

MCTC (Maleic Methyl Cyclohexen Tetracarboxylic Anhydride)를 함유하는 폴리이미드의 합성과 물성

이영철[†] · 박민규 · 한상규* · 정화진*

생산기술연구원 화학기술실용화센터, *선경인더스트리 연구소

(1994년 5월 16일 접수)

Synthesis and Characterization of Polyimides Containing MCTC (Maleic Methyl Cyclohexen Tetracarboxylic Anhydride) Unit

Youngchul Lee[†], Min Kyu Park, Sang Kyu Han*, and Hwa Jin Jeong*

Chemical Technology Center, Korea Academy of Industrial Technology

Gu-ro P. O. Box 85, Guro-gu, Seoul, Korea

*R & D center, Sunkyoung Industries Co. 600 Jungja-dong

Changan-ku, Suwon-si, Kyungki-do, Korea

(Received May 16, 1994)

요약: MCTC(Maleic Methyl Cyclohexen Tetracarboxylic Anhydride)가 Dianhydride 성분으로 함유된 6가지의 폴리이미드 삼원공중합체를 직접중합 이미드화법으로 합성하였다. 합성된 폴리이미드의 이미드화는 FT-IR로 확인하였고 본성점도(η_{inh})는 0.54-0.70dl/g이었다. 단일결합으로 연결되어 있는 MCTC 구조로 인하여 합성된 주쇄에 불규칙성을 증가시킴과 동시에 분자간 충전성을 감소시켜 무정형의 폴리이미드가 얻어졌으며 유기용매에 대한 용해성이 높았다. Poly(PMDA/MCTC-ODA)와 poly(BTDA/MCTC-ODA)의 경우 Dianhydride 성분에 대한 MCTC의 mole 분율이 각각 0.9, 0.8이상에서 NMP, m-cresol, DMSO등 일반유기용매에 용해되었다. 또한 poly(MCTC/DSDA-ODA), poly(MCTC/DSDA-OTB), poly(MCTC-ODA/TPE-R), poly(MCTC-OTB/TPE-R)도 상기 유기용매에 용해되었고 N₂분위기에서의 10% 중량 감소 온도가 407℃이상으로 내열성이 높았다. 이들 폴리이미드의 인장강도 및 탄성율은 각각 58~85MPa, 1.9~2.6GPa로 엔지니어링 플라스틱 수준으로 높았다.

Abstract: Six 3-component polyimides containing MCTC (Maleic methyl cyclohexen tetracarboxylic anhydride) unit have been synthesized using the one-step method and characterized. Imidization of the polyimides has been confirmed by FT-IR and the inherent viscosities of the polyimides were 0.54~0.70dl/g. Due to the MCTC chemical structure which has a single bond between two bulky cyclic groups, the main chain of the polyimides seems to be flexible and assymetric. Therefore, the polyimides were found to be amorphous as evidenced by the X-ray diffraction studies. When the mole fraction of MCTC in poly(PMDA/MCTC-ODA) and poly(BTDA/MCTC-ODA) are more than 0.9 and 0.8 respectively, the polyimides were soluble in various common organic solvents including NMP, m-cresol, DMAc and DMF. Poly(MCTC/DSDA-ODA), poly(MCTC/DSDA-OTB), poly(MCTC-ODA/TPE-R) and poly(MCTC-OTB/TPE-R) are also soluble in the above-mentioned organic solvents, and their 10 % wt-loss temperatures in nitrogen were higher than 407℃. The tensile modulus and strength of the polyimides containing MCTC were found to be as high as those of a typical engineering plastic.

Keywords: polyimide, MCTC(Maleic Methyl Cyclohexen Tetracarboxylic Anhydride), synthesis, thermal property, mechanical property.

