

MMA/IPMI/Styrene 삼원공중합 공정연구

박종경* · 윤성철 · 진정일* · 이창진†

한국화학연구원 광전기능성소재연구팀, *고려대학교 화학과
(2006년 4월 17일 접수, 2006년 7월 10일 채택)

A Study on the Process in MMA/IPMI/Styrene Terpolymerization

Jong Kyoung Park*, Sung Cheol Yoon, Jung-II Jin*, and Changjin Lee†

Photonic & Electronic Materials Team,

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-704, Korea

(Received April 17, 2006; accepted July 10, 2006)

초록 : 대표적인 고내열 POF(plastic optical fiber)의 재료로 사용되는 MMA(methyl methacrylate)/IPMI(*N*-isopropyl maleimide) 공중합체는 단량체 간의 반응성이 매우 차이가 나므로($r_1/r_2=1.72 : 0.17$), 중합체의 조성 분포가 불균일하게 되어 물성을 저하시키는 원인으로 작용한다. 본 논문에서는 MMA/IPMI 공중합에 스티렌을 도입하여, IPMI의 반응성을 증가시켜 중합체의 조성 분포를 좀 더 균일하게 개선하였으며, 전환율도 약 1.5~2배 정도로 증가시키는 결과를 얻을 수 있었다. 합성된 MMA/IPMI/St 삼원공중합체의 경우 굴절률은 MMA/IPMI 공중합체보다 증가하였으며 이는 주로 스티렌의 함량과 관련되는 것으로 나타났다.

Abstract : MMA(methyl methacrylate)/IPMI(*N*-isopropyl maleimide) copolymers are one of the well known heat resistant materials for POF(plastic optical fiber). However, because of the large difference in the reactivity ratio between MMA and IPMI($r_1/r_2=1.72 : 0.17$), the compositional drift occurs during the polymerization process which causes the deterioration of the physical properties of these copolymers. In this paper, we report that the compositional drift of the copolymer could be reduced by the addition of styrene(St) which increased the reactivity of IPMI in the MMA/IPMI copolymerization system and conversion was also increased by 1.5 or 2 times. The MMA/IPMI/St terpolymer had higher refractive index than the MMA/IPMI copolymer which depended on the contents of styrene.

Keywords : POF, heat resistant, MMA, IPMI, styrene, terpolymer.

서 론

광섬유(Optical fiber)는 근거리 또는 원거리 통신 케이블 망의 주류를 차지하던 구리선을 이용한 경우와 비교할 때, 전자파의 발생이 없고, 신호전재의 가격이 저렴하며, 정보의 전달속도 및 전송량이 매우 높다는 장점을 가지고 있다. 특히, 플라스틱 소재를 이용한 POF의 경우, 코어의 직경이 유리 광섬유 대비 월등하게 크기 때문에 접속이 용이하고, 접속에 따른 손실도 줄일 수 있다. 또한, 제조 원가적인 측면에서도 장점이 있고, 가시광선 영역의 빛을 신호로 사용하는 큰 장점을 가지고 있어 지난 십 수 년 동안 활발한 연구가 진행되어 왔다. 하지만, 아직까지 활발한 용도개발이 진행되지 못한 게 사실이며, 여기에는 소재적인 측면에서의 한계점이 그 원인 중의 일부가 되기도 한다.¹

그 중에서 전 세계적으로 자동차 시장이 확산되면서 POF를 자동차에 적용하려는 시도들이 진행되어 왔다. 자동차는 복잡한 전자회로들의 집합으로 구성되어 있으므로 복잡한 신호선들이 얽혀 있게 되어 오작동의 가능성을 많이 내포하고 있다. 그렇기 때문에, 원인을 규명할 수 없는 오작동으로 인한 치명적인 사고들이 보고되고 있는 실정이다. 최근 BMW, Mercedes-Benz, Chrysler 등의 메이저 자동차 업체에서는 자동차 내에 POF를 장착해 광통신을 통해 시스템을 동작하는 자동차들을 속속 내 놓고 있다. POF는 플라스틱의 뛰어난 굽힘 특성 때문에 좁은 실내공간에서의 설치가 용이하고 외부충격에도 안전하며, 구리 전선 대비 무게가 1/10에 불과한 장점을 가지고 있다. 실제로, POF의 용도별 시장규모 예측자료에서 자동차 용도의 성장가능성이 가장 큰 것으로 보고되고 있다.²

하지만, 자동차 내부의 온도는 여름날에는 84 °C까지 상승하며 대시보드(113 °C)나 엔진룸(150 °C)의 온도는 이보다 더 높기 때문에, 일본 자동차기술회(JASO)에서는 120 °C의 고온 방치 시

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: cjlee@kriict.re.kr

험을 만족하여야 자동차 내부에 적용이 가능하다고 규정하고 있다.³ 현재 POF로 가장 많이 사용되고 있는 poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)가 약 105 °C 내외로 낮아서 자동차에 사용할 수 없다.

