GOVP1200510822

M1-9801-00-0020

정보·전자·에너지 첨단소재 개발 사업 과제

수송기기 내열 부품용 폴리이미드(PI)계 수지개발에 관한 연구

Development of Heat-resistant Polyimides (PIs) for Transport Parts

(주)코오롱 중앙기술원

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 " 정보 · 전자 · 에너지 첨단소재 개발 사업 과제 " (세부과제 "수송기기 내열 부품용 폴리이미드(PI)계 수지개발에 관한 연구") 의 보고서로 제출합니다.

2002 . 08 . 20

주관연구기관명 : (주) 코오롱 중앙연구소
주관연구책임자 : 강 충 석
연 구 원 : 박 종 민
〃 : 유 상 현
〃 : 윤 경 근
〃 : 송 상 민
〃 : 김 대 진
〃 : 송 준 명
〃 : 이 길 남
〃 : 이 갑 성
〃 : 서 영 익
〃 : 김 진 환

협동연구기관명 : 한국화학연구원

협동연구책임자 : 최 길 영

연 구 원 : 홍 영 택
〃 : 진 문 영
〃 : 원 종 찬
〃 : 김 용 석
〃 : 이 재 홍
〃 : 이 성 구
〃 : 이 미 혜
〃 : 유 영 재
기 능 원 : 김 석 제

보고서 초록

과제관리번호	01-G-06-01-A-33	해당단계 연구기간	1998. 9~ 2002. 8	단계 구분	3 / 3
연구사업명	중 사 업 명	선도기술개발사업			
	세부사업명				
연구과제명	중 과 제 명	정보·전자·에너지 첨단소재 개발 사업 과제			
	세부(단위)과제명	수송기기 내열 부품용 폴리이미드 (PI)계 수지 개발 연구			
연구책임자	강 충 석	해당단계 참여연구원수	총 : 16 명 내부 : 11 명 외부 : 5 명	해당단계 연구비	정부: 1,432,407 천원 기업: 1,430,000 천원 계: 2,862,407 천원
연구기관명 및 소속부서명	(주)코오롱 중앙기술원		참여기업명	(주) 코오롱	
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위 탁 연 구	연구기관명 : 한국화학연구원		연구책임자 : 최 길 영		

요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)	보고서 면수	139

- 사출성형이 가능한 수지 중에서 최고의 내열성을 갖는 PAI 수지를 저렴한 원료 사용 및 제조공정 단순화를 통해, 기존 외국제조공정보다 저렴한 새로운 제조기술을 양산 단계까지 정립하였음. 또한 이를 이용하여 첨가제의 배합기술 및 압축성형조건을 확립하고 있음.
- 내열성이 우수한 기기코팅용 PAI의 중합기술을 개발하였고 600L scale의 양산설비를 통해 양산 제조공정을 확립하였으며 국내외 기기코팅용 PAI 업체의 현장시험을 통해 기존 해외제품 수준이상의 성능을 보임을 확인하여 사용업체 Approval을 획득하였음.
-개발된 코팅용 PAI 중합기술을 활용하여 무오일베어링용 PAI 및 피막형 고체 윤활제용 PAI 중합기술과 컴파운딩 기술을 확보하였고 국내 PAI 사용업체를 통해 성능 확인중에 있음.
- 본 연구에서 확립한 저가원료 사용 및 제조공정의 단순화로 인한 경제적인 제조공정 및 성형기술을 바탕으로 PI계 수지의 상업화를 추진할 예정이다. 완전한 상업화의 실현을 위해서는 User Test를 통한 Feasibility Study의 성공적 수행, 높은 시장진입장벽의 극복, 선진기업과의 무한경쟁 등의 힘든과정이 필수적으로 요구되므로 향후에도 수년간의 노력과 투자가 요구되나 상업화 성공 가능성은 매우 높다고 판단됨.

색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	폴리이미드, 내열소재, 내열코팅, 압축성형, 중합
	영 어	Polyimide, Heat resistance, Coating, Sintering, Polymerization

요 약 문

Ⅰ. 제 목

정보·전자·에너지 첨단소재 개발 사업 과제

(세부과제 : 수송기기 내열 부품용 폴리이미드(PI)계 수지개발에 관한 연구)

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

- 내열부품용 폴리이미드(PI)계 수지의 제조기술을 실용화 적용가능 수준까지 개발 및 부분적인 상업화 추진
- 내열코팅용 PAI 수지의 제조기술을 실용화 적용가능 수준까지 개발 및 부분적인 상업화 추진

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

- 내열부품용 폴리이미드(PI)계 수지의 양산화 기술 개발 및 현장평가
- 내열부품용 폴리이미드(PI)계 수지의 배합기술 및 압축성형 가공법 확립
- 내열 기기코팅용 PAI 수지의 양산기술 개발 및 상업화
- 무오일 베아링용 코팅용 PAI 수지의 개발
- 피막형 고체윤활제용 PAI 수지의 개발

Ⅳ. 연구개발결과

- 사출성형이 가능한 수지 중에서 최고의 내열성을 갖는 PAI 수지를 저렴한 원료 사용 및 제조공정 단순화를 통해, 기존 외국제조공정보다 저렴한 새로운 제조기술을 양산 단계까지 정립하였음. 또한 이를 이용하여 첨가제의 배합기술 및 압축성형조건 확립 중.
- 내열성이 우수한 코팅용 PAI의 600L scale 양산제조공정을 확립하였으며 이를 이용해 주방기기, 무오일베어링 및 피막형 고체 윤활제용에 적용하여 현장적용평가 실시 중

Ⅴ. 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 확립한 저가원료 사용 및 제조공정의 단순화로 인한 경제적인 제조공정 및 성형기술을 바탕으로 PI계 수지의 상업화를 추진할 예정이다. 완전한 상업화의 실현을 위해서는 User Test를 통한 Feasibility Study의 성공적 수행, 높은 시장진입장벽의 극복, 선진기업과의 무한경쟁 등의 힘든과정이 필수적으로 요구되므로 향후에도 수년간의 노력과 투자가 요구되나 상업화 성공 가능성은 매우 높다고 판단됨.

S U M M A R Y

Ⅰ. Title

Development of the advanced materials for Information · Electronics · Energy
(Sub-project : Development of Heat-resistant Polyimides(PIs) for Transport Parts)

Ⅱ. Purpose

- Development and Commecialization of Polyimide(PI) resin for Heat-resistant Articles
- Development and Commecialization of Polyimide(PI) resin for Heat-resistant Coating

Ⅲ. Contents on the Research

- Development of Polyimide(PI) resin for Heat-resistant Articles and Evaluation at Field.
- Development of Compouding Technology and Processing Technology using Polyimide(PI) resin for Heat-resistant Articles
- Development of Mass Production Technology for Polyimide(PI) resin used as Heat-resistant Coating
- Development of Polyimide(PI) resin used in Coating for Oilless bearing
- Development of Polyimide(PI) resin for Solid Lubricant Coating

Ⅳ. Results

- Mass production technology for PAI is established by simplifying the synthetic process and using low cost materials to raise the competitive price. Also the compounding technology and the processing technology in compression molding for PAI are acquired in this research.
- Mass production technology for PAI used in heat-resistant coatings is established in the scale of 600L. Also PAI was applied to cookware, oiless bearing and solid lubricant coatings and evlauated at field.

Ⅴ. Commercialization

PAI business will be promoted in near future based on the competitive price acquired by simplifying the synthetic process and using low cost materials and developing the compounding technology and the processing technology in compression molding. It will take a few years to achieve the perfect commeciallization for PAI because of user test and competition with the advanced companys in this field. But the possiblity of making big business on PAI is very positive.

CONTENTS

Chapter 1. Outlines on the research ---------- 7

Chapter 2. Trends on the research and development ---------- 19

Chapter 3. Contents and results on the research ---------- 36

Chapter 4. Achievements and Contributions related to the research ---------- 90

Chapter 5. Applicaion Plans using the results in this research ---------- 100

Chapter 6. Informations on science and technology related to this research ---------- 103

Chapter 7. References ---------- 122

Appendix Applicaion Plan for the Research Result ---------- 126

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요 ---------- 7

제 2 장 국내외 기술개발 현황 ---------- 19

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 ---------- 36

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 ---------- 90

제 5 장 연구개발결과의 활용계획 ---------- 100

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 ---------- 103

제 7 장 참고문헌 ---------- 122

부 록 연구결과 활용계획서 ---------- 126

제 1 장 연구개발과제의 개요

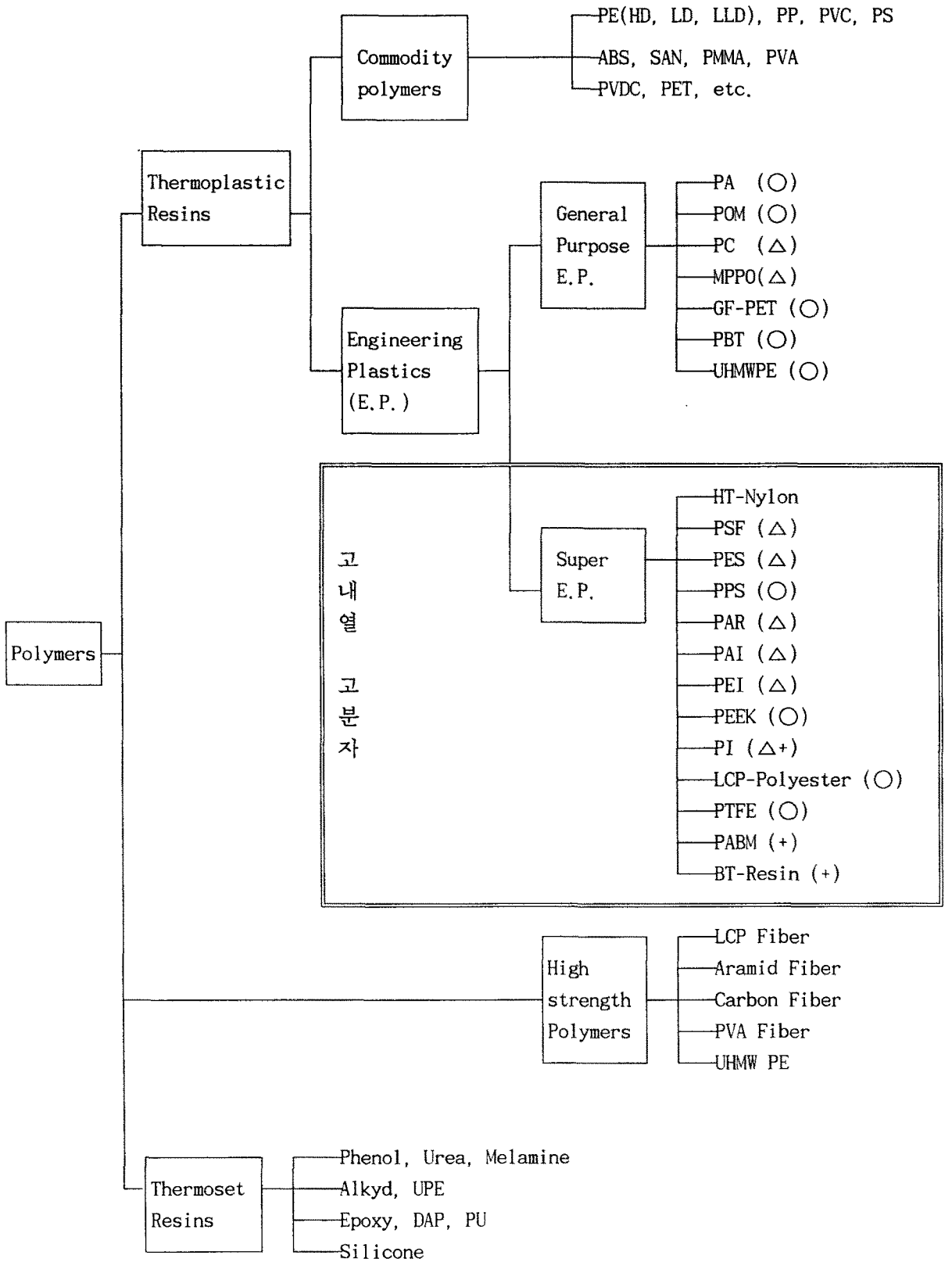
제 1 절 연구 개발의 목적 및 필요성

고분자는 가볍고 가공성이 뛰어나며, 가격대비 성능이 우수하기 때문에 자동차, 철도차량, 선박, 항공기 등 수송기기 분야뿐만 아니라 각종 산업에서 금속이나 무기재료의 대체소재로서 광범위하게 활용되고 있는 고분자 소재는 Figure 1-1 과 같이 사용가능 온도 등 그 성능에 따라 분류 할 수 있다. 즉 수지 자체로는 100℃ 이하의 낮은 온도에서만 사용이 가능한 고분자를 범용 고분자 소재 (commodity polymers)로, 그 이상의 온도에서 사용 가능한 수지를 엔지니어링 플라스틱 (EP : Engineering Plastics)로 구분하며 특히, 사용가능 온도가 150℃ 이상인 고분자를 특수 엔지니어링 플라스틱으로 구분한다. 최근 수송기기 분야에서는 경량화, 고속화가 급속히 진행되면서 종래의 범용수지/범용 EP를 위주로 한, 내외장재의 플라스틱화를 넘어서 외국의 경우에서는 고내열 특수 EP를 활용하여 엔진 주변부품, 구동부품등 핵심부품들까지 고분자로 대체가 가속화되고 있다.

현재 국내의 고분자소재 기술은 범용수지 관련기술은 상당한 수준에 있으나 범용 엔지니어링 플라스틱만 하더라도 기술의 대부분을 도입하여 현재 소화, 개량 단계이다. 그 결과 자동차 등 수송기기의 경우에서도 고분자 소재의 사용은 범용수지 및 범용 엔지니어링 플라스틱을 위주로 한 내외장재 등에 한정되고 있다.

엔진주변 내열·구동부품 등은 성형용 폴리이미드 (polyimides 이하 PI로 표기함)계 수지와 같이 내열성이 아주 우수한 고분자소재들이 사용되고 있다. 현재 국내의 경우 PI계 수지는 생산은커녕, 제조기술 자체가 미 확보되어 있는데다가, 성형가공 기술 등 관련 기술이 아주 낙후되어 있어서 전혀 채택되지 못하고 있는 실정이다. 그러나 국내의 경우에서도 수송기기의 경량화, 고속화, 고성능화 추세가 빠르게 진행되고 있어서 조만간 PI계 고내열 고분자를 이용한 수송기기의 내외장 구조재로 대체하지 않으면 더 이상의 발전은 기약할 수 없을 뿐만 아니라, 국제 경쟁력을 상실하게 될 것이 틀림없다.

외국의 경우 PI계 수지와 같은 내열부품 성형용 고내열용 고분자 소재는 탁월한 내열성과 강도 등 기계적 특성이 요구되는 자동차, 우주·항공, 고속철도, 선박 등의 수송기기 분야의 고성능 구조재료 및 핵심부품 소재로 사용되고 있다. 따라서 1960~70년대부터 미국(Du Pont, Amoco, GE등), 일본(Toray, Mitsubishi Chem., UBE등), 독일



○ : Crystalline, △ : Amorphous, + : Crosslinkable

Figure 1-1 고분자 소재의 분류

(BASF 등), 프랑스(Rhone-Poulenc)와 같은 선진국에서 적극적인 연구개발이 시작되었고, 그 결과 1980~90년대에 이미 상업되기 시작하였다. 1999년 기준으로 미국에서 PI 계 고분자 소비량은 총 2천7백만 pound로 2004년에 3천9백만 pound로 예측되어 평균 7.4% 의 높은 신장율을 기록하고 있으며, 일본이나 유럽에서도 Ultem 수지를 제외하고도 99년 현재 각각 740만 pound, 730만 pound 가 소비되었으며 2004 년까지 년평균 4.9%, 및 7.1%의 높은 상승세를 유지 할 것으로 예측되었다. (Table 1-1, Table 1-2, Figure 1-2). 1999년 기준으로 성형용 및 에나멜코팅을 제외한 내열코팅용 PI계 수지는 미국에서 각각 185만 pound 및 35만 pound 가 소비되었고 2004년까지 약 5%의 성장률을 기록하여 각 각 236만 pound, 45만 pound로 예상되었다. 서유럽과 일본에서도 1999년 성형용 PI는 각각 170만 및 480만 pound 소비되었으며 2004년까지 서유럽에서는 280만 pound, 일본 에서는 650만 pound가 소비되어 각각 10.7% 및 6.6%의 상승률을 기록 할 것으로 예측되 었다.

한편 이들 PI계 수지의 용도별 소비량을 살펴보면 미국에서 1999년 기준으로 성형용 고분자인 경우 기계/산업용 (40%), 군사용(25%), 우주항공용(20%) 등이며 코팅용은 내열 기기 코팅용이 60%의 높은 점유율을 나타내고 있다. 서유럽과 일본의 PI 계 수지의 용 도별 소비량을 Table 1-3, Table 1-4, Table 1-5에 나타내었다.

국내의 경우 앞에서 설명한 바와 같이 PI계 고내열 수지 제조기술 자체가 미 확보되 어 있는데다가, 성형가공 기술 등 관련 기술이 아주 낙후되어 있어서 아직까지 시장은 별로 크지 않아서 1997년도에는 년간 120억원 정도의 PI계 성형부품과 20억원 이상의 PAI계 내열 코팅용 수지등 합계 140억원 이상의 PI계 수지가 수입되고 있다. 그리고 이들 PI계 수지 시장은 부품 및 구조재의 고성능화 경향에 따라 년 평균 수요가 25%이 상 급속히 신장되어 2002년에는 550억원에 이를 것으로 전망되었다. 이와 같은 전망에 따라 최근에 들어 대양신소재, 상아프론테크 등과 같은 전문성형가공업체를 중심으로 성 형기술 개발을 위해 노력하고 있으나 외국의 제조회사들이 성형부품이 아닌 PI수지 자체 는 공급하지 않기 때문에 어려움을 겪고 있다. 따라서 이들 회사에서는 PI계 고분자의 조속한 국산화 기술을 개발하여 국내에서 생산할 될 수 있기를 절실히 기대하고 있는 실 정이다.

1996년도 현재 국내 합성수지 생산량은 700만톤 이상으로서 전세계 4위에 해당하고 있으나 대부분이 범용수지(약 679백만톤)이다. 즉, 국내 고분자 산업은 범용수지의 대량 생산·대량소비 단계에, 범용 엔지니어링 플라스틱도 양산화 단계에 있는데 폴리이미드

(PI)와 같은 고내열 고분자의 생산은 전무하며 고도의 원천기술이 요구될 뿐만 아니라, 연구개발에 막대한 자금과 오랜 기간이 소요되는 등 위험요소가 크고, 개발하더라도 시장규모가 기존 범용수지에 비해서는 매우 협소하기 때문에 지금까지 주로 기술도입에 의해 쉽게 생산, 판매하는 타성에 젖어있는 국내기업들은 수송기기 내열부품용 고분자소재의 연구개발을 기피하고 있는 실정이다.

이와 같이 폴리이미드(PI)계 고내열 고분자소재는 수송기기의 경량화, 성능향상으로 국제 경쟁력을 유지하기 위한 필수적인 내열, 핵심 부품소재일 뿐만 아니라, 전기·전자, 정보통신, 반도체 및 정밀기계 등 21세기형 첨단산업 발전에 필수적인 핵심 고분자 신소재일 뿐만 아니라 연관산업에 파급효과가 커서 선진국 진입을 위해서는 지속적인 국가주도 연구개발사업으로서 개발이 필요하다. 폴리이미드(PI)계 고내열 고분자소재 개발의 필요성을 다시 한번 도식적으로 표시하면 아래와 같다.

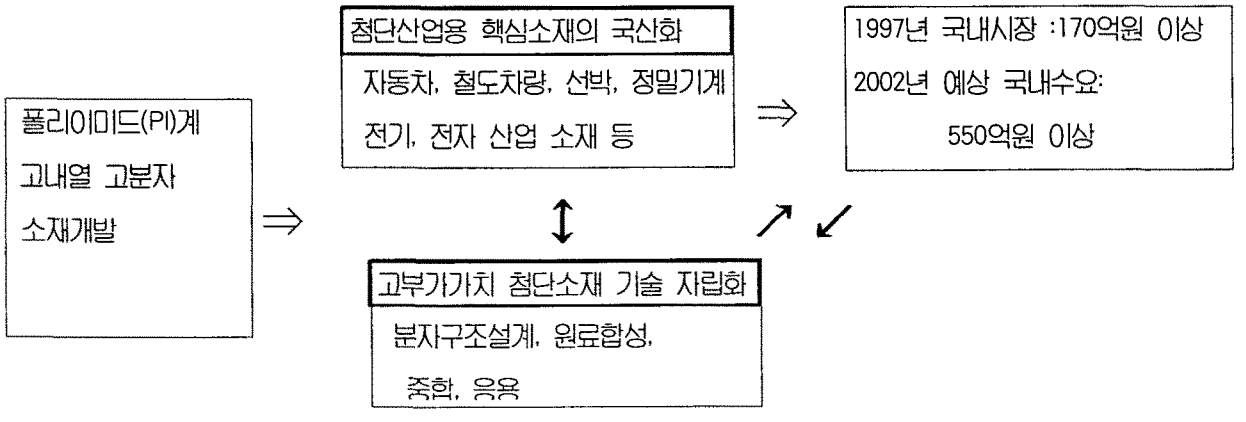


Table 1-1 미국에서의 PI계 수지 소비량

	United States				
	Thousands of Pounds		Metric Tons		Average Annual Growth Rate, 1999-2004 (percent)
	1999	2004	1999	2004	
Molding Resins/Parts	1,850	2,360	839	1,070	5.0
Wire Enamels	2,275	2,500	1,032	1,134	1.9
Films	1,525	2,010	692	912	5.7
Fibers	365	540	165	245	8.1
Prepregs/Composites	600	680	272	308	2.5
Coatings	350	450	159	204	5.0
Adhesives	60	80	27	36	6.0
Foams	200	245	91	111	4.1
Total(excluding Ultem®)	7,225	8,865	3,277	4,021	4.2%
Aurum®	150	250	68	113	10.7
Ultem®	20,000	30,000	9,072	13,608	8.4
Total(including Ultem®)	27,375	39,115	12,417	17,742	7.4%

자료 : CEH Marketing Research Report (2000, SRI international)

Table 1-2 서유럽 및 일본에서 PI계 수지 소비량

	Western Europe				
	Thousands of Pounds		Metric Tons		Average Annual Growth Rate, 1999-2004
	1999	2004	1999	2004	(percent)
Molding Resins/Parts	1,689	2,809	766	1,274	10.7
Wire Enamels	3,534	3,624	1,603	1,644	0.5
Films	611	754	277	342	4.3
Fibers	585	785	265	355	6
Prepregs/Composites	648	831	294	377	5.1
Coatings[b]	--	--	--	--	--
Adhesives	196	403	89	183	15.5
Other	101	141	46	64	6.8
Total(excluding Ultem®)	7,364	9,347	3,340	4,239	4.9%

	Japan				
	Thousands of Pounds		Metric Tons		Average Annual Growth Rate, 1999-2004
	1999	2004	1999	2004	(percent)
Molding Resins/Parts	4,758	6,564	2,160	2,980	6.6
Wire Enamels	271	300	123	136	2
Films	2,202	3,235	1,000	1,469	8
Fibers	55	200	200	91	29
Prepregs/Composites[c]	--	--	--	--	--
Coatings	51	62	23	28	4
Adhesives[d]	--	--	--	--	--
Total(excluding Ultem®)	7.337	10,.361	3,331	4,704	7.1%

a. Estimates are on a neat polymer basis.

b. Believed to be included under Other

c. Included under MOLDING RESINS/PARTS.

d. Included under COATINGS.

SOURCE : CEH estimates.

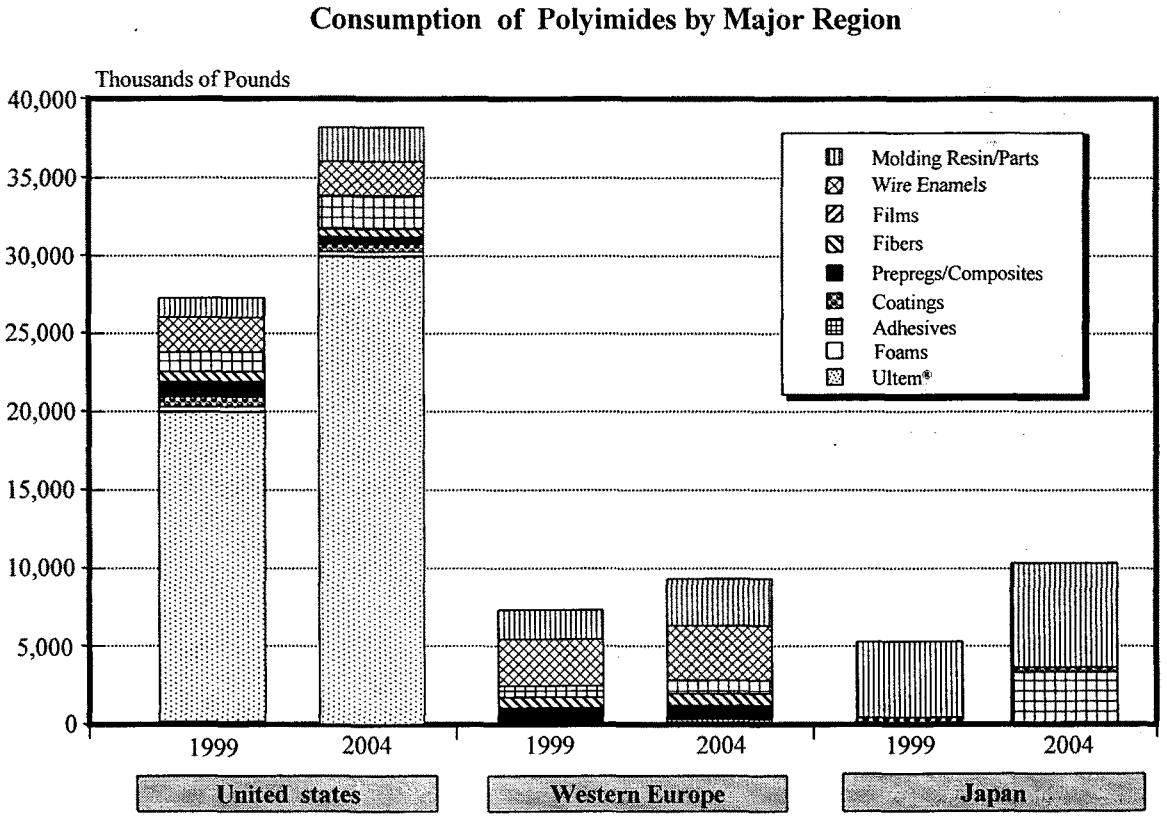


Figure 1-2 미국, 일본, 서유럽에서의 PI계 수지의 소비량 비교 및 예측
(Source : Chemical Economics Handbook (CEH) - SRI international, 2000)

Table 1-3 미국에서 PI계 수지의 용도별 소비량

U.S. Consumption of Polyimides by End-Use Market-1999

(percent)

	Military	Industrial/ Mechanical	Commercial Aerospace	Electrical/ Electronics	Other	Total
Molding Resins	25	40	15	--	20	100%
Wire Enamels	--	7	5	90	--	100%
Films	20	25	10	35	10	100%
Fibers	--	88	--	2	10	100%
Prepregs/Composites	25	--	10	65[a]	--	100%
Coatings	--	60	--	10	30[b]	100%
Adhesives	10	--	10	80	--	100%
Foams	70	5	25	--	--	100%

a. Most of this is for BMI printed wiring board; the majority is for commercial aerospace applications

b. Most of this is for coating for decorative applications.

SOURCE : CEH estimates.

Table 1- 4 서유럽에서 PI계 고분자의 용도별 소비량

Western European Consumption of Polyimide Resins by End-Use Market
(metric tons)

	1995	1999	2000	2004	Average Annual Growth Rate, 1999-2004 (percent)
Molding Resins/parts[a]	665	766	954	1,274	10.7
Wire Enamels	1,500	1,603	1,611	1,644	0.5
Films	240	277	292	342	4.3
Fibers	--	265	280	355	6.0
Prepregs/Composites	255	294	317	377	5.1
Adhesives	75	89	123	183	15.5
Other[b]	40	46	52	64	6.8
Total	2,775	3,340	3,629	4,239	4.9%

a. Including Ultem®

b. Including coatings(semiconductor and other).

SOURCE : CEH estimates.

Table 1-5 일본에서의 PI계 수지의 용도별 소비량

Japanese Consumption of Polyimide Resins
(metric tons)

	Molding Resins								Total	
	Thermo-plastics (TP)	Polyimides (escluding TP)	Wire Enamels	Films	Fibers	Prepregs/ Composites[a]	Coatings	Adhe-sives[b]	Polyimides (escluding TP)	All Polyi mides
1985	160	200	30	130	--	--	5	--	365	525
1987	200	240	43	200	--	--	7	--	490	690
1992	720	380	95	310	--	--	15	--	800	1,520
1995	1,280	445	105	680	--	--	20	--	1,250	2,530
1999	1,460	700	123	1,000	25	--	23	--	1,846	3,306
2004	1,950	1,030	136	1,469	91	--	28	--	2,663	4,613

Average Annual Growth Rate
(percent)

1999-2004	6%	8%	2%	8%	29%	--	4%	--	7.6%	6.9%

a. Included in MOLDING RESINS.

b. included in COATINGS, but estimated to account for only a minor portion.

SOURCE : CEH estimates.

제 2 절 연구 개발의 내용 및 범위

본 연구개발의 최종목표는 수송기기 내열 부품 성형용 PI계 수지 및 내열 코팅용 PI계 수지의 제조기술, 성형 및 응용기술을 실용화 적용수준까지 개발하는데 있다. 이를 위해서는 우선 제조와 관련된 기술정보는 확보되었으나 성형가공 및 응용기술 등에 관한 외국 기술자료 획득 및 외국 전문가 자문등이 활용되었으며, 또한 순차적인 scale-up 반응을 통한 재현성 및 문제점 보완, 적용물성 평가, 정밀 물성평가 및 양산설비 구축과 최종 물성평가등을 통하여 실용화 적용 기술을 완전 정립코자 하였다. 실용화가 가능한 기술개발을 촉진하기 위하여, 3단계 연구 1~2차 년도에는 화학(연)이 연구를 주관하고, 참여기업인 (주)코오롱이 공동연구기관으로 연구에 직접 참여하였고 3~4차 년도에는 (주)코오롱이 연구를 주도하여 상업화를 적극 추진하였다. 따라서 1차년도부터 화학(연) 연구진과 참여기업인 (주)코오롱의 연구원이 함께 참여하여 문제점 해결 및 scale-up 연구를 수행하였는데 화학(연)은 제조기술 및 물성보완 연구, 신규용도 창출 연구를 담당하였고, (주)코오롱은 scale-up 연구, 실용화를 위한 사용자 평가연구를 담당하는 방법으로 역할을 분담하여, 상호 보완적인 연구 수행하였다. 연차별 연구개발 목표 및 내용은 다음과 같다.

구 분	연 구 개 발 목 표	연 구 개 발 내 용 및 범 위
1차 년도 (1998)	폴리이미드(PI)계 내열수지 제조기술 및 재현성 확립연구	- 부품 성형용 PI수지의 10L Scale 제조연구, 수지 물성 평가, 중합체 정제기술 연구, 및 재현성 확립. 분말화 기술연구, 압축성형성 기초 연구 - 내열 코팅용 PAI수지 제조 연구 및 재현성 확립, 용매 절감화 방법 연구, 코팅특성 보완연구
2차 년도 (1999)	성형용폴리이미드(PI)계 scale-up 연구 및 내열 코팅용 PAI수지의 pilot 제조기술 확립	- 성형용 PI계 수지의 50L Scale 제조기술 및 후처리 공정기술 정립. 1차 압축 성형기술 확립, 신규 용도 창출용 PI수지 제조 기술 연구 - 내열 코팅용 PAI수지의 50 L 규모 pilot 제조 기술 연구 및 코팅업계에서의 물성평가
3차 년도 (2000)	폴리이미드(PI)계 내열수지의 Grade 다양화 및 응용 기술 개발	- 성형용 PI수지의 100 L Scale 제조기술 확립, 후처리 기술 확립, 2차 압축성형기술 확립, 정밀 물성평가 기술 확립, 물성보완 연구, - 내열 코팅용 PAI 수지의 시험생산, 코팅업계에서의 정밀 특성 평가, 물성 보완연구 - 양산화를 위한 설비 설계, 발주
4차 연도 (2001)	폴리이미드(PI)계 내열수지의 제조기술을 실용화적용 가능 수준까지 개발 및 부분적인 상업화 추진	- 성형용 PI수지의 Pilot 제조기술 연구, 물성보완 연구, 가공업체에 Pilot제품 공급 및 정밀 압축성형기술 확립 및 기초 사출성형 조건확립 - 양산화 설비 건설 및 시제품 공급 - 내열 코팅용 PAI 수지의 상업적 판매 개시 및 보완연구 수행

제 2 장 국내외 기술 개발 동향

제 1 절 국내 개발 현황

국내 고분자 산업은 범용수지의 대량생산·대량소비 단계에, 범용 엔지니어링 플라스틱도 양산화 단계에 있는데 폴리이미드(PI)와 같은 고내열고분자의 생산은 전무하며 고도의 원천기술이 요구될 뿐만 아니라, 연구개발에 막대한 자금과 오랜 기간이 소요되는 등 위험요소가 크고, 개발하더라도 시장규모가 기존 범용수지에 비해서는 매우 협소하기 때문에 지금까지 주로 기술도입에 의해 쉽게 생산, 판매하는 타성에 젖어있는 국내기업들은 수송기기 내열부품용 고분자소재의 연구개발을 기피하고 있는 실정이다.

국내에서도 대학 등에서 PI계 고내열고분자에 대한 연구는 활발하게 진행하고 있으나 대부분이 개발연구가 아닌 기초연구 수준에 불과하다. 한편 국내에서의 PI계 고내열고분자에 대한 연구는 10여년 전부터 본 과제 연구책임자에 의해 주도적으로 행해져 왔다. 즉 변성 PI계 수지중에서 폴리에테르이미드(PEI)에 대해서는 한국화학연구원 (KRICT)의 본 연구책임자 팀에서 과기처 특정연구개발 사업으로 기본 제조기술을 개발하여 제일모직에(주)에 기술판매를 완료한 바가 있다. 특히 동 연구과정에서 미국 GE사의 PEI (상품명 : Ultem)보다 내열온도가 20℃이상 우수한 새로운 폴리에테르이미드이미드(PEII) 수지를 개발하여 현재 국내는 물론 미국, 일본, 독일등에서 물질특허를 획득하였다. [한국특허 제 67,743호 (1993.4) 및 제 100,389호(1995. 10), 미국특허 5,212,277호 (1993. 5) 및 5,569,738호 (1996. 10), 유럽특허 제 06000691B호 (1996. 11) 등].

국내 내열 코팅용 수지의 개발 및 시장동향은 국내 최대의 내열도료 메이커인 현대페인트가 Non-stick 내열도료 시장에 진출하였다. 현대 페인트는 이를 위해 기존에 내열도료 기술제휴를 맺고 있는 일본의 Okisomo사와 Non-stick 내열도료 Navalon제품에 대해 추가로 기술 제휴를 체결한 바 있었고 PTFE 4불화 불소수지를 사용한 non-stick 내열코팅용 도료는 후라이팬, 전자가스레인지, 다리미, 팬히터등에 다양하게 적용되고 있다. 이 도료시장은 듀폰의 실버스톤이 강세를 보이고 있는 가운데 ICI, 훽스트등이 시장참여를 하고 있다. 현대페인트는 현재 이 도료시장을 연간 500억원으로 추정하고 있으며 이 도료는 아직 용도개발이 끝나지 않아 향후에도 성

장가능성이 매우 높을 것으로 전망하고 있다. 이미 Non-stick 내열 코팅용 기초 시장조사를 완료한 현대 페인트는 코팅업체가 밀집되어 있는 대구지역의 대형코팅업체를 대상으로 집중적인 마케팅을 강화하고 있으며 1차적으로 100억원대의 시장 점유를 목표로 하고 있다고 알려졌다.

