

## 방사선을 이용한 스티렌-TMSPM 공중합체가 그래프트된 ETFE 필름의 제조

성해준 · 손준용 · 송주명 · 신준화 · 노영창<sup>†</sup>

한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소 방사선공업환경연구부  
(2011년 3월 28일 접수, 2011년 6월 24일 수정, 2011년 6월 24일 채택)

### Preparation of Poly(styrene-*co*-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)-grafted ETFE Films by a Simultaneous Irradiation Grafting Method

Hae-Jun Sung, Joon-Yong Sohn, Ju-Myung Song, Junhwa Shin, and Young-Chang Nho<sup>†</sup>

Radiation Research Division for Industry and Environment,  
Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute,  
1266 Sinjeong-dong, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea  
(Received March 28, 2011; Revised June 24, 2011; Accepted June 24, 2011)

**초록:** 본 연구는 스티렌과 (trimethoxysilyl)propyl methacrylate(TMSPM)을 함유하여 그래프트된 ETFE 필름을 방사선 동시 조사방법으로 제조하는 것에 관한 연구이다. 스티렌/TMSPM을 혼합한 물질을 여러 종류의 용매를 사용하여 일정한 비율로 희석 후 조사선량, 조사선량률 및 희석된 용액의 농도 등의 조건을 달리하여 그래프트율에 미치는 영향을 관찰하였다. 그 결과 스티렌/TMSPM 단량체 혼합물에 아세톤 용매를 사용한 경우에 다른 용매를 사용한 것보다 높은 그래프트율을 보여주고 있음을 알 수 있었다. IR 스펙트럼 분석을 통하여 스티렌과 TMSPM이 동시에 ETFE 필름에 그래프트됨을 확인할 수 있었으며 SEM-EDX를 통하여 PTMSPM이 함유하고 있는 실리콘 분포도를 분석한 결과, PTMSPM 그래프트 고분자가 ETFE 필름 내부까지 균일하게 그래프트가 이루어졌음을 관찰할 수 있었다.

**Abstract:** In this study, several poly(styrene-*co*-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)-grafted ETFE films were prepared by a simultaneous irradiation grafting method. After mixing of styrene/(trimethoxysilyl)propyl methacrylate(TMSPM) monomers with various solvents, the effects of various irradiation conditions such as total dose, dose rate and monomer concentration on the degree of grafting of the prepared membranes were investigated. Results indicated that the higher degree of grafting was obtained when acetone was used as a solvent. The formation of poly(styrene-*co*-TMSPM) grafts on the ETFE films was verified using FTIR spectrometry and the distribution of the poly(PTMSPM) graft polymer over the cross-section of the grafted film was confirmed using SEM-EDX instrument.

**Keywords:** irradiation, graft, ETFE, TMSPM.

## 서 론

방사선 그래프팅 기술은<sup>1,2</sup> 방사선을 이용하여 골격 고분자 사슬에 상이한 물성을 갖는 그래프트 고분자 사슬을 도입시켜, 두 고분자의 장점을 동시에 갖는 공중합체를 제조할 수 있는 방법이다.<sup>3-7</sup> 방사선은 높은 에너지와 투과도를 가지고 있어 고분자 물질 표면 뿐만 아니라 내부까지 원하는 고분자를 쉽게 도입할 수 있는 장점을 지니고 있다. 따라서 방사선 그래프팅 기술은 고분자 전해질막과 같이 이온의 투과도가 중요한 물질을 제조하는데 유용하게 사용할 수 있다.<sup>8-13</sup> 예를 들어 ETFE(ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene)와 같은 불소 고분자 필름에 방사선을 이용하여 이온 전도성 고분자를 도입하게 되면 높은 열적, 화학적 안정성과 기계적 강도를 가지는 고분자 전해질막을 제조할 수 있게 된다.<sup>10</sup> 현재 이러한 방법을 이용하여 이온교환막,<sup>10</sup> 전지용 분리막,<sup>11</sup> 연료

전지막 등<sup>13</sup> 여러 종류의 고기능성 막들이 제조되고 있다.

