

1,2-Bis(4-trimellitimidophenoxy)benzene으로 부터 유도된 신규 방향족 폴리아미드이미드

정화진[†]

청운대학교 패션섬유공학과
(2010년 4월 8일 접수 ; 2010년 6월 18일 채택)

Noble Aromatic Poly(amide-imide)s Derived from 1,2-Bis(4-trimellitimidophenoxy)benzene

Hwa-Jin Jeong[†]

*Department of Fashion and Textile Engineering, Chungwoon University,
Chungnam Hongsung Namjang-ri San 29, Korea
(Received April 8, 2010 ; Accepted June 18, 2010)*

Abstract : A series of noble poly(amide-imide)s and copoly(amide-imide)s bearing 1,2-bis(4-phenoxy)benzene units were synthesized by the direct polycondensation of 1,2-bis(4-trimellitimidophenoxy)benzene[1,2-PTPB] with a combination of commercially available aromatic diamines and diacids such as m-phenylene diamine, p-phenylene diamine(PPD), isophthalic acid and terephthalic acid(TA) in N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) using triphenyl phosphite and pyridine as a condensing agent in the presence of dehydrating agent (CaCl₂). The resulting polymers had inherent viscosities in the range of 0.37~0.78 dL/g and most of them were soluble in common organic solvents including NMP, dimethylacetamide, dimethylsulfoxide, dimethylformamide, and m-cresol. Wide-angle X-ray diffractograms revealed that the copoly(amide-imide) derived from PPD with mixed acids of 1,2-BTPB and TA, showed crystalline nature, whereas all of the other polymers were found to be amorphous. The glass transition temperatures of the polymers occurred over the temperature range of 270~323°C in their differential scanning calorimetry curves and their 10% weight loss temperature, determined by thermogravimetric analysis in air and nitrogen atmosphere, were in the range 465~535°C, 500~550°C, respectively, indicating their good thermal stability.

Keywords : *Poly(amide-imide)s, 1,2-bis(4-phenoxy)benzene Units, Solubility, Thermal Properties*

[†]주저자 (E-mail: hjeong@chungwoon.ac.kr)

1. 서론

폴리아미드이미드(polyamide-imide)는 폴리아미드와 폴리아미드의 성질을 함께 갖는 교호공중합체(alternating copolymer)로서 대표적인 내열성 고분자 중의 하나이다. 그러나 자체내분자쇄의 강직성과 더불어 아미드기의 수소결합과 이미드 고리간의 전자분극에 기인한 사슬간의 강한 상호작용에 의해, 치밀한 응집구조를 갖기 쉬어 대부분의 경우 범용 유기용매에 대해 제한된 용해성을 나타내게 되고 또한 용융이 될 경우에도 유동성이 좋지 않다는 문제점을 지니고 있다[1,2].

통상 자체의 열안정성을 크게 저하시키지 않고 가공성을 개량하기 위해 사용되는 수단의 일환으로서, 주쇄의 연결위치를 변경시켜 대칭성이 좋은 강직한 p-phenylene기 대신에 대칭성이 떨어지는 유연한 m-phenylene기를 치환시켜 분자사슬간의 충전성을 떨어뜨리는 방법이 널리 시도되어 지고 있다[2,3]. 더욱이 고분자 주쇄에 m-phenylene기에 비해 보다 비대칭성인 o-phenylene기를 도입하게 되면, 주쇄의 굴곡성 증가에 따른 직선성(linearity)이 상대적으로 떨어지게 되어 사슬간의 충전이 보다 방해되고 느슨한 분자구조를 취하게 되어 유기용매에 대한 용해성과 가소성이 한층 증가되었다고 하였다[4,5].