국내 내열 코팅전문 중소기업인 대영화학은 1997-1999년 한국화학연구소와 공동으로 내열불소도료 개발을 완료하여 국내 및 인도 중국을 포함한 동남아시아에 수출하고 있다. 이들은 일반용 및 주방용 외부코팅용 페인트 재료로서 고형성분이 40-50wt% 용액형태로 공급하고 있으며 경쟁회사로는 Dupont, Okisomo, Rhone-Poulenc 및 P. D. George Co., Whitford Corp. , West Chester, Daikkin, Wellbo, Akzo, Osimoto등이다. 대영화학의 국내 주방용 코팅시장 점유율은 40-50%이나 최근에 배합기술 개발로 인한 가격 저감화로 국내외 시장이 증가하고 있는 추세이다. 이들은 전세계 내열 플라이팬 코팅용 시장 자체로만 약 1000억으로 예상하고 있으며 그 중에서 PAI시장은 250억 정도로 추산하고 있다. 현재 PAI 공급회사인 Amoco에도 내열도료 제조기술은 없는 것으로 알려져 수요가 급증하고 있는 한국을 주시하고 있는 실정이다. 이와 같은 국내 내열 코팅용 시장은 여러 가지 용도로 크게 증가하고 있는 추세이나 원료인 PAI는 외국에서 전량 수입에 의존하고 있지만 이의 국산화를 위한 기술개발은 전혀 이루어지지 않고 있다.

제 2 절 국외 개발 현황

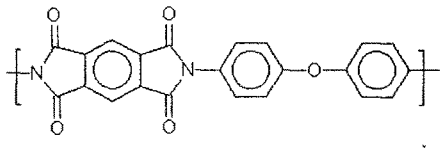
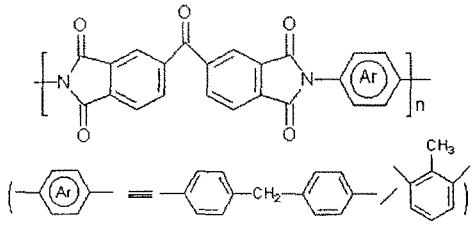
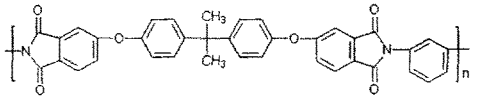
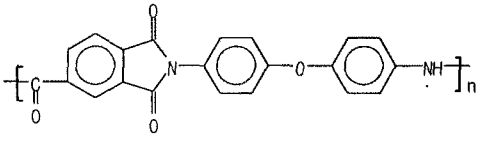
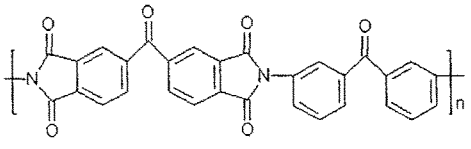
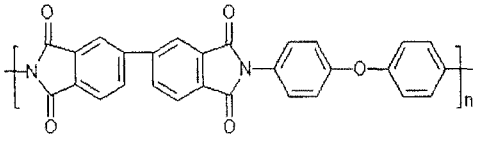
1. 성형용 폴리이미드 수지의 개발동향

Table 2-1에는 PI계 고내열 고분자 소재의 개발 역사를, Table 2-2 에는 이들 중에서 내열부품 성형 및 내열 코팅재로 사용되는 대표적인 PI계 수지의 종류 및 특징을 정리하였다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 PI계 고내열 고분자 소재는 1960년대에 개발된 이래 최근까지도 끊임없이 새로운 종류가 개발되고 있으며 수송기기 이외에도 전기・전자, 우주・항공등에 응용되고 있다.

Table 2-1 폴리이미드계 수지의 개발 역사

Year	Company	Type	Trade Name	Characteristics
1963	Du Pont	Wholly Aromatic PI (PMDA-based)	「Vespel SP」: Molding 「Kapton」: Film 「Pyralin」: Coating	· Exelelent Thermomechenical, electrical properties
1968	NASA	Nadimide (NI), Thermoset	「P13N」	· Soluble only high b.p. solvents such as NMP, DMF, etc. · High melt viscosity
1970	Dynamit Nobel	PEsI	-	· Injection moldable
1970	Amoco	PAI	「Torlon」	· Injection moldable, Exellent Mechanical Properties · HDT : 260 ~ 270℃
1972	TRW (Sponsor; NASA)	NI, Thermoset	「PMR-15」	· Polymerization of Monomer Reactants, · Good storage stability (methyl ester in MeOH) · Low oxidative Sstability
1973	Rhone-Poulenc	Maleimide	「Kerimide」	· Lower heat resistance than NI type but low temp. moldable like epoxies at 180 ~ 190℃
1982	GE	PEI	「Ultem」	· Injection moldable, HDT: 190℃
1989	Ube	BPDA-based Aromatic PI	「Upilex」	· Good Alkali resistance, low moisture absorption, good dimensional stability
1989	Kanegafuchi Chemical Industry	Aromatic PI	「Apical」	· Similar to 「Kapton」
1990	Mitsui Toatsu	Aromatic PI	「New TPI」	Melt Viscosity : 300-10,000 poise Tg : 250°C, Tm : 300°C

Table 2-2 주요 성형용 PI계 수지의 종류 및 특징

Trade name	Company	Structure	Molding Process
Vespel	Du Pont		Powder molding Compression molding (sintering)
P84	AP-Polymer (Lenzing)		Compression molding
Ultem	GE		Injection molding
Torlon	Amoco		Injection molding
Aurum	Mitsui Toatsu		Injection molding (semi-commercial plant)
Upilex	Ube Ind.,		Compression molding
Meldin 2000	Furon Advanced	Thermoset type?	Injection molding Extrusion Finished machined parts

최초로 개발된 Du Pont사의 전방향족 PI는 탁월한 물성을 나타내지만, 불용·불융한 특성 때문에 성형가공이 매우 어려워서 일단 압축성형으로 stock sheet 또는 rod 형태로 제작후 machinig하여 사용하였다. 따라서 특수용도에만 한정적으로 사용되었으며; 이러한 성형가공 기술의 제약 때문에 「Vespel」이 30년 간 성형용 분야에서 독점적으로 사용되어 오다가 1991년에야 Furon Advanced Polym. Div.에 의해 「Meldin 2000」이 등장하면서 「Vespel」의 독주에 제동이 걸였으며, 「Meldin 2000」도 「Vespel」과 마찬가지로 stock 형태로 판매하고 있는데, 동사는 향후 사출성형 grade도 생산할 계획으로 알려졌다. 이러한 전방향족 PI는 통상 200 ~ 500℃의 고온과 2,000 ~ 3,000psi의 고압에서 성형해야 한다.

PI의 성형성을 개선하기 위해 여러 가지 변성 PI 들이 개발되기 시작하였으며 그 대표적인 예가 1970년에 미국 Amoco사에서 개발 한 PAI [상품명 : Torlon]과 1982년 미국 GE사에서 10여년간 연구개발을 통해 상업화 한 PEI [상품명 : Ultem]등이 대표적인데 이들은 사출성형이 가능하며, 현재까지도 사출성형 용도에 가장 널리 이용되고 있다. 특히 PAI의 경우 부품성형용 뿐만 아니라 전선의 내열절연재로도 대량 사용되고 있는데 다만 전선용은 가격을 절감하기 위해 부품성형용과는 달리 diamine 대신에 diisocyanate를 원료로 사용하는 등 제조 공정이 차이가 있다.

한편 전방향족 PI의 경우에서도 사슬의 유연성을 증가시킬 수 있는 구조를 도입하여 열가소성 PI화하려는 연구가 활발하게 진행되어 왔으며, 대표적인 예가 Mitsui-Toatsu에서 개발한 New-TPI등이나 이들은 사출성형은 가능하나 아직까지 보편화되지 않은 원료를 사용해야 하기 때문에 매우 고가인 단점이 있다. 그리고 저분자량 형태의 PI Precursor를 만들고 이것을 후경화하여 열경화성 PI로 전환하기 위한 연구도 진행되어 왔는데 이 분야 연구는 미국 NASA에서 Advanced Composite Matrix로 사용하기 위해 처음 시도되었으며 현재 NASA의 기술이전을 받은 TRW사의 PMR-15 등이 대표적이다.

2. 성형용 폴리아미드이미드 수지의 개발동향

1950년대 후반부터 1960년대 전반에 걸쳐 발발한 미·소간의 군사·우주개발 경쟁은 그때까지 플라스틱류가 열에 약하고 타기 쉽다는 개념을 탈피하고 고도의 내열성 및 난연성을 유지하는 새로운 형태의 내열성 고분자류를 탄생시켰다. 그중 대표적인

것은 1960년 Marvel등이 개발한 polybenzimidazole, 1961년 Du Pont사가 개발한 polyimide 및 aramid등이 있다. 이와 같은 내열성 수지들은 1960년대 초부터 1970년대 걸쳐 제조과정, 가공공정 및 상품화에 대한 많은 연구가 수행되어 왔고, 이 과정에서 PI의 성형 가공성을 개선하는 것을 목적으로 하여 개발이 추진된 것이 PAI이다. PAI는 기본적으로 PI와 Aramid의 공중합체로 생각할 수 있으며 polyimide 분자쇄에 amide 기능기를 도입시켜서 사출성형이 가능하도록 분자 설계한 것이다.

방향족 PAI의 개발의 역사를 살펴보면 이미 1964년 미국의 Amoco사가 전기 절연층 도료인 AI series를 개발한 것을 시초로 하여 곧이어 1967년 일본의 Hitachi Chemical이 같은 구조를 가지는 PAI인 HI-400을 시판하게 이르렀다. 이외에 주요한 방향족 PAI 개발회사 및 실용화 현황을 살펴보면 미국의 Westinghouse (Amanin), Amoco Performance Products Inc. (AI Torlon), Rhone-Poluenc/Rhodia (Rhodeftral, Kermel)등이 이미 개발에 참여하여 경쟁상태에 있으며, 아시아에서는 일본의 Hitachi Chemical (HI-400, Paiflon), Teijin (Type 100) 및 Toray (TI-100, TI-5000, TH-1000) 이외에도 Sumitomo Chemical (Sumica-PAI) 등에서 활발하게 연구 개발에 주력하고 있다. 이중 절연도료용 혹은 내열코팅용으로 상품화된 예로는 Amoco사의 AI series, Hitachi Chemical의 HI-400을 들 수 있다.

한편, 사출 성형용 PAI는 1976년 미국의 Amoco Performance Products Inc.가 Torlon이라는 상품명으로 최초로 시판하였으며 수년 후 일본으로 소개되어 TI-1000, TI-5000, Sumica-PAI 등의 시판되고 있으며, 현재 OA 전기·전자부품 및 자동차 관련 부품을 중심으로 그 수요가 증가되고 있는 추세이다.

「Torlon」은 일반적인 PI와는 달리 사출성형이 가능한 초 고성능 무정형 열가소성 수지로서 복잡하고 정밀한 부품을 효율적으로 성형할 수 있는 장점이 있으면서도 다른 수지등에서 찾아보기 힘든 우수한 물성을 구비하고 있다. 「Torlon」의 대략적인 특징은 다음과 같이 열거할 수 있다.

열변형 온도가 278℃로서 대단히 높고, 장기 내열온도도 200℃를 넘는다. 사용가능 온도 범위가 -200℃~260℃로서 광범위하다.

기계적 강도가 높으며 200℃ 이상에서도 일반 엔지니어링 플라스틱의 상온시의 물성과 같을 정도로 강성을 가지고 있다. 또한 내충격성이 아주 우수하다.

내 Creep성이 우수하다.

선팽창 계수는 비강화품으로서 4 x 10^{-5}cm/cm℃로 작은 값을 가지며 충진제를 사용할

경우 그 값을 반이하로 줄일 수 있다.
특히 절연파괴강도, 체적 고유저항이 우수하며 또한 첨가제를 넣지 않아도 UL 94 V-0의 난연성을 보여준다.

PTFE, graphite와의 복합화에 의해 우수한 내마모 특성을 보여준다. 내마모 grade는 우수한 자기 윤활성 및 내마모성을 가지며, 고온에서도 강도와 탄성율이 우수하기 때문에 가혹한 환경하에서 섭동부품으로서 최적이다.

우수한 내약품성을 가지며, 탄화수소계의 용제에 대해서는 거의 안정하지만, 진한 알카리 수용액에서는 주의가 요구된다.
내자외선성, 내방사선성이 우수하다.

이러한 많은 장점을 구비한 「Torlon」의 개량 grade에는 크게 고강도 grade 및 내마모 grade가 있다. 고강도 grade는 고온, 고압하에서 고성능을 발휘하여 금속재료의 대체가 가능한 최적의 grade이다. 이 고강도 grade는 4203L, 5030 (GF reinforced grade) 및 7013 (CF reinforced grade)가 있다. 「Torlon」은 원래 자기윤활성을 가지고는 있지만 여기에 윤활제를 첨가하여 내마모성을 향상시킨 것이 내마모 grade로서 이것으로부터 제작된 부품은 가혹한 조건하에서도 무윤활 상태로 사용될 수 있다. 내마모 grade로는 4301 (일반수축용), 4275 (고속저하중 grade), 4347 (저속고하중 grade)가 있다. 또한 Amoco Performance Products Inc.는 1989년 전술한 grade를 보완하여 새로운 grade를 개발하였는데 이것은 표준 grade용의 성형장치에서도 용이하게 가공할 수 있으며 경화시간이 더 짧은 것이 특징으로 한다. 이 새로운 grade는 melt flow가 우수하기 때문에 길고 큰 단면을 갖는 대형부품을 제작하는 것이 가능하다. 동시에 강인성도 개량되었으며, 경화 소요시간도 두께가 3mm일때 48시간이고, 이보다 더 두꺼운 부품은 3~4일정도 걸린다. 이들 「Torlon」의 각종 grade 및 특징을 Table 2-3에 정리하였다.

Table 2-3. Amoco [Torlon®] 의 Grade와 특징

Grade		Additives % w/w	Characteristic properties	Applications
Virgin	4000T		Powder, base polymer for molding and compounding	4000F : adhesive and blend 4000TF : compression molding
High Strength	4203	TiO_2 3%	High impact resistance, Good electrical properties	Insulation for eletrical and electronic components, impact resistant molding
	4203L	TiO_2 3% PTFE 0.5%	Same as 4203, Good mold release properties	4203L: Injection and extrusion molding
	5030	GF 30% PTFE 1%	High stiffness at elevated temperatures	Engineering components, valve plates, pistons ,particulary to replace metals
	6000	Mineral 30% PTFE 1%	Good mechanical properties at high temp Good electrical properties 30% cheaper than other grades	Insulation for eletronic components and engineering components, thermal insulation
	7130	CF 30% PTFE 1%	Similar to 5030 but stiffer even at high temp and high fatigue strength	Load bearing parts of highest strength, thermal insulation
	7330	Proprietary Blend of CF and PTFE	High stiffness and lubricity	Requiring high stiffness and some lubricity, sliding vanes.

	4347	GPP 12% PTFE 8%	Best wear resistance reciprocating motion or bearing subject to high load	Bearing, thrust washers, wear pads, piston- rings, seals
Wear resistant	4301	GPP 12% PTFE 3%	High compressive strength, low coefficient of friction	Similar to 4347
	4275	GPP 20% PTFE 3%	Similar to 4301 but higher wear resistance	Similar to 4347
9000 series	9040	GF 40% PTFE 1%	Similar to 5030 but lower cost, Best cost-to-performance ratio	Switches, relays terminal strips, housings, impellers
	2000		Virgin grade	
New	2530	GF 30%	Glass fiber reinforced grade	
Torlon	2400	GP powder	Wear resistance grade	
	2730	GP fiber	Carbon fiber reinforced grade	

3. 내열 코팅용 수지의 개발동향

내열성 고분자 재료는 소형 경량화, 고성능화, 고신뢰화에 필요한 재료로서 필름, 코팅도료, 접착제, 성형품, 적층품, 섬유등의 모든 형태로 우주항공, 전기전자, 자동차, 정밀기계 등의 넓은 산업 분야에서 사용되고 있다. 특히 최근에 이르러서 내열성이 크게 향상된 고분자 재료가 다수 출연함에 따라 고온영역에까지 이용영역이 확대되고 있다. 일반적으로 내열성이 요구되는 분야는 i) 고온환경에서 사용되는 경우, ii) 소재 사용시 발열인 경우 iii) 부품 제조시 고온의 제조공정이 요구되는 경우로 분류할 수 있다. 내열성 재료 중에서 가장 고내열성이고 넓은 산업분야에서 우수한 평가를 받고 있는 소재중의 하나가 폴리이미드(PI) 이다. PI는 제조가 비교적 용이하고 새로운 단량체의 조합으로 독특한 특성, 기능을 가지는 새로운 PI가 활발히 개발되어 상품화되고 있다.

PI는 Du Pont에서 처음 개발되어 Film용으로 [Kapton], 성형용으로 [Vespel SP], 코팅용으로 [Pyre-ML], [Pyralin]등을 개발하여 전세계 시장을 독점해왔다. 한편 고내열성 폴리이미드는 불융 불용성이므로 종래의 기술로는 가공할 수 없다는 것이 문제점인데 그 해결 방법으로는 용융 성형성 및 유기용매에 대한 가용성을 부여하는 것을 들 수 있다. 용융성형성을 부여하기 위한 주된 접근 방법을 살펴보면 i) 주쇄중에 극성이 작고 굴곡성이 큰 -CH2-, -O-, -S-, NH-등의 연결기의 도입한다. ii) p-phenylene 대신 m-phenylene기를 도입하여 대칭성을 산란 시킨다. iii) 공중합에 의한 반복단위의 규칙성을 흐뜨러 뜨리는 것이고 이들에 의해 용융성형에 적합한 내열성을 갖는 고분자재료를 얻고 있으며 가용성 내열 고분자는 여기에 iv) 부피가 큰 phenyl group, -CH3, -CF3등의 치환기를 측쇄에 도입하여 대칭성을 산란 시켜 유기용매에 가용성인 내열성 고분자 재료를 얻을 수 있다.

이런 많은 연구 결과, 성형 가공성을 개선한 내열성 고분자 재료가 이미드와 아미드기를 동시에 갖는 폴리아미드이미드 (PAI) 수지이다. PAI 개발역사를 살펴보면 1942년 C. J. Frotch에 의한 지방족 디아민과 지방족트리 카르본산 무수물에서의 합성이 효시이며, 1945년 Du Pont사는 지방족 및 방향족의 디아민과 트리카르본산 또는 테트라카르본산 무수물로 부터 합성하였다. 그 후1964년 미국 Amoco사가 무수트리멜리틱산(TMA)을 기초로 하여 에나멜선용 도료로 [AI-Type10] 를 실용화하였고 이를 이용한 에나멜선 [AI-220]이 Anaconda사에 의해 소개되었다. 그 이후 1966년 Amoco사에

의해 [AI-Type10]과는 다른 신제법에 의한 도료용 PAI인 [AMOCO AI]가 개발되었으며 1967년 일본의 Hitachi chemical이 동일한 구조를 갖는 [HI-400]을 시판하였다. 이를 전후하여 1965년 Westinghous Electric Corp.사는 아미드결합을 갖는 디아민과 TMA를 반응시키는 방법을 제안하였고 또한 이와 반대로 아미드를 포함하는 산무수물과 디아민을 반응시키는 GE사의 방법도 있었다. 그 밖에 디이소시아네이트와 TMA를 반응시키는 방법과 TMAc를 디아민과 반응시키는 방법 등이 있다. 종래에 PAI의 주용도는 에나멜선 varnish이었는데 근래에는 분말형태의 수퍼엔지니어링 플라스틱으로서 기계부품의 성형용으로 사용하게 되었다. 이외에 주요한 PAI제조회사와 상품명을 Table 2-4 에 정리하였다.

코팅용 PI의 시장은 Table 2-5에 나타낸 바와 같이 미국의 경우 전자기기 재료용으로 미국내 전체 PI수지 수요의 60%를 차지하고 있으며 년 평균 수요증가율이 11%에 이를 만큼 빠르게 신장되고 있다. 이들 중 주 용도는 Table 2-6에 나타낸 바와 같이 에나멜선 제작용과 반도체/전자소자 제작용과 같은 전자기기의 내열 절연용이다. 또한 주방용 기기, 전선 및 케이블, 복합체 및 필름등 기타 산업용의 내열 코팅용 (High temperature coating)으로도 많은 수요와 약 19%에 이르는 급속한 신장세를 나타내고 있다. Table 2-7 에는 미국의 종류와 사용목적에 따른 PI의 생산량을 살펴보면 주방용 및 유사한 응용기기에는 PAI가 대부분임을 알 수 있다. Amoco AI-10 분말 및 용액은 이와 같은 목적에 주로 많이 사용되어 왔으며 주 용도는 비점착 내열코팅용이다. 즉 PAI는 PPS 혹은 PTFE와 함께 주로 알루미늄과 같은 금속에 대해 좋은 접착성을 갖는 prime coat로 formulation되어 이용된다. Du Pont은 그와 같은 용도로 Silverstone이란 상표로 상업화하였으며 그 밖의 내열 코팅제 공급회사는 Rhone-Poulenc 및 P. D. George Co., Whitford Corp. , West Chester등이다.

한편 Amoco AI-10은 높은 아믹산 농도를 갖는 가용성 PAI 분말이며 처음에는 wire enamel용으로 개발되었으나 가격이 너무 높아 현재에는 사용되고 있지 않으며 주로 주방용 코팅제 및 일반 산업용 코팅제로 이용되고 있다. 한편 수요가 많지는 않지만 Amoco사에 의하여 PAI수지는 용액상으로도 공급되고 있는데 분자량이 다른 PAI의 30-35 wt%용액으로 공급되며 대표적인 종류는 AI-830, AI-930, AI-1130 L 및 AI-335등이 있다.

Amoco AI-10은 플라이팬과 같은 주방용 코팅제로 뿐만 아니라 barbeque grill, lawn and garden tool, saw blades, gears, carburetor needle 등의 일반 산업용 용도에 테프

론과 혼합하여 저마찰 부식 방지용으로 사용되고 있으며 앞으로도 공장용 굴뚝, 자동차용 머플러등 내열성이 필요한 특수 산업용 분야에도 응용이 확대되고 있다.

Table 2-4. 전 세계 PAI 수지 공급회사 (용도별)

Company	Trade Names	Forms	Charateristics
Westinghouse Electric corp.	Amanin Omega, B-564	Varnish & Film Varnish	PMDA diamine with amide group
Amoco Performance Products	AI-series	Varnish	Wire enamel
	Amoco AI-10	Varnish, coating	MDA+TMAc(TMA)
	Torlon	Molding	ODA/m-PDA+TMAc
Rhone-Poulenc /Rhodia	Noribond	Adhesive	
	Norimold	Molding	Tg=250°C
	Noricoat Rhdeftal 200	Coating	Ciba-Geigy.
	Kermel	Fiber	TMA+ODI(or MDI)
Hitachi Chemical	HI-400	Varnish	Wire enamel
	Piflon	Film	
Teijin	Type 100	Varnish	
Toray	TI-1000 series	Coating, molding	thermsetting
	TI-5000 series	Molding	thermoplastic
Sumitomo Chemical	Sumica-PAI M7000	Molding	Semicrystalline PAI (Direct polycondensation)
	M7336	Molding	
Toyobo	Vylomax	Coating Adhesive	
DSM Engineerig Plastics	Semitron ESD 520HR	Molding	Antistatic reinforced-PAI (simillarTorlon 5530)
Lenzing	Sintimid		PI / PAI
Mitsubishi Gas chemical	M1, MS, MP	Molding	High moldability PAI composite
Schenectady	XWE-1647 1924 amideimide	Varnish	Wire enamel
Alsthom		Varnish	Wire enamel
Phelps Dodge	Poly-thermaleze 2000	Varnish	Wire enamel
Hyundai paint	Amissem	Varnish	Wire enamel

Source : 화학연구원 자체조사 (2002)

Table 2-5. 미국에서 PI계 고분자의 용도별 소모량

	1989		1994		AGR
	1000Lb.	$MM	1000Lb.	$MM	% of Lb
Electrical	(7265)	(138)	(12345)	(263.1)	(11)
Rigid PCBs	535	9.9	917	21.4	11
Flexible PCBs	505	30.2	810	60.5	10
Molded PCBs	310	1.3	2500	12.5	52
Connectors and Other Electromechanical	1215	10.1	1970	17.9	11
Electrical Equipment Insulation	180	9.9	187	13.1	< 1
Wire and Cable Insulation	505	29.6	1170	55.3	18
Pressure-Sensitive Tapes and Labels	74	3.8	100	6.3	6
Magnet Wire Enamel	3900	29	4700	45.5	4
Microelectronics	9.3	12.6	19.5	26.1	16
Die Attach Adhesives	2	0.3	3.2	0.5	10
TAB Tapes	25	1.4	50	3.2	15
Capacitors, Other	5	0.5	8	0.8	10
Automotive	1550	20	4765	39.8	25
Aerospace	475	23.5	777	48.3	10
Tooling (for Aerospace)	3	0.4	6	0.6	15
Vacuum Molding Bags	35	2	50	3.5	7-8
Cookware and Applicance Coatings	400	4.5	500	7	4
Medical	506	2.6	807	5.0	10
Abrasives	20	0.8	25	1.2	5
Navy/Marine	70	9.1	175	28	20
Microwave Susceptor	5	0.25	25	0.8	38
Industrial/Mechanical	1357	16.6	5726	38.5	33
Industrial Fabrics	150	2.3	250	4	11
Belts	2	0.1	3	0.2	8-9
Other	21	1.2	37	2-3	12
Totals	11860	221	25580	442	17

source : Skeist laboratory.Inc.

Table 2-6. 미국에서 내열 코팅용 PI계 고분자의 용도별 사용량

	1989		1994		AGR
	1000 lb	$MM	1000 lb	$MM	% of lb.
Magnetic wire enamel	3900	29	4700	45.5	4
Microelectronics	9	12.5	19	26	16
High-temperature coating	**432**	**6.3**	**1040**	**15.7**	**19**
Micellaneous Industrial	< 3	0.5	< 3	1	15
Totals	4340	48.3	5760	88	6

Table 2-7. 미국에서 PI계 고분자 종류별 사용량 (1994)

Type	Electrical		High temperature coatings				Total
	Magnetic wire	Micro-electronics	Wire & cable	Cookware	Composite & Film	Micellaneous Indutrial	
PESI	2,900	-	-	-	-	-	2,900
PAI	**1,100**	-	-	**500**	-	-	**1,600**
PMDA/ODA	500	1	40	-	-	<1	542
BTDA-based	200	4	-	-	-	-	204
Phtosensitive	-	3.4	-	-	-	-	3.4
Acetylene-terminated	-	2	-	-	sm	-	2
PIQ	-	1.6	-	-	-	-	1.6
Siloxaneimides	-	2	500	-	-	-	502
BTDA/DAPI	-	2	-	-	-	-	2
Other	-	4	-	-	-	<2	5-8
Totals	4,700	20	540	-	500	<3	5,760

Table 2-8. PAI 수지의 최종 용도별 사용량

End Use	1989		1994		AGR
	1000 lb	$MM	1000 lb	$MM	% of lb
Wire enamel	900	6	1,100	9.5	4.4
High temp coating	400	4.5	500	7	5.0
Molding	350	6.7	600	11.5	14.2
Total	1650	17.2	2,200	28	6.6

제 3 절 PAI 수지의 용도

전기, 전자, 자동차, 항공기 원자력 및 로보트등의 대표적인 첨단산업 분야에 있어서는 상품이 점점 고성능화 하는 경향을 나타내고 있고 기존의 범용 EP 에서는 내열성이 만족스럽지 못한 경우가 있다. 이런 분야에 대하여서는 우수한 내열성, 기계적 성질, 전기적 성질, 섭동특성, 내화학약품성등을 겸비한 PAI는 첨단 고성능 재료로서 각 방면으로부터 커다란 기대가 모아지고 있으며 신규용도가 착실히 확대되어 가고 있다.

1) 전기, 전자 연관부품

내열성 고온에 있어서 전기특성, 난연성, 내마모성, 치수안정성등을 살려서 다음과 같은 부품에 이용되고 있다.

- Socket, connector, switch 부품
- IC회로 기판 및 IC Socket, Card holder, Printer guide, Test nest, socket, contractor 유전용 전기부품
- 전자레인지, 기타 고주파 가열장치용 부품 (예) 구동기어, Roller, 마그네트 holder등
- 복사기 및 전열히타 내장기계부품, 복사기 : 헤어드라이어, 헤어코일, 온풍히터, cooler 등의 축수 및 가이드류, 분리호 (heat roller로 부터 종이를 분리하는 부품). 단열 sleeve, 단열칙차
- 에나멜 코팅재

2) 자동차 연관부품

- 배기가스 대책 부품 및 터어보 탑재대책 부품
- 경량화 대책부품 및 고성능화 부품

  예) distributer cam, transmission의 trust washer, bearing, rotary sealing, busher, break breeder, check balls, piston ring and rider band, break 재료

3) 일반기계 부품

일반 기계류의 신 기종에 관해서도 고성능화, 소형화, 저음화, 경량화가 급속히 진행되고 있어 내열성, 내마모성, 내약품성, 치수안정성등을 겸비하고 있는 PAI 수지가 기존의 범용 플라스틱, 특수 EP 및 테프론을 대신하여 응용이 크게 증가하고 있다

- Compressor의 Piston ring and ban
- 회전기기 축수 및 볼베아링 리테이너
- 진공펌프의 실링 및 패킹, 유압기 실링, 롤러, 캠, 기아, 베아링

  예) Labyrinth seal, wear ring, bushing, shaft, seal bearing case, pump case wear ring, pison ring rider band, centrifuge seal and bearing

- 산업용 기기 코팅 (주방기기, 무오일 베아링 코팅, 피막형 고체 윤활제등)

4) 기타부품

- 고온에서 내열성 및 기계적 강도가 요구되는 숫돌의 binder
- 내열성 및 내 방사선이 함께 요구되는 원자력 관련부품

5) 우주·항공 산업 연관 부품

- Bushing, washer, spacer, nut등의 제트엔진 부품, power control clutch, door hindge 용 bearing, connectror, pump 부품등,
- 우주구조체, 유압부품, 연료계통 부품등

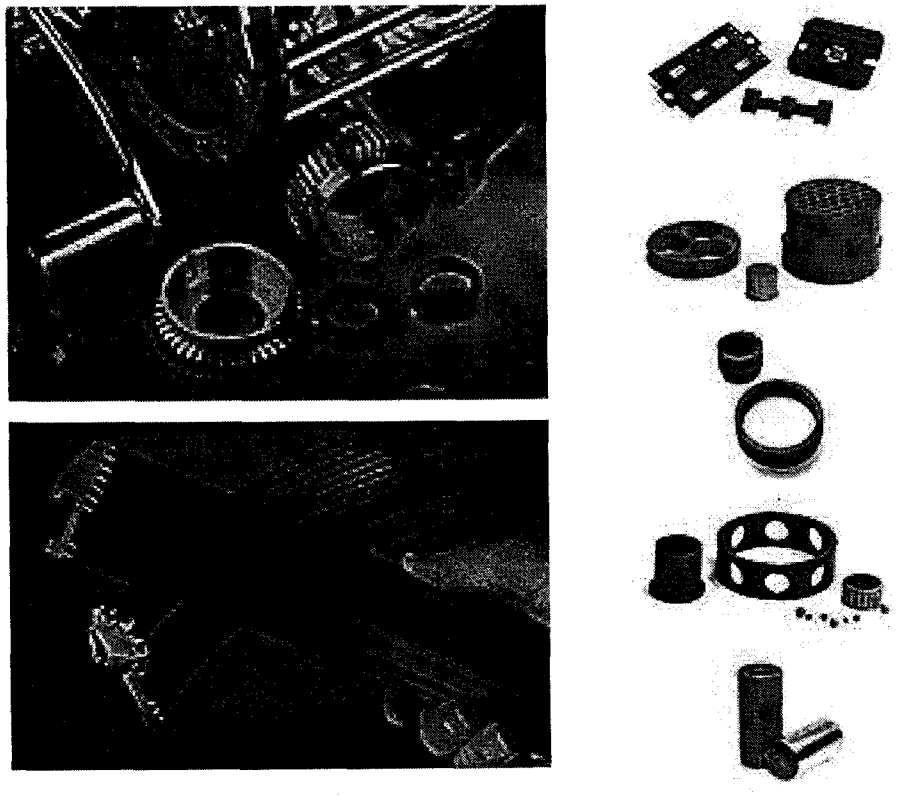


Figure 2-1 PAI 수지를 이용한 각종 성형 부품

제 3 장 연구개발 내용 및 결과

제 1 절 기본원리

1. PAI 수지 제조

PAI수지는 방향족 트리카르복실산 무수물 (혹은 그의 유도체)와 방향족 디아민으로부터 만들어지며 구조적인 면에서도 이미드기와 아미드기가 교대로 함유된 형태를 이루고 있다. 성장 반응의 과정에는 아미드 생성 반응이 포함되기 때문에 성장 반응은 기본적으로 방향족 polyamide (PA)의 반응과 동일하다. 따라서 PAI 제조법도 방향족 PA의 제조법과 유사한 것이 적용된다. 종래에 알려져 있는 PAI 제법중에서 대표적인 방법은 산클로라이드법과 이소시아네이트법이 있는데 이 방법들은 방향족 디아민과 디카르복실기의 낮은 반응성을 보완하기 위하여 어느 한쪽의 단량체를 활성화 유도체로 변화시키는 일종의 우회법이다. 이것에 비해서 최근 방향족 트리카르복실산 무수물과 방향족 디아민을 탈수촉매 존재하에서 직접 중합시키는 직접 중합법에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 산클로라이드법은 방향족 트리카르복실산 무수물의 카르복실기를 thionyl chloride 또는 phosgene등과 반응시켜 클로로포밀기로 변환시키고 이것과 아민기와 빠른 반응을 이용하는 방법으로 여기에는 미국 Standard Oil 사가 개발한 DMAc와 같은 비극성 용매중에서 실온 부근의 비교적 저온에서 반응시키는 저온 균일 용액중합법과 일본Teijin사가 개발한 MEK와 같이 물에 일부 녹는 유기 용매와 수계에서 triethyl amine을 acid acceptor로서 사용하는 일종의 계면중합법인 저온석출 중합법이 있다.

저온균일 용액 중합법은 현재 상업화 되어 있는 「Torlon」의 제조방법으로서 아주 고가인 TMAC를 원료 물질로 사용하여 고분자량의 중합체를 얻을 수 있으나 일차 중합체인 polyamic acid을 제조한 후에 다시 가열 혹은 탈수 촉매를 이용하여 이미드화 시키는 2단계 반응이고 반응중 생성되는 할로겐 화합물의 제거가 필요로 하는 등 원료 가격 및 제조 공정 등이 매우 비싸서 가격면에서 불리하고, 수지의 분자구조 변성이 거의 불가능하다는 단점이 있다. 또한 저온 석출 중합법 역시 저온 균일 용액 중합법과 마찬가지로 매우 고가인 산클로라이드를 이용하여 MEK와 물을 반응용매로 하여 polyamic acid를 침전 시키고 폐환시키는 2단계 반응으로, 제조된 PAI의 분자량 분포

가 넓고 비교적 저중합체만이 얻어지기 때문에 실용화 가능성이 거의 없다.

