

특수 엔지니어링 플라스틱

김 낙 중

서 론

엔지니어링 플라스틱이란 폴리에틸렌 등의 범용 열가소성 수지에 비해 기계적, 열적, 화학적 특성이 우수하여 기존의 금속 재료를 대체하여 다양한 종류의 구조재나 하중 지지재로 사용될 수 있는 플라스틱 소재를 지칭한다. 이러한 엔지니어링 플라스틱은 다시 그 특성에 따라 범용 엔지니어링 플라스틱과 특수 엔지니어링 플라스틱으로 크게 분류할 수 있다 (Table 1). 범용 엔지니어링 플라스틱이란 이미 알려진 폴리에스터, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 변성PPO 등 소위 5대 엔지니어링 플라스틱을 말하며, 이들은 기계적, 화학적, 전기적, 열적 성질과 가격 등이 적당하게 조화되어 있어 엔지니어링 플라스틱 수요의 대부분을 차지하여 전세계적 생산량은 이미 종류 당 수십만 톤에 달하고 있다. 이에 비해 특수 엔지니어링 플라스틱은 범용 엔지니어링 플라스틱의 일반적 성질에 비하여 어느 특정한 성질이 아주 우수한 엔지니어링 플라스틱을 지칭하며 현재 상품화되어 있는 것들은 주로 플라스틱의 최대 약점인 열적 성질을 크게 보완시켜 연속 사용 온도가 150℃를 능가하는 내열성 엔지니어링 플라스틱의 개발이 주류를 이루고 있으며, 또한 내열성 및 내화학성을 겸비한 불소계 elastomer (FE)와 폴리아미드 TPE를 필두로 한 열가소성 elastomer의 시장이 확장되어 가고 있다. 이러한 특수 엔지니어링 플라스

틱의 종류, 개발 회사, 개발 연도를 살펴보면 Table 2와 같다. 그러나 이들은 그 사용 성능이 우수한 반면, 열성형 가공성이 나쁘며, 공업화 역사도 짧고 가격 또한 비싸 (범용 엔지니어링 플라스틱 가격의 2~10 배), 현재의 세계적 수요는 종류 당 만톤 규모에 미달하고 있으나 (Table 3), 산업의 고도화 및 정밀화 추세에 따라 앞으로 매년 20% 이상의 수요 증가율이 예상되고 있다.

특수 엔지니어링 플라스틱의 필요성

우리의 의식 수준이 향상되고 산업 경제가 고도로 발전함에 따라 제품의 소형화, 경량화, 에너지의 절감 및 대량 생산에 필요한 가공성 향상, 소비자 기호의 다양화 등의 추세로 재료에 대한 사회적 욕구가 고도화되었다. 따라서 엔지니어링 플라스틱의 개발도 눈부신 발전을 거듭하여 기계, 전기, 전자, 자동차, 우주 항공, 건축, 스포츠 등 거의 모든 분야에서 기본 소재로 활용되고 있다. 그러나 플라스틱 재료의



김 낙 중

1973 서울대 화학과 (B.S)
1978 서울대 화학과 (M.S)
1983 Univ. of Texas at Austin
화학과 (Ph.D)
1983~ KIST 기능성고분자연구실
현재 (책임연구원)

한국과학기술연구원, 고분자화학연구실 (Nakjoong Kim, Polymer Chem. Lab., Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131 Cheongyang, Seoul 130-650, Korea)

Table 1. Classification of Engineering Plastics

수지명	약 호
5대 범용 엔지니어링 플라스틱	
폴리아미드(Polyamides)	PA
Nylon 6	
Nylon 6/6	
폴리에스테르 (Polyesters)	
Polyethylene terephthalate	PET
Polybutylene terephthalate	PBT
폴리아세탈 (Polyacetal)	POM
폴리카보네이트(Polycarbonates)	PC
변성 PPO(Modified polyphenylene oxide)	m-PPO
특수 엔지니어링 플라스틱	
폴리설향계	
폴리설향(Polysulfone)	PSF
폴리에테르설향(Polyethersulfone)	PES
폴리아릴설향(Polyarylsulfone)	PAS
폴리페닐렌설향(Polyphenylene sulfide)	PPS
폴리이미드계	
폴리이미드(Polyimide)	PI
폴리아미드이미드(Polyamideimide)	PAI
폴리에테르이미드(Polyetherimide)	PEI
폴리에테르에테르케톤(Polyetherether ketone)	PEEK
방향족폴리에스테르	
폴리아릴레이트(Polyarylate)	PAR
액정형 고분자(Liquid crystalline polymer)	LCP
불소계 Elastomer(Fluoroelastomer)	FE
열가소성 Elastomer (Thermoplastic elastomer)	TPE

양호한 성형 가공성은 내열성이 요구되는 분야에는 치명적인 약점이 되고 있다. 따라서 내열성이 향상된 플라스틱 재료의 개발은 금속 및 세라믹 재료를 대체하기 위해 필수적으로 해결되어야 할 문제이며 특히 전기, 전자 부품 및 우주 항공 산업의 발달과 병행하여 그 수요는 급격하게 증가하고 있다. 예를 들어 전기, 전자 기기에서는 전기 절연 재료가 중요한 구성 요소로 되어 있으며, 전도성 재료, 자성 재료

Table 2. R & D History of Specialty Engineering Plastics

수지명	개발국가	개발회사	개발년도	상품명
PSF	미국	UCC	1965	Udel
PES	영국	ICI	1973	Victrex
PAS	미국	UCC	1973	Radel
PPS	미국	Phillips	1973	Ryton
PI	미국	Du Pont	1964	Kapton
PAI	미국	Amoco	1971	Torlon
PEI	미국	GE	1982	Ultem
PEEK	영국	ICI	1978	Victrex
PAR	일본	Unitica	1971	U-Polymer
LCP	미국	Carborundum	1972	Ekkcel
FE	미국	Du Pont 3M	1957	Viton Kel-F
TPE	유럽	Atochem SA	1980	Pebax

Table 3. World Consumption of Engineering Plastics (1986, 1000t)

	미국	서유럽	일본	합계
범용 엔지니어링 플라스틱				
폴리아미드	202	268	115	585
폴리카보네이트	163	103	58	324
폴리에스테르	52	35	49	136
폴리아세탈	53	85	90	228
변성 PPO	74	74	65	213
특수 엔지니어링 플라스틱				
PSF/PES*	6	1.2	0.6	7.8
PPS*	4.5	0.9	3	8.4
PEI	0.57	0.25	0.18	1.0
PEEK	0.05	0.11	0.05	0.2
PAR*	0.3		0.6	0.9
LCP	2.35	0.01	0.13	2.5
FE	2.7	2.1	0.75	5.5
TPE(폴리아미드TPE)	0.45	1.55		2.0

