

論文

탄소섬유/폴리이미드 복합재료의
경화거동 연구(I)

윤병일* · 윤영주* · 이승구*

The Study on the Cure Behavior of Carbon/Polyimide Composites

Byung-Il Yoon*, Young-Ju Yoon* and Seung-Goo Lee*

ABSTRACT

Curing behavior of Carbon/Polyimide composites was observed from analysis results of TGA(Thermogravimetric analyzer) and DMA(Dynamic mechanical analyzer). From the weight loss of Carbon/Polyimide prepreg as variation of time and temperature, volatile contents generated by cure reaction were quantified from TGA integral curve. Viscoelastic behavior of prepreg as variation of time and temperature was investigated by DMA. Optimum cure condition of Polyimide composite was obtained from this results.

초 록

탄소섬유/폴리이미드 복합재료의 경화거동을 중량 열분석기(TGA)와 동적 역학 분석기(DMA)를 이용하여 고찰하였다. 중량 열분석기를 이용하여 탄소섬유/폴리이미드 프리프레그의 시간 및 온도변화에 따른 중량 감소로부터 경화 반응중에 발생하는 휘발성분을 정량할 수 있었고, 동적 역학 분석기로부터는 시간 및 온도변화에 따른 프리프레그의 점도 및 탄성거동을 관찰할 수 있었다. 이런 결과로부터 폴리이미드 복합재료의 최적 경화조건을 조사하였다.

I. 서 론

섬유강화 복합재료는 경량성, 내부식성, 우수한 피로 및 쉬운 가공성 등의 장점이 있으나 사용 온도의 제한으로 그 용도가 한정되고 있다. 이는 보강재로 이용되는 탄소섬유의 승화온도는 3300°C, 유리섬

유의 연화온도(Softening Point)는 970°C 이상인데 비하여 모재로 이용되는 유기 고분자의 용점 및 연화온도는 훨씬 낮기 때문이다. 모재로써 주로 사용되는 에폭시의 사용온도는 약 120°C이나, 장시간 사용온도는 70-80°C까지 제한되어 있고 고온 습윤 하에서는 약 90°C 이하로 사용온도가 저하된다. 한

편 250°C까지 응용할 수 있는 폐놀계 모재가 개발되었으나 250°C 근처에서는 단시간 밖에 사용할 수 없는 단점이 있다[1].

이런 이유로 열적 안정성이 높은 내열성 고분자 모재에 대한 연구 개발이 1970년대 초반부터 Boeing 사, 록히드사 등 항공기 회사를 중심으로 활발히 진행되었다[2-3]. 그 중에서 지난 수년동안 미국 NASA의 Lewis Research Center에서 개발된 PMR-15 폴리이미드를 들 수 있다. PMR-15 폴리이미드 모재는 320°C에서 연속 사용이 가능하고 약 400°C 근처에서도 단시간 사용할 수 있기 때문에 경량화와 내열성이 절실히 요구되는 분야에서 실용화되고 있다[4-6].

그러나 PMR-15 폴리이미드의 경화 거동은 온도와 시간 등의 변화에 따라 물리적, 화학적인 거동이 복잡하기 때문에 최적 경화조건을 확립하기가 어렵다. 지금까지 다수의 경화 거동에 대한 보고가 발표되었으나 성형 장비 및 고형분의 함량 등에 따라 경화 조건이 달라지기 때문에 실제 성형조건에 부합되는 경화조건을 조사하여야 한다[5].

PMR-15 폴리이미드의 경화 방법은 진공 bag 설치를 통한 autoclave 법과 진공을 적용치 않은 프레스 mold 법이 있다. Autoclave 성형법은 진공을 적용할 수 있어 압력조건이 보다 유리한 반면 상대적으로 복잡한 경화 cycle이 적용되고 진공 bag와 autoclave 설치가 필요한 대형화된 장비가 필요한 문제점을 가지고 있다. 특히 구조성 기능에 있어 성형품이나 대형의 구조재의 제작면에서 적당하나 tooling 면에서는 가격적인 차이가 크다는 것이 단점으로 지적된다[7-8].

한편 프레스 mold 법에 의한 경화방법은 진공 적용이 없다는 것만이 autoclave에 의한 방법과 다른데, 이 차이점 때문에 조작 및 경화 cycle이 다소 다르게 적용되어진다[9-10]. 프레스 내에서 행하여지는 조작 및 경화는 close mold system이기 때문에 경화과정에서 발생하는 휘발분 및 반응 부생성물은 mold 내에서 경화되다가 이전에 완전히 제거되어야 한다. 이런 이유로 감압상태 혹은 air circulation oven 내에서 행하여지며, 대개 일정한 온도에서 휘발분을 제거시킨후 압력이 적용되어진다[11-12]. 이러한 성형장비의 다양성과 장치적 문제 때문에 사

용되는 경화조건은 각각 다른 차이를 보이고 있다.

본 연구에서는 탄소섬유/폴리이미드의 경화 거동을 고찰하여 프레스를 성형장비로 사용할 때의 최적 경화조건을 확립하는데 있다.

2. 실험

2.1. prepreg 제조

본 실험에서 사용된 탄소 섬유는 미국 Celion사의 Graphite G 30-500을 사용하였고, 프리프레그는 Durm Winding형 프리프레그 장치를 이용하여 제조하였다. 이때 사용된 PMR-15 모재는 메탄올에 희석시켜 고형분의 함량이 약 $67 \pm 2\%$ 가 되도록 하였다. 제조된 프리프레그의 FAW(Fiber Areal Weight)는 168g/cm^2 이며, 수지함량은 약 $41 \pm 3 \text{wt}\%$ 이었다. 프리프레그는 제조 후 상온에서 24시간 보관후 사용되었다.

2.2. 적층판 제조

폴리이미드 적층판은 Hot 프레스를 사용하여 제조하였고, 경화과정에서 발생하는 휘발성분 및 반응 부생성물을 적층판에서 효과적으로 제거하기 위하여 진공 bag molding 법과 압축 molding 법을 혼합하여 공정하였다. PMR-15 폴리이미드의 성형방법은 2단계로 진행하였다.