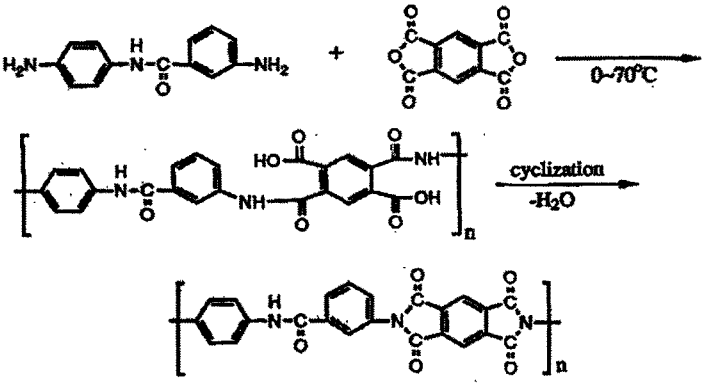
이소시아네이트법은 방향족 디아민의 아민기를 이소시아네이트기로 변환시키고 이것과 카르복실기의 빠른 반응을 이용한 방법으로서 반응온도는 100℃~150℃이며 산클로라이드법에서 처음에 얻어지는 polyamic acid를 거치지 않고 PAI를 직접 얻을 수 있는 특징이 있으나 반응중에 gelation이 발생하기 쉽고 부반응물의 생성으로 선상 고분자량의 중합체를 얻기 곤란한등 반응조절이 아주 어렵다. 따라서 이 반응으로 제조된 PAI수지는 용융 유동성이 감소되어 성형 가공성이 불량하며 기계적 물성과 내열성이 저하되어서 성형용 재료등의 용도에는 적용하기가 어렵고 도료, 필름등에 주로 이용된다. 뿐만 아니라 이소시아네이트법과 산클로라이드법은 산클로라이드 및 디이소시아네이트가 각각 수분에 민감하므로 취급이 아주 까다롭고 반응 공정상에서도 수분을 철저히 차단해야 하는 등의 단점이 있다.

한편 직접 중합법은 앞에서 언급한 우회법과는 달리 방향족 트리카르복실산 무수물과 방향족 디아민을 탈수 촉매하에 직접 중합 시키는 방법으로 이미 오래 전부터 알려져 있었으나 실용화 되지는 못했다. 그러나 이 PAI 제조 방법 중에서 공정이 가장 단순하고 원료가격이나 제조공정 비용등 가격면에서도 제일 유리하며, 단량체의 확보 및 취급이 용이한 방법이기 때문에 많은 연구가 진행되었다. 최근 Sumitomo Chemical에서는 여러 가지 방법을 개량 검토하여 우수한 물성을 갖는 직접중합법에 의한PAI 제조법을 개발하여 상업화 하였다고 발표하였으나 시판되지는 않고있다. 이 방법의 큰 특징은 반응용매로서 sulfolane, nitrobenzene, benzonitrile등의 PAI 비용매인 극성 유기용매를 이용하여 탈수촉매로는 아인산, 트리페닐포스파이트(TPP), 트리부틸포스페이트등의 유기 인화합물을 이용한다. 반응온도는 비교적 고온인 200~300℃의 범위에서 선택되어 제조된다. 그러나 고분자량을 갖는 PAI를 제조하기 위하여 고가의 중합촉매를 다량 사용하여 200℃ 이상의 고온에서 장시간 반응 시켜야 하며 고비점 용매를 사용한 경우에도 단량체 및 생성된 수지가 반응기 내에서 분해되어 생성된 타르상의 물질과 다량 사용된 중합촉매가 중합체에 혼입되어 색상이 나쁘게 되고 수지의 물성을 감소시키는 원인이 된다. 또한 부 반응으로 인해 선상의 고분자량 중합체를 얻기가 쉽지 않고 용해도가 감소하는 등의 어려움이 있다. 특히 고가인 중합 촉매를 다량 사용해야 하고 이들 중합 촉매의 회수 및 제거가 쉽지 않기 때문에 결과적으로 PAI 수지의 제조 비용이 높아져서 경제성이 적다. 따라서 값싼 촉매를 이용하여 저온에서 단시간 반응시켜 고분자량의 PAI를 얻는 새로운 제조기술이 필요하다.

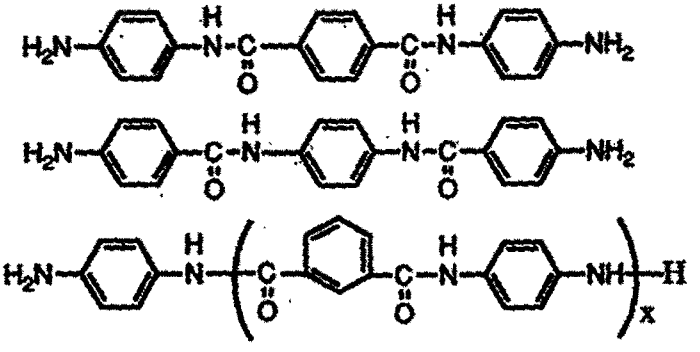
2. PAI 수지 제조방법

가. PMDA 법

PMDA법은 amide기를 함유하는 방향족 diamine과 PMDA를 반응시키는 방법이고 반응식을 예시하면 다음과 같다.



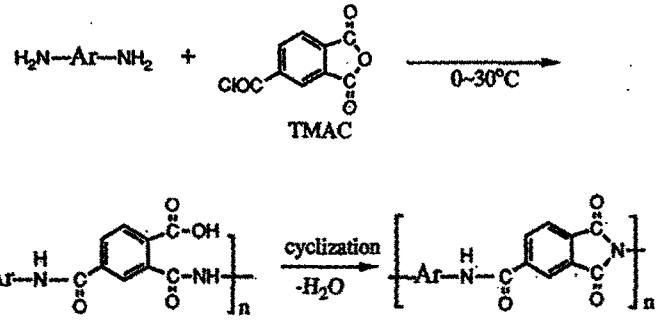
Amide 함유 방향족 diamine의 예로서는 상기의 4,3′-diaminobenzanilide 이외에 다음과 같은 것이 있다.



또한 PMDA 대신에 BPDA, BTDA, ODPA, 6FDA, NTDA, BFDA 등과 같은 여러 가지 tetracarboxylic acid 무수물을 사용하는 것이 가능하다.

나. Acid chloride법

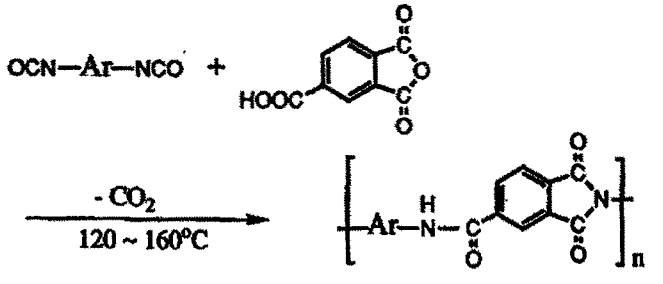
산 chloride법은 방향족 diamine과 Trimellitic anhydride chloride(TMAC)를 반응시키는 방법으로 아미드와 이미드 생성의 양쪽 반응이 일어난다.



이 방법에는 미국 Standard oil사가 개발한 DMAC와 같은 aprotic amide 용매중에서 실온하에 교반시키는 저온 균일 용액중합법 (ASC법)과 일본 Teijin사가 개발한 MEK와 같이 물에 일부 녹는 유기용매를 사용한 일종의 계면중합법인 저온석출 중합법(ACI법)의 2가지 방법이 있다.

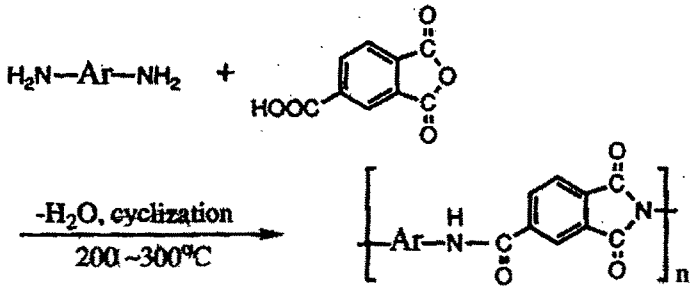
다. Isocyanate 법

Isocyanate법은 방향족 diamine부터 유도된 방향족 diiscocyanate와 TMA를 반응시키는 방법으로서 중간체인 polyamide acid를 경유하지 않는 직접 PAI가 합성된다.



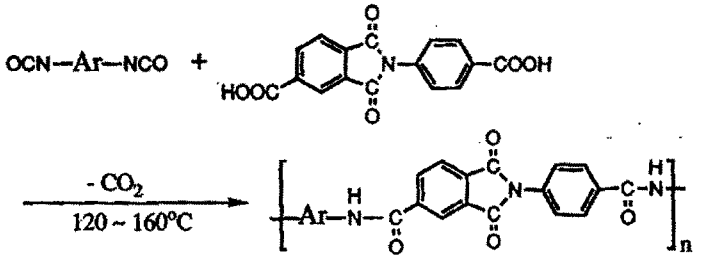
라. 직접중합법

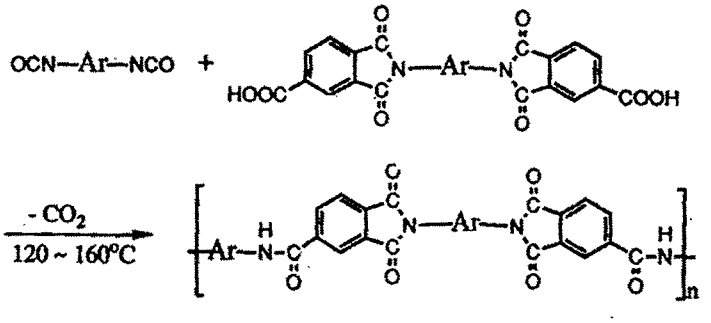
직접중합방법은 방향족 diamine과 TMA를 dehydrating 촉매의 존재하에 고온으로 가열해서 반응시키는 방법으로서 원재료가 비교적 저렴해진다고 하는 장점이 있는 반면 branch구조가 생기기 쉽다는 결점을 가지고 있다. 이때 사용되는 반응용매는 sulfolane nitrobenzene, benzonitrile과 같은 PAI의 비용매인 극성 용매를 이용하며, 탈수촉매로는 phosphoric acid, triphenyl sulfide 및 triphenylphosphite(TPP)등과 같은 유기인 화합물이 이용된다.



마. 이미드 dicarboxylic acid 법

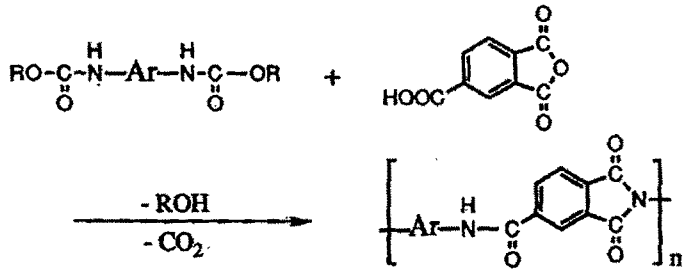
이미드 dicarboxylic acid법은 TMA와 imide기를 함유하는 방향족 dicarboxylic acid를 diisocyanate와 반응시켜서 PAI를 제조하는 방법으로서 중합 반응 형태는 isocyanate법과 같다.





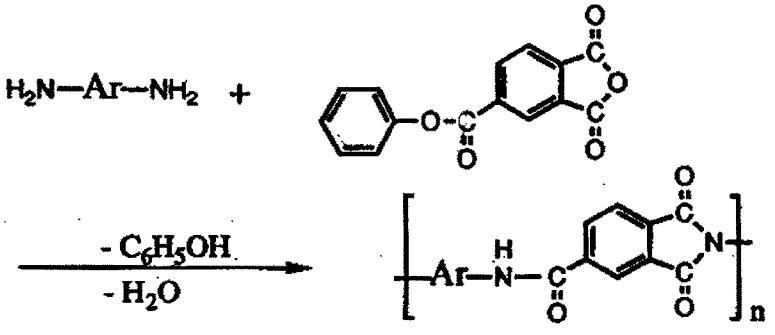
바. 블록화 isocyanate법

방향족 diisocyanate를 미리 alcohol (혹은 phenol)로 블록화시킨 블록화 isocyanate와 TMA를 반응시키는 방법으로 반응식을 예시하면 다음과 같다.



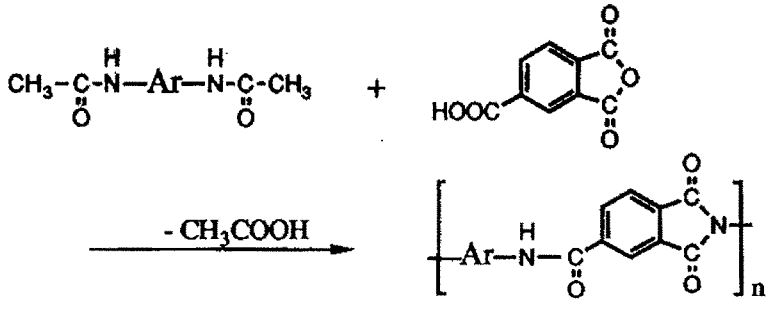
사. 탈 phenol법

본 방법은 TMAC와 phenol로부터 유도된 4-phenoxy carbonyl 무수프탈산과 방향족 diamine을 반응시키는 방법이고 반응식을 예시하면 다음과 같다.



아. 탈 초산법

본 방법은 방향족 diamine과 초산과의 반응에 의해 얻어진 bisacetoxy amino 유도체와 TMA를 반응시켜 PAI를 제조하는 방법이며 반응식을 열거하면 다음과 같다.



3. PAI 수지의 대표적인 가공방법

사출가능한 엔지니어링 플라스틱중에서 내열성과 기계적 물성 균형이 가장 우수하다고 알려진 PAI 수지는 사출성형시 매우 고점도이고 고온에서 분자량이 증가하는 reactive polymer이므로, 성형이 매우 어려워서 특수 제작된 성형장비가 요구된다. 이외에도 압출 및 압축성형법에 의해서도 성형이 가능하다. 이들 성형법에 관하여 장단점 및 특징을 간단히 정리하였다.

가. 사출성형

사출성형법에 의하여 미세한 형상의 성형이 가능하고 3종류의 성형법 중에서 사출성형에의한 부품의 물성이 가장 우수하다. 복잡한 형상의의 대형 부품을 성형할 경우 성형주기가 가장 짧고 치수 안정성이 우수한 경제적인 성형법이나 성형품의 두께가 한정되어 최대 15.9mm까지 가능하며 특수 설비가 요구되는 단점이 있다.

나. 압출성형

rod, tubing, sheet film 및 plate 같은 형상의 압출성형이 가능하다. 즉 압출성형기와 자동 screw 선반을 이용하여 단순한 형상의 소형부품을 경제적으로 생산하는 것이 가능하다. 단 부품 제조사가 압출성형으로 제조하는 경우는 많지 않고 주로 압출성형된 소재(rods, sheet, plate)등을 구입하여 기계가공으로 부품을 제조하고 있다. 연동이나 아크릴 수지를 기계 가공하는 것과 같은 방법으로 기계가공이 가능하다.

다. 압축성형

두께가 15.9mm이상의 대형부품은 압축성형을 할 수밖에 없는데, 성형기계, 공구류등의 가격은 다른 성형법와 비교시 매우 저렴하다. 단 압축성형한 부품은 사출성형 및 압출성형한 부품보다 일반적으로 강도가 낮고, 성형속도가 늦어 생산성이 낮아 단가가 높게된다. 압출성형과 마찬가지로 압축성형으로 부품을 제조하고 있는 예는 적고 압축성형된 소재를 구입하여 기계가공하고 있다.

이상과 같이 PAI로 소형부품을 다량으로 제조하는 경우에는 사출성형으로, 소량의 경우에는 압출성형 소재의 기계가공으로 생산하며, 대형부품인 경우 압축성형 소재의 기계가공으로 생산하는 것이 일반적이다.

4. 기술자료 분석

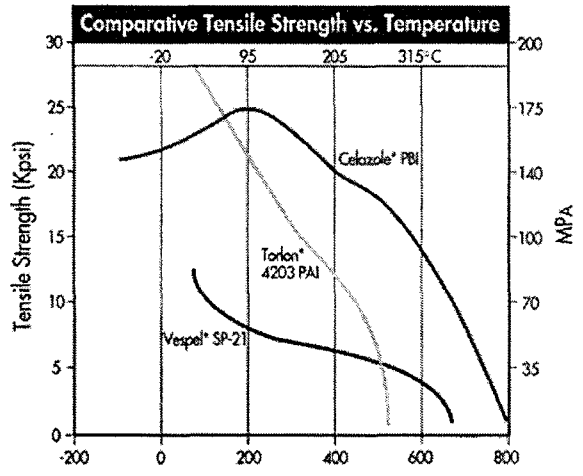
Table 3-1 에는 입수된 PAI 제조회사의 기술 자료를 바탕으로 virgin grade 및 표준 grade PAI의 물성과 성형용 특수 엔지니어링 플라스틱의 물성을 비교정리하였다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 Amoco사의 「Torlon®」이 다른 제조회사의 PAI에 비해 전반적인 물성 균형이 가장 좋은 것으로 평가된다. 또한 Amoco사의 「Torlon®」이 가장 먼저 개발되었고 현재에도 가장 보편적으로 이용되고 있어 본 연구의 기본 모델로 설정하였다. 또한 PAI 를 다른 특수 엔지니어링 플라스틱과 비교해 볼 때 사출성형 가능한 엔지니어링 플라스틱중에서 내열성과 기계적 물성 균형이 가장 우수하며, 유리전이온도(T_g)가 270~290℃로 높기 때문에 고온하에서 기계적 성질이 특히 우수하다. (Figure 3-1) 그밖에 우수한 난연성, 장기 내열성 및 전기특성을 가지고 있어 응용범위가 확대되고 있다.

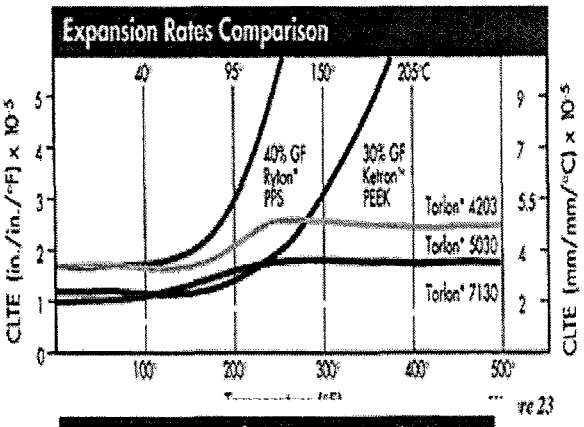
한편 Amoco사는 타사의 추격을 피하기 위해 grade 다양화에 총력을 기울인 결과 1988년 유동성을 개량하고 경화 시간을 단축시킨 새로운 PAI grade인 Torlon® 2000 series를 개발하였는데 Torlon® 2000(natural), Torlon®-2530 (30% GF강화 grade), Torlon® 2400 (내마모 grade), Torlon®-2730 (CF강화 grade)등이 대표적인 예이다.

이들 「Torlon®」의 새로운 grade는 특별한 설비투자 없이 「Torlon®」의 표준 grade 성형 라인에서 쉽게 가공할 수 있으며 용융 특성이 우수해 길고 큰 단면을 가진 대형 부품을 성형할 수 있으며 강인성도 개량된 것으로 발표되었으나 지금 현재는 생산하지 않고 있다고 알려졌다. 한편 Hitach Chemical, Toray, Teijin, Sumitomo Chemical, Rhone-Poluenc등 PAI 공급 회사들에서는 보다 우수한 물성을 갖는 새로운 PAI 제조, 새로운 공정개발 및 신구용도개발을 위해 주력하고 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 PAI는 우수한 물성을 지닌 최고의 고성능 엔지니어링 플라스틱이며 물성 개질의 폭이 매우 넓음을 알 수 있다.

Table 3-1 상업화된 성형용 PAI 수지와 다른 엔지니어링 플라스틱의 비교

Properties \ Maker, Trade name		EP	PAI				PEI	PAR	PES
			Amoco Torlon® 4000T (virgin)	Amoco Torlon® 4203L (Standard)	Toray TI-5013	Sumitomo Sumica M7000 (virgin)	GE ULTEM 1000 (virgin)	Unitika U-polymer U-100 (virgin)	ICI VICTREX 4100G
Density	g/cm^2		1.38	1.42	1.40	1.41	1.27	1.21	1.37
TS (23℃)	kg/cm^2		1200	1950	1900	950	1070	715	860
Elongation (23℃)	%		10	15	15	6.5	60	55	40-80
FS (23℃)	kg/cm^2		1930	2160	2000	1690	1480	800	1320
FM (23℃)	kg/cm^2		36,000	51,000	45,000	42,000	33700	18,800	26,500
IS (notched, Izod)	kg· cm/cm		13.8	14.7	13	2.0	5	20	-
Rockwell hardness	-		E78	E86	M119	M117	M109	M109	M88
HDT	℃		260	278	274	200	200	175	203
Linear coeff. of thermal expan.	cm/cm· ℃		3.6×10^{-5}	3.1×10^{-5}	3.8×10^{-5}	4.6×10^{-5}	5.6×10^{-5}	6.1×10^{-5}	5.5×10^{-5}
Dielctric constant	$(10^3/10^5 Hz)$		-/4.0	4.2/3 9	3.5/4.0	-	3.15/-	0.0015/-	-/0.0035
UL Flamability	-		94V-O	94V-O	94V-O	-	94V-O	94V-O	-
LOI	%		42	45	-	-	47	37	34
Water absorption	%		0.28	0.33	0.25	0.21	0.25	-	0.43
T_g	°C		-	280-290	-	-	219	280	225





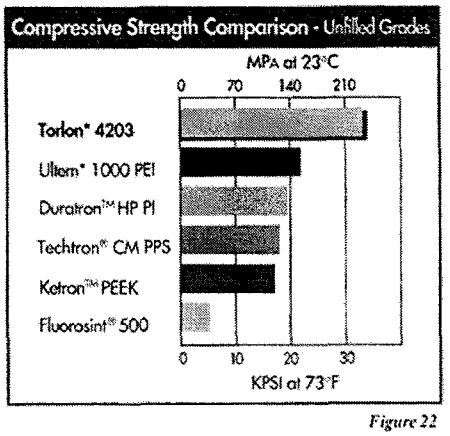


Figure 22

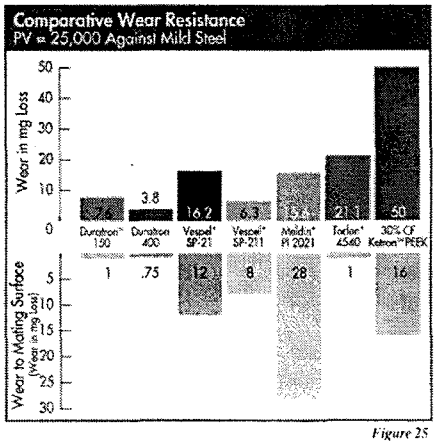


Figure 25

Figure 3-1 Amoco사 Torlon과 다른 EP과의 인장탄성율, 팽창율, 압축강도 및 내마모도의 비교

제 2 절 성형용 PAI 수지

1. 견본품 분석

외국 제조회사의 PAI 제조방법과 기술 수준을 파악하고 본 연구의 진행에 도움을 얻기 위하여 미국 Amoco Performance product 사에서 생산하고 있는 Torlon® grade중에서 Natural virgine grade 인 <Torlon® 4000T>, 사출성형용으로 개발된 비강화 표준 grade인 Torlon®4203L, 접착용 혹은 blend 용으로 개발된 Torlon® 4000F 및 압축성형용으로 개발된 Torlon® 4000TF등 4가지를 분말 혹은 pellet 형태로 구입하여 분석을 실시하였다. 또한 압축 성형품으로써 베아링용 내마모 grade인 4501 및 4540 sheet 형태로 구입하여 물성을 비교 분석하였다.

견본품 분석은 분자구조와 미세구조를 파악하기 위한 ^{1}H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼 분석과 열적성질을 평가하기 위한 DSC 및 TGA 분석, 중합체의 분자량 파악을 위한 용액점도 측정과 GPC분석을 실시하였다. 또한 성형품의 물성을 평가하기 위하여 Instron (Model 1125) 을 이용하여 기계적 물성을 평가하였고 그밖에 Izod 충격강도, 밀도, Rockwell경도를 측정하였으며 분말입자 상태 및 성형품 파단면등을 SEM을 이용하여 관찰하였다.

이들의 분석 결과를 아래 Table 3-2에 정리하였다.

Table 3-2 Amoco PAI,Torlon® 의 분석 결과

Properties \ Grades	4000T (virgin)	4203L (standard)	4000F (adhesive)	4000TF (compression M)
ODA : m-PDA (mole ratio)	65 : 35	63 : 37	-	
HH : HT (mole ratio)	45 : 55	46 : 54	-	
Tg (℃)	274	271	260	274
Residual weight (%)	54.8	59.3	50.1	53.5
IDT (℃)	388	390	385	390
HDT (℃)	(260)	(278)	-	-
Degree of Imidization (%)	93	100	73	94
η inh (DMAc)	0.51	0.48	0.25	0.56
Mn Mw PDI	73,100 116,300 1.59	67,300 102,400 1.52	36,660 50,350 1.37	53,200 147,600 2.77
Residual solvent	NMP	NMP	NMP	NMP
Water absorption (%)	(0.28)	(0.33)	-	-
Apparent density (g/cm^3)	0.46	-	-	0.57
Density (g/cm^3)	(1.38)	(1.42)	-	-
Mean particle size (m)	52		18	20

( ) : catalogue value

가. ^{1}H-NMR 분석

건조한 PAI를 DMSO-d_6에 녹여 ^{1}H-NMR에 의한 spectrum을 Figure 3-1에 표시하였다. 스펙트럼에서 알 수 있는 바와 같이 10.9~1.06ppm에서 amide group의 proton peak들이 나타나고 8.54, 8.46, 8.12ppm에서는 TMA (혹은 TMAc)에서 유도된 proton peak들이 나타나며 7.0~8.0ppm에서 aromatic proton peak 들이 복잡하게 나타난다. 이들 스펙

트럼 분석결과 이 견본품이 TMA 혹은 TMAc와 ODA 및 m-PDA의 공중합체임을 알

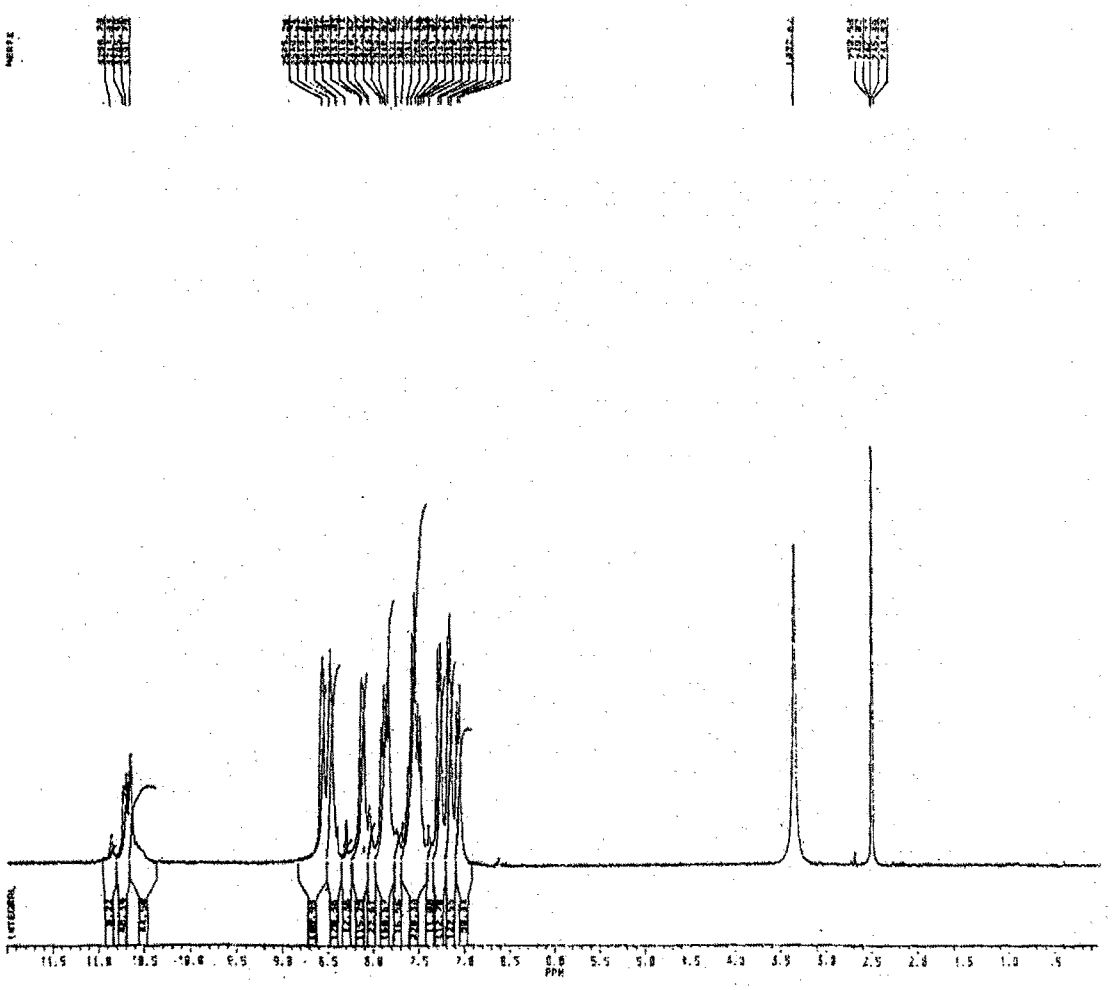
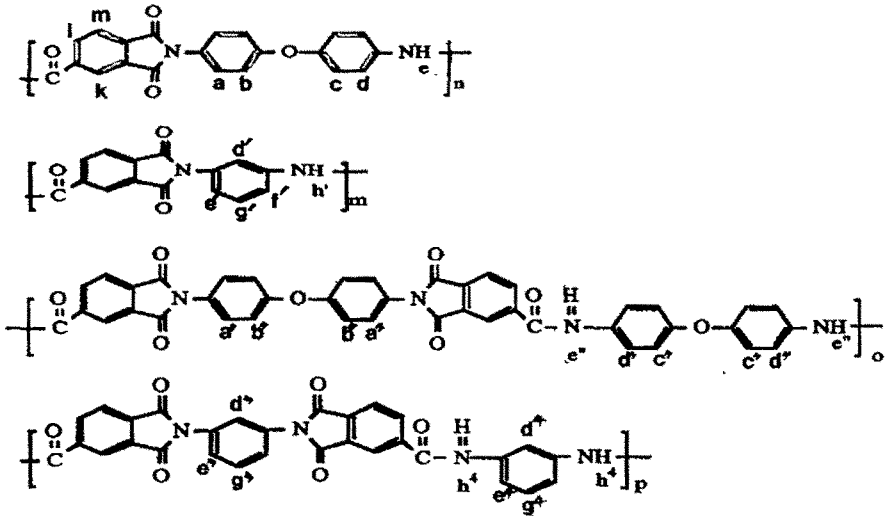


Figure 3-1. ^{1}H-NMR spectrum of TorIon® 4000T (DMSO-d_6)

수 있었고 방향족 디아민은 ODA 와 m-PDA은 65 : 35 정도의 몰 %를 나타내었는데 이는 문헌조사를 통하여 알려진 70 : 30 의 값과 매우 유사함을 보여주고 있다. 또한 중합 반응 중 생성될 수 있는 미세구조(microstructure)를 ^{1}H-NMR 분석을 통하여 확인할 수 있었는데 head to head (H/H)와 head to tail (HT)의 비는 55 : 45 (mol%)로서 서로 다른 미세구조가 비슷한 비율로 생성됨을 확인할 수 있었다. 이미드화도는 IR 및 TGA 에 의하여서 정확한 분석이 가능하지만 10.3-10.6 ppm사이에서 매우 작은 크기로 아믹산 피이크가 관찰됨을 확인 할 수 있었다 (TorIon®4000T, 4000TF) 이는 100% 이미드화 되

지 않은 상태에서 가공시 용융점도를 감소시킬 목적인 것으로 판단된다. 또한 NMP에서 유래된 매우 작은 피이크가 3.3ppm, 2.7 ppm, 2.2 ppm, 1.9 ppm에서 나타남을 확인 할 수 있었는데 이는 반응용매 혹은 마지막 처리 용매가 NMP임을 암시한다. 이들의 양은 최대 0.1 wt% 이하이었다.



10.85 ppm과 10.71ppm에서의 m-PDA NH proton peak와 10.68ppm, 10.63ppm에서의 ODA NH proton peak의 integration Area(A)를 비교하면 ODA와 m-PDA의 mole %를 구할 수 있다.

$$ODA(mol\%) = \frac{(A_{10.68} + A_{10.63})/2}{(A_{10.85} + A_{10.71}) + (A_{10.68} + A_{10.63})/2} \times 100$$

또한 7.26ppm과 7.05ppm에서의 HH segment와 7.15ppm에서 HT segment의 integration Area (A)를 비교하면 HH와 HT의 조성을 구할 수 있다.

$$HH(mol\%) = \frac{(A_{7.26} + A_{7.05})/2}{(A_{7.26} + A_{7.05}) + A_{7.15}} \times 100$$

이들 식으로부터 구한 견본품의 amine ratio 및 HH/HT ratio를 Table 3-3 에 정리하였다.

Table 3-3 ^{1}H-NMR spcetrum analysis

δ (ppm)	Assignment	
10.85 (s)	h′	m-PDA(HT)
10.71 (s)	h4	m-PDA(HH)
10.68 (s)	e	ODA (HT)
10.63 (s)	e′′	ODA (HH)
8.54 (s)	d	TMA
8.46 (s)	1+d^4	TMA+m-DPA (HH)
8.12 (s)	m	TMA
8.03 (s)	d′	m-PDA(HT)
7.90-7.81 (q)	d+d′′+f′	ODA + m-PDA
7.74	g′′′	m-PDA
7.67-7.44 (s)	a+a′′+g′+d′′′+e′′′+e^4	ODA+ m-PDA
7.38 (s)	g^4	m-PDA
7.28-7.25 (d)	b′′+e′	ODA(HH)+ m-PDA(HT)
7.19-7.14 (d)	b+c	ODA (HT)
7.07-7.04 (d)	c′′	ODA (HH)
3.3 (trace)		NMP (N-CH_2)
2.7 (trace)		NMP(N-CH_3)
2.2 (trace)		NMP(N-C=O-CH_2)
1.9 (trace)		NMP(CH_3-N-CH_2-**CH_2**)

나. FT-IR 스펙트럼 분석

FT-IR에 의한 견본품의 spectrum을 Figure 3-4에 그리고 각 흡수 peak의 해석 결과를 Table 3-4 에 나타내었다. 이들 FT-IR spectrum 분석을 통하여 아래 식으로부터 이미드화도를 구할 수 있었다.

$$DI(\%) = \frac{(A1780/A1015)SP}{(A1780/A1015)SD} x100$$

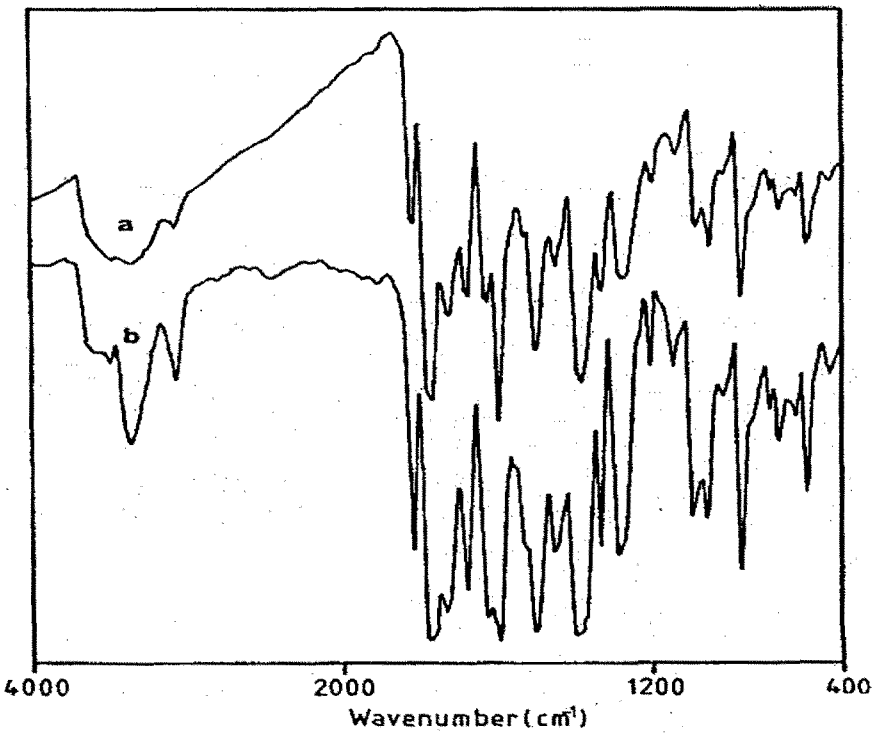


Figure 3-2. IR spectrum of Torlon® 4203L
(a) powder (b) film

이는 경화가 (curing) 진행됨에 따라 고분자 말단 반응그룹간에 화학반응에 의한 분자량 증가와 가교반응이 동시에 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

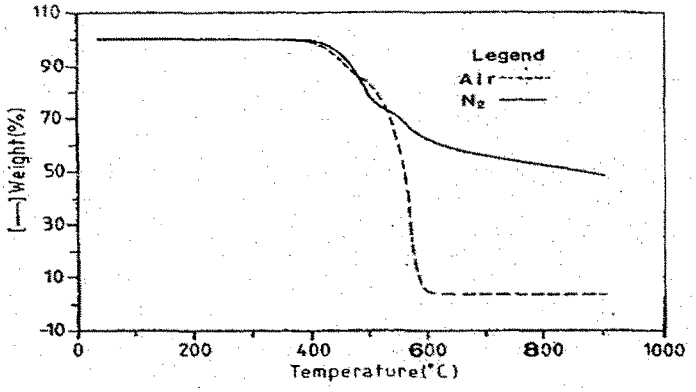


Figure 3-3. TGA curve of 「Torlon 4203L」 film
(heating rate : 10℃/min)

라. Gel permeation choromatography에 의한 분석

PAI 견본품의 polyelectrolyte 효과를 감소시키기 위하여 LiBr염을 첨가한 DMF와 아래와 같은 조건에서 Spectra-physics사 SP 8801 GPC를 이용하여 측정하였으며 상세한 측정 조건은 아래와 같다.