한편 1,2-bis(4-phenoxy)benzene[1,2-BPB] 단위는 비대칭성 o-phenylene기와 phenylene기 사이에 연결기로서, 비극성이며 유연성이 큰 에테르기를 동시에 함유하고 있어 이러한 목적에 사용하기 위해 유용한 구조이며, 디아민으로서 1,2-bis(4-aminophenoxy)benzene[1,2-BAPB]을 사용하여 얻어진 각종 방향족 폴리아미드 및 폴리아미드는 분자사슬의 굴곡성 증가와 함께 충전성 감소에 따른 결정성 파괴로 유기용매에 대한 용해성이 크게 증가되었다고 하였다[6,7]. 따라서 필자 등에 의해서도 이미드 고리를 함유하는 신규의 이염기산인 1,2-bis(4-trimellitophenoxy)benzene[1,2-BTPB]을 합성하여, 2개 이상의 방향족환 사이에 각종 유연성 연결기(hinge links)들을 갖는 장치의 방향족 디아민과의 중축합에 의해 해당구조를 주쇄에 함유하는 일련의 용해성 poly(amide-imide)를 제조하였으며 얻어진 고분자의 구조, 성질간의 상관성에 대해 보고한 바 있었다[8].

본 연구에서는 Fig. 1 및 Table 1에서 나타난 바와 같이 이염기산으로서 1,2-BTPB **IIc**를 사용하여, 디아민으로서 m-phenylene diamine **IA**과 p-phenylene diamine **IB** 또한 별도의 이염기산으로서 isophthalic acid **IIa**와 terephthalic acid **IIb**과 같이 공업적으로 유용성이 높은 4종의 단량체를 혼합 사용하여 1,2-BPB 단위를 구조내에 공통적으로 함유하는, 2종의 poly(amide-imide) 그리고 이들 단량

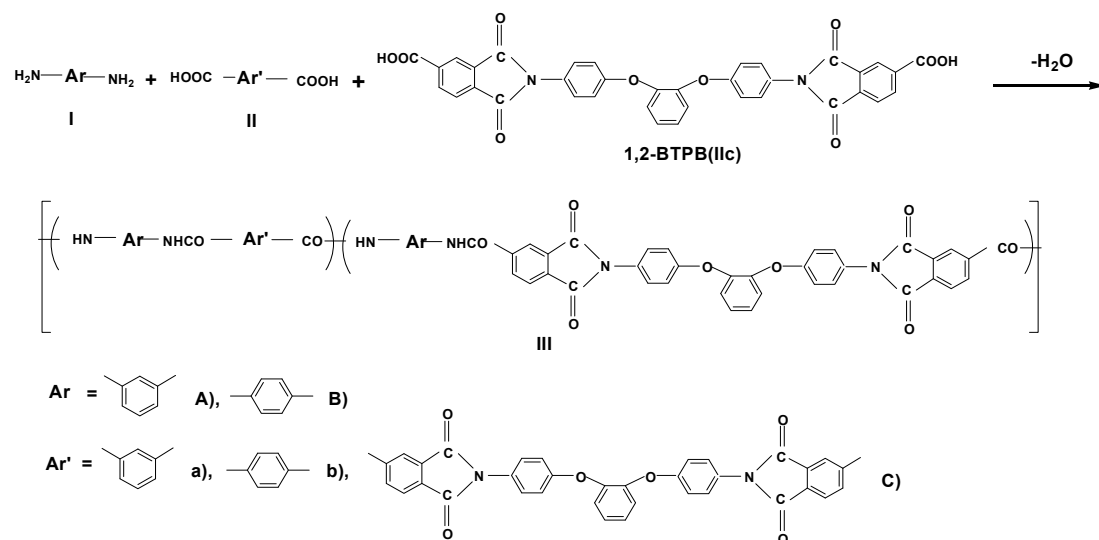


Fig. 1. Synthetic route of Poly(amide-imide)s and Copoly(amide-imide)s.

