선도기술 개발사업
2단계 3차년도
최종보고서

KRICT BS KG 98-9715

수송기기 내열부품용 고분자소재 개발 연구

Development of Heat-Resistant Polymers for Transports Parts

연구기관
한 국 화 학 연 구 소

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 "수송기기 내열부품용 고분자소재 개발" 과제의 선도기술 개발 사업 제 2단계 최종 보고서로 제출합니다.

1998 . 7 .

주관연구기관명 : 한국화학연구소

총괄연구책임자 : 최 길 영

책임 연구원 : 이 재 룡

책임 연구원 : 진 문 영

선임 연구원 : 이 미 혜

선임 연구원 : 이 성 구

선임 연구원 : 홍 영 택

기능원 : 김 석 제

기능원 : 최 용 희

위촉 연구원 : 정 은 영

위촉 연구원 : 박 상 현

위촉 연구원 : 유 미 경

위촉 연구원 : 이 해 수

연구생 : 김 성 태

연구생 : 김 태 균

연구생 : 최 경 수

연구생 : 이 범 진

연구생 : 이 양 훈

위탁연구기관명 : 한국과학기술원

위탁연구책임자 : 김 성 철

요 약 문

Ⅰ. 제 목

수송기기 내열부품용 고분자소재 개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

○본 연구의 목적은 수송기기 엔진 주변 부품, 내열·난연 경량 구조재 등에 사용될 수 있는 고내열 고분자 소재의 제조 및 응용기술을 실용화 가능 수준 까지 개발, 관련 업계에 기술을 이전하는데 있슴.

○고내열고분자 소재는 가볍고 가공성이 뛰어나며, 가격 대비 성능이 우수하기 때문에 자동차, 철도차량, 선박, 항공기 등 수송기기 분야 뿐만 아니라 각종 산업에서 금속이나 무기재료의 대체 소재로서 광범위하게 활용되고 있슴.

○외국의 경우 최근 수송기기의 경량화, 고속화가 급속히 진행되면서 종래의 범용 수지, 범용 엔지니어링 플라스틱 (EP)를 위주로 한, 내외장재의 플라스틱화를 넘어서 탁월한 내열성과 강도 등 기계적 특성을 갖는 고내열 특수 EP가 자동차, 우주·항공, 고속철도, 선박 등의 수송기기 분야의 고성능 구조재료 및 핵심부품 소재로 사용되고 있슴. 즉, 외국의 경우 폴리이미드 (PI)계 수지와 같은 내열부품 성형용 고내열용 고분자 소재를 활용하여 엔진 주변 부품, 구동 부품 등 핵심

부품들 까지 제조되고 있음.

ㅇ1996년 말 현재 고내열 고분자의 세계시장은 4,022백만U$ 이나 연평균 18.4% 이상 급속히 신장되고 있어서 2001년에는 9,360백만U$에 이를 전망임. 또한 1996년도 국내 수요는 145백만U$ 이나 25%/년 이상 증가하여 2001년에는 약 440백만U$ 으로 예상됨.

ㅇ특히, 고내열 고분자 소재중에서 PI계 고내열 수지의 전 세계 시장 규모는 1997년에 830백만$로 추정되는데 현재 연평균 17% 이상 수요가 신장되어 2002년에는 약 1,820백만$에 이를 것으로 전망됨. 특히, 미국이 전세계 시장의 50% 이상을 차지하고 있으며 성형용 PI계 고내열 고분자소재의 경우 1994년도의 시장 규모는 138백만$(16,200천 lb) 이었으나 년 평균 수요 신장율이 26% 이상으로서 2000년에는 550백만$에 이를 것으로 전망됨.

ㅇ국내의 경우에서도 수송기기의 경량화, 고속화, 고성능화 추세가 빠르게 진행되고 있슴. 따라서 조만간 PI 등 고내열 고분자를 수송기기의 내외장 구조재로 대체하지 않으면 더 이상의 발전은 기약할 수 없을 뿐만 아니라, 국제 경쟁력을 상실하게 될 것이 틀림없음.

ㅇ국내의 경우 PI계 수지는 1997년도에 년간 120 억원 정도의 PI계 성형부품과 50 억원 이상의 PAI계 내열 절연재 등 합계 170 억원 이상의 PI계 수지가 수입되고 있슴. 그리고 이들 PI계 수지 시장은 부품 및 구조재의 고성능화 경향에 따라 년 평균 수요가 25% 이상 급속히 신장되어 2002년에는 550억 원에 이를 것으로 전망됨. 특히 내열 부

품 성형용 PI의 경우 관련 기술은 미국(Du Pont, Amoco, GE등), 일본(Toray, Mitsubishi Chem., UBE 등), 독일(BASF 등), 프랑스(Rhone-Poulenc) 등 선진 수 개국에서 독점하고 있어서 기술 도입이 불가능할 뿐만 아니라 성형된 부품이 아닌 수지 자체는 판매도 하지 않음.

○그런데 국내의 고분자소재 기술을 살펴보면 범용수지 관련 기술은 생산량 면에서 세계 5위안에 들고 있으나 범용 EP만 하더라도 기술의 대부분을 도입하여 현재 소화, 개량 단계임. 그 결과 자동차 등 수송기기의 경우에서도 고분자 소재의 사용은 범용수지 및 범용 EP 위주로 한 내외장재 등에 한정되고 있슴.

○특히 국내의 경우 PI계 수지는 생산은 커녕, 제조기술 자체가 미확보되어 있는 데다가, 성형가공 기술 등 관련 기술이 아주 낙후되어 있어서 전혀 채택되지 못하고 있는 실정임.

○이와같이 고내열 고분자소재는 수송기기의 경량화, 성능 향상으로 국제 경쟁력을 유지하기 위한 필수적인 내열,핵심 부품 소재일 뿐 만 아니라, 전기·전자, 정보통신, 반도체, 정밀기계 등 21세기형 첨단 산업 발전에 필수적인 핵심 고분자 신소재로서 지속적인 국가 주도 연구개발 사업으로서 개발이 필요함.

III. 연구개발의 내용 및 범위

제 2단계 연구에서는 (1)내열온도 250 ℃ 이상, 인장강도 1,200 kg/㎠ 이상의 내열 부품 성형용 PI계 수지, (2)내열온도 260 ℃ 이상, 난연성

UL 94 V-0 인 PI계 고내열 난연 발포체 제조기술 및 (3) 특수 폴리카보네이트 (PC)의 신규 제조 기술을 5 L 규모의 Bench-scale 까지 정립하는 연구를 수행함.

Ⅳ. 연구개발 결과

1. 내열부품용 PI계 수지의 신규 제조기술 개발 - 직접중합법에 의한 PAI 신규 제조기술 개발

○ 사출성형이 가능한 수지중에서 최고의 내열성과 기계적 특성을 갖고있는 PAI 수지는 미국 Amoco Performance Products (APP)사가 「Torlon® 」이란 상품명으로 개발한 이후 일반 기계부품 및 비행기 turbine, engine propeller 등 거의 모든 산업 분야에서 금속 대체 부품으로 폭넓게 사용되고 있슴.

○ 그러나 PAI수지의 상업적 제조시에는 주원료인 TMA를 복잡한 공정을 거쳐 TMAC로 전환시켜서 원료물질로 사용하는 2단계 공정으로 제조하기 때문에 가격이 비싸서 광범위한 용도분야에의 사용이 제약을 받고 있슴.

○ 본 연구에서는 TMAC 가격의 20%에 불과한 TMA를 원료로 사용하면서도, 저온 1 단계 반응만으로 높은 분자량의 중합체를 얻을 수 있는 획기적인 직접중합법을 개발함.

○ 즉, APP사는 화학(연)공정의 원료인 TMA보다 6배 고가인 TMAC를 원료로 사용하기 때문에 본 연구에서 개발한 방법은 원료비를 30% 이상 절감할 수 있음. 또한 제조 공정이 1 단계로 대폭 단순화되어 공정비용도 20% 이상 절감할 수 있을 것으로 기대됨.

○ 특히 APP사 기술로는 H-T형태의 분자구조를 갖는 PAI 수지만 제조할 수 있지만 본 연구에서 개발한 기술로는 H-T 뿐만 아니라 H-H 구조 등 다양한 분자구조를 갖는 PAI수지의 제조가 가능함.

○ 현재 5 L 규모의 Bench-Scale까지 제조기술을 정립하였으며 이미 미국특허 5,532,334호 (1996)등을 획득함. 현재까지 정립된 반응고형분 농도는 28%로서 대부분의 상업화 공정에서 적용하는 25 ~ 30% 농도에 동등 이상으로서 생산성이 만족할만한 수준임.

○ 화학(연) process로 제조한 H-T 분자구조의 PAI의 물성과 가공성을 평가한 결과 기존의 APP Process로 제조된 PAI수지와 동등 이상의 열적성질 및 성형가공성을 갖고 있슴.

○ 정립된 조건으로 제조한 PAI수지의 대표적인 물성은 다음과 같음.

- Tg : 273~275 ℃,
- 내열온도 (초기분해온도) : 400 ℃,
- 800 ℃의 잔존 중량 : 45 중량% 이상,
- 겉보기 비중 : 0.35~0.50
- 용융점도 : $6.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^7$ poise (10^{-1} rad/sec)
- 인장강도 : 1,150~1,330 kg/㎠

ㅇ미국 Air Products & Chemicals, Inc. (APCI)사는 본 연구에서 개발한 기술의 장점을 높히 인정하고 신규용도 개발을 제의해와 Secrecy Agreement를 체결하였으며 아울러 본 연구에서 개발한 방법으로 시제품을 제조 공급키로 함.

2. PI계 고내열 난연 발포체 제조기술 개발

ㅇ선박, 잠수함, 항공기 등 수송기기의 단열·완충재로 사용되고 있는 석면 등은 인체에 매우 유해 함으로 이를 대체하기 위해 선진국에서도 새로운 내열·난연, 저독성 단열재를 개발하고 있으며, 현재 까지 가장 우수한 성질을 갖는 것이 PI계 고내열 난연 발포체 임.

ㅇ본 연구에서는 독창적인 촉매시스템을 적용 함으로서 외국의 기존공정에서 사용하는 고가인 DAP 대신에 저렴한 원료인 HMDA 등으로 대체하므로서 원재료 가격을 25% 이상 대폭 절감 할 수 있고 난연성이 우수한 PI계 내열 발포체를 제조할 수 있는 획기적인 제조기술을 Precursor 기준으로 5 L 규모의 Bench Scale까지 정립함. 또한 PI 발포체의 사용 특성 향상을 위해 적절한 접착재를 선정하여 복합판넬 소재 제작기술 등 후가공 기술도 개발함.

ㅇ제조한 발포체의 물성은 다음과 같음.

- 발포배율 : ~ 100배, - 내열온도 : 260 ℃ 이상,
- 난연성 : UL 94 V-0, - 인장강도 : 520 ~ 840 g/cm^2

ㅇ그 결과 4건의 발명특허를 출원하여 이미 France Patent 2 729 394 (May 22, 1998)를 획득함.

ㅇ본 연구는 2단계 연구만으로도 핵심기술이 대부분 정립되어 참여기업인 금호케미칼(주)에서 향후 실용화가 충분히 가능함으로, 더 이상의 3단계 연구는 수행하지 않고 종료키로 함.

3. 특수 PC의 신규 제조기술 개발 연구

ㅇPC는 투명성, 내열성, 내충격성등 제반 물성이 우수 하지만 제조 조건이 까다롭고 용융 유동성이 부족하며 표면이 유연하여 흠집이 잘 생기는 단점이 있슴.

ㅇ 용융 유동성을 개선하기 위해, 분자사슬 내에 곁가지를 형성 할 수 있는 3관능기를 갖는 특수 단량체를 선정, 공중합하는 연구를 실시하였음. 그 결과 제조된 PC는 내열성등 고유의 물성저하가 없으면서도 우수한 유동성을 나타내었슴.

또한 내스크래치성이 우수한 코팅제를 졸-겔 반응으로 합성하였으며, 그 결과 우수한 표면 성능을 나타내었슴.

ㅇPC는 유독한 공해물질인 phosgene과 bisphenol A (BPA)를 계면중합하여 제조되므로, 제조된 PC내에 염소, 나트륨 이온들이 많이 존재하여 사용상에 제약이 따르고, 염소계 유기용매를 사용하므로 공해문제가 크며 반응중에 사용되는 물의 정화 비용이 매우 큼. 이러한 이유 등으로 선진국에서도 계면중합법을 대체하여 용융중합 기술을 활발하게 개발하고 있슴.

ㅇ본 연구에서도 기존 PC 제조방법과는 달리 유독가스인 phosgene을 사용하지 않는 새로운 중합공정 연구를 통해 생산성을 대폭 향상 시킬 수 있으면서도 고품질의 PC를 제조할 수 있는 용융중합법, 고상중합법 등 새로운 중합공정의 개발 가능성을 확인함.

ㅇ현재까지의 연구결과는 다음과 같음

- Prepolymer 분자량 (Mv) : 6,000 ~ 12,000,
- Prepolymer 결정화도 : 10 ~ 30%
-고상중합 PC분자량 (Mw) : 12,000 ~ 30,000

이와같은 연구노력의 결과로 제 2단계에서만도 논문게재 14편 (국내 6편, 국외 8편), 학술회의 발표 28회 (국내 20회, 국제 8회)와 특허출원 9건 (국내 5건, 국외 4건), 특허등록 7건(국내 4건, 국외 3건)등 괄목할 만한 원천기술 확보 및 학술적 업적 제고의 성과를 이룩함.

V. 연구개발 결과의 활용계획

1. PAI 수지

ㅇ자동차 내열 경량 부품 : 자동차 엔진룸 부품소재(Gears, Seals, Distributer cams, Thrust washers, Bearings, Piston rings, Bushings, Shafts, Master hydraulics cylinder reservoirs, Firewalls, Floor pans, Sidewalls, Turbo charge impellers등)

ㅇ전기/전자 관련 부품 : Sockets, Connectors, Switches, IC boards, Microwave oven parts (gears, rollers, magnetron holders), Copy machine parts , Laser disk parts 등

ㅇ정밀기계 부품 : Piston rings, Sealings, Packagings, Rotor shafts, Bearing retainers 등

2. PI계 내열/난연 발포체

특수선박, 잠수함, 철도차량, 항공기 등의 석면 대체 난연, 단열, 방음, 보온, 완충재 등

ㅇElevated temperature and cryogenic applications

ㅇCore materials for sandwich composites

ㅇFire barriers

- Rail and road transport structures, aircraft interiors
- Shipbuilding industry :

  thermal hullboard, acoustic hullboard, ceiling panel, duct liner and wrap, pipe covering

- Electrical and electronic equipment casing
- Medical (X-ray table) applications

3. 특수 PC 및 신규 제조기술

ㅇ이미 자동차, 전기·전자 분야에서 대량 사용되고 있는 PC의 가공성 향상으로 적용범위 대폭 확대 및 정밀 성형품 제조 가능

ㅇPC의 경제적인 차세대 제조기술로 인식되고 있는 용융중합 및 고상중합 관련 원천기술 확보로 향후 공업화 시에 막대한 기술료 유출 방지

S U M M A R Y

I. Project Title

Development of Heat-Resistant Polymers for Transports Parts

II. Objectives and Importance of This Research

○ The purpose of this research is to develope the manufacturing and application technologies of high temperature resistant polymers which can be used as the key materials for engine and structural parts of transports, and to transfer the established technologies to corresponding industries.

○ Owing to the outstanding properties such as light-weight, moldability, performance/cost ratio, etc., polymers are widely used in the field of transport vehicles such as automotives, railway vehicles, shipping crafts, and aircrafts as the alternative structural materials for metals or inorganic materials.

o Especially in the advanced countries, besides the commodity plastics, the use of the specialty resins such as polyimides (PIs) is rapidly increasing for the heavy-duty parts of transports vehicles

o Hence the worldwide demand of high temperature resistant polymers in 1996 is around 4,022 MU$ and the volume is estimated up to 9,360 MU$ in 2001 with the annual growth rate (AGR) over 18.4%. The domastic market in 1996 is 145 MU$, and the demand is anticipated to increase at a rate of over 25%/year and reaches 440 MU$ in 2001.

o Among the various kinds of high temperature resistant polymers, PI is the leading one and its grobal market in 1997 is estimated as 830 MU$ and is expected to increase up to 1,820 MU$ in 2001 (AGR: over 17%) and more than half is used in U.S.A. And the volume of moldable PI in U.S.A is around 138MU$ (16.2 Mlb) in 1994. But the demand is increasing over 26%/year up to 550 MU $ in 2000.

o In Korea, Due to the fast changing trend as ligh-weight, high-speed, and high-performance in transport fields it is very urgent to replace the key parts, and interior and exterior structural materials with heat-resistant polymers like PIs to make the transports industry strong enough to compete in the

international market.

- The domestic PI market in 1997 is only 17 billion ₩. But the volume is increasing more than 25% annually and is projected to 55 billion ₩ in 2002. Especially the technology related to PIs for molding of heat-resistant parts is governed by limited makers in advanced countries such as Du Pont, Amoco, and GE in U.S.A, Toray, Mitsubishi Chem., and UBE in Japan, BASF in Germany, Rhone-Poulenc in France. Hence it is impossible to aquire the key technology. Moreover these companies export only molded articles, not neat PIs to Korea to protect key technologies.

- However, in Korea, key technologies related to production or fabrication of high temperature resistant polymers like PI are not possessed or developed yet. So in order to keep continuous progress in the the automotive, electric/electronics, semi-conductors, telecommunication, precision machinery industries, a systematic R&D program of key technologies for producing High Temperature Resistant Polymers via National projects is necessary.

III. Research Scope and Contents

In the 2nd stage of Han Project, researches on (1) the

Development of Moldable PIs for Heat-resistant Parts of Transports Vehicles with Service Temperature higher than 250 ℃ and Tensile Strength over 1,200 kg/㎠ , (2) the Development of Heat-Resistant PI Structural Foams with Service Temperature of 260 ℃ and Inherent Flame-Retardancy of UL 94 V-0, and (3) the Development of Specialty PC with Improved Melt Processability and New Manufacturing Process of PC were carried out up to a bench-reactor scale of 5 L.

IV. Results and Discussion

1 Development of Moldable PI for Heat-resistant Tranport Parts - Direct Polycondensation Process of PAI

- PAI is one of the most outstaning plastics among the various injection-moldable high performance polymers with respect to thermomechanical properties and was first commercialized by Amoco Performance Products Co. under the trade name of 「Torlon® 」. Since then, it has been widely used in the field of machines and aircraft turbine, engine propeller, etc. to replace metals.

- But PAI is produced commercially by the complicated 2 step process. That is, raw material, trimellitic acid (TMA) is

acid-chlorinated to TMAC in the 1st step, which is very tedious and expensive process. Then PAI is prepared by the solution polymerization of TMAC and corresponding aromatic diamines. Hence the resulting PAI is very expensive, which limits wide applications.

- But in the newly developed KRICT process, high molecular weight (MW) PAI can be obtained with only 1 step reaction coupled with using almost 6 times cheaper TMA to TMAC. Hence it is expected to save raw material cost and manufacturing cost by about 30% and 20%, respectively.

- Moreover, only H-T type PAI can be prepared in Amoco process. But in KRICT process, it is possible to prepare not only H-T type but also various other type PAIs like complete H-H type.

- Through the active research in the 2nd stage of HAN Project, 5 L scale bench reactor conditions were established with the solid content over 28%, which is comparable to that of commercially accepable level of 25 ~ 30%. And several patents were applied and some of them were registered like U.S. Pat. **5,532,334 (1996).**

- The properties and processability of H-T type PAI prepared by KRICT process are comparable or even better than those of PAI

produced by Amoco Process.

- Typical properties of PAI synthesized by the established conditions are as follows :
  - Tg : 273 ~ 275 ℃,
  - Initial decomposition temp. : 400 ℃,
  - Residual weight at 800 ℃ : > 45%,
  - Apparant density : 0.35 ~ 0.50 g/cm^3
  - Melt viscosity : 6.0 x 10^6 ~ 1.0 x 10^7 poise (at 10^{-1} rad/sec)
  - Tensile strength : 1,150 ~ 1,330 kg/㎠

- APCI, in U.S.A, recognized the advantages of our newly developed Direct Polymerization Process for PAI with respect to lower manufacturing cost and easy of molecular sequence control, and thus they proposed the co-operative research to search new application field of PAI. As the result, **Secrecy Agreement** was made between KRICT and APCI and also agreed to supply test samples with charge.

2. Development of Heat-Resistant PI Structural Foams with Inherent Flame-Retardany

- Rock wool is widely used as aircraft interiors, and thermal and acoustic hullboards, pipecovering, duct liner and wraping in

shipbuilding industry. But it is very harmful to mankinds. So intensive efforts have been focused on the development of safe, nontoxic alternative materials to replace rock wool. Among the various materials, PI-based foams are superior one due to the high service temperature, inherent flame-retardancy, light-weight, outstanding mechanical properties, etc. But a main drawback against wide applications is its high cost.

o In this research, we have developed a new process for PI foams with signifantly reduced cost. That is, By using special amine catalysts, we have established the preparation process of PI precursor up to 5 L bench-scale derived from cheaper diamines like HMDA instead of very expensive DAP which is the essential raw material in foreign maker's process. Thus it was possible to save raw material cost at least 25%.

Then the prepared PI precursor is foamed under microwave condition to produce heat-resistant PI structural foam with superior flame retardancy. Also we have established the fabrication technology of sandwich composite panels by choosing suitable adhesive

oTypical properties of the newly developed PI structural foams with are as follows :

- Foaming ratio : ~ 100, - Service temp. : over 260 ℃ ,
- Flame retardancy : UL 94 V-0,

- Tensile strength : 520 ~ 840 g/cm^2

○ As the rsuĺt, 4 patents were under application and among them 1 patent was registered as France Patent 2 729 394 (May 22, 1998).

○ The essential key technology related to the practical production of heat-resistant, flame-retardant PI foam has been developed. Hence no further research is necessary in the 3rd stage of Han Project.

3. Development of Specialty PC and New Manufacturing Process

○ Although the conventional PC has excellent properties, it has poor melt fluidity and soft surface, which makes difficult to molding and shows poor scratch resistance.

○ In order to improve the melt fluidity, copolymerization was tried using tri-functional monomer to give long branching. The resulting PC showed significantly improved melt fluidity without sacrificing intrinsic properties.

Also scratch-resistant coating agents were developed by sol-gel reaction and the resulting materials showed quite a good performance.

o Most of the commercialized PCs are produced by interfacial polymerization process of very toxic phosgene with Na-salt of bisphenol A, which results in various problems such as lower productivity, extra cost of solvent recovery, and contamination of PC with ions, etc. For these reasons, intensive research is focused on the development of melt polymerization using DPC instead of highly toxic phosgene by leading PC makers in advanced countries.

o In this work, studies on the melt polymerization and solid-state polymerization were also carried out to produce high quality PC with remarkably improved productivity and manufacturing cost. Through the intensive research, we could also confirm the possibility for the development of these new manufacturing Processes.

o The present results are as follows :

- M.W. of Prepolymer (Mv) : 6,000 ~ 12,000,
- Crystallinity of Prepolymer : 10 ~ 30%
- M.W. of Melt polymerized and Solid-state polymerized PC : 18,000 ~ 30,000

As the intensive research activity during the 2nd stage of HAN Projects, we have made significant academic and technoloy innovative achievements. That is , we have published 14 papers

(Domestic journal 6, SCI journal 8), and presented 28 proceedings in academic meetings (Domestic 20, International 8). Also 9 patents were applied (Korea 5, Foreign 4) and 7patents have been registered (Korean 4, Foreign 3).

V. Recommendations for the Applications

1. PAI

- Heat-Resistant, Light-weight Parts for Automotives : Parts used in an engine room (Gears, Seals, Distributer cams, Thrust washers, Bearings, Piston rings, Bushings, Shafts, Master hydraulics cylinder reservoirs, Firewalls, Floor pans, Sidewalls, Turbo charge impellers, etc.)
- Electric/Electronics : Sockets, Connectors, Switches, IC board, Microwave oven parts (gears, rollers, magnetron holder), Copy machine parts , Laser disk parts, etc.
- Precision Machines : Piston rings, Sealings, Packagings, Rotor shafts, Bearing retainers, etc.

2. Heat-resistant PI Structural Foams with Inherent Flame-retardany

- Elevated temperature and cryogenic applications

o Core materials for sandwich composites

o Fire barriers

- Rail and road transport structures, aircraft interiors
- Shipbuilding industry :

  thermal hullboard, acoustic hullboard, ceiling panel, duct liner and wrap, pipe covering

- Electrical and electronic equipment casing
- Medical (X-ray table)

3. Specialty PC and New Manufacturing Process

o Precision molded articles and scratch resistant applications of PC

o Production of high quality PC with improved productivity and lower manufacturing cost.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction ---------- 1

Section 1. Objectives of This R&D ---------- 1

Section 2. Necessity of This R&D ---------- 1

Section 3. Goals and Scope of This R&D ---------- 5

1. Final Goals of This R&D ---------- 5

2. Goals and Scope in Each R&D Phase ---------- 5

3. Annual Scope in the 2nd Phase Research------- 6

Chapter 2. Trends of Research and Development ---------- 7

Section 1. Foreign Trends ---------- 7

1. Heat-resistant PIs ---------- 7

2. Heat-resistant Aromatic Polymers ---------- 10

3. Heat-resistant Structural Foams for Transports ---------- 12

4. Polycarbonate---------- 15

Section 2. Domestic Trends ---------- 19

1. Heat-resistant PIs ---------- 20

2. Heat-resistant Aromatic Polymers ---------- 20

3. Heat-resistant Foams ---------- 21

4. Specialty PC and New Manufacturing Process--- 21

Chapter 3. Experiment and Results---------- 23
Section 1. Heat-resistant Moldable PIs ---------- 23
1. Sample Analysis and Literature Survey ------- 23
2. Materials and Equipment ---------- 29
3. Synthetic Process of PAIs ---------- 30
4. Synthesis of Moldable PAIs by Amoco Process-- 32
5. Synthesis of Moldable PAIs by Direct Polymerization Method ---------- 41
6. Synthesis of PAIs for Separation Membranes by Direct Polymerization Method ---------- 52
7. Conclusions ---------- 58
8. Summary of Sub-project ---------- 61
Section 2. New PI Foams ---------- 64
1. Materials and Analysis ---------- 66
2. Analysis of Foreign Products---------- 70
3. Preparation of PI Foams---------- 79
4. Optimization of Process---------- 99
5. Economic Analysis of Process for PI Foams---- 104
6. Conclusions ---------- 107
Section 3. Specialty Polycarbonates and New Manufacturing Process---------- 108
1. Branched PC---------- 108
2. Sol-gel Hard Coating Agents ---------- 130
3. Melt-Polymerization of PC ---------- 142
4. Conclusions ---------- 153

Chapter 4. Progress of Research and Contributions---------- 157
Section 1. Progress of the Development---------- 157
Section 2. Contributions ---------- 158
1. Summary of 2nd Phase Development---------- 158
2. Details ---------- 158

Chapter 5. Application Plans of R&D Results---------- 165
Section 1. Necessity of the 3rd Phase R&D ---------- 165
Section 2. 3rd Phase Research and Commercializing Plan----- 167
Section 3. Application Plans---------- 169
1. Heat-resistant Moldable PI Resins ---------- 169
2. Heat-resistant and Flame-retardant PI Foams-- 169
3. Specialty PC and New Manufacturing Processes- 170

Chapter 6. References---------- 171

목 차

제 1장 서 론 ---------- 1

제 1절 연구개발의 목적 ---------- 1

제 2절 연구개발의 필요성 ---------- 1

제 3절 연구개발의 목표 및 범위---------- 5

1. 연구개발의 최종목표 ---------- 5

2. 단계별 연구개발의 목표 및 범위---------- 5

3. 2단계 연차별 연구개발 범위 ---------- 6

제 2장 국내외 연구개발 현황---------- 7

제 1절 외국의 연구개발 현황---------- 7

1. PI계 고내열 고분자소재---------- 7

2. 방향족 고내열 고분자소재---------- 10

3. 수송기기 경량 구조재용 내열 발포체---------- 12

4. 폴리카보네이트 (PC)---------- 15

제 2절 국내의 연구개발 현황---------- 19

1. PI계 고내열 고분자소재 ---------- 20

2. 방향족 내열성 고분자소재---------- 20

3. 고내열 발포체---------- 21

4. 특수 PC 및 신규 제조 기술---------- 21

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과---------- 23
제 1 절 내열부품 성형용 PI계 수지---------- 23
1. 견본품 분석 및 기술자료 분석 ---------- 23
2. 실험재료 및 분석장비---------- 29
3. PAI 제조공정 ---------- 30
4. Amoco process에 의한 성형용 PAI 수지 제조---------- 32
5. 직접중합법에 의한 성형용 PAI 수지 제조 ---------- 41
6. 직접중합법을 이용한 분리막용 PAI제조 ---------- 52
7. 결론 ---------- 58
8. 위탁연구 과제 결과 요약---------- 61
제 2 절 신규 PI계 고내열 발포체---------- 64
1. 실험 재료 및 분석 방법 ---------- 66
2. 외국제품 분석 ---------- 70
3. PI 발포체 제조 ---------- 79
4. 각 공정별 최적 제조 조건 확립 ---------- 99
5. 발포용 PI 제조 공정의 경제성 검토 ---------- 104
6. 결 론 ---------- 107
제 3절 특수 PC 및 신규 제조 기술 연구 ---------- 108
1. Branched PC---------- 108
2. Sol-gel 하드코트제 ---------- 130
3. 용융중합 PC ---------- 142
4. 결론 ---------- 153

제 4장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도 ---------- 157
제 1절 연구개발 목표 달성도 ---------- 157
제 2절 대외 기여도 ---------- 158
1. 제2단계 대외 기여도 종합 ---------- 158
2. 세부내역 ---------- 158

제 5장 연구개발 결과의 활용 계획 ---------- 165
제 1절 3단계 추가연구의 필요성---------- 165
제 2절 3단계 연구 및 기업화 추진 계획---------- 167
제 3절 활용방안 ---------- 169
1. 내열부품 성형용 PI계 수지 ---------- 169
2. PI계 내열/난연 발포체 ---------- 169
3. 특수 PC 및 신규 제조기술 ---------- 170

제 6장 참고문헌 ---------- 171

표차례

표 II-1. 미국의 PI계 제품 형태별 수요 추이---------- 10

표 II-2. 고내열성 엔지니어링 플라스틱의 최근 개발 동향 -------- 12

표 II-3. 대표적인 고내열 발포체의 특성 ---------- 13

표 II-4. PI계 발포체의 생산회사, 상품명 및 특기사항 ---------- 14

표 II-5. PC의 용도 ---------- 15

표 II-6. PC의 생산회사 및 생산능력 ---------- 16

표 III-1. Amoco PAI, [Torlon®]의 구조분석 결과 ---------- 24

표 III-2. Torlon® 4000F의 이미드화 시간에 따른 분자량, 이미드화 및 ---------- 25

표 III-3. Amoco PAI, Torlon®의 물성 분석 ---------- 26

표 III-4. 상업화된 PAI와 다른 Engineering Plastics의 물성 비교-- 28

표 III-5. Amoco process에 따른 PAI 제조 결과 ---------- 35

표 III-6. Amoco process에 따른 PAI copolymer 제조 결과 --------- 38

표 III-7. 신규 방향족 디아민을 사용한 PAI Copolymer 제조-------- 40

표 III-8. TC/NMP complex의 aging 온도의 영향---------- 46

표 III-9. TC/NMP complex의 aging 시간의 영향 ---------- 46

표 III-10. 디아민의 첨가 방법 및 반응 온도의 영향 ---------- 47

표 III-11. 반응 중 vacuum 사용 여부에 따른 영향 ---------- 48

표 III-12. 반응농도의 영향 ---------- 48

표 III-13. TMA complex의 첨가에 따른 영향 ---------- 49

표 III-14. 직접중합법에 의한 PAI 제조 (scale-up) ---------- 51

표 III-15. 단량체 제조 결과 ---------- 54
표 III-16. Two-pot system을 이용한 분리막용 PAI 제조 ---------- 55
표 III-17. One-pot system을 이용한 분리막용 PAI제조 ---------- 56
표 III-18. 열처리 온도 및 시간에 따른 분자량 변화 ---------- 56
표 III-19. 사용 단량체의 제조회사 및 물성 ---------- 67
표 III-20. 입수한 견본품의 종류---------- 71
표 III-21. SOLIMIDE TA-301의 대표적인 특성치 ---------- 77
표 III-22. Schuller International사의 PI 발포체 특성 ---------- 78
표 III-23. PI 발포체 precursor의 IR spectrum 분석 결과---------- 82
표 III-24. PI foam의 code 및 조성 (mole ratio) ---------- 84
표 III-25. IPDA-1 foam의 IR spectrum 분석 결과 ---------- 85
표 III-26. 촉매 IQ의 사용량에 따른 PI 발포체 물성 변화 --------- 88
표 III-27. Preheating time과 cell size와의 관계 ---------- 90
표 III-28. IQ를 사용한 PI 발포체 물성 ---------- 91
표 III-29. 촉매 MID를 사용한 PI 발포체의 물성 ---------- 93
표 III-30. 발포제를 사용한 PI 발포체의 물성 ---------- 94
표 III-31. 정포제를 사용한 PI 발포체의 물성 ---------- 96
표 III-32. 발포제 및 정포제를 동시에 사용한 PI 발포체의 물성 --- 98
표 III-33. PI발포체의 원·부재료 가격 분석 ---------- 105
표 III-34. 반응시간에 따른 oligomer의 chloroformate 농도 변화--- 117
표 III-35. NaOH양 및 반응시간에 따른 chloroformate 농도 변화---- 118
표 III-36. BPA를 첨가한 실험에서의 chloroformate 농도 변화 ----- 119
표 III-37. 관형 반응기 실험에서의 chloroformate 농도 변화------- 119
표 III-38. 선형 및 branched PC의 특성치 ---------- 121
표 III-39. 연필경도계로 측정한 경도 변화 ---------- 132

표 III-40. PC-GPS의 용해도 변화 ---------- 135
표 III-41. PC-GPS를 primer로 사용한 경우의 hard-coat 피막특성 -- 135
표 III-42. GPS를 sol내에 직접 첨가한 경우의 접착력 변화--------- 137
표 III-43. 플라스마 처리에 의한 접착력 변화---------- 138
표 III-44. TEOS와 물의 몰 비에 따른 피막의 형성 ---------- 139
표 III-45. 경화조건 변화에 따른 경도 및 접착력 변화 ---------- 141
표 III-46. 결정화도가 PC의 특성에 미치는 영향 ---------- 150

그림목차

그림 3-1. Amoco process에 의한 PAI 제조공정도 ---------- 34
그림 3-2. KRICT Process에 의한 PAI 제조공정도 ---------- 42
그림 3-3. PI 발포체의 제조 연구 ---------- 70
그림 3-4. NMR spectrum of Solimide ---------- 73
그림 3-5 TGA thermogram of Solimide ---------- 75
그림 3-6. Scanning electron micrographs of Solimide foam-------- 76
그림 3-7. IR spectrum of the PI foam precursor ---------- 81
그림 3-8. 계면중합에 의한 PC oligomer 합성 ---------- 110
그림 3-9. Phosgene 도입 라인 및 포집 장치 ---------- 114
그림 3-10. Branched PC 제조용 반응기 ---------- 115
그림 3-11. 선형 PC의 주파수에 따른 용융점도 변화---------- 123
그림 3-12. Branched PC의 주파수에 따른 용융점도 변화 ---------- 124
그림 3-13. 고분자량 PC의 용융점도 변화 ---------- 126
그림 3-14. PC의 전단용융점도 변화 ---------- 129
그림 3-15. PC-GPS의 합성 ---------- 134
그림 3-16. PC 용융중합 제조 장치 ---------- 142
그림 3-17. 용융중합에 의한 PC합성 ---------- 145
그림 3-18. 중합시간에 따른 prepolymer 분자량 변화 ---------- 148
그림 3-19. PC prepolymer 입자의 X-ray spectra ---------- 151
그림 3-20. PC prepolymer 입자의 DSC curve ---------- 152

제 1 장 서 론

제 1절 연구개발의 목적

○ 본 연구의 목적은 엔진 주변 부품, 내열·난연 경량 구조재 등에 사용될 수 있는 고내열 고분자 소재의 제조 및 응용기술을 실용화 가능 수준 까지 개발, 관련 업계에 기술을 이전함으로서 자동차, 철도 차량, 선박 등과 같은 수송기기의 경량화, 고성능화에 필수적인 고분자 소재의 국산화 기틀을 마련함으로서, 이들 수송기기 산업의 지속적인 발전과 국제 경쟁력 강화에 기여하고 동시에 고성능 고분자 소재 관련 기술의 자립화를 통한 첨단 고분자 소재 기술의 선진국 예속 및 의존 탈피로 국제 수지 개선 및 수출 전략화에 기여하고자 함.

제 2절 연구개발의 필요성

○ 가볍고 가공성이 뛰어나며 무게 대비 성능이 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 산업용 소재로 다량 쓰이고 있는 고분자 소재는 수지 자체로는 100 ℃ 이하의 낮은 온도에서만 사용이 가능한 고분자를 범용 고분자 소재 (commodity polymers)으로, 그 이상의 온도에서 사용 가능한 수지를 엔지니어링 플라스틱 (EP : Engineering Plastics)로 구분 할 수가 있슴. 특히, 사용 가능 온도가 150 ℃ 이상인 고분자를 특수 EP로 구분함. 본 연구에서 개발하려는 수송기기 내열 부품용

고분자소재는 내열성, 강도 등이 뛰어나 주로 구조재료 (structural part)로 쓰이는 엔지니어링 플라스틱 (EP) 중에서도 수송기기 내열 부품용 소재로 유망하나 연구 개발이 어려워 기업 자체 개발로는 위험 부담이 큰 특수 EP에 해당하는 수지들로서 계속 연구를 수행할 경우 상업화 가능성이 높은 Polyimide (PI)를 위주로 한 고내열고분자 소재임.

○ 내열 부품용 고분자 소재는 내열성과 고강도의 소재가 요구되는 자동차, 우주·항공, 고속철도, 선박 등의 수송기기 분야, 전기·전자·정보통신 분야, 기계 분야 등 21 세기를 주도해 나갈 첨단, 미래 산업의 핵심부품용 고성능 구조재료로서 1960년 대 초기 미국의 Du Pont사에 의해 Polyimide (PI)가 최초로 개발된 이래 Amoco, GE, BASF, UBE, Toray, Mitsubish Chem., Ciba Geigy, Upjohn, Rhone-Poulenc, American Cyanamid등 주로 선진국에서 생산 활용되고 있슴.[1]

○ 내열 부품 제조에 쓰이는 고내열 고분자 소재의 1990년도 전세계 시장은 약 2,328백만 U$/년으로서 년평균 18.4% 이상 수요가 급증하여 왔으며, 2000년도에는 약 12,651백만 U$/년에 이를 것으로 전망됨. 국내의 경우에서도 1990년 시장 규모는 54.8백만 U$/년 정도이고 연평균 수요 증가율이 약 25% 이상으로서 2000년에는 수요가 509백만 U$/년에 도달할 것으로 예상됨.

○ 현재 내열 부품용 고분자 소재에 대한 미국, 유럽, 일본등 선진국에서의 기술 수준은 양산 초기 단계로서 물성 향상 및 신규 응용기술 창

출을 위한 연구개발이 진행중임. 특히 미국은 우주·항공, 자동차등의 구조재 용도로, 일본은 전기·전자 부품용도로 각 나라의 특성에 맞게 응용연구가 활발히 진행되고 있슴.

○ 내열 부품 제조에 쓰이는 고내열고분자 소재의 1996년도 전세계 시장은 약 4,022백만 U$/년으로서 지난 수 년간 년 평균 18.4%이상 수요가 급증하여 왔으며, 2001년도에는 약 9,360백만 U$/년에 이를 것으로 전망됨. 국내의 경우에서도 1996년 시장규모는 145백만 U$/년 정도이고 연 평균 수요증가율이 약 25% 이상으로서 2001년에는 수요가 440백만 U$/년에 도달할 것으로 예상됨.[2~3]

○ 내열부품용 고분자 소재에 대한 미국, 유럽, 일본등 선진국에서의 기술 수준은 양산 초기 단계로서 물성 향상 및 신규 응용기술 창출을 위한 연구개발이 진행중임. 특히 미국은 우주·항공, 자동차등의 구조재 용도로, 일본은 전기·전자 부품 용도로 각 나라의 특성에 맞게 응용연구가 활발히 진행되고 있슴.