서 론

디아민과 사염기산 이무수물을 모노머로 사용하여 얻어지는 폴리이미드는 폴리아믹산 경유(two-step)법과 직접 이미드화(one-step)법의 두가지 방법에 의해 합성될 수 있다.¹ 폴리아믹산 경유법은 이들 모노머를 비프로톤성 극성 용매에 녹여 실온에서 중부가시켜 용매가용성인 폴리아믹산(PAA)을 만든 후, 고온에서 탈수고리화반응에 의하여 통상 불용성의 폴리이미드를 합성하는 방법이다.^{2,3} 한편 직접 이미드화법은 이들 모노머를 극성 유기용매에 녹여 상온에서 정치반응시킨 후 승온하면서 중부가 및 탈수고리화 반응을 연속적으로 진행시키고 이때 생성되는 물을 공비증류에 의해 제거하는 방법을 말한다. 이 경우 저장안정성이 우수하고 용매에 녹아있는 폴리이미드의 중합체가 그대로 얻어질 수 있어 varnish, adhesives, matrix resin 등의 용액상 제품으로 직접 응용이 가능하며, 또한 이미 이미드화 반응이 진행되었기 때문에 축합수의 제거는 필요하지 않고 용매를 제거하는 것만으로 필름상태의 폴리이미드를 얻을 수 있다. 따라서 제막공정에는 축합수의 증발에 의한 Void의 생성이 억제되어 균일한 품질의 필름을 얻을 수 있는 것이 특징이다.⁴ 이 직접 이미드화법은 유연한 분자 unit를 갖는 가용성 폴리이미드에만 적용 가능한 방법이다.

본 연구에서는 폴리이미드의 용매 용해성을 향상시키기 위해 사염기산 이무수물로서 유연하고 벌키한 지방족 고리화합물인 MCTC를 단량체로 사용하여 각종 폴리이미드 공중합체를 합성하였다.

실 험

시 약. 본실험에 사용한 이무수물은 pyromellitic dianhydride(PMDA, SAKAI Co.), Benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA, SAKAI Co.), 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride(DSDA, 신일본 이화학

Co.), MCTC(대일본 잉크화학 Co.)를 사용하였다.

디아민 성분으로 bis-4-amino phenyl ether (ODA, SAKAI Co.), 3,3'-dimethyl benzidine (OTB 한국협화 Co.), 1,3-bis(4-amino-phenoxy-lbenzene)(TPE-R, Wakayama Seik), 반응용매로는 N-methylpyrrolidone(NMP, Junsei Chemical Co.)을 사용하였다.

용해성촉정 용매로서 benzene, toluene, acetone, chloroform, N,N-dimethylformamide(DMF), m-Cresol, dimethylsulfoxide(DMSO), tetrahydrofuran(THF), pyridine, p-xylene, NMP, dimethyl acetamide(DMAc, Junsei Chemical Co.)를 사용하였다.

단량체의 정제. 산성분단량체로서 사용된 PMDA, BTDA와 DSDA는 Kugelrohr를 이용하여 승화 정제하였고 MCTC는 methyl iso-butyl ketone을 용매로 사용하여 재결정하여 사용하였다. 디아민성분인 ODA는 tetrahydrofuran(THF)용액에서, OTB는 benzene/petroleum ether(1/1) 혼합 용액에서 각각 재결정하여 사용하였다. 시약용 1,3-bis(4-aminophenoxy benzene)(TPE-R)은 더 이상 정제를 하지않고 사용하였다. 용매인 NMP는 Calcium hydride로 탈수한후 질소분위기에서 증류하여 사용하였다.

One-step 실험방법에 의한 폴리이미드의 합성. 100ml 삼구 플라스크에 탈수처리된 용매 NMP를 넣고 여기에 디아민을 완전히 녹인 다음에 산성분인 MCTC를 용해시킨 NMP용액을 적하 깔대기를 사용하여 천천히 떨어뜨렸다. 질소 분위기에서 15시간 동안 상온에서 정치반응 시킨후에 60℃로 승온시킨뒤 xylene을 주입시켰다. 3시간 동안 교반한 다음에 Dean Stark trap을 설치하여 180℃로 승온시켜 4시간 동안 유지하여 공비 유출되는 H₂O와 Xylene을 포집하여 폴리이미드를 합성하였다. 이와 같은 방법으로 고형분 농도를 10~45%로 변화시키며 본성점도를 측정하였다. NMP에 녹아있는 합성된 폴리이미드 중합체를 유리판에 casting하고 상온에서 약 10시간동안 NMP를 증

MCTC(Maleic Methyl Cyclohexen Tetracarboxylic Anhydride)를 함유하는 폴리이미드의 합성과 물성

발시키고 난뒤 150℃의 진공오븐에서 약10시간 건조시켜 폴리이미드 필름을 제조하였다.