*1984년 통계

또는 반도체 소자와 밀착된 상태에서 사용되므로 기기의 가동 중 발생하는 열 또는 방전에 의한 내열성이 필요하다. 더욱이 최근에는 소형화, 경량화 및 대용량화의 추세에 따른 사용 기기의 발생 열량도 매우 커서, 절연 재료의 내열성 여부가 기기의 수명과 신뢰성에 직접적으로 영향을 주고 있다. 항공 산

Table 4. Thermal Properties and Prices of Fiber-reinforced Specialty Engineering Plastics (from database distributed by ICI and LNP)

종류	등급	열변형 온도 (°C)	최고연속 사용온도 (°C)	가격('87) (\$/kg)
PES	30% glass fiber	213	180	13.5
	30% carbon fiber	229	180	28.5
PSF	30% glass fiber	182	160	9.1
	30% carbon fiber	188	160	25.5
PPS	30% glass fiber	266	220	9.9
	30% carbon fiber	266	220	25.8
PEEK	30% glass fiber	288	220	45.5
	30% carbon fiber	316	220	75.0
PEI	30% glass fiber	207	170	10.8
	30% carbon fiber	216	170	26.3

업의 예를 들어 보면, 현재 런던과 뉴욕 간 운행되는 초음속 비행기인 Concord의 경우, 비행 중 동체 표면 온도는 약 110°C에 달하고 있으며, 만일 비행 속도가 음속의 3배 정도가 되면 표면 온도는 300°C 정도가 된다. 따라서 초음속 비행기에 쓰이는 재료는 그 물성을 110°C 이상에서 비행기의 수명인 약 30,000시간 이상을 유지할 수 있는 재료를 선택하여야 한다. 특수 내열성 엔지니어링 플라스틱의 최고 연속 사용 온도와 가격을 보면 Table 4와 같으며 이들의 연속 사용 온도와 인장 강도와의 관계를 Fig 1에 나타내었다.

특수 엔지니어링 플라스틱의 내열성 및 구조적 특성

내열성

특수 엔지니어링 플라스틱의 가장 중요한 특성은 내열성이다. 내열성이 좋다는 것은 높은 온도에서 강도 등, 기계적 물성을 유지해야 하고, 열분해에 대한 저항력이 커야 하며, 산화, 가수분해 등의 화학적 반응이 쉽게 일어나지 말아야 함을 의미한다. 이러한 내열성을 나타내는 척도로는 열변형 온도 (Heat Di-

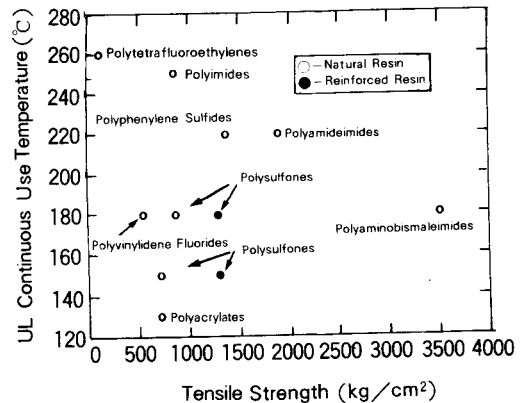


Fig. 1. UL continuous use temperature as a function of tensile strength (from Modern Plastics International)

stortion Temperature : HDT)와 UL 온도지수가 보편적으로 사용되고 있다. 열변형 온도란 일정 하중 (18.6 kg/cm²)을 시편에 가했을 때 변형이 시작되는 온도를 나타내고, UL 온도 지수는 10,000 시간동안 열처리한 후 물성이 50% 유지되는 온도를 나타낸다. 즉, 열변형 온도는 단기간의 내열성을 표시하는 척도이며, UL 온도 지수는 장기 사용에 있어서의 내열성을 표시하는 척도이다. 내열성이 좋다는 것은 이 두가지 척도가 모두 우수함을 말하며, 이를 위해서는 분자가 화학적 및 물리적으로 열에 안정하여야 한다. 따라서 내열성은 사용 물질의 분자 구조와 매우 밀접한 관계를 가지고 있다.

물리적 열안정성

고분자의 물리적 열안정성은 열변형 온도로 표시할 수 있으며, 이것은 고분자의 유리전이온도 (T_g) 및 용점 (T_m)에 의하여 결정된다. T_m을 높이기 위해서는 열역학적 개념으로는 용융 엔탈피를 크게 하거나 용융 엔트로피를 작게하는 것이 필요하다. 용융 엔탈피를 크게한다는 것은 분자간의 응집 에너지를 크게함을 의미하며, 이러한 목적으로는 고분자 사슬에 극성기를 도입하거나, 벤젠핵 사이의 상호 작용을 이용하여 분자간의 결합력을 커지도록 해주는 방법이 있다. 용융 엔트로피를 작게한다는 것은 분자의 회전 또는 운동을 억제함을 의미하며 결정화, 가교,

방향족 고리의 도입에 의한 사슬의 강직화 등의 방법이 보편적으로 이용되고 있다.

화학적 열안정성

고분자의 화학적 열안정성은 우선 열분해 온도를 측정하여 알 수 있으며, 기본적으로는 고분자 사슬의 원자간 결합 에너지와 관계가 있다. 즉, 내열성을 갖기 위해서는 분자를 구성하는 원자간의 결합 에너지가 큰 결합만으로 구성되어야 한다. 이것은 결합 에너지가 큰 C-F 결합을 갖는 불소 수지와 Si-O 결합을 갖는 규소 수지의 내열성이 좋은데서 잘 알 수 있다. 그러나 결합 에너지가 크더라도 산화나 rearrangement 반응 등에 의하여 낮은 에너지 조건 하에서 화학적 반응이 일어나는 경우에는 내열성이 떨어진다. 분자내에 방향족 고리가 있으면 공명 안정화 에너지에 의해 내열성이 증가한다. 또 다른 방법으로는 고분자 사슬을 사다리형으로 만들어 결합 중에서 일부가 끊어지더라도 고분자 사슬 자체는 연결되어 있는 구조를 갖도록 하여 내열성을 증가시킬 수도 있다.

