J. Korean Ind. Eng. Chem.,
Vol. 10, No. 5, August 1999, 767-771

고내열성 전기 절연용 Poly(ester-imide) 수지의 합성 및 물성

허 완 수† · 이 상 원 · 김 정 열 · 박 이 순* · 김 순 학* · 허 정 림**

숭실대학교 환경화학공학과, *경북대학교 고분자공학과, **건국대학교 화학생물공학부
(1999년 5월 17일 접수, 1999년 7월 8일 채택)

Synthesis and Properties of Poly(ester-imide) Resin for High Temperature Resistant Electrical Insulation

Wansoo Huh†, SangWon Lee, Jeongyeol Kim, Leesoon Park*, Soonhak Kim*, and JungRim Haw**

Department of Chemical & Environmental Engingeering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea
*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
**Division of Chemical & Biochemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea
(Received May 17, 1999; accepted July 8, 1999)

요 약: 내열성 전기 절연 coating에 사용되는 기본 수지인 poly(ester-imide) (PEI)의 1단계 및 2단계 합성법을 비교하였으며 촉매의 영향도 조사하였다. Poly(ester-imide) 수지의 합성에 있어서 trimellitic anhydride(TMA)와 methylene dianiline(MDA)으로부터 imide 반복 단위를 구성하는 *N,N'*-(4,4'-diphenylmethane)bistrimellitimide(DID)를 먼저 합성하고 에스테르화 반응을 시키는 2단계법과 TMA, MDA, dimethyl terephthalate(DMT) 및 ethylene glycol(EG), 1,3,5-tris-(2-hydroxy ethyl)isocyanurate(THEIC)를 모두 *m*-cresol 용매에 넣고 반응시키는 1단계법이 동등한 PEI 수지를 생성함을 확인할 수 있었다. 합성된 poly(ester-imide) 수지 용액에 xylene, phenol-formaldehyde 수지인 P-5030K, TDI type blocked isocyanate인 TK-8 및 tetra-propyltitanate(TPT)를 첨가하여 경화 반응을 시키고 생성된 피막의 유연성 및 투명도를 조사한 결과 히드록실기의 함량, DMT의 첨가 및 imide 반복 단위의 함량이 내열성 절연 코팅의 물성에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다.

Abstract: Poly(ester-imide)(PEI) for the electrical insulation coating was synthesized and evaluated with one-step method as well as two-step method. For the synthesis of poly(ester-imide), imide repeat unit of *N,N'*-(4,4'-diphenylmethane) bistrimellitimide(DID) was initially made from trimellitic anhydride(TMA) and methylene dianiline(MDA), followed by the second stage reaction of esterification. One-step reaction was performed by reaction of TMA, MDA, dimethyl terephthalate(DMT), ethylene glycol(EG), and 1,3,5-tris-(2-hydroxy ethyl) isocyanurate(THEIC) in *m*-cresol solvent at a time. The synthesized poly(ester-imide) was cured with xylene, P-5030K(phenol-formaldehyde resin), TK-8(TDI type blocked poly-isocyanate) and tetrapropyltitanate(TPT). It was found that the content of hydroxyl group, amount of DMT, and imide repeat unit played important role for the properties of electrical insulation coating film.

Keywords: *Poly(ester-imide), Esterification, Magnet wire coating, Curing, Thermal properties*

1. 서 론

산업용 및 가정용 전기·전자 제품의 고기능화에 따라서 내열성 및 전기 절연 특성의 요구도 증대하고 있다. 특히 연속 사용 온도가 높은 모터, 트란스포머 등에 쓰이는 magnet wire의 1차 절연 코팅용 varnish는 고내열성을 요구하고 있다. 전기절연 바니쉬는 H종(180 ℃), N종(200 ℃), S종(220 ℃)과 같은 내열 등급이 있으며 H종 이상에서는 polyimide 혹은 poly(ester-imide), poly(amide-imide)와 같은 고내열성 수지를 base resin으로 사용하고 있다[1-3].

국내의 경우 200 ℃ 이상의 내열성을 요구하는 wire coating용 바니쉬는 주로 수입에 의존하고 있는 실정이며 외국의 제품으로는 미국의 P. D. George사, Schenectady사 및 독일의 Beck(BASF)사의 제품이 알려져 있다[4].