이러한 이유로 인해, 내열 POF의 개발이 요구되었으며, 폴리카보네이트계,⁴ 노보넨계,⁵ 불소계 고리화합물,⁶ 아크릴계 공중합체⁷ 등 다양한 연구가 진행되었다. 이 중에서 MMA(methyl methacrylate)의 가격이 가장 저렴하므로 아크릴계 공중합체가 많이 연구가 되고 있는데, MMA/IPMI(*N*-isopropyl maleimide)의 공중합체는 T_g 가 130 °C이며, 660 nm 광원에서 300 dB/km 이하의 손실을 갖는 우수한 특성을 보이므로 고내열 POF 재료로 많이 검토되고 있다.⁸ IPMI를 공단량체로 사용한 이유는 방향족 말레이미드보다 투명도가 우수하고, IPMI의 끓는점이 낮아 진공 증류법으로 쉽게 정제할 수 있으며 MMA, 스티렌, 아크릴로니트릴 등과 상용성이 뛰어난 장점 때문이다. 그러나 MMA와 IPMI는 공중합시 반응성 비의 차이가 $r_1/r_2 = 1.72 : 0.17$ 로 매우 크게 나므로⁹ 중합이 진행됨에 따라 용액 내의 미반응 단량체의 농도가 변화하고, 이로 인해 중합 시간에 따른 중합체의 조성비가 계속 변화한다는 문제가 있다. 이러한 문제점에도 불구하고 라디칼 중합의 용이성과 일관폐쇄공정이 가능하여 외부의 이물질에 대한 접촉을 차단할 수 있다는 장점으로 인하여 상업화를 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.

본 논문에서는 IPMI의 반응성을 증가시킬 수 있는 방법으로 스티렌을 첨가하여 삼원 공중합체를 제조함으로써 상기와 같은 조성변이를 해결할 수 있는지를 알아보고자 했으며, 단량체의 조성도에 따른 T_g 와 굴절률의 변화를 관측하여 내열 POF 재료 개발에 활용하고자 하였다.

말레이미드의 유도체와 스티렌이나 비닐 에테르와 같은 전자 주개 성질을 갖는 단량체의 공중합은 많이 연구되어 있으며 주로 교대 공중합체를 생성하는 것으로 알려져 있으므로,¹⁰ MMA/IPMI의 공중합에서 반응성 비에 따른 문제점을 해결하기 위하여 제 3의 단량체인 스티렌의 도입을 본 연구에서는 시도하게 되었다. MMA와 스티렌의 반응성비는 $r_1/r_2 = 0.54 : 0.59$ 이며¹¹ Figure 1에 보인 것과 같은 MMA/IPMI/St 삼원공중합과 관련한 문헌은 1999년 출원된 일본특허에¹² 단편적으로 기재되었을 뿐 그 중합 공정에 관한 언급은 전혀 되어 있지 않았다. 이에 스티렌의 함량과 IPMI의 함량에 따른 열적 특성과 광학적 특성의 변화를 관측하여 내열 POF의 합성에 응용하고자 본 실험을 진행하게 되었다.

스티렌과 말레이미드는 공중합시 교대배열 공중합체를¹³ 생성하는데, 스티렌을 삼원공단량체로 사용시 동일 조건에서 IPMI의 공중합체 도입량이 증대되리라 기대할 수 있으며, IPMI의 함량이 증가하면서 열적 특성은 향상되나 연신 등의 가공 특성은 저하되므로 최소의 IPMI의 함량으로 원하는 열적 특성을 얻을 수 있는 조건을 찾는 것이 중요하다. 또한 스티렌의 경우 MMA와의 굴절률 차이

가 크므로 이를 이용한 굴절률 조절이 가능하리라 기대된다.