폴리이미드의 분석.

본성 점도(Inherent Viscosity) : NMP에 합성된 폴리이미드를 0.5g/dl의 농도로 녹이고 일정량의 용액을 채취하여 오스발트 No.2 점도계에 넣은 후 30℃ 항온 수조에서 모세관 통과 시간을 측정하여 본성점도(η_{inh})를 다음식에 의하여 구하였다.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

η_{rel} : 상대점도

C : 용액농도(g/dl)

적외선 분광기 : Bruker IFS 85 FT-IR과 Perkin Elmer 1760X FT-IR을 이용하여 합성된 중합체를 얇은 필름으로 만들어 그 구조와 이미드화를 확인하였다.

열적 분석 : (1) Thermogravimetric analysis (TGA) : Du Pont Instruments 990 Thermal Analyzer와 Perkin-Elmer TGA 7을 이용하여 승온에 의한 폴리이미드 시료의 중량감소를 측정하였다. 승온속도는 10℃/min이었고 질소중 (10℃/min)에서 분석하였다. 시료의 무게는 10~15mg 정도로 일정하게 하였다.

(2) Differential Scanning Calorimetry (DSC) 시차주사 열분석 시험에 사용된 기기는 Perkin-Elmer Thermal Analyzer DSC 7(Differential Scanning Calorimetry)를 승온속도 30℃/min, 질소중에서 사용하여 유리전이 온도(T_g)와 용융여부를 측정하였다. 시료무게는 10~12mg 정도로 일정하게 하였다.

기계적 특성 : Universal Testing Machine (Toyo Baldwin Co. Utm-4-100)을 사용하여 탄성율, 인장강도와 인장신도를 측정하였다. 시편(Strip)의 폭은 0.3~0.4cm 정도로 일정하고 길이는 8cm 정도였으며 5Kg중의 load cell을 사용하여 gauge length는 5.0cm, crosshead speed는 1.0cm/min 즉 strain rate 0.2/min에서 측정하였다.

X-선 회절분석 : Rigagu X-ray diffractometer Model, CN 2013을 사용하여 40kV, 30mA에서 발생시킨 Cu K α (1.54 Å)선을 nickel filter로 여과하여 사용하였다. 필름 상태의 시료를 사용했으며 transmission mode에서 회절 측정을 하였다.

용해성 특성 : 용해성 시험은 50~100mg의 중합체 시료를 시험관에 넣고 5ml의 용매를 부가한 다음에 상온에서 6시간동안 방치시키고 가끔씩 흔들어 주었고 상온에서 용해되지않을 경우 온도를 용매의 끓는점까지 올려 주어 용해성을 판별하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 직접이미드화(one-step)법으로 합성한 4가지 폴리이미드 공중합체의 화학구조식을 Fig. 1에 정리하였다. 각 공중합체의 화학구조는 FT-IR을 사용하여 확인하였으며 직접 이미드화법(one-step)으로 합성한 poly(MCTC-ODA)의 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 2의 (b)에 보였다. 또한 two-step법에 의해 합성된 폴리아믹산상태의 poly(MCTC-ODA) (a)와 열처리가 된 폴리이미드상태의 poly(MCTC-ODA) (c)를 Fig. 2에 함께 보였다. 폴리아믹산(Fig. 2의 a)에서는 N-H group의 stretching에 의한 흡수밴드가 3270cm⁻¹ 근처에서 넓게 보여지고 secondary amide group의 C=O stretching에 의한 흡수밴드가 1650cm⁻¹에서 보인다. 폴리이미드(Fig. 2의 b와 c)에서는 위의 두 폴리아믹산의 특성밴드가 거의 없어지고 폴리이미드 ring의 C=O stretching에 의한 흡수밴드(1775cm⁻¹)와 폴리이미드 ring구조의 vibration에 의한 흡수밴드(1080cm⁻¹, 710cm⁻¹)가 나타났다. 직접 이미드화법으로 합성된 폴리이미드(b)의 1775cm⁻¹흡수밴드의 다른 흡수밴드에 대한 상대적인 크기가 two-step법으로 합성된 폴리이미드(c)의 경우보다 작은 것으로 보아 이미드화율도 작은 것으로 보여지나 정량적인 분석은 시도되지 않았다. 4시간동안 공비시키며 이미드화 시킨 경우에도 1775cm⁻¹흡수밴드의 상대적인 크기는 변화하지 않