내열성 전기 절연 coating의 기본 수지로 쓰이는 poly(ester-imide)는 다양한 합성법이 가능하지만 산업계에서는 *m*-cresol을 용매로 한 1단계 반응이 주로 쓰이고 있다[5-8]. Poly(ester-imide)의 합성에 있어서는 trimellitic anhydride(TMA)와 methylene dianiline (MDA)으로부터 imide 반복 단위를 구성하는 *N,N'*-(4,4'-diphenylmethane) bistrimellit imide(DID) 먼저 합성하고 에스테르화 반응을 시키는 2단계법과 TMA, MDA, dimethyl terephthalate (DMT) 및 ethylene glycol(EG), tris(2-hydroxy ethyl) isocyanurate(THEIC)를 모두 *m*-cresol 용매에 넣고 반응시키는 1단계법이 가능하지만 두 방법으로 얻어진 poly(ester-imide) 수지의 비교 및 두 단계 반응에 작용하는 촉매의 효과에 대한 내용은 잘 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 2단계법으로 얻어진 중간 생성물(DID)의 분리 및 분석을 통하여 유사한 구조의 poly(ester-imide)가 얻어짐을 확인하였다. 또, 두단계 반응에 작용하는 Ti-P계 촉매 작용의 효과에 대해서도 검토를 하였으며, poly(ester-imide) 수지의 가교반응[9-10]에 대해서도 조사를 하였다.

† 주 저자 (e-mail: wshuh@saint.soongsil.ac.kr)

2. 실 험

2.1. 시 약

N,N'-(4,4'-diphenylmethane)bistrimellitimide(DID) 합성에 이용된 trimellitic anhydride(TMA), methylene dianiline(MDA)는 Aldrich Chemical사의 시약급을 정제 없이 사용하였다. Ester화 반응에 사용된 dimethylene telephtalate(DMT), ethylene glycol(EG), tris(2-hydroxyl) isocyanurate(THEIC)은 Tokyo Kasei사의 시약급을 그대로 사용하였다. 용매로 사용된 *m*-cresol, xylene, terahydrofuran (THF) 등은 덕산화학공업(주)의 제품을 사용하였다. Ester화 반응의 촉매로 쓰인 Ti-P계 촉매의 제조에 사용된 $TiCl_4$는 대한유화(주)에서 제공받은 것을 그대로 사용하였다. 가교제로서 phenol-formaldehyde 수지인 P-5030K와 blocked polyisocyanate인 TK-8은 강남화성(주)에서 공급받은 제품을 사용하였다.

2.2. Ti-P계 촉매의 제조

Ti-P계 촉매의 합성은 아르곤(Ar) 가스의 분위기 하에서 50 mL 3구 플라스크에 titanium(IV) chloride($TiCl_4$) 0.15 mol을 주입하고 ice-bath에서 triethyl phosphine 0.05 mol를 교반하면서 적하하고 반응열을 완전히 제거한 후 ethanol 0.45 mol를 첨가하여 연노란색의 Ti-P계 유기 촉매를 합성하였다. 그리고 33 wt %로 ethylene glycol로 희석시킨 후 냉장고에 보관하여 사용하였다.

2.3. 2단계 반응에 의한 Poly(ester-imide)의 합성

2.3.1. *N,N'*-(4,4'-diphenylmethane)bistrimellitimide의 합성

N,N'-(4,4'-diphenylmethane)bistrimellitimide(DID)합성은 먼저 교반기, 응축기 및 N_2 가스 주입구가 부착된 resin kettle형 1 L 반응기에 질소 기류하에서 용매로서 *m*-cresol 247 g을 넣고 trimellitic anhydrode(TMA) 0.150 mol, methylene dianiline(MDA) 0.075 mol을 투입한 다음 30분 동안 온도를 150 ℃로 승온시킨 후 200 rpm으로 교반하면서 온도를 10 ℃/30 min로 210 ℃까지 승온시켰다. 반응이 진행됨에 따라 생성되는 물은 *m*-cresol과 공비되도록 하여 이론적 유출량인 0.15 mol까지 제거하였다. 유출수를 제거한 후 210 ℃에서 1시간 더 반응시켰을 때 TMA와 MDA가 amic acid 상태를 거쳐 imide화 되면서 노란색의 슬러리 상태로 DID가 생성되었으며 이를 여과, 건조하여 DID를 회수하였다.