제 1단계인 225°C까지의 이미드화 반응에서 잔존 용매와 반응 부생성물을 효과적으로 적층판에서 제거해야 한다. 이들 휘발성분을 제거하지 않으면 적층판 내에 기포로 존재하여 최종 적층판의 기계적 물성에 크게 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 Hot 프레스의 기능에 진공 Bag Molding 법을 수행하기 위하여 Fig. 1과 같이 프레스 Mold 하단에 구멍을 설치하여 진공장치를 부착하여 Autoclave와 유사한 기능을 갖도록 공정 장비를 개조하였다. 따라서 225°C까지의 제 1단계 반응에서는 프레스 Mold 위에 진공 Bag을 설치하여 2mmHg 진공하에서 이미드화 반응을 진행시키면서 반응중 발생하는 휘발성분을 적층판에서 제거시켰다.

제 2단계인 240-320°C까지의 반응에서는 강화성

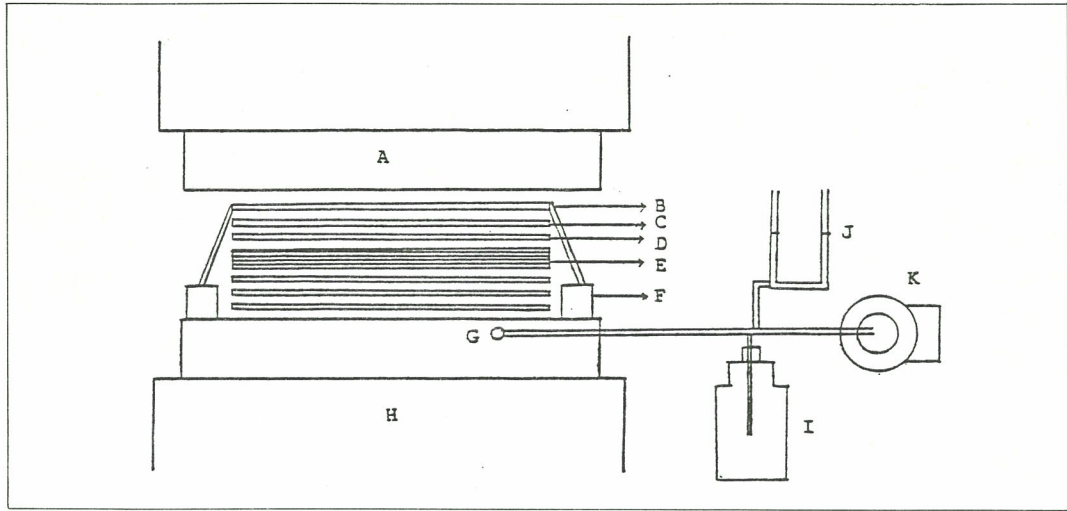


Fig. 1 Vacuum bag lay up for Graphite/Polyimide Laminate.

A: Fixed Mold, B: Non porous polyimide film, C: Bleeder, D: Fabric peel ply, E: Laminate, F: High temp. resistant sealant, G: Vacuum hole H: Movable Mold I: Vacuum trap, J: U-type manometer, K: Vacuum pump.

유의 치밀화를 적절히 하고, 수지함량을 조절하기 위해서 일정한 영역에서 가압이 요구된다. 제 2단계에서는 Fig. 1에서의 진공 Bag 필름(B), Bleeder(C), 고온용 Sealant(F) 및 진공장치(G)를 Mold에서 제거시킨 다음 적층판(E) 앞 뒷면에 Fabric Peel Ply(D)만 부착하여 800 psi 가압하에서 압축 성형법으로 경화반응을 진행시켰다. 이 때 적층판은 $[0]_8$ 와 $[90]_{12}$ 이며, 그 두께는 각각 1.26mm와 1.90mm 이었다.

제조된 적층판의 섬유부피 % (Vf)와 밀도는 ASTM-D 2734와 ASTM-D 792에 의거하여 측정하였으며, Vf는 67 vol%이며 밀도는 1.59g/cm^3 이었다.

2.3. 분석 및 평가

온도 변화에 따른 열 감량 거동은 Du Pont사의 (TGA) Thermogravimetric analyzer model 951을 사용하였고 반응중 생성되는 휘발분 및 부생성물의 량을 동적 및 등온법으로부터 얻었다. 시험에 사용된 분위기는 질소와 공기를 50cc/min의 유

속으로 사용하였다.

한편 Prepreg 및 적층판의 온도 변화에 따른 점탄성(Viscoelasticity) 거동은 Du Pont사의 (DMA) Dynamic mechanical analyzer model 982를 사용하였다. 프리프레그 시편인 경우 1 ply 프리프레그를 사용하였고 이때의 섬유방향은 섬유의 길이 방향(0°) 시험편을 사용하였다. 프리프레그와 적층판의 시험편의 크기는 $30 \times 2.6 \times 0.3\text{mm}$ 로 하였고, 온도조건은 모두 동적 및 등온 경화 cycle에 따른 program을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TGA 분석

온도 변화에 따른 프리프레그의 무게 변화를 관찰하기 위하여 TGA 분석을 하였다. Fig. 2은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 시험된 탄소섬유/PMR-15 프리프레그의 TGA 곡선을 무게감량 적분 곡선과 함께 도시하였다. Fig. 2에서 보면 온도 변화에 따른 프리프레그의 무게 감량 거동은 크게 4단계로 구분할

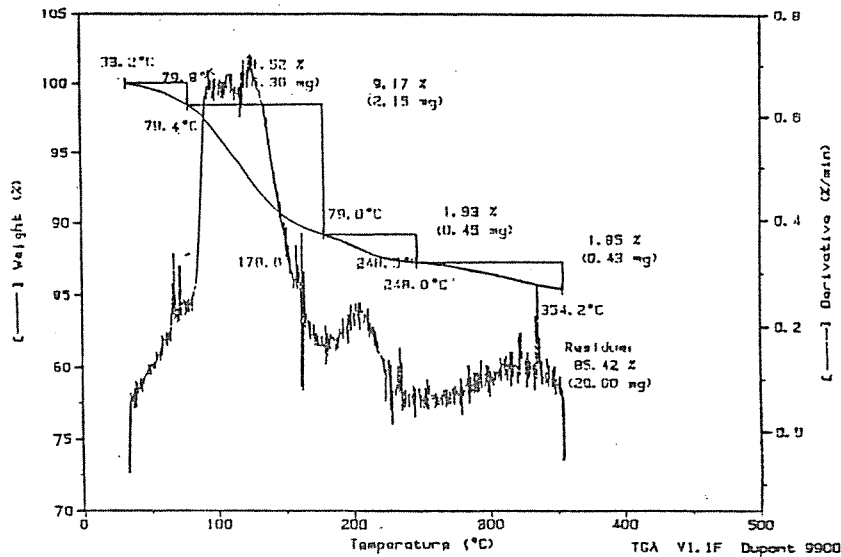


Fig. 2 TGA analysis of Graphite/Polyimide Prepreg.

