

내열성 고분자

최길영·이미혜

한국화학연구소 고분자 소재 연구부
(1993년 8월 13일 접수)

Heat-Resistant Polymers

Kil-Yeong Choi and Mi-Hie Yi

Advanced Polymer Division,
Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-345, Korea
(Received August 13, 1993)

1. 서 론

유기 고분자 재료는 무기 및 금속재료에 비해 내열성이 뒤떨어지기 때문에 오랫동안 그 용도가 저온 영역에 제한되어 왔다. 그러나 무기 재료에 비하면 강인성이나 탄성이 우수할 뿐 아니라, 금속재료보다는 훨씬 가볍다는 이점으로 비교적 광범위한 분야에서 사용되고 있다. 특히 최근에 이르러서 내열성이 크게 향상된 고분자 재료가 다수 출현함에 따라 고온 영역에까지 그 이용이 확대되고 있는 추세이다. 일반적으로 고분자의 내열성이 요구되는 분야는 i) 고온의 환경에서 사용되는 경우, ii) 소재의 사용시 열이 발생하는 경우(섬동재 등), iii) 전자재료 등과 같이 부품의 제작시 고온을 필요로 하는 경우로 분류될 수 있다. 이러한 고내열고분자들은 제품의 소형화, 고성능화에 필수적인 소재로서 film, 도료, 접착제, 성형품, 적층품, 섬유 등 다양한 형태로서, 우주항공, 전기·전자, 자동차, 정밀기계 등 광범위한 산업분야에 사용되고 있다.

Table 1에는 최근에 조사된 내열성 고분자들의 재료별 전세계 수요추이를 정리하였다. 여기서 볼 수 있는 바와같이 열경화성 고내열성 수지는 1987년의 15,900ton/년(156백만U\$/년)에서 1995년에는 36,

300ton/년(424백만U\$/년)로 연평균 11% (금액기준: 13%)씩 수요가 증가할 것으로 예상된다. 또한 열가소성 고내열성 수지는 1987년의 25,900ton/년(234백만U\$/년)에서 1995년에는 75,800ton/년(747백만 U\$/년)으로 연평균 14% (금액기준: 15%)의 급속한 수요증가가 예측된다. 따라서 전체적인 고내열성 수지의 수요는 1987년의 41,800ton/년(390백만U\$) 규모에서 연평균 수요가 13% (금액기준 15%) 이상 늘어나서 1995년에는 112,100ton/년(1,171백만 U\$)에 이를 것으로 전망된다.

본 총설에서는 이러한 내열성 고분자들의 종류와 개발역사를 소개하고 응용가능 분야 및 앞으로의 전망에 관해 기술하고자 한다.

2. 내열성 고분자의 개발현황

2.1. 내열성 고분자설계

고분자의 구조에 기인한 기본적인 내열성은 그 고분자의 고유의 유리전이 온도(Tg), 용점(Tm) 및 열분해 개시온도(PDT, Polymer decomposition temperature) 등에 의해 평가된다. 내열성 고분자의 필수 조건은 물리적 의미를 갖는 Tg와 Tm이 충분히 높고, 고온 연화에 견디어야 하며(내열 연화성), 동시

Table 1. World Markets for High-Temperature Plastic Resins, 1987 and 1995

High-Temperature Plastic Resins	Volume			Price		
	1000 ton		1987~1995 Growth(%/year)	Million \$		1987~1995 Growth(%/year)
	1987	1995		1987	1995	
Thermosets						
Specialty phenolics	11.8	21.8	8	78	144	8
High-temperature epoxies	3.7	12.7	17	65	224	17
Polyimides and bismaleimide	0.4	1.8	20	13	56	20
Subtotal	15.9	36.3	11	156	424	13
Tihermoplastics*						
Polyphenylene sulfide [PPS]	12.7	39.0	15	84	258	15
Polysulfone [PSF]	5.5	10.9	9	48	96	9
Polyethersulfone [PES]	1.7	3.6	10	16	34	10
Polyetherimide [PEI]	1.4	5.0	18	12	44	18
Polyarylate [PAR]	1.6	5.5	16	9	30	16
Liquid crystal polymer [LCP]	2.0	8.6	20	45	190	20
Polyetheretherketone [PEEK]	0.3	1.8	27	12	80	27
Other	0.7	1.4	9	9	15	8
Subtotal	25.9	75.8	14	234	747	16
Total	41.8	112.1	13	390	1,171	15

에 화학변화를 수반하는 PDT값이 높아서 고온열화(내열 열화성)에 안정해야 하는 것 등이다.