2.3.2. Esterification 단계 반응

m-Cresol 용매 150 g에 DID 0.075 mol, tris-(2-hydroxyethyl) isocyanurate(THEIC) 0.10 mol, ethylene glycol(EG) 0.225 mol, dimethyl terephthalate(DMT) 0.05 mol을 차례로 1L resin kettle 반응기에 투입하고 Ti-P계 촉매를 800 ppm 넣은 다음 교반하에서 30분 동안에 걸쳐 온도를 180℃ 로 승온시켰다. 다음 반응 온도를 210 ℃까지 10 ℃/30 min의 속도로 승온시키고 약 2시간 동안 교반을 계속하면 에스테르화 반응이 진행되어 노란색의 불용성 DID가 없어지고 반응물 전체가 투명한 갈색으로 변화하였다. 이 용액을 210 ℃에서 1시간 더 반응시킨 다음 서냉하여 poly(ester-imide) 수지 용액을 얻었다.

2.4. 1단계 반응에 의한 Poly(ester-imide)의 합성

앞 절의 DID를 생성시키고 난 후 에스테르화시키는 2단계 반응과는 달리 imide 및 ester화 반응에 참여하는 반응물을 모두 함께 투입하여 1단계로 poly(ester-imide) 수지를 얻는 합성 반응을 수행하였다. 같은 1 L resin kettle에 먼저 용매인 *m*-cresol 247 g를 투입하고 trimellitic anhydride(TMA) 0.150 mol, methylene dianiline(MDA) 0.075 mol을 넣은 후 THEIC 0.10 mol, EG 0.225 mol, DMT 0.05 mol을 넣고 마지막으로 Ti-P계 촉매를 800 ppm 투입하였다. 반응기내의 온도를 160 ℃로 하고 200 rpm으로 교반하면서 반응 온도를 210 ℃까지 10 ℃/30 min으로 승온시키고 이 온도에서 2시간 동안 반응시키면서 유출물을 제거하였다. 반응물은 DID가 생성됨에 따라 초기에 노란색의 슬러리를 형성하는 단계를 거쳐 에스테르화 반응이 일어나 투명한 갈색으로 변화하였으며, 전체 반응물이 투명해진 후 1시간 더 반응시켜 poly(ester-imide) 수지 용액을 얻었다.

2.5. 경화 반응

합성된 poly(ester-imide) 수지 용액 35.8 g과 용매인 xylene 8.84 g을 120 ℃에서 잘 섞은 후 가교제로서 phenol-formaldehyde 수지인 P-5030K을 1.63 g, blocked polyisocyanate인 TK-8을 3.5 g 및 경화 촉매인 teraisopropyl titanate(TPT) 0.55 g를 첨가하고 전체를 균일한 용액상이 되도록 2 h 동안 교반하였다. 이 용액을 spin coater를 이용하여 알루미늄 foil 위에 박막으로 coating한 후 소성로에서 경화 온도와 시간을 변화시키면서 가교 반응을 시키고 생성된 피막의 유연성 및 투명도를 조사하였다.

2.6. 분석 및 물성 측정

2.6.1. GPC 분석

Waters사 HPLC를 이용하여 합성된 poly(ester-imide) 수지의 분자량을 조사하였다. Eluent로는 THF 용매를 1.0 mL/min의 흐름 속도로 하고 검출기기로는 refractive index(RI) detector를 사용하였다. 검정선은 6종의 표준 폴리스티렌 시료를 이용하여 얻어졌다.

2.6.2. FT-IR 분석

합성된 poly(ester-imide) 수지의 경화 반응을 조사하기 위해 KBr pellet법으로 FT-IR(Jasco 620) 분석을 하였다. 가교된 피막은 메탄올에 5시간 동안 충분히 적신 후 피착제 표면으로부터 박리하여 필름 상태로 얻은 후 2 cm^{-1}의 resolution으로 transmission spectra를 얻었으며 200 scan의 평균값을 취하였다.