○ 내열부품용 고내열 고분자 소재, 특히 PI계 수지에 관한 원천 제조기술 및 응용기술은 미국, 독일, 프랑스, 일본등 선진 수개국에서 독점, 기술 이전을 철저히 기피하기 때문에 외국으로 부터의 기술 도입은 불가능한 상태이며, 국내 시장의 선진국 예속화가 심각함.

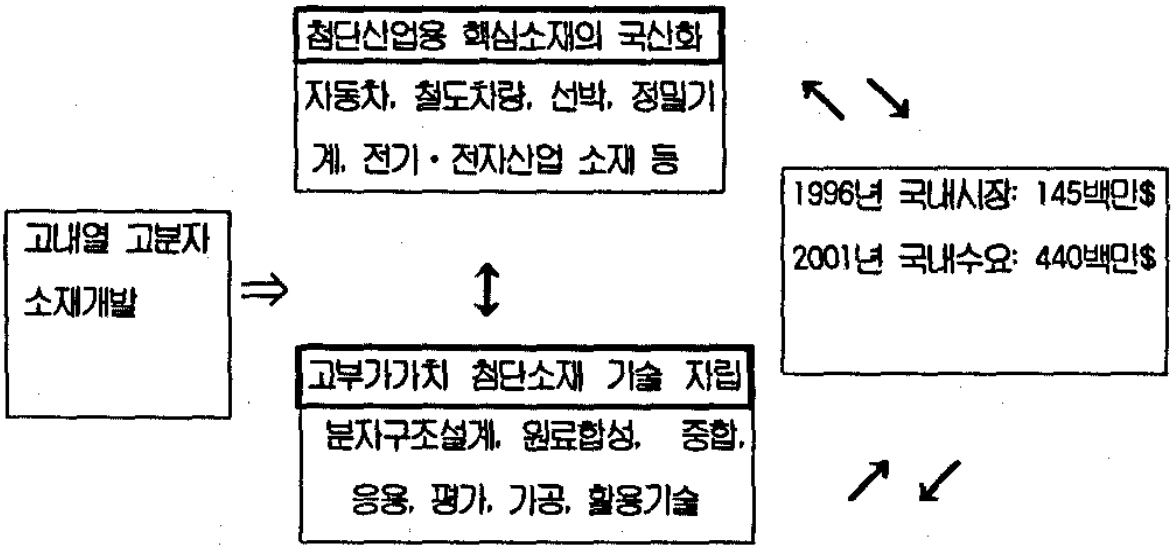
○ 국내의 경우, 아직까지 내열 부품용 고분자 소재의 수요가 그다지 많지는 않으나 첨단산업이 점차 정착되어 가는 현상황으로 볼 때 PI계 수지를 비롯한 내열 부품용 고내열 고분자 소재의 수요는 급속히 신

장될 것이 확실함으로 국내 자체 기술에 의한 연구개발이 절실한 실정임.

○ 특히 내열부품용 고내열 고분자 소재는 그 성능이 아주 탁월하지만 기존의 범용수지와는 달리 아직까지 대량 생산, 대량 소비 단계에는 이르지 못하고 있으며 특수 용도에만 이용되고 있어서 매우 고가임.

○ 또한 국내 산업의 발전 동향을 볼 때 자동차 생산의 급팽창, 중형항공기 및 고속전철의 개발, 세계에서 제2위의 생산실적을 자랑하고 있는 선박산업 등 수송기기 분야의 세계적인 비교 우위를 고려해 볼 때 이들 산업의 기술 수준을 높여 국제 경쟁력을 더 높히기 위해서는 이들 산업분야에 핵심부품으로 쓰이는 내열부품용 고내열 고분자 소재의 제조기술 및 가공·응용기술 (blend 및 alloy화 기술포함)의 개발연구와 함께 선진국의 기술 예속화 탈피를 위한 독창적인 고내열 고분자 소재 창출을 위한 연구가 매우 시급함.

○ 내열부품용 고내열 고분자 소재개발 연구의 중요성을 도식적으로 표시하면 아래와 같음.



제 3절 연구개발의 목표 및 범위

1. 연구개발의 최종 목표

2001년까지 고내열성이 요구되는 자동차 엔진룸 부품 및 수송기기 내외장재로 사용 가능한 성형용 폴리이미드 (PI)계 수지, 내열성/난연성이 탁월한 PI계 경량 발포체, 내열 PC수지등 수송기기 내열부품용 고분자 소재의 제조기술과 관련 주변기술을 산업화 가능 수준까지 개발

2. 단계별 연구개발의 목표 및 범위

단 계	목 표	연 구 내 용
1단계 ('92~'94)	내열부품 성형용, 전기 절연용 고내열 고분자 소재 기반기술 확보	내열온도 200 ℃, 인장강도 1000 Kg/㎠ 이상의 내열부품 성형용 고내열 고분자 소재 기반기술 연구
		내열온도 250 ℃, 유전상수 3.5 이하인 내열 절연용 고분자소재의 기반기술 연구
		내열온도 160 ℃, 인장강도 600 Kg/㎠ 이상의 다성분계 고내열 고분자소재의 기반기술 연구
2단계 ('95~'97)	수송기기 내열부품용 고분자 소재의 Bench-Scale 제조기술 개발	사출성형이 가능하면서도 내열온도가 250 ℃ 이상인 PAI를 경제적이고도 새로운 직접 중합법으로 제조하는 기술을 Bench-Scale까지 정립
		PI계 신규 고내열 발포체의 Bench-Scale 제조기술의 최적화 연구
		특수 PC의 고부가 가치화 기술 정립 및 경제적인 신규 제조공정 연구
3단계 ('98~'02)	수송기기 내열부품용 고분자 소재의 실용화 기술 및 관련 성형/가공 기술 개발	내열온도가 260 ℃ 이상인 PI계 고내열 수지의 제조공정을 실용화가능 수준까지 개발
		특수 PC의 고부가가치화 기술 및 경제적인 신규 제조공정 기술을 실용화 가능 수준까지 개발
		고내열 고분자소재의 가공, 응용 기술등을 실용화 가능 수준 까지 개발

3. 2 단계 연차별 연구개발 범위

1차년도	o 내열 부품용 고분자소재의 Bench-Scale 제조기술 연구 · PAI의 2 L 규모 Bench-scale 제조연구 · PI계 고내열, 난연 발포체 제조실험 · 특수 내열 PC의 제조실험
2차년도	o 내열 부품용 고분자소재의 Scale-up 제조공정의 최적화 연구 · PAI의 Bench-scale 제조 공정 최적화 연구 · PI계 고내열, 난연 발포체 제조공정 최적화 연구 · 내열 PC 의 제조조건 최적화 및 고부가 가치화 연구
3차년도	o 내열 부품용 고분자소재의 Scale-up 제조기술 확립 및 실용화 가능성 연구 · PAI의 5 L규모 Bench-Scale 제조기술 확립 및 신규 용도창출 연구 · PI계 고내열 발포체의 제조 공정 확립 및 기술이전 추진 · 특수 내열 PC 제조 조건 확립 및 신규 제조 공정 연구

제 2 장 국내외 연구개발 현황

제 1절 외국의 연구개발 현황

이미드계 수지를 비롯한 내열 고분자 재료에 대한 미국, 유럽, 일본등의 기술 수준은 양산 단계 이며, 현재 물성 향상 및 신규 응용기술 창출을 위한 연구개발이 진행중임. 특히 미국은 우주·항공 용도로 일본은 전기·전자 부품용도로서 각 나라의 특성에 맞게 응용연구가 활발히 진행되고 있슴. 구체적인 외국의 연구 사례 및 동향을 살펴 보면 다음과 같음.

1. PI계 고내열고분자소재

○현재 까지 개발된 수지 중에서 가장 탁월한 내열성을 가진 고분자는 전방향족 PI계 수지로서 1962년 최초로 미국의 Du Pont사에 의해 개발됨. Du Pont사가 시판하고 있는 PI계 수지로서 성형 재료인 「Vespel SP」, 필름용인 「Kapton」, 코팅 prepreg용인 「Pyralin」 및 「Pyre- ML」 등이 있슴. 특히 「Kapton TP」 필름은 수 년 전 특허가 만료되기 전까지만 해도 오랫 동안 전세계적으로 내열성 필름 시장에서 독보적인 존재였슴.

○그러나 1989년에 일본의 Ube Industries의 「Upilex」 와 Kanegafuchi Chemical Industry의 「Apical」 등이 생산됨으로써 강력한 도전을 받고 있슴. 즉, 「Upilex」 필름은 미국과 유럽에서 ICI Film에 의해 판매되고 있는데 「Kapton」 과 달리 biphenyltetracarboxylic acid를 사용함으로써 내 alkali성, 치수안

정성 및 저흡수성등 여러 가지 물성이 우수함.

o그런데 일반적으로 PI계 수지는 탁월한 내열성에도 불구하고 성형가공성이 극히 불량함. 따라서 PI계 수지의 내열성을 다소 희생시키더라도 성형성을 개선하려는 연구가 많이 진행되어 왔슴. 그 결과 다수의 용융성형이 가능한 열가소성 (TP) PI수지가 개발됨. 대표적인 TP계 PI수지로서 NASA에서 개발된 후 Mistui-Toatsu에 의해 계속 연구되고 있는 Larc-TPI를 들 수 있는데, 이것은 BTDA와 3,3'-diamino-benzophenone으로 부터 제조되며 우수한 열안정성 (Tg : 260 ℃)과 뛰어난 용융 가공성 (272 ℃ 부근에서 transient crystalline form형성)을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며 상품명 「Aurum」로 시판되고 있슴. 한편 Du Pont사는 m-PDA/p-PDA와 6 FDA로 부터 성형이 가능한 PI인 Avimid®N을 개발하였으며, Upjohn company는 TDI/MDI/BTDA의 조합으로 PI 2080을 제조하였슴. 이와 같이 ketone이나 ether linkage와 같은 유연성기를 도입함으로써 PI의 melt processability가 크게 개선되기는 하였으나, 아직까지는 성형품의 제조는 compression molding이 주를 이루고 있으며 가격이 엄청나게 고가(23 ~ 250$/lb)인 단점이 있슴. 그러나 polymer의 주쇄에 amide기 혹은 isopropylidene기와 같은 alkylidene기와 ether기를 동시에 도입함으로써 비교적 가격이 저렴하면서도 사출성형 까지 가능한 새로운 PI들이 개발되었슴. 즉 1970년대 초에 미국 Amoco Chemical사가 「Torlon」이란 상품명으로 polyamideimide (PAI) 수지를 시판하였으며[4] Dynamit Nobel사는 polyesterimide (PEsI)를 개발함. 또한 GE사는 10여년의 연구끝에 가장 대표적인 TP계 PI수지인 polyetherimide (PEI)를 「Ultem」이란 상품명으로 개발함.[5]

ㅇ미국의 NASA를 중심으로, PI수지의 성형성 개선을 위한 또 다른 연구 노력의 결과, nadic acid의 부가반응을 이용한 부가경화형 PI수지가 개발되었으며, 1968년 미국의 TRW사에 의해 「P13N」이란 상품명으로 시판되었으며, 계속하여 「PMR-15」, 「LARC-160」 등의 개량 grade가 개발됨.

ㅇ한편 1973년 프랑스의 Rhone-Poluenc사에서는 최초로 bismaleimide계 (이하 BMI라 함) 저온 성형성 PI수지인 「Kerimid 601」을 개발·시판하였슴. BMI계 PI수지는 nadic acid계에 비하여 내열성은 뒤떨어지지만 epoxy 수지의 성형온도와 거의 비슷한 180~190 ℃ 정도의 온도에서 성형이 가능하므로 최근 내열성 전기·전자 재료용 복합재료 matrix 수지로서 주목받고 있슴.

ㅇ1980년대초 Ciba Geigy에서는 Olefinic comonomer를 사용한 BMI 수지를 <Matrimid 5292>라는 상품명으로 개발하였으며, 이와 비슷한 시기에 독일의 Technochemie에서는 aminobenzoic acid hydrazide comonomer를 사용하여 Compimide 183, 800을 그리고 일본의 Mitsubishi Gas에서는 dicyanobisphenol A와 bismaleimide의 혼합물로 이루어진 BT resin을 개발 시판하였슴.

ㅇ이와 같이 PI계 수지는 지난 수십 년에 걸쳐 사용 용도에 따라 다양한 형태로의 개발이 추진되어 왔으며, 현재에 이르기까지 지속적인 성장 추세를 보이고 있슴.

ㅇ표 II-1에는 미국에서의 PI계 수지의 형태별 수요를 정리하였슴.

표 II-1 미국에 있어서 PI계 제품 형태별 수요 추이

	1989		1994		AGR (%) Volume
	Ton	MM$	Ton	MM$	
Films	0.59	77	0.86	137	7
Molding Compounds	2.36	64	7.35	138.5	26
Impregnating, Coating and Binding Resins	2.31	68	3.18	129	6
Foams	0.05	10	0.09	33.5	21
Fibers	0.07	2.3	0.12	4	11
Totals	5.38	221	11.60	442*	17

* Assuming 5% per year for most types of polyimide

AGR : Average growth rate

2. 방향족 고내열 고분자 소재

○PI계 수지의 개발과 거의 때를 같이하여 각종 방향족 내열성 고분자들의 개발이 가속화됨. 즉 1965년 미국의 Union Carbide사는 기존의 EP에 비해 훨씬 우수한 내열성과 내약품성 및 내가수 분해성을 가지고 있는 polysulfone (PSF)을 「Udel」 이라는 상품명으로 시판하였으며, 이어 1973년에는 Phillips Petroleum사에 의해 polyphenylene sulfide (PPS)가 「Ryton」으로, 이와 비슷한 시기에 영국의 ICI사에서는 「Victrex」라는 상품명으로 polyethersulfone (PES)을 시판하기에 이르렀음. PES는 가격이 PSF 보다 비싼 반면, 내열성 및 내가수분해성이 뛰어나고 특히 난연성과 고온에서의 내 creep성이 뛰어난

특징을 가지고 있슴.

○한편, 일본의 Unitika사는 70년대 초기에 「U-polymer」라는 상품명으로 방향족 폴리에스테르 수지의 일종인 polyarylate (PAR)를 개발·시판하기 시작하였으며 현재 Amoco, Bayer 및 Hooker사 등에서 생산에 참여하고 있슴.

○또한 PES를 최초로 개발·시판한 영국의 ICI사는 최근 통상의 가공기기에 의해 사출 또는 압출성형이 가능한 새로운 특수 EP로서 polyetheretherketone (PEEK)을 상품화 하였슴.

○최근에는 이들 수지를 이용한 내열·기능필름의 개발등 다양한 용도개발이 시도되고 있슴.

○지금까지 개발된 각종 고내열성 수지들의 전세계적인 생산추이와 함께 최근 개발된 새로운 고내열성 수지들의 종류와 특성을 표 II-2에 정리하였슴.[6]

표 II-2. 고내열성 엔지니어링 플라스틱의 최근 개발 동향

Type	Maker	Continuous USE Temperature (℃)	HDT (℃)
PEEK	Du Pont	240	140-180
PEK	ICI, BASF, Hoechst	260	186
PEN*	Idemitsu	340	165 (GFR : 330℃)
PAEK*	Du Pont	250	316
Polyketone (GFR Grade)	Amoco	-	316
PKS	Philips Petroleum Kureha Chemical	350	-
PTES*	Dainippon Ink	290	240-260 (GFR)
PAS*	Toray	215	-
PSFI	エクスプロジク(佛) (Dainippon Ink판매)	400	-

*PEN : polyethernitrile, PAEK : polyaryletherketone,
PKS : polyketonesulfide, PTES : polythioethersulfone,
PAS : polyarylsulfide
PSFI : polystruylpyrimidine
**Ref. : 工業材料, 39 (1991)

3. 수송기기 경량 구조재용 내열 발포체

○ 발포체 (foam)은 경량으로서 단열 특성, 소음/진동 차단성이 매우 우수하기 때문에 수송기기의 구조재용 소재로 다량 쓰이고 있음. 특히 폴리우레탄, 폴리올레핀 발포체 등은 제반 특성 및 경제성이 우수하여 자동차에 많이 쓰이고 있는 소재임. 그러나 우주·항공, 잠수함, 특수선박, 고속전철 등에서는 내열성, 난연성, 고강도 등이 요구되므로 폴리이미드 발포체등 특수 내열 발포체가 요구되고 있슴.

o 대표적인 내열 발포체로는 polyisocyanurate, polybenzimidzole 및 PI (polyimide) 등이 있으며, 모두 heterocyclic ring system 으로 이루어져 있슴 . 표 II-3에는 대표적인 고내열 발포체의 특성 및 제조상의 문제점을 나타내었는데, 특히 PI수지계 발포체는 뛰어난 열안정성 및 우수한 난연성으로 인해, 향후 응용 가능성이 가장 높은 소재 중의 하나로서 물성 다양화 및 제조공정의 단순화에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있슴.[7~9]

표 II-3. 대표적인 고내열 발포체의 특성

종 류	장 점	단 점
Polyisocyanurate (modified PU)	o 기계적 성질, 난연성 및 형태 안정성 우수 o 저렴한 원료가격	o 내열성이 낮음
Polybenzimidazole (PBI)	o 뛰어난 내열성 (분해온도 : 510~570℃) o 전기적 특성 우수	o 내산화성 약함 o 매우 고가 o 제조공정 복잡
Polyimide (PI)	o 내열성, 난연성 매우 우수 o 전기적 특성 우수 o 낮은 수증기 투과율	o 고가 o 제조공정 복잡

o PI계 발포체의 제조방법으로는 (i) PI 합성중에 발생하는 물, 알콜등을 이용 발포시켜 제조하는 방법, (ii) PI를 완전히 제조하여 발포제를 혼합한 후 열을 가하여 제조하는 방법이 있으며 일반적으로 (i)의 방법이 많이 이용됨. (i)의 방법에서 가열방법으로는 단순히 가열하는 방법, dielectric 및 microwave를 이용하는 방법 등이 알려져 있슴.[10~14]

○ 현재 PI계 발포체는 대부분이 BTDA계로서 미국의 Imi-Tech Corp. 에서 상품명 「Solimide」로서 연간 30백만$ 정도가 판매되고 있으며, polymethacrylimide계 발포체인 「Rohacell」은 Rohm Tech. Inc.에 의해 시판되고 있는데 지금까지 알려진 PI계 발포체는 대부분이 non-continuous process를 거치기 때문에 대량 생산에 많은 문제점을 안고 있슴. 반면 PI계에 비해 유동성이 대폭 개선된 PEI계 발포체의 경우에는, PEI수지 자체의 낮은 용융점도로 인하여 압출기 내에서 발포가 가능한 continuous process에 의해 제조되는 것으로 알려져 있으며 현재 AIREX사에 의해 시판되고 있음. 또한 Dow Chemical Co.에서도 PEI계 발포체에 대한 기초 연구가 완료된 상태로서 scale-up 및 상용화를 검토 중에 있음. 그러나 PEI계 발포체는 Tg가 약 210 ℃ 정도로서 PI계에 비해 내열성이 다소 뒤떨어지는 단점을 갖고 있슴.[15~19]

○ 표 II-4에는 PI계 발포체의 생산회사, 상품명, 특기사항을 요약 정리하였슴.

표 II-4. PI계 발포체의 생산회사, 상품명 및 특기사항

Company	Trade Name	Characteristics
Imi-Tech	「Solimide」	Density: 0.008 g/cm^3, 130$/lb
Rohm-Tech	「Rohacell」	Closed cell, 20~50$/lb
Surrento Engineering Inc.	「Para-kalo」	High temp.용
Hexel	Nonabsorbent PI foam	
High Technology Services	-	PIS계, High temp.용

4. 폴리카보네이트 (PC)

○PC는 유리전이 온도가 150 ℃ 부근으로 내열성이 우수한 대표적인 엔지니어링 플라스틱으로서 내열성 이외에도 투명성, 내충격성, 전기적 특성이 매우 뛰어난 장점을 갖고 있어서 표 II-5에 정리한 바와 같이 수송기기 분야, 전기·전자, 기계, 의료등 광범위한 분야에서 활용되고 있습.

표 II-5. PC의 용도

분 야	용 도
수송분야	aircraft window, bumper, light cover, windshield, ventilation, radiator grill, saftety helmet, safety glass, helmet visior, instrument panel 등
전기·전자	coil bobbin, connector, relay, switch, hair drier, airconditioner, TV, radio, 복사기, computer등의 housing, CD, camera, watch 등
기계	전동공구, pump 부품, 엘리베이터 부품, 기계 부품, 보빈 등
의료용	안경, 인공신장, 의치, 약품용기, 산소발생기, 멸균기 등
잡화	우유병, 식기, 음료수병/통, 만년필 등

○PC는 1950년대말 미국 GE 및 독일의 Bayer에서 거의 동시에 상업화되었으며 현재 세계적으로 약 100만 톤 가까운 생산 능력을 갖고 있습. 표 II-6에는 PC의 생산회사, 생산능력, 상품명을 정리하였습.

○PC 수지의 대표적인 생산업체는 미국의 GE Plastics, Miles, Dow Chemical, 유럽에서는 Bayer, Enichem, 일본에서는 三菱化成, 三菱瓦斯化學, 出光石油化學, 帝人化成 등이 있고, 한국에서는 삼양화성이 생산하고 있습.[20~22]

표 II-6. PC 생산회사 및 생산능력

(단위 : 1000ton)

지역, 생산회사	생산능력	상품명
북미	311	
GE	196	Lexan
Miles	70	Makrolon, Apec
Dow Chemical	45	Calibre
서유럽	345	
Bayer (독일)	100	Makrolon
Bayer (벨기에)	70	Makrolon
GE (네덜란드)	90	Lexan
DSM (벨기에)	34	-
Dow Chemical (독일)	36	Calibre
Enichem (이탈리아)	15	Sinvet
아시아	265	
Teijin (일본)	75	Panlite
Mitsubishi Gas (일본)	45	Iupilon
Idemitsu Petrol (일본)	30	Taflon
Mitsubish Chem (일본)	15	Navalex
Nippon GE (일본)	25	Lexan
삼양화성 (한국)	15	Trirex
新光合纖 (대만)	20	-
FPC (대만)	20	-
기타	40	
PCB/Idemitsu (브라질)	20	-
GE (브라질)	10	-
러시아/동유럽	10	-
합 계	961	

ㅇPC의 제조방법에는 계면중합법 (Interfacial polymerization)과 용융 에스테르 교환법 (Melt transesterification)으로 대별되며 이외에도 용액중합법, 고상중합법 등이 있으며 현재 상업화 된 대부분의 PC는 계면중합법으로 제조되고 있슴.[23~26]

ㅇ계면중합법 (Interfacial polymerization)

- 계면중합법에서는 Bisphenol A를 알카리 수용액에 첨가하여 sodium salts로 만든 후 이를 유기용매 (즉 methylene chloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene등)의 존재하에서 phosgene과 반응시켜 oligocarbonate를 형성한 후 다음 단계에서 oligocarbonate의 말단에 있는 chloroformate group의 가수분해 반응을 최대한 억제시키면서 carbonate 형성 반응을 촉진시켜 제조함. 이때 3급 아민 등의 촉매를 사용하여 중합을 시키고 분자량을 조절하기 위하여 분자량 조절제를 사용함. 중합된 PC는 유기 용제상에 용해되어 있으므로, 반응종료 후 반응액을 산으로 중화시켜 여분의 알카리를 제거하고 물로 세정하여 부산물인 salts와 용제를 제거하여 PC를 얻음.
- 이 방법에서는 유독한 phosgene을 사용해야 하고, 중합체 내에 나트륨, 염소등 각종 이온이 불순물로 다수 포함되어 있고 설비 투자비가 과도하며, 생산성이 낮은 단점이 있슴.

ㅇ용융 에스테르 교환법 (Melt transesterification)

- 계면중합법의 단점을 극복하여 고품질의 PC를 높은 생산성과 저렴한 비용으로 제조하기 위한 대안이 용융 에스테르 교환법 (Melt transesterification) 임.
- 이 방법에서는 (페놀을 수용성 알카리 용액에서 phosgene과 반응 시

키거나 또는 다른 방법으로) 별도로 합성한 diphenylcarbonate (DPC)를 bisphenol A와 용융시켜 적당량의 금속촉매와 분자량 조절제를 사용하여 용융중합으로 PC를 제조함. 이때 DPC는 bisphenol A 보다 약간 과량으로 사용하며 1차로 에스테르 교환반응을 행하여 저분자량의 oligocarbonate를 제조한 후, 이것을 다시 고온, 고진공하에서 용융축중합하여 최종적으로 높은 분자량의 PC를 제조함.

- 이 반응은 유기용제를 사용하지 않으므로 용제 회수 장치가 필요없으며 중합한 후 반응기로 부터 직접 펠렛화가 가능할 뿐만 아니라 고순도의 중합체를 얻을 수가 있슴. 반면에 높은 온도에서 반응이 진행되므로 부반응 및 열분해에 의해 황변 현상이 일어나고 고분자량의 PC를 제조하기가 어려운 단점이 있어서 상업적 생산 적용에는 제한이 되어 왔슴.
- 그런데 최근 제조기술과 설비의 발달로 GE사에서 처음으로 용융 중합방법을 개발하여 5000ton/년 생산규모로 일본에서 상업화을 시도하고 있으며, 본 연구에서도 용융중합 및 이의 개량방법을 이용한 PC의 새로운 제조기술의 개발을 연구 대상으로 하고 있슴.

ㅇ고상중합법 (Solid-State Polymerization)

- 최근 용융중합법의 기술이 크게 발전되어 일부 상업화가 시도되고 있지만, 아직까지 색상이 우수하면서도 높은 분자량의 고품질 PC를 제조하는데는 한계가 있기 때문에 일본의 Asahi Chemical 등에서 시도하고 있는 방법이 고상중합법임.
- 고상중합법에서는 1차적으로 비교적 낮은 온도에서 용융중합을 행하여 예비 중합체를 만든 후 결정화 한 다음 예비 중합체 융점 이하의 온도에서 고체상태로 중합시켜서 고분자량의 PC를 제조하는 방법임.

- 이 방법에서의 핵심기술은 무정형인 PC 예비 중합체를 어떻게 porous crystalline particle화 시키는 기술과 고상중합하는 기술임.
- 본 연구에서도 고상중합 기술의 개발을 연구 대상으로 하고 있슴.

ㅇ특수 PC

- PC의 성능과 기능을 대폭 개선하여 새로운 용도분야에 적용하기 위한 연구가 외국의 제조회사를 중심으로 활발하게 전개되고 있슴.
- 연구개발 대상이 되고 있는 대표적인 특수 PC로는 내열 PC, 고유동 PC, Branched PC, Optics용 PC, 난연 PC, 식품포장용 FDA grade PC, surface hard coating 등 임. 이 중 난연, 내열 PC 등은 이미 일부 상용화 되기 시작하고 있으나, 상당히 고가여서 아직도 범용성에는 한계가 있슴.
- 본 연구에서는 용융 성형성이 크게 개선되었으면서도 내열성이나 기계적 특성의 저하가 거의 없는 특수 PC 및 고부가가치화를 위한 surface hard coating을 연구 대상으로 하고 있슴.

제 2절 국내의 연구개발

현재 국내의 고분자산업은 범용 플라스틱 생산이 주종을 이루고 있으며 범용 EP인 나일론, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리에스터 (PET 및 PBT)도 생산되고 있슴. 그런데 Super-EP분야에서는 (주)SKI가 PPS (polyphenylene sulfide)를 개발 생산하고 있는 외에는 미래 첨단산업

에 필요한 고내열 수지는 전량 외국에서 수입 사용하고 있슴. 수송기기 내열 부품용 고내열고분자 소재에 대한 국내의 연구개발 현황을 상세히 설명하면 다음과 같음.

1. PI계 고내열 고분자 소재

ㅇ내열 부품용 고내열고분자 소재에는 변성 PI계 수지 (PEI, PAI 등)와 방향족 내열성 고분자수지 (PSF, PAR, PPS, PES, PEEK, PEN, PAS, PKS등)가 대표적임. 이러한 성형용 고내열 고분자 소재들에 대해 최근에 이르러서 국내외적으로 관심이 높아짐에 따라 부분적인 연구가 국내에서 진행되고 있슴. 즉 변성 PI계 수지중에서 PEI에 대해서는 한국화학연구소 (KRICT)의 본 연구팀이 과기부 특정연구개발 사업으로 기본 제조기술을 개발하여 제일모직에(주)에 기술판매를 완료하였슴. 특히 동 연구 과정에서 미국 GE사의 PEI (상품명 : Ultem) 보다 내열온도가 20 ℃ 이상 우수한 새로운 PEII수지를 개발하여 현재 국내는 물론 미국, 일본, 독일등에 물질특허를 획득함.

2. 방향족 내열성 고분자 소재

ㅇ방향족 내열성 고분자의 경우, KRICT의 본 연구팀이 과학기술부 및 제일모직(주), (주)새한의 지원 하에 PAR 수지의 기본 제조기술을 연구개발하여 기술 이전을 행하였으며, KIST 연구팀이 제일모직(주)와 PSF를 공동 연구하였으며 (주)SKI에서는 PPS의 제조기술을 개발하여 상업화 함.

ㅇ그외의 내열 부품용 내열성 고분자소재에 대해서는 KRICT의 본 연

구팀이 Amoco사의 PAI수지 (상품명 : Torlon)에 대해 동사의 상업적 생산방법인 ACS법 (acid-chloride법)에 의한 PAI의 기본제조 기술을 1990년도의 특정연구개발 사업 [과제명 : Polyamideimide 개발에 관한 연구] 및 1991년도 국가첨단 기술개발 사업 [과제명 : 열가소성 폴리이미드 (TP-PI)계 고분자연구]으로 연구를 수행함.

3. 고내열 발포체

○폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리올레핀 등과 같은 범용수지 발포체는 포장재, 단열재 등으로 국내에서도 대량 사용되고 있슴. 특히 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, EVA등의 폴리올레핀 발포체를 제조하는 데 사용되는 화학 발포제도 동진화성, 금양 등에서 생산하고 있슴.

○그러나 엔지니어링 플라스틱을 사용한 고내열 발포체는 ABS 수지등을 이용한 구조 발포체 (structural foam) 이외에는 연구개발이 매우 미진한 실정임. 특히 PI등 우주·항공, 선박용 등의 구조재로 사용되는 특수 고내열 발포체에 대한 연구는 본 연구과제로 1단계에서 수행한 연구결과 이외에는 거의 없는 것으로 추정됨. 따라서 국내 첨단 수송기에 필요한 경량소재를 사용하기 위해서는 미국등의 선진국에서 초경량 유망 소재로 개발하고 있는 PI 발포체를 위시한 고내열 발포체에 대한 연구 개발이 매우 시급함.

4. 특수 PC 및 신규 제조기술

○국내의 경우 PC는 '80년대 후반에 국내의 산업, 즉 전기·전자 및 자동차 산업이 눈부신 급성장을 거듭함에 따라 판매량이 급성장했으며 이에따라 GEP 코리아는 국내에 현지법인을 설립, 1989년 5월 국내에

서는 처음으로 PC 컴파운딩 공장을 가동했으며 수요의 급속한 확대에 따라 국내에서는 삼양사가 일본의 Mitsubishi Kasei와 50:50 합작으로 삼양화성을 설립하고 연산 15,000톤의 공장을 건설, 생산하고 있으며 현재 35,000톤/년까지 증설하였음.

현재 PC의 국내 수요는 삼양화성의 생산량을 크게 앞서고 있기 때문에 나머지는 일본의 GE Japan, Teijin 등으로 부터 수입하고 있슴.

특히, 자동차 bumper, 생수통 등에 사용되는 내열 PC, branched PC 등 특수 grade는 전량 수입 사용되고 있어서 국내 개발이 시급함.[27,28]

○ 앞에서도 언급한 바와 같이 현재 상업화 된 PC는 거의 전부가 매우 유독한 phosgene을 bisphenol A와 계면 축중합 하여 제조됨. 그러나 최근 환경문제가 급속히 부각되면서 phosgene의 유독성에 대한 논란이 커지고 계면 축중합법은 생산성이 낮으며, 제조된 PC는 각종 불순물의 완전 제거가 어려워 고순도가 요구되는 용도에는 한계가 있음.

이와같은 환경, 경제성, 품질상의 제반 문제를 해결하기 위해 GE, Bayer, Asahi Chemical 등과 같은 선진국 회사들은 용융중합법, 고상중합법 등 PC의 새로운 제조기술을 활발하게 개발하고 있는데 비해 국내에서는 이와같은 노력이 별로 없슴.

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1절 내열 부품 성형용 PI계 수지

1. 견본품 분석 및 기술 자료 분석

가. 견본품 분석

외국 제조회사의 PAI 제조방법과 기술수준을 파악하고 본 연구의 진행에 도움을 얻고자 외국 회사의 수지 견본품을 입수하기 위하여 많은 노력을 기울인 결과 현재까지 미국 Amoco Performance Product사에서 생산하고 있는 「Torlon」 중에서 virgin grade 인 4000T, 비강화 표준 grade인 4203L 및 blend 용 grade인 4000F등 3 가지 종류의 견본품을 구입하여 분석을 실시하였다.

견본품은 분자구조와 microstructure를 알기 위한 IR, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR spectrum 분석, 열적 성질을 평가하기 위한 DSC 및 TGA 분석, 중합체의 분자량 파악을 위한 용액점도 측정과 GPC 분석을 실시하였고 이들 결과를 표 III-1, III-2, III-3에 정리하였다.

표 III-1에서 알 수 있듯이 「Torlon®」 제조에 사용된 방향족 디아민으로는 ODA와 m-PDA로서 ^{1}H-NMR 분석결과 mole비가 6.5:3.5정도이었다. 이것은 알려진 7:3의 값과 매우 유사하다. 또한 중합반응 중에 생성될 수 있는 Head-to-Tail (HT)과 Head-to-Head (HH)의 microstructure 는 55:45 (mol%)로서 HT 와 HH 가 비슷한 비율로 생성되어 있음을 확인할 수 있었다.

표 III-1. [Torlon®]의 구조 분석 결과

Properties \ Grade	4000T	4203L	4000F	Remarks
Amine ODA:m-PDA (mole ratio)	65 : 35	63 : 37	-	^{1}H-NMR (500 MHz)
Microstructure HH : HT (mole ratio)	45 : 55	46 : 54	-	
Degree of imidization (%) by IR	88.5	97.8	58.0	$DI(\%)=\frac{(A_{1780}/A_{1015})sample}{(A_{1780}/A_{1015})standard} \times 100$
Tg (℃)	274	271	260	DSC
IDT (℃)	388	390	385	TGA (under N_2, 10 ℃/min)
Mn (g/mole) Mw (g/mole) PDI	31,600 69,700 2.20	29,200 64,000 2.19	18,300 32,900 1.80	Solvent (DMF/LiBr/THF)
η_{inh} (DMAC)	0.52	0.49	0.25	Cannon-Fenske Viscometer No. 75
TS (kg/cm^2)	1,200	1,950	-	Film
HDT (℃)	260	278	-	
Residual solvent	NMP	NMP	NMP	^{1}H-NMR
Melt index (g/10 min)	1.17	-	-	345℃ (ASTM D 1238)
Bulk density (g/cm^3)	0.46	-	-	ASTM D 1895
Density (g/cm^3)	1.38	1.42	-	ASTM D 792
Residual weight (%)	54.8	59.3	50.1	800℃ (TGA) under N_2
Degree of imidization (%) by TGA	94.8	100	72.7	TGA

표 III-2. Torlon® 4000F의 이미드화 시간에 따른 분자량, 이미드화도 및 Tg의 변화

Time (hr) / Properties	0	0.5	1	2	3	4	5	12	24
Viscosity[a] (η_{inh})	0.25	0.44	0.44	0.49	0.51	0.55	0.55	0.59	0.63
DI by IR (%)	58.0	-	83.4	86.3	88.7	89.4	89.6	90.5	94.1
DI by TGA (%)	72.7	81.3	81.6	89.3	93.1	93.1	93.3	95.8	97.9
Tg (℃)[b]	260	274	274	275	275	277	277	277	278

1) Thermal imidization is conducted at 200 ℃

2) DI : Degree of imidization

a) Measured at concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30 ℃

b) Observed by DSC with a heating rate 10 ℃/min under nitrogen

표 III-3. Amoco PAI, Torlon®의 물성분석

Grade	Conditions	shape	η_{inh} (dL/g)	Tg (℃)	IDT (℃)	RW(%) 800℃	DI (%)		MV(poise) 10^{-1} rad/sec
							IR	TGA	
4000T (Virgin)	As received	powder	0.47	273	388	55.8	86.9	94.4	1.8×10^7
	Drying under vac. at 120℃/10hr	powder	0.52	274	388	54.8	88.5	94.8	1.8×10^7
4000F	As received	fine powder	0.25	260	390	50.1	58.0	72.7	-
	Drying under vac. 120℃/10hr	fine powder	0.27	267	390	51.6	-	73.0	-
	Imidization 200℃/3hr	fine powder	0.51	275	387	53.6	-	92.1	1.5×10^7
	Imidization 200℃/4hr	fine powder	0.55	277	383	54.1	-	93.3	-
4203L (Standard)	As received	pellet	-	271	385	59.3	-	100	1.1×10^7
	Elimination of TiO_2/PTFE	powder	0.49	269	385	52.0	97.8	100	-

IDT : Initial Decomposition Temperature

RW : Residual Weight

MV : Melt Viscosity

DI : Degree of Imidization

IR 또는 TGA로 측정된 이미드화도는 각각 88.5% 및 94.8% 정도로서 완전히 이미드화되지 않은 상태로 이는 가공 시 용융점도를 감소시킬 목적인 것으로 판단된다. 또한 ^{1}H-NMR 분석 결과 NMP peak가 확인되어 반응용매 또는 마지막 처리 용매가 NMP임을 확인할 수 있었다. Blend용 또는 접착제 용도로 개발된 4000F는 이미드화가 많이 진행되지 않은 grade, 즉 폴리아믹산의 형태로 고온에서 이미드화가 진행된다. 예를 들어 200 ℃의 convection oven에서 이미드화가 진행되며 200 ℃에서 시간에 따른 분자량, Tg 및 이미드화도의 변화를 표 III-2에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 3~4 시간 동안 이미드화를 진행시킨 경우의 점도 및 이미드화도가 4000T와 가장 유사한 값을 나타내었다. 한편 시제품의 가공성을 평가하기 위하여 RDS로 345℃, 10^{-1} rad/sec 에서 측정된 용융점도는 시료 제조 방법 및 조건에 따라 다소 달라지지만 매우 높은 1.1~1.8 x 10^7 (poise)로 측정되었다. (표 III-3)

나. 기술자료 분석[33~38]

표 III-4에는 지금까지 입수한 각 사의 기술자료로 부터 natural grade 및 표준 grade PAI의 물성과 특수 EP의 물성을 비교 정리하였다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 Amoco사의 「Torlon®」이 다른 maker의 PAI에 비해 전반적인 물성이 가장 좋은 것으로 평가된다. 따라서 Amoco사의 「Torlon®」이 가장 먼저 개발되었고 현재에도 가장 보편적으로 이용되고 있어 본 연구의 model sample로 설정하였다. 또한 PAI를 다른 특수 EP와 비교해 볼 때 사출성형 가능한 EP중에서 내열성과 기계적 물성 balance가 가장 우수하여 유리전이 온도 (Tg)가 270~290 ℃로 높기 때문에 고온 하에서 기계적 성질이 우수하다. 그밖에 우수한

표 III-4. 상업화된 PAI와 다른 Engineering Plastics의 물성 비교

Maker, Trade name / Grade Properties		PAI			PEI	PAR
		Amoco Torlon® 4000T (natural)	Amoco Torlon® 4203L (natural)	Toray TI-5013	GE ULTEM 1000 (natural)	Unitika U-polymer U-100 (natural)
Density	g/cm^3	1.38	1.42	1.40	1.27	1.21
TS (23℃)	kg/cm^2	1200	1950	1900	1070	715
Elongation (23℃)	%	10	15	15	60	55
FS (23℃)	kg/cm^2	1930	2160	2000	1480	800
FM (23℃)	kg/cm^2	36,000	51,000	45,000	33700	18,800
IS (notched, Izod)	kg·cm/cm	13.8	14.7	13	5	20
Rockwell hardness	-	E78	E86	M119	M109	M109
HDT	℃	260	278	274	200	175
Linear coeff. of thermal expan.	cm/cm·℃	3.6×10^{-5}	3.1×10^{-5}	3.8×10^{-5}	5.6×10^{-5}	6.1×10^{-5}
Dielectric strength	KV/mm	17.3	23.6	23	28	2.0
Dielectric constant (10^3Hz/10^5Hz)	-	4.0 (10^5HZ)	4.2/3.9	3.5/4.0	3.15/-	3.0/-
Dissipation factor (10^3Hz/10^5Hz)	-	0.09 (10^5HZ)	0.26/0.031	0.001/ 0.009	0.0013/-	0.0015/-
Vol. resistivity	Ohm.cm	1.8×10^{15}	2×10^{17}	2×10^{15}	10^{17}	2×10^{16}
Sur. resistivity	Ohm	$>10^{15}$	5×10^{18}	5×10^{18}	-	-
UL flammability	-	94V-0	94V-0	94V-0	94V-0	94V-0
LOI	%	42	45	-	47	37
Water absorp.	%	0.28	0.33	0.25	0.25	-
Tg	℃	-	280-290	-	219	280

난연성, 장기 내열성 및 전기특성을 갖고 있다.