수 있다.

즉 상온에서 80°C까지 제 1단계에서 1.52%, 80-160°C까지 제 2단계에서 9.17%, 160-230°C까지 제 3단계에서 1.93%, 250-350°C까지 제 4단계에서 1.85%의 무게감량을 볼 수 있고 잔유무게 85.42%는 최종 경화된 PMR-15 프리프레그 중량임을 알 수 있다.

우선 제 1단계인 80°C에서 나타나는 피크는 용매로써 사용된 메탄올의 휘발에 의한 것으로 이 온도 범위에서 상대적으로 느린 무게감량은 프리프레그 속에 남아 있는 잔유 메탄올의 휘발에 의한 것으로 볼 수 있다. 사용된 프리프레그는 제조후 24시간 동안 상온에서 보관한 후 사용되기 때문에 대부분의 메탄올은 상온에서 휘발되고 소량의 메탄올만 프리프레그 속에 남아 있음을 알 수 있다.

80-160°C 범위에서 나타나는 피크는 제 1단계에서 휘발되지 않고 남아 있던 잔유 메탄올과 이 온도 범위에서 단량체가 반응하여 Amide-acid 프리폴리머가 생성되면서 발생하는 부 생성물 메탄올의 휘발에 의한 것임을 볼 수 있다. 이때의 휘발성분은 전체

가 약 63%로 이 온도 범위에서 가장 많은 용매와 반응 부 생성물이 발생함을 알 수 있다.

제 3단계인 160-230°C 온도 범위에서 나타나는 피크는 제 2단계의 온도 범위에서 생성된 Amide-acid 프리폴리머가 아미드화 반응을 하면서 생성되는 물의 휘발에 의한 것으로 생각할 수 있고, 250-350°C까지 마지막 온도 범위에서 나타나는 피크는 가교(cross-linking) 반응에서 발생하는 cyclopentadiene의 휘발에 의한 것임을 알 수 있다. 이때 발생하는 cyclopentadiene은 가교반응에 다시 참여하기 때문에 cyclopentadiene을 제거할 필요가 없음이 보고되었다[13-14]. 그러나 상온에서 230°C까지의 온도 범위에서 생성되는 용매와 부 생성물을 제거하지 않으면 적층판내에서 기공으로 존재하여 최종 기계적인 물성에 크게 영향을 미친다고 알려져 있다[15].

본 실험에서는 프레스 mold에 진공장치를 설치하여 230°C까지 진공(2mmHg)을 수행하면서 폴리이미드를 경화하였다.

3. 2. DMA 분석

온도와 시간변화에 따른 프리프레그의 점탄성 거동을 확인하고 프레스 molding 시에 경화 cycle, 압력 적용 온도 및 적용 시간을 알기 위하여 DMA 분석을 행하였다. Fig. 3에는 3°C/분의 승온속도로 가열할 때 온도변화에 따른 프리프레그의 점도 및 탄성변화를 측정하여 실선은 점도, 점선은 탄성 거동을 나타내었다.

Fig. 3에서 보면 70-80°C 영역에서 단량체의 용해에 의한 점도가 감소하고, 80-120°C 영역에서 Flat 한 형태로 나타나는데 이는 모재의 점도가 이 온도 범위에서 최소가 되기 때문에 전체적으로 프리프레그의 강성이 낮게 나타나기 때문으로 생각된다.

130-180°C의 영역에서는 점도가 크게 증가하는데 이는 이미드화 반응으로 생성된 프리폴리머의 분자량 증가 현상과 휘발성분의 증발에 의한 것으로 볼 수 있다. 그러나 180-240°C 영역에서는 점도가 감소하는데 이미 형성된 이미드화된 프리폴리머의 softening 현상이며 softening 온도는 프리폴리머의 분자량 크기에 의존하게 된다. 따라서 단량체의 Ami-

de-acid 반응과 이미드화 반응은 130-240°C 영역에서 진행됨을 알 수 있다.

한편 240-270°C 영역에서 프리프레그의 점성이 최소값을 볼 수 있는데, 경화과정에서 휘발성분과 반응 부생성물에 의한 가공생성을 최대로 억제하기 위해서 점도가 가장 낮은 온도 범위에서 압력이 적용되어야 함으로 이 온도 범위에서 가압되어야 함을 알 수 있다. 270°C 이후부터 점도의 재 증가현상이 시작되는데 이는 프리폴리머의 가교반응에 의한 현상이며, 이 현상은 340°C 정도에서 다시 감소하기 시작한다. 그 이유는 폴리이미드 가교구조의 내부 분자운동의 증가에 따라 생기는 현상으로 가교 밀도가 높을 수록 이 온도는 증가하게 될 것이다[16]. 통상 이 온도는 폴리이미드의 유리전이 온도와 일치한다고 보고되어져 있다. 이와 같은 결과로부터 폴리이미드의 가교 반응은 300-330°C 영역에서 가장 빠르게 진행됨을 알 수 있다.

410°C 이후부터 다시 점도가 증가하는데 계속적인 가교반응이 모재 내부에서 일어나고 있기 때문이라 생각된다.