구조적 특성

물리적 열안정성 및 화학적 열안정성을 나타내기 위해서는 결론적으로 다음과 같은 구조를 가져야 함을 알 수 있다.

a) 고분자 주사슬이 방향족 고리로 형성되어 있고, 이들이 파라-위치로 연결되어 있을 때 열적으로 가장 안정하다. 이러한 구조는 또한 연화점이 높고 용해도도 아주 작은 값을 보여준다.

b) 방향족 고리에 다른 치환체가 없는 경우 가장 좋은 열안정성을 나타내며, 수소 원자 대신에 다른 원자나 기가 치환되어 있으면 화학적 열안정성이 저하된다.

c) 가공성을 향상시키기 위해서는 방향족 고리 사이에 유연한 결합기를 도입시켜야 하지만 이때 열안정성은 감소한다. 열안정성에 영향이 비교적 적은 열결기에는 $-CO-$, $-COO-$, $CONH-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-(CF_2)_n-$ 등이 있다.

d) 이론적으로는 “사다리형” 또는 “double strand형” 고분자가 직쇄형 고분자보다 안정하나, 실

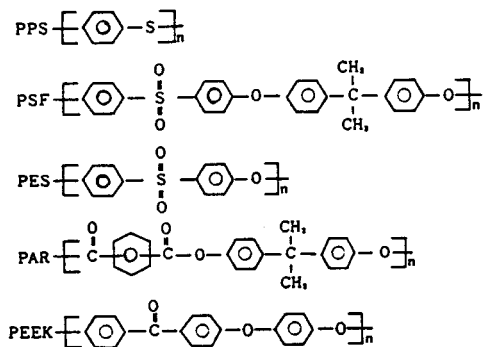


Fig. 2. Molecular structure of repeating unit of specialty engineering plastics

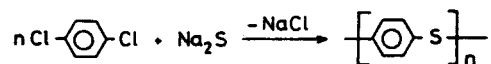
제적인 면에서는 완전한 사다리형 고분자의 합성은 매우 힘들다. 현재 개발되어 시판되고 있는 특수 엔지니어링 플라스틱은 앞에서 언급한 바와 마찬가지로 모두 방향족 group이 한가지 또는 두가지 이상의 유연한 연결기를 포함하는 구조를 가지고 있으며, 연결기의 종류에 따라 독특한 특성을 나타낸다 (Fig 2).

특수 엔지니어링 플라스틱의 합성 및 개발 현황

폴리페닐렌설파이드 (PPS)

PPS는 1967년에 합성법이 개발되어 1973년에 Phillips Petroleum 사에 의하여 상품화된 이래 독점적으로 생산되어 오다가, 1985년에 기본 특허가 만료된 후 주로 일본에서 연이어 기업화되고 있다 (Table 5).

PPS는 파라디클로로벤젠과 Na_2S 의 축중합법에 의하여 만들어진다.



PPS의 특징은 뛰어난 열안정성, 난연성, 내약품성 등을 들 수 있다. 열변형 온도는 $260^\circ C$ 이며 연속 사용 온도는 제품의 두께 및 목적에 따라 $200 \sim 240$

℃로 PEEK에 다음가는 아주 좋은 내열성을 보여준다. 결정화도가 아주 좋고 용점이 280℃로 높다. 또한 PPS는 내약품성이 아주 우수하여 200℃ 이하에서는 PPS 수지를 용해시킬 수 있는 유기 용제가 아직까지 발견되지 않았으며, 불소 수지에 버금가는 내약품성을 가지고 있다. 더우기 PPS는 자신이 난연성을 가지고 있어 난연제를 첨가하지 않아도 UL-94 VO의 최고의 난연성을 나타내므로 난연제에 의한 부식, 가스 발생, 기계 강도의 저하 등의 문제가 없어 전자 부품으로 사용하기에 적당하다. PPS는 유리 섬유 및 무기 물질과 컴파운드시켜 사용되고 있으며,

Table 5. Manufacturers of PPS Base Resin

회사명	국가명	공업화	생산능력	상품명
Phillips	미국	1971	7500t	Ryton
Toso-Susteel	일본	1986	3000t	Susteel
구레아 화학	일본	1987	3000t	구레아 PPS
토프렌	일본	1987	3600t	토프렌
도레·필립스	일본	1987	7500t	트레리너

이들의 종류 및 함량에 따라 많은 종류의 등급품이 판매되고 있다 (Table 6). 사출 성형용 PPS 컴파운드의 주용도는 전기, 전자 부품과 기계 부품이다. 유리 강화 등급은 주로 컴퓨터, 전자 부품에 사용되며, 유리 및 무기물로 보강된 것은 모터-브러쉬 등 고전력용 구조물에 적당하다. 또한 PPS의 고온에서의 내약품성으로 석유 화학 공장의 설비용 부품에

Table 6. PPS Compounding Company

회사명	상품명	Base Resin 공급원
Toso. susteel	Susteel	Toso. susteel
대일본 Ink	다이콤포	Phillips
아사히 Glass	아사히 PPS	Phillips
신에쓰 Polymer	신에쓰 PPS	Phillips
주우 bakelile	스미콘 FM	Phillips
도레	트레리너	도레·필립스
Polyplastics	포도론	구레아화학
데카	데카 PPS	토프렌
우부홍산	우부 PPS	토프렌
Phillips Celanese		Fortron

Table 7. Typical Properties of Glass Reinforced PPS

ASTM Test	Properties	Glass-Reinforced			
		R-3	R-4	R-5	R-7
	Physical				
D792	Specific gravity	1.57	1.67	1.72	1.9
D570	Water absorption, 24h, 1/8-in. thk(%)	0.05	0.05	0.05	0.03
	Mechanical				
D638	Tensile strength(psi)	16,000	17,500	19,000	14,000
D638	Elongation at break(%)	1.0	0.9	0.8	0.7
D790	Flexural strength(psi)	19,500	26,000	28,000	23,000
D790	Flexural modulus(10^6 psi)	14	17	21	24
D256	Impact strength, Izod (ft-lb/in. of notch)	1.0	1.3	1.3	1.0
D785	Hardness, Rockwell M	120	123	123	121
	Thermal				
D696	Coef. of thermal expansion (10^{-5} in./in.-F)	1.7	1.6	1.5	1.1
D648	Deflection temperature(F) At 264 psi	500	500	500	500
D2863	Oxygen Index rating	46	47	48	53
	Electrical				
D149	Dielectric strength(V/mil)	450	450	450	450
D150	Dielectric constant, At 60Hz/1MHZ	3.9/3.8	3.9/3.8	4.0/3.9	5.1/4.6
D257	Volume resistivity, (ohm-cm)	1×10^{16}	1×10^{16}	1×10^{16}	5×10^{15}

Table 8. Market of PPS in Japan

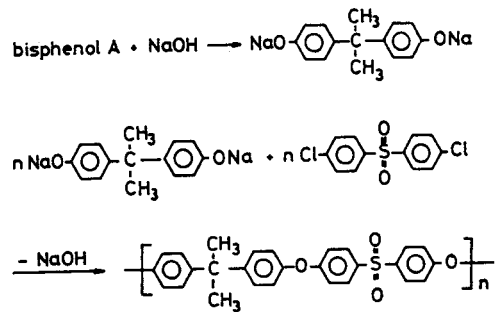
분야	구성(%)	용도 예
전기, 전자	40	스위치부품, 코넥터
자동차	30	배기가스 밸브, Distributor
정밀부품	20	복사기 및 카메라 부품
가전제품	10	헤어드라이어

사용되고, 배기 가스 및 각종 오일에 대한 내구성으로 자동차 후드 내의 각종 부품에 사용된다. 이렇게 PPS 수지는 다른 엔지니어링 플라스틱에 비하여 많은 장점을 갖고 있으며, 가격도 비교적 저렴하여 (7~10 \$/Kg) 현재 특수 엔지니어링 플라스틱 중에서 가장 수요가 많으며 매년 20% 이상의 높은 신장률이 계속되고 있어 5대 범용 엔지니어링 플라스틱에 이어 6번째의 범용 엔지니어링 플라스틱에의 지위를 점차 굳혀가고 있다. 일본의 경우 용도의 구성을 살펴 보면 connector, 전자레인저 부품, VTR 부품 등 전기·전자 부품에 40%로 가장 많이 사용되고 있으며, 배기 가스 순환 밸브, alternator 부품 등 자동차용 부품에 30% 정도 사용된다.