한편 Amoco사는 타사의 추격을 피하기 위해 grade 다양화에 총력을 기울인 결과 1988년 유동성을 개량하고 경화 시간을 단축시킨 새로운 PAI grade인 Torlon® 2000 series를 개발하였는데 Torlon® 2000 (natural), Torlon® 2530 (30% GF강화 grade), Torlon® 2400 (내마모 grade), Torlon® 2730 (CF강화 grade)등이 대표적인 예이다.

이들 「Torlon®」의 새로운 grade는 특별한 설비 투자 없이 「Torlon®」의 표준 grade 성형 라인에서 쉽게 가공할 수 있고 용융 특성이 우수해 길고 큰 단면을 가진 대형 부품을 성형할 수 있으며 강인성도 개량된 것으로 발표되었으나 현재는 생산이 중단되었다. 한편 Hitach Chemical, Toray, Teijin, Sumitomo Chemical, Rhone-Poluenc에서도 보다 우수한 물성을 갖는 새로운 PAI 및 새로운 process 개발을 위해 주력하고 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 PAI는 우수한 물성을 지닌 최고의 고성능 EP이며 물성 개질의 폭이 매우 넓음을 알 수 있다.

2. 실험재료 및 분석장비

4,4'-Diaminophenyl ether (ODA, Aldrich 97%)는 THF로 재결정 (mp : 190~192 ℃) 하거나 그대로 사용하였고 trimellitic anhydride (TMA, TCI, 97%) 는 1,2,4-trimethylbenzene (pseudocumene) 으로 질소 분위기하에서 재결정하여 사용하거나 시약용 혹은 공업용 그대로 사용하였다. 1,3-Phenylene diamine (m-PDA, Aldrich 99%)는 감압 하에서 증류한 후 분쇄하여 사용하였고 반응 용매로 사용된 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Merk, 99%)는 CaH_2로 탈수 후 감압 증류하여 사용하거나 그대로 이용하였다. 또한 공업용 NMP(두산상사,

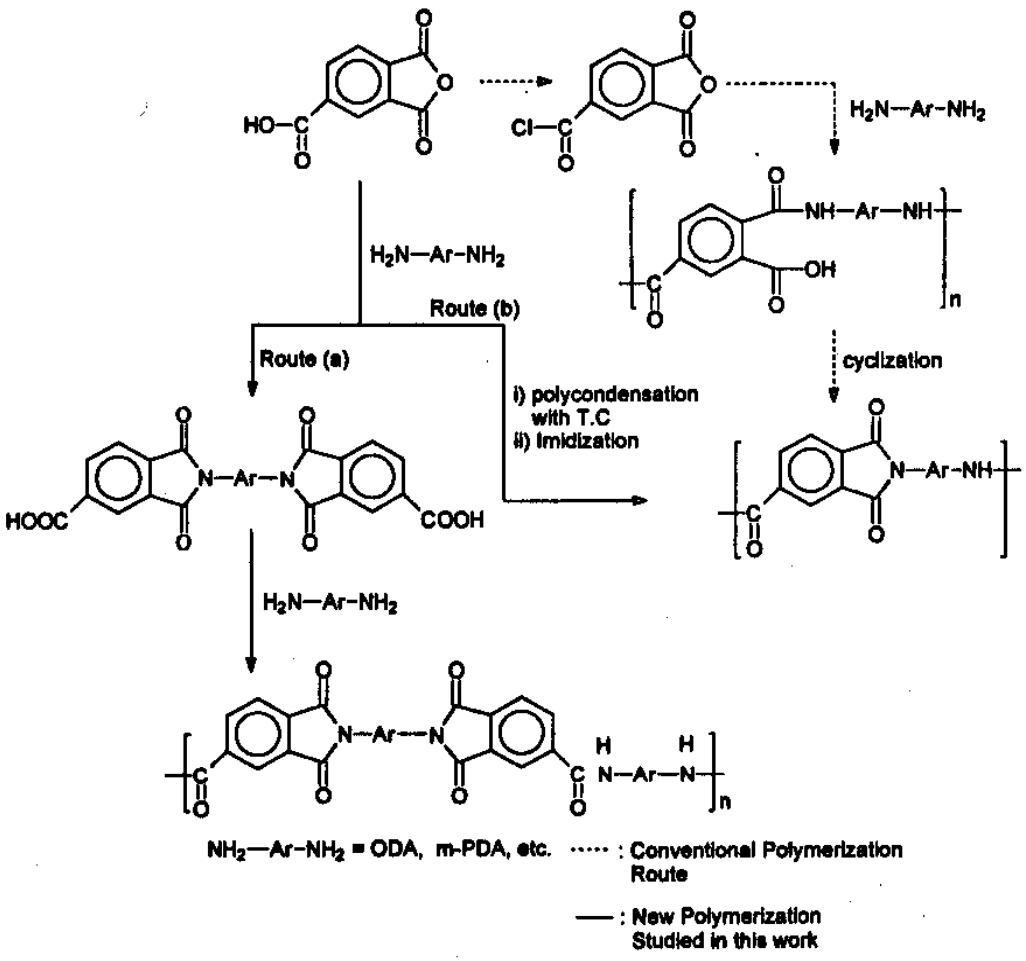
M-Pyrol)를 구입하여 증류하여 사용하였다. Isophorone diamine (IPDA, TCI), 4,4′-methylenedianiline (MDA, Aldrich, 98%), 3,3′-diamino diphenylsulfone (3-APS, Aldrich 98%), 2,4-toluene diamine(2,4-TDA, Aldrich), 2,6-toluene diamine(2,6-TDA, Lancaser)등의 디아민은 정제하지 않고 직접 사용하였다. 또한 thionyl chloride (Merk,99%)는 TPP 존재하에서 증류한 후 다시 재 증류하여 사용하거나 증류하지 않고 직접 사용하였다.

본 연구에서 합성된 PAI의 구조는 ^{1}H-NMR, (BRUKER AM 300 혹은 BRUKER AM 500), ^{13}C-NMR 및 FT-IR spectrometer (Digilab devision FTS 20/80)등으로 확인, 비교하였으며 용액점도는 DMAc에 0.5 g/dL의 농도로 용해하여 30 ℃에서 Cannon-Fenske Viscometer (No. 75)로 측정하였다. 또한 수지의 열적 성질은 질소 분위기 하 혹은 공기 중에서 DSC 및 TGA (승온속도 : 10 ℃/min) 분석을 통하여 평가하였다. [Model : Du Pont 9900 Thermal Analyzer]. 한편 제조된 PAI수지의 용융점도를 측정하기 위하여 Rheometrics Dynamic Spectrometer (RDS-II, Rheometics Co., U.S.A)를 이용하여 직경 25 mm의 parallel plate내에서 용융 거동을 조사하였다. 시편은 150 ℃ 건조기에서 12 시간 건조 후 사용하였으며 strain을 10%로 고정시킨 상태에서 주파수 (10^{-1}~10^{2} rad/sec) 또는 온도 (310~390 ℃)를 변화시키면서 실험을 수행하였다.

3. PAI 제조공정

견본품 분석 및 문헌조사를 토대로 사출성형용 PI수지 중 내열성, 내약품성 및 기계적 물성이 최상급에 속하는 PAI 수지를 기존의 방법인 Amoco process와 새로운 직접 중합법에 관한 연구를 수행하였다. 다음 scheme 1 에 두 가지 방법을 비교 도시하였고, 직접 중합법인 경우, 저

가의 TMA를 출발 물질로 하고 값싼 TC 촉매를 사용하여 용이한 중합 및 이미드화 조건에 따라 고분자량의 PAI를 제조할 수 있었다 (route b). 또한 미국 Air Products 사와의 공동연구를 위하여 DIDA를 이용한 Head-to-Head type의 PAI도 직접중합법에 따라 제조하였다 (route a)



Scheme 1. PAI 제조 Route

4. Amoco process에 의한 성형용 PAI 수지제조

가. 제조방법

(1) 단량체 제조

Amoco process법(산크로라이드법)에 따라 PAI 수지를 합성하기 위해서는 단량체인 TMAC를 제조 해야한다. 즉 TMA의 carboxyl group을 chlorination해야 하는 데 이때 사용되는 chlorination agent는 thionyl chloride, phosgene 및 phosphorus pentachloride등이 이용될 수 있으나 본 연구에서는 과량의 thionyl chloride를 사용하여 TMAC를 제조하였다. 제조방법은 다음과 같다.

96.07 g (0.5 mole)의 TMA와 72.9 mL(1.0 mole)의 thionyl chloride를 넣고 질소 존재 하에 80 ℃ 에서 12시간 환류시킨 뒤 단순 증류하여 과량의 thionyl chloride를 제거하였다. 이어서 감압 증류하여 (145~150 ℃/0.5 torr) 흰색의 TMAC를 얻었다. 이어서 정제된 benzene 및 petroleum ether 1:1 혼합용매에서 재결정하여 분말상의 순수한 TMAC 84 g (수득율 80%, mp : 69.5~70 ℃)를 얻었다

(2) 중합체 제조공정.

온도계, mechanical stirrer, N_2 gas inlet/outlet 등이 부착된 2 L의 4-neck flask에 N_2 gas를 서서히 통과 시키면서 ODA (0.7mole, 140.17 g)과 m-PDA (0.3mole, 32.44 g) 및 NMP(solid content : 30 wt%)를 넣고 질소 분위기 하에서 용해시켰다. 온도를 0 ℃ 이하로 낮춘 후, glove-box에서 정량된 0.1 mol (21.05 g)의 TMAC를 투입하였다. 이때 발열 반응으로 인하여 온도가 상승하였다. 이후 상온에서 3 시간 교반시킨 후 반응물을 증류수를 이용하여 Waring blender에서 분쇄하였

다. 침전물을 여과한 후 150 ℃의 감압 oven에서 24 시간 이상 건조한 후 convection oven에서 3~4 시간 동안 이미드화 시켜 분말상의 PAI를 얻었다.

그림 3-1에 Amoco process에 의한 PAI제조 공정을 간략하게 나타내었다.

나. 결과 및 고찰

(1) Torlon 구조의 PAI제조[39,40]

Scale-up에 따른 재현성 즉 반응온도, 단량체 adding 방법, 이미드화 조건, 공정의 단축, 사용용매 및 침전용매등에 따른 분자량, 겉보기 밀도 및 가공성등의 변화를 조사하기 위하여 저온에서 용액 축중합시키는 Amoco process에 따라 PAI를 제조하였다. 제조조건은 1차년도에서 확립된 조건에 따라 단량체로서 ODA/m-PDA (7/3) 및 TMAC를 정제없이 사용하였고, 분자량 조절제로서는 TMA를 4~6 wt%를 사용하였으며 반응농도는 30 wt%로 고정하였고 반응시간은 실온에서 4 시간 동안 중합반응을 실시하였다. 또한 반응 용매로서는 NMP를 정제 없이 사용하였고 반응 scale은 1 ~ 5 L 규모로 실시하였다. 침전 용매로는 증류수를 사용하였다. 이들의 결과를 표 III-5에 정리하였다. 표 III-5에 나타난 바와 같이 end capping agent는 TMA 4 mol%를 사용한 경우가 시제품과 유사한 분자량을 나타내었고 이미드화는 200 ℃ 에서 2.5~3 시간동안 실시하였으나 시제품 보다 약간 이미드화도가 감소함을 알 수 있었다. 유리전이온도는 시제품과 유사한 값을 나타내었으나 분자량에 따라 조금씩 변화하였다.

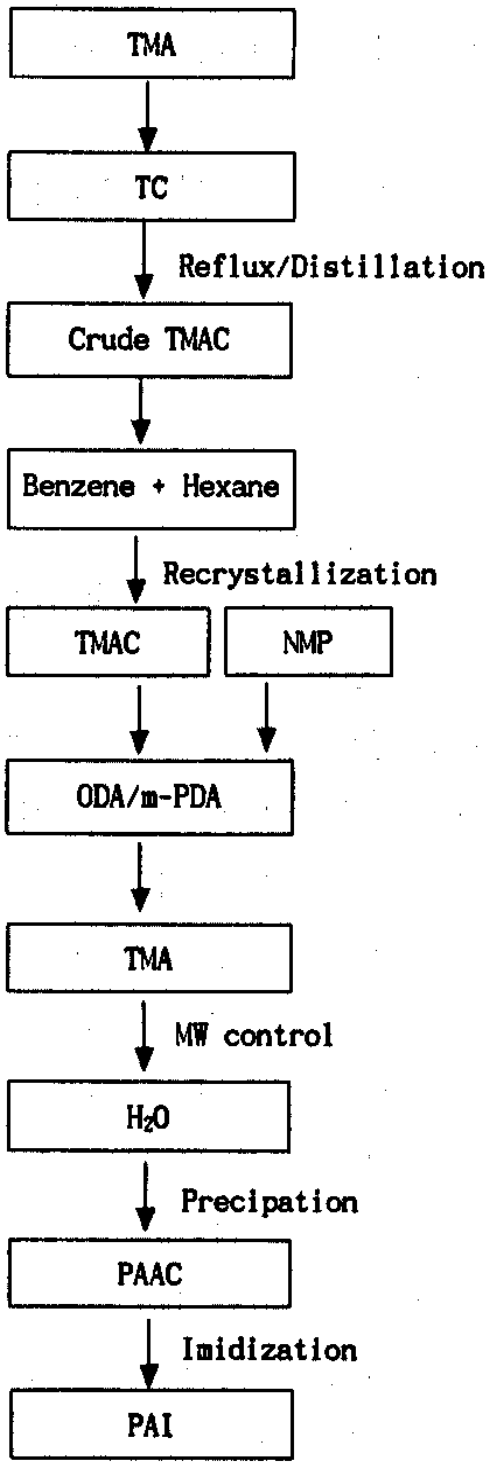


그림 3-1. Amoco process에 의한 PAI 제조공정도

Table III-5. Amoco process에 따른 PAI 제조 결과

Code	Chemical grade	Solid content (wt.-%)	End-capping (mol%)	Imidiztion time (hr)	η_{inh} (dL/g)	Tg (℃)	R.W. at 800℃	Bulk density (g/cm^3)	T.S. (kg/cm^2)	M.V.[p] at 10^{-1} rad/sec
HAC-3	purified	30	4	3	0.59	275	51.8	0.38	-	1.2×10^7
HAC-8	purified	30	4	2.5	0.58	272	58.0	0.48	-	1.2×10^7
HAC-7	purified	30	4	2.5	0.57	273	50.4	0.47	1380	1.5×10^7
HAC-50	unpurified	35	4	3	0.43	267	55.8	0.34	-	-
HAC-52	purified	30	8	3	0.52	289	48.7	-	1150	-
HAC-55	unpurified	30	4	3	0.53	274	54.2	0.42	1300	1.0×10^7
Torlon®	-	-	-	-	0.53	273	54.8	0.47	1280	8.0×10^6

또한 물을 이용하여 침전시킨 결과 비교적 양호한 겉보기 밀도를 나타내었고 그 밖에 TMAC 첨가방식에 따라 질소 존재하 800 ℃에서 잔류무게가 다소 변화되었는데 이는 ODA와 m-PDA의 반응성 차이에 기인한 microstructure의 변화 또는 고온에서 가교반응으로 인한 영향으로 판단된다. 또한 가공성 평가 결과도 시제품과 유사한 용융점도를 나타내었으며 기타 물성도 동등 수준의 물성을 나타내어 5 L 까지의 scale-up 실험 결과 제조상에 혹은 물성상에 다른 큰 특성의 차이가 없었다.
지금까지 5 L scale-up 실험의 연구결과를 토대로 확립된 최적 중합조건은 다음과 같다.

- Monomer : ODA/m-PDA (mole ratio 7:3) / TMAC
- Reaction Solvent : NMP
- Solid Content : 30 wt%
- Reaction Temperature : RT
- Reaction Time : 3~4 hr
- MW Controller : TMA (4 mol%)
- Monomer Adding Mode : TMAC + TMA
- Imidization Temperature : 200 ℃
- Imidization Time : 3 hr
- Viscosity (inh) : 0.53 dL/g

(2) 방향족 디아민을 사용한 PAI copolymer 제조

m-PDA (30 mol%) 대신 여러 가지 디아민을 사용하여 동일한 반응조건으로 PAI copolymer를 제조한 결과를 표 III-6에 나타내었다. 또한 ODA 대신에 MDA를 사용한 것과, TMAC에 BEA를 7:3 (mole ratio)으로 혼합한 경우도 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 m-PDA 대신 다른 여러가지 방향족 디아민을 사용한 경우에도 용융점도의 뚜렷한 감소를 확인할 수는 없었으나 비교적 저렴하고 많이 사용되는 방향족 디아민인 2,4-toluenediamine(2,4-TDA), Bis(3-aminophenylsulfone) (3-APS) 을 정제하지 않고 사용한 경우에도 비교적 고분자량의 중합체를 합성할 수가 있었고 물성 평가 결과 잔류무게와 용융점도는 시제품과 유사한 값을 나타내었지만 다소 높은 유리전이온도를 나타내었다. 특히 3-APS를 사용한 HAC-12인 경우 frequency 증가에 따라 용융점도 감소율이 높았다. 앞으로 디아민의 몰비를 변화시키면서 물성을 조사할 예정이고 우수한 가공성과 물성을 나타내는 경우에는 scale-up 및 직접 중합법에도 적용시켜 볼 예정이다. 또한 대부분의 방향족 디아민을 사용하여서도 이 방법을 이용하여 높은 분자량의 PAI를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 신규 디아민을 저렴하게 제조할 수 있다면 이 디아민을 이용하여 새로운 구조를 갖는 다양한 PAI 공중합체를 제조하여 그 중에서 우수한 물성을 갖는 경우에는 직접중합법에도 응용할 예정이다.

또한 값이 매우 저렴한 MDA를 ODA 대신 사용하여 PAI 를 제조하여 물성을 비교하여 보았고(HAC-13) 가공성이 우수한 poly(etherimide)단량체인 BEA를 사용하여 PAI/PEI copolymer도 제조하였다. 물성 평가결과 MDA를 사용한 경우에는 용융점도가 시제품 보다 다소 높게 나타난 반면 PAI/PEI copolymer인 경우에는 다소 낮은 값을 나타냈다. 따라서 ODA

Table III-B. Amoco process에 따른 PAI copolymer 제조 결과

code	Diamine (DDA : 70)	End capping (mol%)	Imidization (℃/hr)	η_{inh} (dL/g)	Tg (℃)	R.H (%)	M.V [P] at 10^{-1}rad/sec
HAC-10	2,4-TDA	2	200/2.5	0.57	282	52.7	
HAC-14	2,4-TDA	4	200/2.5	0.52	282	54.3	8.0×10^8
HAC-12	3-APS	0	200/2.5	0.83	280	54.3	8.0×10^8
HAC-20	3-APS	4	200/2.5	0.48	-	-	-
HAC-18	3-APS	8	200/2.5	0.40	-	-	-
HAC-15	DABA	8	200/2.5	0.50	280	54.3	2.0×10^7
HAC-24	BADB	2	200/2.5	0.57	250	53.2	2.8×10^8
HAC-25	BAPS	2	200/2.5	0.80	288	47.3	3.0×10^8
HAC-28	DAM	0	200/2.5	0.41	288	47.2	8.0×10^8
HAC-30	BAPB	0	200/2.5	1.03	234	45.3	-
HAC-31	DDDM	2	200/2.5	0.87	288	48.2	0.8×10^7
HAC-32	BAPP	2	200/2.5	0.73	250	47.7	8.5×10^8
HAC-13	MDA/m-PDA (70/30)	4	200/2.5	0.55	293	54.8	2.0×10^7
HAC-21	TMAC/BEA (70/30), DDA/m-PDA (70/30)	1	200/2.5	0.52	248	52.5	4.5×10^8

보다도 값이 매우 저렴함에도 불구하고 MDA를 사용하지 않는 이유는 용융점도가 높은 것이 중요한 원인중의 하나로 판단된다. 또한 향후 TMAC/BEA의 mole 비 뿐만 아니라 ODA/m-PDA의 mole 비를 변화시켜 가공성 및 내열성등의 물성을 조사하여 우수한 가공성과 내열성을 갖는 경우에는 직접중합법에 적용하고자 한다 .

(3) 신규 디아민을 사용한 PAI copolymer 제조

이미 발표되었으나 본 연구와 같은 방법으로는 아직 적용이 안된 bulky alicyclic group를 함유한 2 종류의 디아민을 다음과 같은 방법에 의하여 제조하였다.[41,42] 두개의 phenyl기 사이에 cyclohexyl group을 도입함으로써 내열성의 큰 감소 없이 용해성 및 가공성의 증가가 기대되어 우선 m-PDA 대신 이들 디아민을 사용하여 확립된 조건에 따라 중합반응을 실시하였다

(가) 단량체의 제조

1 L 3구 flask에 256 g(2.75 mole)의 aniline을 첨가하고 냉각한 뒤 35% HCl 용액114.59 g(1.1 mole) 을 서서히 첨가하여 aniline HCl salt를 제조한 후에 53.98 g(0.55 mole)의 cyclohexanone 과 함께 압력 반응기에 넣고 140 ℃에서 24 시간 동안 반응시켰다. 반응후 10% NaOH 용액으로 처리하여 반응용액 전체의 pH가 10~11정도 되게 한다. 이어서 separatory funnel을 이용하여 물과 유기층을 분리한 후 여러번 물로 세척하고 유기층을 증류하여 미반응 aniline 등의 부산물을 제거하고 재결정 용매인 benzene에 녹여 활성탄등을 이용하여 환류 및 여과하고 재결정하여 4,4'-diphenyl-1,1-cyclohexane diamine (DCDA)을 얻었다.(수득율 85%). 이들을 ^{1}H-NMR등을 이용하여 구조를 확인하였다.

또한 cyclohexanone 대신에 3,3,5-trimethylcyclohexanone을 사용하고

isopropylalcohol로 재결정하여 4,4'-diphenyl-3,3,5-trimethyl-1,1-cyclohexanediamine (DTCDA)을 얻을수 있었다.

(나) 중합체의 제조

표 III-7에서 알 수 있듯이 이들 신규 디아민에 의해서도 고분자량의 PAI를 얻을 수 있음을 확인하였다. 그러나 시제품과 비교하여 용융 점도는 크게 향상되지 않았으나 DCDA를 사용한 경우가 용융 점도가 다소 감소하였고 유리전이온도는 둘 다 시제품 보다 다소 높게 나타났으나 800 ℃에서 측정된 잔류무게는 다소 낮았다. 단량체는 과량의 aniline hydrochloride와 cyclohexanone 유도체와의 가압 반응에 의하여 비교적 쉽게 제조할 수 있었으나 DTCDA인 경우 수득율이 비교적 낮았으나 DCDA인 경우 높은 수득율로 단량체를 얻을 수가 있었다. 향후 많은 디아민을 제조하여 디아민의 몰비의 변화에 따른 물성 변화를 조사하여 내열성을 크게 감소시키지 않으면서 가공성이 향상되는 경우에는 scale-up을 실시할 예정이고 또한 직접중합법으로도 적용할 예정이다.

표 III-7. 신규 방향족 디아민을 사용한 PAI Copolymer제조

Code	Diamine ODA(70)	TMA end capping (mol %)	Imidization (temp./hour)	η_{inh} (dL/g)	Tg(℃)	R.W. (wt%)	M.V.[p] 10^{-1} rad/sec
HAC-34	DTCDA (30)	2	235/3	0.58	291	44.9	7.5×10^{b}
HAC-33	DCDA (30)	2	235/3	0.49	281	41.0	4.5×10^{b}

a) DTCDA : 4,4'-diphenyl-3,3,5-trimethyl-1,1-cyclohexane diamine

b) DCDA : 4,4'-diphenyl-1,1-cyclohexane diamine

5. 직접중합법에의한 성형용 PAI수지 제조

가. 제조방법

Mechanical stirrer, reflux condenser, N_2 gas inlet/outlet 및 온도계가 장착된 5 L의 4 neck flask에 95.18 g (0.8 mole)의 TC와 400 mL의 NMP를 넣고 질소 기류하에 Ice-bath를 이용하여 5 ℃ 이하로 냉각하였다. 30 분 후에 실온으로 승온 시키면서 약 1 시간 동안 교반 시킨다. 이어서 112.13 g (0.56 mole)의 ODA와 25.95 g (0.24 mole)의 m-PDA 및 400 mL의 NMP를 서서히 첨가하고 실온으로 2 시간 동안 반응시켰다. 이어서 생성된 polyamic acid 용액을 증류수를 이용하여 Waring blender에서 분쇄한 후 증류수로 수 회 세척하였고 150 ℃의 감압 건조기에서 24 시간 동안 건조하였다. 건조된 polyamic acid (PAA)는 200℃ 전후의 고온의 convection oven을 이용하여 이미드화하여 분말상의 PAI를 제조하였다. 제조된 중합체의 구조는 ^{1}H-NMR 및 IR을 이용하여 확인하였고 점도는 DMAc에 0.5 g/dL의 농도로 용해하여 30 ℃에서 Cannon-Fenske viscometer (size 75)및 GPC를 이용하여 측정하였다. 또한 다른 종류의 PAI 공중합체 제조 시에도 동일한 방법에 의해 여러 가지 방향족 디아민을 사용하여 PAI 공중합체도 합성할 수 있었고 또한 동일한 중합 방법을 이용하여 Head-to-Head type의 기체 분리막용 PAI도 합성하였다.

그림 3-2에 직접중합법에 의한 PAI 제조공정을 간략하게 나타내었다.

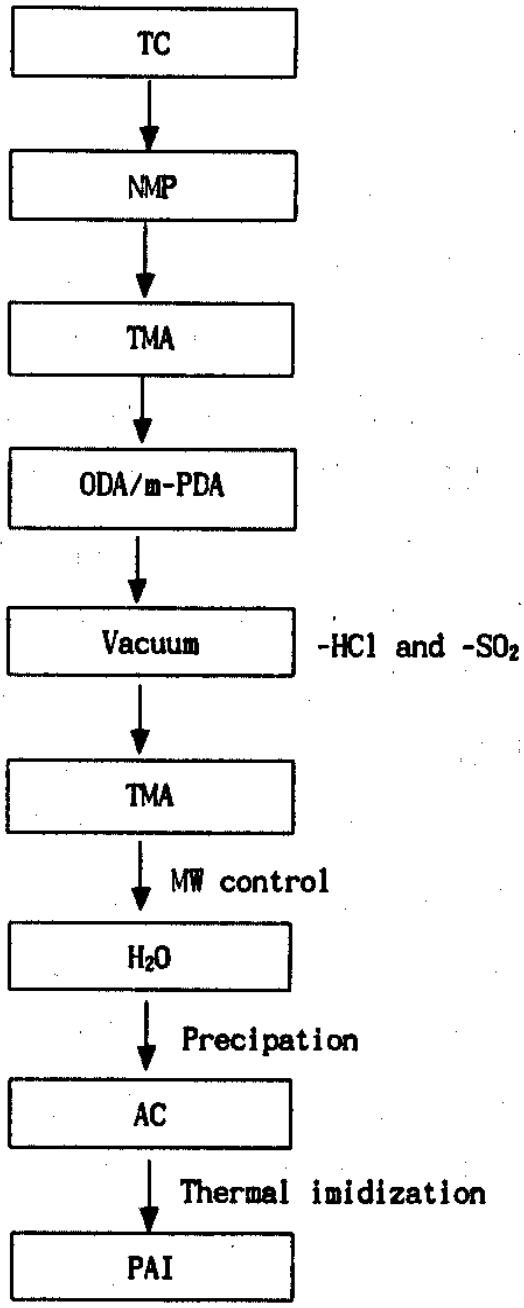


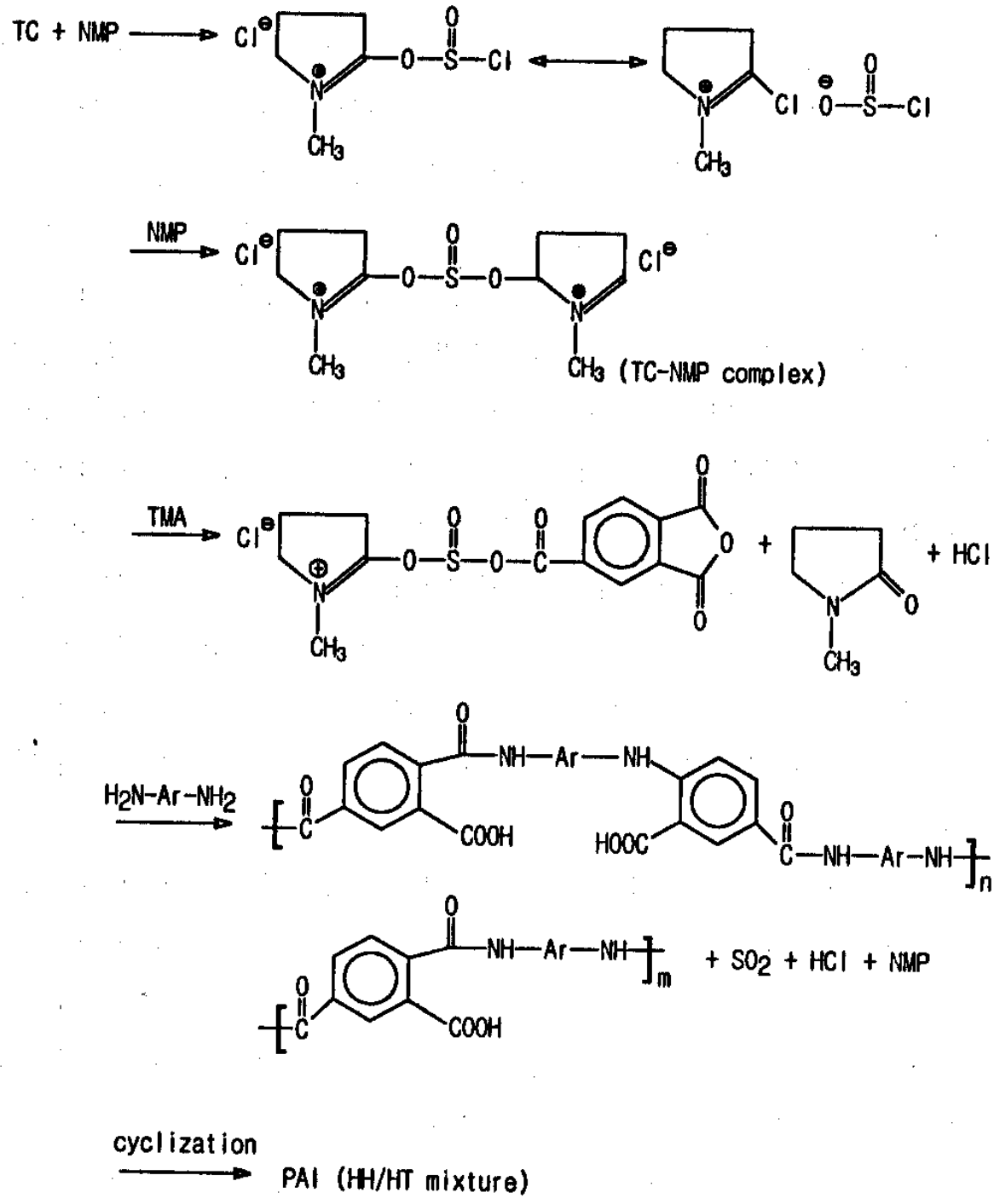
그림 3-2. KRICT Process에 의한 PAI 제조 공정도

나. 결과 및 고찰

직접중합 방법에 의한 PAI 제조는 여러 제조법 중에서 공정이 가장 단순하고 원료확보 및 취급이 용이한 방법이다. 본 연구팀에서 개발한 process는 단순한 직접 중합법인 탈수촉매를 사용하는 직접 중합법[22]의 장점과 저온 중합에 의해 쉽게 고분자량의 PAI를 제조할 수 있는 Amoco process의 장점을 동시에 만족시키는 새롭고 단순한 process를 정립하였다. [미국 특허등록 5,532,334 (1996)]. 즉 저가의 단량체인 TMA와 방향족 디아민을 값싼 thionyl chloride (TC) 촉매를 사용하여 저온에서 단시간 동안 중합 반응 시켜서 우수한 물성을 갖는 PAI수지를 간편하게 제조하는 process 개발하여 2~ 5 L 규모의 scale-up 실험 및 재현성 연구를 실시하였다. 앞에서의 Scheme 1에서 알 수 있듯이 두가지 path로 PAI를 제조할 수 있는데 route (a)는 Head-to-Head type의 PAI를 제조할 수 있으며 route(b)는 시제품과 유사한 microstructure를 갖는 Head-to-Tail 과 Head-to-Head의 혼합 구조를 갖는 PAI를 제조할 수 있다.

Route(a) 방법에 의한 PAI 제조는 현재 미국 Air Product and Chemicals Inc.가 관심을 나타내어 공동연구를 위한 secrecy agreement 서명을 마치고 정보교환을 통하여 소량의 시제품을 제조하였고 물성 평가를 의뢰한 결과 기체 분리용 막 재료로서 우수하다고 평가되어 곧 scale-up 실험을 위한 준비중에 있다.

또한 route(b) 방법으로는 성형용 PAI 제조에 적합하다고 판단되어 본 연구에서 중점적으로 연구하였다 이들 반응의 반응 mechanism은 Scheme 2에 나타내었다. 여기서 볼 수 있듯이 우선 용매 겸 활성화제로서 과량의 NMP와 TC를 저온에서 반응시켜 NMP-TC complex 즉 Vilsmeier



Scheme 2. TC를 이용한 직접 중합법의 mechanism

adduct를 형성시킨 후 이것을 TMA 또는 diacid 와 반응시켜 acid를 활성화 시킨 후 디아민과 직접 중합 반응시켜 고분자량의 PAI를 온화한 조건에서 간단히 제조하는 방법으로서 지금까지 확립된 조건중 단량체로는 ODA와 m-PDA를 70:30으로 그대로 이용하였고 반응온도는 상온 또는 70 ℃에서 실시하였으며 분자량 조절제로는 TMA를 사용하였다.

(1) 중합조건에 따른 재현성 연구

지금까지 연구 결과를 토대로 확립된 조건을 좀더 자세히 살펴보기 위하여 몇가지 실험을 수행하였는데 특히 TC 는 수분에 매우 민감하여 사용된 용매의 정제 여부에 영향을 받으며 또한 NMP와 complex 제조시에도 반응온도, 반응시간 및 기타 반응조건에 따라 중합체의 분자량 및 물성에 영향을 줄 것으로 판단되어 이에 대한 연구를 scale-up 실험 전에 실시하였다.

(가) TC/NMP complex의 aging 온도에 따른 영향

TC/NMP complex 제조 시 반응 온도에 대한 분자량 변화를 조사하기 위하여 아래 표 III-8에 나타내었다. 표 III-8 에서 보여진 바와 같이 10~20 ℃ 의 저온에서 aging 한 경우가 분자량이 가장 높음을 확인할 수 있었다.

표 III-8. TC/NMP complex의 aging 온도의 영향

code	aging temp.	η_{inh}(dL/g)
KR-series	0~10	0.245~0.40
HA-19	10	0.57
HA-21	20	0.47
HA-22	30	0.20

(나) TC/NMP complex의 aging 시간에 따른 영향

TC/NMP complex 제조 시 반응온도 및 반응시간에 따른 영향을 조사하기 위하여 각 온도에서의 시간에 따른 분자량 변화를 조사한 결과를 표 III-9에 나타내었다. 500 mL의 반응 scale에서 10 ℃ 이하에서 반응시킨 후 상온으로 승온 시키기 시작하여 약 20 분 간 aging한 후 다시 10 ℃ 이하로 냉각시킨 후 다음 반응인 TMA/TC/NMP complex를 제조한 후에 TMA를 첨가한 후 방향족 디아민과 중합반응 시킨 경우 (HK-1 또는 HK-5)가 가장 분자량이 높았다.

표 III-9. TC/NMP complex의 aging 시간의 영향

Code	0~10 ℃ (min.)	0~20 ℃ (min.)	0~10 ℃ (min.)	η_{inh} (dL/g)
HK-1	20	20	20	0.55
HK-2	5	20	-	0.42
HK-4	20	20	-	0.45
HK-5	20	20	5	0.57
HK-6	5	20	20	0.42

(다) 디아민의 첨가방법 및 반응 온도의 영향

앞에서 확립된 TC/NMP complex aging 시간 및 온도를 고정하고 방향족 디아민을 첨가 시 첨가방법 및 이때 반응온도에 따른 분자량 및 잔류무게 변화를 조사하여 표 III-10에 정리하였다. 표 III-10에서 알 수 있듯이 40℃ 이하의 반응온도에서 분자량 변화는 없었으나 반응 온도가 증가하면 분자량이 감소하였으나 800℃에서의 잔류무게는 오히려 증가하여 시제품과 유사한 정도의 무게 감량을 나타내었다.

표 III-10. 디아민의 첨가 방법 및 반응 온도의 영향

Code	End capping agent (TMA, mol%)	Adding mode	Reaction temperature	η_{inh} (dL/g)	Tg (℃)	RW (wt%)
HA-27	2	1회	0~40	0.55	270	46.7
HA-28	2	3회	0~20	0.55	271	49.0
HA-36	2	2회	25~70	0.52	-	54.6

(라) 반응 중 진공의 영향

반응 mechanism 에서 알 수 있듯이 TC/NMP complex를 이용한 직접 중합반응에서는 반응 중에 부산물로서 HCl 과 SO_2가 발생한다. 따라서 이들 부산물을 효과적으로 제거하는 것이 분자량을 증가시킬 수 있는 한 요인이다. 부산물을 효과적이며 간단하게 제거하는 방법 중 하나가 반응중에 진공을 사용하여 제거하는 것이다. 또한 생성물 속에 남아있는 부산물에 의하여 성형 가공 시에 나쁜 영향을 주기 때문에 침전 후 후처리 과정에서도 많은 양이 제거되지만 가능한 한 중합반응 시에 제거하는 것이 바람직하다고 판단된다. 이들 연구 결과를 표 III-11에 정리하였다. 여기서 알 수 있듯이 진공을 사용하지 않는 경우는 분자량

이 감소하였고 가공성 평가를 위한 시편 제조 시 기포가 많이 발생하여 시편을 제작 할 수가 없었다.

표 III-11. 반응중 진공 사용여부에 따른 변화

Code	TMA end capping (mol%)	진공 여부	1차 건조여부	η_{inh}	RDS 시편제조
HA-34	2	No	Yes	0.48	불량 (기포)
HA-35	2	No	No	0.50	불량 (기포)
HA-28	2	Yes	Yes	0.55	우수

(마) 반응 농도의 영향

Scale-up시 중요하게 고려해야 할 사항 중의 하나가 반응 농도이다. 지금까지 확립된 중합반응 농도는 23 wt% 이나 중합반응 농도를 더 증가시킬 수 있는지를 조사하기 위하여 30 wt% 로 실시한 결과 다소 감소한 분자량을 나타내어 향후 scale-up시 최적 중합농도를 확립하여 실시할 예정이다.

표 III-12. 반응농도의 영향

Code	End capping agent (mol%)	Solid content (wt%)	η_{inh} (dL/g)
HA-series	2	23	0.50~0.55
HA-35, 40	2	30	0.45~0.50

(바) Complex 의 첨가 방법에 따른 영향

지금까지 연구결과는 complex를 제조한 후 디아민을 첨가하는

방법으로 실시하였으나 시제품과 정확하게 microstructure가 일치하지 않았다. 즉 Head-to-Head 와 Head-to-tail 의 몰 비가 약 70:30으로 Head-to-Head가 많은 경향을 보여 주었다. 그러나 이와 반대로 활성화된 TMA complex를 제조하여 디아민 용액에 첨가하는 경우 분자량에는 큰 영향이 없고 Amoco process 때와 동일하게 Head-to-Head 와 Head-to-Tail의 몰비가 약 50:50으로 나타남을 ^{1}H-NMR을 통하여 확인할 수 있었다. 그러나 이 방법은 물성에서의 큰 차이를 보이지 않아서 장치 및 process상으로 불리하다고 판단된다. (표 III-13).