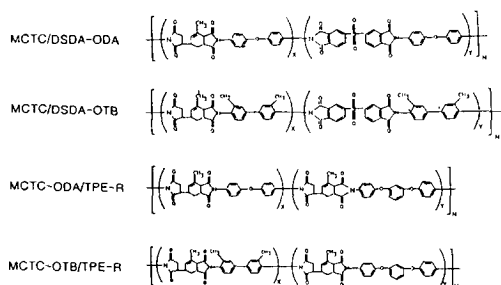


Fig. 1. Chemical structures of the synthesized polyimides.

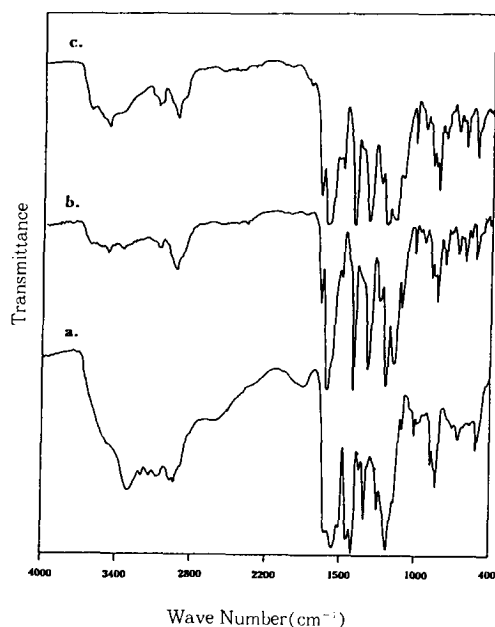


Fig. 2. FT-IR spectra of poly(MCTC-ODA) amic acid(a), poly(MCTC-ODA) imide prepared by one-step synthesis(b), and poly(MCTC-ODA) imide prepared by two-step synthesis(c).

았지만 직접 이미드화법으로 합성된 폴리이미드를 260℃에서 열처리했을 때 1775cm⁻¹ 흡수밴드의 상대적으로 크기는 증가하였다.

Poly(PMDA-ODA)와 poly(BTDA-ODA)는 내열성, 기계적, 전기적 물성등이 우수한 대표적인 전방향축 폴리이미드이다. poly(PMDA-ODA)에 있는 강력한 pyromellitimide환은 강한 분자간 결

합(분자간 전하 이동 착제)을 형성하는 경향⁵이 있다. 2개의 산무수물기를 굴곡성이 있는 결합으로 분리시키면 이와 같은 상호작용을 어느 정도 감소시킬수가 있다. 이러한 견지에서 굴곡성 연결기(C=O)를 갖고 있는 BTDA를 산성분 단량체로 사용한 poly(BTDA-ODA)는 화학구조상 poly(PMDA-ODA)보다 유연성은 있으나 poly(PMDA-ODA)와 마찬가지로 일반 유기 용매에 대해서 충분한 용해성을 갖지 못하고 있어 가공 및 제품응용에 제한이 많다.⁶