Detector : SP 8450 variable UV Detector (280nm)
Column : Tosoh사 Tsk gel G6000 H_{XL} -GMH_{XL} -G2500 H_{XL}
Solvent : DMF/0.03M LiBr/H_3PO_4/1vol% THF
Flow rate : 0.5ml/min
Injection : 40 μl
Standard : Polystyrene

상기 조건에서 분석한 결과에 따르면 Torlon ® 4000T인 경우 Mn = 73,100g/mole, Mw = 116,300g/mole 이었다. 또한 30℃ DMAc에서 측정한 inherent viscosity 값은 0.51dL/g 이었다. 한편 압축성형용으로 개발된 Torlon®4000TF는 4000T 보다 다소 높은 Mw = 147,600g/mole 이고 inherent viscosity 값은 0.56dL/g이었다.

마. 기계적 물성 분석

(1)인장강도 및 인장 탄성률 : 압축 성형품으로써 두께가 각각 2.54cm 및 1.27cm인 sheet 형태인 베아링용 내마모 grade인 Torlon® 4501 및 Torlon® 4540을 ASTM D638 방법에 따라 6개의 dog bond type시편을 제작하여 full scale load range : 1000kgf, crosshead speed : 5.0 mm/min 의 조건으로 Instron 4482로 측정하였다.

(2) 내마모도 : 압축성형품을 Taber사 Model

(3) Izod 충격강도 : ASTM D 256방법에 따라 Notched Type A 형 시편 6개를 제작하여 Tinius Olsen사의 Izod impact Tester를 사용하여 측정하였다.

(4) 경도 : ASTM D 785 방법에 따라 American Chain and Cable 사의 Rockwell Hardness Tester를 사용하여 측정하였다.

이들 측정 결과를 Table 3-5 에 정리하였다. 이 결과는 Amoco사에서 발표한 물성값과는 약간의 차이를 보여주었으나 본 연구의 첨가제 배합조건 및 압축성형조건을 정립하는데 기준으로 이용되었다. 사출성형품의 발표된 인장강도 1,950kgf/cm^2 과 비교 시 다소 낮았으나 발표된 다른 엔지니어링 플라스틱인 Vespel, PEI, PAR 및 PES등과 비교하여 볼 때 높은 기계적 물성을 나타내고 있다.

Table 3-5 Amoco PAI, 압축성형품 물성 평가 결과

물 성	Torlon® 4501	Torlon®. 4540
인장강도(kgf/cm^2)	1,020	1,030
인장신율 (%)	12.0	13.1
인장 탄성률(kgf/cm^2)	13,700	13,500
Izod 충격강도 (notch) (kgf · cm/cm)	4.2	4.0
Rockwell 경도 (E)	68	65
내마모도(마모지수)	5.02	5.12
밀도 (g/cm^3)	1.450	1.460
유리전이온도(T_g) (°C)	275	275

바. ESCA 분석

성형 가공된 시제품의 조성 분석을 위하여 ESCA 분석을 실시한 결과를 Table 에 정리하였다. 분석결과 불소화합물과 탄소화합물의 첨가제가 사용되었음을 알 수 있었으며 불소 함량의 차이는 문헌조사 및 기술자료 분석을 통하여 얻은 것과 일치함을 확인 할 수 있었다.

Table 3-6. 압축성형 시제품의 조성분석 결과

원소	Torlon 4501	Torlon 4540
F	7.7	8.2
O	11.8	12.0
N	4.4	4.6
C	75.4	74.3
Si	0.5	0.9

사. 내마모도

내마모도는 Taber사 5130을 이용하여 측정하였으며 시편은 지름 4 inch, 두께 0.25 inch 원형으로 가공하여 이용하였다. 마모지수는 1000cycle을 기준으로 손실무게 (mg) 로 계산하였다. 성형품의 마모지수는 4501인 경우 5.02, 4540인 경우 5.12로 우수한 내마모성을 가지고 잇음을 알 수 있었다.

2. 실험재료

본 연구에 사용된 반응용매로는 NMP를 이용하였으며 공기중 수분에 민감하므로 질소가스를 이용하여 공기접촉을 최소한으로 한 뒤 소분 / 냉각하여 사용하였으며 중합반응에 큰 영향을 주는 수분함량은 Carl Fisher 수분 측정기를 이용하여 100ppm 이하로 조절하여 사용하였다. 단량체인 ODA, m-PDA, TMA 및 TMAc는 공업용 grade를 구입하여 수분 접촉 및 빛을 차단하기 위해 전용 desiccator에 보관하였고, 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다. 그밖에 반응 촉매로 사용된 고순도의 thoinyl chloride (TC)도 공급받은 그대로 이용하였다. 이들을 제조회사, 순도 및 간략한 특징을 Table 3-7 에 나타내었다.

Table 3-7. 원부재료의 종류 및 특징

시 약 명	제조회사	순 도 (%)	수분함량(%) 혹은 물성	주의 사항
NMP	(독)BASF	99.95	최대 0.03 % bp : 203°C	안정제 함유, 무색, Drum 단위 공급, 수분 주의
TMAc	(미)Twin lake chemical Inc.	99.5	mp : 67-69°C	flake (겨울에만 공급) 및 melt type, 수분 주의
TMA	(미) Amoco	96.5 >	mp : 168°C	pellet type
ODA	(일) Wakayama Seika	99.5	mp : 187°C	pellet type
m-PDA	(미) Du Pont	99.8	mp : 63°C	pellet type , 빛 차단 보관
TC	(독) Merck	99.0 >	bp : 79°C	수분주의
MDA	(일) Sumitomo	99.5%	mp : 89-91°C	pellet type
MDI	(한) BASF korea	99.5>	mp : 42-44°C	수분주의, 저온 보관

3. 성형용 PAI 수지 제조조건 최적화

본 연구에서는 PAI 수지를 제조함에 있어 기존의 상업화 제조 방법인 ACS 제조방법과 새로운 직접중합법에 관한 연구를 수행하였다. 다음 Figure 3-4 두가지 제조 방법을 비교 도시하였고 직접중합법인 경우, 저가의 TMA를 출발 물질로 하여 저렴한 TC 촉매를 사용하여 간편한 제조공정에 따라 고분자량의 PAI를 제조하는 process를 개발하였다 (route b). 한편 이 방법을 응용하면 미세구조가 head-to-head 구조인 PAI 제조에도 적용할 수 있어 신규용도에도 활용이 가능하다.

지금까지 연구 결과를 토대로 10L에서 100L 까지 Scale-up 하여 압축성형용과 사출성형용으로 구분하여 적정 분자량의 중합체의 재현성 연구 등을 통해 최적 제조 조건을 평가하기 위해 반복하여 제조된 PAI 분말의 최종 제조 결과를 Table 3-7 및 Table 3-8 에 정리하였다. 반응농도는 30wt%로 고정하였으며, 침전용매로는 반응용매와 비교하여 약 3배의 증류수를 이용하였다. 이들의 자세한 제조 방법은 다음과 같다.

가. ACS 방법에 의한 PAI 제조 (10L 반응기의 예)

온도계, mechanical stirrer, N_2 gas inlet/out let 등이 부착된 10~100L의 반응기에 N_2 gas를 서서히 통과시키면서 ODA (2.59 mole, 518.62 g)과 m-PDA (1.11 mol, 120.03g) 및 NMP 3kg (solid content : 30wt%)를 넣고 질소 존재하 상온에서 용해시켰다. 이어서 외부 및 내부 circulator를 이용하여 온도를 -2℃이하로 냉각하고 약 1시간동안 교반하였다. 이때 교반속도는 약 250 rpm이었다. 732.37g (3.478 mole)의 TMAc와 44.20g (0.222mole)의 TMA를 질소하에서 혼합하여 서서히 나누어 투입하였다. 그리고 NMP 298.5g을 사용하여 반응기·상단 혹은 용기에 남아 있는 소량의 단량체가 반응기 안으로 투입되도록 하였다. 이때 발열 반응으로 인하여 온도가 상승하게 되는데 최대 50°C 이하로 상승한 후 실온에서 5시간 중합반응을 실시하였다. 이후 상온에서 aspirator를 이용하여 감압 (약 30torr)하 에서 1시간 정도 반응시킨 후 반응물을 증류수에 침전시켜 24시간 고밀도화 시키고 Waring blender를 사용하여 분쇄하였다. 침전물을 여과한 후 60℃의 감압 oven에서 24시간 건조한 뒤 엷은 노란색 분말상의 폴리아믹산을 얻었다. 이를 235°C의 convection oven에서 이미드화 시켜 PAI 분말을 얻었다.

Figure 3-5 에 ACS process에 의한 PAI 제조 공정을 도식적으로 나타내었다.

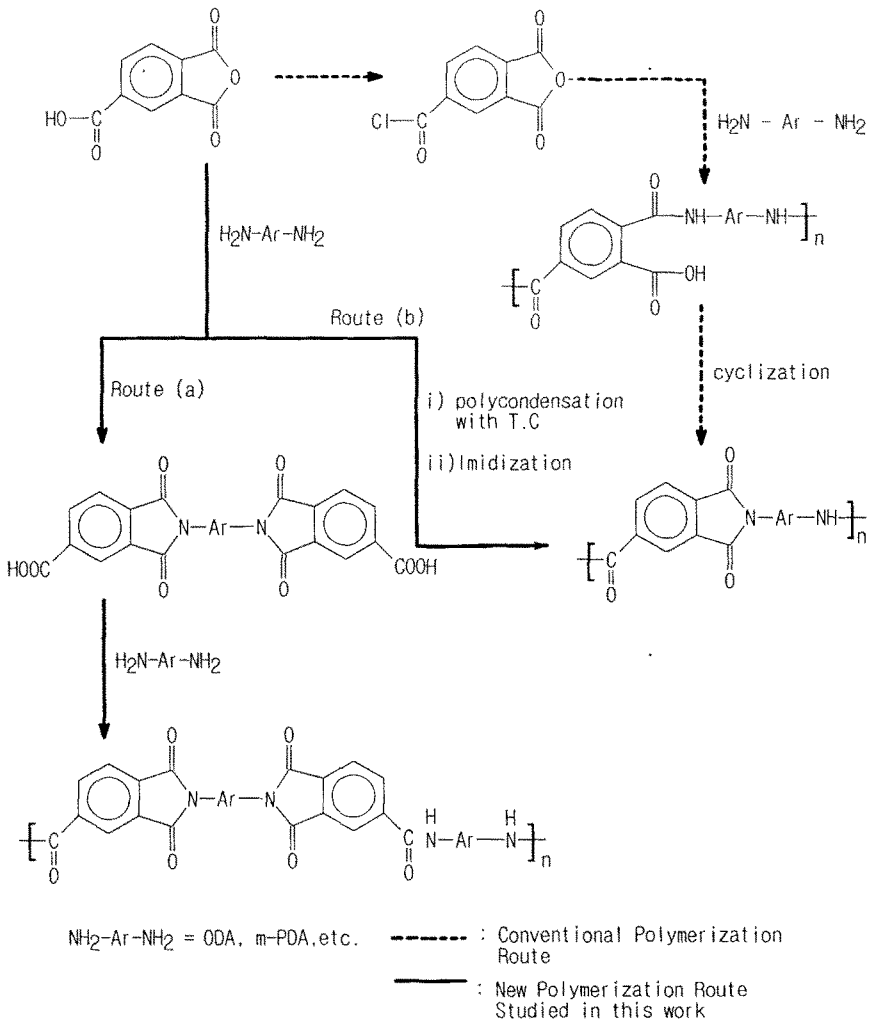


Figure 3-4 본 연구에서 이용한 PAI 제조 Route

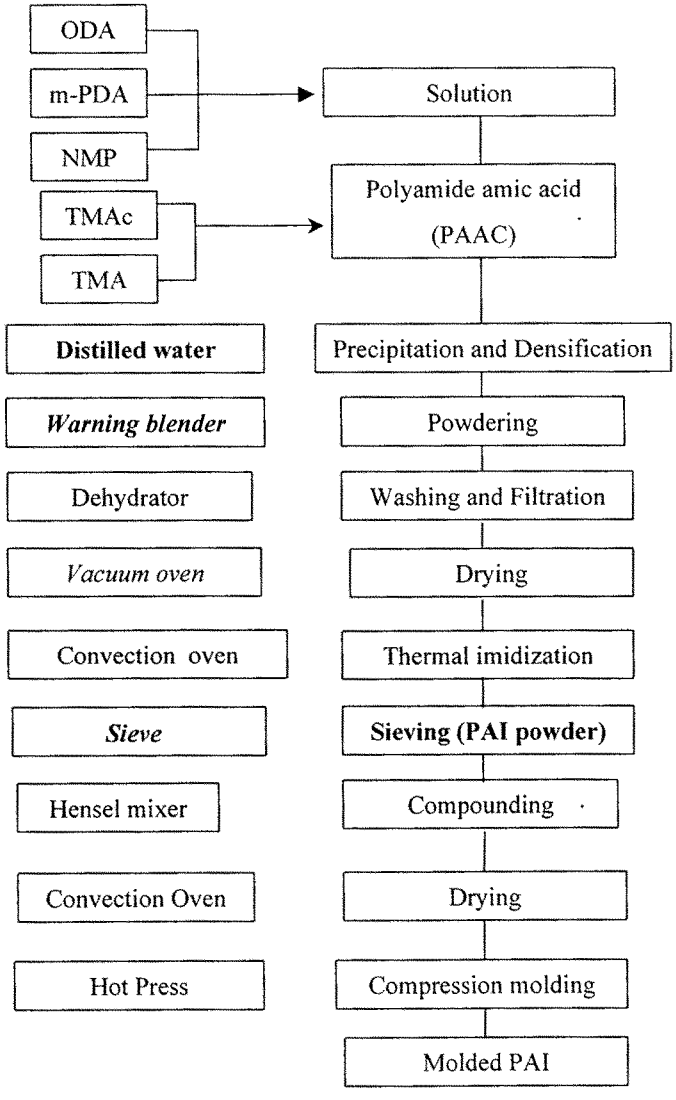


Figure 3-5 Flow chart of ACS process

나. KRICT 방법에 의한 PAI 제조 (10L 반응 예)

온도계, mechanical stirrer, N_2 gas inlet/out let 등이 부착된 10~100L의 반응기에 N_2 gas를 서서히 통과시키면서 5.78.45g (4.86mole)의 TC를 첨가하고 0 °C로 냉각한다. 이어서 이미 -5°C로 냉각된 NMP 1820g 을 넣고 30분 정도 교반하면서 -2~-3°C 로 냉각한다. 170°C의 감압 오븐에서 24시간 용융, 탈수하고 질소 존재하에서 분말화 된 TMA 922.6g (4.80mole) 와 1820g 의 NMP를 넣고 TMA가 완전히 녹을 때까지 약 1간 동안 냉각하였다. 686.82g (3.43 mole)의 ODA와 158.97g (1.47 mole)의 m-PDA를 혼합하여 서서히 첨가한 뒤 NMP 400g을 이용하여 용기에 묻은 소량의 단량체를 반응기 안으로 첨가하였다. 이때 발열 반응이 되어 온도가 상승하게 되는데 최대 50~60°C 이하가 되도록 하였다. 상온으로 냉각되면 냉각장치를 제거하고 실온에서 4.5시간 동안 반응시킨 후 감압 장치를 이용하여 1시간 동안 유지시킨 후 분자량 조절제로서 TMA를 18.83g (0.98 mole)와 NMP 88.27g을 첨가하고 1시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 증류수에 침전하여 24시간동안 고밀도화를 수행하였고 이를 Waring Blender에 넣고 분쇄 여과한 후 증류수로 세척하고 여과하여 pH가 중성이 될 때까지 세척하고 여과하였다. 여과된 아믹산은 60°C의 감압오븐에서 24시간동안 건조한 후 235°C의 Convection oven에서 3-4시간 이미드화 하여 노란색 분말상의 PAI를 제조하였다.

Figure 3-6 에 KRICT process에 의한 PAI 제조 공정을 도식적으로 나타내었으며 최종 제조 결과를 Table 3-8에 정리하였다.

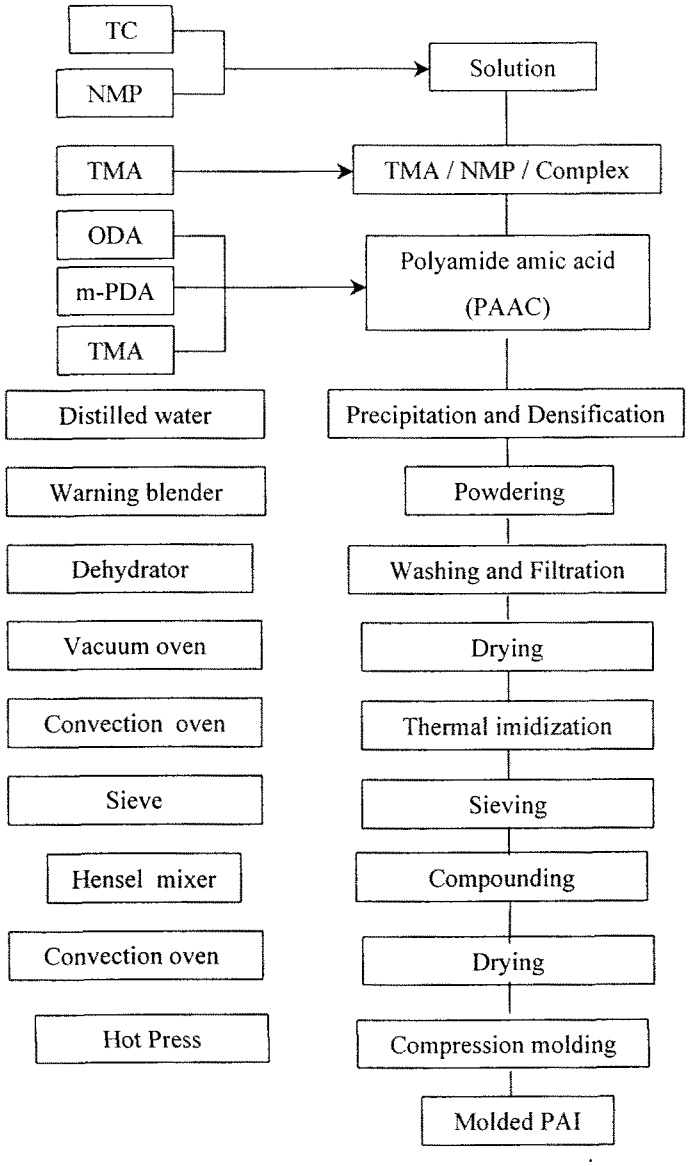


Figure 3-6 Flow chart of KRICT Process

4. 성형용 PAI 특성평가

본 연구에서는 scale-up에 따른 분자량 감소를 피하기 위하여 반응용매의 수분조절, 단량체의 정제방법 개선, 반응온도의 용이한 조절을 위한 냉각 NMP 이용법 및 냉각장치 보완을 통하여 재현성 및 분자량 조절에 중점을 두어 연구를 수행하였다. 10L에서 100L 까지 scale-up 하여 제조된 PAI 수지의 최종 제조 결과 및 물성 평가를 위하여 PAI 수지의 점도, 분자량, 이미드화도, 밀도, 입자 모양, 열적 성질 등의 물성과 분자 미세구조등을 비교 분석하였다.

가. 분자량, 밀도 및 이미드화도

제조된 PAI 수지는 NMP, 및 DMAc 등의 아미드 용매에 잘 용해하였으며 고유 점도를 측정한 결과 상업화된 압축성형용 PAI 분말인 Torlon®4000TF 와 비슷한 분자량 (점도) 영역인 0.56~0.57 dL/g 로 조절되었으며 3회 이상 재현성 연구 결과 0.01 정도로 오차를 나타내어 재현성을 확인 할 수 있었다.

Table 3-7 ACS법에 의한 PAI 최종 제조 결과

Code	분자량 조절제 (mol%)	반응후 농도 (cps)	아믹산 점도 (dL/g)	PAI 점도 (dL/g)	Apparent Density (g/cm^3)	GPC (g/mole)		DI (%)
						Mw	Mn	
HS-1	6.5	14,720	0.24	0,49	0.33	100,500	68,000	95
HS-2	6.5	10,920	0.24	0.48	0.32	100,200	67,800	96
HS-3	6.5	15,000	0.24	0.48	0.34	99,000	68,400	95
HS-4	6.5	15,720	0.24	0.51	0.31	11,380	70,100	94
HS-6	6	16,600	0.25	0.56	0.35		-	95
HS-8	6	16,000	0.25	0.57	0.34	150,800,	61,500	95
HS-9	6	17,200	0.29	0.56	0.32	140,400	72,000	92
HS-10	6	16,400	0.33	0.57	0.33	149,300	67,000	96
HS-11	6	17,000	0.23	0.56	0.33	146,700	64,000	95
Tolron 4203L				0.48	(0.46)	102,400	67,300	100 (93)
Tolron 4000TF				0.56	0.57	147,600	53,200	94

( ) : Torlon® 4000T

Table 3-8 KRICT Process에 의한 PAI 제조 최종 결과

Code	분자량 조절제 (mol%)	반응후 농도 (cps)	아믹산 점도 (dL/g)	이미드화조건 (℃) - (hr)	PAI 점도 (dL/g)	Apparant Density (g/cm^3)	M_w (g/mol)	DI (%)
HK-63	2	13,820	0.24	235-2	0.49	3.3	98,500	89
HK-64	2	16,800	0.26	235-2	0.48	3.5	11,000	90
HK-65	2	13,000	0.24	235-2	0.46	3.6	92,700	91
HK-66	2	14,700	0.24	235-2	0.47	3.5	94,300	92
HK-75	2	23,720	0.26	235-4	0.57	3.5	145,000	96
HK-76	2	17,880	0.26	235-4	0.56	3.5	137,400	95
HK-77	2	15,600	0.26	235-4	0.55	3.3	138,300	95
HK-78	2	21,200	0.25	235-4	0.57	3.5	142,000	97
Tolron 4203L					0.48	(0.46)	102,400	100 (93)
Tolron 4000TF					0.56	0.57	147,600	94

( ) : Torlon® 4000T

한편 이미드화 반응시 235℃ 의 convection oven에서 반응시간에 따른 이미드화 및 DI를 계산하여 Figure 3-7에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 시간에 따라 분자량과 이미드화도가 증가하는 것을 확인하였고, 압축성형용 수지를 목표로 한 경우 3~4 시간이면 분자량이 0.55 dL/g 정도를 나타내었으며, 사출성형용 수지를 목표로 한 경우에는 2시간 전후에서 0.48 dL/g 분자량을 나타내었다. 이들은 제조된 PAI수지의 GPC 분석을 실시하여 비교한 결과 목표 시제품과 유사한 범위의 값을 나타내어 inherent viscosity 결과를 뒷받침하였다. TGA에 의해 계산된 이미드화도는 각각 ACS process 인 경우 92%~ 96% 사이의 값을 나타내어 시제품과 유사한 범위로 조절되었으나 KRICT process인 경우 88%~ 97% 영역의 값을 나타내었는데 이는 반응 중 생성된 잔량의 HCl 및 S 화합물에 의하여 이미드화 속도가 더욱 촉진되어 분자량과 이미드화도를 정확히 조절하기 어렵다는 것을 의미하며 그러나 이 정도의 오차는 실험오차로 간주하여 성형 가공에 큰 영향을 주지 않는다고 판단되어 최적 제조 조건으로 삼았다.

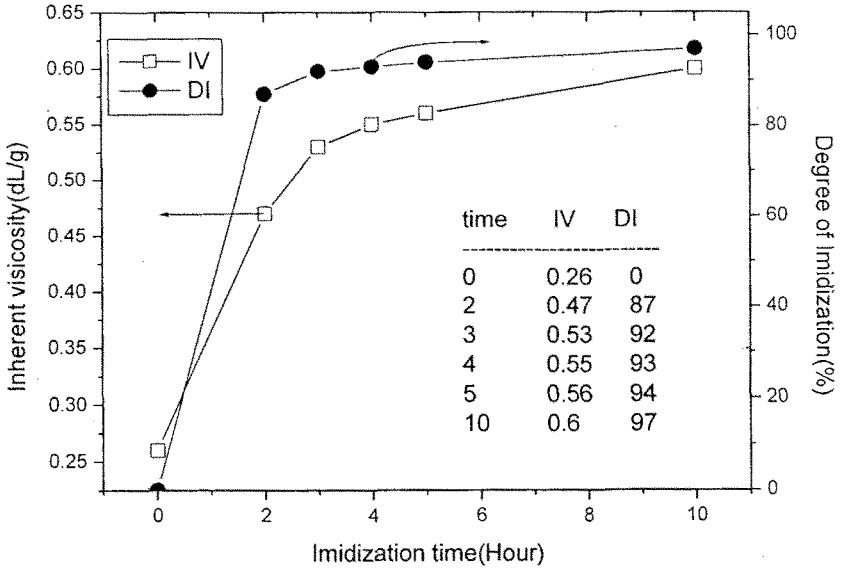


Figure 3-7 이미드화 시간에 따른 분자량(점도) 변화 및 DI 변화 (HK-77)

나. 분자구조

제조된 PAI의 분자구조를 확인하기 위하여 ^{1}H-NMR을 이용하여 조사한 결과 ACS process로 제조된 PAI 는 시제품과 동일한 피이크를 보여주고 있으며 미세구조 분석결과 HH: HT의 비가 45: 55 mol% 정도로 시제품과 유사한 미세구조를 보여주어 동일한 구조임을 확인할 수 있었다. KRICT process로 제조된 PAI인 경우 피이크의 위치는 동일하나 미세구조상에서 HH: HT의 비가 약 70 : 30 정도로 HH구조가 많은 구조임을 확인하였다. 이는 단량체 투입 순서가 바뀌어 일어난 결과로 판단된다.

다. 입자 모양 평가

제조된 PAI의 입자모양 및 크기는 SEM 및 particle size analyzer를 통하여 관찰하였다. 확인 결과 비슷한 입자구조 및 크기를 확인하였으며 불규칙한 구형의 분말로서 평균입자 크기는 20-60μm 범위의 값을 나타내었고 시제품과 동일한 입자분포를 확인하였다.

라. 열적 특성 평가

제조된 수지의 유리전이 온도는 270-280°C 영역에 있음을 확인하였고 이는 시제품인 과 동일한 결과였다.

마. 용융 특성평가

제조된 PAI 분말의 성형 가공 특성을 평가하기 위하여 hot press를 이용하여 315°C에서 2분간 250kg/cm^2 압력으로 눌러서 직경 25mm, 두께 2mm의 기포 없는 시편을 제작하여 RDS를 관찰하였다. frequency 변화에 따른 용융 점도의 변화곡선을 보면 PAI 수지와 유사한 높은 용융점도를 나타내었다.

바. 후처리 공정 평가

중합 반응후 bulk density를 증가시키기 위하여 Rotary drum dryer를이용하는 공정을 단순화하기 위하여 중합 반응후 직접 최소량의 증류수에 침전시켜는 공정시 효과적인 계면접촉이 이루어질수 있는 압력조절 침전 반응조를 이용하여 고밀도화를 수행하는 방법을 개발하여 경제성을 높였다. 입자크기를 조절하기 위하여 대형 고속 분말화 기기를 이용하였으며, 세척 및 탈수시에는 원심분리기를 이용하여 효과적으로 세척 및 탈수가 이루어 질 수 있도록 하였다.

5. PAI 성형조건 최적화

본 연구에서는 제조된 PAI 수지의 성형 조건을 최적화 하기 위하여 압축성형기 제작, 압축 성형 몰드 제작, 첨가제 배합조건 및 압축 및 사출성형을 실시하여 일정크기의 시편을 성형하고 이들의 물성을 시제품과 비교 분석하여 최적 성형조건을 확립하였다.

가. 첨가제 종류 및 배합조건 확립

문헌조사와 ESKA분석을 통하여 내마모용 PAI를 성형하기 위하여 사용된 첨가제는 Teflon, graphite이고 PAI와의 성형 mold간의 접착성을 감소시켜 이형성을 높이기 위한 고온용 이형제등이 필요하다. 사용 가능한 테프론, graphite, 고온용 이형제 종류와 물성을 조사하여 Table 3-9에 정리하였다.

Table 3-9 사용된 첨가제 및 이형제의 종류 및 특징

첨가제 상품명	제조회사	겉보기 밀도 (g/cm^3)	입자 형상	평균입자 크기 (μm)
M-31(Teflon)	Daikkin (일)	0.67	granule	700
M-33(Teflon)	Daikkin (일)	0.83	granule	250
A99 (Graphite)	Asbury (미)	-	powder	44
- (Graphite)	- (한국)	-	powder	45
Rlease-All 50	Air-Tech (미)	-	Liquid	477°C (사용온도)

배합조건은 문헌조사 및 기술조사 분석을 통하여 본 연구의 목표 grade인 Torlon® 4501 혹은 Torlon® 4540 인 경우에는 각각 PAI : Teflon : graphite를 무게비로 85% : 12% : 3%, 80% : 12% : 8% 로 첨가하였으며 사출 성형용인 경우에는 94.5% : 0.5% : 3%로 첨가하였다.
배합방법은 소량인 경우에는 Waring blender를 이용하여 rpm 이 18,000, 시간은 2-3분, 2-3회 반복하여 사용하였으며 Scale-up 한 경우에는 Henschel Mixer를 사용하여 배합하였다.

나. 성형방법

(1) 배합분말의 건조

PAI는 구조 특성상 수분을 쉽게 함유하는 성질이 있는데 이는 성형시 문제를 야기한다. 따라서 convection oven을 이용하여 수분 함유량을 500 ppm 이라로 유지하기 위하여 성형가공 전에 convection oven을 이용하여 건조하였다. 이들 실험 결과를 Figure 3- 8에 나타내었다. 여기서 알 수 있는바와 같이 120℃ 이상에서 시간에 따라 수분함유량이 감소하는데 본 연구에서는 140℃의 convection oven에서 16시간 동안 건조하여 100ppm 정도로 건조하여 사용하였다.

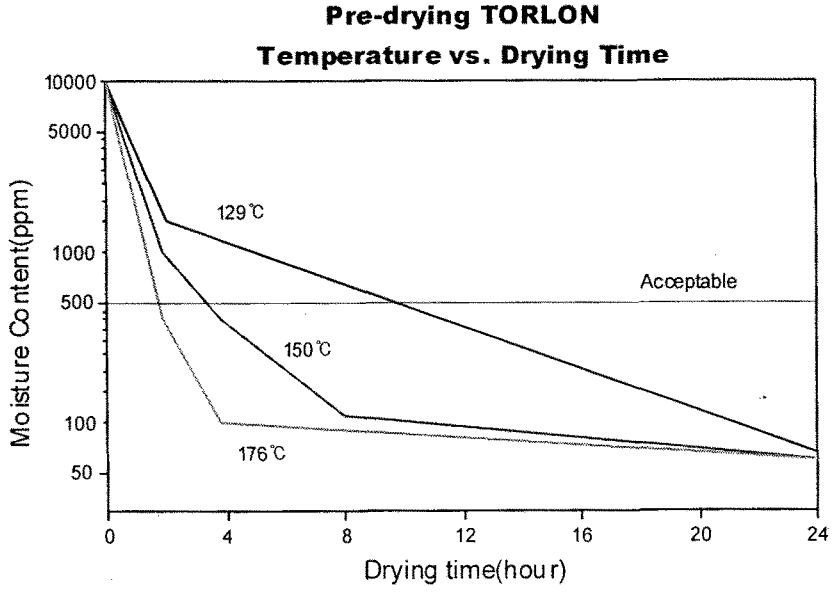


Figure 3-8 시간 및 온도에 따른 Torlon® 4000TF 수지의 수분함유량 변화

(2) 압축 성형기 설계 및 제작

본 연구에 이용될 압축 성형기를 50ton 용으로 최대 400℃ 까지 가열 및 수냉각이 가능하도록 설계 제작하여 사용하였다.

(3) 압축성형용 mold 설계 및 제작

본 연구에서 제작된 압축 성형용 mold를 Figure 3-9에 나타내었다. mold는 400°C 의 고온 및 350kg/cm^2 이상의 고압에서 견딜 수 있는 특수 합금을 이용하여 성형된 PAI를 쉽게 탈착할 수 있게 탈착식 사각형으로 설계하였고 크기는 70 ×150 ×3 mm 로 하여 압축 성형품의 물성을 쉽게 측정 할 수 있도록 제작하였다. 또한 내마모도 측정을 위한 시편 제작을 위하여 원형의 원형(지름 4 inch, 두께 0.25 inch) 몰드 (sheet type mold) 도 제작하여 이용하였다.