폴리설폰계 고분자

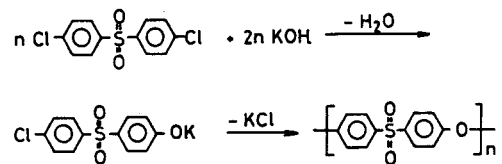
설폰계 엔지니어링 플라스틱에는 폴리설폰(PSF), 폴리에테르설폰(PES), 폴리아릴설폰(PAS) 등이 상업화되어 있다. 이들 설폰계 수지는 방향족 group이 설폰닐(-SO-) 또는 에테르(-O-) 결합에 의하여 연결되어 있으며 설폰닐기의 전자를 끌어당기는 힘에 의하여 화학적으로 매우 안정하고 특히 고온에서 내가수분해성을 나타내는 투명 비결정성 수지이다. 그러나 벤젠 고리가 설폰 그룹에 의해서만 서로 연결되어 있는 고분자는 열가소성을 나타내기에는 너무 rigid하므로 에테르 결합 같은 유연한 연결기를 일부 도입하여 열가소성을 부여한다.

Polysulfone (PSF) : PSF는 비스페놀 A의 염과 설폰계 단량체인 디클로로디페닐설폰(4,4'-DCDPS)의 축중합에 의하여 합성되며 비스페놀 A의 주요 생산업체인 UCC에 의하여 1965년에 UDEL이란 상품명으로 개발되었다.



PSF의 특징은 고온에서의 내약품성, 내가수분해성으로 특히 장시간에 걸쳐 그 물성이 잘 유지되는 투명 비결정성 수지로 응용 분야는 전기 전자 분야(connector 등), 의료 기기 분야(인공 호흡기), 가정 전기용품(커피 메이커, 전자 레인지 부품), 자동차 분야(오토휴즈) 등 광범위하다.

Polyethersulfone (PES) : PES는 1973년에 영국의 ICI사에서 Victrex란 상품명으로 개발한 투명 비결정성 수지로 4,4'-DCDPS와 KOH의 반응에 의하여 합성된다.



가격은 PSF보다 비싼 반면, 내열성은 더욱 우수하며 내가수분해성이 좋고 특히 난연성이 좋으며 고온에서의 내크립성은 아주 뛰어나다. 주 용도로는

Table 9. Industrial Status of Polysulfones

회사명	국가명	상품명	비고
UCC	미국	Udel	PSF
		Radel	PAS
		Mindel	PSF/ABS alloy
		Ucardel	PSF/SAN alloy
ICI	영국	Victrex	PES
3M	미국	Astel	PAS
BASF	미국	Ultrason	PES

전기·전자 부품, 광학 부품, 식품 가공 기기 부품, 의료 기기 부품, 금속 코팅용 등이다.

설펜계 고분자를 생산하는 업체 현황을 Table 9에 정리하였으며 이들의 물성은 Table 10에서 비교하였다.

일본의 경우 설펜계 수지 중 PSF와 PES만이 시장화되었으며 기본 수지를 수입하여 콤팩트디스크 판매했고 있다. 설펜계 고분자를 판매하고 있는 일본의 기업체를 Table 11에 정리하였으며 수요 현황은 Table 12와 같다.

폴리이미드계 고분자

이미드계 고분자는 이미드기를 연결기로 갖고 있는 엔지니어링 플라스틱으로 Du Pont에서 1960년대 초에 film용인 Kapton과 성형품인 Vespel을 시판한 것을 시초로 하고있다. 그러나 Du Pont의 PI는 성형성이 나빠 통상의 열가소성 수지에 사용되는 가공 기기를 이용할 수 없어 이후 성형성이 개량된 PAI가 Amoco사에서 개발되었으며, 최근 General Electric사가 10여년간의 연구 개발 끝에 Ultem이란 상품명으로 PES가 시판되었다. 한편 Rhone-Poulenc은

Table 10. Typical Properties of Polysulfones

ASTM	Property	PSF	PAS	PES
Physical				
D792	Specific gravity	1.24	1.37	1.37
D570	Water absorption, 24h, 1/8-in. thk(%)	0.3	0.40	0.43
Mechanical				
D638	Tensile strength(psi)	10,200	12,000	12,200
D638	Elongation at break(%)	50,100	40	40.80
D638	Tensile modulus(10^5 psi)	3.6	3.9	3.9
D790	Flexural strength(psi)	15,400	16,100	18,650
D790	Flexural modulus(10^5 psi)	3.9	4.0	3.8
D256	Impact strength, Izod (ft-lb/in. of notch)	1.3	1.6	1.6
D785	Hardness, Rockwell M	69	85	88
Thermal				
C177	Thermal conductivity (10cal-cm/s-cm C)	6.2	—	32.44
D696	Coef. of thermal expansion (10^{-5} in./in. -F)	3.1	2.7	3.1
D648	Deflection temperature(F) At 264 psi	345	400	398
D2863	Oxygen Index rating	30	33	34.38
Electrical				
D149	Dielectric strength(V/mil) short time.(1/8-in. thk)	425	383	400
D150	Dielectric constant, at 60Hz to 1MHZ	3.07~3.03	3.51~3.54	3.5
D257	Volume resistivity, (ohm-cm)	5×10^{16}	7.7×10^{16}	10^{17}

Table 12. Market of Polysulfones in Japan ('81)

(unit : ton)

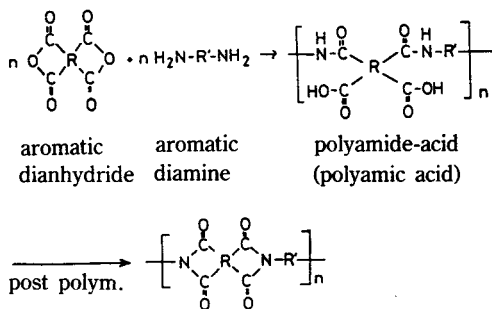
Table 11. Polysulfones Market Participants in Japan

회사명	상품명	시장화 년도	종류
ICI Japan	Victrex	1975	PES
Mitsui Toatsu Chemical	Victrex	1981	PES
Nissan Chemical	Udel	1978	PSF
Sumitomo Chemical	Victrex	1976	PES

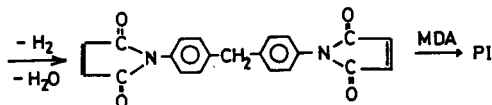
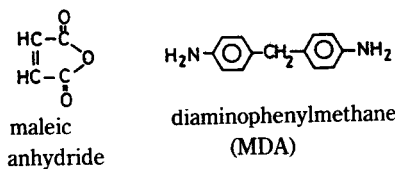
분 야	PSF	PES
전기, 전자부품	108	38
자동차 부품등의 공업용	144	12
정밀 기계 부품	30	15
의료기기	12	1
기 타	6	4

Polybismaleinimide (PBMI)를 개발하여 Kinel이란 상품명으로 시판하고 있다.