표 III-13. TMA complex의 첨가에 따른 영향

Code	Reaction temp (℃)	End capping agent (%)	η_{inh} (dL/g)	Microstructure (HH/HT)	RW (wt%)
HAQ-1	RT~40	2	0.53	50/50	-
HAQ-2	RT~40	2	-	50/50	53.4
HAQ-3	RT~40	2	0.52	-	52.5

(2) Scale-up 실험

지금까지 연구결과를 토대로 5 L 규모로 직접중합 방법에 의한 PAI의 제조 및 물성평가 결과를 표 III-14 에 나타내었다. 표 III- 14 에서 알 수 있듯이 분자량 조절제로서 TMA를 2 mol%를 사용한 경우가 시제품과 유사한 분자량을 나타내었으나 재현성 여부를 조사하기 위하여 반복실험을 실시한 결과 조금씩 분자량의 차이를 보여주었는 데 이는 반응용매인 NMP의 수분 함유량, TC의 수분과의 반응 및 이에 따른 complex의 활성화도의 저하에 기인한다고 판단되며 질소 존재 하800 ℃에서의 잔류무게도 다소 변화를 보여주고 있는 데 이것은 Amoco

process의 경우에서와 마찬가지로 방향족 디아민의 반응성 차이로 기인된 microstructure의 변화 혹은 분자간에 고온에서 가교결합에 의한 영향으로 추정된다. 또한 중합 반응 시에 또는 가공성을 평가하기 위한 시편 제조 시 시제품 보다 진한 색상을 나타내는데 이는 TC로 인하여 생성된 극소량의 부산물이 중합체 속에 존재하여 생기는 것으로 판단된다. 그러나 그 밖의 물성은 시제품과 동등한 수준의 열적, 기계적 특성과 유사한 가공특성을 나타내었다. 또한 TMA-complex를 diamine 용액에 첨가하여 제조한 경우에도 시제품과 유사한 microstructure 와 물성을 나타내었다.

표 III-14. 직접 중합법에 의한 PAI제조 (scale-up)

Code	Reagent grade	End capping (mol %)	Solid content (wt-%)	Imidization temp(℃) /time(hr)	η_{inh} (dL/g)	Tg (℃)	R.H. (wt-%)	T.S. (kg/cm^2)	M.V. [P] at 10^{-1} rad/sec
HA-28	purified	0	23	200/3	0.58	278	51.5	-	8.0×10^5
HA-28	purified	2	23	200/3	0.55	272	49.0	1270	8.0×10^5
HK-25	unpur.	2	23	200/3	0.50	272	50.4	1430	ND
HK-45	unpur.	2	23	200/2.5	0.53	276	48.5	1290	2.0×10^7
HK-48	unpur.	2	28	200/3	0.58	280	46.8	1330	ND
HK-52	commer.	2	28	200/3	0.54	278	48.5	-	1.0×10^7
HK-53	commer.	2	28	200/3	0.53	279	49.5	1300	ND
HKQ-1	unpur.	2	23	200/3	0.52	291	46.3	-	ND
Torlon 4000T					0.53	273	54.8	1280	8.0×10^5

6. 직접중합법을 이용한 분리막용 PAI제조

최근 첨단 기능 소재의 연구 개발이 각 방면에서 매우 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서도 합성 막에 의한 막 분리 공정 (Membrane separation process)은 분리에 따른 상 변화가 없기 때문에 분리 시 에너지의 소비가 적고, 선택성이 좋으며, 막 재료가 풍부하고 가공성이 용이하기 때문에 석유화학 및 전자 또는 반도체, 자동차, 의약, 의료산업 등에 다양한 응용 가능성이 있으며 특히, 열에 불안정한 물질의 분리 가능성, 설비 투자와 운용 비용이 적게 드는 장점이 있다.

이러한 합성막에 의한 분리는 여러가지 화학적 물질의 이동을 선택적으로 제한하는 경계상 (interphase), 즉 막에 의해 한가지 또는 두가지 이상의 상 (phase)을 분리하는 방법으로서 막을 경계로 한 압력차, 농도차 등이 추진력이 되어 물질이 투과하는 것으로 각 성분의 투과 속도의 차이에 의해 분리가 일어난다. 따라서 어떤 상태의 어떤 물질도 분리막으로 사용될 수 있으나, 실제적으로 실용화되기 위해서는 몇가지 재료의 특성, 즉 물질의 선택적 투과성, 열적, 기계적, 화학적 안정성, 제조의 용이성 및 제조 가격등이 함께 고려되어져야 한다. 이러한 관점에서 분리막 재료로서 고분자 막이 많이 사용되어지고 있다. 유리상 고분자막 재료로는 polyacetylene, poly(vinyltrimethylsilane), PPO, PC, PSF 및 polyimide 등이 주로 이용되고 있다.[43~45]

그 중에서 polyimide는 높은 투과선택성을 나타내고 높은 기계적 강도, 고온에 대한 우수한 내열성 및 용매에 대한 화학적 안정성을 갖고 있어서 기체 분리막 재료로써 큰 관심을 모으고 있다. 그러나 투과계수가 비교적 낮기 때문에 투과 계수가 높은 polyimide 를 경제적으로 제조하기 위한 노력이 경주되고 있다.

또한 변성 PI인 poly(amide-imide)도 성형용 재료로서는 이미 상업화 되었음에도 불구하고 기체분리막 재료로서 많은 연구가 진행되지 않았으나 매우 가능성이 있는 물질이라고 알려져 1990년대 들어서 활발한 연구가 진행되고 있다.

한편 미국 Air Products and Chemicals. Inc.는 본 연구팀에 의해 개발된 직접중합법에 의한 PAI 제조방법에 관심을 나타내어 공동연구를 위한 secrecy agreement에 1996년 10월에 서명하였다. 합의된 내용에 따라 중합 방법 및 특성에 대하여 의견 및 정보교환을 한 뒤 scheme 1의 route (a)를 따라 예비 실험을 실시하여 소량의 시제품을 보내어 동사에 물성평가를 의뢰한 결과 매우 양호하다는 평가를 받아 공동연구를 위한 구체적인 협의를 진행한 결과 우선 1 kg을 공급하여 달라는 APCI의 요구에 따라 5 ~10 L 규모로 수회 제조하여 공급하였다.

본 연구팀에서는 단량체를 제조하여 분리정제한 후 직접중합법으로 중합시키는 방법 즉 two-pot system과 단량체를 제조하여 분리 정제없이 동일 반응기에서 연속하여 중합시키는 one-pot system으로 나누어 중합반응을 실시한 결과 연속하여 중합시키는 one-pot system이 경제성이 있고 중합도가 높아서 이 방법을 이용하기로 하였다. 또한 미국 Air Products사와의 협의 결과에 따른 scale-up 에 대비하기 위하여 100 L 이상 규모의 반응장치를 설계중이다.

가. Two-pot System에 의한 PAI 제조

(1) 단량체 제조

Scheme 1에서 알 수 있듯이 단량체인 DIDA를 제조하기 위하여 TMA와 디아민을 DMF 용매에서 반응시키고 반응 중 생성된 물은 xylene을 사용하여 azeotropic mixture로 제거하였다. 이와 같이 제조한 결과를 표 III-15 에 정리하였다. 표 III-15 에서 알 수 있듯이 재결정 하지 않고 MeOH 등으로 세척하여 높은 수득율로 제조하였다. 그러나 디아민으로 TMDA을 사용한 경우에는 재결정에 의하여 수득율이 감소하였다.

표 III-15. 단량체 제조 결과

Code	TMA (mole)	Diamine (mole)	Reaction condition (Temp/Time)	Yield (%)	Mp (℃)
DIDC-1	0.4	DA (0.2)	60℃-1hr 210℃-3hr	93	-
DIDC-2	0.4	DA (0.2)	60℃-1hr 210℃-3hr	90	-
DIDC-3	0.4	TA/DA =4:1 (0.2)	60℃-1hr 210℃-3hr	91	-
DIDC-4	0.4	TMDA (0.2)	60℃-1hr 210℃-3hr	61	365

(2) 중합체의 제조

제조한 DIDA 를 사용하여 TC/NMP를 활성화제로 사용하여 직접중합 시킨 결과를 표 III-16 에 나타내었다. 여러 가지 조건에서 제조하여 보았으나 분자량이 비교적 적은 중합체만이 얻어짐을 알 수 있었다. 이

는 적절한 중합조건과 단량체의 정제에 의해서 개선될 것으로 판단된다.

표 III-16. Two-pot system을 이용한 분리막용 PAI 제조

Code	Diacid	Diamine	중합온도(℃) /시간(hr)	η_{inh} (dL/g)
DIDA-1	DIDC-3	TMDA	RT/3	0.19
DIDA-2	DIDC-3	TMDA	RT/4	0.12
DIDA-3	DIDC-2	TMDA	0~10/1	0.25
DIDA-4	DIDC-2	TMDA	0~10/2	0.24
DIDA-5	DIDC-1	TMDA	0~10/3	0.38
DIDA-6	DIDC-1	TMDA	0~10/3	0.27
DIDA-7	DIDC-1	TMDA	0~10/2	0.25
DIDA-8	DIDC-1	TMDA	RT4	0.12
DIDA-9	DIDC-1	TMDA	0~10/3, RT/1	0.26
DIDA-10	DIDC-1	TMDA	80/2	0.15

나. One-pot System에 의한 PAI 제조

앞에서 기술한 바와 같이 단량체를 제조한 후 정제 분리하지 않고 동일 반응기에서 중합반응을 진행시킴으로 인하여 two-pot system 보다 경제성이 클 것으로 기대되었고 이들의 결과를 표 III-17 에 정리하였다. 여기에서 알 수 있듯이 중합반응을 상온 보다는 70 ℃에서 반응시킨 경우가 중합도가 높았고 중합반응 중에 생성된 HCl과 SO_2를 제거하기 위하여 감압시킨 경우가 그렇치 않은 경우보다 분자량이 높았으며 bulky한 구조를 갖는 TMDA인 경우에는 중합도가 다소 작았다 (DADD-6, DADD-8). 한편, 반응 용매를 정제하지 않고 사용한 경우 (DADD-15, DADD-12)에는 정제된 용매를 사용한 경우 보다 다소 분자량의 감소를 확

인 할 수가 있었다. 또한 중합반응 후 고온의 convection oven에서 열처리시킨 경우 약간씩 분자량이 증가함을 관찰할 수 있었는데 이들 결과를 표 III-18에 나타내었다.

표 III-17. One-pot system을 이용한 분리막용 PAI제조

Code	Monomer (TMA)	중합조건	60℃/24hr η_{inh}(dL/g)	300℃-4hr η_{inh}(dL/g)
DADD-6	TMDA/TMDA	70℃-4hr/vac.	0.45	-
DADD-8	TMDA/TMDA	RT-4hr/vac.	0.42	0.60
DADD-9	DA/TMDA	70℃-4hr/vac.	0.75	0.80
DADD-10	DA/TMDA	RT-4hr/vac.	0.61	0.80
DADD-13	DA/TMDA	RT-4hr/vac.	0.52	0.53
DADD-15	4-DA/TMDA	RT-4hr/vac.	0.40	0.50
DADD-11	4-DA/TMDA	70℃-4hr/vac.	0.50	0.53
DADD-12	4-DA/TMDA	RT-4hr/vac.	0.38	0.40

표 III-18. 열처리 온도 및 시간에 따른 분자량 변화

Code	100℃/24hr under vacuum (η_{inh})	150℃/24hr under vacuum (η_{inh})	170℃ 4hr (η_{inh})	180℃ 4hr (η_{inh})	300℃ 4hr (η_{inh})	350℃이상 4hr (η_{inh})
DADD-8	0.42	0.42	0.42	0.55	0.60	insoluble
DADD-9	0.75	0.75	0.75	0.77	0.80	insoluble

표 III-18 에서 알 수 있듯이 열처리하여 분자량이 증가하는 것과 크게 증가하지 않는 경우가 있는데 이는 중합시 단량체의 stoichiometry와 중합체에 함유된 용매 등에 의해서 영향을 받는다고 판단된다. 따라서 중합체 제조 시 다소 분자량이 낮더라도 열처리를 함으로써 고분자량의 PAI를 얻을 수 있음을 확인하였다.

7. 결론

이상의 연구결과를 분야별로 요약하면 다음과 같다.

가. Amoco process에 따른 성형용 PAI 제조

Amoco process에 따라 5 L 반응기에서 최적 반응조건 확립하였다. 또한 확립된 조건에 따라 10 여 가지 이상의 디아민을 반응시켜 PAI copolymer를 제조하고 이들의 물성을 평가한 결과 3-APS와 2,4-TDA를 사용한 경우가 좋은 결과를 나타내었다. 또한 가공성 향상을 목적으로 신규 디아민을 제조하여 이 방법에 적용시킨 결과 고분자량의 PAI copolymer를 제조할 수 있었고 물성을 평가한 결과 우수하였다. 확립된 최적반응 조건 및 제조된 PAI의 물성 평가 결과를 요약하면 다음과 같다.

o 확립된 최적 반응 조건

- 단량체 : ODA/m-PDA (mole ratio 7:3)과 TMAC)
- 반응용매 및 반응농도: NMP, 30 wt%
- 반응온도 및 반응시간 : RT~40 ℃, 3~4 hr
- 분자량 조절제 : TMA (4 mol%)
- 단량체 첨가방식 : TMAC 와 TMA를 혼합하여 첨가
- 이미드화 온도 : 200 ℃
- 이미드화 시간 : 2.5~3 hr
- 분자량 (inh) : 0.52~0.57 dL/g

o 제조된 PAI의 열적 특성 및 가공성 평가 결과

- IDT : 약 400 ℃
- RW (800℃) : 46~57 wt%

- MV (345 ℃ / 10^{-1} rad/sec) : 4.5 x 10^{6} ~1.5 x 10^{7} (poise)
- TS : 1,150~1,300 kg/cm^{2}

나. 직접중합법에 의한 성형용 PAI 제조

직접중합법에 의한 신규 PAI 제조 공정에 따라 5 L 중합반응기를 제작, 사용하여 중합반응 조건을 최적화 하였고 재현성 연구를 수행하였다. 확립된 최적반응 조건 및 제조된 PAI의 물성평가를 요약하면 다음과 같다

o 확립된 최적 반응조건
- 단량체 : ODA/m-PDA (mole ratio 7:3)과 TMA (미정제)
- 반응용매 및 반응농도 : NMP, 23~28 wt%
- 반응온도및 반응시간 : RT~40 ℃, 4~6 hr
- 분자량 조절제 : TMA (약 2 mol%)
- 단량체 첨가 방식 : Diamine 혹은 TMA-Complex의 첨가
- 이미드화 온도 및 시간 : 200 ℃, 3~4 hr
- 분자량 (inh) : 0.52~0.58 dL/g

o 제조된 PAI의 열적특성 및 가공성평가 결과
- IDT : 약 400 ℃
- RW (800 ℃) : 46 ~52 wt%
- MV 345℃ / 10^{-1} rad/sec) : 6.0 x 10^{6}~1.0 x 10^{7} (poise)
- TS : 1,150~1,330 kg/cm^{2}

다. 직접중합법에 의한 분리막용 PAI 제조

- 제조방식 : one-pot system으로 5 L 중합 반응기를 이용한 직접 중합법.
- 반응온도 및 농도 : RT~70 ℃, 10~20 wt%
- 분자량 (inh) : 0.50 ~0.80 dL/g
- 공급량 : 미국 APCI에 시제품 PAI 1 kg(2,000$) 공급 완료.

8. 위탁 연구과제 결과 요약

본 연구에서는 보다 효율적이고 체계적인 연구수행을 위하여 한국과학기술원 김성철 교수팀을 위탁연구팀으로 선정하여 본 연구 수행에 도움이 되는 기초연구를 수행하였다.

과 제 명 : PAIT수지의 성형 가공성에 대한 기초연구

연구책임자 : 김성철

기 간 : 1995. 8. ~ 1996. 7.

가. 목적

성형용 PAI수지는 TMAC를 이용한 산클로라이드법에 의해 제조되고 있으며 이 경우 고가인 TMAC를 원료로 하여 폴리아믹산을 제조한 뒤에 이미드화 시키는 2 단계 반응으로 원료가격 및 복잡한 제조공정으로 인하여 제조단가가 높을 뿐만 아니라 사출성형 시 300 ℃ 이상의 고온에서도 매우 고점도이며 또한 분자량이 증가하는 수지이기 때문에 성형가공기술이 어려워 특수 제작된 성형장비가 요구되는 등의 단점이 있어 탁월한 물성에도 불구하고 광범위한 사용에 제약을 받고 있다.

따라서 이와같은 우수한 물성을 갖는 PAI수지를 이용하여 정밀성형 가공품을 제조하기 위해서는 용융점도를 감소시키는 연구가 필요하다.

본 연구에서는 PAI와 동일한 화학구조를 갖는 PAI oligomer를 분자량에 따라 합성 및 분석하고 이를 Torlon® 4000T 및 Amoco process, 직접중합법에등에 의해서 제조된 PAI에 혼합하여 용융점도의 거동을 조사하였다.

나. 실험

1) Oligomer제조

온도계 Mechanical stirrer, 질소가스 inlet/outlet가 부착된 2L 4구 flask에 정제된 diamine (ODA/m-PDA = 7:3)을 정제된 NMP에 용해한 후 정제된 TMAC를 diamine과의 몰비가 0.9~0.6 까지 변화시키고 end-capping agent인 TMA를 동시에 첨가하였다. Ice bath 하에서 5 시간 교반 후 증류수에서 침전시켜 여과한 후에 60 ℃의 감압 oven에서 24 시간 건조하였다. 이어서 150~200 ℃의 convection oven에서 4~5 시간 동안 이미드화시켜 분말상의 PAI를 IV가 각각 0.36, 0.21, 0.16, 0.12 dL/g인 oligomer를 제조하였다.

2) 시편제조 및 측정

제조된 PAI oligomer는 Torlon 4000T와 이와 동일한 분자량을 갖는 (IV=0.53) Amoco process에 의해서 제조된 PAI 및 직접중합법에 의해 제조된 PAI에 5~30 wt% 범위로 Dry 혼합한 후 가공성을 평가하기 위하여 press를 이용하여 320~330 ℃에서 2 분 동안 RDS 측정시편을 제조하였으며 345℃에서 frequency 변화에 따라 용융점도를 측정하고 비교하였다.

다. 실험결과

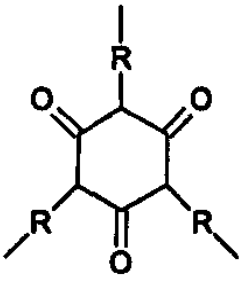
측정결과 Torlon® 4000T 및 Amoco process 또는 직접중합법에 의해 제조된 PAI의 용융점도 1.0×10^7 [poise]에 비해서 IV 0.21 이하인 oligomer를 10 wt% 이상 첨가 시 1.0×10^6 [poise]~3.0×10^6 [poise]로 용융점도가 크게 감소하였다. 그러나 IV가 0.36 즉, 고분자량의 oligomer를 첨가할 경우에는 용융점도 감소에 효과가 적었다. 위의 실

험결과로 부터 분자량이 적은 oligomer를 사용할 경우 용융점도 감소가 커 가공성에 큰 어려움을 겪고 있는 PAI의 가공/성형성을 향상시킬 수 있었다.

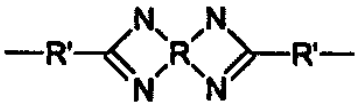
제 2절 신규 PI계 고내열 발포체

고분자 발포체는 고분자 내에 수 많은 기포가 분산되어 밀도가 작은 경량 소재를 뜻하며 쿠션성, 단열 특성, 소음/진동 차단성 등이 매우 우수하기 때문에 수송기기의 구조재는 물론 단열재, 쿠션재, 충격흡수재, 포장재 등의 소재로 다량 쓰이고 있다. 특히, 우주·항공, 잠수함, 특수 선박, 고속전철 등에서는 내열성, 난연성 등이 요구되므로 폴리이미드 발포체 등 난연성이 우수한 특수 내열 발포체가 사용되고 있다.[7~9]

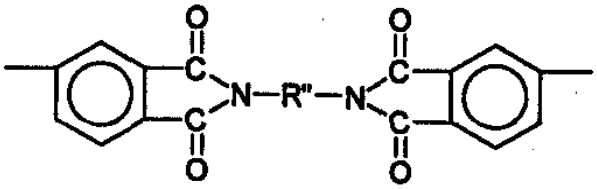
대표적인 내열 발포체로는 polyisocyanurate (3-1), polybenzimidazole (3-2) 및 polyimide (3-3) 등이 있으며, 모두 heterocyclic ring 구조를 갖고 있다.



(3-1



(3-2



(3-3

R, R′, R″ : 알킬 또는 아릴 그룹

현재 상업화되어 있는 PI계 발포체는 대부분이 BTDA계 원료를 사용하여 제조되고 있으며 가장 많이 판매되고 있는 PI 발포체로는 미국의 Imi-Tech Corp.의 「Solimide」이며 연간 30 백만$ 정도 판매되고 있다. 또한 PMMA를 이미드화시켜 만든 polymethacrylimide계 발포체인 「Rohacell」은 Rohm Tech. Inc에 의해 시판되고 있다. 반면 PI계에 비해 유동성이 대폭 개선된 PEI계 발포체의 경우에는, PEI수지 자체의 낮은 용융 점도로 인하여 압출기 내에서 발포가 가능한 연속식 공정에 의해 제조되는 것으로 알려져 있으며 현재 AIREX사에 의해 시판되고 있다. 또한 Dow Chemical Co.에서도 PEI계 발포체에 대한 기초 연구가 완료된 상태로서 scale-up 및 상용화를 검토 중에 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 PEI계 발포체는 Tg가 약 210 ℃ 부근으로서 PI계에 비해 내열성이 떨어지는 단점을 갖고 있다.

국내의 경우 자동차 생산의 급팽창, 중형 항공기 및 고속전철의 개발, 세계 2위의 생산실적을 자랑하고 있는 선박산업 등 수송기기 분야의 세계적인 비교 우위를 고려해 볼 때, 이들 산업의 기술 수준을 향상시켜 국제 경쟁력을 더 높히기 위해서는 경량이면서도 내열, 난연, 단열 특성 등이 우수한 특수 고분자 발포체의 국내 개발이 매우 시급하며 특히 이들 산업 분야에 핵심 부품으로 쓰이는 PI 발포체의 제조기술 및 가공, 응용기술 개발 연구와 함께, 선진국의 기술 예속화 탈피를 위한 독창적인 고내열 고분자 발포체 창출을 위한 연구가 산업 고도화를 뒷받침하기 위해서 필요한 실정이다.

PI계 발포체 제조를 위한 precursors는 대부분 방향족 dianhydride (특히 BTDA)와 두 가지 이상의 diamines 혼합물의 용액 반응으로부터 합성된다. 이때 얻고자 하는 발포체가 내열성, 복원성 및 저온에서의 유연성을 나타내려면 사용되는 diamines과 tetra acid가 낮은 염기도

(basicity)와 산도 (acidity)를 가져야 한다. 얻어진 용액 상의 precursor는 안정하게 저장될 수 있는 분말 상태로 변환되며, 발포는 직접 혹은 간접 가열에 의해서 수행된다. 즉 thermal heating, dielectric heating, microwave heating 및 induction heating 등이 가능하며, 가열과정 중에 생성된 부산물에 의해 기포의 크기, 모양 등이 결정된다. 이때 기포의 구조는 초기에 전구체 (precursor)의 구조, 분자량 등에 의해 조절될 수 있으며, compression에 의해 밀도를 변화시킬 수 있다. 즉, 공정의 변화에 의해 동일한 기본 수지를 사용해도 다양한 종류의 발포체들을 제조할 수가 있다.

본 연구에서는 core 부분과 표면 부분을 동일한 온도로 가열할 수 있는 방법을 연구하였으며 균일한 기포 구조를 갖도록 thermal heating과 microwave heating을 병용하여 발포체를 제조하였다. 즉 발포 과정은 i) thermal oven 내에서의 예비가열, ii) microwave oven에서의 foaming, iii) thermal oven에서의 후 경화 순으로 진행되었다.

1. 실험 재료 및 분석 방법

가. 실험 재료

본 연구에서 사용한 대부분의 시약들은 별도의 정제 과정을 거치지 않고 시약용 상태 그대로 사용하였으며, 제조회사 및 간략한 물성을 표 III-19에 나타내었다.

표 III-19. 사용 단량체의 제조 회사 및 물성

시 약 명	제조회사	등 급	물 성
Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA)	TCI	>95%	mp:224~226 ℃
4,4'-Diamino diphenyl methane (MDA)	TCI	>98%	mp:91 ℃
2,6-Diaminopyridine (DAP)	TCI	>98%	mp:122 ℃
Isophorone diamine (IPDA)	TCI	>99%	cis-, trans-mixture d:0.93
3,3'-Diamino-N-methyl dipropyl amine (DMPA)	Aldrich	>96%	bp : 110 ℃
1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexane (BDAC)	TCI	>99%	cis-, trans-mixture
MeOH	삼전화학	>97%	

나. 분석 방법

o 구조 분석

발포체 제조를 위한 precursor 및 제조된 발포체의 분자 구조는 ^{1}H-NMR (BRUKER AM 300) 및 FT-IR spectrometer (Digi-Lab division FTS 20/80)을 사용하여 확인하였다.

o 열적 성질

제조된 발포체의 열적 성질은 Du Pont 9900 Thermal Analyzer를 사용하여 분석하였으며 DSC(Differential Scanning Calorimeter)에 의해 유리전이 온도를, TGA(Thermo Gravimetric Analyzer)에 의해 분해 온도를 측정하였다.

(측정조건, N_2 유량 : 50 cc/min, 가열속도 : 10 ℃/min)

o 주사전자현미경 관찰

제조된 발포체의 파단 면을 ion sputter를 이용하여 gold coating

처리한 후, Jeol사의 SEM (Scanning Electron Microscope, Model JSM 840A)을 이용하여 기포 구조를 관찰하였다.

다. PI계 발포체 제조

(1) Precursor의 제조

교반기, 온도계 및 reflux condenser가 부착된 2 L flask에 240 ml의 methanol과 120 ml의 물을 넣고 322 g (1mole)의 BTDA를 첨가하였다. 이 용액이 투명하게 될 때 까지 천천히 승온한 후, 1시간 동안 esterification 반응을 수행하였다.

혼합 용액의 반응온도를 40~50 ℃까지 냉각시킨 다음, 43.8 g의 DAP (0.4 mole)과 119 g의 MDA (0.6 mole)를 조금 씩 첨가하면서 60~65 ℃ 까지 승온하였다. 이 온도에서 약 5 분간 반응시킨 후 반응을 종료하였다. 이 반응 혼합물에 소량의 MeOH를 첨가하여 용액의 점도를 감소시킨 후, evaporator를 이용하여 MeOH를 증류시켜 (온도 : 40~50 ℃, 시간 : 1.0 h) 분말 상태의 precursor를 제조하였다. 제조된 precursor를 60 ℃의 온도에서 2 시간 동안 진공 건조하여 잔여 용매를 완전히 제거한 후, sieve를 이용하여 400μm의 균일한 precursor powder를 제조하였다.

(2) 발포체의 제조

PI precursor 미세 분말을 3 mm 두께의 Teflon 판 위에 균일한 두께로 쌓은 후, 150 ℃로 온도가 유지되고 있는 오븐에 넣어 예열 처리하였다. 예열 처리된 PI 분말을 가정용 microwave oven (frequency : 2450 MHz, power out : 600 W)의 중앙 부분에 올려놓고 발포 작업을 수행하였다.

이때 얻어진 PI 발포체는 잘 부서지므로 이를 개선하기 위해 250 ℃의 오븐에 넣고 후경화 반응을 수행하였다.

2. 외국제품 분석

본 연구는 그림 3-3에 나타낸 바와 같은 연구 계획 하에 precursor의 제조, 발포 공정 개발 및 평가 연구로 대별하여 수행되었다.

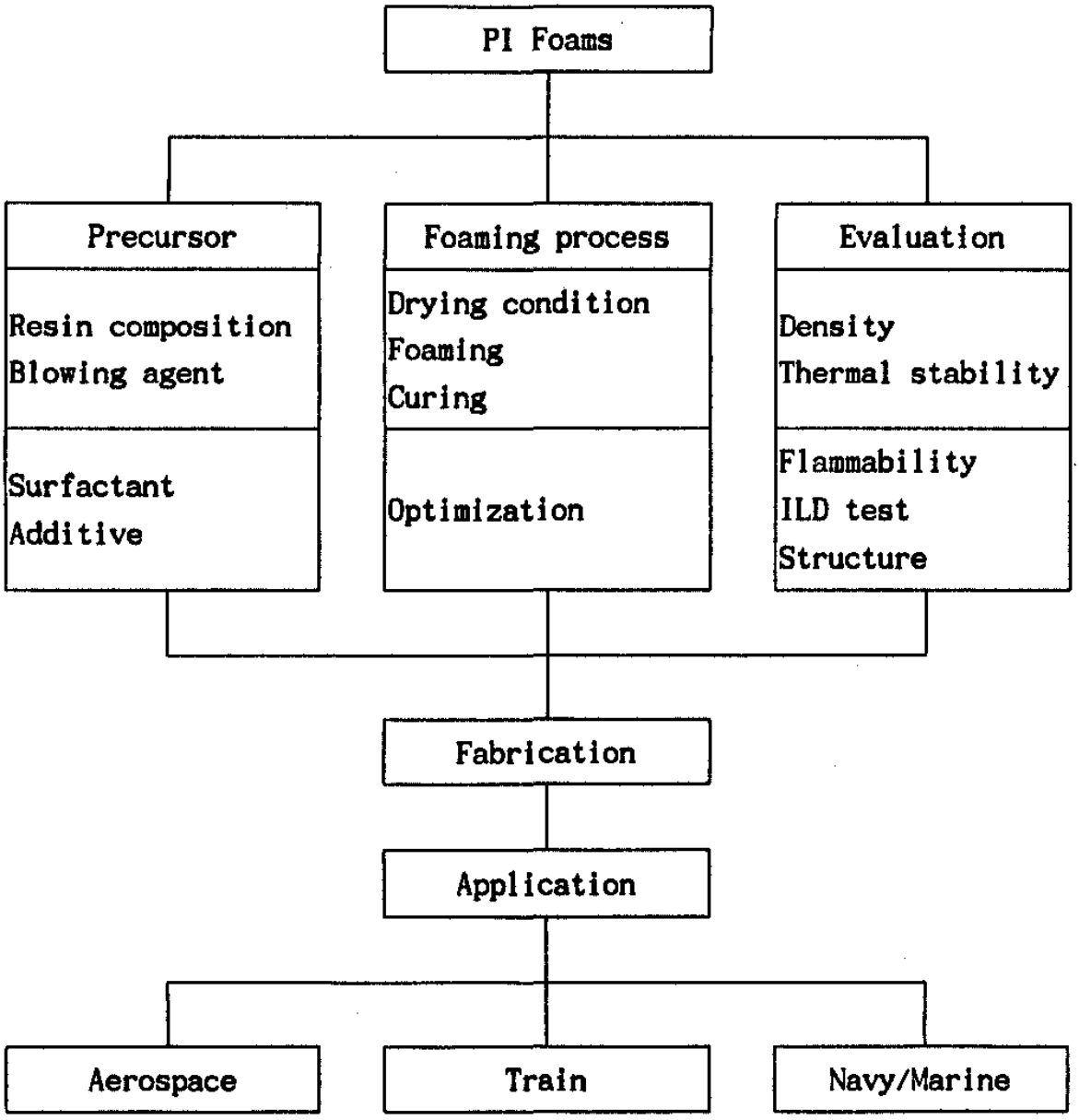


그림 3-3. PI 발포체의 제조 연구.

현재 시판되고 있는 PI 발포체로는 미국 Imi-Tech사가 판매하고 있는 PI 발포체 (상품명 : Solimide)가 거의 대부분을 차지하고 있으며 그 이외에도 Airex사, Schuller International사 등도 최근에 시장에 참여하고 있는 것으로 알려져 있다. 표 III-20에 현재까지 입수된 PI발포체의 현황을 정리하였다. 이중에서 현재 시장 진입 초기 단계에 있는 Airex R-82, Cemofoam, HT-F 및 HT-R의 분석 결과를 설명하면 다음과 같다.

표 III-20. 입수한 견본품의 종류

제조회사	국 명	상 품 명
AIREX-AG	스위스	AIREX® R-82
Cemota	프랑스	Cemofoam*
High Technology Service	미 국	HT-Flexible (HT-F)*
		HT-Rigid (HT-R)*
Imi-Tech Co.	미 국	Solimide® (가장 많이 사용)

* 개발 단계

Airex R-82 : 미국 GE사에서 판매 중인 PEI (상품명 : Ultem)와 동일 구조를 갖는 것으로 밝혀졌으며 압출 가공방법으로 제조되고 있는 것으로 추정된다. 밀도는 0.09 g/cm^3 정도이고 닫힌 기포 구조를 가지고 있다.

Cemofoam : 용매에 녹지 않는 열경화성 PI 수지로서 문헌 조사에 의하면 nadimide 그룹을 말단기에 갖는 올리고머 상태의 PI를 가열하여 제조되며 nadimide 그룹이 분해되면서 방출되는 cyclopentadiene이 발포제로 작용하여 만들어

지는 것으로 추정된다. Cemofoam은 갖힌 기포 구조를 가지며 밀도는 0.15 g/cm^{3}으로서 경질 발포체다.

HT-F 및 HT-R : 용매에 녹지 않았으며 문헌 조사에 의하면 NASA에서 개발한 polyimidesulfone (PIS)으로부터 제조되는 것으로 보인다. NASA의 PIS (상품명 : Techimer 4001)는 기계적 특성이 우수하고 염소계 용매에 대하여 안정하여 가공성이 우수하기 때문에 허니컴 대체, 항공기 내장 및 패널, 구조용 접착제, 매트릭스 수지로 사용될 수 있으며 HTS사에 의해 구조재 및 단열용 발포체로 제조 판매되고 있다. 이 발포체는 371 ℃ (700 °F) 이상에서도 사용 가능한 것으로 보고되어 있다. 그러나 HT-F 및 HT-R은 기포가 불규칙하고 위치에 따라 특성이 차이가 커 아직까지는 저급 수준의 특성을 나타내고 있다.

한편 본 연구에서는 현재 민수용 시장의 90% 이상을 차지하고 있는 Imi-Tech사의 Solimide를 입수하여 분석하였다.

그림 3-4에 Solimide의 NMR spectrum 및 해당되는 구조를 나타내었다. 8.2~8.4 ppm의 peak는 BTDA 내의 H, 7.4~7.6 ppm의 peak는 MDA 페닐환 및 DAP의 H, 4.1~4.2 ppm에 나타난 peak는 MDA methylene의 H peak로 추정된다. 각 peak의 면적 비로부터 계산해 보면 diamine 중 DAP는 약 40 mole%를 차지하고 있는 것으로 나타났으며 이는 특허에 나타난 수치와 일치하였다. 즉, Solimide는 dianhydride로 BTDA, diamine으로 MDA, DAP를 사용하여 제조되며 diamine 중 MDA와 DAP의 비율은 6:4로 나타났으며 문헌 조사에 의하면 Solimide는 밀도, 기포 크기 및 모양 등을 조절하기 위하여 정포제 및 발포제를 소량 사용하는 것으로

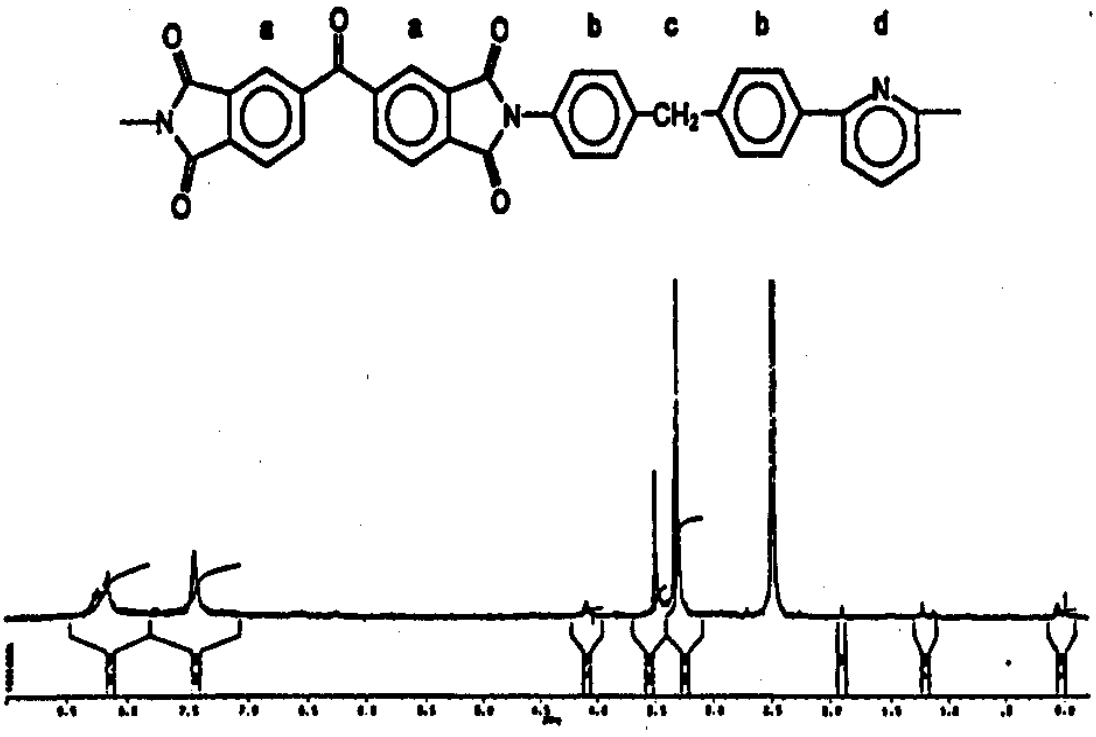


그림 3-4. Solimide의 NMR 스펙트라

알려져 있으며 특허에 나타난 대표적인 정포제로는 Du Pont사의 불소계 정포제 AS-2, 발포제로는 Uniroyal사의 고온 발포제 Celogen HT-550 등이 있다.

그림 3-5는 Solimide의 TGA 실험 결과로서 400 ℃ 부근에서 분해가 일어나기 시작하며 이후 공기 중에서는 급격히 분해가 일어나 600 ℃까지 온도가 올라가면 약 8%의 char가 남으며 질소 중에서는 500 ℃ 부근에서 분해가 서서히 일어나 800 ℃가 되면 약 54% 정도의 char가 남음을 알 수 있다.

그림 3-6은 Solimide의 기포 구조를 보여주는 전자현미경 사진으로서 0.5~1 ㎜ 크기의 불규칙한 기포가 보이고 있다. 그러나 1 단계 연구에서 분석하였던 다른 PI 발포체에 비해서는 기포가 비교적 균일한 것으로 보인다. 전체적으로 볼 때 PI 발포체의 기포는 범용 발포체로 쓰이고 있는 폴리우레탄, EPS, 폴리올레핀 보다 기포 구조가 불규칙한 데 이는 발포 도중에 화학반응이 수반되며 고온에서 발포가 일어나 발포 공정의 조절이 어렵기 때문인 것으로 추정된다. 현재 입수된 Solimide는 소량이기 때문에 기계적, 난연 특성 등은 측정할 수가 없었으며 제조회사의 자료에 나타난 Solimide TA-301의 특성치를 표 III-21에 정리하였다.

최근에 입수된 자료에 의하면 미국의 건축자재 회사인 Schuller International사도 PI 발포체를 판매하고 있는 것으로 나타나 있으나 샘플은 입수하지 못하였으며 자료에 나타난 특성치를 표 III-22에 정리하였다.