체가 전체 디아민, 이염기산에 대한 분율이 각각 50몰(%)가 되도록 한 5종의 copoly (amide-imide)를 직접중축합법(direct polycondensation)에 의해 합성하였고 이들 고분자의 구조 및 조성에 따른 용해성, 결정성 그리고 열적특성에 대해 조사하였다.

Table 1. Code of Polymer

Diamine (mol%)	Diacid (mol%)	Polymer Code
IA(100)	IIc(100)	IIIAc
IB(100)	IIc(100)	IIIBc
IA(100)	IIa(50)/IIc(50)	IIIAac(50/50)
IA(100)	IIb(50)/IIc(50)	IIIAbc(50/50)
IB(100)	IIa(50)/IIc(50)	IIIBac(50/50)
IB(100)	IIb(50)/IIc(50)	IIIBbc(50/50)
IA(50)/IB(50)	IIc(100)	IIICAB(50/50)

2. 실험

2.1. 시약

방향족 디아민으로서 m-phenylene diamine **IA**(Tokyo Kasei Co., 순도 99%)와 p-phenylene diamine **IB**(Fluka Chem. Co., 순도 99%)는 미량중류장치(Eyela, Model KR-100)를 이용하여 진공하에서 증류하여 사용하였으며, 방향족 이염기산인 1,2-BTPB **IIc**는 DMF를 반응용매로 하여 1,2-BAPB와 trimellitic anhydride와의 탈수축합반응에 의해 합성하였고, 에탄올과 cyclohexanone 1:3(용량비) 혼합용매로부터 재결정하여 사용하였다. DSC에 의한 융점측정 결과 341°C(lit. mp[8], 340~341°C)이었다. 그리고 isophthalic acid **IIa**(Tokyo Kasei Co., 순도 99%이상)와 terephthalic acid **IIb**(Aldrich Chem. Co., 순도 99%이상)는 특급시약급 그대로 사용하였다. 무수 calcium chloride(Aldrich Chem. Co.)는 일급시약급으로 사용하여 150°C, 6시간 진공하에서 건조하였고, N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich Chem. Co.), triphenyl phosphite(Tokyo Kasei Co.) 및 pyridine(Aldrich Chem. Co.)은 각각 특급시약을 사용하여 calcium

hydride에 의해 24시간 탈수처리한 후 갑압증류하여 사용하였다.

용해성 시험에 사용된 NMP(Junsei Chem. Co.), N,N-dimethyl acetamide(DMAc, Aldrich Chem. Co.), N,N-dimethyl formamide(DMF, Aldrich Chem. Co.), N,N-dimethyl sulfoxide(DMSO, Duksan Purechem Co.), tetrahydrofuran(THF, Duksan Purechem Co.), m-cresol(Duksan Purechem Co.), pyridine(Duksan Purechem Co.)은 일급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. 고분자의 합성

중합반응은 반응용매 및 탈수제로서 각각 NMP, calcium chloride를 사용하였으며, 인화성 화제로서는 triphenyl phosphite와 pyridine을 사용하여 직접중축합법을 이용하여 반응을 실시하였다. 다음에는 대표적으로 2가지 중합예에 대해 기술한다.

2.2.1. poly(amide-imide) IIIBc의 합성

질소도입관, 냉각기가 장착된 50 ml 가지형 플라스크에 디아민으로서 **IB** 0.216 g(2.0 mmol), 이염기산으로서 **IIc** 1.282 g(2.0 mmol)을 정확히 계량하여 넣고, NMP 8 ml를 투입하여 질소분위기하 실온에서 자석식 열교반장치를 이용하여 이들 단량체를 용해시켰다. 용해가 끝난 후 계속해서 플라스크내에 calcium chloride 0.5 g, triphenyl phosphite 1.3 g 그리고 pyridine 2.0 ml를 추가하고 승온하면서 120°C, 3시간 가열 환류시켰다. 중합은 균일하게 진행되었으며 반응이 종료되면 실온에 방치하여 냉각하고 500 ml 메탄올이 함유된 비이커에 교반하면서 반응용액을 떨어뜨려 고분자 침전물을 석출하였다. 얻어진 석출물을 갑압여과하면서 다시 300 ml 에탄올과 300 ml 뜨거운 증류수로 충분히 세척한 후 100°C에서 10시간 진공건조시켰다. 얻어진 고분자의 수율은 94%(1.34 g)이었다. NMP에 의해 농도 0.5 g/dL, 30°C에서 측정된 본성(inherent)점도는 0.46 dL/g이었다.