Polyimide (PI) : PI에는 열가소성 수지와 열경화성 수지가 있으며 내열성 및 난연성이 가장 우수한 엔지니어링 플라스틱이다. PI의 합성에는 축중합법과 부가 중합법이 있다. 1970년대 초반까지의 거의 모든 중합 공정은 축중합법이었으나 이후 성형의 어려움을 해결하기 위하여 부가 중합법이 개발되었다. 축중합법은 가용성 중간체의 형성과 후중합에 의한 고리화의 2단계를 거치게 된다.



이때 주로 쓰이는 diamine과 dianhydride의 종류를 Table 14에 표시하였으며 현재 시판되고 있는 축중합에 의한 PI의 종류나 Table 15에 정리하였다. 부가 중합법은 imide계 단량체를 직접 중합시키는 방법으로 단량체로는 주로 bismaleimide가 많이 쓰이고 있다.



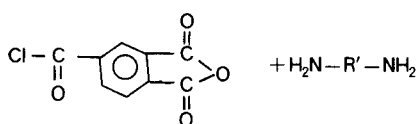
PI 성형물과 laminate의 연속 사용 온도는 250℃로 내열성 엔지니어링 플라스틱 중 가장 높으며 단시간

Table 13. Typical Diamine Precursors to C. Type Aromatic Polyimides

Structure	
Vil (R)	Name(abbreviation)
	m- or p-Phenylene diamine (MPD or PPD)
	1,5-Diaminonaphthalene
	m- or p-Xylylenediamine
	4,4'-Diaminodiphenyl ether (DAPE)
	4,4'-Diaminodiphenyl methane (DADM)
	4,4'-Diaminodiphenylsulphide (TDA) (thiodianiline)
	4,4'-Diaminodiphenylsulphone
	2,2'-Bis(4-aminopyrenyl)propane
	2,2-Bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane
	1,3-Di(3-aminophenyl)hexafluoropropane

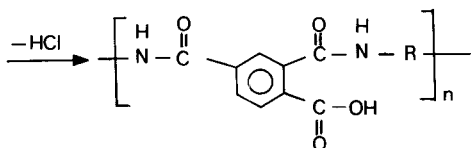
동안에는 -270℃에서 500℃ 정도 까지에도 견딘다. 또한 내마모성이 우수하며 마찰 계수가 매우 작고 고온 다습한 상태에서도 전기적 특성이 뛰어나다.

Polyamide-Imide (PAI) : PAI는 1971년에 Amoco사에서 개발된 사출 성형용 PI계 엔지니어링 플라스틱 (Torlon)으로서 전형적인 합성 방법은 trimellitic anhydride (TMA) 또는 그 유도체를 aromatic diamine과 축중합시킨다.

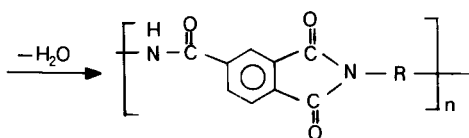


4-(chloro
anhydride formyl)phthalic

aromatic
diamine



polyamide acid (polyamide)



PAI는 PI에 비해 내열성이 약간 떨어지는 반면 성형성은 월등히 뛰어나며 내크립성은 열가소성 수지 중 가장 좋다. 또한 불꽃에 대하여 매우 강하고 연소시 연기가 거의 발생되지 않으며 내방사선성이 아주 우수하여 1000 Mrad의 방사선에도 잘 견딘다.

Table 14. Typical Dianhydride Precursors to C-Type Aromatic Polyimides

Structure VI(A)	Name(abbreviation)
	Pyromellitic dianhydride (PMDA)
	3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA)
	Bis(3,4-dicarboxyphenyl) ether dianhydride (DEDA)
	2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (HFDA)
	1,3-Bis(3,4-carboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (DBDA)
	3,3'-4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride and 2,2',3,3'-isomer
	2,3,6,7-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride and 1,2,5,6-isomer

Table 15. Commercially Available C-Type Thermoplastics

Name	Manufacturer/ Supplier	Available Form	Chemistry
NR-150	Dupont Fiberite Hexcel	Solution ; glass-and carbon tape prepreg	HFDE/aromatic diamines
PI-2080	Uphohn Co.	Solution ; molding resin	BTDA/mixed di-isocyanates
Torlon	Amoco LNP Corp.	Molding resins, glass, carbon, PTFE reinforced	TMA(or derivative)/aromatic diamine
AI	Amoco	Solution	TMA(or derivative)/aromatic diamine
Derimid 500	Rhone-Poulenc	Solution ; adhesive varnish	TMA(or derivative)/aromatic diamine
Kermel	Rhone-Poulenc	Fiber	TMA(or derivative)/aromatic diamine
Rhodeftal	Rhone-Poulenc	Solution ; varnish	TMA(or derivative)/aromatic diamine
Terebec	Dr. Beck Co.	Solution	TMA/MDA/hydroxyterminated polyester
Isomid	Schenectady	Solution	

Table 16. Typical Properties of Polyimides

ASTM Test	Properties	Kinel Glass Fiber	Kinel Graphite Powder	Vespel Graphite Powder
	Physical			
D792	Specific gravity	1.9	1.45	1.51
D570	Water absorption, 24h, 1/8-in. thk(%)	0.2	0.6	0.2
	Mechanical			
D638	Tensile strength(psi)			
	At 70 F	27,000	5,700	9,500
	At 480 F	23,000	3,600	5,500
D638	Elongation at break(%)	< 1	< 1	< 4.5
D790	Flexural strength(psi)			
	At 70 F	50,000	12,800	16,000
	At 480 F	36,000	9,200	9,000
D790	Flexural modulus(10^5 psi)			
	At 70 F	32.5	9	5.5
	At 480 F	24.2	7.5	3.7
D256	Impact strength, Izod (ft-lb/in. of notch)	17	0.25	0.8
D785	Hardness, Rockwell M	120	110	88
	Thermal			
D696	Coef. of thermal expansion (10^{-5} in./in. $-C$)	1.4	3.4	4.7
D648	Deflection temperature(F) At 264 psi	660	550	680
	Electrical			
D149	Dielectric strength(V/mil) Short time, 1/8-in. thk	500	—	250
D150	Dielectric constant, At 1 KHz	4.70	—	13.3
D257	Volume resistivity, (ohm-cm) At 73F, 50% RH	5×10^{15}	—	10^{14}