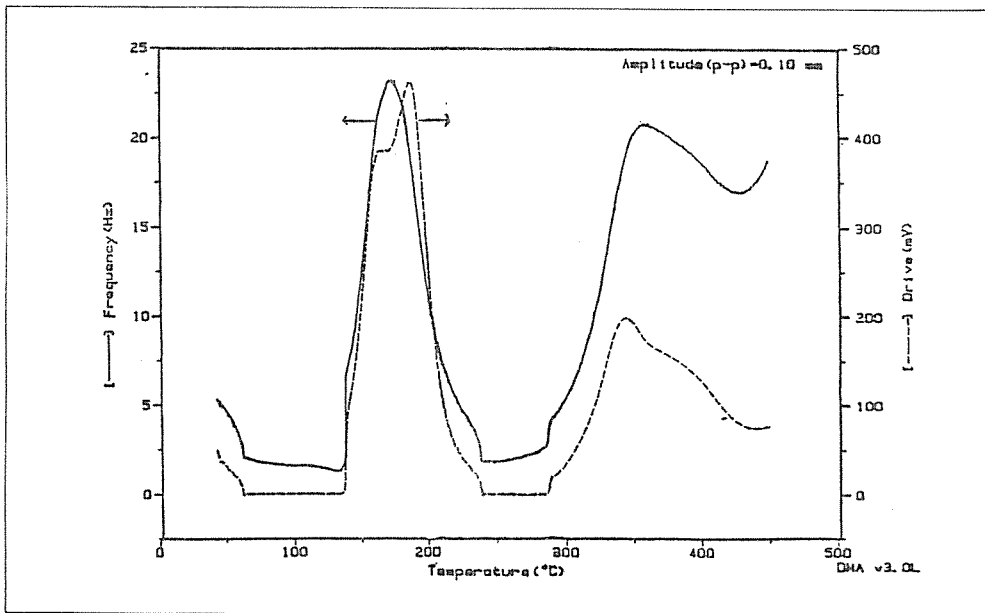


Fig. 3 Viscoelastic behavior of Graphite/Polyimide Prepreg as variation of temperature.

3.3. 1차 등온 단계 설정

폴리이미드의 경화 cycle를 설계할 때 고려되어야 할 사항은 두개의 등온단계 즉 이미드화 반응에 의해서 프리폴리머가 생성되는 1차 등온 단계와 프리폴리머의 최대 Melt flow'을 얻기 위한 2차 등온 단계를 설정하여야 한다. 특히 이미드화 반응은 이미 보고된 바와 같이 휘발분의 발생을 수반하는 축합반응이므로 1차 등온 단계에서 충분히 이미드화 반응을 완료해야 한다.

2차 등온 단계에서 이미드화된 프리폴리머의 가교 반응이 일어나기 이전에 가교반응을 가능한 억제시켜 프리폴리머의 Melt flow를 최대로 유발시키면서 가압하는 것이 기공이 없는 적층판을 제작하는데 중요함을 Fig. 3에서 이미 고찰하였다.

Fig. 4에는 각 등온 단계 간의 승온 속도를 2°C/분로 일정하게 고정하고 이미드화 반응을 위한 1차 등온 단계의 온도를 195°C에서 235°C까지 약 10°C 간격으로 5개의 서로 다른 경화 cycle을 비교 관측하

여 각각의 경화 cycle을 시간-온도 곡선으로 도시하였다. 이 등온 단계가 완료되면 2°C/분의 가열속도로 다시 255°C까지 가열한 후 이 온도에서 20분간 dwell 되고 최종적으로 2.3°C/분의 가열속도로 322°C까지 가열된 후 2시간 동안 유지하면서 경화하였다.

Fig. 4와 같은 경화 cycle로 진행될 때의 온도 및 시간 변화에 따른 복소점도(η^*)의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보면 가장 낮은 온도인 195°C에서 가장 높은 점도인 12Gpa-sec 점도가 관측되고 온도가 증가할 수록 이 값은 크게 감소한다. 그러나 특기할 만한 현상이 235°C의 등온 온도에서 관찰된다. 즉 195°C, 205°C, 225°C의 등온 온도를 가진 경화 cycle들이 1차 등온 온도가 유지되는 동안에는 서로 크게 다른 복소점도를 나타내었지만 그 이후 255°C로 설정된 2차 등온단계 동안에는 거의 같은 복소점도를 나타내고 있다. 그러나 235°C의 1차 등온 온도를 가졌던 프리프레그의 복소 점도의 값은 1차 등온

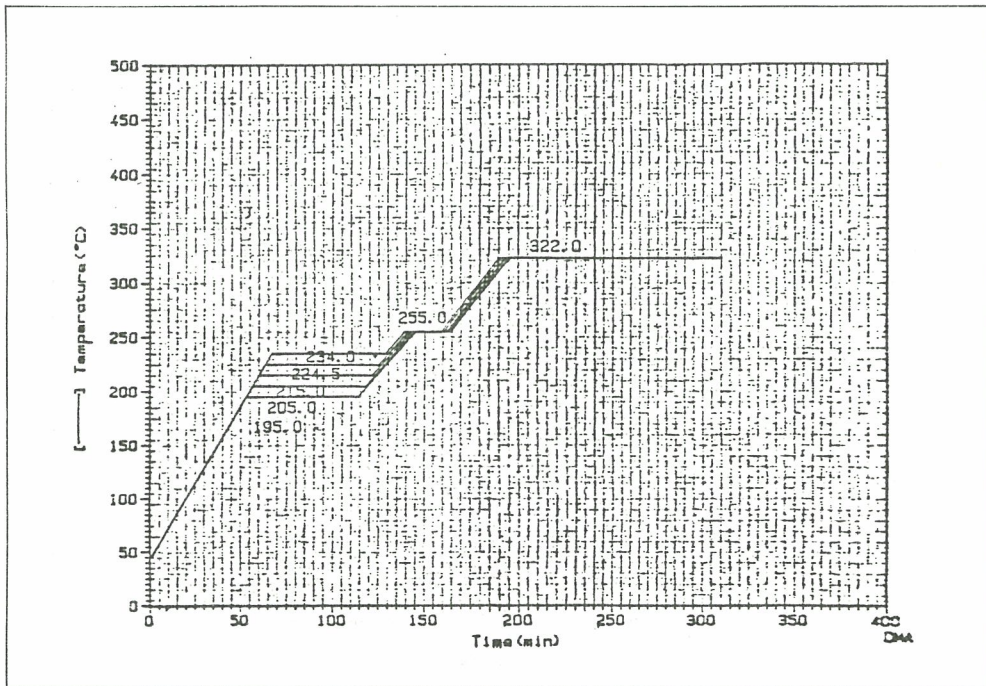


Fig. 4 Viscoelastic behavior of Graphite/Polyimide Prepreg.