실 험

시약 및 재료. 중합에 사용되어지는 재료에는 단량체, 개시제, 사슬이동제를 사용하였다. 단량체의 경우 MMA 및 스티렌은 Aldrich에서 구입하였으며 알루미늄을 이용하여 중합 금지제를 제거하고 냉장보관하였으며 개시제는 다양한 종류가 있으나 BPO의 경우 사슬이동제로 이용되는 mercaptane 등과 반응하여 고비점 sulfonic acid를 형성하고 굴절률에 영향을 미치기 때문에 사용이 제한되었으며 개시제는 아조-에스테르 계열의 개시제인 dimethyl-2,2'-azo-bis(isobutyrate)를 이용하게 되었다. 개시제인 dimethyl-2,2'-azo-bis(isobutyrate)는 녹는점(10 °C)이 낮아 자일렌에 액상으로 냉장 보관하여 이용하였으며 저온에서도 분해가 진행되므로 7일 정도 지나면 폐기 처분하였다.

사슬이동제는 높은 수율과 분자량 조절 능력이 뛰어나며 비점이 상대적으로 낮은 *n*-butyl-mercaptane(Aldrich)을 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였으며 IPMI는 문헌에 발표된 방법에 따라 합성하였으며¹⁴ 진공 증류하여 정제하였다.

중합체의 제조. 공중합 반응은 중합의 신뢰도를 높이기 위해 아래와 같이 일정한 순서를 정하여 실험하였다. 자켓 형태 유리 반응기(500 mL)에 기계식 교반기(300/rpm)와 환류냉각기를 설치하고 내부를 30분 이상 질소로 충분히 치환하였다. 60 g의 단량체 혼합물과 0.05 g의 사슬이동제(*n*-butyl-mercaptane) 혼합물을 xylene(100 g)에 주입하고, 항온순환기를 통해 반응기 내부 온도를 90 °C로 유지한 후, 0.03 g의 개시제를 0.5 mL xylene에 녹인 용액을 주입하여 중합을 개시하였다. 약 10분 정도 지나면 반응 혼합물의 내부 온도가 95 °C 정도까지 상승하는데, 항온 순환기를 통해 90 °C로 안정화시켜 8시간 동안 더 반응시켰다. 반응 중간에 일정 시간 마다 소량을 취하여 과량의 메탄올에 침전시키고 여과/건조하여 전환율과 중합체 물성의 변화를 관찰하였다. 중합이 진행됨에 따라 점도가 점차 높아져 더 이상 교반이 어려울 때 소량의 메탄올을 주입하여 중합을 중지하였는데, 이때의 전환율은 40~65% 정도로 단량체들의 주입 비에 따라 다소 상이한 결과를 얻었다.

분석. 합성된 단량체, 중합체 및 그 밖의 화합물의 구조분석은 Bruker AMX-300MHz NMR 분광계를 이용하였다. 각 중합체의 단량체 조성 비율은 NMR spectra에서 7.1 ppm, 4.25 ppm, 그리고 3.59 ppm 부근 세 가지 특성피크로부터 각각 스티렌, IPMI, MMA의 몰%를 구하고 이것을 각 단량체의 분자량으로 환산하여 무게 비를 구할 수 있었다(Figure 2).

T_g 측정을 위해 TA Instruments DSC 2910을 사용하였으며, 질소분위기 하에서 50 cc/min의 N_2 를 주입하면서 10 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 승온하였다가 감온하면서 T_g 를 확인하였으며 열분해 거동을 알아보기 위하여 TA Instruments 2950을 사용했으며 질소분위기(50 cc/min)하에 10 °C/min의 승온속도로 600 °C까지 승온하면서 온도에 따른 시료의 중량 감소율을 측정, 분석하였다. 분자량 측정을 위해서는 Spectra-Physics사의 SP8450 GPC장치를 사용하였고 박막의 두께 측정을 위해 KLA-Tencor

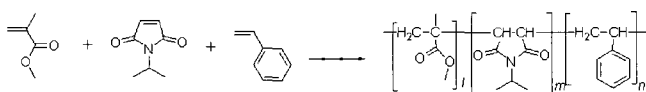


Figure 1. Terpolymerization of MMA/IPMI/St.