본 연구에서는 PMDA와 BTDA의 일부를 보다 유연하고 벌키한 구조를 가진 MCTC로 대체함으로써 폴리이미드 상태에서 용매용해성을 가지는 공중합체 합성을 시도하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 모든 시료의 고형분 농도는 30%로 일정하게 하여 반응시켰는데 그 이유는 poly(MCTC-ODA)의 경우 고형분 농도(10~45%)에 따라 합성된 공중합체의 본성점도는 대체로 증가하였고 30% 고형분 농도 이상에서는 거의 증가하지 않았기 때문이다. Poly(PMDA/MCTC-ODA)의 경우 MCTC가 산성분 단량체의 80mol% 이하로 함유되었을 때 이미드화 반응의 결과로 생성된 물을 xylene과 함께 공비증류(azeotropic distillation)시킬 때 반응 용매(NMP)로 부터 침전되었다. 그러나, MCTC가 산성분 단량체의 90mol% 이상일 때는 공비증류가 끝날 때까지 용액 상태로 유지되었으며 NMP로 측정된 본성점도가 0.59dl/g으로 측정되었다. 본성점도가 높지 않은 이유는 MCTC의 반응성에 기인하는 것으로 생각되며 반응조건을 바꿈으로써 본성점도 즉 분자량을 증가시킬수 있을 것으로 생각된다. 한편 BTDA인 경우에는 PMDA보다 유연한 구조를 갖고 있기 때문에 poly(BTDA/MCTC-ODA)의 경우 MCTC가 산성분 단량체의 80mol% 이상에서 유기용매에 용해됨을 확인하였다. BTDA 분율이 30mol% 이상인 경우에는 이미드화가 진행되면서 반응용기내에서 침전되었다.

일단 필름 상태로 성형한 뒤 용매 용해성을 측정한 결과 반응용매로 사용한 NMP에 다시 녹았고

MCTC(Maleic Methyl Cyclohexen Tetracarboxylic Anhydride)를 함유하는 폴리이미드의 합성과 물성

Table 1. Effects of MCTC on Solubility of PMDA/MCTC-ODA and BTDA/MCTC-ODA Copolymers Prepared by the One-step Method

Polyimide	Film property	$\eta^1_{inh}(\text{dl/g})$	Solubility in Organic solvents ²					
			Benzene	Acetone	DMF	NMP	DMAc	m-Cresol
PMDA(0.5)/MCTC(0.5)-ODA	Powder ³	- ⁴	I	I	I	I	I	I
PMDA(0.4)/MCTC(0.6)-ODA	"	-	I	I	I	I	I	I
PMDA(0.3)/MCTC(0.7)-ODA	"	-	I	I	I	I	I	I
PMDA(0.2)/MCTC(0.8)-ODA	"	-	I	I	I	I	I	I
PMDA(0.1)/MCTC(0.9)-ODA	Tough	0.59	I	I	S	S	S	S
BTDA(0.6)/MCTC(0.4)-ODA	Powder ³	-	I	I	I	I	I	I
BTDA(0.5)/MCTC(0.5)-ODA	"	-	I	I	I	I	I	I
BTDA(0.4)/MCTC(0.6)-ODA	"	-	I	I	I	I	I	I
BTDA(0.3)/MCTC(0.7)-ODA	"	-	I	I	I	I	I	I
BTDA(0.2)/MCTC(0.8)-ODA	Tough	0.65	I	I	S	S	S	S

1. Inherent Viscosity was measured in NMP at a concentration of 0.5g/dl at 30°C.

2. I : Insoluble in a boiling solvent

S : Soluble in a solvent at room-temperature.

3. The polymer was precipitated during azeotropic distillation

4. - : Precipitated polyimide was not dissolved in NMP or other organic solvents.

DMF, DMAc와 m-cresol에도 상온용해하였다. 필름상태의 poly(PMDA(0.1)/MCTC(0.9)-ODA)와 poly(BTDA(0.2)/MCTC(0.8)-ODA)의 유리전이 온도는 DSC로 측정한 결과 각각 256, 262°C로서 MCTC단독으로만 사용되어 얻어진 poly(MCTC-ODA)의 243°C⁷보다 높았다. 이는 MCTC 보다 강직하고 대칭성이 좋은 PMDA와 BTDA의 함유로 인하여 분자사슬이 강직화되기 때문이라고 해석된다. 즉 poly(PMDA-ODA)와 poly(BTDA-ODA)의 유리전이 온도는 각각 400°C이상,⁸ 272°C⁹로 보고되어지고 있다.