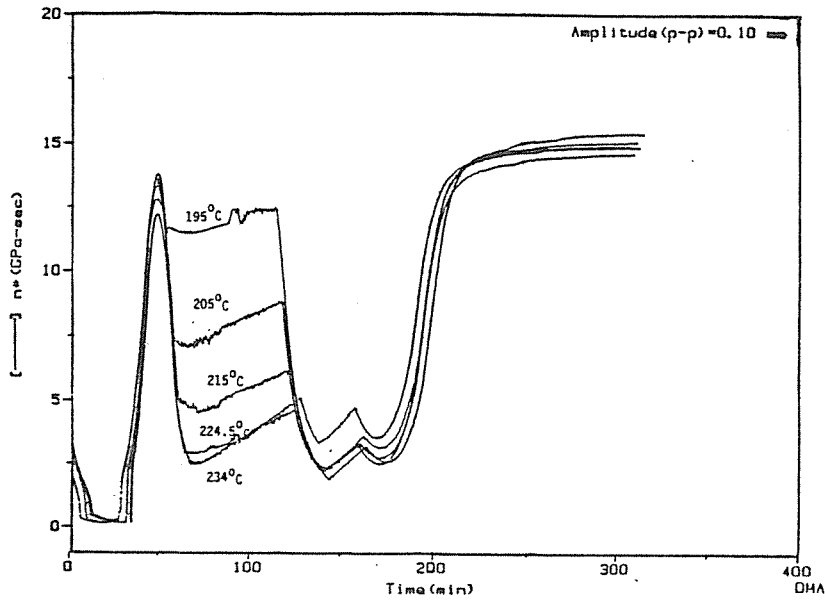


Fig. 5 Viscoelastic behavior of Graphite/Polyimide Prepreg.

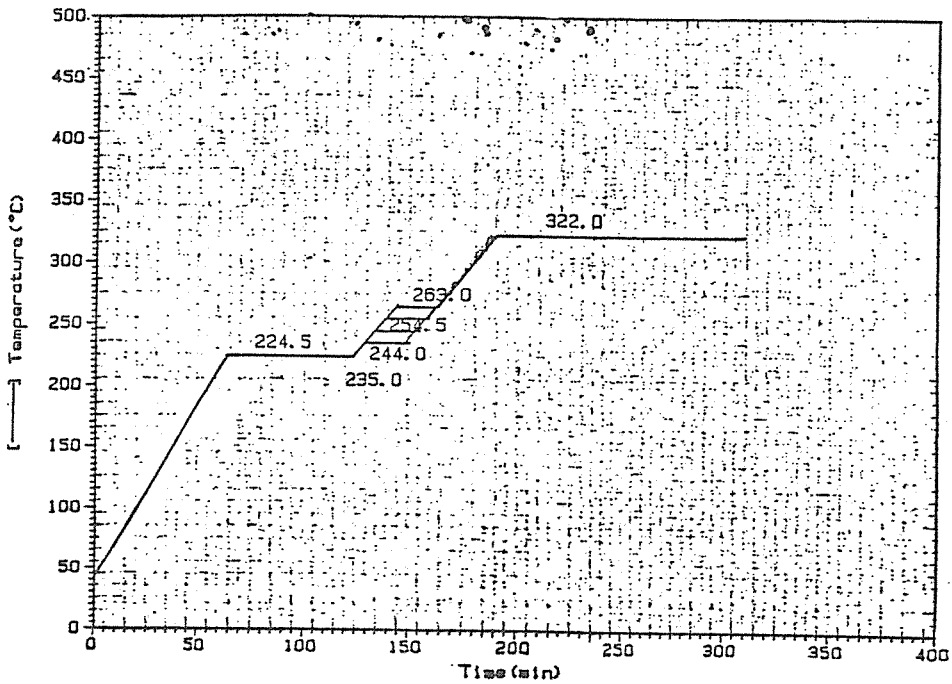


Fig. 6 Viscoelastic behavior of Graphite/Polyimide Prepreg.

동안에는 가장 낮은 값을 보였으나 2차 등온단계 동안 다른 경화 cycle 보다 훨씬 높은 복소점도를 보여 주고 있음을 볼 수 있다. 이는 235°C에서 이미드화된 프리폴리머의 가교반응이 일부 일어났기 때문으로 생각할 수 있다.

따라서 80-280°C까지의 영역에서 가교반응을 최대한 억제하면서 가장 넓은 범위에서 낮은 복소 점도를 줄 수 있는 1차 등온 온도는 225°C임을 알 수 있다.

3. 4. 2차 등온 단계 설정

폴리이미드의 최종 반응은 이미드화된 프리폴리머의 가교반응이다. 이 반응은 reverse Diels-Alder 반응에 의하여 cyclopentadiene 을 유발하기 때문에 가압반응이 진행되어야 하는데, 프리폴리

머의 Melt flow 가 가장 클 때 압력이 적용되어야 한다[17-18].

Fig. 6에는 1차 등온 온도가 224°C로 설정된 4개의 경화 cycle 을 비교하였으며, 각 경화 cycle 은 Fig. 4의 시간-온도 곡선으로 설명되어진 바와 같다.

각 프리프레그는 실온에서 2.9°C/분의 일정한 가열속도로 224°C까지 가열한 후 이 온도에서 1시간 동안 일정한 온도로 유지된다. 이 과정후 263°C, 254°C, 244°C, 235°C의 각각 해당 온도까지 2°C/분의 가열속도로 가열한 후 각 온도에서 20분간 거주한다. 그 후 다시 322°C까지 2.3°C/분의 가열속도로 가열한 후 2시간 동안 경화시킨다.

Fig. 6과 같은 경화 cycle 에 따라 시간 및 온도변화에 따른 복소 점도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보면 2차 등온단계에서 두개의 음