Table 17. Typical Properties of Poly(amide-imide)

ASTM Test	Property	General Purpose	C-F Reinforced	G-F Reinforced
	Physical			
D792	Specific gravity	1.42	1.48	1.61
D570	Water absorption, 24h, 1/8-in. thk(%)	0.33	0.21	0.24
	Mechanical			
D1708	Tensile strength(psi) At 73 F	27,800	29,400	29,700

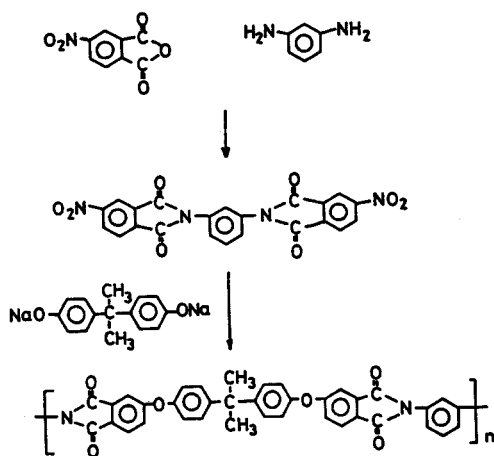
	At 275 F	16,900	22,800	23,100
	At 450 F	9,500	15,700	16,300
D1708	Elongation(%)			
	At 73 F	15	6	7
	At 275 F	21	14	15
	At 450 F	22	11	12
D790	Flexural modulus(10^5 psi)			
	At 73 F	7.3	28.8	17.0
	At 275 F	5.6	27.2	15.5
	At 450 F	5.2	22.8	14.3
D790	Flexural strength(psi)			
	At 73 F	34,900	50,700	48,300
	At 275 F	24,800	37,600	35,900
	At 450 F	17,100	25,200	26,200
D256	Impact strength, Izod (ft-lb/in. of notch)	2.7	1.0	1.5
	Thermal			
D696	Coef. of thermal expansion (10^{-5} in./in. -F)	1.7	0.5	0.9
D648	Deflection temperature(F) At 264 psi	532	540	539
D2863	Oxygen index %	45	52	51
	Electrical			
D149	Dielectric strength(V/mil) Short time, (1/8-in. thk)	580	—	840
D150	Dielectric constant, At 1 KHz to 1 MHz	4.2~3.9	—	4.4~6.5
D257	Volume resistivity, (ohm-cm)	8×10^{16}	—	6×10^{18}

Polyether-Imide (PEI) : PEI는 비결정형 내열성 엔지니어링 플라스틱으로 1982년에 General Electric사에 의하여 개발되었다 (Ultem). Ultem의 화학 구조와 중합 메카니즘은 아직 발표되지 않고 있지만 bisphenol A, phthalic anhydride, m-phenylenediamine의 복합적인 반응에 의하여 합성된다고 믿어진다.

PEI는 연속 사용 온도가 170°C 이고 열변형 온도는 200°C 인 내열성이 우수한 비결정성 엔지니어링 플라스틱으로 고온에서도 높은 강도를 유지한다.

Polyetheretherketone (PEEK)

PEEK는 1980년에 영국의 PLC-ICI사에 의하여 개발된 결정성 방향족 polyether이다. 이것은 Victrex란 상품명으로 기본 수지, 20%와 30%의 유리섬

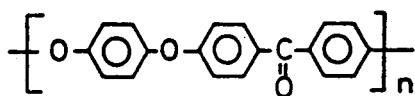


유 강화 그레이드, 30% 탄소 섬유 강화 그레이드

Table 18. Typical Properties of Polyetherimides

ASTM Test	Properties	Unmodified Resin	Reinforced 10%	Tensile 30%
Physical				
D792	Specific gravity	1.27	1.34	1.51
D570	Water absorption, 24h, 1/8-in. thk(%)	0.2	0.6	0.2
	At 24 h, 73 F	0.25	0.28	0.18
	At equilibrium, 73 F	1.25	1.0	0.9
Mechanical				
D638	Tensile strength(psi)	15,200	16,600	24,500
D638	Elongation, ultimate(%)	60	6	3.5
D790	Flexural strength(psi)	21,000	28,000	33,000
D790	Flexural modulus(10^5 psi)	4.8	6.5	12.0
D256	Impact strength, Izod (ft-lb/in. of notch)	1.0	1.1	2.0
D785	Hardness, Rockwell M	109	114	125
Thermal				
D696	Coef. of thermal expansion (10^{-6} in./in. -F)	3.1	1.8	1.1
D248	Deflection temperature(F)			
	At 264 psi	392	405	410
	At 66 psi	410	410	414
Electrical				
D149	Dielectric strength(V/mil) 1/16 in	830	—	770
D150	Dielectric constant, At 1 KHz, 50% RH	3.15	3.5	3.7
D257	Volume resistivity, (ohm-cm)	6.7×10^{17}	1.0×10^{17}	3.0×10^{16}

등이 독점 생산되고 있으며 통상의 가공 기기에 의하여 사출 또는 압출 성형이 가능하다. PEEK의 구조는



로서 PES와 유사한 구조를 가지고 있으며 4,4'-methylene dianiline을 HF, NaNO_2 및 하이드로퀴논과 반응시켜 합성되는 것으로 믿어지나 자세한 메카니즘은 알려져 있지 않다. PEEK는 전방향족 구조로 인하여 연속 사용 온도가 $220 \sim 240^\circ\text{C}$ 의 뛰어난 내열성을 보여주며 고결정성 때문에 내용매성, 내피로

성, 내마모성, 난연성 등이 우수하며 연소시 연기의 발생량은 플라스틱 중 가장 적다. PEEK의 성형물은 수분을 거의 흡수하지 않으며 260°C 의 고압 열수에 대해서도 장시간 사용이 가능하다. 또한 내방사선성이 매우 우수하여 1100 Mrad의 높은 방사선에도 견딘다. PEEK는 원래 고온용 전선 에나멜 용도로 개발되었으며 난연성이 우수하며 연소시 연기 발생량이 적어, 항공기 부품, 군수 장비, 핵발전소 장비 및 탄광용에 사용된다. 현재의 주용도는 전선 및 케이블 코팅용이며 코넥터와 스위치 하우징에 쓰이고 있다.