방사선 그래프트 공중합 방법은 제조과정에 따라 동시조사 방법과<sup>10</sup> 전조사 방법<sup>9</sup>으로 나눌 수 있다. 동시 조사 방법은 그래프트시키고자 하는 시료를 단량체와 같이 방사선을 조사하여 공중합시키는 방법이고, 전조사 방법은 그래프트하려는 시료에 방사선을 먼저 조사하여 라디칼을 형성시킨 후 단량체와 혼합하여 공중합시키는 방법이다.<sup>3,10,11</sup>

한편, Scherer 등 여러 연구자들은 그래프트율(단량체가 고분자 필름에 그래프트되는 정도)은 조사선량, 단량체의 종류, 용매의 종류 등에 의해 많은 영향을 받는다고 주장하였다. 또한 그래프트율이 공중합체의 물성에 많은 영향을 준다고 설명하였다.<sup>2,8,14,15</sup> 최근에, 스티렌 단량체와 다른 단량체(예를 들어 acrylonitrile,<sup>16</sup> maleic anhydride<sup>17</sup> 및 acrylic acid<sup>18</sup> 등)를 혼합한 후 방사선을 이용한 그래프트 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이 연구들의 결과를 관찰해 보면 스티렌 단량체를 단독으로 사용하여 방사선 그래프트 실험을 실시한 결과보다 스티렌 단량체와 다른 종류의 단량체를 혼합하여 방사선 그래프트 실험을 실시한 결과

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ycnho@kaeri.re.kr

가 보다 높은 그래프트율을 보여주고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 가격이 저렴하고, 이온전도성 작용기 도입이 용이하며, 그래프팅이 잘 이루어지는 스티렌 단량체와 졸-겔 반응으로 가교구조를 형성할 수 있는 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) 단량체로<sup>19</sup> 그래프트된 ETFE 필름을 방사선 조사 방법으로 제조하기 위한 최적의 조사 조건을 확립하고자 한다. 그래서 ETFE 필름을 기본으로 하는 공중합체를 여러가지 실험 조건(용매의 종류, 스티렌/TMSPM 단량체의 조성비, 단량체 혼합물과 용매의 비율, 조사선량 및 조사선량률에 따른 그래프트율)을 변화시켜 제조하였다. 이렇게 제조된 필름을 IR과 SEM-EDX를 이용하여 ETFE 공중합체에 함유되어 있는 스티렌/TMSPM 조성비 및 필름 단면에 분포된 poly(TMSPM) (PTMSPM)의 상대적 함량을 관찰하였다.

## 실 험

**시료준비.** 25  $\mu\text{m}$  두께의 ETFE (ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene) 필름은 ASAHI Co. Ltd.에서 구입을 하였고, 스티렌, 1,2-dichloroethane, tetrahydrofuran (THF), hexane, toluene, dichloromethane (DCM)은 Showa에서 구입하였다. 3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate (TMSPM)은 Sigma-Aldrich에서 구입을 하였고 acetone을 비롯한 기타 시약은 덕산 Chemical에서 구입하여 추가적인 정제 과정 없이 사용하였다.

**방사선 그래프팅.** ETFE 필름은 2 cm $\times$ 3 cm 크기로 자르고, 아세톤으로 세척하여 건조한 후 스티렌/TMSPM 단량체와 용매를 혼합한 용액에 침지시켰다. 이 필름이 침지된 용액은 30분간 질소로 충전하여 반응기에 잔류하고 있는 수분 및 산소 등을 제거한 후  $\text{Co}^{60}$ 에서 발생하는 감마선에 의해 정해진 선량 및 선량률에 따라 조사하였다. 조사된 용액에서 그래프트된 필름을 빼내어 디클로로메탄으로 24시간 동안 세척하였고 12시간 동안 진공오븐에서 건조하였다. 그래프트율은 아래 공식에 의해 계산하였다. 여기서  $W_0$ 는 그래프트 전의 ETFE 필름 무게이며,  $W_g$ 는 그래프트된 후의 ETFE 필름 무게이다.

$$\text{DOG}(\%) = [(W_g - W_0) / W_0] \times 100$$

**IR 분석.** ETFE 필름과 그래프트 반응시 다양한 단량체(스티렌/TMSPM) 조성비에 따라 제조된 필름들을 적외선 스펙트럼(FTR spectrometer, Bruker, Tensor-37) 분석장비를 통해서 transmittance를 측정하였다.