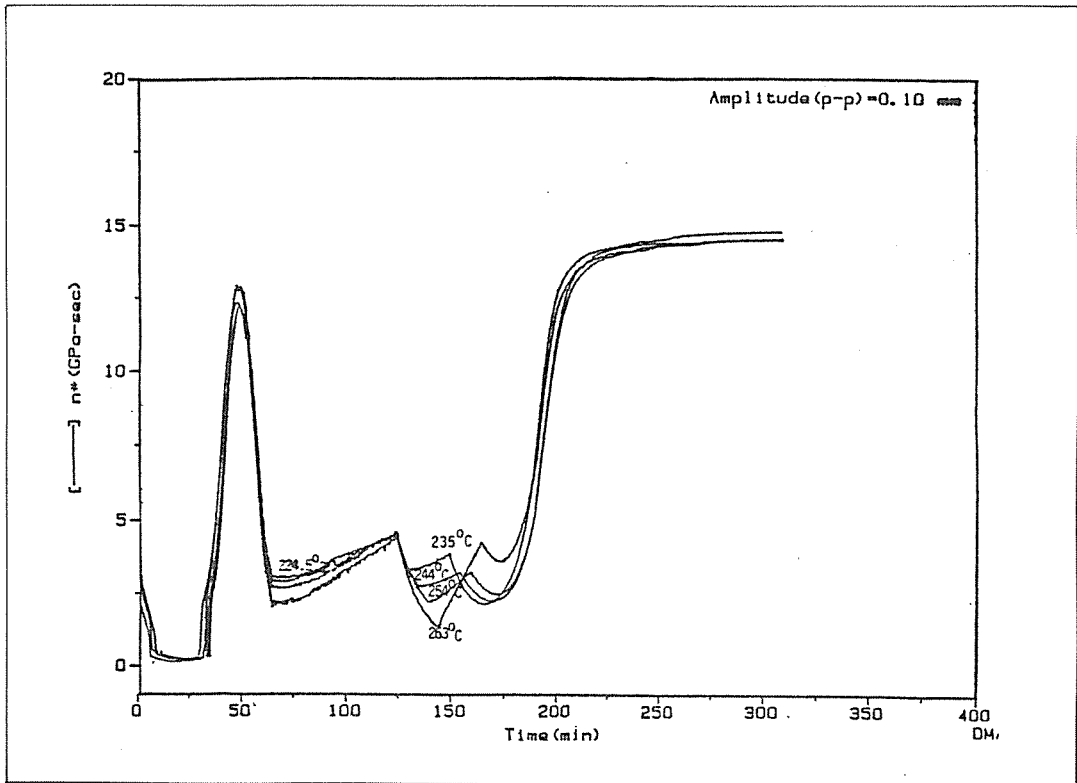


Fig. 7 Viscoelastic behavior of Graphite/Polyimide Prepreg.

로 불룩한 곡선을 볼 수 있으며, 2차 등온온도가 높을 수록 초기에 낮은 복소 점도를 나타내나 후반에는 더 높은 복소점도를 볼 수 있다.

즉, 263°C의 등온온도에서는 softening 된 프리폴리머의 활성화된 가교반응 때문에 초기에는 낮은 복소 점도값을 보이다가 후반에는 높은 복소점도를 나타내고 있다. 그 다음으로 낮은 등온 온도인 254°C의 경화 cycle의 프리프레그는 263°C에 나타났던 급격한 점도 상승은 나타나지 않으나 후반에는 Flow window가 역시 높은 값을 나타낸다. 2차 등온온도가 244°C로 설정된 경화 cycle의 프리프레그는 2차 등온과정중 관측되는 점도 상승의 기울기가 1차 등온단계중의 점도 상승 기울기와 비슷하며, 이 기간중의 가교 반응은 그리 크지 않은 것을 알수 있다. 따라서 가교반응을 최대로 억제하면서 넓은 온도 범위에서 낮은 복소점도를 나타낼 때 압력이 적용되어야 하므로 2차 등온온도도 244°C가 적당하다고 생각되어진다.

가장 낮은 등온온도인 235°C의 경우 후반부 복소

점도는 가장 낮은 Flow window를 보여 주는데, 이는 이 프리프레그가 다른 등온온도에 비하여 가장 적게 가교 반응이 일어났다고 볼 수 있다.

그러나 전반부의 복소 점도가 비교적 높게 보이며, 이는 이미드화된 프리폴리머가 다른 경화 cycle들에 비하여 덜 softening 되었기 때문으로 생각된다. 따라서 이 등온온도에서 Melt flow가 크지 않기 때문에 압력이 적용되기는 너무 낮은 온도로 생각된다.

3.5. 경화 온도 및 시간 설정

본 연구에서는 경화 cycle, 최종 경화 온도와 시간을 다양하게 변화시켜 만들어진 시험편의 유리전이 온도(Tg)을 관측하여 경화온도 및 시간을 고찰하였다. 이미 Fig. 3에서 가교반응은 300-330°C 영역에서 진행됨을 고찰한 바 있다.

Fig. 8에는 경화온도를 302°C, 312°C, 322°C로 각각 고정하고 시간변화에 따른 Tg의 변화를 나타

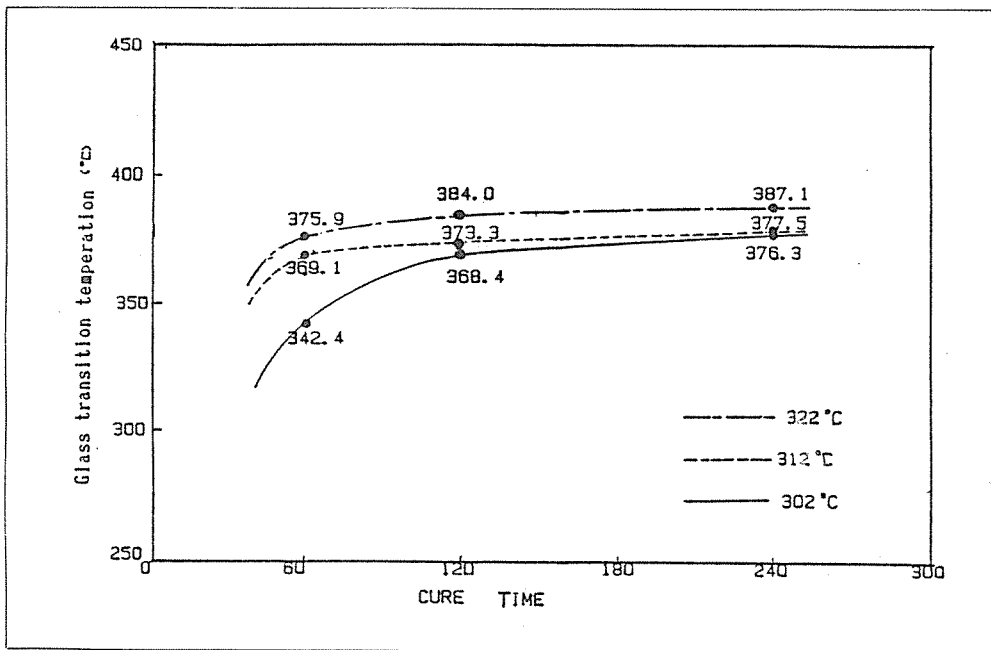


Fig. 8 Glass transition temperature of Polyimide at various curing conditions.