2.6.3. TGA 분석

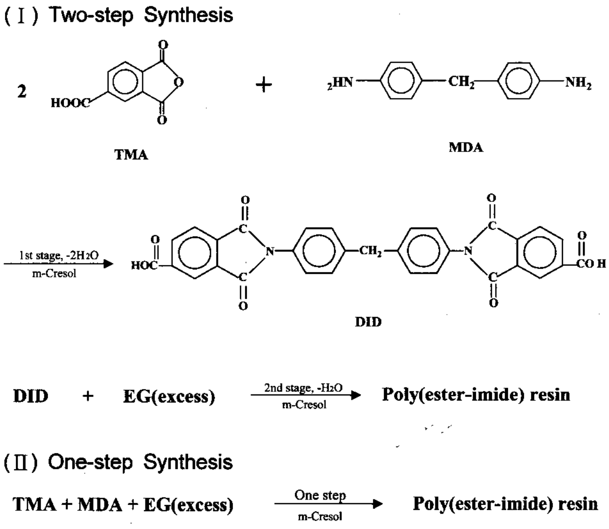
Poly(ester-imide) 수지 및 가교된 피막의 열분석 위하여 TGA (DuPont 2100 thermal analyzer)를 사용하였다. TGA 측정은 30 ℃/min로 1000 ℃까지 승온하여 초기 분해온도, 최대 분해온도, 잔류량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Poly(ester-imide) 수지의 합성법 비교 및 확인

내열성 전기 절연 코팅에 쓰이는 기본 수지(base resin)인 poly(ester-imide) (PEI)는 Scheme 1에서 보듯이 TMA와 MDA로부터 N,N'-(4,4'-diphenylmethane) bistrimellitimide(DID)를 먼저 합성한 다음 DID와 dimethyl terephthalate(DMT)를 diacid 성분으로 하고 약간 과량의 ehtylene glycol(EG) 및 tris-(2-hydroxy ethyl) isocyanurate(THEIC)를 polyol 성분으로 하여 축중합하는 2단계 반응 혹은 TMA, MDA, DMT, EG, THEIC을 일시에 넣고 이미드화 및 에스테르화 반응을 한 반응기에서 일으키는 1단계 반응으로 합성이 가능하다. 공업적으로는 1단계 반응이 선호되지만 여기에서는 두 가지 합성법을 비교하기 위하여 TMA, MDA 및 EG만을 사용하여 poly(ester-imide) 수지를 1단계 및 2단계로 합성하고 중간 및 최종 생성물을 조사하였다.

먼저 2단계 합성의 첫 번째 단계인 TMA와 MDA로부터 얻어진 DID를 여과하여 분리하고 메탄올로 2회, 에틸 에테르로 1회 세척



Scheme 1. Synthesis of poly(ester-imide) resin.

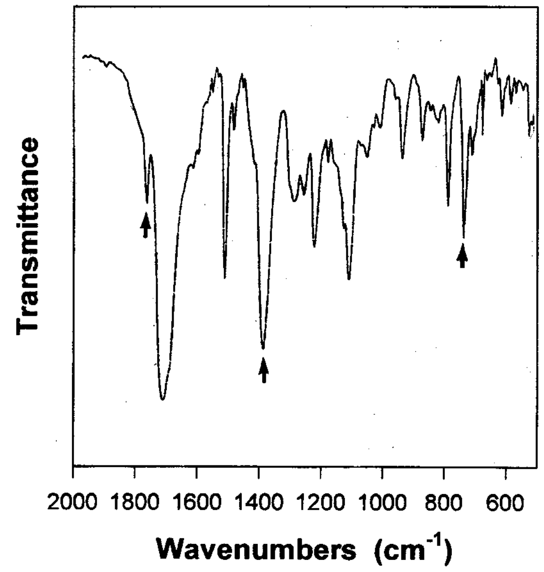


Figure 1. FT-IR spectrum of DID.

한 후 감압 건조하였다. DSC로 측정된 정제된 DID의 융점은 367 ℃로 나타났고 원소분석 결과는 C 69.58%, H 3.43%, N 4.94%로 이론치인 C 68.13%, H 3.32%, N 5.13%와 유사하게 나타났다. Figure 1에 나타낸 DID의 FT-IR spectrum에서 이미드의 특성 피이크인 이미드 카르보닐의 symmetric stretch 피이크가 1780, 723 cm^{-1}에서 나타났고, 1384 cm^{-1}에서 cyclic 이미드의 C-N 신축에 의한 피이크가 나타남으로부터 N,N'-(4,4'-diphenylmethane) bistrimellitimide(DID)의 합성을 확인할 수 있었다.

2 단계 합성법의 두 번째 단계로서 TMA와 MDA로부터 얻어진 DID에 ethylene glycol을 과량으로 넣고 반응시켜 얻은 poly (ester-imide) 수지의 300 MHz ^{1}H-NMR 스펙트럼을 가장 간단한 축합물 구조인 4,4-bis[(4-carbo-2-hydroxyethoxy)phthalimido] diphenylmethane(BDM)와 함께 Figure 2에 나타내었다. Trimellitimide의 방향족 수소는 8.85(a), 8.62(b) 및 8.25(c) ppm에서, 그리고 methylene dianiline의 방향족 수소는 7.41(d), 7.34(e) ppm에서, 그리고 aliphatic 수소들이 4.82(f), 4.70(g). 4.24(i) ppm에서, 그리고 히드록실기의 수소가 4.30(h) ppm에서 나타남으로부터 poly(ester-imide) 축합물의 생성을 확인할 수 있었다.