**SEM-EDX 측정.** 그래프트된 ETFE 필름 내부의 그래프팅 분포를 측정하기 위하여 SEM-EDX(7200-H, HORIVA Company) 장비를 이용하여 다양한 단량체(스티렌/TMSPM) 조성비로 제조된 필름들의 단면을 관찰하였다. 제조된 막은 액체 질소에 침지시켜 파단시킨 후 두 개의 지지체 사이에 탄소 테이프를 이용하여 붙이고, 오스뮴(Osmium)으로 코팅처리하여 SEM-EDX 측정을 하였다. 다양한 단량체(스티렌/TMSPM) 조성비로 제조된 막들의 단면에 분포된 실리콘의 상대적 분포를 측정하고 분석하였다.

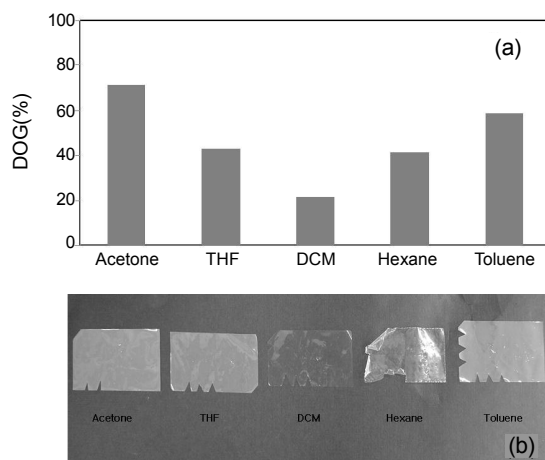
## 결과 및 토론

Figure 1(a)는 감마선 동시조사 조건하에서 25  $\mu\text{m}$  두께의 ETFE

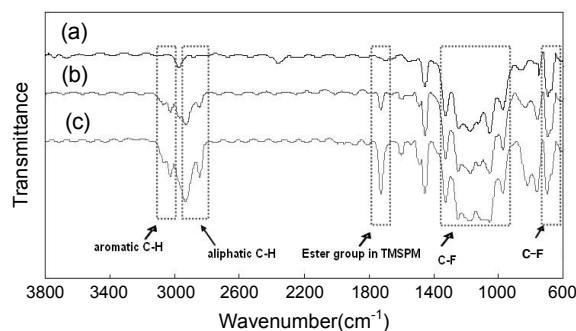
필름을 사용하여 스티렌과 TMSPM 단량체 혼합물(5/5 v/v)을 40 vol% 농도로 여러 용매와 섞은 후 총 선량 40 kGy, 선량률 2 kGy/h로 조사하여 얻어지는 필름의 그래프트율 변화를 나타낸 것이다. 이 실험 결과 아세톤을 용매로 사용하였을 때 가장 높은 그래프트율을 가짐을 확인할 수 있었다. Figure 1(b)는 각 용매별로 그래프트된 필름들의 사진이다. Figure 1(a)에서 높은 그래프트율을 보인 필름이 불투명하게 변한다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 Figure 1에서 제조한 샘플 중 아세톤과 DCM을 용매로 사용하여 그래프트된 필름의 적외선 스펙트럼 분석 결과이다. 단량체 혼합물이 그래프트된 ETFE 막의 IR 스펙트럼에서는 스티렌 고분자에 의한 피크(3010~3100, 1596, 754  $\text{cm}^{-1}$ )들과 TMSPM 고분자에 의한 ester group 피크(1725  $\text{cm}^{-1}$ )를 동시에 관찰할 수 있었다. 아세톤 용매를 사용하였을 경우 스티렌의 특성피크(3010~3100, 1596, 754  $\text{cm}^{-1}$ )와 TMSPM 고분자에 의한 ester group 피크(1725  $\text{cm}^{-1}$ )가 DCM 용매를 사용하였을 때 보다 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과를 토대로 이 후 실험에서는 그래프트율이 높은 아세톤 용매를 사용하였다.