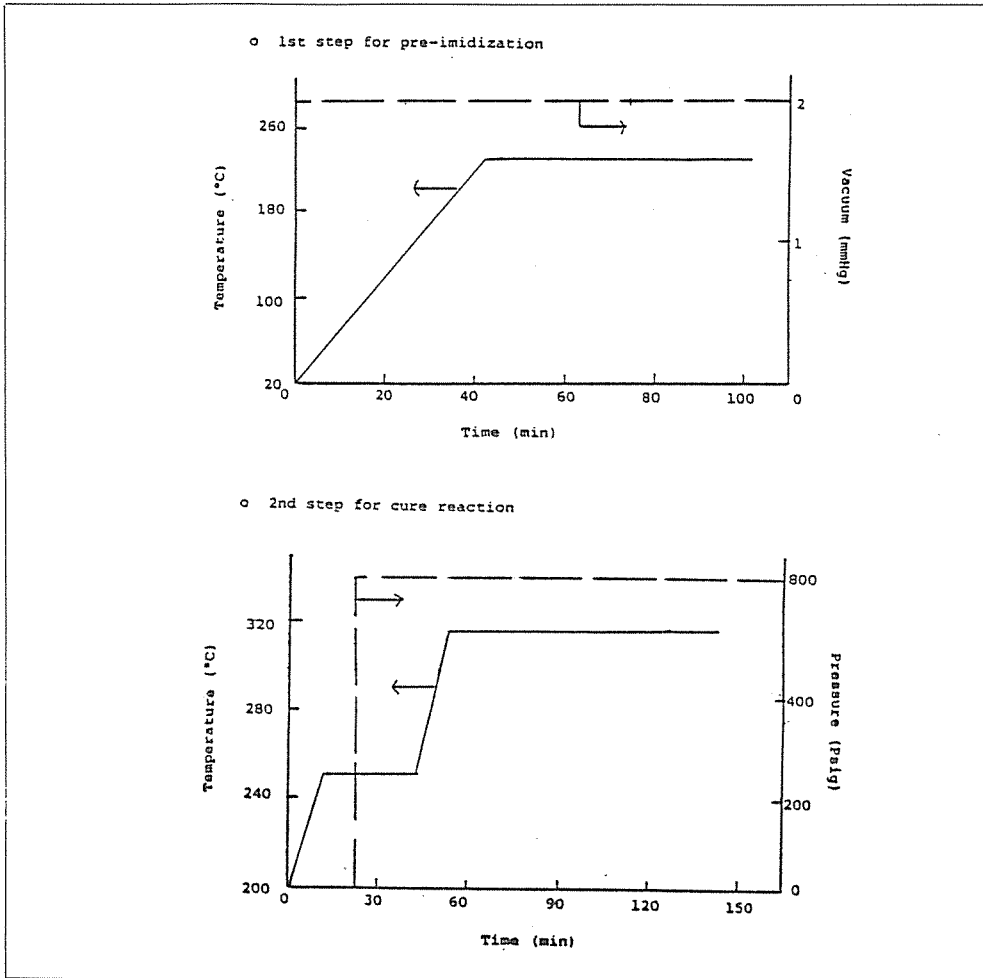


Fig. 9 Press molding cure cycle for Graphite/Polyimide composite.

내었는데 모든 경화온도에서 경화시간을 증가시켰을 때 Tg는 증가하며, 경화온도의 증가에 따라 역시 증가하는 경향을 볼 수 있다.

특히, 시간 변화에 대한 Tg의 증가 현상은 302°C에서 2시간 이전의 경화시간에서 매우 큰 폭의 증가를 보이는데 이것은 이 온도에서의 경화시간이 최소한 2시간 이상 되어야 함을 알 수 있다. 반면 312°C와 322°C의 경화온도에서는 약 90분 이후부터는 거의 같은 온도를 보이게 된다.

한편, 경화온도 증가에 따른 Tg 변화는 322°C와 312°C에서 큰 차이를 보여주고 있는데, 시간을 상당

히 증가시킨다 하여도 이 온도 차이는 줄어들 것 같아 보이지 않는다.

그러나, 302°C와 312°C에서 경화된 시편의 Tg는 경화시간이 짧을때 큰 차이를 나타내었지만 시간이 증가할 수록 두 시편의 차이는 계속적으로 줄어들어 4시간 경화한 후에는 거의 같은 Tg를 보이게 된다. 즉, 경화온도의 차이에도 불구하고 경화시간을 충분히 하면 거의 같은 Tg의 값을 얻을 수 있음을 보여주고 있다.

따라서, 본 실험에서는 경화시간을 단축시키기 위하여 비교적 높은 온도인 316°C에서 90분 동안 경화

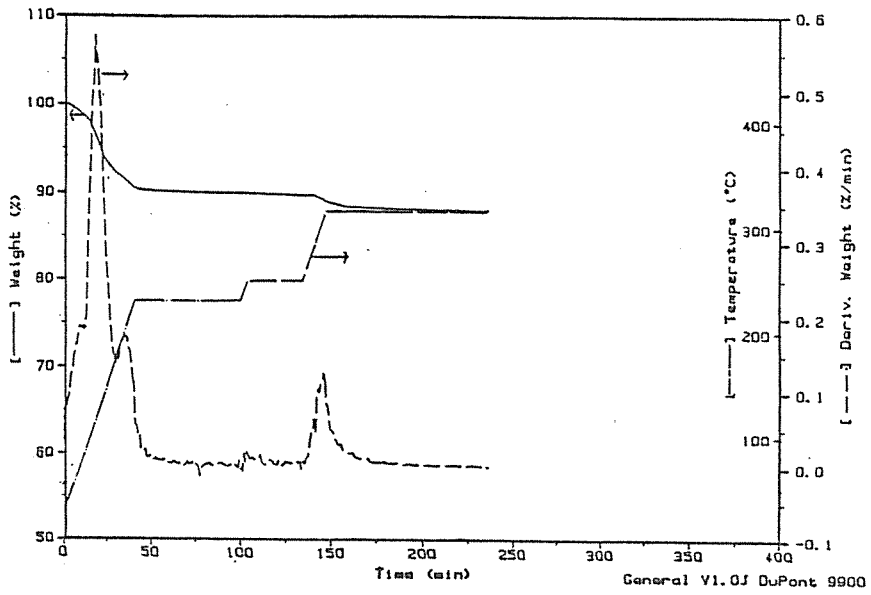


Fig. 10 TGA analysis of Graphite/Polyimide Prepreg according to cure cycle.