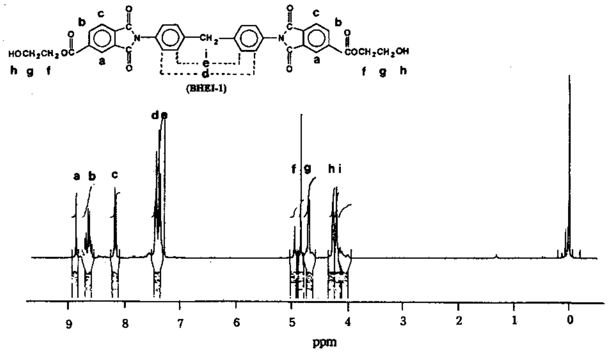


Figure 2. ^{1}H-NMR spectrum of poly(ester-imide) resin.

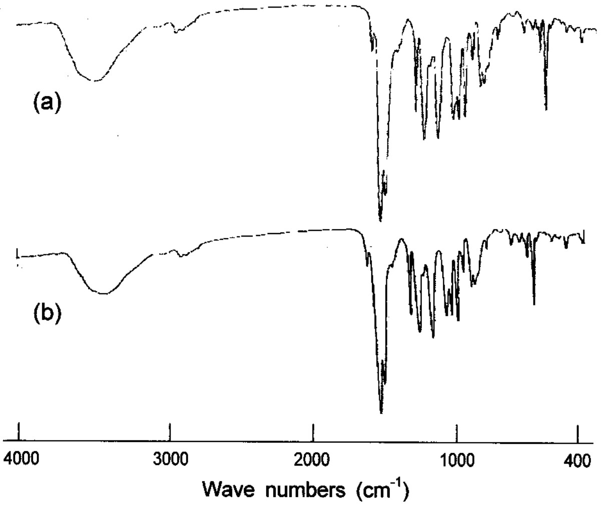


Figure 3. FT-IR spectra of poly(ester-imide)s by (a) One-step reaction and (b) Two-step reaction.

다음으로 2단계 합성법에 의해 얻어지는 poly(ester-imide) 수지와 비교를 위하여 TMA, MDA 및 EG만을 사용하여 *m*-cresol 용매에서 1단계법로 PEI 수지를 합성하였으며 얻어진 수지의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 1,780, 1,384 및 723 cm^{-1}의 이미드 특성 피이크와 함께 1724 cm^{-1} 에스테르 및 3439 cm^{-1}에서 히드록실기에 의한 특성 피이크 들이 나타남으로부터 PEI 수지의 합성을 확인할 수 있었다. 그리고 1단계 합성법에서 축합 반응에 의해 생성된 물은 180℃와 210℃에서 두 단계로 유출되고 첫 번째 유출수가 나올 때 노란색의 분말이 생기는 것으로부터 DID가 먼저 생성되고 에스테르화 반응이 진행됨을 알 수 있었는데, 이것은 방향족 아민인 MDA의 trimellitic andhydride에 대한 반응성이 히드록실기에 의한 것보다 큰데 기인한 것으로 생각되었다.

3.2. DMT 및 THEIC를 포함한 Poly(ester-imide) 수지

전기 절연 코팅용 poly(ester-imide) 수지는 요구되는 내열성도 (H, N, S종)에 따라 imide와 ester 반복 단위의 비 혹은 polyol 성분 중에서 환상의 구조를 가진 THEIC과 aliphatic diol인 EG 단량체의 비를 달리하여 축중합 반응을 시킬 필요가 있다. 그리고 diacid 성분으로서 TMA와 MDA로부터 합성되는 DID 이외에 dimethyl terephthalate(DMT)를 일정량 도입하여 생성되는 수지의 유연성(flexibility)을 조절할 수 있다.