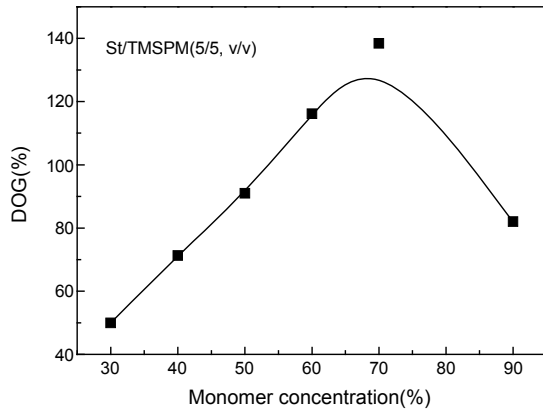
Figure 3은 스티렌/TMSPM(5/5 v/v) 단량체 혼합물과 아세톤 용



**Figure 1.** (a) Degree of grafting (DOG); (b) images of the PS/PTMSPM-grafted ETFE films irradiated in various solvents. Each sample containing a ETFE film, a monomer mixture (styrene/TMSPM), and a solvent was irradiated at a total dose of 40 kGy with a dose rate of 2 kGy/h.



**Figure 2.** FTIR spectra of (a) pure ETFE film; PS/PTMSPM-grafted ETFE films prepared in (b) 1,2-dichloromethane (DCM); (c) acetone.



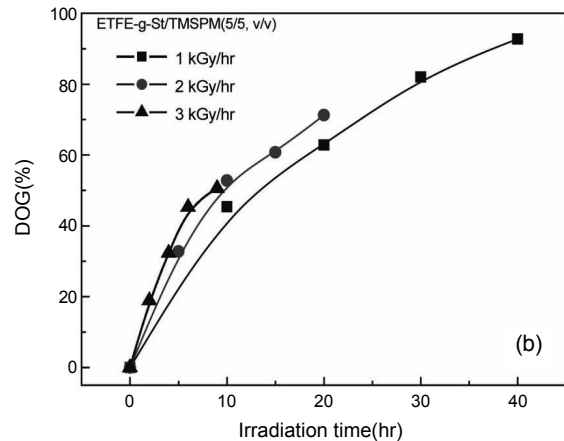
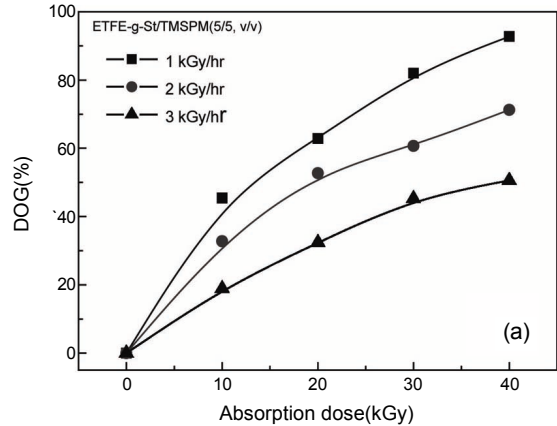
**Figure 3.** Degree of grafting of monomer (styrene/TMSPM, 5/5 v/v) onto ETFE films irradiated at various monomer/solvent (v/v) concentrations at a total dose 40 kGy with a dose rate of 2 kGy/h.