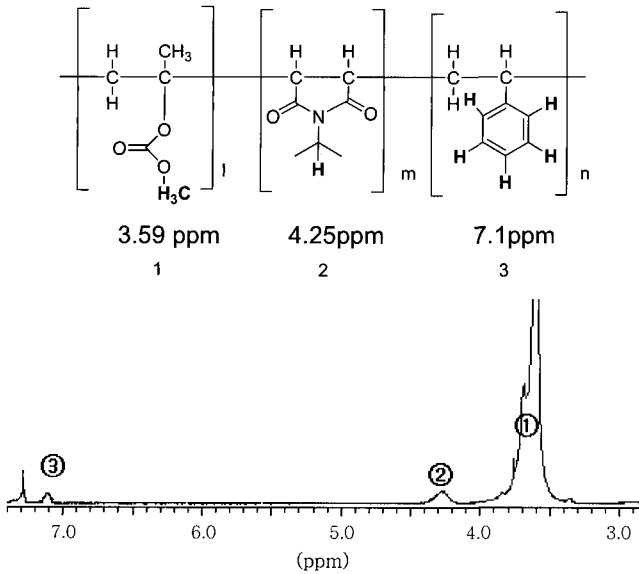


Figure 2. ¹H NMR Spectrum of terpolymer and the corresponding proton in the spectrum.

사의 α -step 500 surface profiler를 이용하였다. 굴절률 측정을 위해 각 시료를 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA)에 약 20 wt%의 농도로 용해하고 1.0 μm 필터를 사용하여 여과한 후, 실리콘웨이퍼에 약 5 μm 의 두께로 스핀 코팅(spin coating)을 한 후 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분 동안 건조하여 준비하였다. 굴절률은 SPA-4000 prism coupler를 이용하여 630, 830, 1310, 1550 nm 등 4가지 파장에서 측정하였다.

결과 및 토론

일반적으로 MMA/IPMI 공중합체에 있어서 단량체인 IPMI의 함량 증가에 따라 고온 내열성이 증대되는 결과를 보여준다.¹⁵ 먼저, 용액중합을 통한 MMA/IPMI 이원공중합과 MMA/IPMI/St 삼원공중합에서의 전환율에 따른 유리전이온도의 변화를 관찰하였다. 단량체들 간의 조성비는 이원공중합 시 MMA/IPMI를 70 : 30, 삼원공중합 시 MMA/IPMI/St를 50 : 30 : 20의 질량비로 투입하였다. 여기서, 30 wt%로 동일한 함량의 IPMI를 공중합을 함으로써 스티렌 도입에 따른 전환율, 중합체의 물성 등을 분석하여 하기의 Figure 3에 나타내었다.

예상했던 바와 같이, 전환율은 스티렌 도입에 따라 52~63%로 증대되었으며, 유리전이온도도 동일 IPMI 함량에서 약 5 $^{\circ}\text{C}$ 이상 증가한 것을 볼 수 있다. 또한, 삼원공중합체는 약 20~60% 정도로 전환율이 증가함에 따라 유리전이온도와 굴절률이 각각 1.9 $^{\circ}\text{C}$ 와 0.0009 정도 변화한데 반해 MMA/IPMI 이원공중합체는 유리전이온도와 굴절률이 각각 3.1 $^{\circ}\text{C}$ 와 0.0120 정도 변화해 그 변화의 크기가 상대적으로 컸다. 이러한 결과는 스티렌이 도입됨으로써 IPMI의 공중합 반응성이 향상되고 반응혼합물 내의 단량체들의 조성비가 보다 균일하게 유지되어 중합체도 상대적으로 균일한 조성

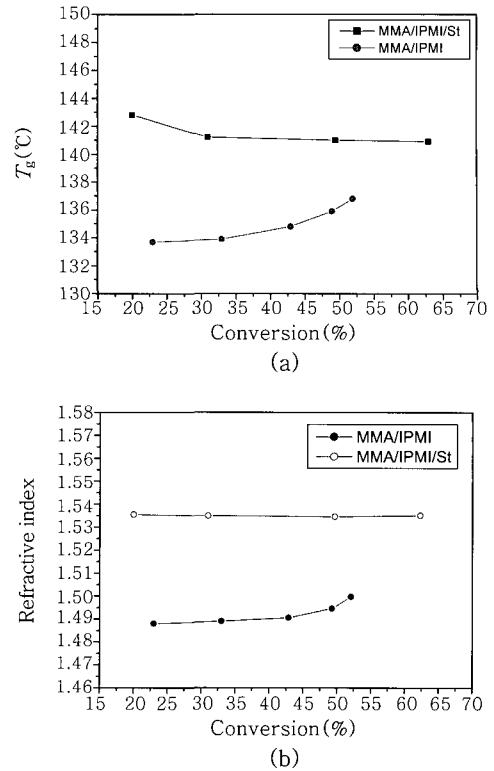


Figure 3. Relationship between T_g (a) and refractive index (b) by polymerization condition (MMA/IPMI=70 : 30, MMA/IPMI/St=50 : 30 : 20).