방향족 폴리에스터

Polyarylate (PAR) : Polyarylate는 2가 페놀과 2

염기산과의 축중합물을 말하며 대부분은 2가 페놀과 염과 방향족 카복실산과의 폴리에스테르이다. 이것은 1972년에 일본의 Unitika 사에서 U-polymer의 상품명으로 처음 시판하였으며 UCC가 Ardel의 상품명으로 1978년에 수입 판매를 시작하였고 그리고 1979년에는 Bayer사가 Ape를, Hooker사에서는 Durel을 기업화 하였다. 그후 1986년에는 Celanese사가 Durel을 기술 도입하고 Du Pont에서는 Arylon이 발표되어 주목을 받고 있다. U-polymer는 terephthalic

acid, isophthalic acid와 bisphenol A 또는 이것의 유도체와의 공중합에 의해서 합성되며 계면 중합, 용융 중합, 용액 중합이 모두 가능하나 현재 공업화되어 있는 공정은 계면 중합인 것 같다.

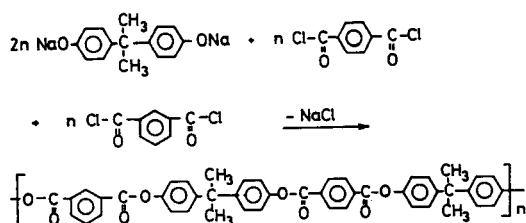


Table 19. Typical Properties of Polyetheretherketone

ASTM or UL Test	Properties	Unreinforced	Glass Reinforced 20%	30%	30% Carbon Reinforced
Physical					
D792	Specific Gravity	1.32	1.43	1.49	1.44
D792	Specific Volume(in ³ /lb)	21.0	19.3	18.6	—
D570	Water Absorption, 24h 1/8-in. thk(%)	0.5	—	0.11	0.06
Mechanical					
D638	Tensile Strength(psi)	13,300	17,800	22,800	30,200
D638	Elongation(%)	50	2.5	2.2	1.3
D638	Tensile Modulus(10 ⁵ psi)				
	At 302°F	1.6	—	—	—
	At 356°F	0.58	—	—	—
D790	Flexural Strength(psi)	24,700	27,800	33,800	46,100
D790	Flexural Modulus(10 ⁵ psi)	5.3	9.7	15	18.9
D256	Impact Strength, Izod (ft-lb/in. of notch)	1.6	1.6	1.8	1.6
Thermal					
C177	Thermal Conductivity (10 ⁻⁴ cal-cm/sec-cm ² °C)	6.0	—	10.4	22.1
D696	Coef. of Thermal Expansion (10 ⁻⁵ in./in. -°C)				
	< 150 C	4.7	2.4	2.2	1.5
	> 150 C	10.8	—	—	—
D648	Deflection Temperature (°F)				
	At 264 psi	320	545	600	600
UL 94	Flammability Rating, 1/8 in.	V-O	V-O	V-O	V-O
Electrical					
D150	Dielectric Constant				
	At 1 kHz	3.3	—	—	—
D150	Dissipation Factor				
	At 1 kHz	0.003	—	—	—
D257	Volume Resistivity(ohm. cm)	4.9×10 ¹⁶	—	—	1.4×10 ⁵
	At 73 F, 50% RH				

Table 20. Industrial Status of PAR

회사명	국가	상품명	년도
Unitika	일본	U-Polymer	1972
UCC	미국	Ardel	1978
Solvay	유럽	Arylef	1979
Hooker	유럽	Durel	1979
Bayer	유럽	Ape	

Table 21. Market of PAR in Japan(1981)

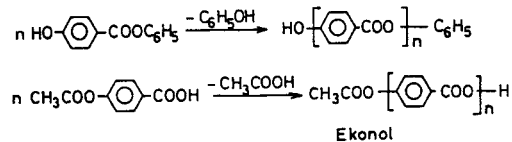
분	수요(t)	용도예
수출	500	
전기전자부품	360	스위치, 릴레이케이스
기계부품	200	손목시계, 사진기부품
자동차부품	160	표시판렌즈
의료·가정기계	80	칫과재료, 색안경테

PAR의 특징에는 내열성, 난연성, 투명성, 내후성 등이 있으며 유리전이 온도는 193℃로 폴리카보네이트의 145℃에 비해 48℃가 높고 열변형 온도는 175℃로 폴리카보네이트에 비해 42℃가 더 높다. 이것은 또한 가공이 쉽고 가격이 PSF 보다 저렴하여 최근에 수요가 급성장 하고 있다. 주용도는 PSF와 비슷하며 주로 전기·전자 부품에 쓰이고 이밖에 정밀 기계 부품, 옥외 전시판, 의료 및 식품 용기 등에 수요가 커지고 있다.

액정형 고분자 (LCP) : Du Pont사에서 개발된 방향족 폴리아미드인 Kevlar는 용액 중에서 액정을 형성하는 lyotropic이므로 섬유나 필름으로의 습식성형 밖에 할수 없는 것이 결점이다. 이에 반해 Eastman Kodak에서 개발 PET와 p-hydroxy benzoic acid (PHBA)의 공중합체인 방향족 폴리에스터는 thermotropic 액정이며 용융 상태에서 액정을 형성하여 용융 성형을 할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 그리고 용융 성형에 의해 분자가 유동 방향으로 배향되어 유리 섬유 강화 복합 재료에 필적하는 고성능 성형품을 만드는 것이 발견되어 자기 강화형 플라스틱(self reinforced plastics)이라고도 불리워진다. 현재 시판되고 있는 thermotropic LCP는 방향족 polyester로 hydroxybenzoic acid (HBA)를 기본 구

성 요소로 하고 있으나 열가공성을 부여하기 위하여 여러가지 코모노머가 사용된다.

실제로 많은 종류의 LCP가 알려져 왔으나 이들은 가공 온도가 너무 높아 사출 성형이 불가능 하였으며 상업화되기 시작한 것은 1984년에 Dartco사에서 개발한 Xydar 이후라고도 할 수 있다 (Table 22).



불소계 Elastomer (FE)

Fluoroelastomer (FE)는 특수 엔지니어링 플라스틱 중 공업화가 가장 성숙기에 접어들어 있는 소재 중의 하나이다. 1986년 현재 연간 5,500톤의 생산량으로 특수 엔지니어링 플라스틱 중에서는 PPS, PSF/PES 등과 함께 가장 상위권을 점하고 있으며, 연간 성장률도 약 11%로 대단히 높다. 이러한 FE는 중, 고 압력하에서 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 등과 같은 불소계 단량체의 자유라디칼 유화 공중합법에 의해 제조되는 것으로 1957년 Du Pont사에서 Viton이란 상품명으로 시판을 개시하였다.

FE는 뛰어난 탄성체적 특성에 더불어서 고온 안정성, 유체 및 약품에 대한 내성, 내후성 및 우수한 기계적 물성을 겸비하여 현재 약 50 \$/Kg이라는 경이적인 가격에도 불구하고 그 수요가 계속 증대되어 가고 있다. 이러한 FE의 주요 생산 업체와 연간 생산량을 Table 24에 정리하였으며, 주요 용도와 부분별 소비량을 Table 25에 요약하였다.