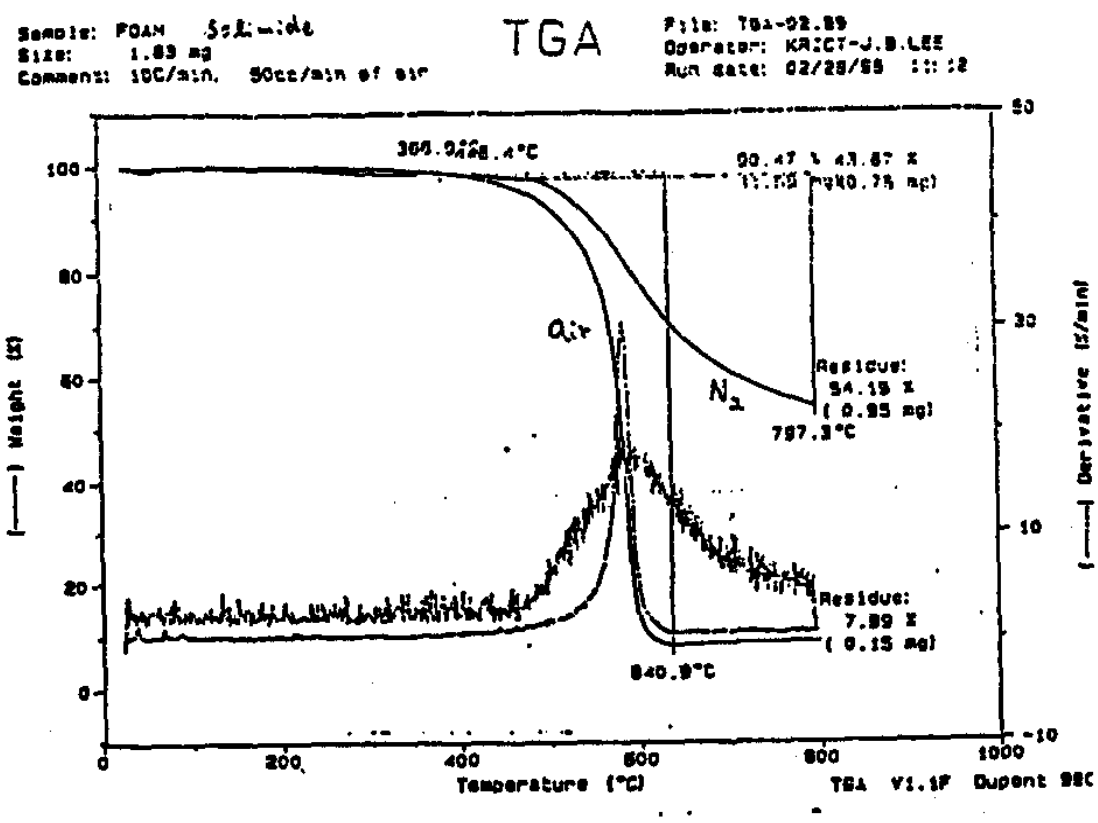


그림 3-5. Solimide의 TGA곡선

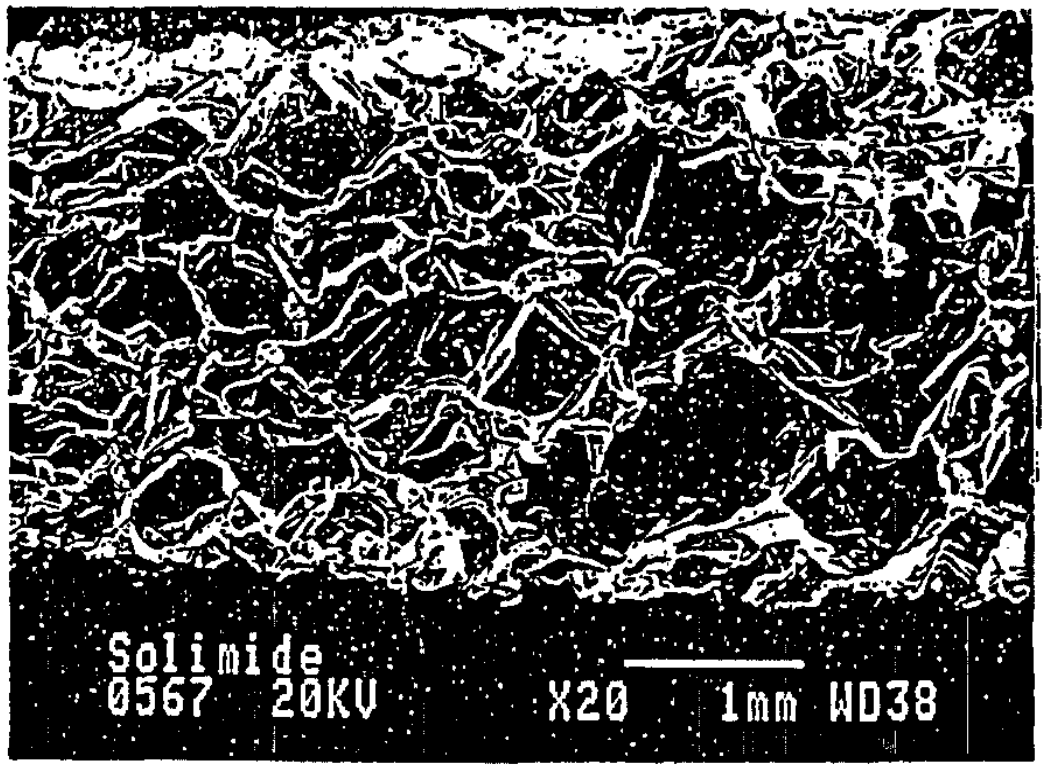


그림 3-6. Solimide 발포체의 전자현미경 사진

표 III-21. SOLIMIDE TA-301의 대표적인 특성치

Property	Test Method	Unit	Typical value
Oxygen index	ASTM D 2863	%	43
Smoke density		Nonflamming	0
Density	ASTM D 3574 Test A	Lb/Ft^3	0.5
Tensile strength	ASTM D 3584 Test E	Lb/in^2	12
Compression force temp.	ASTM D 3574 Test C	Lb/in^2 50% deflection	12
Thermal stability	TGA	% weight loss 200℃	none
Continuous service temp.	100hr, at 260℃	% loss tensile strength	36

표 III-22. Schuller International사의 PI 발포체 특성

	Insulmide	Insulmide CG	Aero-mide
용 도	선박 (bulkhead, 파이프, 덕트)	선박, 수송기, 전자, 건축/토목, 플랜트, 실험실, 저온	항공기 항공기용 단열재 항공기용 복합재 fuselage 단열재
특 성	경량 난연 낮은 열전달, 소음감소, 유연성 무해성 낮은 연기발생 먼지 적음	경량 난연 저온특성 ← ← ← ←	소음감소 낮은 열전달 비소화성 치수안정성 및 강도 낮은 연기발생 및 독성
사용한계온도 (℃)	232		232
형 태	block, sheet 4'x 8' t : ~10"		panel 4'x 8' t : ½~8"
밀도 (kg/m^3)	8.6~11.5	9.6	9.6
열전도도 (BTU.in/hr.ft^2.°F)	0.29 (75°F)	0.32 (75°F)	0.31
수증기 흡수 (%)	1.6	3.3	1.6
Compression set(%)	13.2	3.0	13.2
Compressibility (psi)	1.8	1.2	1.8

3. PI 발포체 제조

가. BTDA/MDA/DAP계 PI 발포체

BTDA/MDA/DAP계 PI 발포체 (상품명 : Solimide, Imi-Tech사)는 현재 상업화되어 있는 PI계 발포체 시장의 대부분을 차지하고 있으며 cost/performance의 balance가 가장 우수한 것으로 평가되고 있다. 이는 MDA가 ODA (oxydianiline) 등의 diamine에 비해서 가격이 저렴하며, 또한 DAP는 고가임에도 불구하고 flexible polyimide의 제조에서 반드시 필요한 heterocyclic diamine이다.

따라서 본 연구에서는 Solimide의 분석 결과를 기초로 하여 대표적인 PI 발포체의 precursor인 BTDA/MDA/DAP계 PI수지를 제조하고 이의 발포 실험을 수행하였다. 개략적인 PI 발포체 제조 단계는 다음과 같다.

- Dianhydride의 에스테르화 (알콜 사용)
- Diamine첨가 및 반응 (precursor 제조)
- 입자 제조
- 예비 가열
- 발포
- 후경화
- 가공

PI계 발포체 제조를 위한 precursor의 제조는, 일반 PI 수지의 제조와는 다른 과정을 거친다. 즉 기존의 PI 수지는 DMAc 혹은 NMP와 같은 aprotic polar solvent 하에서 고분자량의 polyamic acid를 제조한 후, 화학 혹은 단순 가열에 의해 이미드화하여 최종 용도에 적합한 형태(용

액, powder 혹은 film)수지를 제조하는 것으로 알려져 있으나 PI계 발포체 제조를 위한 precursor는 고분자량의 고분자가 아니라, 중합반응 진행중 일단 반응을 종료시킨 oligomer 혹은 monomer reactants이다.

Dianhydride는 용매인 methanol과 반응하여 acid-ester 형태로 사용되며 이것이 diamine과 반응하여 발포체 precursor인 oligomer가 된다.

그림 3-7은 본 연구에서 제조한 BTDA/MDA/DAP (mole ratio : 10/6/4)계 PI precursor의 FT-IR spectrum이다. 진공 오븐에서 건조한 precursor를 입자로 만든 후 KBr pellet을 사용하여 IR spectrum을 얻었다. 그림 3-7에서 알 수 있는 바와 같이 precursor는 primary amine기를 가지고 있는 monomeric reactant와 oligomer로부터 유래된 amide linkage를 동시에 가지고 있음을 알 수가 있었으며, 1780cm^{-1}에서 imide I band가 관찰되지 않는 것으로 미루어 imide ring은 아직 형성되지 않았음을 알 수가 있었다. 또한 3420과 3360 cm^{-1}에서의 두개의 흡수 band로부터 primary amine을, 그리고 1662 cm^{-1}의 band로부터 amide linkage (amide I band)의 존재를 확인할 수가 있었으며 상세한 분석 결과를 표 III-23에 정리하였다.

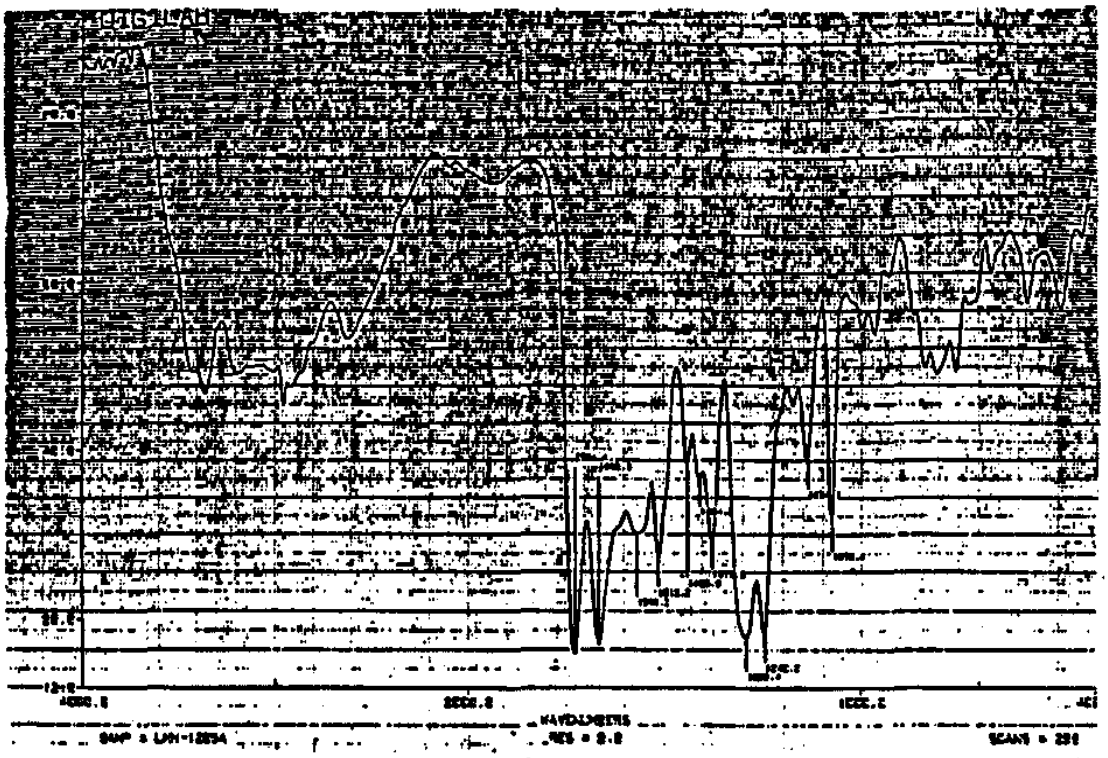


그림 3-7. PI 발포체 전구체의 IR 스펙트라

표 III-23. PI 발포체 precursor의 IR spectrum 분석 결과

Wavenumber (cm^{-1})	Structure
3420, 3360(two bands)	N-H st in primary amines
1724	C=O st in acids and esters
1663	C=O st in amides (amide I)
1620	C=O st between aryl groups
1566	N-C=O st sym (amide II)
1512	-C=N-in heterocyclic ring
1440	$-CH_2$

본 연구에서 제조된 precursor의 고유 점도는 약 0.02~0.07 dL/g 정도였으며 0.07 dL/g 이상일 경우 발포체가 만들어지기 어려웠다. 또한 PI 발포체 제조 연구에 있어서 precursor의 분자량은 발포 양상을 변화시킬 수 있는 중요 인자 중의 하나이다.

Precursor 입자 제조 조건, 즉 건조 조건에 대한 연구는 재현성 있는 precursor의 제조를 위해서, rotary evaporator와 vacuum drying oven의 온도와 시간을 정확히 조절하였으며, 동일 조건 하에서 precursor를 제조, 발포실험에 사용하였다.

나. 신규 PI 발포체

본 연구에서는 앞서 언급한 BTDA/MDA/DAP계 발포체 뿐만 아니라 내열성 발포체로서 우수한 물성을 발현할 것으로 예상되는 신규 PI계 발포체 제조 연구를 수행하였다.

본 연구의 목적은 고가의 heterocyclic diamine인 DAP (100$/ℓb)를 대체할 수 있는 새로운 diamine 단량체의 도입을 통한 신규 PI계 발포체

의 개발 및 물성 향상에 있다.

본 연구에서 DAP를 대체할 수 있는 diamine으로 IPDA, BDAC, DMPA 등 환상 지방족 diamine이 주로 사용되었다. 환상 지방족 diamine은 선형 지방족 diamine에 비해 내열성이 우수하며 방향족 diamine에 비해 유동성이 개선되어 발포 구조를 정밀 조절하기 쉬운 장점이 있다.

표 III-24은 본 연구에서 실험한 PI 발포체 precursor 제조용 원료의 배합율 보여주고 있다. Dianhydride를 BTDA로 고정시키고 diamine의 종류 및 조성을 변화시켰다. 특히 본 연구의 주 목적인 DAP를 대체 내지 사용량을 감소시키기 위하여 IPDA, BDAC, DMPA의 diamine을 각각 0.16~0.36 몰 비로 사용하였다.

Solimide와 IPDA계 precursor의 내열성을 DSC로 조사한 결과 IPDA계 precursor가 Solimide보다 융점이 높음을 알 수 있으며, IPDA 함량을 증가시키면 융점 peak가 여러개 나타났다. 앞서 설명한 바와 같이 precursor는 단량체의 혼합물 또는 분자량이 적은 oligomer 상태의 혼합물이고 IPDA 함량이 증가할 수록 BTDA ester와 MDA, DAP, IPDA 사이의 반응에 의하여 다양한 화합물들이 생성되었음을 알 수 있다.

제조된 precursor powder를 충분히 건조시킨 후 발포 공정을 거쳐 PI 발포체를 제조하였다. 제조 방법으로는 PI precursor 입자를 테프론 판위에 놓고 잘 다진다. 이때 옆으로 퍼지는 것을 방지하기 위하여 둘레를 감싸고 다지면 편리하다. 다음에 이를 150 ℃ 열풍식 오븐에서 3 분 동안 예비가열을 실시한 후 2450 MHz로 작동되는 가정용 microwave oven에 넣어 ON/OFF 상태로 발포를 일으킨다. ON/OFF를 실시하면 국부적인 과열이 방지되어 균일한 발포체가 제조되었다. Microwave oven에서 발포가 일어난 발포체는 잘 부서지므로 250 ℃로 온도가 조절된 오븐에서 경화시켜 발포체의 복원력을 향상시킬 수 있었다.

표 III-24. PI foam의 code 및 조성 (mole ratio)

Code	BTDA	MDA	DAP	IPDA	BDAC	DMPA
IPDA-1	1	0.54	0.3	0.16	0	0
IPDA-2	1	0.54	0.2	0.26	0	0
IPDA-3	1	0.54	0.1	0.36	0	0
BDAC-1	1	0.54	0.3	0	0.16	0
BDAC-2	1	0.54	0.2	0	0.26	0
BDAC-3	1	0.54	0.1	0	0.36	0
DMPA-1	1	0.54	0.3	0	0	0.16
DMPA-2	1	0.54	0.2	0	0	0.26
DMPA-3	1	0.54	0.1	0	0	0.36

Precursor로부터 최종 발포체까지 일어나는 화학구조 변환을 체계적으로 알아보기 위하여 IPDA-1에 대하여 precursor 상태로부터 최종 발포체까지의 변화를 IR, 무게 변화, 열분석을 통하여 분석하였다.

Precursor와 microwave oven에서의 발포가 끝난 상태를 IR로 조사한 결과 precursor에서는 COOH peak가 크게 보이는데 반하여 발포 후에는 1780 cm^{-1} 부근의 이미드 그룹 특성 peak가 보이기 시작하고 있음을 알 수 있다. 그러나 이미드 특성 peak는 매우 작기 때문에 이미드화가 적게 된 상태에서 발포가 완성되었음을 알 수 있으며, 이미드 특성 peak는 10분의 경화에서 크게 커짐을 알 수 있다. 따라서 대부분의 이미드화는 250 ℃의 경화 과정에서 일어나며 발포에 관여하는 물 및 알콜은 매우 적은 양임을 알 수 있다. 표 III-25에 IPDA-1의 IR spectrum을 분석하여 정리하였다.

표 III-25. IPDA-1 foam의 IR spectrum 분석 결과

Wavenumber (cm^{-1})	Assignment
3420, 3360 (two band)	N-H st of primary amines
3380-3450	NH st of amide
1780	C=O of imide
1274	C=O st of esters
1270	C=O of imide
1670	C=O of amide
1663	C=O st of amines (amide I)
1620	C=O st between aryl groups
1566	N-C=O st sy(amide II)
1512	-C=N-of heterocyclic ring
1440	$-CH_2$
830-880	aryl C-H
715-720	C-N imide ring

IPDA계 발포체 제조 공정에 따른 무게 감소를 TGA로 측정한 결과 microwave oven에서 발포가 일어나면 약 5% 정도의 무게 감소가 일어나며, 250 ℃에서 10분 정도의 경화가 진행되면 15~20%의 무게 감소가 일어난다. 즉 앞서 IR 측정 결과와 같이 물과 알콜이 빠져나가는 이미드화 반응은 250 ℃ 경화 초기 과정에서 대부분이 일어났음을 알 수 있다. IPDA 양이 증가할 수록 동일 조건에서 무게 감소가 크며 이미드화가 더 쉽게 일어나기 때문인 것으로 보인다.

IPDA계 발포체의 공정 단계별 시료를 TGA로 무게의 감소를 측정한 결과 microwave oven에서 발포 직후의 시료는 200 ℃ 부근에서 이미드화에 따른 무게 감소가 크며 250 ℃에서 경화시킨 시료는 400 ℃까지는 무게 감소가 없으며 450 ℃ 부근에서 분해가 일어나기 시작하여 800 ℃에서 44~46%의 char가 남아있으며 60분 동안 경화시킨 발포체가 약간 느

리게 분해됨을 알 수 있었다.

IPDA계 PI 발포체의 기포 구조를 전자현미경으로 살펴 본 결과 IPDA의 함량이 적은 IDPA-1일 경우 기포크기는 약 0.5~1 ㎜ 정도로 비교적 균일한 구조를 보여주고 있다. IPDA 함량이 많은 IPDA-3일 경우는 기포 크기의 분포가 더 크며 기포가 형성되지 못한 부분도 많이 나타나있다.

한편 IPDA를 대체하여 BDAC를 사용하여 제조한 발포체도 DAP, IPDA계 발포체와 비슷한 조건에서 발포가 일어났다. BDAC-1 발포체의 구조를 IR로 확인 한 결과, 1780 cm^{-1}의 이미드 피크가 보이며 다른 피크들도 IPDA계 발포체와 비슷한 위치에서 관찰되었다.

BDAC계 발포체의 기포 구조를 전자현미경으로 관찰한 결과 IPDA계 발포체에 비해서 기포 크기는 비슷하였으나 모양은 불규칙하며 BDAC가 많이 사용될 수록 더 불규칙해짐을 알 수 있다. BDAC계 발포체의 열적 성질을 DSC로 측정한 결과 BDAC가 많이 사용될 수록 유리전이 온도는 267 ℃에서 247 ℃로 감소함을 알 수 있었다. 즉 BDAC 양이 증가할 수록 지방족 그룹의 함량이 증가하여 내열성이 감소하고 있다. BDAC계 PI 발포체의 열분해성을 TGA로 실험한 결과 BDAC 함량이 증가할 수록 열분해는 쉽게 일어나나 열분해 온도는 400 ℃ 이상으로서 매우 높음을 알 수 있었다. 특히 800 ℃에서의 잔유량은 46~52% 정도로 char yield가 매우 높게 나타났다. 이상의 실험 결과 고가인 DAP를 대체하여 IPDA, BDAC계 디아민을 사용하여도 발포체는 제조할 수 있으나 기포 구조를 조절할 수 있는 기술에 대하여 연구가 더 필요하며 원료의 구조상 DAP에 비해서는 Tg 및 내열 특성이 약간 떨어지는 것으로 나타났다.

다. 촉매를 사용한 PI 발포체 제조

IPDA, BDAC등과 같은 amine을 사용하여 PI 발포체의 제조가 가능

하였지만 제조된 발포체의 T_g와 내열성이 떨어지는 문제점이 나타났다. 이와 같은 문제점을 해결하고 난연성과 내열성이 우수하며, 기포의 크기와 분포가 일정한 PI 발포체를 제조하기 위하여 DAP를 전혀 사용하지 않으면서 촉매를 사용하여 PI 발포체를 제조하고 제조된 발포체의 물성을 평가하였다. 촉매로는 IQ와 MID를 사용하였고, 사용량은 dianhydride와 diamine을 합한 양의 0.4~12 phr을 사용하였다.

· IQ를 촉매로 사용한 PI 발포체 제조

표 III-26에 IQ를 촉매로 사용하여 합성된 PI precursor의 고유 점도 및 발포 여부, 발포체의 물성을 나타내었다. 표 III-26에서 보는 바와 같이 PI precursor의 고유 점도와 용점은 각각 0.03~0.06 dL/g와 110~120 ℃를 나타내었다.

또한, microwave oven에서 발포체를 제조하는 경우에 IQ를 2 phr 이하로 사용한 것이 발포가 잘 일어났다. 난연성은 모든 조성에서 우수하게 나타났으며, 유연성은 2~4 phr의 촉매를 사용한 경우가 좋았다. 즉, 촉매를 소량 사용하는 것만으로도 발포가 잘 일어나고, 난연성과 유연성이 우수한 PI 발포체를 얻는 것이 가능하다는 것을 알았다.

한편, 발포체의 제조 과정에서 예비가열, 발포, 후경화 조건등이 제조된 발포체의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 PI precursor를 제조하고 물성 변화를 살펴보았다.

표 III-25. 촉매 IQ의 사용량에 따른 PI 발포체 물성 변화

Code	IQ (phr)	IV of Precursor (dL/g)	Foaming Condition (on/off time)	Microwave Foaming	Non Flammability	Flexibility
I-1	12	0.053	50s/20s	bad	excellent	good
I-2	8	0.053	50s/20s	worst	excellent	good
I-3	4	0.061	50s/20s	bad	excellent	excellent
I-4	2	0.033	50s/20s	excellent	excellent	excellent
I-5	0.4	0.042	50s/20s	good	excellent	bad

- Composition : BTDA/MDA = 1/1 mole
- Reaction condition : 62℃/70 min, 82℃/6 min
- Drying condition : 80℃/2h
- Preheating condition : 100℃/30 min
- Curing condition : 200/250/280℃, 1/1 h

표 III-27에 다른 모든 조건은 동일하게 하고 예비가열 조건을 변화시키면서 제조한 PI 발포체의 물성을 나타내었다. 표 III-27에서 보는 바와 같이 예비가열을 120 ℃에서 5 분 동안 가열한 것이 microwave oven 내에서 발포가 가장 잘 일어났으나 기포의 크기와 분포는 만족할 만한 수준은 아니었다. 표 III-28에는 IQ를 촉매로 사용하여 예비가열과 microwave oven에서의 발포 조건을 변화시키면서 제조한 PI 발포체의 물성을 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 예비가열을 140 ℃에서 13 분 동안 가열하고 microwave oven내에서 on/off time을 40/20 sec로 조절하여 발포한 것이 발포가 가장 잘 일어나며 기포의 크기는 작지만 분포가 균일한 발포체를 얻을수 있었다. 또한 Teflon 판위에 loading한 PI precursor의 표면이 완전히 용융되지 않는 범위 내에서 예비가열을 오래 시키는 것이 기포의 크기와 분포가 균일한 발포체를 얻는 것이 가능하다는 것을 알았다. 이와같은 결과로부터 물성이 우수한 발포체를 제조하기 위하여는 예비가열 뿐만 아니라 다른 모든 공정의 조건이 적절하여야만 최종적으로 우수한 PI 발포체를 제조할 수 있었다.

· MID를 촉매로 사용한 PI 발포체 제조

IQ 이외의 촉매를 선정하기 위하여 MID를 촉매로 사용하여 PI 발포체를 제조하고 물성을 조사하여 표 III-29에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 PI precursor의 고유 점도는 0.03~0.04 dL/g 이었다. 또한, microwave oven에서 발포체를 제조하는 경우에 MID를 1 phr 이하로 사용한 것이 발포가 일어나며 예비가열이 140 ℃에서 10 분 이하인 것만 발포가 가능하였으나 제조된 발포체의 기포 크기와 분포가 불균일하였다.

표 III-27. Preheating time과 cell size와의 관계

Code	Preheating Condition	Foaming Condition (on/off time)	Curing Condition	Microwave Foaming	Cell Size After Foaming	Cell Size After Curing
PH-1	120℃/3 min	50s/20s	250℃/2h	good	irregular	irregular
PH-2	120℃/5 min	50s/20s	250℃/2h	excellent	irregular	irregular
PH-3	120℃/7 min	50s/20s	250℃/2h	good	irregular	irregular
PH-4	120℃/9 min	50s/20s	250℃/2h	good	irregular	irregular
PH-5	120℃/11 min	50s/20s	250℃/2h	good	irregular	irregular

- Composition : BTDA/MDA = 1/1 mole, IQ 1(phr)
- Reaction temperature and time : 70℃/1.3 h, 70℃/10 min
- Drying temperature and time : 80℃/2 h

표 III-28. IR를 사용한 PI 발포체 물성

Code	IV (dL/g)	Preheating Condition (℃/min)	Foaming Condition (on/off time, sec)	Microwave Foaming	Remarks
I-1.2-1	0.0487	140/7	40/20	good	cell size가 작고 균일
I-1.2-2	0.0487	140/9	40/20	bad	cell size가 작고 불균일
I-1.2-3	0.0487	140/11	40/20	excellent	cell size가 작고 균일
I-1.2-4	0.0487	140/13	40/20	excellent	cell size가 작고 균일
SI-1.2-1	0.0487	140/13	40/20	good	I-1.2-1의 scale up cell size가 부분적으로 불균일

- Composition : BTDA/MDA = 1/1 mole
- Catalyst : IQ 1.2 phr
- Reaction condition : 52℃/70 min, 52℃/5 min
- Drying condition : 80℃/2h
- Curing condition : 242℃, 2h
- Density of SI-1.2-1 : 0.0188g/cm^3

라. 발포제(Blowing agent, BA)를 사용한 PI 발포체 제조

앞의 실험 결과로 부터 알 수 있는 바와 같이 촉매 만을 사용하여 PI 발포체를 제조하는 경우에 기포의 크기를 조절하는데 한계가 있음을 알았다. 기포의 크기 및 밀도를 조절하고 또한 기포의 분포가 균일한 PI 발포체를 제조하기 위하여 발포제를 사용하였다. 발포제는 열분해 온도가 높은 Unicell HCC를 사용하여 발포제가 PI 발포체에 미치는 영향을 살펴 보았다.

표 III-30에는 발포제를 0.5 phr 사용하고, 예비가열과 microwave oven에서의 발포 조건을 변화시키면서 제조한 PI 발포체의 물성을 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 예비가열 140 ℃에서 15 분 이상 가열하여도 발포가 잘 일어났다. 즉, 발포제가 PI precursor 내에 균일하게 분포되어 예비가열 시간이 길어도 발포가 잘 일어나는 것으로 부터 선정한 발포제가 본 연구에 적합하다는 것을 알았다. 그러나, 발포제로 인하여 발포가 너무 급격히 일어나서 기포의 크기를 조절하는데 어려움이 있었으며 제조된 발포체가 딱딱하고 색깔이 변하는 문제가 발생을 하였다. 이와 같은 현상은 발포제의 사용량이 너무 많았던 것에 원인이 있는 것으로 추측되며, 발포제의 양을 줄이고 정포제를 사용하면 쉽게 해결을 할 수 있을 것으로 생각된다.

마. 정포제(Surfactant, SF)를 사용한 PI 발포체 제조

발포제만을 사용하여 나타났던 문제점을 해결하기 위하여 불소계 정포제를 사용하여 PI 발포체를 제조하였다.

표 III-31에는 정포제를 2 phr 사용하고, 예비가열과 microwave oven에서의 발포 조건을 변화시키면서 제조한 PI 발포체의 물성을 나타내었다. 표 III-31에서 보는 바와 같이 정포제를 사용하지 않은 경

표 III-28. 촉매 MIB를 사용한 PI 발포체의 물성

Code	MIB Content (phr)	IV (dL/g)	Preheating Condition (℃/min)	Foaming Condition (on/off time, sec)	Microwave Foaming	Remarks
M-1	0	0.038	140/13	120/30, 80/20	-	Foaming 불가
M-2	0.5	0.037	140/7	40/20	good	
M-3	1	0.040	140/10	40/20	good	
M-4	2	0.035	140/10	40/20	-	Foaming 불가
M-5	4	0.038	140/10	40/20	-	Foaming 불가
M-6	8	0.041	140/12	40/20	-	Foaming 불가

- Composition : BTDA/MDA = 1/1 mole
- Catalyst : MIB 0-8 phr
- Reaction condition : 82℃/70 min, 82℃/10 min
- Drying condition : 80℃/2h
- Particle size of precursor : 400㎛
- Curing condition : 242℃, 2h

표 III-30. 발포제를 사용한 PI 발포체의 물성

Code	BA (phr)	Preheating Condition (℃/min)	Foaming Condition (on/off time, sec)	Microwave Foaming	Remarks
B-1	0.5	140/13	80/20	good	Cell size가 일부 불균일
B-2	0.5	140/13	140/20	good	Cell size가 일부 균일
B-3	0.5	140/15	50/20	good	Cell size가 일부 불균일
B-4	0.5	140/17	50/20	good	Cell size가 일부 불균일
B-5	0.5	140/17	120/20	good	Cell size가 일부 불균일

- Composition : BTDA/MDA = 1/1 mole
- Catalyst : IQ 1 phr
- Reaction condition : 82℃/70 min, 82℃/10 min
- Drying condition : 50℃/3h
- Particle size of precursor : 300㎛
- Curing condition : 242℃, 2h

우에는 발포가 가능한 최대 예열 시간이 13 분 이었지만, 정포제를 사용함으로써 예비가열을 16 분으로 연장을 할 수 있었다. 예열 시간은 발포에 매우 중요한 영향을 미친다. 즉, 예열 시간이 길어지면 길어질수록 Teflon 판에 loading된 PI precursor 전체가 균일하게 예열이 되어 발포가 잘 일어나며, 제조된 발포체의 기포의 크기와 분포를 원하는 대로 조절할 수 있다. 정포제를 2 phr 사용하여 발포체를 제조한 결과 전체적으로 기포의 크기가 작게 나타났는데, 이와 같은 현상은 정포제의 사용량이 많아서 기포가 커지기도 전에 기포를 안정화시켰기 때문이며, 정포제의 사용량을 줄이면 쉽게 해결될 것으로 생각된다.

바. 발포제와 정포제를 사용한 PI 발포체 제조

발포체의 모든 물성은 발포체를 이루고 있는 기포의 크기와 분포에 영향을 받는다. 우수한 물성을 나타낼 수 있는 적절한 크기의 기포가 균일하게 분포된 발포체를 얻기 위하여 발포제와 정포제를 동시에 사용하여 PI precursor를 합성하였다. 아래에 촉매의 종류에 따른 PI precursor의 합성 조건, 발포 조건 및 발포체의 물성에 관하여 자세히 설명하였다.

촉매로 IQ를 사용하여 발포체를 제조하여 발포제 및 정포제가 PI 발포체의 물성에 미치는 영향을 살펴 보았다.

표 III-32에 발포제 및 정포제의 함량을 변화시키고, 예비 가열조건과 microwave oven에서의 발포 조건을 변화시키면서 제조한 PI 발포체의 물성을 나타내었다. 표 III-32에서 보는 바와 같이 발포제와 정포제를 동시에 사용함으로써 예비가열을 18 분 동안 가열하여도 발포가 잘 일어났으며, 또한, 발포체의 물성도 우수하였다. 이렇게 제조된

표 III-31. 정포제를 사용한 PI 발포체의 물성

Code	SF (phr)	Preheating Condition (℃/min)	Foaming Condition (on/off time, sec)	Microwave Foaming	Remarks
S-1	2	140/10	70/20	good	Cell size가 일부 불균일
S-2	2	140/15	80/20	good	Cell size가 작고 균일, brittle
S-3	2	140/18	90/20	good	Cell size가 작고 불균일

- Composition : BTDA/MDA = 1/1 mole
- Catalyst : IQ 1 phr
- Reaction condition : 82℃/30 min, 82℃/10 min
- Drying condition : 50℃/3h
- Particle size of precursor : 300㎛
- Curing condition : 270℃/70 min

PI 발포체의 밀도는 같은 조성에서도 예열 시간에 따라 0.010~0.020 g/cm^{3}였다. 발포체의 기포의 크기와 분포는 예열 시간과 발포 조건에 영향을 받았으며, 정포제를 0.2 phr 사용한 경우에는 예열을 16 분 동안 시키고, microwave oven의 on/off time을 180/30 sec로 발포를 시킨 것이 가장 좋았다. 정포제를 0.1 phr 사용한 경우에는 예열을 18 분 동안 시키고, microwave oven의 on/off time을 120/30 sec로 발포를 시킨 것이 가장 우수하였다. 이와 같은 결과로 부터, 발포체의 기포의 크기와 분포를 조절하기 위하여는 두가지 이상의 인자를 모두 잘 조절하여야 한다는 것을 알 수 있다. 발포체의 색깔은 후 경화 시의 온도 및 시간에 크게 영향을 받았으며, 대부분이 노랑색 또는 짙은 노랑색을 띠고 있는데 이것은 화학 구조에 기인하는 것으로 판단된다.

표 III-32. 발포제 및 정포제를 사용한 PI 발포체의 물성

Code	Preheating Condition (℃/min)	Foaming Condition (on/off time, sec)	Microwave Foaming	Density (g/cm^3)	Remark
Z-0.2-1	140/18	55/20	good	0.010	some irregular
Z-0.2-2	140/13	53/20	good	0.018	some irregular
Z-0.2-3	140/18	120/30	good	0.020	some irregular
Z-0.2-4	140/18	180/30	excellent	0.011	regular
Z-0.1-1	140/18	80/30	bad	0.015	irregular
Z-0.1-2	140/18	50/20	good	0.015	some irregular
Z-0.1-3	140/18	120/30	good	0.013	regular

- Composition : BTDA/MDA = 1/1 mole
- Blowing Agent : 0.2 phr, Surfactant : 0.1, 0.2 phr (Z-0.2 : SF 0.2 phr, Z-0.1 : SF 0.1 phr)
- Reaction condition : 82℃/70 min, 82℃/10 min
- Drying condition : 80℃/3h
- Particle size of precursor : 300㎛, - Curing condition : 250℃/1 h, 285℃/1 h

위와 같이 여러 가지 조건을 변화시키면서 제조한 PI 발포체는 자소성을 갖는 우수한 난연성을 나타내었다. 또한, 고가인 DAP를 완전히 대체하고, 발포체를 이루고 있는 기포의 크기와 분포가 균일하며 0.01 g/cm^3 정도의 밀도를 갖는 우수한 PI 발포체를 얻기 위하여는 각 공정에서의 최적 조건을 확립하는 것이 필수적이라는 것을 알 수 있었다.

4. 각 공정별 최적 제조 조건 확립

앞 절에서 살펴 본 바와 같이 PI 발포체는 아래와 같이 7 단계의 매우 복잡한 공정을 거쳐서 제조되며, 물성이 각각의 공정에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 물성이 우수한 PI 발포체를 제조하기 위하여는 각 공정의 최적 조건을 확립하는 것이 매우 중요하다.

- Dianhydride의 에스테르화
- Diamine, 촉매 및 각종 첨가제의 첨가 및 반응 (precursor 제조)
- 입자 상태의 precursor제조
- 예비 가열
- 발포
- 후경화
- 가공

각 공정별로 PI 발포체의 물성에 영향을 미치는 요인을 자세히 살펴보면 다음과 같다.

가. Dianhydride의 에스테르화

PI 발포체를 제조하기 위한 첫번째 단계는 dianhydride를 적절한

esterifying agent를 사용하여 esterification을 시키는 것이다. 이 때 사용되는 esterifying agent로는 물, MeOH, EtOH와 isopropyl alcohol 등 비점이 낮은 alcohol이 사용이 되며, 사용량은 dianhydride 1 mole에 대하여 8~15 mole이 사용된다. 즉, esterifying agent의 양에 따라 dianhydride의 esterification 정도가 결정이 된다. PI 발포체의 제조에 있어서 일반적으로 사용되는 esterifying agent는 MeOH와 EtOH이다. 본 연구에서는 esterifying agent로 H_2O와 MeOH의 혼합 용매 또는 MeOH를 단독으로 사용하였다. 사용량은 dianhydride 1 mole에 대하여 8 mole을 사용하였다.

나. Precursor 제조

앞의 공정에서 반응을 시킨 dianhydride-ester에 diamine을 첨가하여 PI oligomer를 합성하는데, 이 공정에서 중요한 인자는 다음과 같다.

- BTDA/MDA mole 비
- Diamine과 촉매의 투입 순서
- 촉매의 종류 및 사용량
- 정포제의 종류 및 사용량
- 발포제의 종류 및 사용량

PI precursor는 dianhydride-ester와 diamine을 반응시켜 합성을 한다. 이 때, dianhydride와 diamine을 1:1 mole 비로 사용하는 것이 가장 적합하였다.

반응의 효율을 높이고, 반응 시간을 줄이며 궁극적으로는 고가의 DAP를 대체하는 역할을 하는 촉매를 선정하기 위하여 종류와 사용량을 변화

시면서 PI 발포체를 제조하고 물성을 평가하였다. 그 결과, IQ와 MID를 dianhydride와 diamine을 합한 양의 2 phr 이하로 사용한 것이 가장 좋은 물성을 나타내는 발포체를 얻을 수 있었다. 반응 도중에 촉매를 diamine과 동시에 투입하는 것이 우수한 발포체를 얻을 수 있었다.

발포체를 이루고 있는 기포의 크기와 분포는 정포제의 종류와 사용량에 따라 큰 영향을 받는다. 시판되고 있는 정포제는 그 종류가 다양하므로, 발포체 제조의 용도에 적합한 정포제를 선정하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 기존에 출원된 특허를 면밀히 조사하여 불소를 포함하고 있는 비이온계 정포제를 선정하였다. 또한, 정포제의 사용량에 따른 실험을 수행하여 2 phr 이하로 사용하는 것이 적합하다는 것을 알았다. 정포제를 2 phr 보다 많이 사용하게 되면 기포의 크기가 너무 작아서 원하는 밀도를 갖는 발포체를 제조하는 것이 불가능하였다.