을 갖는 것으로 판단된다. 또한, 이원공중합에서는 중합시간에 따라 IPMI의 함량이 급격하게 증가하고 있지만, 삼원공중합에서는 미세하나마 IPMI의 함량이 감소하는 결과를 보여준다. IPMI의 함량과 굴절률 및 유리전이온도는 서로 비례관계에 있으므로, 이러한 결과를 통해 삼원공중합시 저 전환율에서의 IPMI의 반응성이 상대적으로 높아진 것을 알 수 있으며, 중합공정적인 측면에서 보다 장점이 있다고 보여진다. 즉, 스티렌의 도입에 따라 유리전이온도가 140 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 증대되어, 보다 내열도가 우수한 POF의 core 재료를 제조할 수 있는 가능성을 보여주었다. 또한, 삼원공중합체는 스티렌의 도입에 따라 굴절률이 1.49에서 1.53 정도로 증가되어 보다 다양한 clad 재료를 선정할 수 있어 core와 clad의 접착력 저하에 따른 문제점들을 최소화할 수 있을 것으로 기대된다.

이렇게 삼원공중합 공정은 열적으로 보다 안정하며, 구조적으로 보다 균일한 구조를 갖는 중합체를 쉽게 제조할 수 있다. 본 연구팀에서는 제조된 이원공중합체와 삼원공중합체를 twin-screw extruder를 이용하여 광섬유로 압출하여 보았으며, 그 결과 IPMI의 함량이 30% 정도로 높은 이원공중합체나 삼원공중합체의 경우, 매우 brittle하여 광섬유로 가공하는데 문제가 있었다. 때문에, 본 연구에서는 최소량의 IPMI를 이용하여 보다 우수한 내열특성과 가공특성을 발현할 수 있는 삼원공중합체를 합성하고자 하여 다음과 같은 실험을 실시하였다. IPMI 투입비를 5 wt%로 고정하고, MMA와 스티렌의 함량의 합계가 95 wt%가 되도록 변화하여 삼원공중합을 실시하여 그 결과를 Figure 4에 정리하였다.

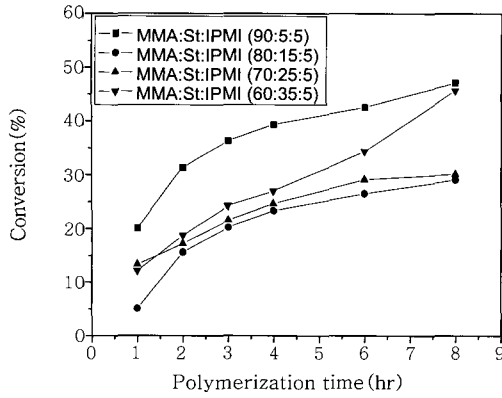


Figure 4. Conversion vs polymerization time.

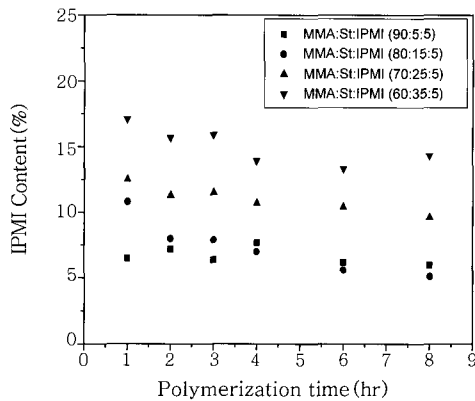


Figure 5. IPMI conversion(%) by increasing polymerization time.

중합은 단량체 함량이 40 wt%인 xylene 용액 중에서 실시하였으며, 8시간 중합 후 30~45%의 전환율이 되도록 개시제의 양을 조절하였다. 그리고, 중합과정에서 시간대별로 시료를 채취하여 중합체의 특성을 비교하였는데, 스티렌의 함량 증가에 따른 중합체 내의 IPMI 함량변화의 관계를 ¹H NMR 분광기로 분석한 결과, Figure 5와 같은 결과를 보여주었다. 스티렌의 함량이 증가함에 따라 일정한 비율로 IPMI의 반응성이 증대되는 것을 확인할 수 있었는데, 예측했던 바대로 스티렌의 도입에 따라 IPMI의 반응성 비 증대의 효과가 발현되고 있다는 것을 다시 확인할 수 있었다.