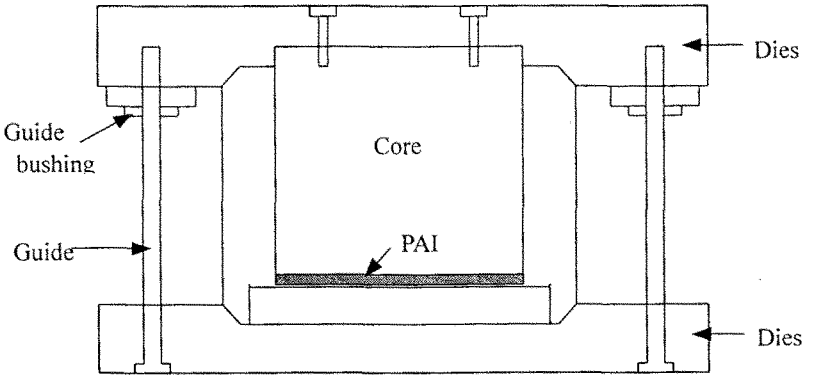


Figure 3-9 압축 성형용 탈착식 mold의 설계도

(4) 압축성형 방법 및 최적 성형 조건 확립

제작된 압축성형용 mold에 이형제인 미국 Air Tech사 Release All-50을 도포하고 열을 가하여 curing하였다. 이어서 hot press를 300°C 까지 예열한 뒤 mold를 hot press 에 장착하고 300°C 까지 약 1시간 동안 가열한다. 여기에 적정량의 PAI 분말을 넣고 350°C에서 370°C까지 가열하면서 압축성형을 실시하였다. 이어서 150°C로 냉각하여 mold를 분리하여 PAI 압축 성형품을 제조하였다. 최적 압축성형 조건을 파악하기 위하여 우선 Torlon® 4000TF 수지를 이용하여 압축성형을 실시하여 이들의 물성을 시제품과 비교 분석하여 Table 3-10에 정리하였다. 이 Table 3-10에서 알 수 있듯이 최대 성형 온도를 350°C에서 350kg/cm^2 압력으로 성형시 기계적 물성이 최대가 됨을 알 수 있었고 성형후 270°C에서 24시간 정도 후경화를 실시한 것이 가장 좋은 인장강도를 나타내었으며 압축성형 시제품과 유사한 Izod 충격강도, 경도를 나타내었다. 이것은 일반적으로 PAI는 성형성

의 향상을 위하여 PAI의 분자량을 낮추고 있기 때문에 성형직후의 부품은 완성된 것 같이 보이나 실제로는 약하고 무르기 때문에 후경화하는 것이 필요하다. 후경화 과정에서 축중합에 의한 탈수 반응에 의해 생성된 물은 부품내부를 확산에 의해 빠지기 때문에 장시간이 필요하게 된다. 적당한 경화조건은 부품의 크기와 두께에 따라 다르나 본 연구에서는 3mm두께의 성형가공을 실시한 경우에는 약 24시간이 요구되었다. 이상의 실험을 통하여 아래와 같은 최적 압축성형 조건을 확립하였다. (Table 3-11)

Table 3-10 최적 성형조건을 확립을 위한 Torlon 4000TF의 압축성형 결과

Code	최대 성형온도(°C) - 압력(kgf/cm^2)	후경화 온도(°C)-시간(hr)	인장강도 (kgf/cm^2)	신율 (%)	Izod 충격강도 (kg · cm/cm)	Rockwell 경도(E)
NT-1	370 - 400	270 - 0	810	5.6	3.9	63
NT-2	370 - 400	270 - 24	910	6.9	4.0	65
NT-3	370 - 350	270 - 0	610	2.8	3.6	64
NT-4	370 - 350	270 - 24	900	7.6	4.1	66
NT-5	350 - 350	270 - 24	1,090	10.5	4.9	69
NT-6	350 - 350	270 - 24	1,100	11.7	4.6	69
Torlon 4501			1,020	12.0	4.2	68

Table 3-11 최적 압축성형 cycle

압력 (kg/cm^2)	온도(°C)	시간 (min)
17.5	350	2
35	350	2
70	350	1
175	350	5
350	350	1
175	350	4
175	150	60

(4) 최적 성형조건에 의한 KRICT 성형품과 시제품의 물성비교

지금까지 확립된 최적 배합 조건 및 성형 조건에 따라 scale-up 하여 제조된 PAI수지를 압축성형한 결과를 Table 3-12에 정리하였다. 또한 파단면 분석을 위한 SEM 사진을 Figure 3-10에 나타내었다. 본 연구에서 확립한 성형가공 조건에 따라 제조된 압축성형품의 물성을 시제품과 비교하

면 인장강도등의 기계적 물성 및 내마모도가 우수하였고 또한 밀도, Izod 충격강도 및 경도 등이 시제품과 동등 수준임을 확인 할 수 있었다,

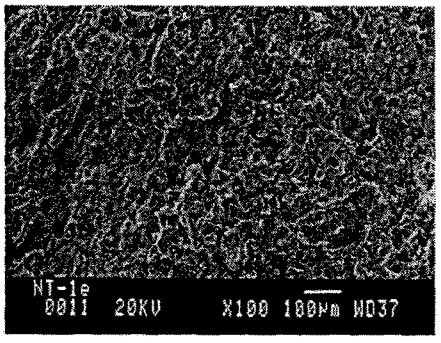
Table 3-12 · 제조된 PAI의 최적 압축 성형후 물성 분석

Code	PAI	인장 강도 (kgf/cm^2)	인장 신율 (%)	인장 탄성율 (kgf/cm^2)	Tg (°C)	밀도 (g/cm^3)	Izod 충격강도 (notched)	마모지수	Rockwell 경도 (E)
NT-1e	HK-76	1,090	10.5	17,640	281	1.438	4.3	4.98	68
NT-2e	HS-6	1,060	11.7	14,200	284	1.436	4.5	4.93	67
NT-5	Torlon 4000TF	1,090	10.5	18,100	284	1.447	4.9	4.90	69
Torlon 4501	-	1,020	12.0	13,700	275	1.439	4.2	5.02	68
Torlon 4540	-	1,030	13.1	13,500	276	1.438	4.0	5.12	65

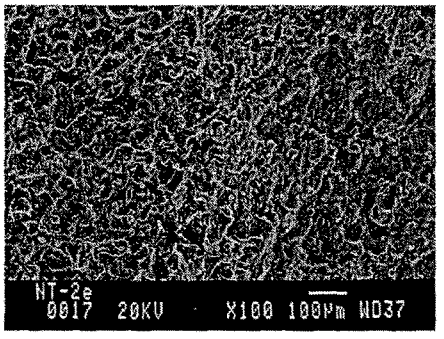
a. 최대 성형온도 및 압력 : 350°C / $350kg/cm^2$
b. 후경화 온도 및 시간 : 270°C / 24hr
c. 사용된 첨가제 : M-33 (teflon), A-99 (graphite)
d. 첨가제 배합방법 : Henschel Mixer

(5) 시작품 제작

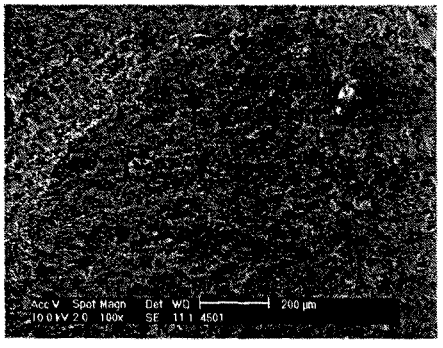
본 연구결과를 이용한 시작품 제조를 위하여 국내 내열 성형 전문업체인 상아 프론테크와 공동으로 지름 5cm, 길이 5cm 의 rod형과 30cm×30cm× 2cm의 sheet 형의 시작품 제조 결과를 Figure 3- 11에 나타내었다. 본 연구에서 확립한 PAI 제조조건 및 성형 조건에 따라 우수한 물성을 갖는 시작품을 제조 할 수 있었다. 이를 이용하여 본 연구의 활용분야인 내마찰 내마모 기기 부품인 각종 베아링 부품, 부싱, 실링재 및 회전체 기기부품등에 이용 가능 하다고 판단된다.



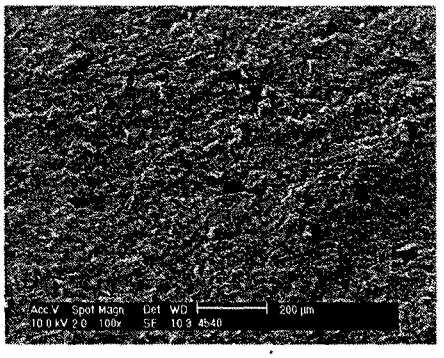
KRICT 성형품



KRICT 성형품



외국제품 (4501)



외국제품 (4540)

Figure 3-10. 압축성형품의 파단면 비교 (SEM : 100배) :

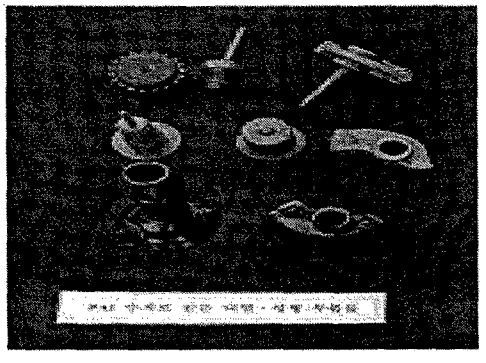


Figure 3-11 시작품과 기타 성형 부품

(6) 사출성형성 연구

본 연구의 연구 결과를 폭 넓게 응용하기 위하여 사출성형성 연구를 실시하였다. 일반적으로 PAI는 고점도를 가지고 있으며 고온에서 분자량이 증가하는 수지로서 특별한 성형기가 필요하다. PAI 사출 성형시에 고려되어야 할 것은 용융상태에서는 열가소성 수지와 유사한 점탄성 거동을 나타내지만 낮은 전단속도에서는 고압 아니면 유동성이 없어 사출기 선택, 사출조건에 주의해야 하는데 사출기 선택시에는 성형기의 용량 및 스크류 형상, 축열기등에 유의를 해야하며 일반적으로 성형조건은 barrel 온도는 free zone에서 300°C~320°C 노즐에서는 370°C정도 설정하며 금형온도는 218°C~240°C 유지가 요구된다. 사출 압력 및 속도는 최대로, 성형 cycle은 가능한 짧게, barrel의 체류시간도 짧게 한다. 성형후 공기로 purge하여 정지하는 방법이 일반적으로 알려졌다.
본 연구에서는 사출성형하기 전에 분자량이 0.48 dL/g 정도로 제조된 사출 성형용 PAI 수지에 C.W. Brabender를 이용하여 3.0wt%의 TiO_2와 0.5wt%의 Teflon을 배합하여 extrusion한 후 pellet화하여 사출성형에 이용하자고 하였으나 feeding이 원활하지 않고 screw에 달라 붙으며 압출양이 점점 감소하는 등 개선이 필요하였다.

본 연구에서는 상온에서 압축 성형하여 disc 형태로 가공한 후 사출성형기를 이용하여 시편을 성형하고 물성을 측정하고자 시도하였다. 만족스러운 성형품의 물성을 얻을 수는 없었으나 사출성형 가능성을 확인하였고 최적 성형조건 확립에 노력을 기울이고 있다.

제 2 절 내열 코팅용 PAI수지

1. 견본품 분석

국외 PAI 제조회사의 내열 코팅용 PAI 제조 기술 수준을 파악하기 위하여 기기 코팅용으로 많이 이용되는 미국 Amoco 사의 〈AI-10〉 과 무오일 베아링(oiless bearing)등에 수요가 많은 일본 Daikin사의 〈Daineon〉 및 피막형 고체윤활제 (anti friction coating)로 이용되는 미국 Dow Corning사의 〈Moleykote 7409〉 를 배합된 상태로 구입하여 화학구조 및 물성을 비교 분석하였다. 첨가제, 용매 및 PAI를 여과 분리하여 이들의 분자구조를 파악하기 위하여 1H-NMR, FT-IR 스펙트럼 분석과 열적성질을 평가하기 위하여 DSC 및 TGA 분석, 중합체의 분자량을 알기 위하여 용액 점도 측정 및 GPC 분석을 실시하였다. 또한 첨가제 및 사용용매를 파악하기 위하여 GC-MS 및 ESCA 분석을 실시하였다. 이들 분석결과를 Table 3-12와 Table 3-13에 정리하였다.

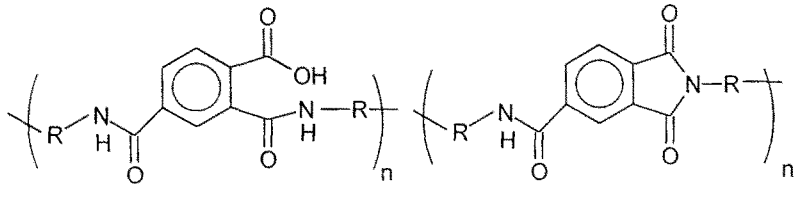
Table 3-12 Amoco PAI, AI-10의 분석 결과

Items	Results	Conditions
^{1}H-NMR	MDA + TMAc	Chemical imidization HH : HT= 48 : 52
FT-IR	MDA + TMAc	-
TGA	SC= 89.5 wt% RW : 48% SC= 89.3 wt%	10°C/min. under N_2 at 800°C isothermal 260°C, 20min.
DSC	Tg = 280°C	First RT-300°C 2nd Heating (400°C) under N_2
Solution Viscosity	378 cps	25°C, 25w% NMP, Brookfield viscometer, sp no : 2, factor 10
Inherent Viscosity (IV)	0.237 dL/g	30°C, DMAc
GPC	M_w = 56,890g/mole M_n = 39,980g/mole PDI = 1.43	DMF/LiBr 0.03M/$H_3PO_3$0.06M/THF 1 vol.%, RI detector at 40°C
Titration (AV, DI)	AV= 80 mg KOH/g DI= 50 %	KOH/MeOH 0.02N
Mean particle size	(50-60) μm	Calai CIS-1
Particle shape	Irregular particle	SEM ($\times$ 500, $\times$ 10,000)
Apparent density	0.47 g/cm^3	JIS K-5101
Residual chlorine content	422 ppm	Ion chromatogrphy (Kolon)
Residual solvent	NMP	^{1}H-NMR

Table 3-13 Daikin 〈Daineon〉 및 Dow 〈Molykote〉 의 분석 결과

측정 항목	조 건	Daineon	Molykote	기 타
^{1}H-NMR	DMSO-d_6	MDI + TMA	MDI + TMA	FT-IR 로도 확인
IV(dL/g)	DMAc, 30°C	0.40	0.43	Inherent viscosity
GPC (g/mole)	DMF/LiBr/H_3PO_4	Mw : 109,000 Mn : 62,200 PDI : 1.7	Mw : 123,000 Mn : 67,000 PDI : 1.86	AI-10 측정과 동일
TGA	N_2, 10°C/min	IDT : 400°C R.W : 54 wt%	IDT : 400°C R.W : 44 wt%	DI : 100%
DSC	N_2, 10°C/min	N.D	N.D	290°C 이상에서 가교반응
GC-Mass	-	NMP : 36.8% DMAc : 21.1% xylene: 31.8% MIBK : 8.8% 기타 : 1.5%	-	용매분석
ESCA	CAE : 100 ev STEP : 1 ev Mg K-alpha Normal	C : 31.1% F : 67.3% O : 1.6%	-	첨가제 종류

이상의 분석 결과를 종합하면 Amoco AI-10 인 경우 디아민 단량체로서 저가인 MDA를 사용하여 TMA 혹은 TMAc를 이용하여 중합반응 시킨 PAI로서 화학구조는 다음과 같다.



또한 Daineon 및 Molykote 인 경우는 MDI를 TMA와 반응시킨 PAI 구조로서 비교적 중합도가 낮은 화합물임을 확인 하였다. Daineon 인 경우 수지 조성물중의 용매는 NMP : Xylene : DMAc : MIBK = 4.2 : 3.6 : 2.4 : 1.0 의 혼압용매임을 확인하였다. 이들의 ^{1}H-NMR 분석 결과를 Table 3-13에 나타내었다.

2. 실 험

가. 기기코팅용 PAI 수지 제조 (100L 반응예)

온도계, mechanical stirrer, N_2 gas inlet/out let 등이 부착된 100L의 반응기에 N_2 gas를 서서히 통과시키면서 MDA (37.0 mole, 7.336.kg)과 및 NMP 30kg (solid content : 30wt%)를 넣고 질소 존재하 상온에서 용해시켰다. 이어서 외부 및 내부 circulator를 이용하여 온도를 0℃로 냉각하고 약 1시간동안 교반하였다. 이때 교반속도는 약 250 rpm이하로 조절하였다. 7.2457kg (34.41 mole)의 TMAc와 51.57g (2.59mole)의 TMA를 질소하에서 혼합하여 서서히 나누어 투입하였다. 이때 온도를 관찰하고 50°C가 넘지 않도록 하였다. 그리고 NMP 522.7g을 사용하여 반응기 상단 혹은 용기에 남아 있는 소량의 단량체가 반응기 안으로 투입되도록 한 후 실온에서 4시간 중합반응을 실시하였다. 이어서 온도를 상승시켜 55-60°C에서 약 3시간 가열한 후 반응물을 증류수에 침전시켜 24시간 고밀도화 시키고 고속분말기를 사용하여 분쇄하였다. 침전물을 원심탈수 여과한 후 60℃의 감압 oven에서 24시간 건조한 뒤 엷은 노란색 분말상의 폴리아믹산 과 PAI 혼합물을 얻었다. Figure 3-12에 기기 코팅용 PAI 제조 공정을 도식적으로 나타내었다.

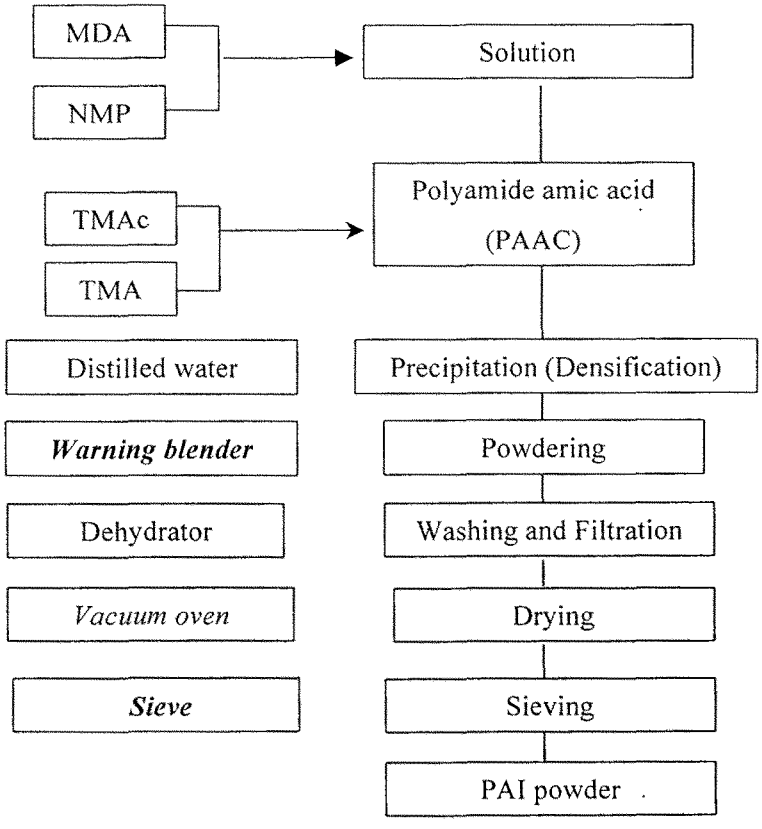


Figure 3-12 기기코팅용 PAI 수지 제조 공정도

나. 무오일 베아링용 PAI 수지 제조 (10L 반응의 예)

온도계, mechanical stirrer, N_2 gas inlet/out let 등이 부착된 10L의 반응기에 N_2 gas를 서서히 통과시키면서 1001.04g의 MDI (4.0 mole) 와 768.52g의 TMA (,4.0mole), 4.379kg의 NMP 및 21.628g (5mol%)의 m-cresol를 넣고 서서히 승온하여 140°C까지 도달하는데 약 2시간 정도 소용되었으며 도달 후 140°C에서 6시간 반응하였다.
교반속도는 약 150 rpm이었으며 처음에는 잘 용해되지 않았으나 서서히 투명한 연노란색으로 바뀌다가 중합반응이 끝나면 짙은 갈색으로 바뀌게 된다. 반응 후 고속분말기를 사용하여 분쇄하고 침전물을 원심탈수 여과한 후 80℃의 감압 oven에서 48시간 건조한 뒤 엷은 노란색 분말상의 PAI를 얻었다.

다. 피막형 고체 윤활제용 PAI 수지제조 (10L반응의 예)

온도계, mechanical stirrer, N_2 gas inlet/out let 등이 부착된 10L의 반응기에 N_2 gas를 서서히 통과시키면서 1001.04g의 MDI (4.0 mole) 와 768.52g의 TMA (,4.0mole), 4.379kg의 NMP 및 21.628g (5mol%)의 m-cresol를 넣고 서서히 승온하여 140°C까지 도달하는데 약 2시간 정도 소용되었으며 도달 후 140°C에서 7시간 반응하였다.
반응 후 고속분말기를 사용하여 분쇄하고 침전물을 원심탈수 여과한 후 80℃의 감압 oven에서 48시간 건조한 뒤 엷은 노란색 분말상의 PAI를 얻었다. 혹은 용액상으로 직접 공급하여 배합조건을 확립하는데 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 기기코팅용 PAI

(1) PAI 수지 제조 조건 최적화

본 연구에서는 기기 코팅용 PAI 제조조건을 확립하기 위하여 다양한 제조 조건 변화에 따라 제조한 결과를 Table 3-14, 15, 16, 17에 정리하였다.

Table 3- 14 기기코팅용 PAI제조 결과 (I)

Code	분자량 조절제 (mol %)	반응조건	최대상승 온도(°C)	건조 온도(°C)	IV(dL/g)	DI (%)	Acid value (mg/KOH)
AIK-00	5	25°C/4hr	70	55	0.24	26	118
AIK-01	4	50°C/4hr	50	60	0.28	33	107
AIK-02	6	55°C/3hr	58	60	0.26	33	107
AIK-03	5	10°C/4hr	60	60	0.24	10	143
AIK-04	8	50°C/2.5	65	60	0.31	43	91
AIK-05	12	50°C/2	71	60	0.22	10	142
Amoco AI-10					0.237	50	80

Table 3-15 기기코팅용 PAI 물성분석 (I)

Code	Apparent density (g/cm^3)	25wt% 용액점도	고형성분[a] (S.C wt%)	잔류 염소 (ppm)	T_g (°C)	Fortcup[b] 점도(초) (No 4)	코팅 후 물성평가
AIK-00	0.41	345	89	217	266	83	도료완제품에 적당하나 얼룩. 접착력 양호
AIK-03	0.33	465	91	250	274	46	용액점도 묽으나 도료완제품 적당 표면 접착력과 층간 밀착력 양호 광택 양호
Amoco AI-10	0.47	378	90	422	280	83	

a 260 °C TGA (isothermal)

b 코팅용액 배합후 점도

Table 3-16 기기코팅용 PAI제조 결과 (II)

Code	분자량 조절제 (mol %)	반응조건	반응후 용액점도 (cps)	25% NMP 용액점도	IV(dL/g)	DI (%)
KF-5	4	50°C-3hr	11,000	590	0.265	29
KF-8	7	50°C-5hr	-	480	0.243	28
KF-9	7	60°C-3hr	-	210	0.210	51
KF-15	7	60°C-2.5hr	-	370	0.235	45
KF-10	3.5	RT- 6hr	9,700	430	0.229	10
KF-12	3	RT- 6hr	10,200	450	0.236	8.0
Amoco AI-10				380	0.237	50

Table 3-17 기기 코팅용 PAI 물성 분석 (II)

Code	Apparent density (g/cm^3)	25wt% 용액점도	고형성분[a] (S.C wt%)	잔류 염소 (ppm)	Fortcup[b] 점도(초) (No 4)	코팅 후 물성평가
KF-8	0.37	450	90	-	64	용액점도 묽으나 도료완제품 적당
KF-15	0.35	370	90	237	76	용액점도 적당 도료완제품 적당 표면 접착력과 층간 밀착력 양호 광택 양호
Amoco AI-10	0.47	378	90	422	83	

(2) PAI 수지 코팅 후 특성 평가

본 연구에서는 기기코팅용 전문 중소기업인 대영화학과 공동으로 제조된 PAI 물성 적용 평가 시험을 수행하였다. 코팅 후 평가 항목, 시험방법, 기준 및 KF-15의 평가 결과를 Table 3-18에 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 field test 결과 우수한 코팅성, 코팅후 물성을 나타내고 있다.

Table 3-18 코팅후 평가 항목, 시험방법, 기준 및 평가 결과 (KF-15)

시험항목	시험방법	기준	실험결과
연필경도	경도가 강한 연필심을 평면으로 깎아 45° 의 각도로 1kg의 하중을 기하여 긋는다	H이상	3H
내마모성	나이론 66 소재의 주적사용 주적각도 : 45° , 좌우움직임속도 : 60회/분 가중무게 : 500g, 좌우움직임회수 : 2,000회실시	2000회 이상	2,000회 이상
밀착성	Cuttor knife로 가로세로로 2mm간격으로 정방형 눈금을 100개 새기고 2번 접착 tape을 눈금면에 압착시켜 cut 방향과 대각선 방향으로 각10회 tape은 순각적으로 뗀다.	95/100개 이상 눈금일것	이상없음
내수성	끓는물 8시간 껀낸후 공냉을 1싸이클로 한다 시험종료후 외관연필경도 접착력 확인	외관이상없을것 경도 H이상 접착력이상 없을것	녹이발생안됨 경도 H이상 접착력 이상없음
내유성	200±15℃사라다 기름에 침적 8시간 꺼낸 후 공냉을 1싸이클로 한다	외관이상없을것 경도 H이상 접착력이상 없을것	외관이상없음 경도 H이상 접착력 이상없음
급열급냉실험	제품을 최고온도로 가열 안정후 50㎖/1회의 수돗물 붓기를 1시간1회	외관이상없을것 경도 H이상 접착력이상 없을것	외관이상없음 경도 H이상 접착력 이상없음
Pin Hole 검출	훼놀후레인 검출시험 110mm의 여과기로 발색수 측정	7개 이하	2~3개
염수분무 시험	Jis z 2371근거로 5% 식염수 35℃ 방치 48시간	부식정도 없어야함, 경도 H이상 부착력 100/100	부식현상 없음 경도 H이상 부착력 100:100
쌀겨 끓이기	쌀겨물 20% 수용액을 5시간 끓임	부식정도 없어야함 . 경도 H이상 부착력 100/100	부식현상 없음 경도 H이상 부착력 100:100
비점착성	계란1개 설탕1스푼을 섞어서 피도면에 160~170℃ 가열 후 계란이 잘 떨어질것	쉽게 분리될 것	잘 분리됨
변색확인	국수, 불고기, Hot cake을 1싸이클로 20회 실험	변색 없어야함	변색없음
도막두께		프라이머(P): 10~15㎛ 상도 : 10~15㎛	최소도막두께 25㎛ 이상

(3) 확립된 코팅용 PAI 최적 제조 조건

- 단량체 : TMAc 및 MDA, 용매 : NMP
- 반응온도 및 시간 : 60℃ 2.5 hr
- 분자량 조절제 및 첨가방법: TMA 7 mol%를 TMAc와 함께 혼합하여 서서히 첨가함.
- 고밀도화 : 증류수에서 24시간동안 고밀도화를 수행하여 겉보기 밀도를 목표치 0.35g/cm^3 이상으로 제조함
- 분말화 및 정제 : 고속 분말화 장치를 사용하여 50-60μm의 크기로 분말화 한 뒤 고속탈수기를 이용하여 pH가 약 산성 혹은 중성으로 될 때까지 세척함
- 건조 : 분말상태로 감압오븐에서 60℃/24시간 수행하여 고형성분이 90wt,
- 고유점도 0.23-0.24dL/g, 이미드화도 : 45%, 25% NMP 용액점도 : 350-400 cps
- 재현성 연구 : 3회 이상 동일한 조건에서 반응하여 분자량 (고유점도)이 0.05 정도의 오차를 보여 재현성을 확인함
- 100L scale로 PAI 제조 완료하여 부분 상업화함.

(4) 당량비를 이용한 주방기기 코팅용 PAI 제조 조건 정립

- 분자량 조절제로 TMA를 이용한 중합은 Lab scale 이나 pilot scale 에서의 적용은 문제가 없으나 원료가 3종류가 사용되어 양산체제에서는 원료 관리상의 번거러움이 있고 각 원료당 사용되는 원료투입용 설비가 추가적으로 요구된다. 이를 MDA와 TMAc의 두 종류 원료를 사용하고 분자량 조절제에 해당하는 양을 TMAc와 MDA의 당량비를 변화시킴으로써 분자량을 조절할 수 있어 이를 통한 중합법을 개발하였다.

Table 3-19 중합당량비

구분	PAI-02-0501	PAI-02-0502	PAI-02-0601	비고
농도	40%	42%	50%	고분자 기준 농도
당량비	1/1.04	1/1.04	1.04/1	TMAc/MDA

(가) 운전조건

- 당량비(TMAc/MDA) = 1.0 - 1.04
- 고형분함량 : 42% - 50 %
- 반응기 교반조건 : 50rpm

(나) PAI 제품분석

- 기존 실험실 제품의 bulk density가 낮아 프라이팬 코팅용 Formulation을 시도하였을 경우 gel 발생한다는 문제점을 파악하고 본 연구소에서 Formulation을 시도하였다.

① Formulation test (DuPont formulation)

Composition	Weight
PAI	15
Water	20
Triethylamine	2
N,N'-Diethylehanol amine	2
NMP	10
Furfuryl alcohol	18

- 투입 순서

: PAI → Water + NMP (교반) → Amine → Furfuryl alcohol

② 최종제품 분석결과

구분	PAI-02-0501	PAI-02-0502	PAI-02-0601	AI-10
농도	40%	42%	50%	
당량비(TMAc/MDA)	1/1.04	1/1.04	1.04/1	-
최종점도(25℃, 25%)	450 cps	500cps	485 cps	398 cps
Formulation결과	No gel	Gel	No gel	No gel

- 중합농도를 보다 높여 높은 Bulk density의 제품을 얻고자 42%로 농도를 높인 중합에서 온도조절상의 문제로 49%의 화율을 가지는 제품을 얻게되었다. 이때, Bulk density는

보다 향상되었지만 gel이 발생하였다. 이때의 formulation 거동은 PAI 파우더가 용매에 잠기지만 교반이 진행되면서 점차 gel이 발생하였다. 이경우도 밤새 방치하면 용액으로 전환되지만 현장적용이 곤란한 상황이 된다. 이를 해소하는 방법으로 PAI의 용해도를 향상시키고자 하였다. 이를 위해 화율을 감소시켜 중합을 시행하였다. 화율을 45%에 근사하게 중합하였을 경우 gel이 발생하지 않았다.

- 이상의 중합결과는 결국 AI-10 의 물성과 매우 유사하게 진행되었다. 화율은 거의 같고 입도는 AI-10이 매우 불균일하고 큰 입자들이 많아 높게 측정되었다. 하지만, 기존 PAI제품에 비해 높은 bulk density 를 나타내게 되었다.

- 위의 중합 결과들을 바탕으로 여러 PAI 사용업체와 협의를 통해 다음에 나타나는 잠정적인 Spec을 확보할 수 있었다.

Table 3-20 최종 제품 물성

Properties	Specification
Appearance	Yellow Powder
Solid Content	min 89 %
NMP content	Max 5%
H2O content	Max 4%
Solution Viscosity(25% NMP)	400 - 600cps
Particle size (μm)	60 - 80
pH	3.0-4.0

(다) 고찰

① 본 연구를 통해 기존의 PAI의 프라이팬용 코팅액 조액업체 Formulation시 발생한 문제점의 원인과 해결책을 파악할 수 있었다. PAI 입자의 bulk density가 낮을 경우 Formulation 조액시 투입되는 용매가 PAI 입자에 흡수되어 연속상이 용매가 되지 못하는 문제를 낳게 된다. 이 경우에는 교반이 더 이상 진행될 수 없으므로 용액을 방치해야하고

1일 방치하면 PAI가 모두 용해된다. 그러나, 현장 조액조에서는 이런식으로 조액을 할 수 없으므로 bulk density의 개선이 요구되며 이를 위해 중합농도를 증대시켜 bulk density를 향상시켰다.

② PAI 입자의 크기는 60 μm으로 현재 진행하고 있다. 기존 AI-10 규격의 입도인 131에 비해 낮은 값인데 이는 PAI 사용업체와이 협의를 통해 설정되었다. 이보다 큰 입도의 경우 분진 발생이 적어 유리하지만 용해속도가 떨어지는 문제점이 있다. 또한, 이보다 지나치게 낮을 경우 조액시 입자들이 뭉치게되어 역시 용해속도를 감소시키게 된다. 입자크기 또한 현장 시생산을 통해 탈수공정에 적용가능한 범위에서 결정될 것이다. 다음 표에서 나타낸 AI-10과 PAI 중합 결과를 통해볼 때 60 μm의 입자크기는 양산기대에서도 달성할 수 있을 것으로 판단되었다.

(3) Scale-up 및 현장 적용 평가

(가) Scale-up 중합 (600L 중합기 사용)

- 사용기대 : 600L 중합기

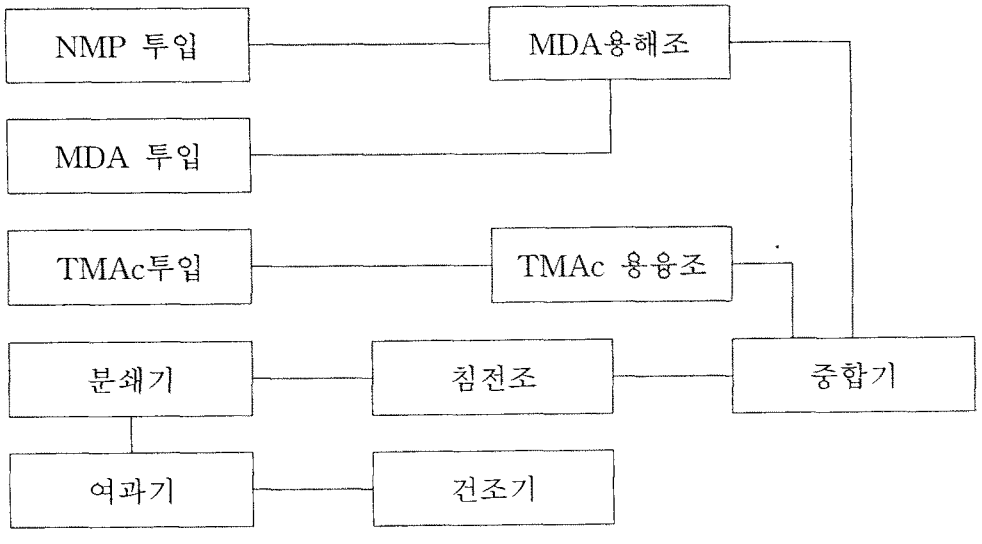


Figure 3-19 600L 양산규모 중합공정도

Table 3-21 양산규모 중합의 MDA/TMAc 당량비

	Bx. PAI-02-0201	Bx. PAI-02-0202	Bx. PAI-02-0203
당량비(MDA/TMAc)	1.04	1.06	1.02

(나) 양산 Test 결과

Table 3-22 양산제품 분석결과

구분	Bx. PAI-02-0201	Bx. PAI-02-0202	Bx. PAI-02-0203	AI-10(타사제품)
최종점도(25℃, 25%)	204 cps	324 cps	290 cps	305 cps
pH	-	3.20	3.02	3.0
수분율	160ppm	2.7%	3.0%	5%이하
TGA(260℃,iso.30min)	92.8%	90.7%	89.3%	88.1%

- 숙성전 점도를 보면 당량비가 1.0에 가까워짐에 따라 점도가 올라가는 상관관계를 나타내는 것을 판단되며 최종제품에서 점도가 일관성 있게 나오지 않은 것은 Bx. PAI-02-0201은 KOH의 사용으로 salt화 되어 점도가 떨어진 것으로 판단되고 Bx. PAI-02-0202와 Bx. PAI-02-0203의 점도 역전은 NMP함량과 수분율로 인한 것으로 판단된다.

- Bx. PAI-02-0203의 화율이 높은 것은 토출시간이 상대적으로 길어 숙성이 더 진전된 것으로 판단된다.

- 본 양산 시험에서는 진공 오븐과 유동층 건조기를 이용한 성능 평가를 수행하였다. 실험실 단계나 100L Pilot 단계에서는 진공오븐을 이용한 건조가 간편하지만 600L 양산규모에서는 진공오븐을 사용할 경우 건조시간이 지나치게 길어지는 단점이 있다. 아래의 Table 에서 보는 것처럼 진공오븐으로 18시간 건조에서도 순분율은 10% 이하로 감소하지 않는다. 하지만, 유동층 건조기를 이용할 경우 6시간 이내에 원하는 수분율인 5% 이하로 감소함을 알 수 있다. 물론, 유동층 건조기를 사용할 경우 미분 발생이 많아지지만 생산성의 문제로 인해 이를 사용할 수 밖에 없다. 또한, 진공오븐 사용할 때에는 여과된 PAI의 덩어리가 건조중 깨어지지 않아 최종 제품에서 많은 덩어리가 발견된다. 이는 최종 기기코팅 formulation에서 용해속도를 감소시키므로 바람직하지 않다. 이상의 결과를

통해 양산규모에서는 유동층 건조기를 사용하여 건조를 실시하여야 한다.