FT-IR(ATR): 3342 cm⁻¹(amide N-H), 1675 cm⁻¹(amide C=O), 1778, 1720 cm⁻¹(imide C=O), 1380 cm⁻¹(imide C-N), Anal. Calcd. for(C₄₂H₂₄N₄O₈)_n: C, 70.79%; H, 3.39%; N, 7.86%, Found: C, 70.25%; H, 3.75%; N,

7.57%.

2.2.2. copoly(amide-imide) IIIcAB(50/50)의 합성

디아민으로서 **IA** 0.108 g(1.0mmol), **IB** 0.108 g (1.0mmol)과 이염기산으로서 **IIc** 1.282 g(2.0 mmol)을 사용하여 상기와 같은 방법에 의해 해당하는 고분자 1.39 g(수율 98%)을 얻었다. NMP에 의해 농도 0.5 g/dL로 30°C에서 측정된 본성점도는 0.78 dL/g이었다.

FT-IR(ATR): 3322 cm^{-1} (amide N-H), 1667 cm^{-1} (amide C=O), 1778, 1717 cm^{-1} (imide C=O), 1378 cm^{-1} (imide C-N), Anal. Calcd. for $(\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8)_n$: C, 70.79%; H, 3.39%; N, 7.86%, Found: C, 70.14%; H, 3.82%; N, 7.33%.

2.3. 점도측정 및 기기분석

본성점도의 측정은 건조된 고분자를 측정용매로 NMP 또는 진한 황산을 사용하여 0.5 g/dL의 농도로 용해시킨 후 30°C의 항온수조상에서 ostwald viscometer를 이용하여 측정하였다. 얻어진 고분자의 구조와 순도를 확인하기 위해 FT-IR(Bruker, Model Vertex 80 V)을 이용하여 고체상태로 ATR법에 의해 측정하였고, 원소분석(C. Erba, Model EA 1108)은 시료의 흡습을 막기 위해 100°C에서 10시간 진공건조 후 즉시 시행하였다.

한편 결정성을 확인하기 위해 광각 X선 회절 시험은 X-ray diffractometer(Rigaku, Model Rint 2000)를 사용하여 전압 40 kV, 전류 40 mA에서 발생시킨 X선을 nickel filter로 여과하여 얻어진 $\text{CuK}_\alpha(1.54\text{\AA})$ 선에 의해 시료를 분말상태로 하여 2θ 각도를 $5\sim 60^\circ$ 범위로 측정하였다. 또한 열적특성을 조사하기 위해 시차주사열량계(DSC, Instrumental Specialists, Model 550)를 사용하여 질소기류하에서 승온속도 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$.로 하여 원하는 온도까지 1차 주사한 다음 그 온도에서 5분간 서냉한 후 실온까지 냉각시켜 다시 원하는 온도까지 2차 주사하였다. 주사결과로부터 얻어진 열분석곡선에서 열용량의 변화가 가장 급격한 곳의 중간점을 그 물질의 유리전이온도(T_g)로 정하였다. 또한 열분해 특성은 열중량측정장치(TGA, Instrumental Specialists, Model 2950)를 이용하여 질소 및 공기기류(유량속도 100 cm^3/min .)하에서 20 $^\circ\text{C}$

/min.의 승온속도로 800°C까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자의 합성

주쇄에 1,2-BPB 구조를 갖는 poly(amide-imide) **III**는 m-phenylene diamine **IA**, p-phenylene diamine **IB** 그리고 1,2-BTPB **IIc**로 부터 직접중축합법에 의해 합성하였다. 또한 copoly(amide-imide) **III**도 별도의 이염기산으로서 isophthalic acid **IIa**와 terephthalic acid **IIb**를 1,2-BAPB **IIc**와 혼합 사용하여 같은 방법에 의해 합성하였고, 이들의 합성결과를 Table 2에 정리하였다.