산성분 단량체로 MCTC와 DSDA를 사용하고 디아민 단량체로 ODA 또는 OTB를 사용하여 공중합체를 합성하여 필름상으로 제조하였다. Table 2에 정리하였듯이 본성점도는 0.54~0.64dl/g정도 이었다. 이 공중합체들은 모두 고형분 농도가 30%인 상태에서 합성되었는데 실험조건을 바꿈으로써 본성점도는 증가될 수 있을것으로 생각된다. 두 가지 공중합체 모두 NMP, DMF, DMAc, DMSO, m-cresol과 Pyridine등의 일반 유기용매에 녹았다. 한편 poly(DSDA-ODA)의 경우 NMP와 DMF에 녹지않고, m-cresol에 부분용해하고 또한

DMSO에 팽윤하는 것으로 보고되어 있다.¹⁰ 이는 DSDA의 일부가 좀 더 유연한 MCTC로 대체되어 용매 용해성이 높아진것으로 해석된다.

Fig. 3에 poly(MCTC-ODA/OTB), poly(MCTC-TPE-R/OTB)와 poly(MCTC/DSDA-ODA)의 wide angle X-ray diffraction pattern을 보였다. 결정구조에 의한 특성 diffraction pattern이 나타나고 있지 않았으므로 이들 공중합체는 무정형

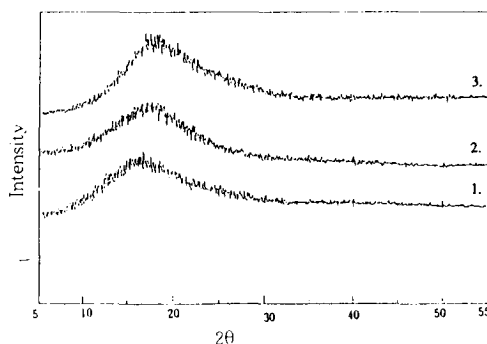


Fig. 3. Wide angle X-ray diffraction diagram of polyimides.

1. MCTC-ODA(0.6)/TPE-R(0.4)

2. MCTC-OTB(0.5)/TPE-R(0.5)

3. MCTC(0.7)/DSDA(0.3)-ODA

Table 2. Film Property, Inherent Viscosity, Solubility and 10% Weight-loss-temperature of MCTC/DSDA-ODA, MCTC/DSDA-OTB, MCTC-ODA/TRE-R, and MCTC-OTB/TPE-R Prepared by the One-step Method

Polyimide	Film Property	$\eta_{inh}^{1.0}(dl/g)$	Solubility		10 % wt.loss temp.($^{\circ}C$)
			Acetone, hexane, Benzene, form, ane	Cyclo-Toluene, Chloro-1,4-Diox-Pyridine	
MCTC(0.7)/DSDA(0.3)-ODA	Tough	0.64	Insoluble	Soluble	415
MCTC(0.6)/DSDA(0.4)-ODA	"	0.61	Insoluble	Soluble	419
MCTC(0.7)/DSDA(0.3)-OTB	"	0.54	Insoluble	Soluble	422
MCTC-ODA(0.6)/TPE-R(0.4)	"	0.70	Insoluble	Soluble	407
MCTC-ODA(0.5)/TPE-R(0.5)	"	0.60	Insoluble	Soluble	414
MCTC-ODA(0.4)/TPE-R(0.6)	"	0.66	Insoluble	Soluble	425
MCTC-OTB(0.5)/TPE-R(0.5)	"	0.64	Insoluble	Soluble	415
MCTC-OTB(0.4)/TPE-R(0.6)	"	0.65	Insoluble	Soluble	432

1. Inherent viscosity was measured in NMP at a concentration of 0.5g/dl at 30 $^{\circ}C$.

Table 3. Mechanical Properties of Polyimides Prepared by the One-step Method

Polyimides	Modulus(GPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)
MCTC(0.8)/BTDA(0.2)-ODA	2.3	73	4.5
MCTC(0.9)/PMDA(0.1)-ODA	2.1	82	6.8
MCTC(0.7)/DSDA(0.3)-ODA	1.9	80	8.1
MCTC-ODA(0.4)/TPE-R(0.6)	1.6	58	5.6
MCTC-ODA(0.6)/TPE-R(0.4)	2.6	89	4.8
MCTC-ODA(0.5)/TPE-R(0.5)	2.6	85	4.4

으로 판단되어지며 벌키한 cyclohexene그룹이 유연한 단일결합으로 연결된 MCTC의 영향인 것으로 생각된다.