정포제와 마찬가지로 발포 공정에 큰 영향을 미치는 발포체는 열분해 온도가 높은 것이 좋으며, 사용량은 1 phr 이하가 좋다. 발포제를 1 phr 보다 많이 사용하면 발포의 속도가 너무 빠르므로 발포를 제어하는 것이 어려우며, 기포가 너무 커져서 우수한 물성을 얻기 어렵다.

다. 입자 상태의 precursor 제조

Dianhydride, diamine, esterifying agent, 촉매, 정포제 및 발포제를 사용하여 합성한 PI precursor는 용액 상태로 얻어지고 용매를 건조시켜 입자 상태를 만드는데, 이 공정에서 중요한 인자는 다음과 같다.

- Precursor의 입자 제조 방법 및 크기
- Precursor의 분자량

PI 발포체는 입자 상태의 precursor를 이용하여 제조하므로 용매를

제거하는 공정이 필수적이다. 공장에서는 용매의 건조에 spray dryer를 사용하지만, 본 연구에서는 rotary evaporator와 진공오븐을 사용하여 용매를 완전히 제거하였다. PI precursor는 용매를 건조하는 과정에서 온도가 너무 높고, 시간이 길면 반응을 일으켜 분자량이 증가하여 발포가 되지 않는 경우가 있으므로 건조 조건을 적절히 조절하여야 한다. 본 연구에서는 rotary evaporator에서 건조 온도와 시간을 변화시키면서 실험을 수행하여 precursor의 상태를 살펴본 결과, 50~60 ℃에서 1~2 시간 건조 시키는 것이 가장 적합하였다.

라. 예비 가열

PI precursor를 이용하여 발포체를 제조할 때, 예비 가열의 조건에 따라 발포체를 이루고 있는 기포의 크기 및 분포, 발포체의 물성이 큰 영향을 받는다. 예비 가열 조건은 precursor의 조성에 따라 크게 변화하였으며, 같은 온도에서도 가열하는 시간에 따라 기포의 크기와 분포가 각기 다른 발포체가 얻어 졌다. 이와 같은 결과로 부터 예비 가열 온도는 100~140 ℃가 적절하다고 판단되지만, 시간은 precursor의 조성에 따라 실험을 통하여 결정을 하는 것이 가장 바람직하다. 예비 가열 시간은 최대한 길게 하는 것이 기포의 크기와 분포가 좋은 발포체를 얻을 수 있으므로 온도에 따라 여러 가지로 시간을 변화시키면서 실험을 수행하여 적절한 시간 조건을 잡아야 한다. 본 연구에서는 140 ℃에서 예열을 하는 경우에는 5~20 분 정도 가열을 하였을 때 가장 좋은 발포체를 얻었다.

마. 발포

PI 발포체 제조에 사용되는 발포 방법으로는 3 가지가 있는데, 본

연구에서는 주로 microwave oven을 사용하여 발포를 수행하였다. Microwave oven으로 발포체를 제조할 때, 제조된 발포체의 물성은 다음과 같은 인자에 영향을 받는다.

- Microwave의 output power
- On/off time

발포 공정에서는 microwave의 output power와 precursor의 양이 제조된 발포체의 물성에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 frequency가 2450 MHz이고 output power가 600W인 가정용 microwave oven을 사용하여 precursor의 양과 microwave의 on/off time에 따른 발포체의 물성 변화를 살펴보았다. 발포에 사용된 microwave의 output power를 정확히 측정하는 것이 매우 어렵기 때문에, on/off time을 변화시켜 간접적으로 발포에 사용되는 microwave의 양에 따른 발포체의 물성 변화를 살펴보았다. 우수한 발포체를 얻기 위한 발포 조건은 precursor의 조성, 예열 시간 등에 따라 달라졌으며, 본 연구에서는 최초의 microwave의 on time을 발포가 최대한으로 일어날 때까지의 시간으로 결정을 하였다. 이렇게 결정된 시간은 precursor의 조성에 따라 다르지만 100~120 초 사이에서 발포가 최대로 일어났다. 한편, off time은 20~50 초 사이에서 실험을 수행하여 결정을 하였다.

바. 후 경화

열을 가하여 발포체를 제조하는 공정과는 달리 microwave oven에서 발포된 발포체는 단지 기포만 형성되어있는 부서지기 쉬운 상태이므로 후 경화가 필요하며, 후 경화 조건은 다음과 같은 인자에 영향을 받는다.

- Temperature 및 time
- N_2 gas purge 여부

후 경화 공정은 건조 오븐에서 이루어지며, microwave oven에서 발포된 기포의 imidization을 일으켜 발포체의 기계적 강도를 나타내게 해준다. 이 때, 후 경화 온도가 너무 높으면 발포체의 일부가 산화되어 기계적 강도를 떨어뜨리며, 온도가 너무 낮으면 imidization이 충분히 일어나지 않아서 우수한 기계적 강도를 얻는 것이 불가능하다. 본 연구에서는 기포의 imidization을 완전히 시켜 우수한 물성을 나타내는 발포체를 제조하기 위한 조건을 얻기 위하여 온도 및 시간을 변화시키면서 후 경화 실험을 수행하였다. 실험 결과, 후 경화 온도는 220~270 ℃, 시간은 온도에 따라 달라졌으나 1~3 시간 정도가 적절하였다.

후 경화 과정 중에 질소의 주입 여부는 발포체의 산화와 색깔에 큰 영향을 미친다. 특히, 260 ℃ 이상의 높은 온도에서 후 경화를 시키는 경우에는 질소를 주입시켜야만 산화와 변색이 되지 않은 발포체를 얻을 수 있다.

5. 발포용 PI 제조 공정의 경제성 검토

본 연구에서는 내열성과 난연성이 우수하며, 기계적 물성이 뛰어난 PI 발포체를 보다 경제적으로 제조하기 위하여 제조 원가에 대한 경제성을 전반적으로 검토하였다. PI 발포체 제조에 사용되는 원료로는 dianhydride, diamine, esterifying agent, 촉매, 발포제, 계면활성제 등이 사용되며, 표 III-33에 이들 원료에 대한 원가를 조사하여 나타내었다. 표 III-33에서 알 수 있는 바와 같이, Imi-Tech사의 공정과 본 연구팀에서 개발한 공정을 PI 발포체 1 kg 제조에 사용되는 원·부 재료

의 원가를 비교하였다. 현재 완제품으로 가공하여 시판되고 있는 PI 발포체 판넬의 규격은 두께가 25 ㎜, 넓이가 1 m^2이며, 가격은 30,000원 정도이다. PI 발포체의 비중이 대략 9.6 kg/m^3 이므로, 본 연구팀에서 개발한 공정으로 시판되고 있는 PI 발포체 판넬을 제조하기 위한 원·부재료의 원가는 약 2,300원이 소요될 것으로 판단된다. 한편, Imi-Tech 사의 공정에 의하면 똑같은 판넬을 제조하기 위하여 3,100원 정도가 소요되므로 본 연구 팀에서 개발한 공정이 25% 이상의 원가 절감 효과를 얻을 수 있다.

표 III-33. PI발포체의 원·부재료 가격 분석

원료		KRICT Process		Imi-Tech Process	
종류	가격(원/kg)	조성(kg)	가격 (원)	조성 (kg)	가격 (원)
BTDA	12,000	0:62	7,440	0.67	8,040
MDA	4,000	0.38	1,520	0.25	1,000
DAP	40,000	-	-	0.09	3,600
알콜	300	0.32	96	0.32	96
촉매	40,000	0.01	400	-	-
정포제	60,000	0.002	120	0.03	180
발포제	10,000	0.002	20	0.003	30
			9,596		12,946

* Imi-Tech process에 비해 26%저렴

* 기존의 Imi-Tech제품 (Solimide)

비중-0.0096 g/cm^3, 두께 - 25㎜ : ₩30,000/m^2→ ₩30,000/240g

현재, 공업적으로 생산되어 사용되고 있는 미국 Imi-Tech사의 PI 발포체 (상품명 : Solimide)를 입수하여 분석한 결과, 화학 구조가 BTDA, MDA, DAP로 이루어진 것을 확인하였다. 본 연구에서는 위의 세가지 원료 중에서 원료의 가격이 가장 비싼 DAP를 가격이 저렴한 amine으로 대체하기 위한 연구를 두 가지 방법으로 수행하였다. 첫번째 방법은 저가이면서 물성이 우수한 diamine을 선정하여 DAP를 부분적으로 대체하는 것이고, 두번째 방법은 저가이면서 내열 발포체의 제조가 가능한 amine계 촉매를 선정하여 precursor를 제조하는 것이다. 위의 두 방법 모두 물성이 우수한 PI 발포체를 제조하는 것이 가능하였으며, DAP를 사용한 것보다 25%이상의 원가 절감 효과를 얻을 수 있었다.

이상의 연구 결과로부터 폴리이미드 발포체의 제조 방법에 관하여 국내 특허를 3건, 국외특허 2건을 출원하였다.

6. 결 론

21세기의 자동차, 항공·우주, 선박, 고속 전철 등 수송기기 산업의 국제 경쟁력을 높이기 위해 필요한 경량 부품 소재, 특히 쿠손 소재, 단열 구조재 등으로 사용되는 고내열, 난연 PI 발포체에 관한 연구를 수행하였다.

제2단계의 결과를 토대로 본 연구에서 도출된 연구의 결론은 다음과 같다.

1) PI 발포체 제조에 촉매를 사용하여 고가의 DAP를 완전히 대체하였다.
2) 발포제 및 정포제를 사용하여 발포체를 이루고 있는 기포의 크기와 분포를 제어하여, 물성이 우수한 발포체를 제조하였다.
3) PI 발포체 제조의 각 공정별 최적 조건을 확립하였다.
4) 실험실적으로 확립된 PI 제조 조건을 토대로 scale-up 실험을 수행하였다.

제 3절 특수 PC 및 신규 제조기술 연구

특수 PC 및 신규 제조기술 연구의 2단계 연구에서는

(1) 용융가공성이 우수한 branched PC,

(2) PC의 표면경도 향상을 위한 sol-gel 하드코트제 및

(3) 용융중합에 의한 PC 제조공정을 연구하였으며 용융중합연구는 3단계 연구로 계속 진행될 예정이다.

1. Branched PC

가. 실험

(1) 원 료

Branched PC를 제조하기 위하여 주원료인 bisphenol A (BPA), phosgene 및 branching agent로서 3 관능기 comonomer를 사용하였다.

(가) Bisphenol A

Bisphenol A는 계면중합법을 통하여 branched PC, 특수 내열 PC 및 일반 PC를 제조하기 위한 필수 성분으로 삼전순약공업(주)의 일급 시약을 정제없이 그대로 사용하였다.

(나) Comonomer

특수한 용융 특성을 나타내는 PC를 제조하기 위하여는 PC의 주쇄에 짧은 가지를 갖는 branching agent를 사용하는데, 본 연구에서는 문헌조사를 토대로 THPE와 THPEI 두 가지 comonomer를 선정하여 사용하

였다.

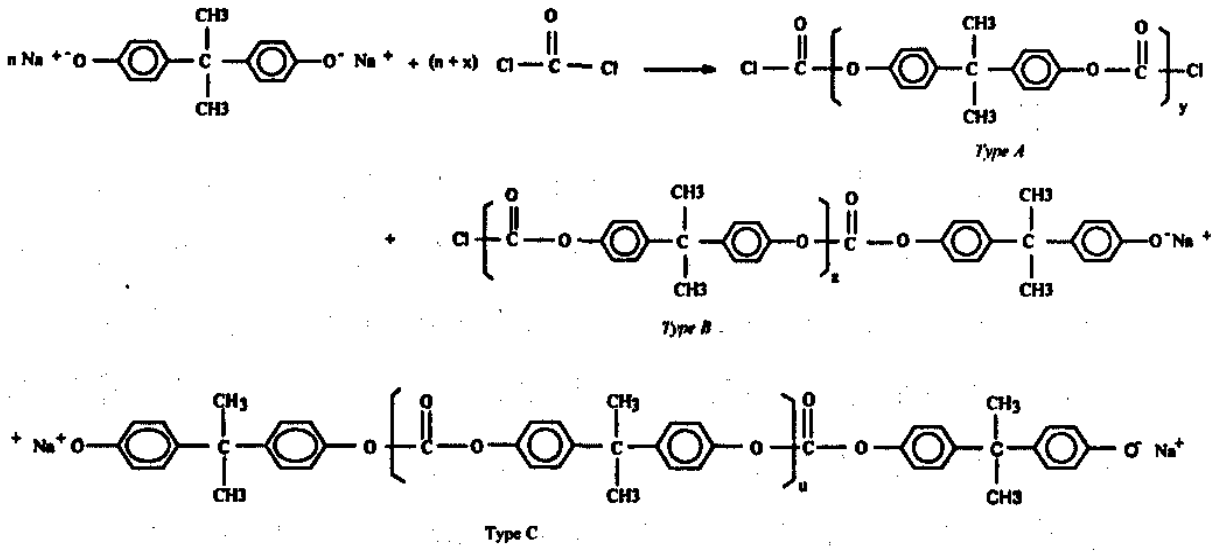
(다) 포스겐

계면중합법에 의한 PC 제조에 있어서 필수 성분인 phosgene은 독성이 매우 강하고, 또한, 부식성이 강하여 다루기가 어렵다. Phosgene은 carbonic chloride, carbonyl chloride 또는 chlorofomyl chloride 등으로도 불리우며, bp가 8 ℃인 액체로 상온에서는 가스 상태이다. 강한 독성 때문에 운반이 곤란하여 phosgene을 사용하는 회사에서는 자체적으로 필요한 양만 생산하여 전량 소비하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 순도가 99%인 phosgene을 미국의 Matheson사로부터 구입하여 실험에 사용하였다.

(2) Branched PC 합성

가공 특성이 우수한 branched PC를 계면중합법을 사용하여 실험실적으로 제조하였다. Bisphenol A와 phosgene의 반응은 그림 3-8과 같다. 그림 3-8에서 보는 바와 같이 bisphenol A와 NaOH가 반응하여 bisphenol A sodium salt를 형성하고, 이 salt가 phosgene과 반응하여 chloroformate기를 말단에 갖는 oligomer를 형성한다. PC합성의 첫번째 단계인 oligomer 합성은 반응조건에 따라 각기 다른 양말단기를 갖는 oligomer가 합성되므로, 반응온도, 반응시간, 반응물의 mole비 등 여러 가지 반응조건을 잘 조절해야 하는 매우 복잡한 반응이다. 이렇게 형성된 chloroformate form의 oligomer는 다음 단계의 반응을 거치면서 분자량이 증가하여 고분자량의 PC가 된다.



여기서, x=0-0.2n, y=1-12, z=0-12, u=0-12

그림 3-8. 계면중합에 의한 PC Oligomer 합성

Branched PC 제조에 사용된 계면중합법은 크게 6 단계로 이루어져 있다.

(가) Oligomer 합성

BPA/NaOH/물과 phosgene/MC를 혼합하면서 계면중합 반응시켰다.

이때 branching Agent를 0.05 - 0.6 mole% 사용하였다.

(나) Polycondensation 반응 (1)

합성된 oligomer용액에 분자량 조절제로 PTBP 1 - 10 mole%를

첨가한 후 polycondensaion 반응을 시켜 분자량을 증가 시켰다.

(다) Polycondensation 반응 (2)

촉매로서 TEA를 첨가하여 분자량을 증가시켰다.

(라) 숙성 반응

(마) 세정 공정

(바) 조립화 공정

(3) Chloroformate 농도 측정

Blow molding이 가능한 branched PC를 제조하기 위해서는 위와 같이 여러 가지 공정을 거치는데 그 중에서도 첫번째 단계인 oligomer 합성공정이 가장 중요하다. 즉, 원하는 값의 chloroformate 농도를 갖는 oligomer가 합성되어야만 다음 반응을 거쳐서 물성이 우수한 branched PC를 합성할 수 있다. 그러므로, 합성된 branched PC oligomer는 oligomer 말단에 붙어 있는 funtional group을 정량적으로 알기 위하여 chloroformate(Cl-COO-R)의 농도를 0.5 N-NaOH 용액으로 적정하여 구하였다.

(4) 분자량 측정

합성된 branched PC와 삼양화성의 Trirex 3020, .3030 수지를 chloroform 용매에 녹인 0.5g/dL의 용액을 Ostwald type의 점도계를 이용하여 용액 점도 (solution viscosity)를 25 ℃에서 측정하였고 PC을 테트라하이드로푸란 (tetrahydrofuran) 용매에 녹인 0.3 wt%의 용액으로 상온에서 GPC를 이용하여 분자량을 측정하였다.

(5) 용융점도 측정

120 ℃에서 24 시간 진공건조 시킨 PC 샘플을 프레스를 이용하여

250-260 ℃에서 압축성형으로 RDS 측정용 시편을 제작한 후 plate-plate type의 Rheometrics Co.의 RDS II를 이용하여 270 ℃에서 10% strain rate로 500 rad/s까지의 복합용융점도를 측정하였다. 전단속도에 따른 용융전단 점도는 L/D가 16인 Rosand Co.의 모세관점도계(capillary rheometer)를 이용하여 270 ℃에서 10^{0}-10^{4} s^{-1}의 전단속도 범위에서 측정하였고 측정된 결과를 Rabinowitch correction으로 보정하였다.

나. 결과 및 고찰

(1) 장치설계 및 제작

계면중합법으로 branched PC를 제조하기 위하여는 부식성과 독성이 강한 phosgene이 필수적으로 사용된다. 이와 같은 phosgene을 안전하게 사용하기 위하여는 특수한 장치를 설계하여 제작하여야 한다.

본 연구에서는 phosgene의 활성을 떨어뜨리지 않고 안전하게 사용하기 위하여 다음과 같이 크게 세 가지 부분으로 나누어서 설계 및 제작하였다.

Phosgene 도입 라인

Phosgene 포집 장치

Branched PC 제조 장치

(가) Phosgene 도입 라인

Phosgene은 독성이 매우 강한 액체이며, 비점이 8 ℃ 정도로

매우 낮다. 또한, 공기 중에 있는 수분과 반응하면 부식성이 매우 강하므로 phosgene 도입 라인의 재질 선정이 중요하다. 또한, phosgene을 도입하는 도중에 활성을 그대로 유지하기 위하여 도입 라인 전체가 질소 분위기를 유지하도록 설계하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 부식 방지를 위하여 모든 라인을 유리와 Teflon을 사용하였으며, three way stopcock을 사용하여 질소 공급라인을 설치하였다. Phosgene은 manual control valve로 나오는 양을 조절하였으며, 1/4" 와 1/8" Teflon tube를 사용하여 phosgene을 포집하는 1 L 플라스크 까지 라인을 연결하였다.

(나) Phosgene 포집 장치

Phosgene은 가스 상태에서도 증기압이 낮기 때문에 다른 가스와는 달리 regulator 등으로 양을 조절하는 것이 불가능하다. 연속 공정으로 PC를 제조하는 공장에서는 phosgene을 미리 용매에 녹인 후 metering pump를 통하여 정량적으로 공급한다.

그러나, 본 연구에서 사용한 batch reactor에서는 metering pump를 통하여 정량적으로 phosgene을 공급하는 것이 불가능하므로, branched PC제조에 사용되는 용매인 MC에 포집하여 정량적으로 공급하는 방법을 선택하였다. 또한, 이에 따른 phosgene 포집 장치를 고안하여 제작하였다. 포집된 phosgene은 Teflon tube를 사용하여 반응기로 이송하였다. 그림 3-9에 phosgene 도입 라인과 포집 장치를 나타내었다. 그림 3-9에서 보는 바와 같이 phosgene의 포집은 미리 부피를 잰 MC를 담고 septum으로 sealing 한 1L 플라스크에 1/16" Teflon tube를 넣은 후, manual control valve로 양을 조절하면서, phosgene을 포집하였다. 안전을 위해 암모니아수를 섞은 과포화 NaOH 수용액으로 누출되는

phosgene을 포집하였다. 포집된 phosgene의 양은 무게를 측정하여 반응에 사용하였다.

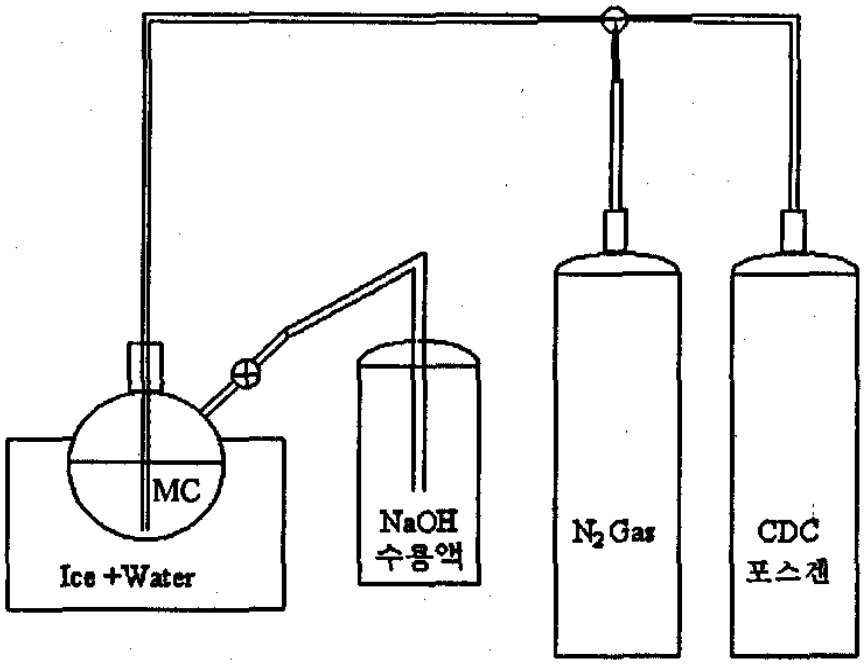


그림 3-9. Phosgene 도입 라인 및 포집 장치

(다) Branched PC 제조 장치

Branched PC를 실험실적으로 제조하기 위하여 2L 용량의 몸체와 뚜껑의 분리가 가능한 반응기와 초자로 만든 관형반응기를 설계, 제작하였다. 반응기 및 기타 부품들의 재질은 모두 유리와 Teflon을 사용하여 phosgene에 의한 부식을 방지하였고, phosgene의 누출을 방지하기 위하여 sealing이 잘 되도록 하였다. 그림 3-10에 반응기 및 부품을 나타내었다.

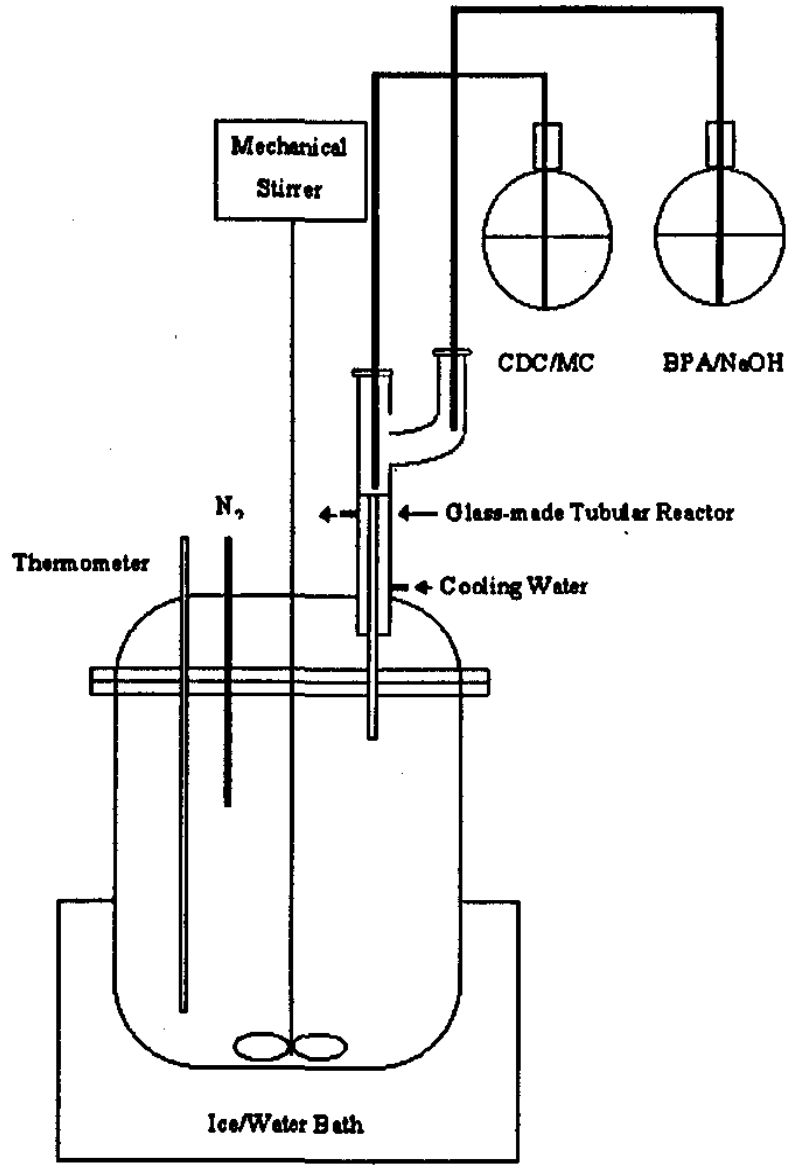


그림 3-10. Branched PC 제조용 반응기

그림 3-10에서 보는 바와 같이 BPA/NaOH수용액과 phosgene/MC용액이 직접 접촉되도록 가는 유리관으로 길이 25 ㎝의 관형 반응기를 만들었으며, 접촉 효율을 높이기 위하여 유리관에 baffle을 여러개 넣었다. 초자관형반응기로부터 나온 반응물의 반응 효율을 높이기 위하여 2 L 용량

의 반응기를 설치하였다.

(2) Branched PC 합성

용융 특성이 우수한 branched PC를 계면중합법을 사용하여 실험실적으로 제조하였다. Branched PC 제조에 사용된 계면중합법은 크게 6단계를 거치는데 그 중에서도 첫번째 단계인 oligomer 합성이 가장 중요하다. 즉, chloroformate 농도가 적절한 oligomer를 얻어야만 나머지 반응을 거쳐서 물성이 우수한 최종 반응물을 얻을 수 있기 때문이다. Branched PC oligomer 합성 시 chloroformate의 농도에 미치는 인자는 다음과 같다.

- 반응기의 형태
- 반응시간
- 반응온도
- 교반속도
- BPA/NaOH solution과 phosgene/MC solution의 dropping 속도
- BPA : NaOH의 mole비
- BPA : Phosgene의 mole비

Chloroformate의 농도가 적절한 branched PC oligomer를 얻기 위하여 다음과 같은 방법으로 oligomer를 제조하였다.

(가) BPA/NaOH solution과 MC를 반응기에 미리 넣어 놓은 후, phosgene/MC를 dropping하는 방법

Branched PC oligomer를 합성하기 위하여 본 연구실에서 제작한 phosgene 도입 라인으로 MC에 phosgene을 포집하였다. 포집된

phosgene의 양에 따라, BPA, branching agent의 양을 mole 비에 맞게 무게를 재서 NaOH 수용액에 녹여 2 L 용량의 반응기에 옮긴다. Phosgene 포집에 사용된 MC를 제외한 나머지 MC를 반응기에 첨가하고, 300 rpm으로 교반하면서, 1/16" Teflon tube를 사용하여 phosgene/MC 용액을 반응기에 첨가한다. Phosgene의 첨가가 종료된 후 반응을 충분히 보내기 위해 2 시간 동안 반응을 계속시켰다. 반응시간에 따른 chloroformate의 농도 변화를 알아보기 위하여 30 분 간격으로 시료를 채취하였다. 채취한 oligomer 시료는 하루 동안 정체시킨 후, chloroformate 농도와 pH를 각각 측정하여 그 결과를 표 III-34에 나타내었다.

표 III-34. 반응시간에 따른 Oligomer의 Chloroformate 농도 변화

Sample Code	Time(hr)	NaOH 양 (ml)	Chloroformate 농도(mN)	pH
BP1-1	0.5	2.6	0.36	1-2
BP1-2	1.0	3.3	0.46	1-2
BP1-3	1.5	3.9	0.54	1-2
BP1-4	2.0	3.0	0.42	1-2

위에서 보는 바와 같이 branched PC oligomer의 chloroformate 농도는 phosgene 첨가 후 1.5 시간 동안 반응시켰을 때 0.54 mN로 가장 높은 값을 나타냈으며, pH는 1~2로 강한 산성을 나타내었다.

(나) BPA/NaOH mole비를 변화시키는 방법

앞에서 문제점으로 남아 있는 낮은 pH 값을 높히기 위하여 BPA/NaOH의 mole 비를 1 : 2.0 ~ 1 : 2.40 으로 변화시키면서 실험하

였다. 실험은 BPA/NaOH의 mole 비를 제외한 나머지 반응조건은 앞의 방법과 동일하게 하였으며 그 결과를 표 III-35에 나타내었다.

표 III-35. NaOH 양 및 반응시간에 따른 Chloroformate 농도 변화

Sample Code	Time(hr)	NaOH 양 (ml)	Chloroformate 농도(mN)	pH
BP2-1	0.5	2.5	0.34	7
BP2-2	1.0	2.6	0.36	7
BP2-3	1.5	5.2	0.72	7

위에서 보는 바와 같이 branched PC oligomer의 chloroformate 농도는 phosgene 첨가 후 1.5시간 동안 반응시켰을 때 0.72로 가장 높은 값을 나타내었다.

(다) 포스겐/MC를 반응기에 넣고 BPA/NaOH수용액을 dropping

반응물을 첨가하는 순서에 따른 branched PC oligomer의 chloroformate 농도에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 위의 두가지 방법과는 달리 반응기에 미리 phosgene/MC 용액을 넣은 후, 교반하면서 BPA/NaOH 수용액을 첨가하여 oligomer를 제조하였다. 실험은 반응물을 첨가하는 순서를 달리한 것을 제외한 나머지 반응조건은 앞의 방법과 동일하게 하였다. 표 III-36에 반응조건에 따른 oligomer의 chloroformate 농도 변화를 나타내었다.

표 III-36. BPA를 첨가한 실험에서의 Chloroformate 농도 변화

Sample Code	Time(hr)	NaOH 양 (ml)	Chloroformate 농도(mN)	pH
NA-1	0.25	4.5	0.62	11
NA-2	1.0	1.6	0.22	11
NA-3	1.5	1.8	0.24	11

BPA 용액을 첨가하는 방법으로 합성한 PC oligomer는 낮은 chlorformate 농도를 나타내었다.

(라) 초자 관형반응기를 사용하는 방법

앞에서 설명한 바와 같이, 반응물의 첨가방법, 반응물의 mole 비 등을 변화시키면서 실험하였지만, 원하는 chloroformate 농도와 pH를 갖는 branched PC oligomer를 얻을 수가 없었다. 이와 같은 문제점을 해결하고, 또한, 공장에서 생산하는 공정과 유사한 조건으로 실험하기 위하여 초자를 이용하여 관형반응기를 제작하고, 이를 통하여 branched PC oligomer를 합성하였다. 관형 반응기를 통과한 반응물을 완전히 반응시키기 위하여 2 L 용량의 반응기를 동시에 사용하여 실험하였으며 그 결과를 표 III-37에 나타내었다.

표 III-37. 관형반응기 실험에서의 Chloroformate 농도 변화

Sample Code	Time(min)	NaOH 양 (ml)	Chloroformate 농도(mN)	pH
TR-1	0	3.45	0.47	7
TR-2	5	5.25	0.72	7
TR-3	10	3.5	0.48	8
TR-4	15	3.55	0.49	8
TR-5	20	3.90	0.54	8

위에서 보는 바와 같이 관형 반응기를 사용하여 합성한 branched PC oligomer의 chloroformate 농도는 BPA/NaOH 수용액과 phosgene/MC 용액 첨가 후 5 분 동안 반응시켰을때 0.72 mN로 가장 높은 값을 나타냈으며, 반응시간이 길어짐에 따라 감소하는 경향을 나타내었고, pH는 7로 중성을 나타내었으며 이를 이용하여 앞서 설명한 방법으로 branched PC를 제조하여 용융점도를 측정하였다.

(3) Branched PC의 복합용융 점도 변화

대부분의 고분자는 전단속도 증가에 따라 점도가 감소하는 비뉴톤 거동을 나타내며 그 정도는 분자량, 분자량 분포, 가지 사슬량 등에 따라 달라지는 것으로 보고 되어 있다. 본 연구에서는 분자량과 가지 사슬 함량이 다른 PC를 제조하여 유변 특성을 조사하였다. 분자량 분포도 유변 특성에 영향을 주나 이를 고정시키고 분자량과 가지 사슬량을 이를 변화시킨 시료를 얻는 것이 매우 어렵기 때문에 본 연구에서는 PC를 여러 종류 만들고 GPC 실험 결과 분자량 분포가 2 내지 3 부근에 있는 PC를 선정하여 분자량 분포가 미치는 영향이 가능한 한 배제될 수 있도록 노력하였다. 표 III-38에 본 연구에서 제조한 Branched PC의 특성을 나타내었다.

표 III-38. 선형 및 Branched PC의 특성치

Code (PC-B/A-Mw)	B/A함량	Mw	MWD	η^{inh}
PC-0-28K	0	28,000	1.71	0.34
PC-0-30K	0	30,000	2.24	0.35
PC-0-33K(SYC3020)	0	33,000	1.96	0.46
PC-0-60K(SYC3030)	0	60,000	1.90	0.62
PC-0.3-32K	0.3	32,000	2.43	0.40
PC-0.3-70K	0.3	70,000	2.07	0.66
PC-0.6-25K	0.6	25,000	2.18	0.27
PC-0.6-30K	0.6	30,000	2.01	0.32
PC-0.6-57K	0.6	57,000	2.47	0.60
PC-0.6-74K	0.6	74,000	2.85	0.68
PC-1.0-27K	1.0	26,800	3.18	0.28
PC-1.0-61K	1.0	61,000	3.44	0.54

본 연구에서 사용된 고분자는 합성된 선형 (L-PC) 및 곁 사슬 (B-PC) PC 이외에 상업용 제품을 이용하였다. 상업용 PC은 삼양화성의 저점도 및 고점도 수지인 Trirex 3020, 3030 을 사용하였고 합성 된 선형 및 곁 사슬 PC과 Trirex 3020,3030의 기본 물성을 표 III-38에 나타내었다. 표에 나타난 코드에서 중간의 숫자는 분지제 (B/A로 표시)의 함량을 의미하며 뒤의 숫자는 중량평균분자량, 예를 들면 30K는 Mw 30000을 나타낸다. 분지제의 함량은 BPA에 대한 mole%로 나타내었다. 분지제 함량은 BPA에 대하여 0.3, 0.6, 1.0 mole% 사용하였으며 분자량은 저분자량인 30000 과 고분자량인 60000 g/mole 부근으로 나누어 상호 비교하였

다. 표 III-38에 나타난 바와 같이 분자량 분포는 1.7 - 3.5 사이에 있으나 대부분은 2 - 2.5 사이에 있음을 알 수 있다. 즉 분자량 분포가 유사하며 분지제 함량이 증가 할 수록 분자량 분포가 커지는 경향을 나타내고 있다. 현재 국내에서 생산되고 있는 삼양화성의 PC (SYC3020 및 SYC3030)는 2 보다 약간 작은 분자량 분포를 갖고 있는 것으로 측정되었다. 표 III-38에 표시된 PC의 분자량은 테트라하이드로푸란 용매하에서 폴리스티렌을 표준 시료로 하여 GPC로 측정한 중량평균분자량 이며 마지막 열에 0.5 g/dL의 클로로포름 용액에서 측정한 점도값을 나타내었으며 0.28-0.68 dl/g의 범위 내에서 분자량이 조절되었음을 알 수 있다.

분자량에 따른 L-PC와 B-PC (분지제 함량 : 0.6 mole%)를 RDS로 주파수 (frequency)에 따른 용융 복합 점도 (complex viscosity) 측정 결과를 그림 3-11와 그림 3-12에 각각 나타내었다. 그림 3-11는 L-PC에 대한 것이며 그림 3-12는 B-PC에 대한 것이다. PC의 용융점도는 분자량이 증가할 수록 증가하며 500 - 100000 poise 사이의 값을 가지고 있다. 주파수 증가에 따른 점도 변화를 살펴보면 분자량이 30000 g/mole 이하일 경우 L-PC는 측정 가능한 범위인 주파수 500 rad/s 까지 거의 일정한 점도를 유지하였으나 그 이상의 분자량 즉 33000 이상에서는 주파수 증가에 따라 점도가 감소하며 특히 100 rad/s 이상에서 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 그림 3-12에 보이는 바와 같이 B-PC의 경우 L-PC와는 다른 점도 변화를 보인다. B-PC 역시 분자량이 30000 이하일 경우는 점도가 주파수에 크게 영향을 받지 않으나 30000 이상에서는 매우 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 그러나 B-PC에서는 분자량이 30,000인 경우 주파수가 100 rad/s 이상에서 약간의 점도 감소가 나타

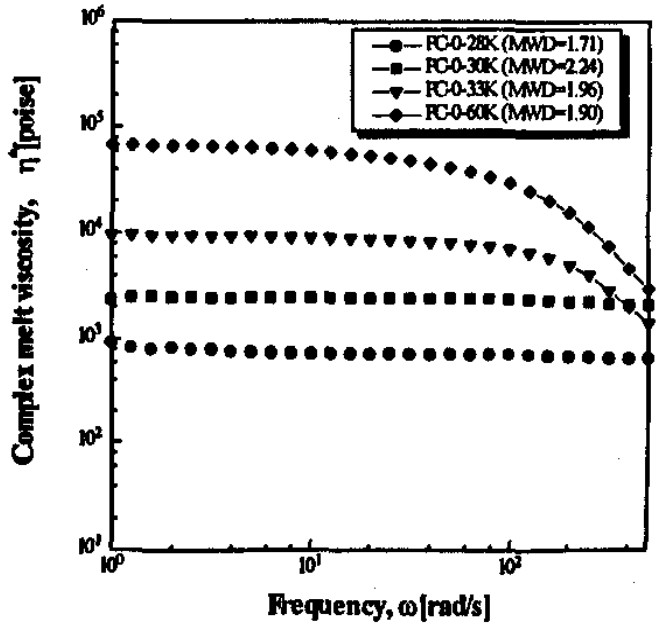


그림 3-11. 선형 주파수에 따른 PC의 용융점도 변화

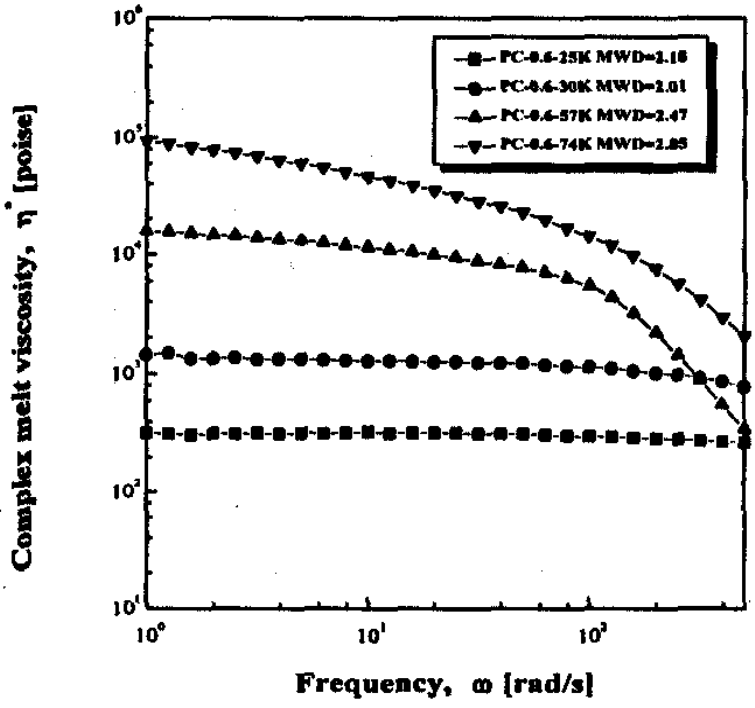


그림 3-12. Branched PC의 주파수에 따른 용융점도 변화

나기 시작하고 있다. 위의 결과로 부터 저분자량 PC의 경우 점도가 주파수 변화에 관계없이 일정한 뉴톤 유체 (Newtonian fluid)의 거동을 보이며 점도에 대한 분지제의 영향은 무시할 정도로 작음을 알 수 있다. 분자량이 33,000과 60,000인 L-PC는 100 rad/s 이상의 주파수에서 점도가 감소하는 반면 분자량이 57,000, 74,000인 B-PC의 점도는 100 rad/s이하의 낮은 주파수에서 감소하기 시작하여 L-PC에 비해 전단 민감도가 훨씬 큼을 알 수 있다. B-PC에서의 이러한 용융점도의 감소는 B-PC가 갖고 있는 구조상의 특징, 즉 긴 가지 (long chain branching)에 기인하는 것으로 추정된다. 폴리에틸렌의 경우 가지가 길고 많은 저밀도폴리에틸렌이 고밀도폴리에틸렌 보다 관성반경 (radius of gyration)이 작아지고, 흐름활성화에너지 (flow activation energy)가 커지며, 응력 완화 (stress relaxation) 시간이 길어지는 특성을 갖는 것으로 보고 되어 있다. 또한 이러한 특성이 전단 응력에 대한 용융점도의 민감성을 증가시켜 비뉴톤 유체 특성을 크게 한다. 그림 3-12에 나타난 바와 같이 고분자량 B-PC는 비뉴톤 유체 거동으로 인하여 고전단속도에서는 점도가 작고 저점도에서는 점도가 커 PC의 단점으로 지적되어 온 높은 전단 속도하에서의 가공성과 형태 안정성이 향상되어 대용량의 병이나 대형 압출 중공 성형물 가공에 적합할 것으로 보인다. 결과적으로 볼 때 PC의 용융점도에 대한 분자량과 분지제의 효과는 낮은 분자량보다는 높은 분자량에서 B-PC에서 크게 나타나고 있다.