이 중, MMA/IPMI/St의 주입량비가 90 : 5 : 5의 조건에서의 각 중합시간대별 IPMI의 함량이 가장 균일하게 관측이 되므로 이 조성에서 시간에 따른 분자량 및 분자량 분포와 유리전이온도의 변화를 관찰하였으며 그 결과는 Figure 6에서 보는 바와 같다. 중합시간이 증가함에 따라 질량평균분자량(M_w)이 110000에서 150000으로 선형적으로 증가하는 결과를 보여주었으며, 이에 따라 분자량 분포도 1.58~1.64로 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 유리전이온도는 120 °C 근처에서 변화의 폭이 상대적으로 적음을 알 수 있었다. 즉, 삼원공중합에 따른 공중합체내의 단량체의 함량비가 전 중합시간대에서 상당히 균일하게 제어될 수 있음을 알 수 있었으며, 단지 5 wt%의 IPMI만을 주입한 조건에서도 120 °C 정도의 유리전이온도를 달성할 수 있었다. 이러한 일련의 결과를 통해 유사한 함량의 IPMI를 포함하는 MMA/IPMI의 공중합체와

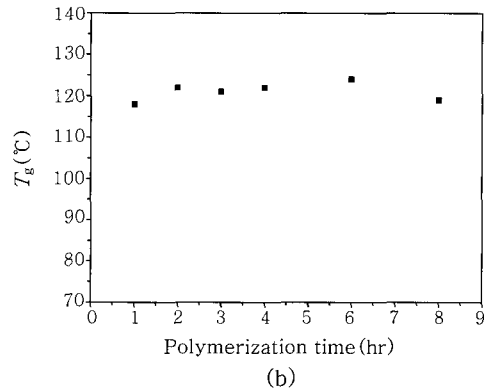
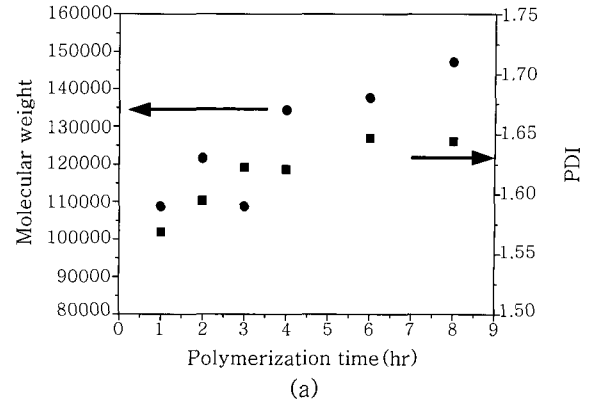


Figure 6. (a) M_w (●) and polydispersity(■), (b) T_g variation by polymerization time (MMA/IPMI/St=90 : 5 : 5).

비교할 경우, 보다 높은 내열도를 가지는 것을 알 수 있는데, 이러한 결과는 공단량체의 중합체내에서의 균일한 분포에서 기인하는 것으로 예측할 수 있다.

보다 상세하게 중합시간에 따른 단량체별 함량을 ¹H NMR 분광기로 분석하였다. Figure 7에서 보는 바와 같이 단량체 주입비와 관계없이 8시간의 전중합시간 동안 중합체는 매우 균일한 조성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, MMA의 함량이 줄어들고 스티렌의 함량이 늘어남에 따라 IPMI의 전환율도 함께 증가하는 것을 잘 보여준다. 상대적으로 MMA의 전환율은 주입비가 줄어들어 따라 줄어들어 MMA/IPMI/St의 비가 60 : 5 : 35의 조건에서는 스티렌의 함량이 MMA의 함량보다 높은 결과를 얻었다.

다음으로, 중합 조건별로 각 단량체의 전환율의 변화를 관찰하였다. Figure 8에서 보는 바와 같이, MMA/IPMI/St의 주입량에 따라서 전환율이 증가되었음을 볼 수 있었다. 즉, 스티렌의 도입에 따라 IPMI의 공중합 반응성이 획기적으로 증가되었다는 것을 알 수 있다. 또한, MMA의 전환율은 스티렌의 주입비가 증가함에 따라 점차 감소하여 45% 미만의 전환율을 보여주었다. 마지막으로 스티렌의 경우, 전환율이 Figure 4의 전체 전환율과 유사한 수준에서 유지되는 경향을 보여주었다. 결과적으로, 스티렌의 반응성은 단량체들의 조성비에 무관하게 거의 유사하지만, IPMI의 반응성은 스티렌의 주입량과 비례하고 MMA의 반응성은 스티렌의 주입량과 반비례 관계에 있음을 보여준다. 아쉽게도, 삼원공중합에 있어서의 각 단량체별 반응성비의 도출에 관한 문헌은 보고되어 있