매의 비율이 ETFE 필름의 그래프트율에 미치는 영향을 나타낸 결과이다. 단량체 혼합물 농도가 30%에서 70%로 증가할수록 그래프트율이 증가하지만 70% 이후에는 그래프트율이 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 단량체의 농도가 70%까지 증가함에 따라 그래프트가 진행되고 있는 고분자사슬의 라디칼 주변에 다수의 단량체가 존재하여 그래프트 반응이 잘 일어나기 때문으로 여겨진다. 하지만 단량체의 농도가 70% 이상으로 증가하게 되면 용액 내에 단일공중합체가 많이 형성되어 용액의 점도가 증가하게 되는데 이렇게 증가된 점도로 인하여 단량체의 움직임이 둔화되면서 ETFE 필름에 그래프트되는 것을 방해하기 때문에 그래프트율이 감소한다고 설명할 수 있다.<sup>7</sup>

Figure 4는 감마선의 조사 선량(a) 및 조사 시간(b)에 따른 ETFE 필름의 그래프트율 변화를 관찰한 결과이다. Figure 4(a)를 보면 같은 조사 선량을 적용했을 경우 낮은 선량률로 조사한 ETFE 필름의 그래프트율이 증가하고 있음을 확인할 수 있었다. 한편 조사시간에 따른 그래프트율을 관찰해 본 결과 조사선량률보다 조사시간에 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있다(Figure 4(b)).

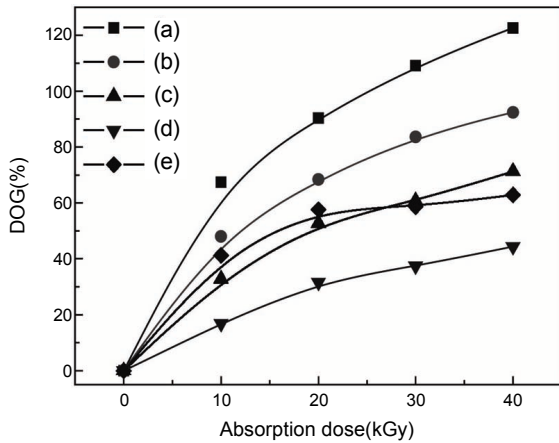
Figure 5는 단량체들(스티렌/TMSPM)을 다양한 조성비로 혼합하여 제조한 막의 그래프트율 변화를 조사선량에 따라 나타낸 결과이다. 이때 조사 선량률은 2 kGy/h로 설정하였으며, 단량체 조성물 및 용매의 혼합 비율은 40/60 vol%로 고정하였다. 그 결과 스티렌 단량체만을 이용하여 제조한 ETFE 필름의 그래프트율이 TMSPM 단량체만으로 제조한 ETFE 필름의 그래프트율보다 높게 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 아크릴계 단량체들이 비닐계 단량체보다 우수한 반응성을 가지고 있기 때문에 아크릴계가 더 높은 그래프트율을 보이는 것으로 알려져 있다. 하지만 본 연구 결과에서는 아크릴계열의 TMSPM이 비닐 계열인 스티렌보다 더 높은 그래프트율을 가지게 되는데 이러한 이유는 스티렌의 벤젠고리보다 TMSPM의 trimethoxy silane의 크기가 크기 때문에 주어진 조사 조건에서 TMSPM의 반응성이 감소하여 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 또한 이러한 현상은 단량체(스티렌/TMSPM) 조성비에 따른 그래프트율 변화를 관찰한 결과에서도 동일하게 나타나는데, TMSPM의 함량이 증가함에 따라 전체 그래프트율이 감소함을 확인할 수 있었다.