Table 3-23 건조방식에 따른 건조성능 차이

구분	건조온도	건조시간	Bx.건조량	수분율	비고
진공건조	65-70℃(오븐내부)	15 - 18 hrs	150kg	13.7 - 36.2%	진공오븐 2기사용
유동층건조	54℃(열풍온도)	6hrs	50kg	2.7 - 3.0%	유동층건조기

(다) 현장 적용 평가

- 600L 중합기로 시생산된 제품을 국내외 PAI 사용업체에 공급하여 현장 적용 평가를 시행하였다. 사용업체에서 시험결과를 공개하지 않아 구체적인 시험자료를 받을 수는 없었다.

- 그러나, 공급제품의 물성 data를 확보하고 있고 현장 시험시 공급제품의 성능에 대한 정성적인 평가를 받았기 때문에 아래의 물성을 가지는 제품에 대해 성능이 만족한다는 결과를 얻었다.

- 수회에 걸친 국내외 PAI 사용업체에 대한 시료 공급 결과 물성적인 면에서는 만족한 결과를 얻었고, 가격 문제와 각 사용업체의 내부 전략에 의해 향후 기기코팅용 PAI 재료의 상업화가 결정될 것으로 판단된다.

Table 3-24 최종 제품 사양

Properties	Specification
Appearance	Yellow Powder
Solid Content	min 89 %
NMP content	Max 5%
H2O content	Max 4%
Solution Viscosity(25% NMP)	400 - 600cps
Particle size (μm)	60 - 80
pH	3.0-4.0

나. 무오일 베아링용 PAI

(1) PAI 수지 제조 조건 최적화

Code	분자량 조절제	반응조건 시간	반응 후 용액점도 (cps)	점도(dL/g)	유리전이 온도 (°C)
KB-6	m-Cresol (5mol%)	140°C-3hr 140°C-4hr 140°C-5hr	13,540 14,250 15,600	0.37 0.40 0.41	 284
KB-8	m-Cresol (7mol%)	140°C-6hr		0.35	282
KB-10	m-Cresol (6mol%)	140°C-6hr	15,700	0.39	286
Daineon				0.40	N.D.

(2) PAI 수지 최적 제조 조건

- 단량체 : TMA 및 MDI (공업용), 용매 : NMP
- 반응온도 및 시간 : 140°C, 5hr
- 말단기 조절제 및 첨가방법: m-Cresol 5 mol%를 NMP와 함께 혼합하여 반응함
- 분말화 및 정제 : 고속 분말화 장치를 사용하여 50-60 μm의 크기로 분말화 한 뒤 고속탈수기를 이용하여 세척함 (용매: 메탄올)
- 건조 : 분말상태로 감압오븐에서 70℃/24시간 수행하여 PAI 제조함.
- 재현성 연구 : 3회 이상 동일한 조건에서 반응하여 분자량 (고유점도)이 0.05 정도의 오차를 보여 재현성을 확인함
- 시제품과 유사한 분자량 및 물성을 갖는 PAI의 제조조건을 정립함

이상에서 제조된 PAI수지를 현재 내열 코팅 전문업체인 대영화학과 공동으로 코팅특성 평가한 결과 우수한 코팅특성을 나타내고 있으며 최종 상업화 배합조건을 결정중에 있다

다. 피막형 고체 윤활제용 PAI

(1) PAI 수지 제조 조건 최적화

Code	분자량 조절제	반응조건 시간	GPC		점도(dL/g)
			Mn	Mw	
KL-1	m-Cresol (5mol%)	140°C-5hr	63,000	110,700	0.41
KL-2	m-Cresol (7mol%)	140°C-6hr	-	-	0.35
KL-3	m-Cresol (5mol%)	140°C-7hr	66,000	121,800	0.43
Moleykote 7409			67,000	123,000	0.43

(2) PAI 수지 특성평가

Code	유리전이 온도 (Tg)	형상	경화조건	내구수명 (min)	내하중성 (lbs)	내마모성 (cycle)
KL-1	288	분말	180°C/1hr	200	3,500	190,000
KL-2	-	액상	150°C/1hr	280	3,500	227,000
KL-3	-	분말	150°C/1hr	280	3,500	230,000
KF-15	-	분말	150°C/1hr	195	3,500	248,000
Moleykote 7409	283	-	-	205	2,500	290,000

피막형 고체 윤활제는 건조상태에서 우수한 고체 윤활제를 수지와 요매에 분산시켜 조성된 물지로서 고하중, 고온, 극저온등의 열악한 환경 하에서 우수한 윤활성을 얻을 수 있는 것으로 미국 우주항공 연구소인 NASA에서 가장 큰 진보를 보이고 있다. 그 이후 방위산업, 우주항공 산업, 일반기계 요소에 응용되고 있다. 피막형 고체 윤활제의 처리 공정은 피도물 표면의 기름 때 혹은 이물질을 제거하는 탈지공정, 피도물 표면에 에칭을 가하여 피막의 응착성을 증진 시키고 녹과 scale을 제거하는 sand blasting 공정, 피도물 표면에 안정한 다공질성 피막을 형성시키는 공정으로 피막의 응착성과 내구수명 및 부식방지등의 기능을 부여하는 화성처리, 5-15 μm피막을 형성하는 공정과 convetion oven에서 윤활피막을 형성시키는 공정등이 있다.

물성평가는 미끄럼 접촉을 하는 steel vee-block과 steel pin, 재료사이의 내하중성과 내구수명을

측정하는 Falex test (ASTM D 2625)와 미끄럼 접촉을 하는 steel ring과 steel block, 재료사이의 내마모성을 측정하는 LFW-1 Test (ASTM D 2714)등의 방법이 있다.
본연구에서는 국내 피막형 고체 윤활제 전문 업체인 장암 엘 에스사와 공동으로 시제품 평가를 한 결과 시제품인 미국 Dow Corning사의 Moleykote 7409 와 비교하여 양호한 특성을 지닌 것으로 평가되었으며 기기 코팅용 혹은 약간의 분자량을 증가시킨 무오일 베어링용 PAI를 반응후 중합용매에 용해된 상태로도 적용 가능한 장점이 있다.

(3) 확립된 PAI제조 최적조건은 다음과 같다.

- 단량체 : TMA 및 MDI (공업용),
- 용매 : NMP
- 반응온도 및 시간 : 140°C, 7hr
- 말단기 조절제 및 첨가방법: m-Cresol 5 mol%를 NMP와 함께 혼합하여 반응
- 분말화 및 정제 : 고속 분말화 장치를 사용하여 50-60 μm의 크기로 분말화 한 뒤 고속탈수기를 이용하여 세척함 (용매: 메탄올)
- 용액상으로 공급 : 중합반응후 반응용매에 녹아 있는 상태로 공급가능
- 건조 : 분말상태로 감압 오븐에서 80℃/24시간 수행하여 PAI 제조함

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1절 단계별 연구 목표

개발연도	연구목표
99년	- 폴리이미드(PI)계 내열수지 10L scale 제조기술의 재현성 확립연구 - 제조된 폴리이미드계 수지의 물성평가 및 압축성형성 연구 - 내열절연용 PAI수지 50L scale 제조기술 연구
00년	- 내열 부품용 PI계 수지의 50L scale 제조기술 정립 - 배합 및 압축성형 가공기술 확립 - 내열 코팅용 PAI 수지의 50-200L 규모의 Pilot scale 제조기술 정립 - 현장 적용 코팅물성 평가 및 응용연구
01년	- 내열 부품용 PI계 수지의 100L scale 제조기술 및 후처리 공정기술 정립 연구 - 배합 및 압축성형 가공기술 확립 및 시작품 제조 - 내열 코팅용 PAI 수지의 Pilot scale 제조기술 및 후처리 공정 연구 - 현장 적용 코팅물성 평가완료
02년	- 내열 부품용 PI계 수지의 양산화 설비건설 및 시제품 공급 - 성형용 PI의 최종 물성보완 연구 - 가공업체에 양산화 제품 공급 및 정밀 압축성형기술 확립 -내열 코팅용 PAI수지의 양산화 설비 건설 및 시제품 공급 -코팅용 PAI의 최종 물성 보완연구 -현장적용 물성평가 완료

제 2절 연구개발 목표 달성도

가. 연구개발목표의 달성도

<1998 - 1999>

목 표	달 성 도 (%)	내 용
폴리이미드(PI)계 내열수지의 10L scale 제조기술 확립	100	- ACS 및 KRICT법에 의한 10 Lscale 중합조건 확립 - 고농도 제조기술 확립 : 30wt%이상 - 분자량 조절 (0.50-0.55dL/g) - 분자량 오차가 0.02dL/g 이하로 우수한 재현성이 있는 제조기술 정립 - 원료물질 및 물성평가 체계 완비
중합체의 분리, 정제, 이미드화 기술 정립	100	- 고밀도 (0,35g/㎤) 이상으로 중합체를 분리할 수 있는 침전법 정립 - 고속회전 세척법에 의한 중합체의 정제방법 정립 - 90% 이상 이미드화 가능 조건 정립
내열부품 성형용 PI 수지의 기본 압축성형성 연구	100	- 수지단독 압축성형조건 확립 - 내마모용을 위한 첨가제 배합 기초연구 완료 - 최적 압축성형 조건 및 compounding 조건 확립중
용매절감화 방법연구	100	- 저가의 비용매인 AHC를 반응에 도입, 용액의 가격 절감함 - 50wt%의 고농도화된 NMP PAI용액 제조기술 확립하고 이를 DMF 로 희석함.
코팅액 제조 재현성 연구	100	- BZOH 및 MCR을 반응 조절제로 사용하여 목표 분자량인 0.37~0.39dL/g의 고유점도를 가진 코팅액의 제조가 가능함. - 공정마진이 우수한 재현성의 확보
코팅 및 경화특성 연구	95	- 코팅성, 전기, 기계적 물성등 제반특성은 우수함 - Crazing 특성의 개선 연구 실시

<1999 - 2000>

목 표	달 성 도(%)	내 용
폴리이미드계 내열수지의 50L scale 제조기술 확립	100%	- ACS 및 KRICT 방법에 의한 50L scale로 최적 중합조건 확립 - 공업용시약의 이용, 단순화된 공정, 고농도 제조 기술 확립: 30 wt% - 재현성 있는 제조기술 정립 - 원료물질 및 중합체 물성평가 체계 구축
후처리 공정 연구	100%	- 고밀도(0.30g/cm^3)로 중합체 분리 침전법 정립 - 고속회전기를 이용한 중합체 정제 - 1차 아믹산 건조 및 95%이상 이미드화 조건 확립
압축성형성 연구	95%	- 수지단독 압축성형 확립 - 수지의 그레이드 다양화를 위한 첨가제 배합 조건 확립 (내마모용) - 압축성형 조건 정립 및 평가
내열 코팅용 PAI 수지 제조기술 연구 (100L scale)	100%	- 주방기기 코팅용 PAI 최적 제조조건 정립 - 무오일 베아링 코팅용 PAI 제조조건 확립 - 피막형 고체 윤활제용 제조조건 확립
특성평가 및 물성보완 연구	95%	- 주방기기 코팅용 PAI 현장 물성평가 결과 이미드화도: 10-15%, 분자량 : 0.23-0.24, 코팅후 밀착성,내마모성등의 제반물성은 우수함. - 무오일 베아링용 PAI 배합 및 물성평가 - 피막형 고체 윤활제용 PAI 배합조건 및 1차 물성평가 결과 : 우수한 내구성도, 내하중성등 확인 - 기타 최적배합조건확립 및 내마모도 향상 등의 특성 개선 연구 실시

<2000 - 2001>

목 표	달 성 도(%)	내 용
폴리이미드계 내열수지의 100L scale 제조기술 확립	100%	- ACS 및 KRICT 방법에 의한 100L scale로 최적 중합조건 확립 - 공업용시약의 이용, 단순화된 공정, 고농도 제조 기술 확립: 30 wt% - 재현성 있는 제조기술 정립
후처리 공정 연구	100%	- 고밀도(0.30g/cm^3)로 중합체 분리 침전법 정립 - 고속회전기를 이용한 중합체 정제 - 1차 아믹산 건조 및 95%이상 이미드화 조건 확립
압축성형성 및 시작품 연구	98%	- 압축성형 몰드 제작 - 수지의 그레이드 다양화를 위한 첨가제 배합 조건 확립 (내마모용) - 압축성형 최적조건 정립 및 평가 - Rod type (지름5cm 길이 5cm) 제조완료 - sheet type (30cm×30cm× 2cm) 제조완료
내열 코팅용 PAI Pilot 제조기술 연구	100%	- 기기 코팅용 PAI 최적 제조조건 정립 - 무오일 베아링 코팅용 PAI 제조조건 확립 - 피막형 고체 윤활제용 제조조건 확립
코팅용 PAI 현장물성 평가	98%	- 기기 코팅용 PAI 현장 물성평가 결과 이미드화도: 50%, 분자량 : 0.23-0.24, 코팅후 밀착성,내마모성등의 제반물성 우수함. - 무오일 베아링용 PAI 배합 및 물성평가 - 피막형 고체 윤활제용 PAI 배합조건 및 물성평가 결과 : 우수한 내구성도, 내하중성등 확인

<2001-2002>

목 표	달 성 도 (%)	내 용
내열 부품용 PI계 수지의 양산화 설비건설 및 시제품 공급	95	- 600L 규모의 양산화 설비 건설 완료 - 분자량 (IV) 0.56 이상의 재현성 있는 최적 제조기술 정립 완료 - 시제품 공급 추진중
성형용 PI의 최종 물성보완 연구	100	-압축 성형품 물성 확보됨 : 최적 압축 성형품의 밀도 : 1.40-1.60g/cm^3 : 내열온도 : 260℃ 이상 : 압축 성형품 인장강도 : 700kg/cm^2 이상 : 내충격 강도 : 2.5kgcm/cm이상
가공업체에 양산화 제품 공급 및 정밀 압축성형기술 확립	90	- seal재용 윤활재, 내마모재 함량 및 배합 조건 정립하여 첨가재 배합기술 확립 - seal재용 성형품의 온도, 압력, 시간등의 성형 조건 정립
내열 코팅용 PAI수지의 양산화 설비 건설 및 시제품 공급	100	- 600L 규모의 양산화 설비 건설 완료 - 국내외 4개사에 시제품 공급 및 평가진행중
코팅용 PAI의 최종 물성 보완 연구	95	- 점도 조절 및 입도 조절 완료 - 양산화 시제품의 수요업체 공급 및 현장 적용 물성 평가
현장적용 물성평가 완료	95	- 코팅용 평가 - 성형용 평가

나. 평가의 착안점에 따른 목표달성도에 대한 자체평가

<1998 - 1999>

평가의 착안점	자 체 평 가
내열부품 성형용 PI계 수지의 10L규모의 재현성 있는 제조기술 정립 여부	- 산업화 적용 가능한 반응농도인 30w% 이상의 중합반응 농도로 기존의 ACS법으로 최적반응 조건을 확립함 - TC를 이용한 직접중합법으로 기존의 ACS법보다 제조 공정 비용 및 원가가 저렴한 신규제조공정으로 10L 규모의 재현성 있는 제조기술 확립함
겉보기 비중 0.35g/cm^3 이상의 분말화 기술 정립 여부 및 중합체 정제기술 확보 여부	- 침전용매로 증류수를 사용하여 고밀도화를 수행후 고속 분말화 장치를 사용하여 적정크기로의 분말화 기술 확립함 - 고속탈수 장치를 이용하여 중합체를 간단히 세척하는 정제기술 확보함
기본 압축성형 기술 확보 여부	- 기본 압축성형 조건은 확립함 - 내마모성 향상을 위한 첨가제의 배합조건 및 이에 따른 형조건은 확립
내열 절연재용 PAI 수지의 50 L 규모의 재현성 있는 제조 기술 정립여부,	- 50L 반응기를 사용하여 코팅액을 제조함 - 공정마진이 우수한 재현성의 확보
최적 용매 절감화 기술 정립 여부 (SC : 50wt% 이상), 기본 코팅성 평가 여부	- SC 50wt% 이상으로 제조후 적용농도로 희석하는 기술 - 저가 용제 (AHC) 사용으로 처음부터 적용농도로 제조하는 기술 정립 - 코팅 경화조건은 확립

<1999-2000>

평가의 착안점	자 체 평 가
내열부품 성형용 PI계 수지의 50L 규모의 재현성 있는 최적제조기술 정립 여부	- 산업화에 적용가능한 수준의 반응농도인 30-35wt%로 기존의 생산방법으로 판단되는 ACS법으로 중합조건을 확립함. - TC를 이용한 새로운 중합법을 이용하여 기존의 ACS법보다 제조공정 및 원가가 저렴한 신규제조 공정으로 50L 규모로 재현성 있는 제조기술을 확립함.
겉보기 밀도 0.30g/cm^3이상의 분말화 기술 정립여부 및 중합체 정제기술 확보 여부	증류수를 이용한 고밀도화를 수행한 후 고속 분말화 장치 및 탈수기를 이용하여 적정크기의 분말화 및 중합체 정제기술을 정립함.
압축성형 기술 확보 여부	- 수지 단독 기본 압축성형 조건 정립 - 물성향상을 위한 첨가제 배합조건 확립 - 배합수지의 압축성형조건 확립 및 평가 - 시작품제작을 위한 성형조건 확립 연구
내열코팅용 PAI 수지의 100L 규모의 재현성 있는 제조기술 정립 여부	- 100L 규모의 반응기를 이용한 주방기기용 PAI 수지를 30wt% 고농도 제조 조건 정립함 - 무오일 베어링 코팅용 PAI 제조 조건 정립함 - 피막형 고체 윤활제용 PAI 제조 조건 정립함
기본 코팅 물성 평가 여부	- 주방기기 코팅용 배합 및 코팅성 평가 완료 - 무오일 베아링 코팅용 PAI 코팅성 평가중 - 피막형 고체 윤활제용 PAI 코팅성 평가완료

<2000 - 2001>

평가의 착안점	자 체 평 가
내열부품 성형용 PI계 수지의 100L 규모의 재현성 있는 최적제조기술 정립 여부	- 산업화에 적용가능한 수준의 반응농도인 30wt%로 기존의 생산방법으로 판단되는 ACS법으로 중합조건을 확립함. - TC를 이용한 새로운 중합법을 이용하여 기존의 ACS법보다 제조공정 및 원가가 저렴한 신규제조 공정으로 100L 규모로 재현성 있는 제조기술을 확립함.
겉보기 밀도 0.30g/cm^{3}이상의 분말화 기술 정립여부 및 중합체 정제기술 확보 여부	증류수를 이용한 고밀도화를 수행한 후 고속 분말화 장치 및 탈수기를 이용하여 적정크기의 분말화 및 중합체 정제기술을 정립함.
내열 부품 성형용 PI계 수지의 압축성형 기술 확보 여부	- 수지 단독 기본 압축성형 조건 정립 - 물성향상을 위한 첨가제 배합조건 확립 - 배합수지의 압축성형조건 확립 및 평가 - 시작품제작을 위한 성형조건 확립
내열코팅용 PAI 수지의 100L 규모의 재현성 있는 제조기술 정립 여부	- 100L 규모의 반응기를 이용한 주방기기용 PAI 수지를 30wt% 고농도 제조 조건 정립함 - 무오일 베어링 코팅용 PAI 제조 조건 정립함 - 피막형 고체 윤활제용 PAI 제조 조건 정립함
코팅 물성 평가 여부	- 기기 코팅용 PAI 시제품 배합 및 코팅성 현장평가 완료 - 무오일 베아링 코팅용 PAI 코팅성 평가중 - 피막형 고체 윤활제용 PAI 코팅성 평가완료

<2001-2002>

평가의 착안점	자 체 평 가
내열 부품 성형용 PI계 수지의 양산화 제조 기술정립 여부	- 분자량 (IV) 0.56 이상의 재현성 있는 최적 제조기술 정립 - 이미드화 95% 이상, 겉보기 밀도 0.30g/cm^3 이상, 분말크기 20-100μm의 성형용 PI수지의 후처리 공정기술 정립
내열 부품 성형용 PI계 수지의 정밀 압축성형 기술 확립 여부	- seal재용 윤활재, 내마모재 함량 및 배합 조건 정립하여 첨가제 배합기술 확립 - seal재용 성형품의 온도, 압력, 시간등의 성형 조건 정립 -압축 성형품 물성 확보됨 : 최적 압축 성형품의 밀도 : 1.40-1.60g/cm^3 : 내열온도 : 260°C 이상 : 압축 성형품 인장강도 : 700kg/cm^2 이상 : 내충격 강도 : 2.5kgcm/cm이상
기본 압축성형 기술 확보 여부	- 압축성형 조건 확립됨 - 내마모성 향상을 위한 첨가제의 배합조건 및 이에 따른 성형조건 확립
내열 코팅용 PAI 수지의 양산화 제조기술 및 현장적용여부	- 양산화 제조기술 확립 : 분자량 (고유점도) : 0.23-0.24(dL/g) 및 0.40-0.43(dL/g) : 이미드화도- 45 - 50% 및 100% -양산화 시제품의 수요업체 공급 및 현장 적용 물성 평가 일부 완료 및 추가 진행중 : 기기 코팅용(물성평가 완료) : 무오일베아링코팅용, 피막형 고체윤활재용(진행중)

제 3절 관련분야의 기술 발전에의 기여도

기술분야	기술발전 기여도
성형용 PAI 수지	-기존 성형용 PAI수지인 Torlon은 전량 수입되어 국내에서 사용되었음 -성형용 PAI 수지의 중합기술이 확보되었음 - 본 연구를 통해 개발된 성형용 PAI수지는 물성면에서 수입된 제품과 성능차이가 없어 수입대체가 가능 - 또한, Base 수지의 개발이 이루어지고 formulation연구결과가 쌓임에 따라 고내열성 수지의 용도에 따른 적용기술이 확보되고 있음 - Base 수지의 국내개발이 완료됨에 따라 국내 업계가 손쉽게 이를 활용하여 추가적인 용도개발이 가능해졌음.
기기코팅용 PAI 수지	-기존 기기코팅용 PAI수지인 AI-10은 전량 수입되어 국내에서 사용되었음 -기기코팅용 PAI 수지의 중합기술이 확보되어 국내에서 요구되는 다양한 분자량과 물성의 수지가 중합가능함 - 본 연구를 통해 개발된 기기코팅용 PAI수지는 물성면에서 수입된 제품과 성능차이가 없어 수입대체가 가능 - Base 수지의 국내개발이 완료됨에 따라 국내 업계가 손쉽게 이를 활용하여 추가적인 용도개발이 가능해졌음.
무오일 베아링용 PAI수지	-무오일 베아링용 PI수지가 국내개발이 되지않아 formulation상태에서 전량 수입되어 국내에서 사용되었음 -무오일 베아링용 PAI 수지의 중합기술이 확보되고 formulation연구결과가 쌓임에 따라 고내열성 수지의 용도에 따른 적용기술이 확보되고 있음 - 본 연구를 통해 개발된 무오일 베아링용 PAI수지는 물성면에서 수입된 제품과 성능차이가 없어 향후 양산시 수입대체 가능 - Base 수지의 국내개발이 완료됨에 따라 국내 업계가 손쉽게 이를 활용하여 추가적인 용도개발이 가능해졌음.
피막형 고체 윤활제용 PAI 수지	-고체윤활제용 PI수지가 국내개발이 되지않아 formulation상태에서 전량 수입되어 국내에서 사용되었음 -고체윤활제용 PAI 수지의 중합기술이 확보되고 formulation연구결과가 쌓임에 따라 고내열성 수지의 용도에 따른 적용기술이 확보되고 있음 - 본 연구를 통해 개발된 고체베아링용 PAI수지 formulation은 물성면에서 수입된 제품과 성능차이가 없어 향후 양산시 수입대체 가능 - Base 수지의 국내개발이 완료됨에 따라 국내 업계가 손쉽게 이를 활용하여 추가적인 용도개발이 가능해졌음.

제 5장 연구개발 결과의 활용계획

제 1절 추가 연구의 필요성

기술분야	추가 연구의 필요성
성형용 PAI 수지	-성형용 PAI 수지의 원료가가 높으므로 경제성을 위하여 중국산 원료와 같은 저가형 원료를 이용한 중합기술 확보 및 물성평가가 요구됨 -국내 성형용 PAI 수지 사용업체가 영세하여 업체요구 formulation 개발시 기술지원이 요구됨 - 국내 사용업체의 국산 개발제품 적용시 업체별 가공설비 및 기술수준이 다르므로 이에 대한 가공기술 지원이 요구됨
-기기코팅용 PAI 수지	-코팅용 PAI 수지의 원료가가 높으므로 경제성을 위하여 중국산 원료와 같은 저가형 원료를 이용한 중합기술 확보 및 물성평가가 요구됨 -국내 코팅용 수지 사용업체의 규모가 전반적으로 작아 업체요구 formulation 개발시 기술지원이 요구됨 - 국내 시장 규모가 절대적으로 작으므로 국외시장 개척이 요구됨. 해외 User 요구 사항 충족을 위해 양산기대에서의 추가적인 시험생산이 요구됨
무오일 베아링용 PAI수지	-베아링용 PAI 수지의 원료가가 높으므로 경제성을 위하여 중국산 원료와 같은 저가형 원료를 이용한 중합기술 확보 및 물성평가가 요구됨 -국내 코팅용 수지 사용업체의 규모가 전반적으로 작아 업체요구 formulation 개발시 기술지원이 요구됨 - 국내 시장 규모가 절대적으로 작으므로 국외시장 개척이 요구됨. 해외 User 요구 사항 충족을 위해 양산기대에서의 추가적인 시험생산이 요구됨 - 해외 User의 신규 formulation 요구시 추가적인 formulation 개발이 진행되어야 함.
피막형 고체 윤활제용 PAI 수지	-베아링용 PAI 수지의 원료가가 높으므로 경제성을 위하여 중국산 원료와 같은 저가형 원료를 이용한 중합기술 확보 및 물성평가가 요구됨 -국내 코팅용 수지 사용업체의 규모가 전반적으로 작아 업체요구 formulation 개발시 기술지원이 요구됨 - 국내 시장 규모가 절대적으로 작으므로 국외시장 개척이 요구됨. 해외 User 요구 사항 충족을 위해 양산기대에서의 추가적인 시험생산이 요구됨 - 해외 User의 신규 formulation 요구시 추가적인 formulation 개발이 진행되어야 함.

제 2절 타 연구에의 응용

기술분야	응용분야
성형용 PAI 수지	-기개발된 PAI 수지의 양산 중합기술 및 Formulation기술을 Vespel과 같은 PI 수지의 양산 개발에 적용할 수 있슴 -기확보된 성형용 PAI 수지의 Formulation 기술은 고내열형 수지에 대한 기술로 그 수준이 높아 타분야 고내열성 수지의 formulation에 적용 가능함. - 성형용 PAI 수지의 가공기술은 고온 고압에서의 극한기술이므로 이를 폴리술폰등과 같은 고내열성 수지의 가공에 적용할 수 있음
기기코팅용 PAI 수지	-코팅용 PAI 수지의 적용분야는 기존 가정용 주방기기 등에 한정되어 있었으나 이의 formulation 기술의 축적이 진행됨에 따라 적용분야의 증대가 가능 -고온 및 내식성이 강한 환경의 내열 방식 도료 분야로의 적용이 가능 -자동차 머플러 등의 내식분야로의 적용이 가능
무오일 베아링용 PAI수지	-베아링용 기초 수지 및 formulation이 확보됨에 따라 무오일 베아링용 formulation에서 사용업체의 grade 다양화가 가능. -자동차 변속기 분야로의 적용 추진 가능
피막형 고체 윤활제용 PAI 수지	-윤활제용 기초 수지 및 formulation이 확보됨에 따라 윤활제용 formulation에서 사용업체의 grade 다양화가 가능.

제 3절 기업화 추진방향

기술분야	사업화 추진 방향
성형용 PAI 수지	-기 완성된 600L 중합설비를 이용하여 양산화 제품 생산 가능 -현재 성형용 PAI 수지의 원료가가 높으므로 경제성 확보를 위하여 중국산 원료와 같은 저가형 원료를 이용한 중합기술 확보 및 물성 확보 -국내 성형용 PAI 수지 사용업체가 영세하여 양산제품의 시장 접근시 업체별 가공설비 및 기술수준에 따른 가공기술의 추가적인 제공
기기코팅용 PAI 수지	-기 완성된 600L 중합설비를 이용하여 양산화 제품 생산 가능 -현재 코팅용 PAI 수지의 원료가가 높으므로 경제성 확보를 위하여 중국산 원료와 같은 저가형 원료를 이용한 중합기술 확보 및 물성 확보 추진 -국내 코팅용 PAI 수지 사용업체가 영세하여 양산제품의 시장 접근시 업체별 가공설비 및 기술수준에 따른 가공기술의 추가적인 제공 - 국내 시장 규모가 절대적으로 작으므로 국외시장 개척이 요구됨. 해외 User 요구 사항 충족을 위해 양산기대에서의 추가적인 시험생산이 요구됨 - 해외User 요구사항에 따른 현장시험용 양산제품의 지속적 공급
무오일 베아링용 PAI수지	-기 완성된 600L 중합설비를 이용하여 양산화 제품 생산 가능 -현재 베아링용 PAI 수지의 원료가가 높으므로 경제성 확보를 위하여 중국산 원료와 같은 저가형 원료를 이용한 중합기술 확보 및 물성 확보 추진 - 국내 시장 규모가 절대적으로 작으므로 국외시장 개척이 요구됨. 해외 User 요구 사항 충족을 위해 양산기대에서의 추가적인 시험생산이 요구됨
피막형 고체 윤활제용 PAI수지	-기 완성된 600L 중합설비를 이용하여 양산화 제품 생산 가능 -현재 윤활제 PAI 수지의 원료가가 높으므로 경제성 확보를 위하여 중국산 원료와 같은 저가형 원료를 이용한 중합기술 확보 및 물성 확보 추진 - 국내 시장 규모가 절대적으로 작으므로 국외시장 개척이 요구됨. 해외 User 요구 사항 충족을 위해 양산기대에서의 추가적인 시험생산이 요구됨 -국내 베아링용 PAI 수지 사용업체가 영세하여 양산제품의 시장 접근시 업체별 가공설비 및 기술수준에 따른 가공기술의 추가적인 제공

제 6장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학 기술 정보

제 1 절 고내열 폴리이미드 접착제

1. 서론

최근 각종 부품의 소형화, 경량화, 고밀도화 추세에 따라 부품의 조립에 있어서 구조용 접착제가 광범위하게 사용되고 있다. 즉, 구조용 접착제의 장점으로는 (i) 필름이나 섬유등의 작은 입자들과 같이 접합이 어려운 경우에도 쉽게 접합이 가능하고 (ii) 기계적 접합에 비해 접합면적이 넓어 stress를 넓은 면적에 분산시킬 수 있어 가벼우면서도 강한 조립이 가능하며, (iii) 이방성이 있는 물질의 경우 교차접합이 함으로써 강도/ 중량 비율이나 치수안정성등 제반 특성을 향상할 수가 있다. 또한 (iv) 특성이 서로 다른 이종재료들을 용이하게 접합 시킬 수 있을 뿐 아니라 (v) 접착제의 특성에 따라 glue line이 전기전도성, 수분차단성등과 같은 부가적인 특성을 부여할 수가 있으며, (vi) 무엇보다 단시간에 저렴한 비용으로 접합시킬 수 있다는 점이다. 특히 최근 들어서는 각종 부품의 고성능화, 고신뢰화 추세가 가속화 되고, 새로운 조립 및 가공기술이 적용됨에 따라 종래의 접착제보다 내열성등 제반성능이 탁월한 구조용 내열 접착제에 대한 요구가 급속히 증대되고 있다.

이러한 고내열 접착제는 특히 항공기 산업, 자동차, 전기·전자기기등 각종 산업분야에 광범위하게 이용되고 있다. 즉, 자동차 분야에서의 엔진룸의 고온화(150~200℃) 에 따라 사용부품의 고내열화가 요구되고 있으며, 특히 ceramic engine이 실용화될 경우 보다 높은 내열성을 갖는 고내열 접착제가 필요한 실정이다. 또한 전기·전자부품의 경우에서도 고집적화, 고출력화에 따른 열 발생밀도의 증가로 150~180℃의 내열성을 갖는 봉지재가 요구되고 있다. 특히 폴리이미드계 고내열 접착성 수지는 지금까지 개발된 고분자 소재중 최고의 내열성과 기계적 물성을 겸비한 최첨단 소재로서 향후 급속한 수요신장이 예상되며, 현시점에서 국내 자체 개발에 의한 기술의 축적은 매우 시급한 실정이다.

2. 국내외 관련기술 현황

가. 국외 연구개발 동향

미국과 일본 및 유럽의 선진국에서는 1950년대부터 변성 epoxy-phenol계 접착제보다 내열성과 기계적 성질이 우수한 고내열 접착제의 개발연구를 추진해 왔으며, 실질적인 개발연구는 1960년대부터 본격화되었다. 미국 연방규격 MMM-A-132에 따르면 구조용 접착제는 표1에 정리되었듯이 사용온도에 따라 4등급으로 분류되며, 내열성 접착제는 MMM-A-132 분류의 Type IV에 속한다. 착제는 요구되는 내열 온도에 따라 다음의 표와 같이 분류된다.

Table 6-1. 내열 접착제의 구분(US MMM-A-132)

구분	내열온도 범위(℃)	요구 내열성 기준
Type I	82	82℃에서 10분
Type II	82-149	82-149℃에서 192시간
Type III	149-260	149-260℃에서 192시간 및 260℃에서 10분
Type IV	260<	260℃에서 192시간

아래 Table 에서 볼 수 있듯이, polybenzimidazole (PBI), polyquinoxazoline (PQ), polyphenylquinoxazoline (PPQ) 및 polyimide (PI)등이 현재까지 개발된 고내열 접착수지이며, 이중에서도 가장 대표적인 형태가 PI계 접착제이다. PI는 통상 방향족이무수물과 방향족디아민(또는 방향족 디이소시아네이트)을 축합중합하여 제조하는데 여러 가지 변형된 형태가 가능하다. 즉, PI계 접착제는 크게 열가소성 PI 수지와 열경화성 PI수지로 나뉜다. 열가소성 수지는 다시 LARC-TPI® (Mitsui Chemical)로 대표되는 가용성 방향족 폴리이미드 수지와 GE plastic이 개발한 silicone/imide계 접착제로 분류된다. 전자는 유리전이 온도 이상에서 접착부위에 접착제를 코팅한 후 압력과 열을 가하고 상온으로 환원하면 접착 공정이 완료되는 편리함을 가지고 있으며 후자의 경우에는 기계적 강도와 탄성이 우수하여 각종 금속에 대한 접착성이 우수하고 광범위한 열안정성을 보유한 열가소성 elastomer로서 사용된다.

열경화성 PI수지도 역시 두가지로 분류되는데 경화할수 있는 ethynyl 기 등이 포함된 부

가형 PI수지와 접착공정중 축합반응이 수반되는 축합형 PI수지로 분류할 수 있다. National Starch & Chemical 사의 Thermid®로 대표되는 부가형 PI수지는 경화시 휘발물질이 생성되지 않으며, 경화가능 관능기의 종류에 따라 경화온도를 선택할 수 있다는 장점이 있다. 후자의 경우에는 Monsanto의 Skybond®가 대표적인데, 상대적으로 낮은 가격이 유리하지만, 경화시 용매와 축합부산물등의 휘발성분이 배출되는 단점도 가지고 있다. 위의 표에서 볼 수 있듯이, polybenzimidazole (PBI), polyquinoxazoline (PQ), polyphenylquinoxazoline (PPQ) 및 polyimide (PI)등이 현재까지 개발된 고내열 접착수지이며, 이중에서도 가장 대표적인 형태가 PI계 접착제이다. PI는 통상 방향족이무수물과 방향족디아민(또는 방향족 디이소시아네이트)을 축합중합하여 제조하는데 여러 가지 변형된 형태가 가능하다. 즉, PI계 접착제는 크게 열가소성 PI 수지와 열경화성 PI수지로 나뉜다. 열가소성 수지는 다시 LARC-TPI® (Mitsui Chemical)로 대표되는 가용성 방향족 폴리이미드 수지와 GE plastic이 개발한 silicone/imide계 접착제로 분류된다. 전자는 유리전이 온도 이상에서 접착부위에 접착제를 코팅한 후 압력과 열을 가하고 상온으로 환원하면 접착 공정이 완료되는 편리함을 가지고 있으며 후자의 경우에는 기계적 강도와 탄성이 우수하여 각종 금속에 대한 접착성이 우수하고 광범위한 열안정성을 보유한 열가소성 elastomer로서 사용된다.