Table 2. Synthesis of Poly(amide-imide)s and Copoly(amide-imide)s

Code	Polymer ^a		Remark ^d
	Yield(%)	η_{inh}^b (dL/g)	
IIIAc	95	0.57	S
IIIBc	94	0.46	S
IIIAc(50/50)	93	0.53	S
IIIAc(50/50)	95	0.71	S
IIIBac(50/50)	97	0.69	S
IIIBbc(50/50)	91	0.37 ^c	P
IIIcAB(50/50)	98	0.78	S

^a Polymerization was carried out with 2.0 mmol of each monomer.

^b Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

^c Measured at a concentration of 0.5 g/dL in conc. H_2SO_4 at 30°C.

^d Appearance of polymerization mixture: S, solution throughout the reaction; P, polymer precipitation.

얻어진 고분자는 거의 정량적인 수율로 얻어졌으며 NMP 또는 진한 황산에 의해 30°C에서 측정된 본성점도는 0.37~0.78 dL/g의 범위의 값을 나타내었다. 한편 대부분의 경우 중합반응은 균일하게 진행하였으나 강직한 p-phenylene기를 골격구조에 상대적으로 가장 많이 함유한 copoly(amide-imide) **IIIBbc**의 경우, 반응중 고분자가 석출하여 반응은 불균일

하게 진행되었다.

한편 얻어진 고분자의 구조를 확인하기 위해 FT-IR 및 원소분석을 행하였으며, Fig. 2에는 대표적으로 FT-IR의 ATR법에 의해 얻어진 poly(amide-imide) **IIIAc**와 copoly(amide-imide) **IIIAbc(50/50)**의 흡수스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼상에서 아미드기의 N-H 그리고 C=O에 의한 흡수band가 공통적으로 3345 cm^{-1} 및 1675 cm^{-1} 부근에서 각각 관찰되었고, 또한 1778, 1718 cm^{-1} 부근에서는 이미드기의 C=O 그리고 1380 cm^{-1} 부근에서는 이미드기의 C-N의 특성band가 각각 확인되었다. 또한 원소분석에서도 원소함량(%)이 제안된 값에 비교적 일치하였다.

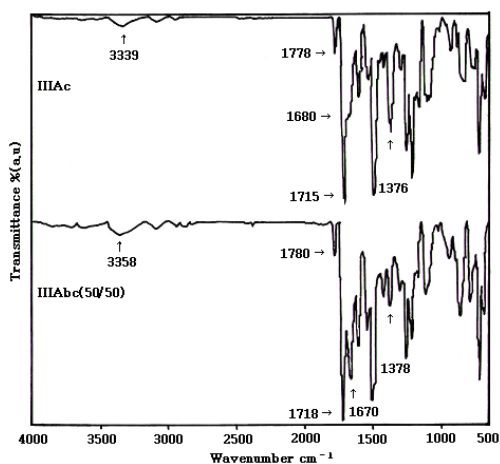


Fig. 2. Infrared spectra of Poly(amide-imide) **IIIAc** and Copoly(amide-imide) **IIIAbc(50/50)**.