단량체 조성비에 따라서 그래프트된 ETFE 필름에 존재하는 성분의 변화를 분석하기 위해서는 여러 가지 기법이 사용될 수 있는데, 본 연구

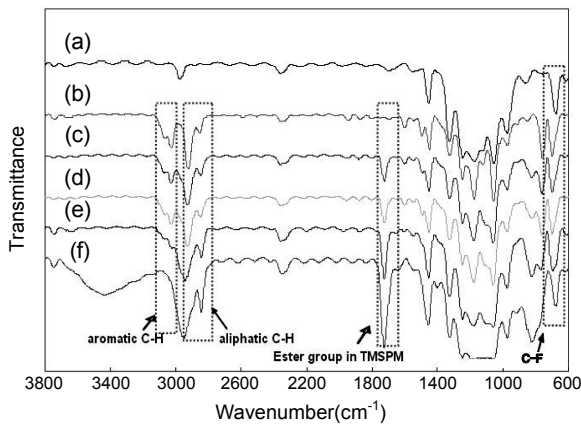


**Figure 4.** (a) Degree of grafting vs. total dose at different dose rate; (b) degree of grafting vs. irradiation time during the simultaneous irradiation grafting of styrene/TMSPM monomer mixture (5/5 v/v) onto a ETFE film.

에서는 FTIR 스펙트럼을 이용하여 관찰해 보고자 하였다. Figure 6은 단량체(스티렌/TMSPM, v/v)의 조성비를 변화시켜 그래프트된 ETFE 필름의 IR 스펙트럼을 관찰한 결과이다. 이때 사용된 시료의 제조는 단량체 조성물/이세톤 용매의 혼합비를 4/6(v/v)으로 설정하였고, 조사선량률은 2 kGy/h, 총 조사선량 40 kGy로 설정하였다. 스티렌 단량체(스티렌/TMSPM, 10/0, v/v)로만 그래프트된 ETFE 막의 IR 스펙트럼에서는 스티렌 고분자에 의한 피크(3010~3100, 1596, 754  $\text{cm}^{-1}$ )들이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 한편, TMSPM(스티렌/TMSPM, 0/10, v/v) 단량체만으로 그래프트된 ETFE 막에서는 TMSPM 고분자의 ester group에 의한 피크(1725  $\text{cm}^{-1}$ )를 관찰할 수 있었다. 스티렌과 TMSPM을 혼합하여 그래프트 반응을 진행시켰을 경우, TMSPM의 함량이 증가(스티렌 함량은 감소)함에 따라 TMSPM 고분자에 의한 피크의 크기가 상대적으로 증가하고 스티렌 고분자에 의한 피크의 크기가 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 스티렌과 TMSPM의 함량에 따른 특성 피크들의 크기 변화를 이용하여 그래프트된 고분자에서 스티렌 고분자와 TMSPM 고분자의 상대적 함량을 구하기 위하여, 스티렌 고분자의 특성피크(3078, 3028  $\text{cm}^{-1}$ )와 TMSPM 고분자의 특성피크(1724  $\text{cm}^{-1}$ )를 PeakFit 프로그램(SPSS, Inc.)에 적용하여 각각의 면적을 구하였다. 이들 각각의 피크는 exponential식을 기준선



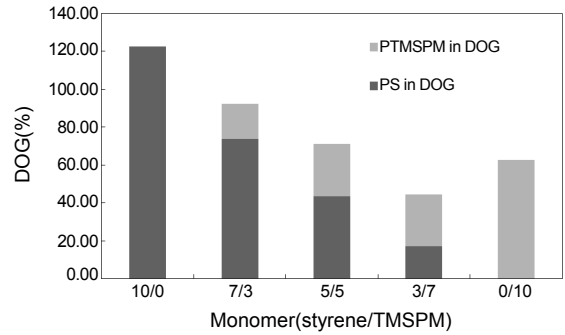
**Figure 5.** Degree of grafting of the grafted films prepared at various total doses at a dose rate of 2 kGy/h with respect to monomer ratios. (a) styrene:TMSPM 10/0 (v/v); (b) styrene:TMSPM 7/3 (v/v); (c) styrene:TMSPM 5/5 (v/v); (d) styrene:TMSPM 3/7 (v/v); (e) styrene:TMSPM 0/10 (v/v).