열경화성 PI수지도 역시 두가지로 분류되는데 경화할 수 있는 ethynyl 기 등이 포함된 부가형 PI수지와 접착공정중 축합반응이 수반되는 축합형 PI수지로 분류할 수 있다. National Starch & Chemical 사의 Thermid®로 대표되는 부가형 PI수지는 경화시 휘발물질이 생성되지 않으며, 경화가능 관능기의 종류에 따라 경화온도를 선택할 수 있다는 장점이 있다. 후자의 경우에는 Monsanto의 Skybond®가 대표적인데, 상대적으로 낮은 가격이 유리하지만, 경화시 용매와 축합부산물등의 휘발성분이 배출되는 단점도 가지고 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 PI계 접착제는 지난 수십년에 걸쳐 물성향상을 위한 지속적인 연구가 있었으며, 현재에도 고내열 접착제가 가지고 있는 근본적인 문제점을 해결하기 위하여 활발한 연구가 수행되고 있다.

Table 6-2. 고온 구조용 접착제의 개발 역사

개발연도	접착제	최고사용가능온도(℃)	
		10분	100분
1956	Modified epoxy-phenolics	316	232
1964	Polybenzimidazole(PBI)	538	316
1965	Polyimide(PI)	371	316
1970	Polyquinoxazoline	538	316
1971	Polypheylquinoxazoline	316	316
1974	Polyarylsulfone	260	26
1975	Acetylene-terminated imide	316	316
1975	LARC-TPI	232	232
1978	Norbornene-terminated imide	316	260
1978	NR-150B type PI	316	316
1981	Acetylene-terminated phenyl quinoxazoline	288	260
1983	Polyphenylquinoxalines with phenylethynyl groups	232	232
1985	Semi-IPN PI	232	232
1986	Polyarylene ether	232	232

Table 6-3. PI계 내열 접착제의 분류

PI계 내열 접착제	열가소형 PI 계 수지	가용성 방향족 PI계 수지
		실리콘함유 PI계 수지
	열경화형 PI계 수지	부가형 PI계 수지
		축합형 PI계 수지

나. 국내 연구개발 동향

현재 국내에는 약 400-500개의 접착제 제조회사가 난립해 있으나 이들 대부분은 극히 영세한 중소기업으로서 범용 접착제들만 생산하고 있다. 즉, 국내에서 현재 생산되고 있는 접착제는 주로 아크릴계, 폴리비닐아세테이트계, 시아노아크릴계 및 폴리우레탄계등 Type I계 접착제가 대부분이고, 최근 들어서야 혐기성 접착제, 아크릴계 구조용 접착제등이 일부 개발되기 시작하고 있지만 이들 역시 Type I계의 범위를 벗어나지 못하고 있는 실정이다. 그리고 아직 까지 국내에서는 구조용 고내열 접착제에 관한 연구는 초보단계이며 주식회사 새한, 주식회사 코오롱등에의해 전자재료용 PI계 접착제에 관한 특허가 접수된 바 있다. 이렇게 개발 연구가 크게 발전하지 않은 이유는 기술적인 문제 및 전자산업과 같은 관련 산업과의 공동연구의 어려움이 무엇보다 큰 장애요인이며, 또 다른 이유로는 접착제 업계가 지나치게 영세하여 기술개발의 여력이 없기 때문이다. 또한 접착제는 적당한 기술로도 만들 수 있다는 풍조가 저변에 깔려 있는 것도 큰 문제이며, 동시에 아직까지 고내열 접착제의 국내수요가 별로 크지 않다는 것도 본격적인 개발 연구를 지연시키는 원인으로 생각된다. 하지만 PI계 재열 접착제는 향후 각종 첨단 산업 분야에서 수요가 급속히 증대될 것이 틀림없다.

다. 시장 동향

아래의 표에 미국, 유럽 및 일본의 PI 수지의 용도 및 성장추이를 나타내었으며 미국의 경우 PI계 구조용 내열 접착제는 년평균 7%이상의 수요가 신장되고 있다. 유럽의 경우는 2004년까지 년평균 15.5%의 성장이 예상된다.
미국에 있어서 이들 PI계 구조용 내열 접착제의 사용용도별 구성은 다음의 표 와 같다. 현재 PI계 구조용 접착제에서 널리 사용되는 것은 Monsanto 사의 <Skybond>와 Lenzig 사의 <P84>등이며 전기, 전자분자의 용도가 가장 많다. 특히 대표적인 변성 PI계 접착소재인 LOC (Lead On Chip)용 tape의 경우 국내 반도체 업계의 사용량도 증가추세에 있으며, 16MDRAM 이후로는 LOC의 전환이 급증하고 있다. 현재 국내 수요의 대부분은 Hitachi, Suminoto 등 외국 선진기업으로부터의 수입에 의존하고 있는 실정이다.

Table 6-4. 미국의 PI 수지 수요 현황 및 예측

	United States		
	Metric Tons		Average Annual Rate,
	1999	2004	1999-2004 (%)
Molding Resin/Parts	839	1,070	5.0
Wire Enamels	1,032	1,134	1.9
Films	692	912	5.7
Fiber	165	245	8.1
Prepregs/Composite	272	308	2.5
Coating	159	204	5.0
Adhesives	27	36	6.0
Foams	912	111	4.1
Total (excluding Ultem®)	3,227	4,021	4.2
Aurum®	68	113	10.7
Ultem®	9,072	13,608	8.4
Total (including Ultem®)	12,417	17,742	7.4

Table 6-5. 유럽의 PI 수지 수요 현황 및 예측

	Western Europe		
	Metric Tons		Average Annual Rate,
	1999	2004	1999-2004 (%)
Molding Resin/Parts	766	1,274	10.7
Wire Enamels	1,637	1,664	0.5
Films	277	342	4.3
Fiber	265	355	6
Prepregs/Composite	294	377	5.1
Coating[a]	-	-	-
Adhesives	89	183	15.5
Other	46	64	6.8
Total (including Ultem®)	3,340	4,239	4.9

a. Believed to be included under Other

Table 6-6. 일본의 PI 수지 수요 현황 및 예측

	Japan		
	Metric Tons		Average Annual Rate,
	1999	2004	1999-2004 (%)
Molding Resin/Parts	2,160	2,980	6.6
Wire Enamels	123	136	2
Films	1,000	1,469	8
Fiber	25	91	29
Prepregs/Composite[a]	-	-	-
Coating	23	28	4
Adhesives[b]	-	-	-
Total (including Ultem®)	3,331	4,704	7.1

a. Included under Molding Resin/Parts

b. Included under Coatings

Table 7-7. 미국에 있어 최종제품 및 산업에 따른 수요-1999(%)

	Military	Imdustral/ Mechanical	Commecial Aerospace	Electrical/ Electronics	Other	Total
Molding Resins	25	40	15	-	20	100%
Wire Enamels	-	7	3	90	-	100%
Films	20	25	10	35	10	100%
Fibers	-	88	-	2	10	100%
Prepregs/Composite	25	-	10	65[a]	-	100%
Coatings	-	60	-	10	30[b]	100%
Adhesives	10	-	10	80	-	100%
Foams	70	5	25	-	-	100%

a. Most of this is for BMI printed wiring board; the majority is for .commeicial aerospace application

b. Most of this is for coatings for decorative application

3. 기술개발 전망

PI계 접착제 및 고온 구조용 고내열 접착제가 가지고 있는 공통된 문제점은 (i) 경화시에 휘발성분이 다수 발생하고, (ii) 높은 경화온도가 요구되며, (iii) 저장안정성이 우수하지 못하다는 것이다. 따라서 선진국의 제조회사들은 (1) 저온 경화형 고내열 접착제 개발 (2) 용제형이 아닌 수성형 접착제 개발 (3) 용제형일 경우 high solid형으로 전환 (4) 경화시 휘발물질 발생량 감소 그리고 (5) 저장안정성 개선등에 주력하여 연구 개발하고 있다.

제 2 절 최근 폴리이미드계 수지의 연구개발 정보

- 일본 문부과학성 우주과학연구소의 요꼬따 리끼오 조교수와 우베흥산 등의 연구팀이 지금까지 어려웠던 우수한 고온물성과 성형성을 동시에 갖춘 획기적 폴리이미드 수지를 세계 최초로 개발했다. 개발된 수지는 미국항공우주국(NASA)이 차세대 항공-우주용 재료로 개발을 진행시켜온 폴리이미드 수지(PETI-5)보다 내열성이 뛰어나며 또한 높은 용융유동성으로 가동성이 우수하다 이미 미국과 유럽에서 특허가 성립됐다. 앞으로 실용화를 위해 항공기, 탄소섬유 등의 제조업체, 평가기관 등과의 공동연구가 진행될 계획이다. 일본과 미국을 약 3시간의 거리로 단축시키는 것을 목표한 차세대 초음속기(HSCT) 계획을 구체화하기 위해서는 주요 날개와 기체 등의 구조부재의 경량화, 고내열성 고분자재료가 반드시 필요하다. 그러나 HSCT에서 필요한 고온산화분위기 중에서 6만 시간, 섭씨 250도의 온도 사이클에 견딜 수 있는 합성수지는 방향족 폴리이미드 등에 한정된다. 그러나 방향족 폴리이미드는 강도 면에서 문제를 갖고 있어 내열성이 낮아지는데 강도와 가공성이 개선된 반열 가소성 폴리이미드(NASA의 PETI-5나 미쯔이화학의 PIXA)가 개발되기도 했다. 이러한 상황에서 요꼬따 조교수팀은 우베흥산이 전자용 재료로 제조하고 있는 비 열가소성 폴리이미드 필름(유피렉스 S) 원료에 착안했다. 이 수지는 이 구조 때문에 필름으로만 성형할 수 없었다. 하지만 이제까지의 연구결과를 바탕으로 비대칭 비페닐 테트라 카르본산 이무수물(a-BPDA)을 도입한 결과 신규 폴리이미드 수지가 섭씨 343도라는 높은 유리전이점과 고온에서의 높은 용융유동성을 가지며 파열신장률이 14% 이상이라는 물성을 갖고 있다
- 폴리(나프틸이미드)(PNI)는 매우 높은 내열성, 내광성, 내가수분해성을 지니고 있다. 그

러나 이 물질의 용도는 용매에 대한 불용성으로 인해 매우 한정되어 있다. 현재까지 PNI는 오직 페놀계 용매에만 녹았을 뿐이다. 이에 대해 네스메야노프유기원소화합물연구소(모스크바), 멘델레프화학기술대학(모스크바), 모스크바주립대, 아크론대학교(미국)의 연구원들로 구성된 한 국제연구팀이 일반적인 유기용매인 DMF, DMSO, THF, $CHCl_3$ 등에 녹는 PNI를 합성했다. 이 고분자에 용해성을 부여하기 위해 연구팀은 고분자 사슬에 부피가 큰 치환기를 도입했다. 페닐 치환기가 도입된 이 새로운 PNI는 특별히 합성된 페닐레이티드 비스(나프탈렌) 산무수물인 4,4′-bis[tetraphenyl-(4,5-dicarboxynaphth-1-yl) phenyl benzophenone]의 dianhydride를 방향족 디아민과 반응시켜 제조된다. 연구팀에 따르면 벌키(bulky)한 곁기(side group), 삐딱한 결합(hinge link), 서로 다른 이성체(isomeric) 그룹들은 사슬의 구조를 느슨하게 만들어 이 고분자가 상온에서 일반적인 극성용매에 녹게 만든다. 이 합성고분자들은 PNI의 본래적인 특성인 탁월한 열안정성을 지니고 있다. 성분들 중 하나인 테트라아민에 따라 이 고분자의 연화점은 380~426 ℃에 이른다. 열분해가 일어나기 시작하는 온도는 훨씬 더 높아 아르곤 분위기에서 660~680 ℃, 공기 중에서 552~623 ℃이다. 연구팀은 연화점과 분해온도의 차이가 매우 크므로 PNI를 열공정으로 가공할 수 있을 것으로 본다. 이 고분자로 만든 필름은 물성이 우수할 뿐만 아니라 보기에도 좋은데, 햇빛을 받으면 밝은 노란색의 형광을 발한다.

- 러시아 과학자들이 내열성과 동시에 탄성과 유연성을 함께 지닌 새로운 폴리이미드를 합성하였다. 이 두 성질-내열성과 탄성-은 서로 양립할 수 없는 것이다. 내열성이 우수한 고분자는 보통 강직한 고분자 사슬로 이루어진다. 내열성이 가장 높은 고분자 필름은 이무수산(dianhydride)과 방향족 디아민과의 반응으로 합성되는 폴리이미드로 제조한다. 폴리이미드는 600 ℃까지 견디며 약간의 질량손실만을 보일 뿐이다. 그러나 이 필름은 탄성이 거의 없으며 곧잘 부서진다. 상트페테르부르크에 위치한 고분자화학연구소(Inst. of Macromolecular Chem.)의 Vladislav V. Kudryavtsev 교수 연구팀은 폴리이미드의 내열성이 그 분자조성과 구조에 어떻게 의존하는가를 연구하였다. 그들은 보다 유연한 폴리이미드를 합성하기 위해 4-(4-아미노페놀)프탈산(APA)을 단량체로 하여 새로운 고분자인 폴리(p-페닐렌)프탈이미드를 합성하였다. 보통의 대칭성 폴리이미드와는 달리 이 새로운 고분자의 분자사슬은 모두 비대칭형의 구성요소로 이루어져있다. 이러한 비대칭성으로 인해 고분자의 형태유동성(conformational mobility)은 증가하여 필름은 전체적으로 유연해진다. 게다가 단량체의 쌍극성이온(zwitterion) 구조로 인해 중간체를 거치지 않고 고온축

중합으로 직접 고분자를 합성할 수 있다. 따라서 합성은 매우 간단하여 단 두 단계-APA의 호모축합(homocondensation)과 가열 폐환(cyclization)-로 완결된다. 얻어진 고분자의 내열성은 대단히 우수하여 580 ℃까지 가열시 질량손실은 5%에 불과하며 600 ℃로 가열할 경우 10%의 질량손실을 보인다. 연구팀은 X-선 산란법 등으로 이 고분자 필름을 연구하였는데, 필름은 메조모픽(mesomorphic) 형태의 동질구조(homogeneous structure)를 지니고 있다. 이는 필름이 국지적 긴장(local tension)으로부터 자유로와 낮은 변형강도를 지님을 의미한다. 연구팀은 또한 이 폴리이미드 필름을 여러 온도에서 연신 하며 열 기계학적 테스트를 실시하였다. 그 결과 이 새로운 고분자는 강도에 있어 다른 보통의 내열성 폴리이미드(인장강도 310 MPa)만큼 강함과 동시에 훨씬 더 탄성이 크다는 것을 발견하였다. 이 필름의 파열 변형도(tearing deformation)는 58%로 일반 폴리이미드의 15-15%보다 훨씬 높다고 알려졌다.

- 일본의 유니티카社는 폴리이미드 수지 분야에서 적극적인 공세를 펼치고 있다. 최근 독자적인 제법에 의한 고농도 저점도의 폴리이미드 코팅제(니스)를 개발하기도 했다. 종래의 폴리이미드와 니스는 농도가 높아지면 점성이 증가하는 문제점이 있었다. 이번에 개발된 니스는 같은 농도에서 점도가 반 이하가 된다. 또 기계적, 전기적 특성이 뛰어나고, 중복 도장 횟수를 줄일 수 있으며 코팅 공정에 드는 에너지 소모의 절감이나 후막성형, 다른 소재와의 복합화 등 응용범위도 확장된다. 이미 NASA(미국항공우주국)와 공동으로 이 니스를 사용한 탄소섬유의 성형중간재료(프리프레그)를 개발하고 있는데, 고내열·절연용의 피막 코팅으로서 각종 피복재, 코팅제, 접착제 등의 용도로 판매를 개시하고 니스 시장의 10% 점유를 목표하고 있다. 유니티카에서는 그 동안 고순도 페놀수지나 폴리머와 같은 크기의 무기필러를 함유한 나노콤포지트 나일론 등 고기능 부가가치 수지의 확장판매에 대응하여 폴리이미드수지에 관해서도 신합성법에 의한 차별화 메리트를 살리면서 니스 외에 성형체, 발포체 등 제품 확충을 진행시키는 것으로 수요 확대를 꾀해왔다. 유니티카가 개발한 폴리이미드와 니스 「U이미드<니스>」는 원료모노머(디아민과 테트라카르본산의 유도체)와 저비점의 범용 용매에 의해 아민과 카루본산기를 염상 상태(鹽様狀態)에서 경시안정성이 있도록 분자량을 제어하는 독자적 합성기술인 「Salt-like Solution」 법으로 제조된 폴리이미드산 용액. 지금까지의 폴리이미드산용액(니스)의 제법은 원료모노머와 고비점 극성용매로부터 용액중합에 의한 것이 일반적이었다. 그러나 니스의 농도(수지의 고형분비율)를 올리면 용액의 점성도 증가하며, 후막형성에는 저농도

니스의 반복 도포가 필요하여 품질 저하나 코스트가 높아지는 요인이 되어왔다. 유니티가의 폴리이미드는 종래품과 같은 농도이면서 점성은 반이하로 제어된다. 또 고인장강도나 저열팽장, 저유전율, 저흡수비율로 물성면에서도 뛰어나다. 때문에, 도포 횟수의 줄임에 의한 생산코스트 절감이나 제조가 곤란한 후막도 가능하다. 또 금속이나 세라믹스, 안료 등과의 기능성 복합 니스도 가능하다. 또 제품 그레이드에서도 기존 그레이드 외에 고신도(高伸度)의 이피막품(易皮膜品)이나 3백30℃의 융점을 갖는 고밀착품을 갖추고있어 폭넓은 사용자들에게 대응할 수 있다. 동사에서는 내열코일피복재나 내열코팅제, 내열 접착제·도료 등에 본격 판매를 시작하고 있는데, 이미 U이미드를 사용한 고유동성·점착성·유연성의 프리프레그를 NASA연구소와 유니티카아메리카가 공동 개발하고 있고, 이들 용도 개척을 추진하는 것에 의해 국내 니스시장(百億円)의 10% 점유를 목표로 하고 있다고 알려졌다.

- 반도체의 실장 재료로서 사용되고 있는 폴리이미드필름이 급성장하고 있다. 초내열·초내한성이라고 하는 특성으로부터, 플렉시블 프린트 회로(FPC) 기판이나 IC 실장용 테이프(TAB)에서의 수요가 급증하는 추세이기 때문이다. 도레이·듀퐁, 종연화학공업, 우부흥산으로 기업 수가 적어 수급이 빡빡했기 때문에 각사가 증산으로 돌아서고 있어, 공급과잉이 우려되고 있다. 또 신규 용도로의 진출 등 점유율 쟁탈전도 시작되고 있다. 내열납땜성이 뛰어나다. 폴리이미드필름은 듀퐁이 30년 전에 개발한 것으로, 우수한 전기 절연성이나 기계적, 화학적 특성을 갖는다. 또한 -269℃의 극저온부터 4백℃의 고온영역까지 성능이 변하지 않기 때문에, 높은 납땜 열에도 견딜 수 있다. 구미 등 해외에서는 항공·우주용 전선이나 차량용 모터의 절연재, 각종 산업용 보호 필름이나 절연 점착테이프 소재로서 사용되고 있는데, 냉전 종결의 영향으로 수요는 침체하고 있다.

FPC, TAB용 : 한편 일본에서는 높은 전기절연성이나 내열납땜성능이 높이 평가되어 FPC 기판이나 TAB, IC 팩키지의 리드프레임용 테이프(LOC테이프)라고 하는 일렉트로닉스 용도로 사용되고 있고, OA기기나 휴대 정보 단말기(PDA) 등의 급속한 보급에 맞추어 93년 무렵부터 시장 확대가 뚜렷해져 작년에는 공급이 따라가지 못할 만큼의 향상을 보였다. 이 때문에 각사에서는, 올 봄부터 가을에 걸쳐 증산 체제에 들어갔다.

공급력을 한 번에 두 배로 : 일본 시장 약 1천 톤의 반 이상의 점유율을 갖는 도레이·듀퐁은 당초 올해 중반의 증설을 앞당겨서 4월부터 배증, 연생산 1,100톤 체제에 돌입했다. 또 2번째인 종연화학공업은 5월부터 신설분인 연생산 3백 톤을 가동시킴으로써, 일본

전체능력은 연생산 560톤이 되었다. 양사와 타입이 다른 필름으로 전개하는 우부흥산은 9월에 제5기 증설로 연생산 150톤의 설비를 건설, 전체 생산 능력을 연생산 380톤으로 끌어올린다. 앞으로 FPC는 PDA 등 기존 용도의 확대나 자동차 분야에서의 ITS(고속도로 교통시스템)에서 채용되는 신전개가 기대되고 있다. 또 TAB도 주류인 액정 디스플레이 구동용 IC 팩키지 외에, LSI 팩키지의 박육화를 꾀할 수 있는 BGA에서의 수요가 기대되고 있다. 이 때문에 폴리이미드필름도 수십%의 성장이 기대되고 있는데 공급력은 단숨에 배증되고 게다가 반도체나 액정제품의 가격 하락으로 수요환경은 혹독해, 타사의 영역으로의 진출 등 점유율 확대 경쟁이 격화되는 양상을 보여주고 있다.

글로벌 전개도: 도레이·듀퐁은 생산규모확대 전략을 펼치는 동시에 주력인 FPC 기판용 이외에 미국 듀퐁의 특수 그레이드 확장판매로 신수요 획득을 꾀한다. 종연화학공업은 신계열을 포함시켜 일본내 3계열 중 2계열에서 범용품을, 나머지를 다품종 소량 생산 라인으로 하여 TAB나 LOC 테이프, 특수 그레이드를 제조한다. 또 미국 거점과 맞춘 최적 생산 체제를 구축시킨다. TAB나 LOC 테이프에 강점을 보이는 우부흥산은 2000년까지 전체 능력을 연생산 6백 톤으로 확대시키는 등, 생산 체제의 확충이나 미국 법인을 활용한 글로벌 전개를 가속시킨다.

제 3 절 폴리이미드계 분리막 개발 정보

1. 기체 분리막용 고분자

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. 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 실용화 되기 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 고분자 재료로는 polyacetylene, poly(vinyltrimethylsilane), PPO, PC, PSF 및 PI 등이 주로 연구되거나 이용되고 있다.

그 중에서 PI는 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 PI 를 경제성있게 제조하기 위한 노력이 경주되고 있다. 또한 변성 PI의 일종인 PAI도 성형용 재료로서는 이미 상업화 하였음에도 불구하고 기체분리막 재료로서 많은 연구가 진행되지 않았으나 매우 가능성이 큰 물질로서 알려져 있어 1990년대부터 본격적인 연구가 진행되고 있다.

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

본 연구팀에서는 단량체를 제조하여 분리정제한 후 직접중합법으로 중합시키는 방법 즉 two-pot system과 단량체를 제조하여 분리정제없이 동일 반응기에서 연속하여 중합시키는 one-pot system으로 나누어 중합반응을 실시하였다. 중합반응 결과 단량체 합성 및 중합반응을 동일 반응기에서 진행시키는 one-pot system으로 제조한 경우가 중합도가 높았고 경제성이 높다고 판단되어 이 방법으로 주로 연구를 실시하였다.

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 실용화 되기 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 사용되어 지고 있다. 유리상 고분자 재료로는 polyacetylene, poly(vinyltrimethylsilane), PPO, PC, PSF 및 PI 등이 주로 연구되거나 이용되고 있다.

그 중에서 PI는 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 Polyimide를 경제성있게 제조하기 위한 노력이 경주되고 있다. 또한 변성 PI의 일종인 PAI도 성형용 재료로서는 이미 상업화 하였음에도 불구하고 기체분리막 재료로서 많은 연구가 진행되지 않았으나 매우 가능성이 큰 물질로서 알려져 있어 1990년대부터 본격적인 연구가 진행되고 있다.

한편 미국 Air Products and Chemicals. Inc (APCI) 는 본 연구팀에 의해 개발된 직접중합법 (KRICT process) 에 의한 PAI 제조법에 관심을 나타내어 공동연구를 위한 secrecy agreement 에 1996년 10월에 서명하였다. 합의된 내용에 따라 중합 방법 및 특성에 대하여 의견 및 정보교환을 한 뒤 본 연구보고서 Figure 3-5 의 route (a) 에 따라 예비 실험을 실시하여 소량의 시제품을 보내어 동사에 물성평가를 의뢰한 결과 매우 양호하다는 평가를 받아 공동연구를 위한 구체적인 협의를 진행한 결과, 우선 1 kg을 공급해 달라는 APCI의 요구에 따라 10L 규모로 수회 제조하여 공급한 바 있다.

본 연구팀에서는 단량체를 제조하여 분리 정제한 후 KRICT process로 중합시키는 방법 즉 two-pot system과 단량체를 제조하여 분리정제 없이 동일 반응기에서 연속하여 중합시키는 one-pot system으로 나누어 중합반응을 실시하였다. 중합반응 결과 단량체 합성 및 중합반응을 동일 반응기에서 진행시키는 one-pot system으로 제조한 경우가 중합도가 높았고 경제성이 높다고 판단되어 이 방법으로 주로 연구를 실시하였다.

Table 6-1. KRICT process에 의한 분리막용 PAI 제조 (10L Scale-up)

Code	Temp/Time (oC-hr)	Washing solvent	Vac.60℃-24h, η inh(dL/g)	Thermal treatment (°C-hr)	η inh(dL/g)
AT-12-1	70-4	H2O	0.45	265-4.5	0.56
-12-2	70-4	H2O	0.46	260-4	0.50
-12-3	70-4	H2O	0.47	260-4	0.54
-12-4	70-4	H2O	0.49	260-3	0.52
-12-6	70-4	H2O	0.43	260-3.5	0.57

여기서 알 수 있듯이 본 연구팀에서 개발한 KRICT법에 의한 고분자량의 PAI를 경제성 있게 제조 할 수 있는 최적중합 조건을 확립하였다. 제조된 PAI를 용매에 녹여 film casting한 결과 tough한 갈색 film을 얻었고 초기분해 온도는 약 420°C 이었다.
향후 미국 APCI측에서 최종 물성평가가 끝나고 공동 연구개발에 합의하면 실용화 가능 수준인 100 L 이상의 규모로 KRICT process 의한 최적 조건 정립을 수행할 예정으로 있다.

2. 연료전지용 수소 이온 교환막

고분자 전해질 연료전지는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자 막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC), solid polymer fuel cell (SPFC), polymer electrolyte fuel cell (PEFC), 또는 proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC) 등의 다양한 이름으로 불리고 있다. 다른 형태의 연료전지에 비하여 작동온도가 낮은 고분자전해질 연료전지는 효율이 높고, 전류밀도 및 출력밀도가 크며, 시동시간이 짧은 동시에 부하변화에 대한 응답이 빠른 특성이 있다. 특히 전해질로 고분자막을 사용하기 때문에 부식 및 전해질 조절이 필요 없고, 기존의 확립된 기술인 메탄올 개질기의 적용이 가능하며, 반응기체 압력 변화에도 덜 민감하다. 또한 디자인이 간단하고 제작이 쉬우며 연료전지 본체재료로 여러 가지를 사용할 수 연료전지에 비해 작다. 이러한 특성이외에도 다양한 범위의 출력을 낼 수 있는 장점이 있기 때문에 고분자전해질 연료전지는 무공해 차량의 동력원, 현지설치형 발전, 우주선용 전원, 이동용 전원 이동용 전원, 군사용 전원 등 매우 다양한 분야에 응용될 수 있다. 그러나 고분자전해질 연료전지는 낮은 온도에서 작동되므로 폐열을 활용할 수 없고 고온에서 작동되는 개질기와 연계

하기가 어렵다는 문제점이 있으며, 전극촉매로 Pt를 사용하기 때문에 반응기체내에서의 CO 허용치가 낮고 제조비용을 줄이기 위해서 촉매 함침량을 크게 낮추어야 하는 어려움이 있다. 또한 전해질로 사용하는 고분자막의 값이 매우 비싸고 운전중에 고분자막의 수분함량 조절이 어렵다는 단점이 있다.

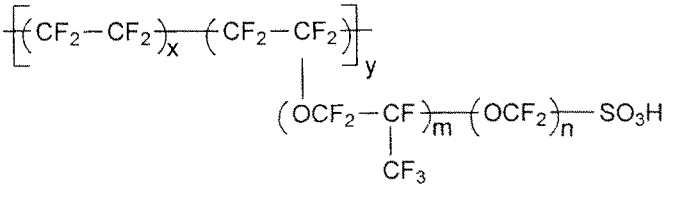
고분자전해질 연료전지는 원래 1960년대에 Gemini 우주선과 같은 특수 목적으로 사용되었으나, 1980년대 말에 이르러 무공해 차량의 동력원으로 활용될 것이 기대됨에 따라 다시 활기를 찾게 되어 현재 전세계적으로 이에 대한 연구 개발이 활발히 진행되어 오고 있다. 특히 Green Round(기후변화협약) 통한 CO_2의 총량규제, 저공해 자동차 의무 판매를 통한 자동차 배기가스의 규제 등이 임박해 옴에 따라 각국의 자동차 회사들은 연료전지 자동차와 같은 무공해 자동차의 개발이 시급하게 되었다. 연료전지 자동차는 환경친화성, 연료효율성 및 연료공급 편리성을 겸비한 자동차로서 차세대 자동차 중에서도 가장 실용화의 가능성이 큰 것으로 평가되고 있다. 또한 자동차용 연료전지 시스템이 실용화될 경우 자동차로 인한 환경오염과 에너지 소비문제를 완화시켜 줄 수 있을 뿐만 아니라 건물 및 일부지역의 현지설치형 소규모 발전, 잠수함 및 이동통신 등과 같은 군수용 발전에 곧바로 활용될 수 있다. 특히 고분자전해질 연료전지 스택 개발의 선두주자인 캐나다의 Ballard Power System은 Daimler-Benz및 Ford와 함께 2004년까지 고분자전해질 연료전지를 이용한 무공해 자동차를 상업화할 예정으로 있다. 우리 나라는 1990년대에 들어서야 연구개발을 시작하여 다른 형태 즉, 인산 또는 용융탄산염 연료전지에 대한 연구경험을 바탕으로 단기간에 많은 성장을 이룩하였지만 여전히 선진국과의 기술격차는 매우 크다. 따라서 에너지 효율제고를 통한 지구 온난화 방지, 대기오염 방지, 대체연료사용, 기술의 다각적 활용성 등의 측면에서 고분자 전해질 연료전지의 개발은 필요하며 특히 단기간의 집중적인 투자를 통한 선진국과의 기술격차 해소 및 기술자립 필요성이 요구되고 있다.

고분자전해질 연료전지의 주요 구성요소는 고분자 전해질막과 전극(anode, cathode), 그리고 스택을 구성하기 위한 분리판(separator)으로 이루어져 있다. 특히 anode와 cathod의 두 전극을 고분자 전해질 막에 hot-pressing 방법으로 부착시킨 것을 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly, MFA)라고 하는데, 이러한 MEA의 구성과 성능이 고분자 전해질 연료전지의 핵심이라 할 수 있다. 연료전지 스택(stack)은 전기화학반응이 일어나는 단위전지(single cell)를 수십, 수백

개씩 적층하므로써 구성되는데, 단위전지나 스택은 구성 요소간의 접착저항을 줄이기 위하여 양쪽 끝판(end plate)을 tie rod나 공기압으로 압착하게 되어 있다. 양쪽 끝판에는 반응기체의 출구 및 입구, 냉각수 순환구, electric power out-put을 위한 connection이 설치되어 있다. 실제 시스템은 이러한 스택 이에도 연료개질기, 공기압축기, 열 및 물 처리기, 전력변환기 등으로 이루어진다.

고분자 전해질 연료전지의 전해질은 H^+를 전달하는 고분자 이온교환막을 사용한다. 고분자막은 anode와 cathode 사이에서 수소이온의 전달체 역할을 하는 동시에 산소와 수소의 접촉을 막은 역활도 한다. 따라서 고분자전해질막은 수소이온전도성은 높아야 하는 대신 전자의 전도성은 낮아야 하고, 이온의 이동에 비하여 반응기체나 물의 이동이 적어야 하며 기계적 및 화학적 안정성이 높아야 한다.

고분자 전해질막은 1959년 Grubb 에 의해서 처음으로 연료전지에 도입된 후 1980년대에 들어서 활발한 연구에 의해 성능향상이 많이 이루어졌다. 고분자 전해질막은 sulfonic acid기를 포함하고 있는 고분자 구조로 되어 있으며, sulfonic acid 기인 $-SO_3H$는 수화작용에 의하여 완전히 해리되어 이동이 있는 H^-_{aq}와 비이동성인 $-SO_3$로 분리된다. 초기에는 hydrocarbon계 고분자인 sulfonated phenol-formaldehyde와 polystyrene-divinylbenzene sulfonic acid가 사용되었다. 이 중에서 polystyrene-divinylbenzene sulfonic acid막은 Gemini 우주선의 연료전지에 이용되기도 하였으나 70℃이상에서는 성능이 급격히 떨어지는 단점이 있었으며, sulfonated phenolformaldehyde는 백금 존재하에서 가수 분해되므로써 수명이 짧고 출력밀도도 매우 낮았다. 그러나 이러한 hydrocarbon계 고분자 대신 fluorine이 치환된 고분자가 사용되면서 성능이 크게 향상되었다. 즉, polytrifluorostyrene sulfonic acid막은 비록 물리적 성질이 좋지 않아 실제로 연료전지에는 응용되지 못했지만 높은 성능을 보였으며, 1968년경 Du Pont에서 개발된 perfluorinated sulfonic acid 계통의 Nafion 막은 획기적인 성능향상을 기록하였다. Nafion의 화학식은 대략 (CF) SO_3H로서 구조식은 다음과 같은데, 여기서 m은 1이상, n은 2이다.



Nafion은 두께 50~175㎛의 얇은 막으로서 당량무게 (equivalent weight)가 약 1,100이며 1M은 황산용액과 같은 이온 전도도를 갖는 산성 수용액 역할을 한다. Nafion 이온 교환막은 산소의 용해도가 크고 수소이온 전도도가 크며, 밀도가 낮고, 화학적 안정성 및 기계적 강도가 우수하다는 장점을 가지고 있다. 또한 물에 녹지 않지만 고분자에 대한 물의 용해도는 매우 커서 이상적인 고분자로서의 조건을 갖추었으며 또한, 강산과 산화제의 영향을 거의 받지 않고 50,000시간 정도의 내구성을 지니고 있다. 시판되고 있는 Nafion은 보관을 위하여 Na^+의 형태로 공급되는데 H^+로 치환하기 위해서는 H_2SO_4 용액에 의한 전처리 공정이 필요하다.

고분자 전해질 연료전지용 고분자 전해질막을 개발하고 있는 회사로는 미국의 Du Pont외에 Dow Chemical(XUS), W.L. Gore & Associate(Gore-Select), 캐나다의 Ballard Advanced Materials(BAM3G), 일본의 Asahi Chemical(Aciplex), Asahi Glass (Flemion), Chlorine Engineer(Product "C"), Tokuyams Soda (Neosepta-F), 독일의 Hoechst등이 있다. 이중 Du Pont의 Nafion 막이 상업적으로 판매되고 있으며 Aciplex와 Flemion도 대량 생산체제를 갖추었다. Dow Chemical의 XUS막(식(1))에서 m=0, n=2]은 당량 무게가 800으로 Nafion 보다 funcational group이 많고 두께가 얇으면서 수분함량이 높아 이온전도도가 뛰어나며 따라서, 전기저항이 감소되고 전류밀도는 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 PTFE와 fluoroionomer의 강화 복합체 고분자막 (reinforcded composite polymer membrane)인 Gore-Select는 Nafion에 비해 다소 이온전도도가 낮지만 기계적 물성이 좋아 매우 얇은 막의 제조가 가능함으로써 결과적으로 높은 이온전도도를 갖는 것으로 되어 있다. Table 6-1은 여러가지 고분자전해질 연료전지의 물성을 나타낸 것이다.

