

과제명	고내구성 고내열성 폴리벤지미다졸 소재
------------	-----------------------------

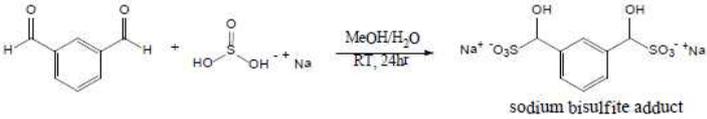
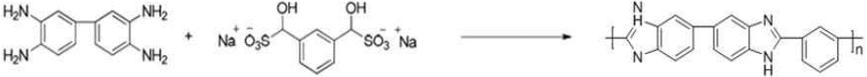
1. 과제 개요

사업명	소재부품기술개발	과제번호	10050348
과제명	고내구성 고내열성 폴리벤지미다졸 소재		
주관기관	한국과학기술연구원	총괄책임자	김형준
참여기관 (책임자)	경상대학교 산학협력단 (남상용)		
총수행기간	2014. 9. 1. ~ 2016. 8. 31.		

2. 기술개발 개요

<ul style="list-style-type: none"> ◦ ◦ ◦ 	<p>현재 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 산업은 시장성을 인정받아 활발한 거래가 이루어지고 있으나, 특히 PEEK, PBI의 경우 해외의 선진기업들이 원천특허를 보유함으로써 시장을 주도적으로 이끌어 가고 있으며, 현재 국내시장 또한 전량 수입에 의존하고 있어 이를 해결하기 위한 방안 모색이 시급함.</p> <p>폴리벤지미다졸(Polybenzimidazole; PBI)은 현존하는 고분자 중 최고의 내열 성능을 지닌 열가소성 엔지니어링 플라스틱으로써, Duratron, Celazole, PBI Max 등의 여러 가지 상품명으로 생산 판매되고 있음.</p> <p>폴리벤지미다졸의 응용 분야로는 1990년대 초반까지는 내열성 소재로써 항공/우주선 및 소방관의 장비에 주로 이용되었으나, 이후 집중적인 연구를 통해 기체분리막, 연료전지용 전해질막, 반도체 패키징 소재, 코팅/접착제용 소재로써의 활용 영역이 점점 넓어가고 있음. 특히 반도체 wafer오염방지부품, 항공기 부품, 초내열성 기계부품 등과 같은 안전을 최우선으로 하는 고부가가치 분야에 적용이 가능하며, 향후 시장이 점차 확대될 것으로 기대됨.</p>
---------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

3. 개발결과 요약

키워드	폴리벤지미다졸(PBI), 유리전이 온도, 고내열성 열가소성 수지, 테트라아민 단량체, 다이 카복시 단량체
핵심기술	온화한 조건에서 PBI의 신규 제조기술 개발 및 molding 공정을 이용한 고강도 PBI 복합소재 개발
최종목표	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 합성 및 가공이 용이한 폴리벤지미다졸 소재 개발 ◦ 대량 합성이 용이한 폴리벤지미다졸 제조 기술 설계 ◦ 고강도 폴리벤지미다졸 합성: 인장강도 160 MPa 이상, 모듈러스 6,500MPa 이상 ◦ 밀도: 1.25 g/cm³ 이상 ◦ 유리전이온도: 430 °C 이상 ◦ 고분자용액 농도: 15% ◦ 분자량: 30,000g/mol 이상 ◦ 수율: 90% 이상
개발내용 및 결과	<p>1. 온화한 조건에서 PBI의 신규 제조기술 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 신규 단량체 (Isophthalaldehyde bisulfite adduct) 합성 및 정제를 통한 최적화 <div style="text-align: center;">  <p>sodium bisulfite adduct</p> </div> <p style="text-align: center;">Scheme 1. Isophthalaldehyde bisulfite adduct 합성</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 신규 단량체 (Isophthalaldehyde bisulfite adduct)를 이용한 유기 용매 상 PBI 합성 <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">Scheme 2. Polybenzimidazole 합성</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 신규 PBI 고분자 최적화 및 대용량 합성기술 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 밀도: 1.32 g/cm³ - 유리전이온도: 430°C, - 고분자용액 농도: 15% 이상 - 분자량: 78,000 g/mol 이상 (Mn 기준) - 수율: 91% 이상 - 인장 강도 : 101Mpa (polymics(USA) PBI(상용막)=104Mpa 로 동일 성능수준; 카달로그상 155Mpa로 측정치와 차이가 있음) - 대용량 합성 조건 확립: 초기 10g 반응 → 현재 180g 반응조건 확립 - 최종 목표 100% 이상 달성함. - 신규 합성 및 정제기술 지식재산권 확보