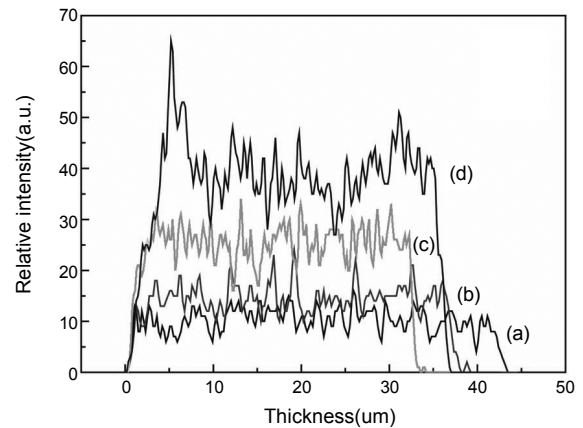
**Figure 6.** FTIR spectra of pure ETFE film (a); styrene/TMSPM 10/0 (v/v) (b); styrene/TMSPM 7/3 (v/v) (c); styrene/TMSPM 5/5 (v/v) (d); styrene/TMSPM 3/7 (v/v) (e); styrene/TMSPM 0/10 (v/v) (f).

으로 사용하였으며 각각의 피크 면적은 Lorentz-area를 이용하여 구하였다. 또한 각각의 IR 피크들을 직접적으로 비교하기 위하여 ETFE의 특성피크인  $692\text{ cm}^{-1}$ 의 면적을 이용하여 표준화하였다. 이렇게 측정된 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7은 그래프트된 ETFE 필름에 존재하고 있는 스티렌 고분자와 TMSPM 고분자들의 특성 IR 피크를 이용하여 각각의 면적을 구해서 그래프트된 고분자에 상대적으로 함유하고 있는 스티렌 고분자와 TMSPM 고분자 함량비를 구한 것이다. 그 결과, 스티렌 단량체와 TMSPM 단량체의 조성비와 IR 피크로부터 얻어지는 그래프트된 스티렌과 TMSPM 고분자의 함량비를 비교한 결과, 혼합된 단량체 조성비보다 더 많은 스티렌 단량체가 그래프트되었음을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 Figure 5에서 언급한 결과와 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다. 즉, ETFE 주사슬에 혼합된 두 단량체가 그래프트 반응할 때 TMSPM 단량체에 존재하는 trimethoxy silane기가 스티렌의 벤젠고리보다 molecular size가 크기 때문에 입체적인 방해(steric



**Figure 7.** Relative ratios of PS and PTMSPM in total degree of grafting of the grafted films prepared with the various ratios of styrene and TMSPM monomers.



**Figure 8.** Distribution profiles of silicon over the cross-section of the grafted films. (a) styrene/TMSPM 7/3 (v/v); (b) styrene/TMSPM 5/5 (v/v); (c) styrene/TMSPM 3/7 (v/v); (d) styrene/TMSPM 0/10 (v/v).

hindrance)에 의해 TMSPM이 스티렌보다 적은 양이 그래프트된다고 설명할 수 있다.

ETFE 필름과 같이 대부분의 단량체와 유기용매에서 낮은 팽윤도를 가지는 불소 고분자 필름의 경우, 표면에서부터 그래프트 반응이 시작되고, 그래프트된 부분의 팽윤도가 증가하게 되어 단량체가 필름 내부로의 침투가 용이하게 되고 이로 인하여 필름 내부까지 균일하게 그래프트된 필름을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다(the grafting front mechanism).<sup>8</sup> Figure 8은 단량체 혼합물(스티렌/TMSPM)의 조성비에 따라 제조된 필름 단면에 분포하는 실리콘의 함량을 SEM-EDX로 분석한 결과를 보여준다. 이 결과는 그래프트 반응 시 첨가한 TMSPM 함량이 증가할수록 실리콘의 상대적 크기가 점점 증가되어 그래프트 필름에도 TMSPM의 함량이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 또한 낮은 함량의 TMSPM이 첨가되더라도 ETFE 필름에 존재하는 실리콘의 분포가 표면에서만 아니라 필름 내부까지도 고르게 분포되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이 결과를 통해 소량의 TMSPM을 사용하더라도 균일하게 그래프트된 필름을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