그림 3-13은 고분자량의 L-PC와 B-PC의 주파수 변화에 따른 점도의 감소 변화를 보여주고 있다. L-PC와 B-PC 모두 저분자량의 경우 보다 낮은 주파수에서 점도가 감소하기 시작한다. 분자량이 60,000인 L-PC의 경우 10 rad/s 이상의 주파수에서 비뉴톤유체의 거동을 보이고 있는 반면, 분지제의 함량이 각각 0.6, 1.0 mole% 이며 분자량이 57,000,

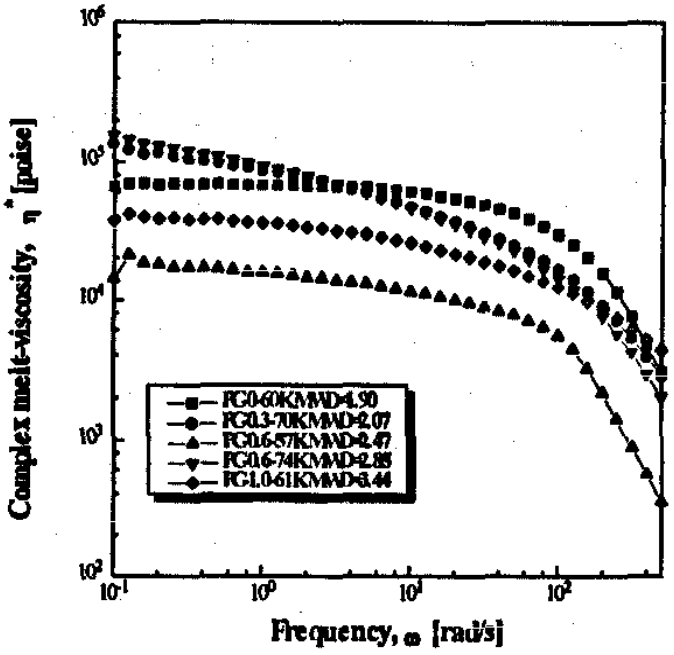


그림 3-13. 고분자량 PC의 용융점도 변화

61,000인 B-PC의 경우 L-PC 보다 낮은 주파수에서 점도가 감소하기 시작하고, 분자량이 70,000(분지제 0.3 mole%)과 74,000(분지제 0.6 mole%)의 경우 비뉴톤 유체의 거동이 0.1에서 부터 나타나기 시작한다. 점도에 대한 분지제 함량의 영향을 보면 분지제의 함량이 증가함에 따라 비뉴톤 유체의 거동이 더 낮은 주파수에서 나타남을 알 수 있다. 분자량이 비슷한 0.6 mole% (Mw=57,000) 와 1.0mole% (Mw=61,000), 0.3 mole% (Mw=70,000) 와0.6 mole% (Mw=74,000)의 B-PC의 경우를 비교하면 분지제의 함량이 높은 B-PC가 낮은 주파수에서 점도가 감소하기 시작하는 비뉴톤 유체의 거동을 보이고 있다. 이것은 분지제의 함량이 증가할수록 B-PC주사슬에 붙은 긴가지가 증가하여 관성반경이 작아지고 주파수가 증가함에 따라 사슬 풀림 (chain disentanglement)이 증가되어 비뉴톤 유체의 경향이 증가하는 것과 관련되어 있다고 생각된다.

그림 3-14는 모세관 점도계(capillary rheometer)를 이용하여 얻은 L-PC와 B-PC의 전단속도에 대한 전단용융점도의 변화를 보여주고 있다. 모세관 점도법은 RDS 실험 보다 높은 전단속도 까지 결과를 얻을 수 있는 장점을 갖고 있으며 본 연구에서는 1-10000 s^{-1} 의 전단속도 범위에서 점도를 측정하였다. 분자량이 각각 30,000, 32,000인 저분자량의 L-PC와 B-PC의 경우 앞에서의 결과와 마찬가지로 L-PC는 낮은 전단속도에서는 전단속도 증가에 따라 점도감소가 적은 반면에 B-PC는 고분자량의 경우와 비교 할 때 상대적으로 높은 전단 속도인 약 500 s^{-1}에서 용융점도가 감소하기 시작하고 있다. 반면에 분자량이 60,000인 L-PC와 분지제의 함량이 0.3 mole% 이며 분자량이 70,000인 B-PC는 모두 저분자량의 PC 보다 낮은 전단 속도에서 비뉴톤 유체의 거동을 보여주고 있고, B-PC의 경우 전단 속도에 대한 전단 점도가 낮은 전단 속도 영역에서 부터 비뉴톤 유체 거동이 나타나는 특성을 보이고 있다.

위의 실험 결과로부터 brahcned PC는 선형 PC에 비해 낮은 전단속도에서는 용융점도가 높으나 높은 전단속도에서는 용융점도가 감소하여 흐름성이 우수함을 알 수 있다. 이와같은 결과는 높은 전단속도로 가공되는 사출시에는 점도가 낮아 흐름성이 우수하고 사출후 전단속도가 낮아지면 점도가 높아 모양이 잘 유지될 수 있기 때문에 대형 병과 같은 중공성형물의 제조공정에 적합한 특성임을 알 수 있다.

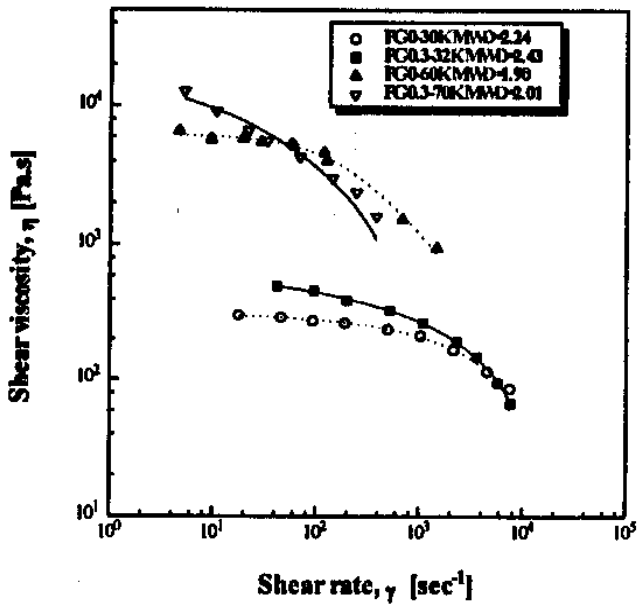


그림 3-14. PC의 전단용융점도 변화

2. Sol-gel 하드코트제[29~32]

가. 실험

(1) 원 료

실험에 사용된 모든 시약들은 공업화를 고려하여 정제 없이 입수한 그대로 사용하였다. TEOS, MTMS는 Aldrich사에서 구입하였으며, 용매인 ethanol, isopropanol은 국산 시약을 사용하였다. Colloidal silica는 Du Pont의 Ludox series를 Aldrich사를 통하여 구입하였다. 사용 기재인 PC 판은 GE사의 3 mm 두께의 Lexan sheet를 구입하여 사용하였다. 연필 경도의 측정에는 독일 Staedtler의 EE ~ 9H 연필을 심의 길이 방향에 직각으로 연마하여 사용하였다.

(2) 합 성

(가) Primer (PC-GPS)의 제조

PC(삼양사, Mw 53000 g/mole) 10 g과 tetrabutyl ammonium iodide 0.05 g, 3-glycidyloxypropyl trimethoxy silane 1 g을 100 ml의 CH_2Cl_2에 녹이고 잘 섞은 후, rotavapor를 이용하여 용매를 제거한다. 이 혼합물을 고체 상태로 60 ℃의 오븐에서 16 시간 동안 반응시켜 primer(PC-GPS)를 제조하였다.

(나) 코팅액의 제조

다양한 종류로 제조된 코팅액의 제조 조건은, 결과 및 고찰의 본문에 기재하였다.

(3) 코 팅

사용한 PC 판을 IPA 용액에서 sonification 시킨 후, 다시 IPA

로 세척하고, 질소 가스로 분무하여 대부분의 용매를 제거한 후 60 ℃의 오븐에서 건조하여 사용하였다.

본 실험에서는 기초 실험을 위해 주로 spin coating을 사용하였으며, 코팅 조건은 2000 rpm, 15 sec.로 고정하여 사용하였다. 이 조건에서 형성된 피막의 두께는 1.2 ~ 1.8 ㎛이었다. 두꺼운 피막형성을 위해 dip coating도 시도하였다.

접착력 향상을 위해서 제조된 primer는 1.6 wt%의 용액을 만들어 코팅하고 100 ℃에서 건조하여 사용하였다. 또 다른 전처리 방법인 Plasma 처리는 0.1 torr에서 15 mA의 전류로 20 초 동안 실시하였다.

(4) 특성 평가

(가) 접착력 test

PC와 하드코팅 층과의 접착력은 ASTM D3359-83에 나타난 방법에 의하여, 날카로운 칼로 1 mm 간격의 바둑판 무늬를 만든 뒤 하드코팅 피막층에 스카치 테이프를 붙이고 이를 강하게 떼내어 피막의 파괴 정도를 관찰하는 방법을 사용하였다.

(나) 경도 측정

본 실험에서는 일본, Yasuda사의 model No. 553 연필 경도계에 독일 Staedtler의 EE ~ 9H 연필을 심의 길이 방향에 직각으로 연마하여 사용하였다. (ASTM D3363-74 참조)

나. 결과 및 고찰

(1) 경도 측정

고분자 표면경도를 측정하는 방법으로는 Tabor 마모실험 및 낙사법 시험, steel wool test 그리고 연필 경도측정법 등 다양한 방법이 사용되고 있다. 이들 중 현장에서 가장 많이 사용하고 있으며, 본 실험에서는 연필 경도계법으로 경도를 측정하였으며 이 방법은 매우 얇은 박막의 경우 사용한 기재의 딱딱함 정도, 가하여지는 하중 그리고 피막의 두께 등에 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다. 연필경도계 법은 일정 하중을 연필심 말단에 가하여 피막의 파손 유무를 관찰하는 것으로서, 사용한 연필심의 경도로 그 피막의 경도를 나타낸다. 이 경우 하중에 따라 그 피막 경도가 다르게 표시되는데 유리, PC 및 하드코트제를 처리한 표면의 경도를 표 III-39에 나타내었다.

표 III-39. 연필 경도계로 측정한 경도 변화

조성	경화조건	Plasma 유무	추의 무게				
			1g	3.6g	13.6g	50g	500g
TEOS HCl H_2O EtOH	100℃ 30분 140℃ 5분	무	9H	5H	2H	HB	-
		유	9H	2H	2H	HB	-
MTMS Ludoxs HOAc IPA	100℃ 30분 140℃ 5분	무	9H	3H	3H	HB	-
		유	9H	3H	3H	HB	-
PC 자체		-	HB	HB	B	B	-
Coating on glass	100℃ 30분 140℃ 5분	무	9H	9H	9H	9H	9H
Thick film (1mm)	상온 3주	-	9H	9H	9H	9H	9H
유리		-	9H	9H	9H	9H	9H

즉 PC 자체의 경우은 B~HB 정도의 낮은 경도를 나타내고 있으며 유리의 경우는 어떤 하중에서도 9H 이상을 나타내었다. TEOS 또는 MTMS를 원료 물질로 사용하여 유연한 PC 위에 코팅한 경우에는 추의 하중이 1g 이하일 경우는 9H 이상을 나타내었으나 추의 무게가 높아짐에 따라 점점 낮은 경도를 나타내어 13.6 g에서 2H~3H, 50 g 이상에서는 HB 정도를 나타내었다. 따라서 본 실험에서는 추의 하중을 13.6 g으로 고정하여 모든 경도 실험을 수행하였다. 참고로 딱딱한 유리 위에 코팅한 TEOS 또는 MTMS 피막의 경우는 실험 범위 내의 전하중에서 9H 이상을 나타내어 실험에서 사용한 fomulation이 우수한 경도를 나타내기에 충분함을 알 수 있었다. 그리고 TEOS를 상온에서 3주간 서서히 건조시켜 제작한 1 mm 두께의 silicate 시편 또한 표 III-39에서 나타난 바와 같이 전하중에서 9H 이상을 나타내어 경화된 피막의 치밀도가 우수함을 알 수 있었다.

(2) 접착력 향상

PC는 silicate와의 접착력이 우수하지 않기 때문에 처리되지 않은 PC에 sol-gel hard coating된 유리 피막은 PC로 부터 쉽게 박리된다. 접착력 실험은 피막 두께가 워낙 얇고, 매우 딱딱하기 때문에 일반적인 인스트론과 같은 장비를 사용하기가 곤란하다. 본 연구에서 사용한 접착력 실험은 현장에서 간단히 사용하는 scotch tape 접착력 test로서, 실험 결과는 1 mm의 간격으로 날카로운 칼로 피막을 긁어 바둑판 무늬를 만든 후 scotch tape로 강하게 뜯어내고, 잔존하는 hard coating된 면적을 %로 나타내었다.

본 연구에서는 접착력 향상을 위하여 PC와 유사한 구조를 가지는 silylated PC (PC-GPS)를 제조하여 primer로 사용하였으며 plasma 처리 및 epoxy화 silyl기를 직접 도입하여 사용하였다.

(가) Primer의 제조와 coating의 결과

Primer는 기재 (PC)와 피막 (silicate :유리)의 사이에 존재하면서 양쪽의 물질과 서로 접착력을 갖는 물질을 사용하는 것이 가장 좋다. 본 연구에서는 이와 같은 물질로서 PC와 epoxy group을 갖는 siliane 화합물인 3-trimethoxysilylpropyl glycidyl ether (GPS)를 직접 transesterification하여 primer인 PC-GPS를 그림 3-15와 같이 제조하였다.

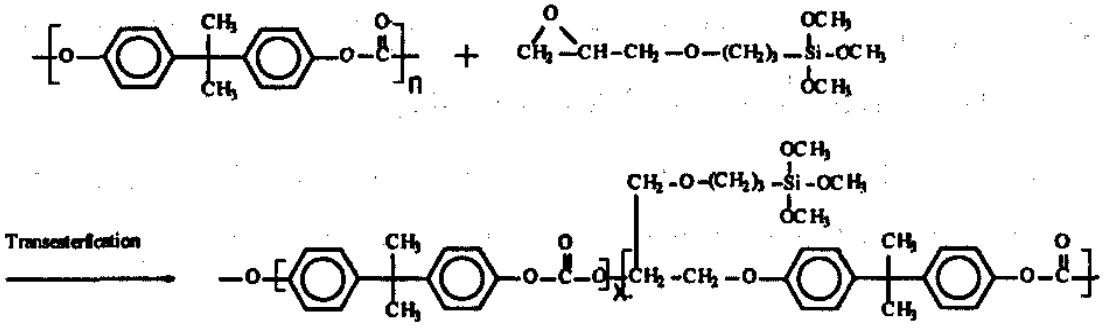


그림 3-15. PC-GPS의 합성

PC-GPS 등을 상온에서 2 주간 방치한 결과 표 III-40에 나타낸 바와 같이 용해도가 달라지는 경향을 나타내었다. 이는 미반응의 OH기 또는 methoxy silane 등이 가수분해/가교 반응을 일으키는 것으로 추정된다.

표 III-40. PC-GPS의 용해도 변화

Solvent	PC	PC-GPS	(상온에서) 2주일 경과후
H_2O	×	×	×
MeOH	×	×	×
EtOH	×	×	×
IPA	×	×	×
m-BuOH	×	×	×
1,4-dioxane	○	○	×
CH_2Cl_2	○	○	×
THF	○ △	○	×
Ether	×	×	×
Acetone	×	×	×
Chloroform	○	○	×

그리고 PC-GPS를 냉장고 (영하 10℃)에 보관한 경우에는 수개월이 지나도 동일한 용해도를 나타내어 계속 사용이 가능하였다. 표 III-41에는 이 PC-GPS를 사용한 경우의 sol-gel 피막의 형성 결과를 나타내었다.

표. III-41. PC-GPS를 Primer로 사용한 경우의 Hard-coat 피막특성

Alkoxide	H_2O	Acid	Solvent	Collodial silica	PC-GPS sol	Aging	Curing	결 과			비 고
								경도	Tape 전체	바둑판	
TEOS	6	HCl 0.03	EtOH 4	-	-	2hr, r.t	100℃30분 140℃30분	2H	0%	0%	
	6	0.03	4	-	primer	2hr r.t	100℃30분 140℃30분	2H	100 %	100%	메끄럽지 못한 코팅면
MTMS	8.7	HOAc 0.19	IPA 3	LudoxLS 1.1	-	1week, r.t	100℃30분 140℃30분	3H	0%	0%	
	8.7	0.19	3	1.1	primer	1week, r.t	100℃30분 140℃30분	3H	100 %	100%	메끄럽지 못한 코팅면

예상한 바와 같이 sol-gel 피막의 접착력은 크게 향상되었으나 표 면은 그다지 깨끗하지 못하였는데 이는 PC-GPS의 용해도가 표 III-40에서 볼 수 있는 바와 같이 PC와 크게 다르지 않아 PC 위에 primer 층을 코팅할 때, 기재인 PC가 용해 또는 팽윤되기 때문인 것으로 추정된다.

(나) Epoxy기를 가진 GPS를 Sol 내에 직접 첨가

Primer coating이나 다음에 설명할 plasma처리 등은 hard coating 공정에 또다른 공정을 추가하게 되어 경제성이 낮다. 보다 간편한 방법은 sol-gel 용액에 접착성을 향상 시킬 수 있는 기능의 화합물을 첨가하여 1회의 코팅 공정으로 사용하는 것이 바람직할 것이다. 따라서 본 연구에서는 primer의 원료이었던 GPS를 sol-gel의 조성에 1~10 wt%로 도입하여 표 III-42과 같이 그 사용 가능성을 검토하였다. 표 III-42에 나타낸 바와 같이 epoxy를 sol에 직접 도입한 경우에도 기대한 만큼의 접착력 향상이 일어나지 않았다. 단 과량의 GPS (20%이상)를 사용할 경우에는 뚜렷하게 접착력이 향상되었으나 경제적인 측면에서 더 이상의 검토를 보류하였다. 이 GPS 또는 또 다른 접착력 향상법에 대하여서는 계속적인 연구가 필요하다.

표 III-42. GPS를 Sol 내에 직접 첨가한 경우의 접착력 변화

Alkoxide	H_2O	Acid	Solvent	Collodial silica	Epoxy기	Aging	Curing	결과		비 고
								경도	Tape 전체	
TEOS	6	HCl 0.03	EtOH 4	-	GPS 1%	2hr, r.t	100℃30분 140℃30분	2H	0%	
		HCL 0.03	EtOH 4	-	GPS 2%	2hr., r.t	100℃30분 140℃30분		0%	
	6	0.03	EtOH 4	-	GPS 5%	2hr r.t	100℃30분 140℃30분	3H	0%	
	8.7	0.19	IPA 3	1.1	GPS 10%	2hr r.t	100℃30분 140℃30분	3H	0%	
MTMS	8.7	HOAc 0.19	dioxane 3	LudoxLS 1.1	PC-GPS1 sol. 1wt%	1week, r.t	100℃30분 140℃30분	3H	0%	PC-GPS 첨가시 침전생성
	8.7	0.19	3	1.1	PC-GPS1 sol. 1wt%	1week, r.t	100℃30분 140℃30분	2H	20%	
	8.7	0.19	IPA 3	1.1	PC-GPS1 sol. 1wt%	1week, r.t	100℃30분 140℃30분	2H	20%	
	8.7	0.19	IPA 3	1.1	GPS 1%	1week, r.t	100℃30분 140℃30분	3H	0%	
					GPS 2%	1week, r.t	100℃30분 140℃30분	3H	0%	
					GPS 5%	1week, r.t	100℃30분 140℃30분	3H	30%	
					GPS 10%	1week, r.t	100℃30분 140℃30분	3H	60%	
					GPS 20%	1week, r.t	100℃30분 140℃30분	2H	90%	

(다) Plasma처리

PC 표면을 silicate 또는 유리와 같은 극성 결합으로 바꾸게 되면 접착력이 크게 향상된다. 본 연구에서는 피막의 경도와 이에 관련된 조성 그리고 건조 공정의 확립을 위해 plasma 처리에 의한 PC의 표면 개질을 하였다.

plasma 처리조건

: 15mA, 20sec, 0.1torr

contact angle의 변화 (vs. water)

Plasma 전 95 °

Plasma 후 38 °

Plasma 처리 후 contact angle 38 °로 낮아 짐으로부터 표면이 극성화 됨을 확인하였으며 sol-gel 용액으로 코팅한 결과를 표 III-43에 나타내었다.

표 III-43. 플라스마 처리에 의한 접착력 변화

		plasma 여부	경도 (13.6g)	접착력	
TEOS HCL H2O EtOH	100℃ 30분 140℃ 5분	×	2H	0%	0%
		○	2H	100%	100%
MTOMS Ludox LS HOAc IPA	100℃ 30분 140℃ 5분	×	3H	0%	0%
		○	3H	100%	100%

(3) Water content에 의한 변화

TEOS가 sol-gel의 반응에 의해 경화 피막을 형성하기 위한 최초의 화학반응은 가수분해에 의한 silanol group의 형성이다. TEOS 반응에서는 정량적으로 4 mole의 H_2O가 소모되지만 물의 양이 4배 몰 또는 그 이하가 될 경우에는 충분한 가수분해가 일어나지 않아 성장하는

silica 구조 속에 수화되지 않은 -OR 작용기들이 남아 성긴 구조의 피막이 형성된다. 이 결과 기계적 강도의 약화 등의 원인이 된다. 본 실험에서는 물의 양에 따른 경도 및 표면의 형상을 관찰함으로서 적정한 물의 양을 설정하였다.

표 III-44. TEOS와 물의 몰비에 따른 피막의 형성

조성 (mol)			Condition		Results	
[H_2O][TEOS]	HCl	EtOH	Aging조건	Curing조건	경도	Remark
2	0.03	4	2hr/r.t	100℃/30min 140℃/30min	H	표면 불균일
3	0.03	4	2hr/r.t	100℃/30min 140℃/30min	H	표면 불균일
4	0.03	4	2hr/r.t	100℃/30min 140℃/30min	2H	표면 균일
6	0.03	4	2hr/r.t	100℃/30min 140℃/30min	2H	균일

* Plasma처리하지 않은 PC 위에 spin coating함

즉 표 III-44에 나타낸 바와 같이 물의 양이 충분하지 않은 경우는 피막의 경도가 낮고, 표면도 불균일하여 만족할 만한 결과를 얻을 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 TEOS와 물의 비가 충분히 큰 6 이상의 비를 유지하여 사용하였다.

(4) 경화온도의 영향

Sol-gel 반응에 의한 경화피막의 강도는 용액의 조성에 의하여 결정되지만, gelation공정과 건조공정도 매우 중요한 인자이다. 일반적

으로 무기계 기재, 즉 glass 또는 실리콘 웨이퍼 등에 코팅할 경우는 700~1000 ℃의 고온으로 건조하기 때문에 sol-gel 피막 내에 생성된 pore나, 건조 중에 발생한 수축에 의한 응력, crack 등은 고온에서의 응력완화 또는 densification 등의 메카니즘에 의해 상당 부분이 없어지게 된다. 그러나 PC와 같이 무기물에 비해 내열성이 매우 낮은 고분자의 경우에는 Tg 이상 가열하게 되면 기재와 경화 피막 사이의 열팽창 계수의 차이로 인한 응력발생, 불균일한 피막 평탄도 등이 발생하기 때문에 온도 상승에의 제한이 있다.

아래 표 III-45에 60, 80, 100, 140 ℃에서 건조온도 및 시간을 설정하여 경화시킨 경우의 경도와 접착력에 대한 결과를 나타내었다. 표에 나타낸 바와 같이 60 ℃ 또는 80 ℃에서 가열을 시작한 경우는 오랜 시간을 가열하여야만 접착력과 경도가 향상된 반면, 100 ℃ 및 140 ℃에서 가열을 시작한 경우에는 비교적 짧은 시간에 경화피막의 생성이 가능하였다. 그리고 Tg에 가까운 온도인 140 ℃에서의 장시간 가열 및 급격한 가열 또한 접착력 감소와 표면의 잔금 발생이 관찰되었다. 따라서 100 ℃에서 30분 또는 140 ℃에서 5분 정도의 가열이 가장 적절함을 알 수 있다.

표 III-45. 경화조건 변화에 따른 경도 및 접착력 변화

60℃	80℃	100℃	140℃	결과		비 고
				경도	접착력	
10분	-	10분	0분	H	20%	너무낮은 온도
			5분	H	20%	
		30분	0분	H	60%	
			5분	2H	60%	
30분	-	10분	0분	2H	60%	
			5분	2H	80%	
		30분	0분	2H	80%	
			5분	3H	100%	
1hr	-	10분	0분	2H	80%	
			5분	2H	100%	
		30분	0분	3H	100%	
			5분	3H	100%	
-	10분	10분	0분	2H	40%	
			5분	2H	60%	
		30분	0분	2H	80%	
			5분	2H	80%	
	30분	10분	0분	2H	80%	
			5분	2h	80%	
		30분	0분	3H	100%	
			5분	3H	100%	최적 가열조건
	1시간	10분	0분	3H	100%	
			5분	3H	100%	
		30분	0분	3H	100%	
			5분	3H	100%	
	-	10분	0분	2H	70%	
			5분	2H	90%	
		30분	0분	3H	100%	
			5분	3H	100%	
		1시간	0분	3H	100%	
			5분	3H	100%	
		6시간	-	3H	100%	
			5분	2H	50%	표면에 잔금발생
			10분	3H	50%	표면에 잔금발생
			30분	3H	80%	표면에 잔금발생

조성 : MTMS/HOAC/Ludox/IPA PC판은 Plasma 처리함

3. 용융중합 PC

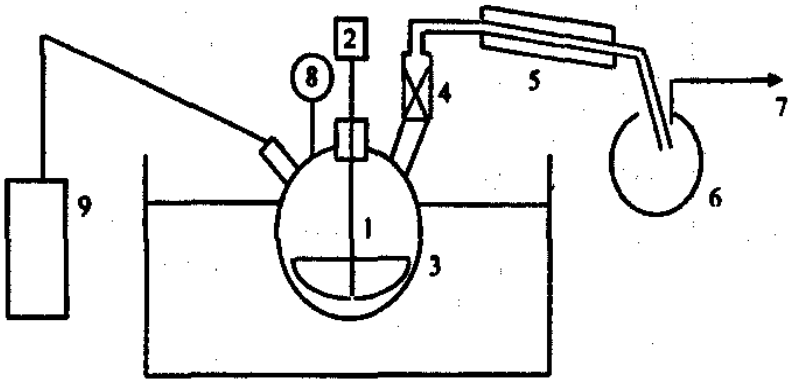
가. 실험

(1) 원료

용융중합에 의한 PC의 제조 원료로는 Aldrich사 제품인 DPC, BPA를 사용하였다.

(2) Prepolymer 합성

합성장치는 500 ml, 2 L flask를 기준으로 하여 설치하였으며 개략도는 다음 그림 3-16과 같다.



1. Reactor (500ml~2L)
2. Motor
3. Oil-bath
4. Distillation Column
5. Condenser
6. Trap
7. Vacuum Pump
8. Vacuum Gauge
9. N_2 Gas

그림 3-16. PC 용융중합 제조 장치

Prepolymer 제조는 oil bath에 합성 장치를 설치하고 다음과 같은 순서로 반응을 진행시켰다.

1) 1 시간 동안 반응기에 N_2 gas를 흘려보낸다

2) 온도를 240 ℃ 까지 1~3 시간에 걸쳐 상승시킨다.

3) 온도에 도달하면 0~3 시간 동안 반응시킨 후 순차적으로 1 mmHg 이하까지 감압한다.

4) 반응을 계속 진행시키고 일정 시간 후 반응을 끝낸다.

o 분석

Prepolymer 제조 과정 중에 일어나는 변화를 관찰하기 위해 prepolymer 및 trap에서 얻은 물질들을 분석하였다. Prepolymer의 inherent viscosity는 $CHCl_3$ 용액 0.5 g/dL 농도 25 ℃ 에서 측정하였으며 실험을 간략히 하기 위해 이를 intrinsic viscosity로 간주하고 다음식을 사용하여 점도평균분자량(Mv)를 구하였다.

$$[\eta] = KM^a$$

여기서 $K = 12 \times 10^{-5}$, $a = 0.82$ 값을 사용하였다.

Prepolymer의 화학구조 및 반응물 성분은 핵자기 공명법 (NMR), HPLC등을 사용하여 분석하였다.

(3) 입자 제조 및 분석

o 입자제조

입자 제조는 두 가지 방법으로 실시하였다.

1) Prepolymer를 capillary rheometer를 사용하여 fiber상으로 spinning한 후 이를 고속 회전하고 있는 acetone bath에 떨어뜨려 입자화 및 결정화를 동시에 하는 방법

2) Prepolymer를 analytical mill을 사용하여 상온에서 입자화한 후 이를 acetone bath에서 결정화 시키는 방법

o 입자분석

- 제조된 입자에 대하여 다음과 같은 분석을 실시하였다.

DSC 및 X-ray 스펙트로미터 : 용융온도 및 결정화도 측정

BET : 입자의 표면적

SEM : 입자 및 기공 구조

(4) 고상 중합

고상 중합 가능성을 파악하기 위하여 결정화된 PC prepolymer 입자를 사용하여 고상 중합을 실시하였다. 고상 중합은 stirrer가 설치된 flask에 prepolymer 입자를 넣고 10 mmHg, 220 ℃ 에서 7 시간 동안 교반하는 방법으로 실시하였으며 중합 후 입자를 꺼내어 분자량을 측정하였다.

나. 결과 및 고찰

(1) Prepolymer제조

본 연구에서는 PC prepolymer를 BPA와 DPC를 원료로 하여 합성하였으며 분자량 조절법 습득을 가장 큰 목표로 하여 실험하였다. PC 합성에서 일어 날 수 있는 반응은 크게 그림 3-17과 같다. 가장 대표적인 것은 BPA 또는 prepolymer 말단에 있는 -OH 그룹과 DPC 또는 prepolymer 말단에 있는-OCOOPh 그룹 사이에서 일어 나는 반응이며 250 ℃ 이상의 고온에서는 -OCOOPh 그룹 사이에서도 반응이 일어 나는 것으로 보고 되어 있다. 본 연구의 prepolymer 제조 단계에서는 온도가 240 ℃ 이하에서 조절되었기 때문에 -OH와 -OCOOPh 사이의 반응이 주로 일어 나는 것으로 생각된다.

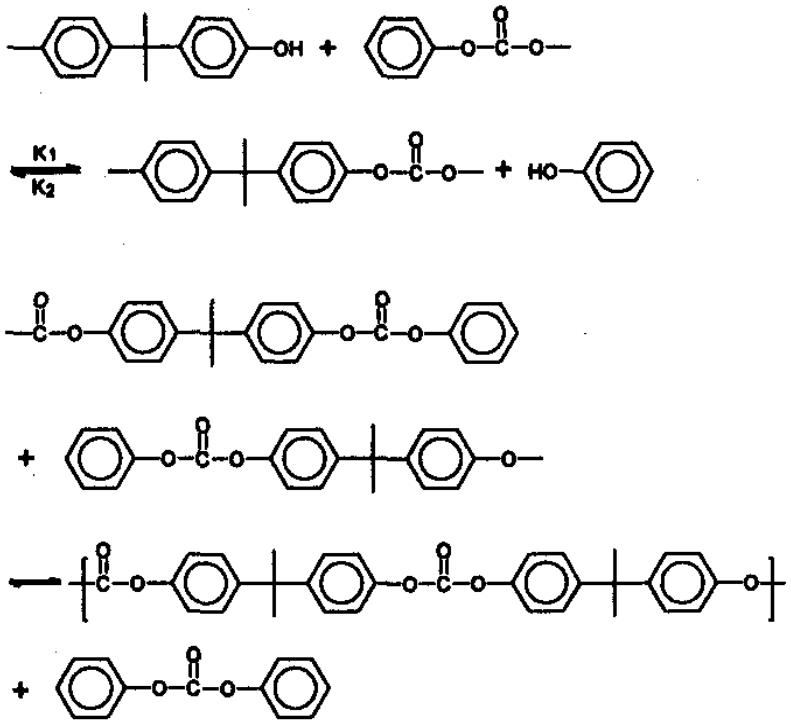


그림 3-17. 용융중합에 의한 PC 합성

축합중합에서 가장 주의해야 할 것은 반응물 몰비의 조절이다. 일반적으로 A-A, B-B의 반응물을 사용하여 A-B 사이의 반응으로 형성되는 고분자의 경우 이들 분자량은 다음식으로 주어진다.

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \qquad (3\text{-}4)$$

X_n : 중합도

r : 반응몰비,

p : 전환율

만약 반응이 완결되어 p=1일 경우

$X_n = \frac{1+r}{1-r}$이 되며 이때 반응물의 몰 비가 1 (즉 r=1)이면 Xn=∞ 즉, 분자량은 ∞로 매우 크다. r≠1이면 분자량은 크게 감소한다.

본 PC중합에 있어서는 BPA와 DPC 반응과 이로 부터 생성되는 prepolymer 와 BPA, DPC 사이의 반응 뿐 아니라 prepolymer 사이의 반응도 일어날 수 있다. 즉

BPA + DPC → HO-prepolymer1-OCOPh + phenol (3-5)

HO-prepolymer1-OCOPh + HO-prepolymer1-OCOPh
HO-prepolymer2-OCOPh + phenol (3-6)

HO-prepolymer-OCOPh + DPC PhOCO-prepolymer-OCOPh + phenol (3-7)

HO-prepolymer-OCOPh + PhOCO-prepolymer-OCOPh
PhOCO-prepolymer-OCOPh + phenol (3-8)

HO-prepolymer-OCOPh + BPA HO-prepolymer-OH + phenol (3-9)

HO-prepolymer-OCOPh + HO-prepolymer-OH
HO-prepolymer-OH + phenol (3-10)

PhOCO-prepolymer,$_n$-OCOPh + PhOCO-prepolymer,$_m$-OCOPh
PhOCO-prepolymer,$_{n+m}$-OCOPh + DPC (3-11)

과 같은 다양한 반응이 일어날 수 있다. 따라서 보통의 축합 반응이 동일 그룹 끼리의 반응을 무시하는데 비하여 PC 중합 반응에서는 동일 그룹 사이의 반응을 고려해야 하는 복잡성을 갖고 있다.

페닐 카보네이트(-OCOPh) 와 말단 히드록시(-PhOH) 사이의 반응은 가역 반응으로 알려져 있으며 prepolymer가 생성되기 위해서는 반응시

생성되는 페놀을 제거해 주어야 한다. 즉 PC 제조의 주 반응인 반응식 (3-5) 에 대한 평형상수는 다음과 같이 표현되며 평형상수 (K) 값이 특정 온도에서 일정하다면 페놀 농도가 작을 수록 prepolymer는 많이 생기게 된다.

$$K = \frac{[\text{prepolymer}][\text{phenol}]}{[\text{PhOH}][\text{OCOPh}]} \qquad (3\text{-}12)$$

PC축합 중합시 공정상 문제점은 분자량이 큰 고분자를 얻기 위하여 점도가 높은 반응기내에서 페놀을 효율적으로 제거하기 위해서는 감압시켜야 한다. 그러나 실제적으로는 반응 중 고온에서 감압 시 페놀과 함께 DPC가 증발되기 때문에 반응물의 몰 비가 변하는 단점을 갖고 있다. 따라서 페놀과 DPC를 분리하여 페놀만을 효과적으로 제거하는 기술이 중요하다. 그림 3-18은 500 ml 반응기에서 DPC와 BPA를 반응시켰을 경우의 시간에 따른 분자량 변화를 보여주고 있다. 연구 결과 분자량을 12,000 g/mole 이상까지 높힐 수 있었다. 또한 PC는 투명제품으로의 용도가 많기 때문에 색상이 우수해야 하며 본 연구의 초기에는 옅은 갈색 제품이 얻어졌으나 반응기내의 공기를 질소로 치환하므로서 현재에는 색상이 크게 개선된 prepolymer의 제조가 가능하다. 특히 PC의 원료로 사용되는 BPA는 고온에서 분해되어 내열성이 매우 취약하기 때문에 색상 변화에 큰 영향을 주므로 저온에서 반응시켜야 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 향후 가능한한 저온에서 반응을 시키는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

나. 입자화/결정화 실험

PC는 대표적인 무정형 (amorphous) 수지로서 투명성이 가장 큰

장점중의 하나이다. 즉 PC는 결정화가 잘 안되는 수지로서 딱딱한 플라스틱에서 고무상태로 변하는 유리전이온도 (Tg)가 150 ℃ 부근으로 이

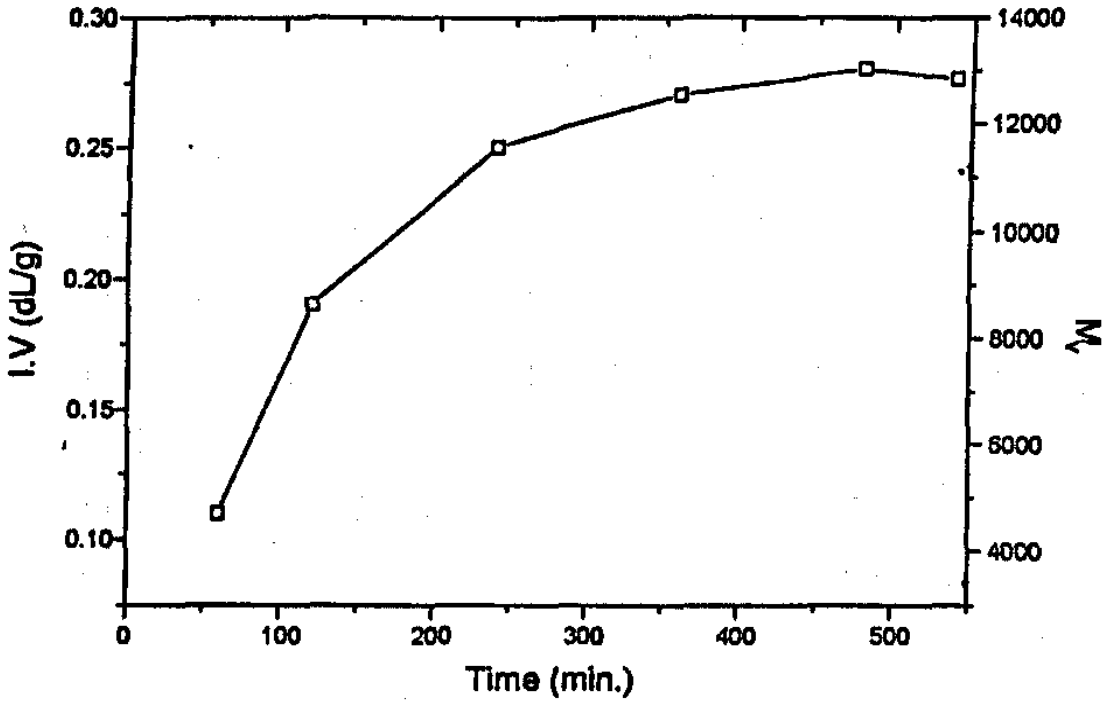


그림 3-18. 중합시간에 따른 Prepolymer 분자량 변화

온도 이상이 되면 입자들이 서로 달라 붙게 된다. 따라서 서로 달라 붙는것을 방지하기 위해서는 PC를 결정화 또는 가교시켜 강도를 높히는 방법이 사용되며 고분자 수지가 결정을 가지면 결정이 녹는 온도 (Tm) 까지 강도를 어느정도 유지하게 된다. PC를 결정화 시키는 여러 방법들이 보고되어 있으나 "용제에 의한 결정화 방법 (solvent induced crystallization)"이 많이 사용되고 있다. 이 방법은 PC 입자 또는 펠렛을 acetone과 같은 용제에 담그면 acetone이 PC 내부로 확산되어 감에 따라 PC 사슬의 운동성이 커져 결정화가 일어나는 것으로 보고되어 있다.

