 81에서 117 MPa로, 약 46% 증가하였고, 초기탄성률을 또한 2.45에서 3.43 GPa로 약 39% 증가하는 것을 확인하였다. CDBA의 함량이 증가하면 가교 반응도 증가하게 되어 가교가 되지 않은 순수한 PI 보다 분자량 및 강직성의 증가로 사슬의 유연성이 감소하여 결국 최종 인장강도와 초기탄성률이 동시에 증가하는 것이다.³⁰⁻³³ Figure 6에 CDBA의 함량에 따른 기계적 성질의 변화를 보였다.

광학 특성. Table 4에 CDBA의 몰% 변화에 따른 광학적 특성의 변화를 나타내었다. 측정에 사용된 필름의 두께는 36~49 μm였으며, CDBA의 함량이 증가함에 따라 PI 필름의 b^* 값은 2.05~4.67로 증가하였고, 전체적인 필름의 노란색 지수를 나타내는 값인 yellow index (YI) 또한 2.88~6.91로 일정하게 증가하였다.

UV-Vis. 측정기를 사용하여 얻은 cut of wavelength(λ_0)와 400 nm에서의 투과율을 Figure 7에 나타내었다. CDBA의 함량이 증가함에 따라 λ_0 의 값이 320에서 335 nm로 증가하였으며, 400 nm에서의 투과율 또한 74에서 57%로 서서히 감소하는 것을 확인하였다. 이 결과로 트리플루오로메틸과 같은 전기음성도가 강한 치환기를 가지는 단량체를 사용함으로써 우수한 광학 특성을 갖는 PI 필름은 합

Table 4. Color Coordinates of Crosslinked PI Films with Various CDBA Contents

CDBA in PI (mol%)	Film Thickness (μm)	L^*^a (White- Black)	a^*^b (Red- Green)	b^*^c (Yellow- Blue)	YI^*^d
0 (no cat.)	38	95.43	-0.77	2.05	2.88
1.5	38	94.23	-0.28	3.74	5.51
3.0	36	94.40	-0.39	4.00	5.85
4.5	49	94.32	-0.35	3.97	5.87
5.0	39	93.83	-0.41	4.67	6.91

^aAn L^* of 100 is white, and 0 is black. ^bA positive a^* indicates red, and a negative a^* indicates green. ^cA positive b^* indicates yellow, and a negative b^* indicates blue. ^dYellow Index.

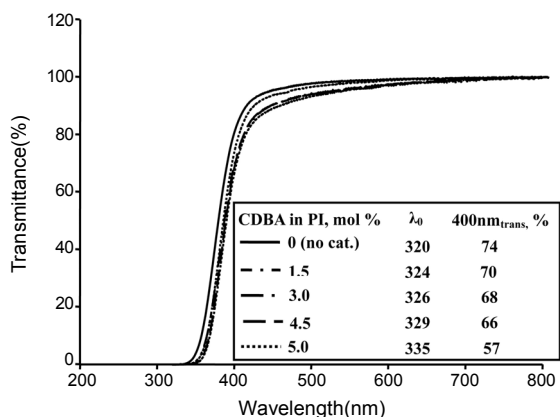


Figure 7. UV-vis. transmittances (%) of crosslinked PI films with various CDBA contents.

성할 수 있었으나, 사슬 말단에 가교 반응이 가능한 CDBA의 함량이 증가하면서 가교도의 증가로 분자간 상호 작용의 증가함에 따라 사슬 내의 π 전자들이 인접한 사슬로의 전이가 쉬워지기 때문에 CTC가 일어나기 쉬운 구조를 갖게 된다. 이러한 효과는 광투과도에도 간접적으로 영향을 미치게 되어 YI , b^* , λ_0 값들이 증가함을 보이게 되었으며³⁴ 400 nm의 투과율도 감소하여 결국 전체적인 광학 특성은 오히려 감소하였다.

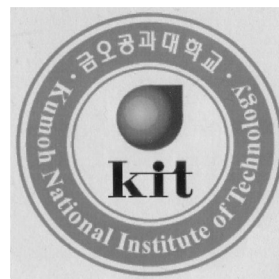
본 실험에서 합성한 가교된 PI 필름의 사진을 Figure 8에 나타내었다. 이미 Table 2와 Figure 7에서 보았듯이, 가교가 되지 않은 PI 필름에 비해 가교 반응이 가능한 단량체인 CDBA의 함량이 증가함에 따라 가교도가 증가하여 PI 고유의 색인 갈색이 짙어졌으나 필름을 통해 글씨를 읽는 데에는 전혀 문제가 되지 않을 정도로 색상에는 큰 차이는 없었다.