PEI의 내열성에 중요한 인자로는 imide 반복 단위의 함량 및

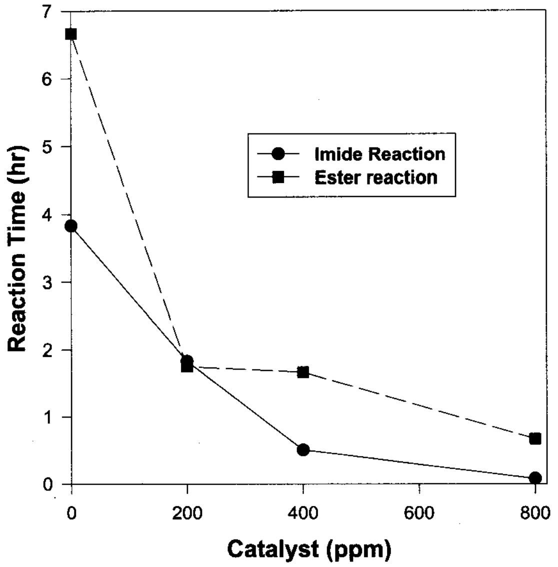


Figure 4. Effect of catalyst on the reaction time of poly(ester-imide).

THEIC/EG diol의 비인 것으로 판단된다. 여기에서 -OH/-COOH의 비는 생성되는 PEI 수지의 분자량에 영향이 크다. 즉, 축중합 반응에서 stoichiometric imbalance가 커지면 중합체의 분자량은 현저히 감소하게 되어 올리고머형의 수지가 얻어지게 된다.

다음으로는 PEI 수지의 합성에 있어서 촉매의 영향에 대해 조사를 하였다. 통상 에스테르화 반응은 Sb_2O_3 혹은 titanium butoxide와 같은 유기 금속 화합물에 의해 반응이 촉진된다. 그러나 에스테르화 반응에 있어 Sb_2O_3 촉매는 반응 속도가 빠르지 않고 titanium butoxide와 같은 유기 금속 화합물은 촉매 작용이 커 생성되는 수지에 황변을 일으키는 문제가 있다. 따라서 여기에서는 앞의 실험 부분에 언급된 Ti-P계 촉매를 사용하여 2단계법으로 PEI 수지의 합성 반응에 대한 촉매 작용을 조사하였다.

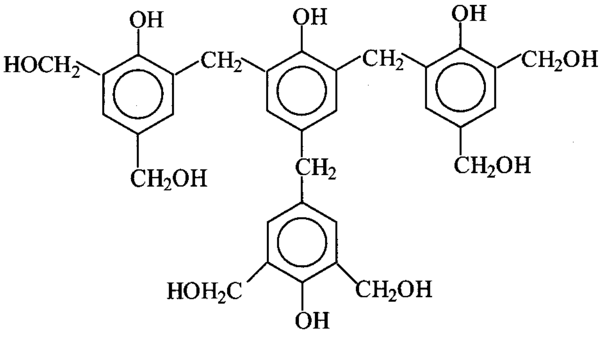
Figure 4에서 보듯이 Ti-P계 촉매는 imide화 및 ester화 반응 모두에서 촉매 작용을 나타내었으며, 약 400 ppm 정도에서 두 단계 반응에 촉매 작용이 우수함을 알 수 있었다.

3.3. Poly(ester-imide) 수지를 이용한 Formulation 및 경화 반응

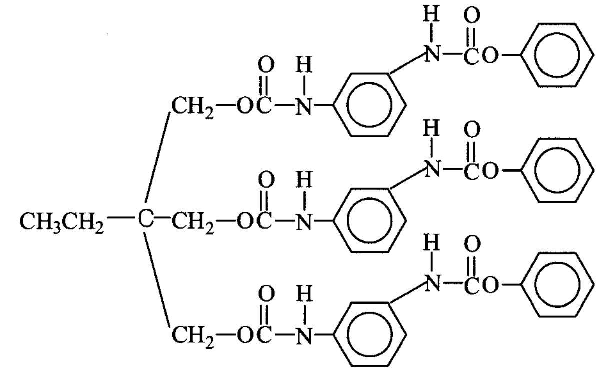
Poly(ester-imide) 수지를 base resin으로 한 고내열성 varnish의 가교 반응에 사용되는 성분들의 구조를 Scheme 2에 나타내었다. 여기에서 phenol-fromalde hyde 수지와 blocked polyisocyanate는 각각 강남화성(주)에서 공급 받은 P-5080K와 TK-8을 사용하였으며 tetraisopropyl titanate(TPT)는 경화 반응의 촉매 작용 및 생성되는 피막의 충전재의 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

Poly(ester-imide)를 기본 수지로한 내열성 전기 절연 코팅에 있어서 기본 수지인 PEI의 합성 조건과 가교된 피막과의 관계를 보기 위하여 Table 1에 나타낸 것과 같은 조건을 사용하여 1단계법으로 PEI 수지를 합성하였다. B series의 경우 DMT의 함량과 히드록실기의 함량을 변화시키면서 합성하였고 A-17, D-17 시료의 경우 DMT를 첨가하지 않고 각각 2단계, 1단계 반응을 통하여 합성하였다.