	<p>2.molding 공정을 이용한 고강도 PBI 복합소재 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - celazole(상용 PBI 고분자 powder)로 압축성형한 복합체: 압축강도: 230 Mpa, 압축 모듈러스: 6,500 - 마일드한 조건으로 합성된 신규PBI로 압축성형한 복합체: 압축강도: 250 Mpa, 압축 모듈러스: 6,898 - 신규PBI에 카본나노튜브(MWCNT) 도입하여 압축성형한 복합체: 압축강도 195Mpa, 압축모듈러스: 8188 - 신규PBI에 그래핀옥사이드을 도입하여 압축성형한 복합체: 압축강도 348Mpa, 압축모듈러스: 14,682 - 최종 목표 100% 이상 달성함. - 복합체 제조기술 지식재산권 확보
<p>기술개발 배경</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 현재 생산되고 있는 폴리벤지미다졸은 polyphosphoric acid(PPA) 나 P₂O₅와 CH₃CO₂H의 혼합물을 용매로 이용해 중합되고 있음. 하지만 이들 용매는 산성이 매우 강하여 대량 생산이 어렵다는 단점이 있음. 또한 이러한 합성 방법은 고분자의 중합 이후에 alkalization과 같은 복잡한 workup 단계를 거쳐야 함. ◦ 폴리벤지미다졸의 대량 생산과 더불어 강산용매를 사용하지 않는 환경 친화적인 합성 방법이 개발되는 경우, 현재 널리 이용되고 있는 PEEK나 PI를 대신할 수 있을 수 있을 뿐만 아니라, 추후 고분자가 이용되지 못했던 극한의 조건에서도 폴리벤지미다졸이 이용될 수 있는 가능성이 매우 높다고 판단됨. 특히 고분자 중합 이후 고분자의 isolation 과정 없이 고분자를 salt-free fiber의 형태로 얻는 경우 그의 활용성은 상당히 높다고 생각됨.
<p>핵심개발 기술의 의의</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 본 기술은 기존의 합성 방법에 비해 훨씬 산성 분위기가 약한 반응 조건에서 중합이 이루어지고, alkalization과 같은 후처리 없이 폴리벤지미다졸을 대량 생산할수 있는 기술을 개발하고, 이와 더불어 생산된 폴리벤지미다졸의 활용성을 높이기 위한 molding 공정을 이용해 새로운 복합체 제조 기술을 개발하여, 폴리벤지미다졸의 응용 범위를 확대하였음. 특히 개발 기술의 원천 특허를 국내 및 해외 출원함으로써, 폴리벤지미다졸 소재의 국산화를 실현하였음.
<p>적용 분야</p>	<p>① 절삭가공부품</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 폴리벤지미다졸 절삭가공품의 경우 400 ℃이상에서도 안정적이며 대략 500 ℃까지도 큰 열화나 연화 없이 모양새를 유지할 수 있음. 또한 가교 된 폴리벤지미다졸의 경우, 강한 유기용매에도 전혀 녹지 않고 고유의 물성을 유지 할 수 있음. ◦ 고온의 환경에서 사용되는 부품 또는 용매를 많이 사용하는 공정에서 영향을 받거나 변형 될 수 있는 고분자재료 또는 금속대체제로 사용 할 수 있음. ◦ 최근 우주항공분야에서 항공기 엔진 근처의 내열부품 또는 고온의 액체가 흐르는 관의 연결부와 같은 부분에 주로 사용되고 있고 유리섬유, CNT와 같은 보강제를 도입하여 더욱 높은 물성이 요구되는 분야로의 적용이 점점 확대되고 있음. <p>② Membrane 소재</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 폴리벤지미다졸은 우수한 내열성과 기계적, 화학적 물성을 포함하여 몇 가지 고유한 특성을 토대로 최근 분리막 분야에서도 유망한 재료로 인정받고 있음. ◦ 산처리를 통해 발생하는 프로톤전도도를 이용하여 기존 고분자 전해질연료전지의 단점을 극복할 수 있는 고온형 고분자 전해질연료전지