결 론

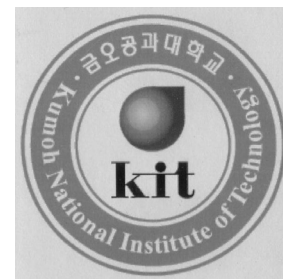
본 연구에서는 주사슬 말단에 가교 반응이 가능한 CDBA를 다양한 몰%로 사용하였고, 가교 반응을 유도하는 촉매인 Grubbs 촉매 0.1 wt%를 사용하여 가교된 PAA를 얻은 후 열적 이미드화 방법을 이용하여 가교된 PI 필름을 합성하였다. CDBA의 몰 비 변화에 따른 열적·기계적·광학적 특성을 다양하게 조사하였으며, 열적-기계적 특성에서 T_g , T_D^i , CTE, 인장강도, 탄성률 등이 CDBA의 함량이 증



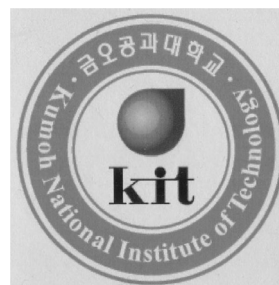
(a)



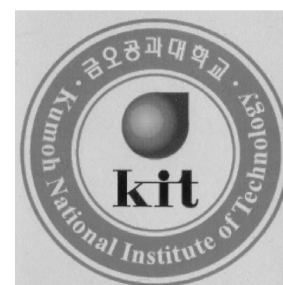
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 8. Photographs of crosslinked PI films: (a) 0 (no catalyst); (b) 1.5; (c) 3.0; (d) 4.5; (e) 5.0 mol% CDBA contents.

가함에 따라서 차츰 증가하였다. 광학 특성에서도 CDBA의 함량이 증가함에 따라서 b^* , YI 와 λ_0 는 차츰 증가하였지만, 400 nm의 투과율은 감소하는 경향을 나타냈었다. 본 실험의 결과에서 가교도를 증가시키면 CTC도 증가되어 필름의 우수한 광학 특성은 유지하지 못하지만, 투명한 PI를 합성하기 위해 주사슬에 도입한 굵은 구조나 전기 음성도가 큰 치환기들은 오히려 감소하는 열적-기계적 특성을 보완하였다.

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

참 고 문 헌

1. M. B. Saeed and M. S. Zhan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1844 (2006).
2. X. Fang, Z. W. Yang, L. Gao, Q. Li, and M. Ding, *Polymer*, **44**, 2641 (2003).
3. H. Wei, X. Fang, Y. Han, B. Hu, and Q. Yan, *Eur. Polym. J.*, **46**, 246 (2010).
4. H. Li, J. Liu, K. Wang, L. Fan, and S. Yang, *Polymer*, **47**,

- 1443 (2006).
5. Z. M. Liang, J. Yin, J.-H. Wu, Z. -H. Wu, Z. X. Qiu, and F.-F. He, *Eur. Polym. J.*, **40**, 307 (2004).
6. S.-H. Hsiao and Y. -J. Chen, *Eur. Polym. J.*, **38**, 815 (2002).
7. Y. -H. Yu, J. -M. Yeh, S. -J. Liou, C. -L. Chen, D. J. Liaw, and H. Y. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3573 (2004).
8. J. Cho, C. S. Ha, S. Ando, W. K. Kim, C. H. Park, and K. Lee, *Adv. Mater.*, **14**, 1275 (2002).
9. D. H. Lee, S. H. Shim, J. S. Choi, and K.-B. Yoon, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4650 (2008).
10. M. H. Yi, *Polym. Sci. Technol.*, **14**, 580 (2003).
11. J.-G. Liu, X.-J. Zhao, H.-S. Li. Fan, and S.-Y. Yang, *High Perform. Polym.*, **18**, 851 (2006).
12. G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001).
13. H. L. Tyan, C. M. Leu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **12**, 222 (2001).
14. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
15. C.-P. Yang, Y.-Y. Su, and Y.-C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4101 (2006).
16. Y.-Y. Chen, C.-P. Yang, and S.-H. Hsiao, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1705 (2006).
17. W. B. Jang, D. Y. Shin, S. G. Choi, S. G. Park, and H. S. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
18. T. Matsumoto and T. Kurosaki, *Macromolecules.*, **30**, 993 (1997).
19. C. -P. Yang and Y. Y. Su, *Polymer*, **46**, 5797 (2005).
20. T. Matsumoto, *Macromolecules*, **32**, 4933 (1999).
21. B. W. Chun, *Polymer*, **35**, 4203 (1994).
22. C.-Y. Yang, S. L.-C Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2064 (2005).
23. L. Jin, T. Agag, and H. Ishida, *Eur. Polym. J.*, **46**, 354 (2010).
24. S. Y. Yang, C. E. Park, and M. S. Jung, *Polymer*, **44**, 3243 (2003).
25. T. Sutthasupa, K. Terada, F. Sanda, and T. Masuda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5337 (2006).
26. T. Sasaki, H. Moriuchi, S. Yano, and R. Yokota, *Polymer*, **46**, 6968 (2005).
27. J. Fan, X. Hu, and C. Y. Yue, *Polym. Int.*, **52**, 15 (2003).
28. J. Y. Lee and J. Jang, *Polym. Bull.*, **38**, 447 (1997).
29. J. Y. Lee and J. Jang, *Polymer*, **47**, 3036 (2006).
30. M.-S. Jung, W. J. Joo, B. K. Choi, and H. T. Jung, *Polymer*, **47**, 6652 (2006).
31. W.-Y. Chiang and C.-D. Tsai, *Macromol. Mater. Eng.*, **260**, 11 (1998).
32. T. Agag and T. Takeichi, *Polymer*, **40**, 6557 (1999).
33. T. Takeichi, M. Tanikawa, and M. Zuo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2395 (1997).
34. M.-S. Jung, W. J. Joo, O. Y. Kwon, B. H. Sohn, and H. T. Jung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 2180 (2006).