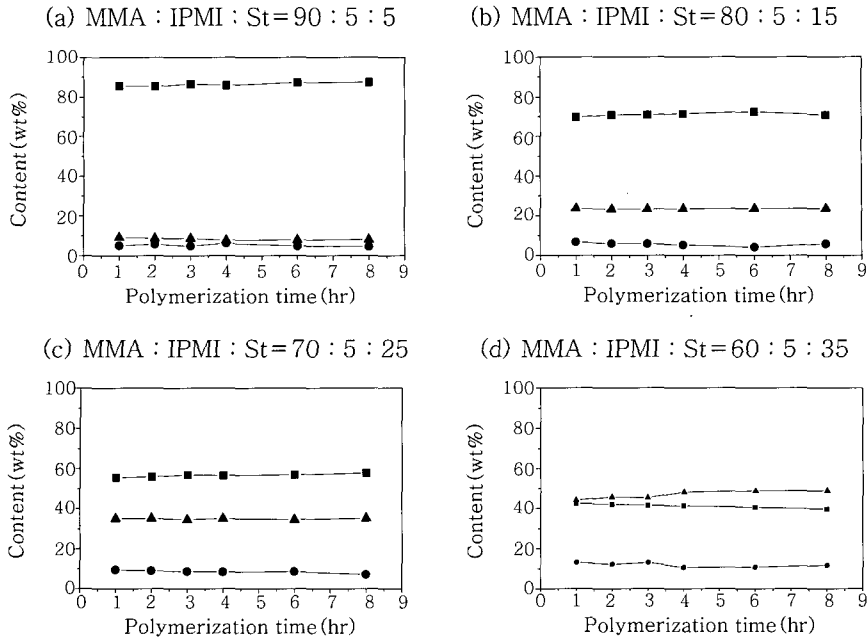


Figure 7. Comonomer contents by polymerization time in various monomer feed ratio (■ : MMA ; ● : IPMI ; ▲ : Styrene).

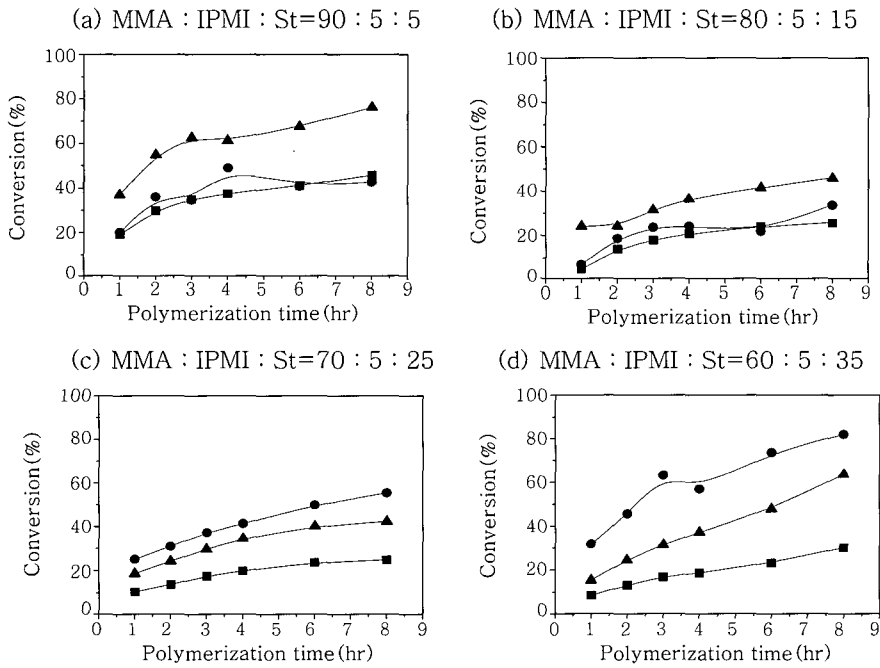


Figure 8. Conversion of monomers by polymerization time in various monomer feed ratio (■ : MMA ; ● : IPMI ; ▲ : Styrene).

지 않아 MMA/IPMI/St 삼원공중합에서의 반응성 비를 구할 수는 없었지만, 각 성분 비에 따른 정성적인 경향성은 충분히 파악할 수 있으리라 사료된다.