Table 6-2 Characteristics of the various proton exchange membranes

Membranes	Equivalent weight (g/mol SO_3^-)	Thickness dry (㎛)	Water content (%)	Conductivity (S/cm)
XUS	800	125	54	0.114
Aciplex-S	1000	120	43	0.108
Nafion-115	1100	130	34	0.059
Gore-Select	1100	20	32	0.53

다른 종류의 연료전지에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있는 고분자 전해질 연료전지는 무공해 자동차용 동력원, 현지설치형 발전, 군사용 전원 등 그 응용분야가

다양하므로 일단 개발에 성공하면 그 활용성과 부가가치는 매우 높다. 따라서 전 세계적으로 고분자 전해질 연료 전지에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있으며 특히, 고분자전해질 연료전지 스택 개발의 선두주자인 캐나다의 Ballard Power System은 Daimler-Benz 및 Ford와 함께 2004년까지 고분자 전해질 연료전지를 이용한 무공해 자동차를 상업화할 예정으로 있는 등 고분자전해질 연료전지의 실용화가 목전에 있는 상태이다. 또한 Green Round (기후변화협약)를 통한 CO_2의 총량 규제, 저공해 자동차 의무 판매를 통한 자동차 배기가스의 규제등이 임박해 옴에 따라 선진 각국의 자동차 회사들은 연료전지 자동차와 같은 무공해 자동차 개발에 박차를 가하고 있다.

우리나라는 1990년대에 들어서야 기초연구가 시작되었으며 본격적인 연구개발은 1994년부터라고 할 수 있기 때문에 현재 선진국과의 기술격차는 매우 큰 상태이다. 그러나 우리와 비슷한 시기인 1990년대 초에 연구개발을 시작하여 그동안 괄목할 만한 성장을 보인 일본의 경우를 비교해보면, 우리도 집중적인 연구개발이 이루어질 경우 선진국에 대한 기술적 열세를 비교적 단기간에 극복할 수 있고 핵심기술인 스택기술을 적은 개발 투자비로도 국산화 할 수 있다고 판단된다. 또한 전세계적으로 실용화 단계에 이를 정도로 많은 연구개발이 이루어져 왔지만 아직도 구성요소 기술, 스택기술, 개질기 기술, 상용화 기술등의 여러 분야에서 해결되어야 할 문제점들이 많이 남아 있는 상태이다. 현재 국내에서는 고분자 전해질 연료전지에 관한 관심이 매우 높아져 있으며 여러 연구기관과 기업들이 고분자전해질 연료전지의 연구개발에 참여할 의사를 보이고 있으나 구성 요소중 고분자 전해질막은 매우 중요한 핵심기술임에도 불구하고 국내에서는 전혀 연구되지 못하고 있는 실정이다. 현재 사용중인 Nafion등의 고분자 전해질막은 고온에서 수소이온 전도도가 급격히 감소하며 차세대 연료전지인 직접메탄올 연료전지 [Direct Methanol Fuel Cell, DMFC]용으로 사용하기에는 부적절한 큰 메탄올 cross over를 나타내며 가격이 고가인점이 단점으로 부각되어 이를 개선하기 위하여 선진국에서는 이미 내열고분자를 이용한 연구가 최근 급속히 진행되고 있다.

내열성 고분자중에서 폴리이미드(PI)는 높은 내열성과 산화안정성을 구비하고 있을 뿐만 아니라 methanol의 투과도도 낮은 것으로 알려져 있어 최근 문제가 되고 있고 메탄올 cross over 및 고온에서 운전이 가능함으로서 CO 피독을 감소시킬 수 있는 가능성이 높은 물질로서 알려졌다.

제 7장 참고문헌

1. C.-D. Yang, J.-H. Lin, & S.-H. Hsiao, J. Poly. Sci. : Part A : Poly. Chem., 29, 1175 (1991)
2. S. Maiti & A. Ray, J. Macromol. Sci-chem., A 18(6), 955(1982)
3. C.-J. Huang, C.-C. Yen & T.-C. Chang, J. Applied Polym. Sci. 42, 2267 (1991)
4. S. Maiti & A. Ray, J. Poly. Sci. : Poly .Chem. Ed., 21, 991 (1983)
5. S. S. Mohite, C.C. Thomson & D.W. Smit Jr., Polymer, material Sci. Eng,60,290 (1989)
6. N. Chan, T. Muramatsu & Y. Iwakura, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 20, 137 (1982)
7. K. Hisoash, H.Fusakazu & O. Sadao, J. Pat. 74, 41, 356 (1974)
8. Y. Imai, M. Kakimoto, Jpapa. Pat 01, 123, 832 (1989)
9. T. Aya (Toray), Japan Pat. 87-84049 (1987)
10. T. Aya (Toray), Japan. Pat. 88-8418 (1988)
11. M. Sato & M. Yokoyama, Eur. Poly. J. 15, 75 (1978)
12. S. Maiti & A. Ray, Makromol. Chem.,Rapid Commun. 2, 649 (1981)
13. S.-H. Hsiao and C.-P. Yang, J. Poly. Sci. : Part A : Poly. Chem., 29, 447 (1991)
14. 福本, Polyamide樹 Handbook, chapter 13, 496 (1988)
15. Westinghouse, Japan Pat, 39-9698 (1964)
16. Westinghouse, Japan Pat, 39-24291 (1964)
17. Westinghouse, U.S. Pat, 3,179,635 (1965)
18. Standard Oil Co.,U.S. Pat, 3,920,612 (1975)
19. Teijin, Japan Pat, 71-15,513 (1971)
20. Hitachi Chemical Co.,F.R.Pat, 1473,600 (1967)
21. Societe Rhodiaceta, F.R.Pat, 1498015 (1967)
22. S. Terney & J. Keating et al., J. Poly. Sci. Pant A-1, 8(3), 683 (1970)
23. Toray, Japan Pat, 49-4077 (1974)
24. Toray, U. S. Pat, 3,860,559 (1975)

25. Sumitomo Electric Ind., Japan Pat, 75-33120 (1975)
26. Sumitomo Chem. Co., Jpapn pat, 83-180532 (1983)
27. Standard Oil Co., Japan Pat, 81-501882 (1981)
28. 古河電工, Japan Pat, 45-2397 (1970)
29. 古河電工, Japan Pat, 46-20068 (1971)
30. Toray, Japan Pat, 46-38584 (1971)
31. Toray, Japan Pat, 46-43896 (1971)
32. Toray, Japan Pat, 49-1799 (1974)
33. Toray, Japan Pat, 46-12358 (1974)
34. Teijin, Japan Pat, 49-14149 91974)
35. Teijin, Japan Pat 51-19478 (1976)
36. ICI, Japan Pat, 47-34594 (1972)
37. BASF, Japan Pat, 48-83197 (1973)
38. 日石化學, Japan Pat., 50-25696 (1973)
39. 日石化學, Japan Pat., 50-25697 (1973)
40. N. Yamazaki, M. Matsumoto and F. Higashi, J. Polym. Sci. Polym. Sci. Polym. Chem Ed., 13 1373 (1975)
41. S. S. Ray, A. K kundu, M. Ghosh and S. Maiti, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 24 603 (1986)
42. A. Hideo, I. Akihiko, and M. Yoshio, European Pat., 0177 793 (1986)
43. M. Ueda and N. kawahazasaki, Makromol.chem., Rapid commun., 4, 801 (1983)
44. P. Strohriegl and W. Heitz, Mokormol. chem.,Rapid commun. 6, 111 (1985)
45. W. Wrasidlo & J. M. Augl, J. of Poly. Science part A-1 vol 7, 321 (1969)
46. Koon-Ling Ring, Chiara Cometta, Kaza Sakota, Specialty polymers, SRI international (2000, 10)
47. Koon-Ling Ring, Thomas Kaelin, Kazuyuki Sakota, CHE Marketing Report, SRI international (2000, 11)
48. Standard Oil Company, U.S. Pat, 3,347,828 (1967)
49. Standard Oil Company, U.S. Pat, 3,573,260 (1971)
50. Standard Oil Company, U.S. Pat, 4,045,407 (1977)

51. Standard Oil Company, U.S. Pat, 4,048,144 (1977)
52. Standard Oil Company, U.S. Pat, 4,016,140 (1977)
53. Standard Oil Company, U.S. Pat, 4,136,085 (1979
54. Standard Oil Company, U.S. Pat, 4,224,214 (1980))
55. Standard Oil Company, U.S. Pat, 4,321,357 (1982)
57. Standard Oil Company, U.S. Pat, 4,448,925 (1984)
58. Standard Oil Company, U.S. Pat, 4,755,585 (1988)
59. E. I. Du Pont, U.S. Pat, 5,874,489 (1999)
60. Polyimides (PI), SRI Report (1989)
61. Peter J. Mooney, "High Temperature Plastics : Expanding Material Options and Market", Business Communications company, Inc. (1991)
62. Excutive Conference Management (ECM), "High Temperature Polymers", Feb. 20-21 (1995)
63. Malay K. Ghosh, K. L. Mittal, "Polyimides : Fundamentals and Applications", (1996)
64. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother, "Polyimides"
65. M. M. Koton M. I. Bessonov, et als, "Polyimides : Thermally Stable Polymers" (1987)
66. K. L. Mittal, "Polyimides : Synthesis and Characterization, and Applications" (1982)
67. E. I. Du Pont, U.S. Pat, 4,014,834 (1977)
68. S. Terney, J. Keating, J. Zielinski, J. Poly. Sci. : Poly .Chem. Ed., 8, 683 (1970)
67. Bayer A-G., U.S. Pat, 4,624,981 (1986)
68. Upsohn company, U.S. Pat, 4,001,186 (1977)
69. Standard Oil Company, Ger. Offen. 2,417,252 (1974)
70. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Poly. Sci. : Part A-1, 7, 321 (1969)
71. Dellev Fritsch, Nicola Avella, *Makrom. Chem. Phys.* 197, 701 (1996)
72. Yoshiyuki Mukoyama, Hiroshi Nishizawa, 열경화성 수지, Vol 7, N0 4 (1986)
73. S. Tamai, A. Yamaguchi, Polymer, 37, (16) 3683 (1986)
74. Amoco corporation, U.S. Pat, 5,085,443 (1992)
75. Amoco corporation, U.S. Pat, 5,243,024 (1993)
76. Amoco corporation, U.S. Pat, 5,183,340 (1993)
77. Amoco corporation, U.S. Pat, 5,187,254 (1993)

78. Amoco corporation, U.S. Pat, 5,480,616 (1996)
79. Amoco corporation, U.S. Pat, 4,968,780 (1990)
80. Amoco corporation, U.S. Pat, 5,032,667 (1991)
81. Amoco corporation, U.S. Pat, 5,194,633 (1993)
82. Amoco corporation, U.S. Pat, 5,412,108 (1993)

특정연구개발사업 연구결과 활용계획서

사업명	중사업명	선도기술개발사업		
	세부사업명	정보·전자·에너지 첨단소재 개발 사업 과제		
과제명		수송기기 내열 부품용 폴리이미드(PI)계 수지개발에 관한 연구		
연구기관		(주)코오롱 중앙기술원	연구책임자	강충석
총연구기간		1998년 9월 1일. ~ 2002년 8월 31일. (48개월)		
총 연구비 (단위 : 천원)		정부출연금	민간부담금	합계
		1,432,407	1,400,000	2,862,407
기술분야		12		
참여기업		(주) 코오롱		
공동연구기관		한국화학연구원		
위탁연구기관				
연구결과활용 (해당항목에(∨) 표시)		1. 기업화 (∨)	2. 기술이전( )	3. 후속연구추진()	4.타사업에 활용( )
		5. 선행 및 기초연구( )	6. 기타목적활용 (교육,연구)( )	7. 활용중단(미활용)( )	8. 기타( )

특정연구개발사업 처리규정 제 31조(연구개발결과의 보고) 제 2항에 의거 연구결과 활용계획서를 제출합니다.

첨부 : 1. 연구결과 활용계획서 1부.
2. 기술요약서 1부

2002년 8 월 20 일

연구책임자 : 강 충 석

연구기관장 : 박 호 진

과학기술부장관 귀하

[첨부1]

연구결과 활용계획서

1. 연구목표 및 내용

1) 연구개발목표

- 내열부품용 폴리이미드(PI)계 수지의 제조기술을 실용화 적용가능 수준까지 개발 및 부분적인 상업화 추진
- 내열코팅용 PAI 수지의 제조기술을 실용화 적용가능 수준까지 개발 및 부분적인 상업화 추진

2) 연구개발 내용

- 내열부품용 폴리이미드(PI)계 수지의 양산화 기술 개발 및 현장평가
- 내열부품용 폴리이미드(PI)계 수지의 배합기술 및 압축성형 가공법 확립
- 주방기기 내열코팅용 PAI 수지의 양산기술 개발 및 상업화 추진
- 무오일 베아링용 코팅용 PAI 수지의 개발
- 피막형 고체윤활제용 PAI 수지의 개발

2. 연구수행결과 현황(연구종료시점까지)

발명명칭	특허공고번호 출원(등록) 번호	공고일자 출원(등록) 일자	발명자 (출원인)	출원국	비고
폴리이미드 나노컴포지트	2002-04100	2002.01.24	윤경근, 박종민, 장진해	한국	
폴리아미드이미드의 제조방법	2001-78641	2001. 12. 12	윤경근, 강충석	한국	
신규 폴리이미드 기체분리막	2000-49656	2000.08.25 (특허결정: 2002.07.26)	최길영, 홍영택, 김석제, 이경미, 박호진	한국	
ヘッドーテール構造を有する新規なポリアミドイミドとその製造方法	2000-196851	2000.06.29	최길영, 홍영택, 이재홍, 최경수, 진문영, 박호진	일본	
머리-꼬리 구조가 제어된 폴리아미드이미드의 제조방법	343,547	2002.06.25	최길영, 홍영택, 이재홍, 최경수, 진문영, 박호진	한국	
Novel PAI having HT backbone and process for preparing thereof	09/605,026	1999.06.29 (특허결정: 2002.04.29)	최길영, 홍영택, 이재홍, 최경수, 진문영, 박호진	미국	
시클로헥실리덴계 지방족 고리를 함유한 고내열성 신규 폴리아미드이미드 수지 및 그의 제조방법	301,884	2001.06.28	최길영, 이미혜	한국	
고분자량의 저결정성 방향족 폴리이미드 수지 분말의 제조방법	280,371	2000.11.09	최길영, 이재홍, 이미혜, 정은영, 유미경	한국	

발명명칭	특허공고번호 출원(등록)번호	공고일자 출원(등록)일자	발명자 (출원인)	출원국	비고
直接重合法に よる ポリアミドイミド樹脂の 製造方法	3,103,503	2000.08.25	최길영, 홍영택, 서동학, 이미혜, 진문영	일본	
Polyarylether containing N-substituted Imide Groups and process for Producing the same	6,018,055	2000.01.25	최길영, 홍영택, 서동학, 정은영	미국	
N,N-치환기-1,2,4,5-디아미노-벤젠 유도체 및 그 제조방법	245,229	1999.11.26	홍영택, 서동학, 박상현, 이재락	한국	
Process for preparing polyamideimide resins by direct polycondensation.	5,955,563	1999.09.21	최길영, 홍영택, 서동학, 이미혜, 진문영	미국	
ポリアミドアミド酸 樹脂 初期重合體, それから製造 した 高耐熱性 ポリアミドアミド 發泡體 および それからの 製造方法	2,980,017	1999.09.17	최길영, 홍영택, 이미혜, 진문영	일본	
Verfahrenzur Herstellung von Polyamideimid-Harzen mit hohen molekular gewicht.	440,409	1999.07.08	최길영, 홍영택, 이미혜, 서동학, 원종찬	독일	
Cyclohexane-1,2,4,5-diimide Derivative and Process for Preparation The Same	5,919,942	1999.07.06	최길영, 홍영택, 서동학, 박상현	미국	
高分子量 ポリアミミドイド 樹脂の 製造方法	2,947,094	1999.07.02	최길영, 홍영택, 이미혜, 서동학, 원종찬	일본	
N,N-치환기-1,2,4,5-디이미도기를 갖는 폴리아미드 및 그 제조방법.	221,030	1999.06.24	홍영택, 서동학, 박상현, 이재락	한국	
N,N'-디이미드 치환기를 가진 신규 폴리아미드와 그의 제조 방법	215,093	1999.05.21	최길영, 홍영택, 서동학, 박상현	한국	
Polyamideimidharze, die Isophorondiamin enthalten	4,423,349	1999.05.12	최길영, 홍영택, 이미혜, 진문영	독일	
시클로헥산 카르복실산디이미드 유도체와 제조방법	188,347	1999.01.12	최길영, 홍영택, 서동학, 박상현	한국	

발명명칭	특허공고번호 출원(등록)번호	공고일자 출원(등록)일자	발명자 (출원인)	출원국	비고
N-치환 이미드기를 가진 신규 폴리아릴레이트 및 그의 제조방법	188,336	1999.01.12	최길영, 홍영택, 서동학, 정은영	한국	
직접중합방법에 의한 폴리아미드이미드 수지의 제조법	1,185,456	1998.12.24	최길영, 홍영택, 서동학, 이미혜,진문영	한국	
Polyamideamic Acid Resin Prepolymer, High Heat Resistant Polyamideimide Foams prepared Therform, and process for preparing Them	5,824,766	1998.10.20	최길영, 홍영택, 이미혜, 진문영	미국	

나. 프로그램 등록목록

프로그램 명칭	등록번호	등록일자	개발자	비고

다. 노하우 내역

라. 발생품 및 시작품 내역

마. 논문게재 및 발표 실적

○논문게재실적(필요시별지사용)

학술지 명칭	제목	게재연월일	호	발 행 기관	국명	SCI게재여부
J. Appl. Polym. Sci	Effect of the pressure on the crystallization behavior of polyamide 66	2001. 3. 2	80,1021-. 1029,	Wiley	미국	등재
Journal of Membrane Science	Analysis of permeation transients of pure gases through dense polymeric membranes measured by a new permeation apparatus	2000. 2. 7	166(1), 71-83,	Elsevier Science	미국	등재
Polym. Eng. Sci	The crystallization kinetics of polyamide 66 in non-isothermal and isothermal conditions ; effect of nucleating agent	2000. 9.	40(9), 2058-2071	SOC plastics ENG Inc	미국	등재
Polymer Bulletin	Synthesis and Properties of Poly(amide-imide)s with different Microstructures based on Trimellitimide and 4,4'-Diphenyl ether	1999. 5. 10	42,661-668	Springer-Verlag	독일	등재
Membrane J.	Evaluation of Gas Transport through Dense Polymeric membranes by continuous-Flow Technique	1999. 7.13	9(3),141-150	한국막학회	한국	-
Angew. Makromol. Chem	Synthesis and Characterization of Novel aromatic-aliphatic poly(amide-imide-imide)s	1999. 3. 12	264, 30-38,	Wiley-VCH Verlag	독일	등재
Angew. Makromol. Chem	Synthesis and Characterization of new Poly(amideimide)s by direct polycondensation of diamine containing diimide group and diacids using thionyl chloride	1998. 12. 23	259, 39-44,	Wiley-VCH Verlag	독일	등재
계: 건수	7건					

○ 학술회의발표실적(필요시별지사용)

학술회의 명칭	제목	게재연월일	호	발 행 기 관	국 명
대한화학회	Structural Polymers	2000년 4월 21-22일	87(1)	대한화학회	한국
한국고분자학회	Synthesis and Properties of soluble High contents Imide groups	2000년 4월 14일	25(1)	한국고분자학회	한국
한국고분자학회	Memory effects in polyamide 66 : Processing history and crystallization rate	2000년 4월 14일	25(1)	한국고분자학회	한국
한국고분자학회	Crystallization behavior of polyamide 66 under high pressure	1999년 10월 15일	24(2)	한국고분자학회	한국
8회 석유화학강좌	The status and prospect of polyimides	1999년 9월 24-25일	-	대한화학회	한국
Asia polymer symposium	Synthesis and characterization of PI powders for molding articles	1999년 8월 8-13일	-	APOSM	중국
한국고분자학회	Synthesis and properties of soluble polyimides from diimide diamine containing isophorone unit and aromatic tetracarboxylicdianhydride	1999년 4월 16-17일	24(1)	한국고분자학회	한국
한국고분자학회	Synthesis of polyimide powders with high surface density by one step polymerization method	1999년 10월 16-17일	24(2)	한국고분자학회	한국
JEPO 26	Etude de la phase de solidification sous pression d'un polymère injecté	1998년 9월 21-25일	26	GFP	프랑스
계: 건수	8건				

3. 연구성과

※ 기술이전이나 기업화 완료(추진중 포함) 실적

4. 기술이전 및 연구결과 활용계획

가. 당해연도 활용계획(6하원칙에 따라 구체적으로 작성)

현재 양산용 600L 반응기를 보유한 (주) 코오롱이 기기코팅용 PAI를 사업화 추진하고자 함. 현재시점에서는 User 승인 및 판매연결을 위한 Feasability study가 진행중인지만 국내외 기기코팅용 PAI 판매가가 하락하여 본격적인 상업화에 문제가 있음.

나. 활용방법

기기코팅용 PAI의 판매가 하락에 따른 경제성 확보를 위하여 기존 일본산 원료를 중국산 저가 원료로 대체하는 연구를 2003년까지 완료하여 2004년 부터 본격적인 상업생산을 추진하고자함. 기기코팅용 원료대체 연구가 마무리되는 2003년 후반기 부터 성형용 원료대체 연구를 추진하여 2004년중반에 마무리 하고자 함.

다. 차년도이후 활용계획(6하원칙에 따라 구체적으로 작성)

(주)코오롱은 국내외 사용업체에 지속적인 샘플 공급을 통해 User 평가를 통하여 Approval을 획득한 후 판매연결까지 완전상업화를 2004년도까지 실시하여 기기코팅용 PAI 사업화를 본격화하고자 함. 기기코팅용 PAI사업이 안정화되는 2005년- 2006년에 성형용 PAI 사업을 본격 추진할 예정임.

5. 기대효과

- 국내에서는 생산기술이나 생산실적이 전혀 없는 고내열 고분자소재인 PI계 수지의 경제적인 신규 제조기술을 개발, 상업화를 추진함으로써 국내 고성능 내열고분자 산업 및 관련분야 후방산업의 발전에 기여할것으로 판단됨.
- 본 연구에서 확립된 PI계 수지 제조 및 응용기술을 바탕으로 PI계 수지의 최초 국산화 및 PI Film등의 개발로 기술을 확대함으로써 수송기기, 전기, 전자, 통신 등의 국내관련산업의 발전 및 수출에 의한 국제수지 개선에 크기 기여할것으로 판단됨.

(단위: 백만원)

항목	수입대체(국내시장)	수출증대(해외시장)	비고
성형용	1,000 (2,000)	5,600 (56,000)	국내시장 50%점유 해외시장 10%점유
기기 코팅용	400 (800)	2,850 (28,500)	
매출액	국내 1,400	수출 11,300	합계 12,700

6. 문제점 및 건의사항(연구성과의 제고를 위한 제도·규정 및 연구관리 등의 개선점을 기재)

[첨부2]

기술 요약서

■ 기술의 명칭

1. 성형용 PAI 수지 중합 기술, 성형용 PAI 수지 Formulation 기술, 성형용 PAI 수지 가공기술
2. 기기코팅용 PAI 수지 중합기술
3. 무오일 베아링용 PAI수지 중합기술, 무오일 베아링용 PAI수지 Formulation기술
4. 피막형 고체 윤활제용 PAI수지 중합기술, 피막형 고체 윤활제용 PAI수지 Formulation 기술

■ 기술을 도출한 과제현황

과제관리번호	01-G-06-01-A-33			
과제명	선도기술개발사업			
사업명	정보·전자·에너지 첨단소재 개발 사업 과제			
세부사업명	수송기기 내열 부품용 폴리이미드(PI)계 수지개발에 관한 연구			
연구기관	(주) 코오롱 중앙기술원		기관유형	
참여기관(기업)	(주) 코오롱			
총연구기간	'98. 9. 1. - '02. 8. 31.			
총연구비	정부(1,432,407)천원 민간(1,430,000)천원 합계(2,862,407)천원			
연구책임자 1	성명	강 충 석	주민번호	
	근무기관 부서	(주)코오롱중앙기술원 중앙연구소	E-mail	cskang@kolon.com
	직위/직급	실장/책임연구원	전화번호	
연구책임자 2	성명	최 길 영	주민번호	
	근무기관 부서	한국화학연구원 화학소재부	E-mail	kychoi@krict.re.kr
	직위/직급	부장/책임연구원	전화번호	
실무연락책임자	성명	강 충 석	소속/부서	(주)코오롱중앙기술원 중앙연구소
	직위/직급	(주)코오롱중앙기술원 중앙연구소	E-mail	cskang@kolon.com
	전화번호	실장/책임연구원	FAX	
	주소	(449-797) 경기도 용인시 구성읍 마북리 207-2 코오롱중앙기술원 중앙연구소		

■ 기술의 주요내용

[기술의 개요]

폴리이미드계 수지는 열적, 기계적 성질이 우수하여 내열부품용 성형품, 내열코팅용 접착수지 등으로 사용되는 수지이다. 특히, 폴리아미드이미드 수지는 사슬구조내에 이미드 뿐만이 아니라 아미드기를 도입하여 우수한 물성외에도 완전 고리형 폴리이미드에서는 구현하기 어려운 가공성을 가지고 있다. 특히, NMP 등과 같은 용매에 대한 용해도가 우수하고, 사출성형이 가능하여 사용범위가 넓은 장점을 가지고 있다. 그러나, 국내에서는 이와같은 폴리아미드이미드 수지가 생산되지 않아 전량수입에 의존하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 폴리아미드이미드 수지의 생산기술을 실험실 단계에서 양산단계까지 추진하여 국산화하고자 하였다. 또한, 폴리아미드이미드 수지는 그 용도에 따라 다양한 첨가제를 함유한 컴파운드로 널리 사용되기 때문에 이에 따른 컴파운딩 기술의 개발이 수반되어야 하였다. 그리고, 내열성이 우수한 재료므로 그 가공 온도와 압력또한 범용 폴리머와는 다르므로 고온고압 가공기술이 또한 연구되었다. 이를 통해 성형용 PAI 수지 기술, 기기코팅용 PAI 수지 기술, 무오일 베아링용 PAI수지, 피막형 고체윤활제용 PAI 수지 기술 등이 개발되었다.

<기술적 특징>

(1) 폴리아미드이미드 중합기술이 양산단계까지 개발되었다. 실험실 단계부터 양산단계까지의 기술 개발이 지속적으로 추진되어 PAI의 물성발현의 핵심인 분자량 및 이미드화율의 조절이 자유로워 사용분야에 따른 대응이 쉬워 시장접근이 용이하다.

(2) 성형용 PAI 의 중합기술 뿐만이 아니라 컴파운딩 기술 및 성형가공 기술이 확립되었다. 성형용 PAI분야는 수지 자체의 물성뿐만이 아니라 컴파운딩, 성형가공 기술이 동시에 충족되어야 상업화 진행이 용이한데 본과제 개발기술은 이와 같은 요구사항을 만족하고 있다.

(3) 무오일 베아링용 PAI수지, 피막형 고체윤활제용 PAI 수지의 중합기술, 컴파운딩 기술이 개발되었다. 이들 분야는 수지 자체의 개발 뿐만이 아니라 최종 사용형태인 컴파운딩 기술이 동시에 개발되어야 한다. 컴파운딩 성질에 따른 수지의 분자량 조절이 필수적이므로 이에 대한 연구가 완료되어 있어 적용성이 우수하다.

[용도 · 이용분야]

(1) 성형용 PAI는 고내열성 경량소재로 사용된다. PAI는 압축성형, 사출성형이 가능하여 자동차 부품, 기어, 와셔 등의 소형 정밀제품으로 사용이 가능하다.

(2) 기기코팅용 PAI수지는 내열코팅소재로 사용된다. 주방기기 코팅, 전자렌지, 다리미 바닥 코팅, 자동차 머플러 코팅, 내열 방식 도료의 접착층 등으로 사용이 가능하여 적용범위가 넓다.

(3) 무오일 베아링용 PAI 수지는 베아링 코팅용으로 사용된다.

(4) 피막형 고체윤활제용 PAI 수지는 컴파운딩을 통해 고체윤활제로 사용되고 그 적용범위가 넓어지고 있다.

■ 기술의 분류

[기술코드] 3 3 1 (KISTEP 홈페이지 기술요약서용 기술분류표 참조)

[기술분야] (1개만 선택(∨로 표시)하여 주십시오)

☐ 정보산업 ☐ 기계설비 ☑ 소재 ☐ 정밀화학·공정 ☐ 생명과학
☐ 원자력 ☐ 자원 ☐ 에너지 ☐ 항공·우주 ☐ 해양
☐ 교통 ☐ 보건·의료 ☐ 환경 ☐ 기초·원천 ☐ 기타

[기술의 활용유형] (1개만 선택(∨로 표시)하여 주십시오)

☑ 신제품개발 ☐ 신공정개발 ☐ 기존제품개선 ☐ 기존공정개선
☐ 기 타 ( )

[기술의 용도] (복수 선택(∨로 표시)가능합니다)

☐ 기계설비 ☐ 부품소자 ☑ 원료재료 ☐ 소프트웨어
☐ 가공처리기술 ☐ 자동화기술 ☐ 불량률 감소 등 현장애로기술
☐ 제품설계기술 ☐ 공정설계기술 ☐ 기 타 ( )

■ 산업재산권 보유현황(기술과 관련한)

권리유형	명 칭	국가명	출원단계	일자	등록번호
특허	폴리이미드 나노컴포지트	한국	출원	2002.01.24	2002-04100
특허	폴리아미드이미드의 제조방법	한국	출원	2001. 12. 12	2001-78641
특허	신규 폴리이미드 기체분리막	한국	출원	2000.08.25 (공개일: 2002.03.04)	2000-49656
특허	ヘッドーテール構造を有する新規なポリアミドイミドとその製造方法	일본	출원	2000.06.29	2000-196851
특허	Novel PAI having HT backbone and process for preparing thereof	미국	출원	2000.06.28	09/605,026
특허	머리-꼬리 구조가 제어된 신규 폴리아미드이미드	한국	출원	1999.06.29 (특허결정: 2002.04.29)	99-25083

* '권리유형'란에는 특허, 실용신안, 의장, 컴퓨터프로그램, 노하우 등을 선택하여 기재
* '출원단계'란에는 출원, 공개, 등록 등을 선택하여 기재

권리유형	명 칭	국가명	출원단계	일자	등록번호
특허	시클로헥실리덴계 지방족 고리를 함유한 고내열성 신규 폴리아미드이미드 수지 및 그의 제조방법	한국	등록	2001.06.28	301884
특허	고분자량의 저결정성 방향족 폴리이미드 수지 분말의 제조방법	한국	등록	2000.11.09	280371
특허	直接重合法に よる ポリアミドイミド樹脂の 製造方法	일본	등록	2000.08.25	3,103,503
특허	Polyarylether containing N-substituted Imide Groups and process for Producing the same	미국	등록	2000.01.25	6,018,055
특허	N,N-치환기-1,2,4,5-디아미노-벤젠 유도체 및 그 제조방법	한국	등록	1999.11.26	245,229
특허	Process for preparing polyamideimide resins by direct polycondensation.	미국	등록	1999.09.21	5,955,563
특허	ポリアミドアミド酸 樹脂 初期重合體, それから製造 した 高耐熱性 ポリアミドアミド 發泡體 および それからの 製造方法	일본	등록	1999.09.17	2,980,017
특허	Verfahrenzur Herstellung von Polyamideimid-Harzen mit hohen molekular gewicht.	독일	등록	1999.07.08	440,409
특허	Cyclohexane-1,2,4,5-diimide Derivative and Process for Preparation The Same	미국	등록	1999.07.06	5,919,942
특허	高分子量 ポリアミミドイド 樹脂の製造方法	일본	등록	1999.07.02	2,947,094
특허	N.N-치환기-1,2,4,5-디이미도기를 갖는 폴리아미드 및 그 제조방법.	한국	등록	1999.06.24	221,030
특허	N,N'-디이미드 치환기를 가진 신규 폴리아미드와 그의 제조 방법	한국	등록	1999.05.21	215,093
특허	Polyamideimidharze, die Isophorondiamin enthalten	독일	등록	1999.05.12	4,423,349
특허	시클로헥산 카르복실산디이미드 유도체와 제조방법	한국	등록	1999.01.12	188,347
특허	N-치환 이미드기를 가진 신규 폴리아릴레이트 및 그의 제조방법.	한국	등록	1999.01.12	188,336
특허	직접중합방법에 의한 폴리아미드이미드 수지의 제조법	한국	등록	1998.12.24	1,185,456
특허	Polyamideamic Acid Resin Prepolymer, High Heat Resistant Polyamideimide Foams prepared Therform, and process for preparing Them	미국	등록	1998.10.20	5,824,766

■ 기술이전 조건

이전형태	□ 유상 □무상	최저기술료	천원
이전방식	□ 소유권이전 □ 전용실시권 □ 통상실시권 □ 협의결정 □ 기타( )		
이전 소요기간	년 개월	실용화예상시기	년도
기술이전시 선행요건			

* 기술이전시 선행요건 : 기술이전을 위한 사전준비사항(필수 설비 및 장비, 전문가 확보 등)을 기술
* 실용화예상시기 : 기술을 활용한 대표적인 제품이 최초로 생산이 시작되는 시기를 기재

■ 기술의 개발단계 및 수준

[기술의 완성도] (1개만 선택(∨로 표시)하여 주십시오)

	① **기초, 탐색연구단계** : 특정용도를 위해 필요한 신 지식을 얻거나 기술적 가능성을 탐색하는 단계
	② **응용연구단계** : 기술적 가능성의 실증, 잠재적 실용화 가능성의 입증 등 실험실적 확인 단계
	③ **개발연구단계** : Prototype의 제작, Pilot Plant Test 등을 행하는 단계
∨	④ **기업화 준비단계** : 기업화에 필요한 양산화 기술 및 주변 기술까지도 확보하는 단계
	⑤ **상품화 완료단계**

[기술의 수명주기] (1개만 선택(∨로 표시)하여 주십시오)

	① **기술개념 정립기** : 기술의 잠재적 가능성만 있는 단계
	② **기술실험기** : 기술개발에 성공했으나 아직 실용성, 경제성 등이 확실치 않은 단계
	③ **기술적용 시작기**: 최초의 기술개발국에서만 활용되고 있는 단계
∨	④ **기술적용 성장기**: 기술개발국 및 일부 선진국에서 활용되고 있는단계
	⑤ **기술적용 성숙기**: 선진국사이에서 활발한 기술이전이 일어나며, 기술의 표준화가 되어가는 단계
	⑥ **기술적용 쇠퇴기**: 선진국에서 개도국으로 기술이전이 활발하게 일어나고, 선진국에서는 기술의 가치가 저하되나, 개도국에서는 아직 시장의 가치가 높은 기술

[기술발전 과정상의 기술수준] (1개만 선택(∨로 표시)하여 주십시오)

	① **외국기술의 모방단계** : 이미 외국에서 개발된 기술의 복제, reverse Eng.
∨	② **외국기술의 소화·흡수단계** : 국내시장구조나 특성에 적합하게 적응시킴
	③ **외국기술의 개선·개량단계** : 성능이나 기능을 개선시킴
	④ **신기술의 혁신·발명단계** : 국내 최초로 개발

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

[기술개요]

기술명	
개발단계	□ 연구개발 계획 □ 연구개발 중 □ 연구개발 완료
기술개요	

[기술을 도출한 과제현황]

과제관리번호	01-G-06-01-A-33			
과제명				
사업명				
세부사업명				
연구기관			기관유형	
참여기관(기업)				
총연구기간				
총연구비	합계 : ( )백만원 - 정부 : ( )백만원 민간 : ( )백만원			
연구책임자	소속		성명	
	전화번호		E-mail	
연구개발 주요내용				