3.2. 고분자의 용해성과 결정성

이들 고분자의 각종 용매에 관한 용해성 시험 및 광각 X-선 회절시험 결과를 Table 3 및 Fig. 3에 각각 나타내었다. 이들 고분자는 대부분 NMP, DMAc, DMSO, DMF와 같은 비양자성 극성용매 그리고 m-cresol과 같은 phenol계 용매에 실온 용해하였으며, copoly(amide-imide) **IIIAc(50/50)** 또는 **IIIAbc(50/50)**과 같은 m-phenylene diamine **IA**를 사용한 경우에는 염기성 용매인 pyridine에서도 실온 용해하여 얻어진 고분자 중 가장 우수한 용해성을 나타내었다.

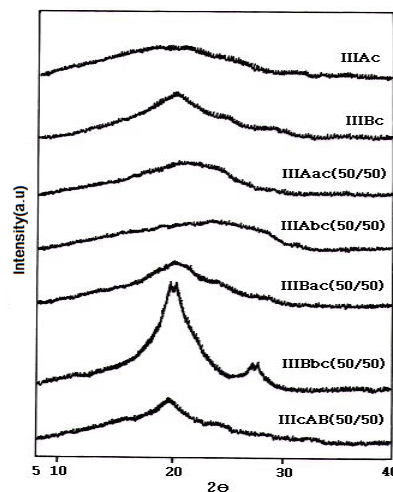


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams of Poly(amide-imide)s and Copoly(amide-imide)s.

Table 3. Solubility of Poly(amide-imide)s and Copoly(amide-imide)s

polymer	solvent							
	NMP	DMAc	DMSO	DMF	m-cresol	Pyridine	Cyclohexanone	THF
IIIAc	+	+	+	+	+	±	—	—
IIIBc	+	±	+	±	±	—	—	—
IIIAc(50/50)	+	+	+	+	+	±	±	—
IIIAbc(50/50)	+	+	+	+	+	±	—	—
IIIBac(50/50)	+	+	+	+	+	±	—	—
IIIBbc(50/50)	—	—	—	—	—	—	—	—
IIIcAB(50/50)	+	+	+	+	+	±	—	—

+: Soluble at a room temperature, ±: partially soluble on heating, —: insoluble

Table 4. Thermal Properties of Poly(amide-imide)s and Copoly(amide-imide)s

Polymer	T _g (°C) ^a	T _{10%} (°C) ^b		Char yield(Y _c %) ^c	
		In air	In nitrogen	In air	In nitrogen
IIIAc	- ^d	490	515	4	60
IIIBc	- ^d	535	545	0	53
IIIAac(50/50)	272	465	500	0	34
IIIAbc(50/50)	- ^d	510	510	7	46
IIIBac(50/50)	294	505	530	0	64
IIIBbc(50/50)	323	510	550	0	65
IIICAB(50/50)	270	525	540	10	64

^a By DSC at a heating rate of 20 °C/min. in nitrogen(1st heating runs).

^b 10% weight loss temperature recorded by TGA at a heating rate of 20 °C/min.

^c Measured at 800°C.

^d No T_g observed in the DSC trace.

한편 디아민으로서 p-phenylene diamine **IB**, 이염기산으로서 terephthalic acid **IIB**와 1,2-BTPB **IIC**를 각각 50몰(%) 혼합 사용하여 얻어진 copoly(amide-imide) **IIIBbc(50/50)**의 경우는 무기산인 진한 황산외의 범용 유기용매에는 일질 용해성을 나타내지 않았다. 이는 고분자 구조내에 p-phenylene terephthalamide (PPTA) 단위가 50몰(%) 함유되어 있어 강직한 PPTA 단위의 직연쇄 배열의 봉상(rod-like) 구조로 인해 분자사슬 간 치밀한 응집구조를 취할 가능성이 크며, 이는 $2\theta=5\sim 60^\circ$ 범위에서 측정된 광각 X선 회절 시험결과에서 $2\theta=21, 27^\circ$ 부근에서 예리한 피크가 관찰되어 높은 결정성을 갖는 고분자임을 알 수 있었다. 이에 따라 분자사슬간의 높은 충전성으로 인해 용매분자의 침투가 상대적으로 어렵게 되기 때문이었던 것으로 사료된다. 그러나 대부분의 고분자는 X-선 회절시험에서 측정된 회절상은 전형적인 amorphous halo 만을 보여 주어 이들 고분자 대부분이 비결정성임을 알 수 있었으며, 이는 유연한 에테르 연결기와 매우 비대칭성인 o-phenylene 단위를 동시에 갖는 1,2-BPB 구조를 주쇄에 함유함에 따라, 분자사슬간의 상호작용과 충전성을 크게 저하시켜 느슨한 분자구조를 취하게 되었고, 또한 공중합체의 경우, 골격구조의 규칙성 저하가 이와 함께 협동적으로 작용하여 용해성 증가에 보다 기여하였던 것으로 추정된다.