본 연구에서는 다음과 같은 방법으로 PC prepolymer를 결정화 시켰다.

1) Capillary 방법 : PC prepolymer를 270 ℃의 capillary rheometer 용융한 후 fiber상으로 고속 회전하고 있는 acetone bath에서 입자화 및 결정화를 시키는 방법
2) Milling 방법 : PC prepolymer를 analytical mill (분쇄기)로 입자화 시킨 후 이 입자를 고속 회전하고 있는 acetone bath에 넣어 결정화 시키는 방법

입자의 결정화도를 높히면 앞서 언급한 바와 같이 고상중합 시 입자의 강도를 높히고 서로 달라 붙는 것을 방지하게 된다. 두 가지 방법으로 제조된 입자들의 결정 특성을 알아보기 위해 DSC 및 X-ray 실험을 실시하였다. 그림 3-19는 X-ray spectra로서 PC prepolymer 입자 자체는 무정형 고분자의 특성인 둥그런 모양을 나타내고 있으며 acetone bath에서 처리시 결정이 형성되었음을 나타내는 뾰족한 peak가 나타남을 알 수 있다. 그림 3-20에 나타난 바와 같이 결정화 공정을 거친 PC

prepolymer 입자의 DSC data를 보면 225 ℃ 부근에서 융점이 나타나고 있음을 알 수 있다. X-ray 및 DSC 실험결과 PC입자 제조방법에 따른 PC prepolymer의 결정 구조에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

결정화도가 고상중합시 PC prepolymer 입자에 미치는 영향을 정리하면 다음 표 III-46과 같기 때문에 적절한 결정화도를 갖는 PC prepolymer 입자를 제조하는 것이 PC를 제조하는 중요한 인자인 것으로 생각된다.

표 III-46. 결정화도가 PC의 특성에 미치는 영향

항 목	감 소 ← 결정화도 (X_c) → 증 가	
무정형 부분	증 가	감 소
강도	감 소	증 가
엉겨붙음	증 가	감 소
고상중합시 분자량 증가 (예상)	증 가	감 소

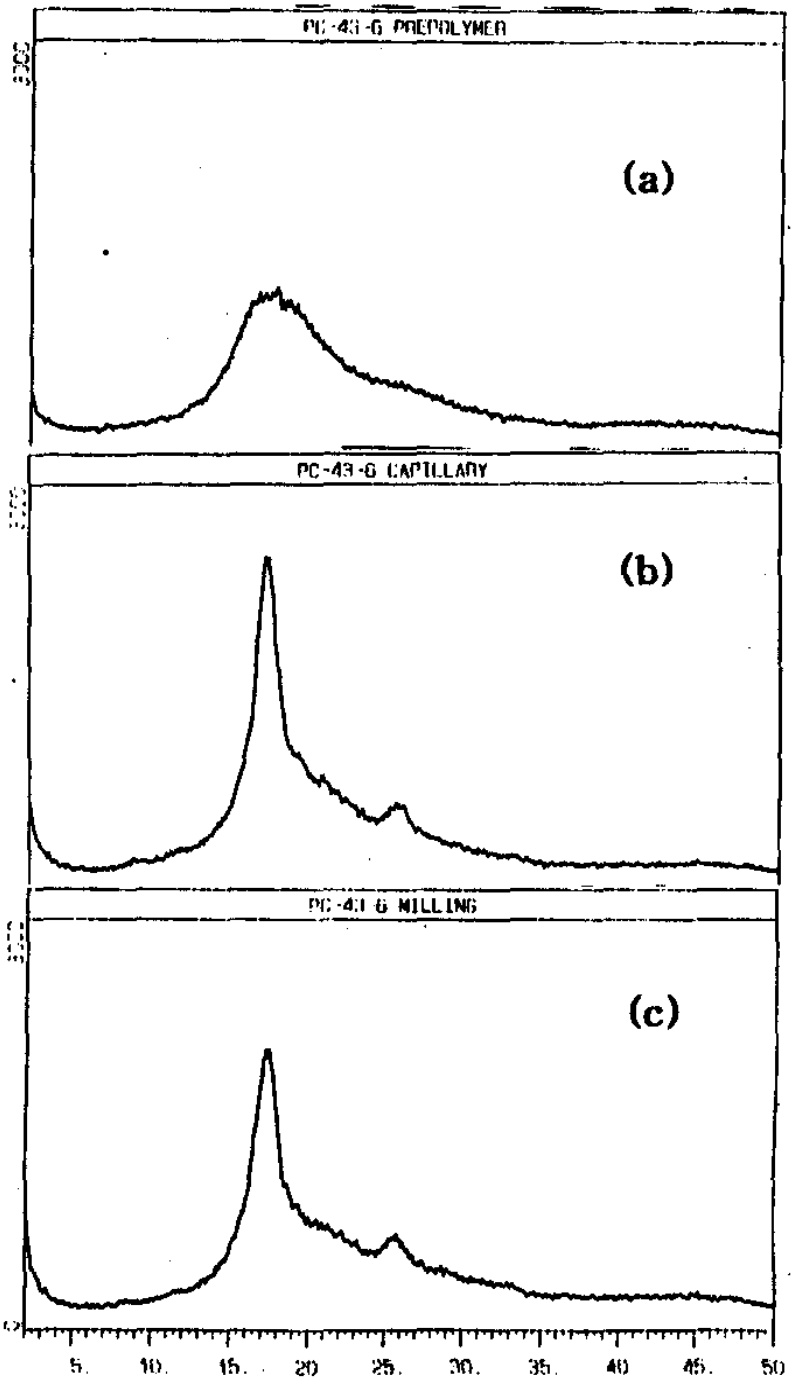


그림 3-19. PC Prepolymer 입자의 X-ray Spectra

(a) Prepolymer (입자화전)　　(b) Capillary법

(c) Milling법

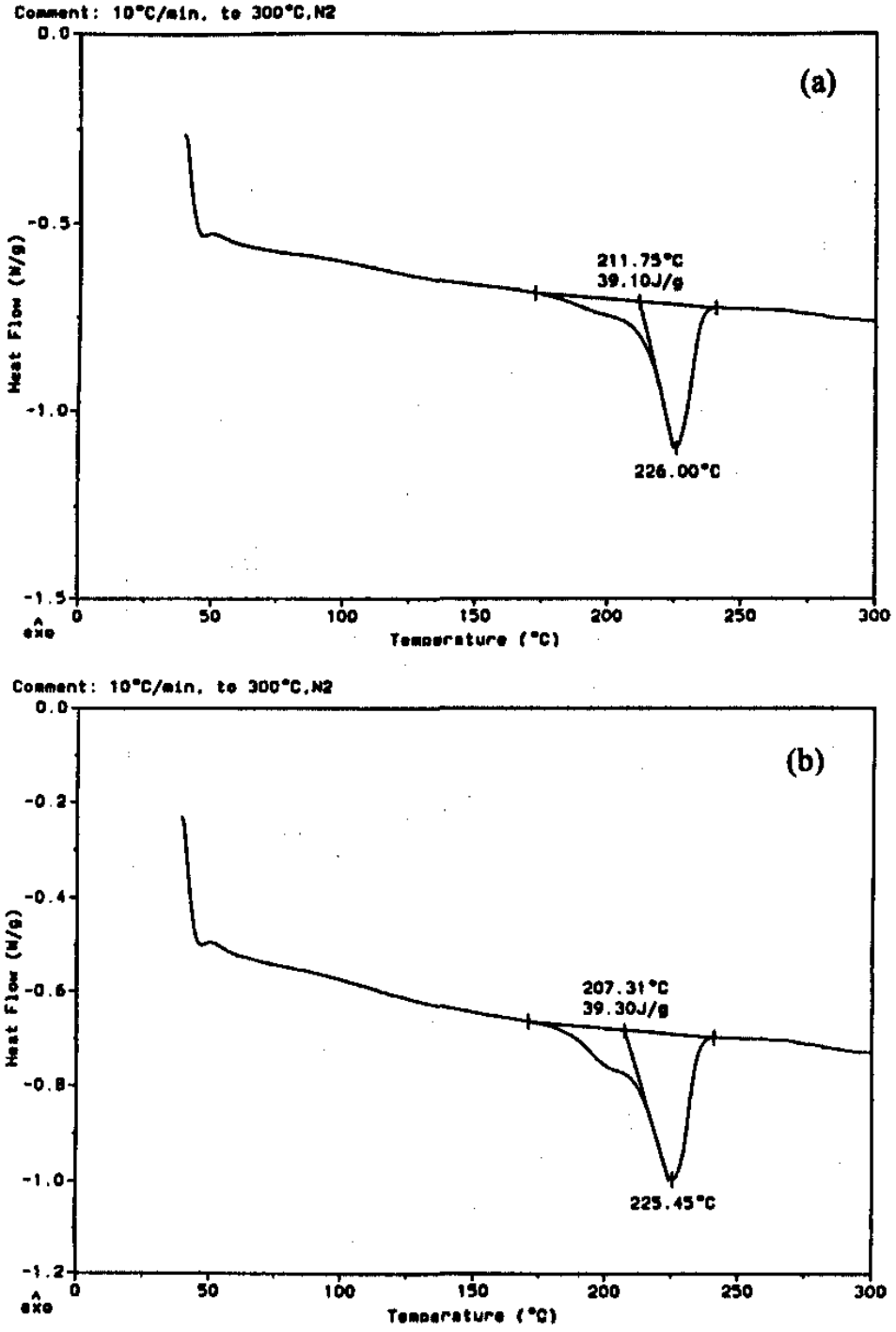


그림 3-20. PC prepolymer 입자의 DSC Curve

(a) Capillary 법 (b) Milling법

다. 고상중합

고상중합은 결정화된 PC prepolymer 입자를 PC 융점 아래 온도에서 진공을 걸거나 gas를 흘려보낼 때 페놀 또는 DPC가 빠져 나오면서 중합이 진행되어 분자량이 증가하는 과정을 말한다. 이때 페놀 또는 DPC가 잘 빠져 나올 수 있도록 입자의 표면적을 최대한 크게하고 또한 서로 반응할 수 있는 말단기 비를 조절해야 한다.

본 연구에서는 capillary 방법으로 만든 PC prepolymer 입자를 이용하여 고상중합 실험을 수행하였다. 고상중합은 10 mmHg 진공을 걸어 실시하였는데 분자량이 8,600 에서 30,000 g/mole 이상까지 증가하는 것이 관찰되었다.

4. 결 론

가. Branched PC

본 연구는 가공성이 우수한 branched PC를 제조하는데 그 목적이 있으며, 2 단계 까지의 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

가공성이 우수한 branched PC에 관한 국내외 현황을 파악하기 위하여 관련 특허를 수집하여 분석, 정리하였다. 문헌 조사 결과 branching agent로 사용한 comonomer는 생산회사에 따라 다르며, 공통적으로 hyroxyl group이 세 개 이상인 comonomer를 사용하였다. 또한 가장 많이 사용된 comonomer는 THPE, THPEI, trimellitoyl chloride였다.

계면중합법으로 branched PC를 제조하기 위하여 필수적으로 사용되는 phosgene을 안전하게 사용하기 위하여 phosgene 도입 라인, phosgene 포집장치 및 반응기를 설계, 제작하였다.

원하는 농도의 chloroformate기와 pH를 갖는 branched PC oligomer를 제조하기 위하여 여러 가지 반응조건을 변화시키면서 합성실험을 하였다. 반응조건을 변화시키면서 합성한 결과, 초자로 만든 관형반응기와 2 L용량의 반응기를 동시에 사용한 경우에 chloroformate의 농도가 적절한 branched PC oligomer를 얻을 수 있었다.

제조된 branch PC의 용융점도를 조사한 결과 선형 PC에 비해 전단 frequency 또는 전단속도 증가에 따라 점도가 급격히 감소하는 것이 관찰되었다. 이와같은 경향은 고분자량의 경우가 더 크게 나타났다.

나. Sol-gel 하드코트제

PC의 표면 경도를 증가시켜, PC 자체의 단점인 표면이 쉽게 손상된다는 점을 개선하기 위하여 수행한 본 연구에서는, sol-gel법을 이용한 hard coating 법에 대한 기초 연구를 주로 수행하였다. 주로 시중에서 쉽게 구입이 가능한 TEOS, MTMS를 사용하여 기초 조성물 연구 및 이에 따른 hard coating의 박막 특성 연구, primer coating 및 plasma 처리에 따른 접착력 향상 연구, 강도 향상을 위해 colloidal silica의 사용과 TEOS/ MTMS 혼합 사용에 따른 문제점 파악 등의 연구를 수행하였다. 또한 설정된 조성 내에서의 경화 피막의 형성 조건인 온도 및 시간에 따른 피막의 특성을 조사하여 적정 조건을 설정하였다. 이러한 광범위한 기초 연구는 앞으로의 hard coating 연구의 자료로서 매우 유용하게 사용 될 것으로 사료된다.

앞으로는 수축을 방지를 위한 새로운 조성 및 공정연구, 접착력 향상을 위한 경제적인 방법의 도입 등이 당면 과제이며, 공정성 개선을 위한 광경화형 hard coating 연구와 함께, 상품의 고급화 및 내광성 향상을 위한 색소의 도입, 내오염성 방지를 위한 hydrophobicity 조절 연구 등

이 필요할 것이다.

다. 용융중합 PC

용융 중합법을이용한 PC 신규 제조공정 개발 연구에서 도출된 연구결과는 다음과 같다.

1) PC 제조방법을 종합 검토하여 품질이 우수하면서도 공정이 간단하며 향후 큰 발전이 기대되는 고상중합법을 연구과제로 선정하였으며
2) Prepolymer제조 - 결정화 - 고상중합의 3 단계로 구성되는 제조공정의 성공 가능성 확인 및 문제점을 도출하였으며
3) 점도평균 분자량 (Mv) 8,000 g/mole 이상인 prepolymer 제조기술을 습득하였으며
4) 고상중합을 위한 결정화 및 고상중합에 대한 실험조건을 연구하였다.

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

제 1절 연구개발 목표 달성도

번호	세부 연구목표	달성내용	달성도 (%)
1	사출성형이 가능하고 내열온도가 250 ℃ 이상인 PAI를 경제적인 새로운 제조 기술인 직접 중합법을 5L Bench-Scale까지 정립	1) 저렴한 TMA를 원료로 사용하여 1 단계 반응만으로 높은 분자량의 PAI 수지를 제조할 수 있는 획기적인 신규 직접중합법을 5 L 규모 Bench-Scale까지 정립 (원료비 절감 30% 이상, 제조공정비용 20% 이상 절감 가능) 2) 미국 APCI사에서 본 기술에 지대한 관심을 나타내어 신규 용도 개발을 위한 Secrecy Agreement를 체결, 시제품 공급을 합의함	100
2	PI계 신규 고내열발포체의 Bench-Scale 제조기술 최적화 연구	특수선박, 잠수함, 철도차량, 항공기 등의 석면대체 단열, 방음, 보온, 완충재 등으로 사용이 가능하고 연소시 유독가스가 발생하지 않으며 UL94 V-0의 탁월한 난연성을 가지면서도 내열성이 260 ℃ 이상으로 우수한 PI계 발포체의 신규 제조공정을 정립함. 즉, 기존 외국의 제조공정에는 매우 고가인 DAP를 원료로 사용하지만 본 연구에서는 저렴한 HMDA 등을 사용하면서도 특수촉매를 이용함으로서 난연성, 완충성, 보온성 등이 탁월한 PI계 고내열 발포체의 획기적인 제조기술 정립함.	100
3	특수 PC의 고부가가치화 기술정립 및 경제적인 신규제조공정연구	1) 용융가공성이 개선 되면서도 물성 저하가 없는 고부가가치, 특수 PC의 제조기술 정립. 2) 생산성의 대폭 향상이 가능하고, 고품질의 PC를 제조할 수 있어서 PC의 차세대 중합기술로 기대되는 용융중합법 및 고상중합법 등 신규 중합공정 개발 가능성 확인	100

제 2절 대외 기여도

1. 제 2단계 대외기여도 종합

		국 내	국 제	계
학술적 성과	논문게재	5	9	14
	학술회의 발표	20	8	28
	계	25	17	42
산업재산권 확보	특허출원	5	4	9
	특허등록	4	3	7
	계	9	7	16

2. 세부내역

가. 산업재산권 출원 및 등록 실적

산업재산권명	출원일	출원번호	등록일	등록번호	국명
이소포론디아민 구조 포함하는 신규 폴리아미드이미드수지	'93. 7.5	93-12,717	'97. 11.5.	한국특허 128,814	한국
가공성이 개선된 비스말레이미드 수지의 제조방법	'93. 8.24	93-16,468			
고분자량의 폴리아미드 이미드 수지의 제조방법	'93. 11.12	93-24,151	'97. 10.15	한국특허 126,493	한국
고내열 내충격성 폴리아미드수지 조성물	'93. 12.1	93-26,076	'97. 10.24	한국특허 127,803	한국
강인성 및 내열성이 우수한 폴리아미드수지 조성물	'94. 5. 4	94-9,966	'97. 12.5	한국특허 132,072	한국
Polyamideimide Resins Containing Isophorone Diamine Structures	'94. 6.22	08-263470	'96. 5.28	USP 5,521,276	미국

산업재산권명	출원일	출원번호	등록일	등록번호	국명
イソポロン ジアミン構造を有する新規な ポリアミドイミド樹脂	'94. 7. 1.	06-150,733			일본
Polyamideimid harze die Isophorondiamin enhalten	'94. 7. 4.	P4423349.3			독일
高分子量 ポリアミドイミド 樹脂の 製造 方法	'94. 11.8	07-188,412			일본
Verfahren zur Herstellung von Polyamide imide Harzen mit Hohen Molekular Gewicht	'94. 11.11	P4440409			독일
Process for Preparing Polyamide-imide Resins Having High Molecular Weight	'94. 11.16	08-339,391	'96. 7.2.	USP 5,532,334	미국
폴리이미드암산수지 초기중합체, 그로 부터 제조한 고내열성 폴리아미드이미드발포체	'95. 1.16	95-795			한국
직접 중합법에 의한 폴리아미드이미드 수지의 제조법	'95. 1.27	95-1209			한국
말레이미드수지 조성물 및 그의 제조방법	'95. 2.14	95-2,707			한국
Prepolymers de Resine D'Acide Polyamide-amique, Mousses de Polyamide-imide Ayant une Resistance Thermique Elevee Preparees ...	'96 1.4	96-00053	'98 5. 22.	France 2 729 394	프랑스
Process for Preparing Polyamide-imide Resins by Direct Polymn.	'96. 4.22.	08-635,712			미국
直接重合法による ポリアミドイミド樹脂の 製造方法	'96. 5. 2.	08-111.739			일본
Verfahren zur Herstellung von Polyamideimid harzen durch Direkte Polymerisation	'96. 5. 3	1961 7830.4			독일
폴리이미드 발포체의 제조방법	'97. 9.12	97-47,254			한국
유연성이 우수한 폴리이미드 발포체의 제조방법	'98. 7. 25	98-3,0014			한국

나. 학술적 성과

1) 학술지 게재

게재지명	제 목	권(호) 면	일자	국명
Polymer (Korea)	Synthesis and Properties of 6H-BABPA Polyetherimide	20(4), 664-674	'96. 7.	한국
한국섬유공학회지	Study on PP/Nylon 6 Blends-Effect of Compatibilizers-	33(5), 436~443	'96. 10.	한국
Korea Polymer J.	Synthesis and Properties of New Thermally Stable, Crosslinkable Poly(imide-enaminonitrile)s	5(1), 33~38	'97. 2.	한국
Polymer (Korea)	Swelling and Separation Behavior of Ethylene Ionomers in Water-Ethanol Mixtures	21(4), 575~581	'97. 8.	한국
Polymer (Korea)	Phase Inversion of Polypropylene/ Polystyrene Blends	22(2), 258~268	'98. 4.	한국
Angew. Mokromol. Chemie	Synthesis and Characterization of N-Alkylated Polyamideimides	222, 103~109	'95. 1.	독일
Polymer Eng. Sci	Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Nylon 66/ Poly(etherimide) Blends	35(20), 1643~1651	'95. 10	미국
Angew. Mokromol. Chemie	Synthesis and Characterization of Polyamideimides Containing Aliphatic Diamine Moieties	233, 89~101	'95. 7.	독일
Polymeric Materials Encycl.	Thermoplastic Polyimides : Improved Melt Processable Polyamideimides	-, 5379~5387	1996.7	미국
J. Applied Polym. Sci.	Preparation and Properties of Novel Soluble Aromatic Polyetherimides from 1,1'-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl]-1-phenyl-2,2,2-trifluoro-ethane Dianhydride and Aromatic Diamines	61, 1197~1204	'96. 11	미국

게재지명	제 목	권(호), 면	일자	국명
Macromol. Symposia	Preparation of Copoly(amide-imide)s via Direct Polycondensation	118, 163~168	'97.	독일
Angew. Mokromol Chemie	New Preparation Method of Poly(amide-imide)s using Direct Polycondensation with Thionyl Chloride and Their Characterization	248, 105~122	1997. 1 .	독일
Polymer J.	Crystallization and Melting Behavior of Nylon/Poly(ether imide) Blends	30(7), 531~537	1998. 7	일본
Polymer Bulletin	Glass Transition Behavior of Polypropylene/ Polystyrene Blends	40, 765~771	1998.	독일

2) 학술회의 논문 발표실적

발표자	논문명	학술회의명	발표일
최길영 외 3인	Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Nylon/Polyimide Blends	'95년 춘계 고분자학회	'95. 4.
최길영 외 3인	Crystallization of Nylon/Polyetherimide Blend	'95년 춘계 고분자학회	'95. 4.
최길영 외 5인	Synthesis of t-Buthylbenzylated PPO and Studies on the Oxygen Enrichment Property	'95년 춘계 고분자학회	'95. 4.
최길영 이미혜	Thermally Stable Polymers	'95년 춘계 화학회	'95. 4.
최길영 외 3인	New Poly(amide-imide)s Containing Crown Ether Moieties in the Main Chain	'95년 추계 고분자학회	'95. 10.
최길영 외 3인	A Study on the Compatibilization of PP/PS Blends. I. Effect of Compatibilizers	'95년 추계 고분자학회	'95. 10.
최길영 이재흥	Polyimide Blends	'95 SPE Korea	'95. 12.

발표자	논문명	학술회의명	발표일
이재흥 외 3인	Morphology and Thermal Properties of PEI/ PAI Oligomer Blends	'96년 춘계 고분자학회	'96. 4.
이성구 외 3인	Rheological Properties of PP/PS Blends	'96년 춘계 고분자학회	'96. 4.
최길영 외 3인	Light Scattering Studies of Ionomer Emulsion Modified from PEMA	'96 춘계 화학회	'96. 5.
이재흥 외 2인	PP/EPR 계 고분자 블랜드의 모폴로지 및 표면특성 연구	'96년 추계 고분자학회	'96. 10.
홍영택 외 3인	Synthesis and Characterization of New Poly (amide-imide)s by Direct Polycon -densation of a Diamine Containing Diimide Group	'96년 추계 공업화학회	'96. 11.
홍영택 외 3인	Synthesis and Characterization of Novel Poly(amide-imide)s	'96년 추계 공업화학회	'96. 11.
최길영 외 3인	직접 중합법에 의한 Poly(ester-imide)s의 합성 및 분석	'97년 춘계 고분자학회	'97. 4.
이재흥 외 4인	A Study on the Melt Rheology of Branched Polycarbonates	'97년 추계 고분자학회	'97. 10
이재흥 외 4인	Morphology and Mechanical Properties of Branched Polycarbonate/Nylon Blends	'97년 추계 고분자학회	'97. 10
홍영택 외 2인	Effect of Reaction Conditions on Micro-structure and Properties of PAIs	'98년 춘계 고분자학회	'98. 4.
홍영택 외 3인	Regiospecific Poly(amide-imide)s for Gas Separation Membrane. I. Synthesis and Characterization of PAI by Direct Polymn	'98년 춘계 고분자학회	'98. 4.
이성구 외 3인	Phase Transition Behavior of the PP/SEPS and PS/SEPS Blends	'98년 춘계 고분자학회	'98. 4.
이재흥 외 4인	가지 폴리카보네이트/나일론 블랜드의 모폴로지와 유변성질 연구	'98년 춘계 고분자학회	'98. 4.

발표자	논문명	학술회의명	발표일
최길영 홍영택 진문영	A New Synthetic Approaches on Poly(amideimide) (PAI)	2nd Korea-China Joint Polymer Symp.	'95. 5. 11~12.
최길영	Synthesis and Characterization of Poly(amideimide)s with Improved Melt Processability	3rd Korea-German Joint Polymer Symp.	'95. 8. 7. ~ 8
최길영 홍영택 진문영	Preparation of Polyamideimide (PAI) via Direct Polycondensation	1995 KSEA Intl. Technical Conf.	'95. 8. 31~9. 4
최길영 홍영택 진문영	Direct Polycondensation of PAI	4th Pacific Polymer Conf.	'95 12. 12 ~16.
최길영 홍영택	Preparation of Copolyamideimides via Direct Polycondensation	IUPAC MACRO Seoul	'96 8.4 ~ 9
이성구 외 3인	Morphology and Dynamic Mechanical Properties of PP/PS Blends	IUPAC MACRO Seoul	'96 8. 4 ~ 9
이재흥 외 3인	Morphology and Properties of Etherimide and Amideimide Oligomer Blends	IUPAC MACRO Seoul	'96 8.4 ~ 9
이재흥 외 4인	Morphology and Mechanical Properties of Branched Polycarbonate/Nylon Blends	5th Pacific Polymer Conf.	'97 10. 26 ~ 30

제 5 장 연구개발 결과의 활용 계획

제 1절 3 단계 추가 연구의 필요성

○ G-7 선도기술 개발사업 제 1단계 (92. 8. ~ 95.7)의 탐색 연구 단계에서 국내의 기술수준이 낙후된 <고내열 고분자 소재 개발>를 위한 탐색연구를 통해 국내 기술수준과 여건을 고려하여 내열부품 성형용 폴리이미드(PI)계 수지, 수송기기 경량화 소재인 PI계 난연 내열 발포체, 수송기기 내외장 소재인 특수 PC 및 신규 제조기술 개발을 2 단계 연구대상으로 선정하고 아울러 기반연구를 통해 독창적이고 경쟁력 있는 연구방향과 연구방법을 설정하였슴.

○ G-7 선도기술 개발사업 제 2단계 ('95. 8. ~ '98.7)에서는 이들 3개 분야에 대한 집중적인 연구를 수행하여 대부분의 핵심기술을 정립 완료 하였슴.

-그 결과 내열부품 성형용 폴리이미드(PI)계 수지 연구에서는 사출성형이 가능한 고분자 소재중에서 최고의 내열성을 나타내는 PAI 수지를 기존 외국의 제조 공정보다 훨씬 값싼 원료를 사용하면서도 대폭 단순화된 공정으로 제조할 수 있는 획기적인 새로운 제조기술을 정립함. 특히 이 기술은 미국 APCI사에서 큰 관심을 나타내어 신규 용도 개발을 위한 공동연구를 제의함에 따라, 1차로 2,000 $/kg의 고가로 시제품을 공급한 바가 있슴.

- 또한 특수 촉매 시스템을 도입함으로서 고가의 원료를 사용하지 않고도 탁월한 난연성과 내열성 및 기계적 물성을 갖는 수송기기 경량화

소재인 PI계 난연 내열 발포체의 제조기술을 개발하였슴. 특히 본 PI계 난연 내열 발포체의 제조기술은 생산설비만 뒷받침되면 양산에 적용가능할 것으로 판단되어 더 이상의 3 단계 연구는 필요가 없을 것으로 판된되어 참여기업인 금호케미칼(주)와 협의 하에 2단계로서 연구를 종료하고 기술을 이전키로 함.

- 뿐만 아니라 수송기기 내외장 소재인 PC의 성형/가공성을 대폭 개선시킨 특수 PC의 제조기술과 차세대 PC의 제조기술로 기대를 모으고 있는 용융중합법 및 고상중합법의 개발 가능성을 확인함.

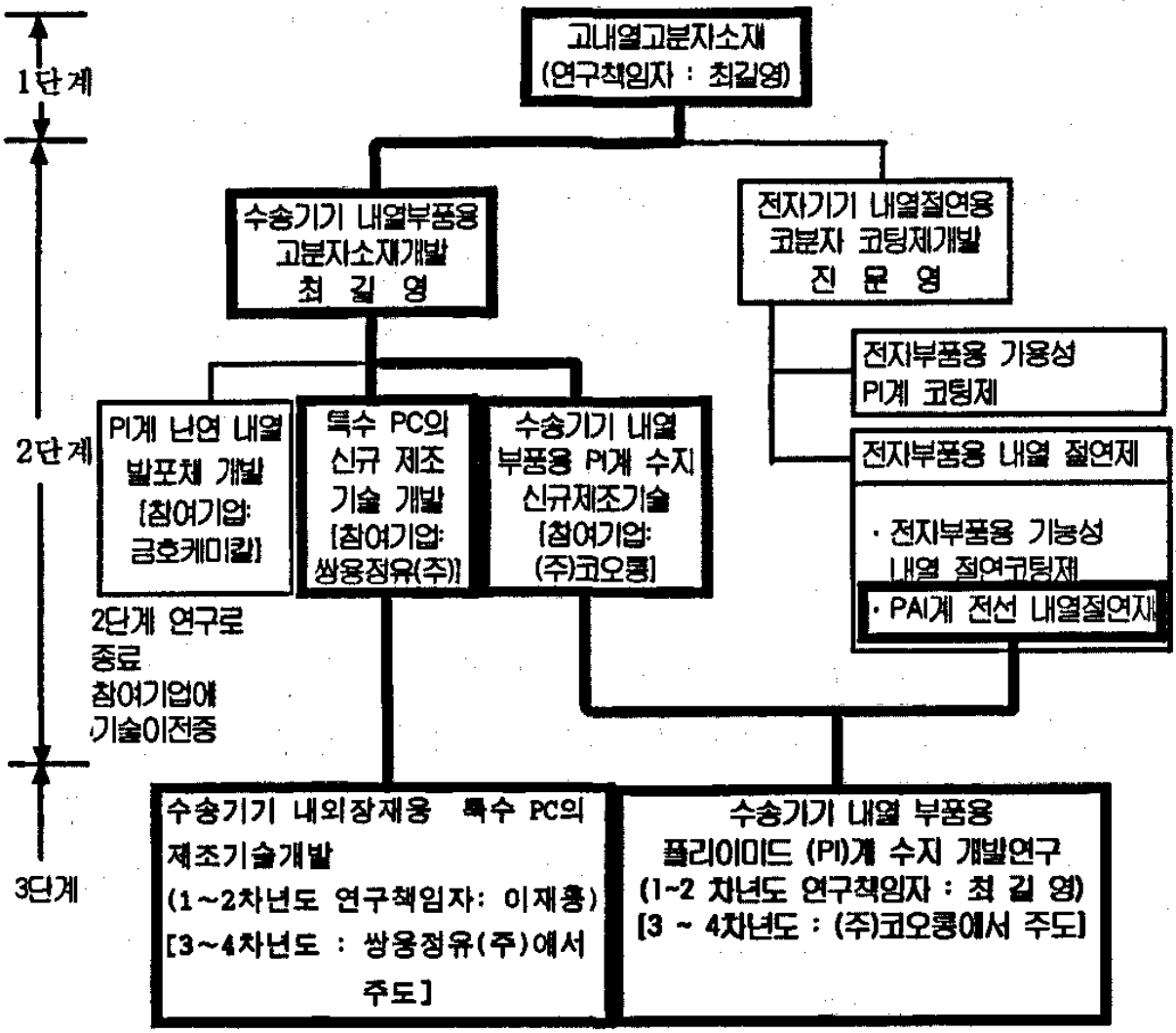
ㅇ 그러나 실용화에 적용가능한 즉, 상업화 가능 제조기술을 개발 완료하기 위해서는 Pilot Scale 제조연구, 성형/가공기술 및 응용기술 등 제조기술 뿐만 아니라 관련 주변기술도 완전히 정립되어야 함으로 이를 위해 참여기업의 적극적인 참여하에 3 단계에서도 지속적인 연구 수행으로 완전한 기술개발이 필요함.

제 2절 3단계 연구 및 기업화 추진 계획

○ 앞에서 설명한 바와 같이 G-7 선도기술 개발사업의 2 단계에서 본 과제인<수송기기 내열 부품용 고분자 소재 개발연구>에서는 (1) 내열부품 용 PI계 수지의 신규 제조기술 개발 [참여기업 : (주) 코오롱], (2) PI계 고내열 난연 발포체 제조기술 개발 [참여기업 : 금호케미칼(주)] 및 (3) 특수 PC의 신규 제조기술 연구 (참여기업 : 쌍용정유(주)] 등 3개의 연구 분야의 연구를 수행함.

○ 그런데 제 2단계 연구 결과 평가 시에 평가위원들이 이들 3 개 분야를 각각의 독립된 과제로 분할하는 것이 바람직하다는 평가 의견이 제시되었슴. 특히, 3 단계에서는 기업의 적극적인 연구 참여 및 공동 주도로 실용화 가능 기술을 조속히 개발 완료하기 위해 2단계 연구결과만으로도 참여기업인 금호케미칼(주)에서 향후 독자적으로 기업화 할 수 있을 것으로 판단되고 현재 개발기술을 이전 중에 있는 <PI계 고내열 난연 발포체 제조기술 개발>을 제외한 (1) 및 (3)에 대해 평가위원의 권유 의견과 같이 2개의 독립된 단위과제로 분리하여 수행키로 함.

○ 또한 제2 단계에서 본 연구책임자가 소속한 연구팀에서 별도의 과제로 수행해 오던 [전자기기 내열절연용 고분자 코팅제 개발연구] 중 <PAI계 전선 내열 절연재 개발>은 용도분야에서는 약간의 차이는 있으나 참여기업도 (주)코오롱으로 동일하므로 본과제와 통합 수행하는 것이 효율적일 것이라는 일부 평가위원의 의견도 있었슴. 본 연구팀도 같은 판단되어 본 과제에 흡수 합병키로 하였으며 그 내용을 도시하면 아래와 같음.



○또한 본 연구의 조속한 실용화를 위해 3단계 1 ~ 2차 년도는 화학(연)이 주관연구기관을, 참여기업이 공동연구기관으로 수행한후 3 ~4차 년도에는 참여기업이 연구를 주도하며, 4차년도에는 부분 상업화 및 양산화 설비 건설을 목표로 함.

제 3절 활용방안

1. 내열부품 성형용 폴리이미드 (PI)계 수지

○자동차 내열 경량 부품 : 자동차 엔진룸 부품소재(Gears, Seals, Distributer cams, Thrust washers, Bearings, Piston rings, Bushings, Shafts, Master hydraulics cylinder reservoirs, Firewalls, Floor pans, Sidewalls, Turbo charge impellers)

○전기/전자 관련 부품 : Sockets, Connectors, Switches, IC board, Microwave oven parts (gears, rollers, magnetron holder), Copy machine parts , Laser disk parts 등

○정밀기계 부품 : Piston rings, Sealings, Packagings, Rotor shafts, Bearing retainers 등

2. PI계 내열/난연 발포체

특수선박, 잠수함, 철도차량, 항공기 등의 석면 대체 단열, 방음, 보온, 완충재 등

○Elevated temperature and Crygenic Applications

○Core materials for sandwich composites

○Fire barriers

- Rail and road transport structures, aircraft interiors

- Shipbuilding industry :

  thermal hullboard, acoustic hullboard, ceiling panel, duct liner and wrap, pipe covering

- Electrical and electronic equipment casing
- Medical (X-ray table)

3. 특수 PC 및 신규 제조기술

ㅇ이미 자동차, 전기·전자 분야에서 대량 사용되고 있는 PC의 가공성 향상으로 적용범위 대폭 확대 및 정밀 성형품 제조 가능

ㅇPC의 경제적인 차세대 제조기술 인식되고 있는 용융중합 및 고상중합 관련 원천기술 확보로 향후 공업화시에 막대한 기술료 유출 방지

제 6 장 참고문헌

1. 綜合技術 Center(日本) "最新 耐熱性 高分子"(1987)
2 Skeist incorporated, "Polyimides", Whippany, New Jersey (1990)
3 P.J. Mooney, "High Temperature Plastics", Business Communications Company, Inc., Norwalk/CT, USA 1991
4 長岡健二, Japan Plastics, 37(7), 87 (1986).
5 E.J. Vandenberg, "Contemporary Topics in Polymer Science", Plenum,(1984)
6 工業材料, 39 (1991)
7. A. H. Landrock, "Handbook of Plastic Foams", Noyes Publication, NJ (1995)
8. J. K. Fincke and G. R. Wilson, Mod. Plastics, 46(4), 108 (1969)
9. E. Lavin and I. Serlin, U. S. Pat., 3, 483, 144 (1969)
10. Wen-Pao Wu, et al., U.S. Pat., 4,752,625 (1988)
11. D. Klempner and K. C. Frisch, ed., "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", Car Hanser Verlag, Munich (1991)
12. R. W. Smearing, D. E. Floryan, U.S. Pat., 4,543,368 (1985)
13. G. E. Niznik and L. Mass, U.S. Pat., 4,158,094 (1979)
14. G. E. Niznik, et al., U.S. Pat, 4,163,037 (1979)
15. F. Berthiolio, P. Mison, M. Senneron and B. Sillion, 3rd European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Polymers, Proc., II-10 (1993)
16. J. Gaglinai and L. Raymand, EP 0,110,723 (1983)

17. J. V. Long and J. Gagliani, U.S. Pat, 4,518,717 (1985)
18. F. A. Shutov, "Integral/Structural Polymer Foams", Springer-Verlag, Berlin (1986)
19. J. Gaglani and D. E. Supkis, ADV ASTRONAUT, 38, 193-037 (1979)
20. 化學經濟, 1998. 3月 臨時增刊號, p. 123
21. D. Freitag, Angew. Chem. Int. ed. Engl. 30 1598(1991).
22. G. Zaby, G. Fengler, J. Genz, Angew. Makromol. Chem., 244, 43(1997)
23. Y. Kim and K-Y. Choi, 고분자 과학과 기술, 4, 356(1993).
24. SRI Report, No 50, 50A, 50B, "Polycarbonates", SRI International, California.
25. D. C. Clagett, S. H. Shafer, "Polycarbonates", in "Comprehensive Polymer Sci.", vol. 5, 345(1989).
26. S. K. Sikdar, Chemtech, 1987 Feb., p. 112.
27. 이효일, 이종신, 고분자과학과 기술, 4(6), 423 (1993)
28. W. G. Kim, Y. W. Suh, D. M. Kim, S. K. Yang, 고분자 과학과 기술, 8, 391(1997).
29. 隅田兵治, 工業材料, vol 44, 102-105 (1996)
30. 牧野謙治, Plastic Age, April 150-153 (1997)
31. 山崎信助, Polymer Digest, vol 6, 17-27 (1996)
32. B. Wang and G. L, Wilkes J. Materials Science, Pure Appl. Chem. A31 449-260 (1994)
33. T. Shimozaki, Japan Plastics, 40(1), 131 (1989)
34. H. Morimoto, Japan Plastics, 40(7), 36 (1989)
35. G. V. Cekis, Modern Plastics Encyclopedia, 37 (1986-1987)

36. 工業材料, 27(5), 55 (1979)

37. R. Otani, Plastics Age, sep. 126 (1993)

38. 工業材料, 38(2), 30 (1990)

39. USP 3,347,828 (1967)

40. USP 3,546,182 (1970)

41. USP 4,098,775 (1978)

42. USP 3,860,559 (1975)

43. K. Okamoto and K. Tanaka, 高分子, 42(8), 682 (1993)

44. D. Wilson and P.M. Hegenrother, "Polyimides" (1996)

45. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, "Polyimides" Marcel Dekker, Inc. (1996).