Table 2에는 Table 1에서 합성된 PEI 수지 및 P-5030K, TK-8, TPT를 앞에 제시한 비율로 균일하게 혼합한 다음 알루미늄 foil 위에 코팅하고 경화 온도를 200~300 ℃로, 경화 시간은 10~30 min으로 변화시킨 결과를 나타내었다. 경화 온도 250 ℃, 경화 시간 10 min에서 B-5, 6, 7 시료가 B-1, 2, 3, 4와는 달리 경화 후 유연성을 가지는 것은 경화에 관여하는 히드록시기의 함량(-OH/-COOH)이 낮아지므로서 가교 밀도가 감소하여 유연성이 높은 온도(210 ℃)에서도 유지되는 것으로 생각되었으며 특히, 히드록시기의 함량이 가장 낮은 B-7의 경우는 250 ℃에서 20 min동안 가교하여도 유연성이 유지되었다. 시료 A-17 및 D-17는 base resin에 diacid 성분인 DMT를 첨가하지 않은 경우로 열적 성질이 우수한 imide의 함량이 상대적으로 높아지므로서 가교 시간 및 가교 온도가 B series에 비하여 비교적 높은 것으로 고찰하였다. 투명도는 base resin의 고온 경화 시의 탄화와 관계되며 DMT를 첨가하지 않은 A-17과 D-17의 경우 imide의 함량이 높아 가교 온도을 250 ℃, 가교 시간 30 min동안 하여도 투명도가 유지되는 것으로 관찰되었다.



Phenol-formaldehyde (P-5080K)



Blocked isocyanate (TK-8)

Scheme 2. Components used in the curing of poly(ester-imide) resin.

Table 1. Synthesis Data for Poly(ester-imide) Bases Resin

PEI Resin	TMA (mol)	MDA (mol)	DMT (mol)	THEIC (mol)	EG (mol)	Imide Content (mol%)
B-1	0.3	0.15	0.20	0.3	0.7	0.43
B-2	0.3	0.15	0.15	0.265	0.6	0.50
B-3	0.3	0.15	0.10	0.22	0.5	0.60
B-4	0.3	0.15	0.05	0.177	0.4	0.75
B-5	0.3	0.15	0.10	0.20	0.45	0.60
B-6	0.3	0.15	0.10	0.18	0.40	0.60
B-7	0.3	0.15	0.10	0.16	0.36	0.60
A-17	0.3	0.15	0	0.14	0.30	100
D-17	0.3	0.15	0	0.14	0.30	100

Table 2. Curing Condition and Properties of Cured Film

Coating Formulation	Curing Condition(Curing Temp/Time)						
	200 ℃/ 10 min	200 ℃/ 20 min	200 ℃/ 30 min	250 ℃/ 10 min	250 ℃/ 20 min	250 ℃/ 30 min	300 ℃/ 10 min
BC-1			F / O	B / △	B / ×		
BC-2			F / O	B / △	B / ×		
BC-3			F / O	B / △	B / ×		
BC-4			F / O	B / △	B / ×		
BC-5			F / O	F / △	B / ×		
BC-6			F / O	F / △	B / ×		
BC-7	F / O	F / O	F / O	F / △	F / △	B / △	B / ×
AC-17	F / O	F / O	F / O	F / △	F / △	B / △	B / ×
DC-17	F / O	F / O	F / O	F / △	F / △	B / △	B / ×

Flexibility → F : Flexible, B : Brittle
Transmittance → O : very good, △ : good, × : poor