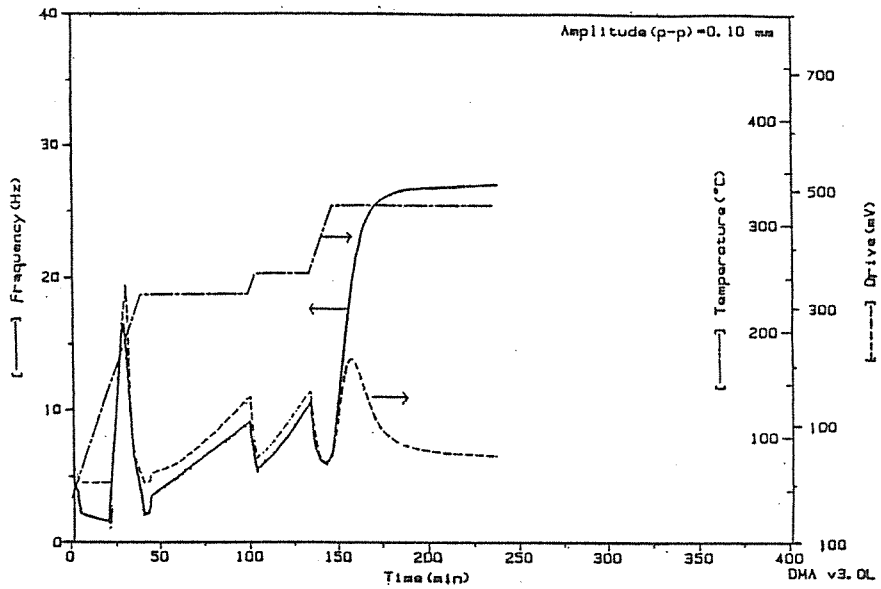


Fig. 11. Viscoelastic behavior of Graphite/Polyimide Prepreg according to cure cycle.

시켰다.

지금까지 TGA 및 DMA 를 사용하여 1차 등온단계, 2차 등온단계 및 최종 경화단계의 분석결과로부터 Fig. 9와 같은 경화 cycle을 제시할 수 있다.

Fig. 10과 Fig. 11에는 제시된 Fig. 9의 경화조건에 따라 수행된 TGA 와 DMA 의 분석 결과를 나타내었으며, 이때의 경화 거동은 이미 앞에서 서술한 바와 같다.

3. 결 론

1) 1차 등온과정의 온도로서 225°C가 적당함을 확인하였다. 이 온도 이하에서는 휘발분 제거에 필요한 수지의 낮은 용융점도를 얻을 수 없고, 이 온도 이상에서는 가교반응에 의해서 점도가 증가되어 가공성을 악화시킴을 확인하였다.

2) 2차 등온과정의 온도로서 244°C가 적당함을 확인하였다.

이 온도 근처에서 충분히 낮은 용융점도의 특성을 보였고, 이때 압력이 적용되어야 함을 알 수 있었다.

3) 302°C-322°C의 경화온도 범위에서 경화온도 및 시간이 증가할 수록 폴리이미드의 Tg가 증가함을 확인하였다.

참고문헌

1. E.A. Burbs, R.J. Jones, R.W. Vaughan, and W.P. Kendrick "Thermally stable laminating resins", NASA-CR-72633(1970)
2. Lee D.H., "Polyimide : synthesis, properties and uses" Polymer(Korea), Vol. 11, No. 3, 1987, pp.206-216.
3. 中島童夫, 竹義人編, "High-teck 高分子材料", pp.8-21.
4. 青木恂次郎, "Polyimide", Polymer Digest, No. 7, 1987, pp.49-65.
5. 戶袋邦朗, "樹脂系 材料開發의 動向과 展望", 工業材料, 제 32 권, 제 13 호, 1988, pp.33-40.
6. 戶袋邦朗, "複合材料用 耐熱樹脂", 工業材料, 제 32 권, 제 6 호, 1987, pp.48-54.
7. Wesley C. Mace, "Curing Polyimide resins", Engineered materials handbook VI, pp.662

- 663.
8. Sidney W. Street, "Effect of PMR-15 Polyimide variability", SAMPE, April 6-9, 1989, pp.839-852.
9. Ruth H. Pater, "Novel improved PMR Polyimides ", NASA-TM-82733(1981).
10. Frances I. Hurwitz, "Influence of excess diamine on properties of a Polyimide resin and composite", NASA-TM-81580.
11. F.I. Hurwitz, "Dynamic mechanical characterization of cure of a Polyimide-graphite fiber composite(PMR-15/Celion 6000)", Preprinted from polymer composites, Vol. 4, No. 2, 1983, pp.90-97.
12. R.H. Pater, K. Whitley, C. Morgan, and A. Chang, "Crosslinking-property relationships in PMR Polyimide composites I", AN-TEC '87, 1987, pp.1450-1453.
13. Richard W. Lauver, "Kinetics of imidization and crosslink in PMR Polyimide resin", J. Polym. Sci., Vol. 17, 1979, pp.2529-2539.
14. P.J. Dynes, R.M. Panos, and C.L. Hamermesh, "Investigation of the crosslinking efficiency of some additional curing Polyimides", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 25, 1980, pp.1059-1070.
15. Petter Delvigs, Li-Chen Hsu, and Tito T. Serafini, "The synthesis of a novel polyimide precursor", J. Polym. Sci., (Polymer Letters), Vol. 8, 1970, pp.29-35.
16. Frances I. Hurwitz, "Forced torsional properties of PMR composites with varying Nadic ester concentration and processing histories", Polymer composites", Vol. 3, No. 3, 1982, pp.152-161.
17. P.J. Dynes, T.T. Liao, C.L. Hamermesh, and E.F. Wituck, "The cure rheology of PMR Polyimide resins", Polyimides, 1984, pp.311-326.
18. T.T. Serafini, P. Delvigs, and G.R. Lightsey, "Thermal stable polyimide from solutions of monomeric reactants", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 16, 1972, pp.905-915.