## 결론

이 실험에서 방사선 동시조사 방법을 이용하여 스티렌/TMSPM 단

량체를 기계적 물성 및 화학적 특성이 우수한 ETFE 필름에 그래프트 반응을 진행시켰고, 또한 조사조건, 용매 그리고 단량체 농도에 따른 그래프트율 변화를 연구하였다. 이 실험 결과 같은 조사 조건에서 아세톤 용매가 다른 용매들에 비해 높은 그래프트율을 보여주었다. 또한 여러 조사 조건에서 그래프트율의 변화를 관찰한 결과 조사선량률보다는 조사 시간에 더 많은 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. FTIR 분석을 통하여 스티렌과 TMSPM이 동시에 ETFE 필름에 그래프트됨을 확인할 수 있었으며, 스티렌 단량체가 TMSPM 단량체보다 더 높은 반응성을 가지고 있음을 관찰할 수 있었다. SEM-EDX를 통하여 그래프트된 TMSPM 고분자의 실리콘 분포도를 측정한 결과 TMSPM 그래프트 고분자가 ETFE 필름 내부까지 고르게 그래프트됨을 확인하였다. 이 실험에서 제조된 그래프트 필름은 이후 졸-겔 방법에 의한 가교 구조 형성과 이온 관능기 도입을 통하여 내구성이 향상된 연료전지막, 유해물질 흡착제, 이온교환수지 제조 등에 유용하게 사용될 것으로 사료된다.

### 참 고 문 헌

1. B. S. Ko, S. A. Kang, G. Fei, J. P. Jeun, Y. C. Nho, P. H. Kang, C. Y. Kim, and J. Shin, *Polymer(Korea)*, **34**, 20 (2010).
2. J. Shin, B. S. Ko, S. A. Kang, G. Fei, Y. C. Nho, and P. H. Kang, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **267**, 791 (2009).
3. M. M. Nasef and E. S. A. Hegazy, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 499 (2004).
4. G. Bex, A. Chapiro, M. Huglin, A. M. Jendrychowska-Bonamour, and T. O'Neill, *J. Polym. Sci.*, **22**, 493 (1968).
5. A. Niemöller, H. Scholz, B. Götz, and G. Ellinghorst, *J. Membrane Sci.*, **36**, 385 (1988).
6. I. Ishigaki, N. Kamiya, T. Sugo, and S. Machi, *J. Polym. Sci.*, **10**, 513 (1978).
7. Y. Gen, *Desalination*, **62**, 265 (1987).
8. H. P. Brack, H. G. Bühler, L. Bonorand, and G. G. Scherer, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1795 (2000).
9. F. N. Büchi, B. Gupta, O. Haas, and G. G. Scherer, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3444 (1995).
10. M. M. Nasef, *Polym. Int.*, **50**, 338 (2001).
11. J. Huslage, T. Rager, B. Schnyder, and A. Tsukada, *Electrochim. Acta*, **48**, 254 (2002).
12. S. G. Gwon, J. H. Choi, J. Y. Sohn, S. J. An, Y. E. Ihm, and Y. C. Nho, *Nucl. Instr. Meth. B*, **266**, 3387 (2008).
13. L. Gubler, S. A. Gursel, and G. G. Scherer, *Fuel Cells*, **5**, 317 (2005).
14. B. S. Ko, J. Shin, J. Y. Sohn, Y. C. Nho, and P. H. Kang, *Polymer(Korea)*, **33**, 268 (2009).
15. S. Takahashi, H. Okonogi, T. Hagiwara, and Y. Maekawa, *J. Membrane Sci.*, **324**, 173 (2008).
16. G. S. Chauhan, H. Lal, R. Sharma, L. Guleria, and B. D. Sarwade, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2000 (2002).
17. D. Jia, Y. Luo, Y. Li, H. Lu, W. Fu, and W. L. Cheung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2482 (2000).
18. S. Phadnis, M. Patri, V. R. Hande, and P. C. Deb, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2572 (2003).
19. D. Bersani, P. P. Lottici, L. Tosini, and A. Montenero, *J. Raman Spectrosc.*, **30**, 1043 (1999).