공중합체의 광학적 특성인 굴절률의 측정결과에 의하면, IPMI를 5 wt%로 고정한 조건에서 MMA/St의 비율을 감소시킴에 따라 굴절률이 증가하는 현상을 보여주었는데, 이것은 공중합체 내에 굴절률이 높은 스티렌의 함량이 증가하는데 그 원인이 있다고 하겠

다. Figure 7에 보인 것과 같이, 스티렌의 주입비를 증대시킴에 따라 스티렌의 함량이 8.1~48.7 wt%로 증가하여 굴절률도 630 nm 광원 하에서 1.496, 1.510, 1.521, 1.532로 순차적으로 증가하는 결과를 보여주었으며, Figure 9에 각 조성비에 따른 굴절률 측정의 결과를 보인다. 이러한 굴절률의 차이는 GI-POF(Graded Index-POF)용 모재를 제작하는데 이용될 수 있는데, PMMA를 클래드로 먼저 중합하고 MMA/IPMI/St 삼원공중합을 실시하면,

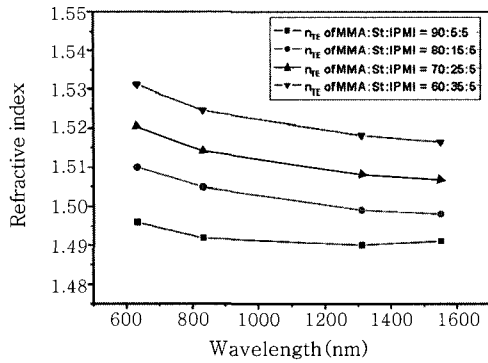


Figure 9. Refractive indexes of terpolymers.

원주부에서 중합이 먼저 일어나므로 원주부에서 중심부 쪽으로 굴절률이 서서히 증가되는 모재를 쉽게 제작할 수 있을 것으로 생각된다. 또한, 스티렌의 주입 비를 조절하여 굴절률 구배를 쉽게 조절할 수 있을 것으로 기대되어 현재 이러한 실험을 진행 중이다.

결론

MMA/IPMI 공중합시 스티렌을 삼원공단량체로 주입함으로써, 전환율, IPMI의 공중합 반응성, 중합체의 기계적 물성 등을 개선할 수 있었다. 특히, MMA/IPMI의 공중합시에 나타난 조성 변이를 스티렌을 첨가함으로써 최소화할 수 있었으며, 이에 따라 얻어진 중합체들의 굴절률 등의 광학적 특성도 상대적으로 균일한 결과를 얻을 수 있었다. MMA/IPMI/St의 주입비가 90 : 5 : 5인 경우에도 비교적 높은 T_g (120 °C)와 균일한 굴절률(1.495)을 얻었다. 이러한 삼원공중합 공정을 통해 내열특성이 향상된 POF의 재료가 될 수 있는 아크릴계 공중합체를 보다 쉽고 안정적 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 차세대사업(POF 사업단) 및 부품소재기술개발사업(광FPCB)의 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. T. H. Rhee and J. H. Kim, *Polymer Sci. & Tech.*, **7**, 179 (1996).
2. M. Y. Jin, K. H. Park, and H. K. Jung, *Polymer Sci. & Tech.*, **13**, 180 (2002).
3. W. Daum, *Proceeding of 27th European Conference on Optical Communication*, 70 (2001).
4. Y. Tomoyoshi, *Plastic Optical Fiber*, Kouritsu Press, JP, p.78 (1997).
5. R. Madan, A. Srivastava, R. A. Anand, and I. K. Varma, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 663 (1998).
6. T. Kodaira, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 627 (2000).
7. H. Sugauma, S. Taneichi, H. Kobayashi, and T. Matsunaga, US Patent 4810055 (1989).
8. H. Sugauma, S. Taneichi, H. Kobayashi, and T. Matsunaga, JP 2057355 (1996).
9. I. Takase, S. Fukushima, H. Aida, and M. Yamada, *Kobunshi Kagaku*, **30**, 632 (1973).
10. G.-Q. Chen, Z.-Q. Wu, J.-R. Wu, Z.-C. Li, and F.-M. Li, *Macromolecules*, **33**, 232 (2000).
11. R. H. Wiley and E. E. Sale, *J. Polym. Sci.*, **42**, 479 (1960).
12. U. Kenichi, M. Tomomi, and Y. Minoru, Japanese Patent JP 2001-233919 (2001).
13. K. Ishizu, C. Takashimizu, T. Shibuya, and S. Uchida, *Polym. Int.*, **52**, 1010 (2003).
14. Y. Kita, T. Kashitani, K. Kishino, and K. Nakagawa, *Nippon Kagaku kaishi*, **12**, 971 (1995).
15. Y. Kita, K. Kishino, and K. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1055 (1997).