3.3. 고분자의 열적 성질

이들 고분자의 열적성질을 DSC 및 TGA에 의해 평가하고 그 결과를 Table 4에 정리하였다. 그리고 Fig. 4에는 대표적으로 copoly(amide-imide) **IIICAB(50/50)**의 DSC 및 TGA의 thermogram을 함께 나타내었다. DSC 1차 주사 결과로부터, 이들 고분자는 열분해가 시작되는 400°C 부근까지 용점에 관련된 어떠한 흡열피크도 관찰되지 않았으며, 사용된 디아민 **I**, 이염기산 **II**의 구조와 각 단량체의 혼합조건에 따라 270~323°C 범위의 비교적 높은 유리전이 온도(T_g)를 나타내었다. 그러나 DSC 2차 주사에서는 전이에 관련된 어떠한 피크도 관측되지 않았다.

이들 고분자 중 강직한 PPTA 단위를 50몰(%) 함유하고 있는 copoly(amide-imide) **IIIBbc(50/50)**의 경우, 가장 높은 323°C의 T_g를 나타내었으며, 주쇄내에 강직한 이미드기와 p-phenylene기의 상대적 분율이 감소할수록 얻어진 고분자의 T_g는 전반적으로 저하하였다.

한편 TGA에 의해 측정된 10% 열분해 온도(T_{10%})는 공기하에서 465~535°C 그리고 질소하에서 500~550°C로 각각 측정되어 비교적 높은 열안정성을 갖고 있음을 알게 되었으며, 이들 고분자의 열분해에 관한 저항성의 차이는 골격구조의 강직성과 대칭성이 감소할수록 전반적으로 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 poly(amide-imide) **IIIBc**와 copoly(amide-

-imide) **IIIcAB**가 가장 높은 열안정성을 나타내었다. 800℃ 공기 및 질소하에서의 열분해 잔량(Y_c %)은 각각 0~10%, 34~65%로 나타나, 이들 고분자는 열산화분해 안정성에 비해 열분해 안정성이 상대적으로 높았다.

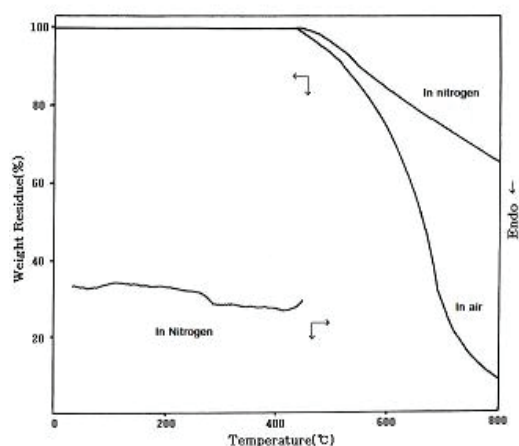


Fig. 4. DSC and TGA thermograms of copoly(amide-imide) **IIIcAB** at a heating rate of 20 °C/min.