Table 3에는 절연 코팅액을 경화 온도 200 ℃에서 1 h 동안 경화한 후 얻어진 필름을 박리하고 TGA로 분해 온도를 조사한 것을 나타내었다. DMT의 함량을 0.20, 0.15, 0.10, 0.05로 변화시키면서 합성된 PEI 수지를 포함한 BC-1, 2, 3, 4 코팅액을 경화시킨 후 TGA로 분해 온도를 측정한 결과 DMT의 함량을 0.10 mol로 하여 합성된 B-3 PEI 수지를 포함한 BC-3 코팅액을 사용하여 경화된 시료의 1차 및 2차 분해 온도가 BC-1, 2, 3, 4 코팅액보다 비교적 높게 났다. GPC로 PEI base resin의 분자량을 측정한 결과 DMT의 함량이 0.10 mol인 B-3는 B-1, 2, 4의 경우보다 분자량이 더 높고 polydispersity index가 낮아 미반응물이 적은 것으로 생각되며, 이로 인해 1차 및 2차 분해 온도가 402.40, 495.10 ℃으로 높게 나타난 것으로 고찰하였다. BC-5, 6, 7 코팅액은 히드록실기의 함량이 낮아지므로 PEI 기본 수지의 분자량이 B-3에 비하여 증가하고 PDI는 감소하므로 2차 분해 온도가 510 ℃로 증가하는 것으로 생각되었다. AC-17 및 DC-17 코팅액의 경우 PEI 기본 수지 합성시 DMT를 첨가하지 않아 imide 연결기의 높은 열안정으로 인해 분해 온도가 향상된 것으로 생각된다.

4. 결 론

내열성 전기 절연 coating에 사용되는 기본 수지인 poly(ester-imide) (PEI)의 1단계, 2단계 합성법 및 축합 반응에 의하여 얻어진 생성물을 가교제와 혼합하여 경화 온도와 시간을 변화시키면서 가교 반응을 시키고 생성된 피막의 열적 특성, 유연성 및 투명도를 조사하였으며 중요한 결과는 다음과 같다.

Trimellitic anhydride(TMA)와 methylene dianiline(MDA)으로부터 *N,N'*-(4,4'- diphenylmethane) bistrimellitimide(DID) 먼저 합성하고 에스테르화 반응을 시키는 2단계법과 TMA, MDA, dimethyl terephthalate(DMT) 및 ethylene glycol(EG), tris(2-hydroxy ethyl)

Table 3. Thermal Analysis of Cured Poly(ester-imide) Film

Coating Formulation	PEI Base Resin		After Curing		
	Mw	PDI	1st Decomp. Temp.	2nd Decomp. Temp.	Residue at 900 ℃
BC-1	3190	13.4	388.26 ℃	493.77℃	40.47%
BC-2	3720	16.6	390.74	493.35	43.56
BC-3	3680	12.5	402.42	495.10	43.60
BC-4	3290	13.0	396.17	493.06	46.03
BC-5	2920	5.9	407.18	515.06	47.68
BC-6	4040	7.7	402.54	510.00	49.24
BC-7	4130	8.3	389.38	510.24	49.01
AC-17	3460	14.4	396.71	502.80	45.86
DC-17	706	1.8	409.10	514.53	46.73

isocyanurate(THEIC)를 모두 *m*-cresol 용매에 넣고 반응시키는 1단계법에 의하여 얻어진 생성물을 FT-IR, ^{1}H-NMR 스펙트럼 분석 결과 동일한 PEI 수지가 합성됨을 확인하였다.

Ti-P계 촉매는 2단계법에 의한 PEI 수지의 합성에 있어서 imide 및 ester화 단계를 모두 촉진시킴을 알 수 있었으며, DID 및 DMT의 함량이 가교된 PEI 피막의 유연성 및 투명도에 영향을 주는 인자임을 알 수 있었다. DMT를 첨가하지 않은 경우 가교 온도를 250 ℃, 가교 시간 30 min 동안 하여도 투명도가 유지되었다.

감사의 글

본 연구는 1997~1999 한국과학재단 산학협력연구사업에 의해 수행되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. U. S. Patent 4,362,861 (1982).
2. U. S. Patent 3,697,471 (1967).
3. U. S. Patent 3,426,098 (1972).
4. E. Lang in *Coatings for High Temperature Application*, Elsevier Science, New York, 73(1983).
5. J. F. Dezern, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.* **26**, 2157(1988).
6. S. Sasaki and Y. Hasuda, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett.*, **23**, 413(1985).
7. L. S. Park, J. H. Do, and D. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2059(1996).
8. V. S. Kishanprasad and P. H. Gedam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1151(1993).
9. "Coatings, V", Skeist Incorporated, New York, 281(1992).
10. Leonard J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", Marcel Dekker, New York, 307(1987).