산성분 단량체로 MCTC를 사용하고 디아민 단량체로 TPE-R과 ODA 또는 OTB를 사용하여 3원 공중합체를 합성하여 고유점도, 용매용해성과 10% 무게 감량온도를 측정하여 Table 2에 정리하였다. 고유점도는 모두 0.60dl/g 이상으로 높았으며 이 공중합체들은 모두 NMP, DMF등의 유기용매에 녹았다. 질소분위기의 10% 무게 감량온도는 400 $^{\circ}C$ 이상으로 높았으며 poly(MCTC-

ODA/TPE-R)과 poly(MCTC-OTB/TPE-R)의 경우 TPE-R의 분율이 커질수록 내열성이 향상되었다. 이는 TPE-R의 구조가 ODA나 OTB보다 더 열에 안정하기 때문이라고 생각된다.

Table 3에 본 연구에서 합성한 폴리이미드의 공중합체의 인장실험 결과를 정리하였다. Modulus는 1.6~2.6GPa, 인장강도는 58~89MPa로서 전형적인 engineering plastic의 기계적 물성을 보여주고 있다. Poly(PMDA-ODA)의 modulus와 인장강도는 각각 2.1GPa과 130MPa로서 본 연구의 공중합체보다 각각 비슷하거나 높았다. 연신율도

MCTC(Maleic Methyl Cyclohexen Tetracarboxylic Anhydride)를 함유하는 폴리이미드의 합성과 물성

4.4~8.1% 정도로 발표된 PMDA와 BTDA를 포함하는 폴리이미드의 연신율⁹과 비슷하였다.

결 론

두개의 고리가 단일결합으로 연결된 MCTC를 산성분으로 하여 6가지의 삼원공중합된 폴리이미드를 one-step 실험방법에 의하여 합성하였다. 대칭성이 없는 MCTC의 구조로 인하여 폴리이미드 주쇄에 불규칙성이 증가되고 분자간 충전성이 감소되어 무정형의 폴리이미드가 합성되었다. 합성된 무정형의 폴리이미드는 NMP, m-cresol, DMSO 등의 일반용매에 대한 용해성이 높았고 10% 중량감소온도가 407℃ 이상으로 내열성이 높았다. 합성된 폴리이미드는 인장강도와 탄성율이 각각 58~85MPa, 1.9~2.6GPa로 엔지니어링 플라스틱수준으로 높았다.

감사의 글 : 본 연구는 1992년도 상공자원부 공업기반기술개발 연구비의 지원으로 이루어진 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. F. W. Harris, W. A. Feld, and L. H. Lanier, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **26**, 421 (1975).
2. C. E. Sroog et al., *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1373 (1965).
3. C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 161 (1976).
4. 三田達著, 最新耐熱性高分子, 綜合技術センター刊, 662 (1987).
5. Y. Imai, *SEN-1 GAKKAISHI*, **35**, 370 (1979).
6. 竹市力, 高分子加工(日), **37**, 347 (1988).
7. Y. Lee et al., unpublished results.
8. J. L. Hedrick, J. W. Labadie, T. D. Palmer, and T. P. Russell, "Polyimides: Materials, Chemistry and characterization", Eds. by C. Feger, N. M. Khojasteh, and J. E. McGrath, p. 61, Elsevier, Amsterdam, 1989.
9. Y. Kawashima T. Iketa and H. Kitagawa, "Polyimides: Materials, chemistry and characterization", Eds. by C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath, p. 123, Elsevier, Amsterdam, 1989.
10. I. Mita, M. Kochi, M. Hasegawa, T. Iizuka, H. Soma, R. Yokota, and R. Horiuchi, "Polyimides: Materials, chemistry and characterization", Eds. by C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath, p. 123, Elsevier, Amsterdam, 1989.