4. 결론

이염기산으로서 1,2-BTPB **IIc**와 디아민으로서 m-phenylene diamine **IA**, p-phenylene diamine **IB** 그리고 별도의 이염기산으로서 isophthalic acid **IIa**, terephthalic acid **IIb**를 혼합 사용하여 1,2-BPB 단위를 공통적으로 함유하는 2종의 poly(amide-imide)와 5종의 copoly(amide-imide)를 직접중축합법에 의해 합성하였으며, 이들 고분자의 용해성, 결정성 그리고 열적특성에 대해 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 얻어진 고분자의 분성점도는 0.37~0.78 dL/g의 범위의 값을 나타내었으며, 이들 대부분은 NMP, DMAc, DMSO, DMF, m-cresol과 같은 유기용매에 실은 용해성을 나타내었다. 그러나 강직한 PPTA 단위가 50몰(%) 함유되어 있는 copoly(amide-imide) **IIIBbc**의 경우는 진한 황산외의 범용 유기용매에

는 일질 용해성을 나타내지 않았으며, 이는 광각 X선 회절 시험결과에서 $2\theta=21$, 27° 부근에서 예리한 피크가 관찰되어 높은 결정성을 갖는 고분자임을 알 수 있었으며, 대부분 고분자의 측정된 회절상은 전형적인 amorphous halo만을 보여 주어 비결정성 고분자임을 알 수 있었다.

2. DSC 1차 주사 결과로부터, 이들 고분자는 열분해가 시작되는 400℃ 부근까지 용접에 관련된 어떠한 흡열피크도 관찰되지 않았으며, 사용된 디아민 **I**, 이염기산 **II**의 구조와 각 단량체의 혼합조건에 따라 270~323℃ 범위의 비교적 높은 유리전이온도(T_g)를 나타내었고 주쇄내에 강직한 이미드기와 p-phenylene기의 상대적 분율이 감소할수록 얻어진 고분자의 T_g 는 전반적으로 저하하였다. 한편 TGA에 의해 측정된 10% 열분해 온도($T_{10\%}$)는 공기하에서 465~535℃ 그리고 질소하에서 500~550℃로 각각 측정되어 비교적 높은 열안정성을 갖고 있음을 알게 되었으며, 이들 고분자의 열분해에 관한 저항성의 차이는 골격구조의 강직성과 대칭성이 감소할수록 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. J. K. Fink, "High Performance Polymers", p. 449, William Andrew Inc(2008).
2. J. P. Critchley, "Thermally Stable Polymers, Encyclopedia of Physical Science and Technology", 3rd ed., p 775, Elsevier Ltd.(2001).
3. D. J. Liaw and B. Y. Liaw, Synthesis and characterization of new soluble polyimides derived from 2,2-bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, *Macromol. chem. phys.*, **199**, 1473(1998).
4. A. Shockravi et al., Preparation and properties of new ortho-linked polyamide-imides bearing ether, sulfur, and trifluoromethyl linkages, *Eur. polym. J.*, **45**(5), 1599(2009).

5. K. Kurita and R. L. Williams, Heat-resistant polymers containing bipyridyl units. III. polyimides having o-, m-, or p-phenylenedioxy linkage, *J. Polym Sci, Polym Chem ed.*, **12**, 1809(1974).
6. C. P. Yang and J. J. Cherng, Synthesis and properties of aromatic polyamides derived from 1,2-bis(4-aminophenoxy)benzene and aromatic dicarboxylic acids, *J. Polym Sci, Polym Chem ed.*, **33**, 2209(1995).
7. H. S. Hsiao, C. P. Yang and S. H. Chen, Synthesis and properties of ortho-linked aromatic polyimides based on 1,2-bis(4-aminophenoxy)-4-tert-butylbenzene, *J. Polym Sci, Polym Chem ed.*, **38**, 3895(2000).
8. Y. M. O and H. J. Jeong, Preparation and properties of noble aromatic soluble poly(amide-imide)s containing 1,2-bis(4-phenoxy)benzene units, *J. Kor. Fiber Soc.*, **39**(6), 639(2002).