	<p>에 적합한 재료로 각광받고 있음.</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 폴리벤지미다졸계 분리막 고유의 치밀한 구조로 인한 높은 수소선택성으로 기존 팔라듐계 세라믹 분리막이 지배하던 수소분리 분야에 유기 고분자의 장점을 살릴 대안이 제시되고 있음. ◦ 가교 폴리벤지미다졸의 우수한 용매저항성을 이용하여 기존 폴리이미드 계열 나노여과막보다 우수한 물성을 가지는 재료로써 많은 연구가 이루어지고 있음. 이는 의약산업 및 여러 분야의 공정에서 수득율과 공정 비용감소에 긍정적인 효과를 불러올 것이라 기대 됨. <p>③ 필름, 코팅소재로서의 활용을 위한 가공조건 확립 및 잠재적 활용 가능</p>
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

4. 기술 및 경제적 성과

기술적 성과	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 신규 PBI 고분자 물성 <ul style="list-style-type: none"> - 밀도: 1.32 g/cm³ - 유리전이온도: 430 ℃, - 고분자용액 농도: 15% 이상 - 분자량: 78,000 g/mol 이상 (Mn 기준) - 수율: 91% 이상 - 인장 강도 : 101Mpa (polymics(USA)(상용막)=104Mpa 로 동일 성능수준) - 본 기술로 제조된 폴리벤지미다졸 고분자는 세계 최고수준 대비 약 105 % 이상의 높은 물성을 나타냄 (정량적 목표항목 참고) ◦ molding 공정을 이용한 고강도 PBI 복합소재 개발 <ul style="list-style-type: none"> - celazole(상용 PBI 고분자 powder)로 압축성형한 복합체: 압축강도: 230 Mpa, 압축 모듈러스: 6,500 - 마일드한 조건으로 합성된 신규PBI로 압축성형한 복합체: 압축강도: 250 Mpa, 압축 모듈러스: 6,898 - 상용소재 대비 약 106% 이상의 높은 물성을 나타냄 ◦ 국산화율: 100% ◦ 국내특허 4건 출원 완료 ◦ 해외특허 1건 출원 완료
경제적 성과	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 기존 공정에 비해 강산용매를 사용하지 않고, 저온에서 합성가능한 제조기술로써, 친환경, 저탄소 합성 공정 개발 ◦ 본 과제를 통하여 확보된 PBI 제조기술 및 압축성형 복합체 제조 기술의 국산화를 통한 원자재 가격절감에 기여

5. 파급 효과 및 기대 효과

파급 효과	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 폴리벤지미다졸은 소재 자체의 우수한 내열성과 기계적 물성, 내화학성 등으로 많은 분야에 이용가치가 높은 소재임. ◦ 본 과제를 통하여 확보된 원천기술의 적용으로 폴리벤지미다졸 소재의 가격절감 ◦ 방화복, 방열보호복과 같은 섬유소재외의 안정성이 중요시되는 항공우주분야, 기계부품분야 등 다양한 응용분야로의 확대
-------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

기대 효과	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 국산 폴리벤지미다졸 소재 상용화 촉진, 수입에 의존하던 폴리벤지미다졸 소재의 수출로 해외경쟁력 확보, 관련 산업체의 경영수지 개선 ◦ 기존 공정에 비해 용이한 대량생산 공정을 통한 제조업의 경쟁력 확보
-------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

6. 해당 기술, 제품의 시장 현황

국내 시장	현재 국내시장은 약 59억의 시장을 형성하고 있으며, 향후 10년 후에는 330억의 시장을 형성할 것으로 예측됨 (CAGR 17%, Source: QYR Research).
해외 시장	현재 슈퍼 엔지니어링 플라스틱의 수요는 점점 늘어나고 있으며, 특히 극한 조건에서 이용되는 고분자의 수요는 더욱 커져가고 있음. 폴리벤지미다졸의 세계시장은 고분자 수지, 섬유, 필름 등을 통하여 약 500억의 시장을 형성하고 있으며, 향후 10년 후에는 전세계적으로 약 3,000억의 시장을 형성할 것으로 예측됨(CAGR 17%, Source: QYR Research).

7. 제품 사진