열가소성 Elastomer (TPE)

열가소성 elastomer (TPE)는 성형된 제품으로는 열경화성 rubber의 기능과 특성을 보이지만 가공 공정 면에서는 통상의 열가소성 수지와 같이 용융 가공이 가능한 고분자 소재를 지칭한다. 이 중 1980년대 초반 Atochem사에서 개발된 폴리아미드 TPE (Pebax)는 그 기계적 물성이 특수 엔지니어링 플라스틱으로 분류될 정도로 우수하다. 폴리아미드 TPE

Table 22. Industrial Status of LCP

년도	회사명	상품명	비 고
1971	Carborundum	Ekonol	p-hydroxybenzoic acid(homopolymer) L. C. character is not considered.
1972	Carborundum	Ekkcel I-2000	Melt processable wholly aromatic polyester
1974	Eastmann Kodak	X-7G	Thermotropic polyester aromatic/aliphatic copolymer
1982	Teijin, Rhone-Poulenc, etc.		Patent activity Industrial & academic interest
1982	Monsanto	BPA	Thermotropic polyacrylate, test marketing
1983	ICI	Celanese, LCP	Test marketing
1984	Dart-Kraft	Xydar	Commercialization
1985	Sumitomo	Ekonol	Fiber type LCP
1985	Mitsubishi Unitika	Novaculator Rodran	
1987	일본석유화학	Xydar	Licenced from Dart-Kraft

Table 23. Properties of Commercial Liquid Crystalline Polymers

Patent Assignee	Celanese	Carboundum			Eastman-Kodak		
Manufacturer	Celanese	Dartco		Sumitomo	Mitsubishi		Unitika
Trade name	Vectra	Xydar		Ekonol	EPE		LC
Brand	A950	SRT300	SRT500	E2000	100	220	2,000
Density(g/cm ³)	1.40	1.35	1.35	1.40	---	---	1.29
Tensile Strength (Kg/cm ²)	2,100	1,400	1,280	750	1,700	1,360	1,100
Tensile Modulus (×10 ⁴ Kg/cm ²)	10	17	13	4	---	---	---
Elongation (%)	3.0	4.9	4.8	6	8.6	4.6	4.5
Flexural Strength (Kg/cm ²)	1,550	1,330	1,380	850	1,230	990	1,250
Flexural Modulus (×10 ⁴ Kg/cm ²)	9	14	13	4.7	8.3	6.1	8.5
Izod Impact Strength(Notched) (Kg, cm/cm)	44	13	21	4	10	39	13
Deflection Temp. (18.6Kg/cm ²) (°C)	180	355	337	293	67	120	64
Flammability UL94 (pending)	V-0	V-0	V-0	V-0	(HB)	(HB)	(V-2)

는 polytertramethylene glycol과 같은 polyether block을 선형 지방족 폴리아미드 block과 반응시켜 합성하는 block 공중합체로서, -40°C에서 80°C까지의 온도 범위에서 유연성과 강인성이 유지되는 독특한 특성을 갖고 있으며, 유류, 지방 및 각종 화공

약품에 대한 뛰어난 내성을 갖고 있다. 여타의 엔지니어링 소재가 갖고 있지 못한 저온에서의 뛰어난 충격 강도 유지 특성으로 인해, 폴리아미드 TPE의 주된 시장은 고가의 스포츠 용품 분야에 집중되어, 스키, 축구, 테니스 용품에서의 수요가 신장되어가

Table 24. Market of FE in USA (1986)

분 야	수요(톤)
자동차 부품	1230
환경 오염	240
항공우주	220
화학, 석유생산	150
기타	850
합계	2700

Table 25. Manufacturers of FE (1987)

회사명	상품명	공업화년도	년간생산 능력(톤)
Asahi Glass	Aflas	1975	300~400
Daikin Ind.	Daiei		500~1000
Du Pont	Viton,	1957	4,000
	Karlez	1976	
Ethyl Corp.	Eypel-F	1983	
Minnesota Min.	Fluorel Kerl-F		2,000
Montedison SpA	Technoflon	1960년대초	1,500

Table 26. Manufacturers of Polyamide TPE (1987)

회사명	상품명	공업화년도
Atochem	Pebax	1980년대 초
Dow Chem.	Estamid	1980년대 초
Ems Chemie AG	Grilamid Grilon	1987
Huels Aktiengesellschaft	Vetamide	1980년대 초
Rhone-Poulenc	Dynyl	1980년대 초

고 있다. 현재 이들 시장의 수요는 연간 2,000톤 정도의 규모이나 폴리아미드 TPE의 뛰어난 물성과 \$10/Kg이라는 특수 엔지니어링 플라스틱으로서는 비교적 저렴한 가격으로 인해 연간 20% 이상의 고도 성장이 전망되고 있다. 폴리아미드 TPE의 제조업체 현황을 Table 28에 정리하였다.

결 론

앞에서 살펴본 바와 같이 전기, 전자, 우주 항공

등 첨단 기술 개발 및 제품 개발을 위해서는 특수 엔지니어링 소재의 개발이 필수 불가결하다. 이러한 특수 엔지니어링 플라스틱의 수요는 양적으로 여타의 기존 엔지니어링 플라스틱에 비해서 미미하지만 그 신장률은 대부분 년 20% 이상으로 기존의 범용 엔지니어링 플라스틱 소재의 신장률을 크게 상회하고 있다. 특히 일본의 경우를 보면 최근 수년간 특수 엔지니어링 플라스틱의 성장률은 40%를 넘고 있으며, PPS 같은 경우는 87년 1년 동안에 생산 능력이 100% 이상 증가하였다. 현재 우리나라의 경우 특수 엔지니어링 플라스틱의 수요는 1000톤 미만으로 국내 생산이 전무하고, 사용자의 인식 부족으로 시장 기반이 매우 취약한 상태이나 선진국과의 제품 및 기술 경쟁을 위해서는 이 분야에 대한 연구 개발을 하루속히 시작해야 한다.

참 고 문 헌

1. J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat-resistant Polymers" Plenum Press, 1984
2. R. B. Seymour, and G. S. Kirshenbaum, "High Performance Polymers : Their Origin and Development" Elsevier, 1986
3. A. H. Frazer "High Temperature Resistant Polymers" John Wiley & Sons., 1968
4. 吉岡 浩 "내열고분자 절연재료" CMC, 1984
5. "최신·내열성고분자" 株式會社 総合技術 センター 1989
6. "소재공업 기술개발 전략을 위한 조사연구" 한국 과학기술원 1981
7. 박병규 "특수엔지니어링 플라스틱" 한국고분자 학회 제8회 하계대학, 1986
8. 김낙중 "엔지니어링 플라스틱 II" 석유화학, 1988. 6
9. 佐藤文彦 "내열절연재료" 일본고분자학회, 1988
10. 片岡俊郎 "エンジニアリング プラスチック" 일본고분자학회 1987