그러나 실용적인 측면에서 보면 고분자 재료의 내열성을 이와 같은 온도만으로는 나타낼 수 없으며, 대개 온도와 시간과의 관계로서 표시된다. 예를 들면, 전기절연재료의 허용 최고온도는, 4만 시간 경과 후에도, 재료의 인장강도 및 절연과피 전압 등의 물성이 상온값의 1/2로 되는 상한 온도를 가르킨다. 또 미국 Underwriters Laboratory(UL)사의 UL 상대온도지수는 더 엄격하여 10만 시간의 평가에 견디는 온도로 규정되어 있다. 여기서 Tg와 HDT(Heat Distortion Temperature), 장기 연속 사용온도와의 관계를 살펴보면 무정형수지(amorphous polymer)의 경우, HDT는 대개 Tg보다 20~80°C 정도 낮은 온도 범위에서 나타나며, 장기연속 사용온도는 Tg보다 10~50°C 정도 낮은 값을 보인다. 반면 결정성 고분자(crystalline polymer)의 경우에는 결정부분(crystalline part)이 보강재(reinforcing agent)적 역할을 하기 때문에, HDT는 20~80°C, 장기사용온도는 10~50°C 정도 Tg보다 높게 나타나는 경우가 보통이다. 고분자의 내열성은 단기 내열성과 장기 내열성으로 구분하여 평가할 수도 있다. 여기서 단기 내열성이라 함은, 고분자가 고온에서 연화되어 탄성치 등의 물성이 한계치 이하로 떨어져서 고체 재료로서 사용할 수 없게 되는 경우로서, 냉각에 의해 원래의 상태로 돌

아가는 가역성이 있기 때문에 물리적 내열성이라고 부르기도 한다. 한편 장기 내열성은 고온에서 장시간 방치하여, 산화, 열분해 등으로 고분자가 열화(劣化)하는 현상으로 화학적 내열성이라 부른다. 그러나 일반적으로 내열고분자 재료라 함은 150°C 이상의 온도에서 장기연속 사용이 가능한 재료를 가리키며 따라서 이러한 재료들은 내열 연화성이 높아야 하는 것은 필수적인 조건이고, 그중에서도 분자 운동이 활발하게 되는 온도인 Tg가 Tm보다 중요한 물리적 척도가 되기 때문에 가능한 높은 Tg를 갖는 고분자가 요구된다.

앞에서 언급한 바와같은 Tg 및 Tm이 높은 고분자를 얻기 위해서는 고분자 주쇄에 방향족 고리가 도입되는 것이 유리하며, 기본적인 분자설계 지침으로 다음 4가지를 들 수 있다.

- i) 고분자 주쇄에 분자간 인력(intermolecular force)이 큰 연결기의 도입
- ii) 고분자 주쇄에 대칭성(symmetry)이 우수한 방향족 고리 도입,
- iii) 고분자의 측쇄에 bulky group 도입,
- iv) 고분자의 주쇄에 double bond의 도입 등이다.

뿐만 아니라, 내열성의 향상을 위한 또다른 방법으로서, 3차원적 구조를 도입하는 것도 매우 유효한 방법이 될 수 있다. 즉 앞에서 설명한 바와같이 선형 내열성 고분자를 골격으로 하고, 이것을 서로 가교합

Table 2. History of Engineering Plastics Development

Year	Engineering Plastics	Company Developed	Japan	
			Production	Company
1939	Polyamide(Nylon)	Du Pont	1951	Toray
1949	Poly(ethylene terephthalate)(PET)	ICI	1958	Toray, Teijin
1950	Fluoro resin(PTFE)	Du Pont	1955	Daikin
1956	Polyacetal(POM)	Du Pont	1972	Asahi Kasei
1958	Polycarbonate(PC)	Bayer	1960	Teijin Kasei, etc.,
1960	Acetal Copolymer	Celanese	1968	Polyplastics
1964	Polyimide 「Kapton」	Du Pont	1982	Ube
1964	Polyphenylene oxide(PPO)「Noryl」	GE	1982	Mitsubishi Gas
1965	Polysulfone(PSF) 「Udel」	UCC	1982	
1966	MPPPO	GE	—	Asahi Kasei
1968	Polyphenylene sulfide(PPS)「Ryton」	Phillips Petroleum	1979	Tosoh, etc
1969	Polyaminobismaleimide(PABMI) 「Kerimid」	Rhone-Poulenc	1986	Japan Polyimide
1970	PBT	Celanese	1985	Toray, etc
1971	Polyarylate 「Ekonol:E101」	Carborundum	1972	Sumitomo
1971	Polyamideimide(PAI)「Torlon」	Amoco	1979	
1972	PES 「Victrex」	ICI		
1972	LCP-Polyester「Ekonol:E2000」	Carborundum		Sumitomo
1973	Polyarylate 「U-Polymer」	Unitika	1979	Unitika
1976	LCP 「X-7G」	Eastman Kodak	1973	Unitika, Misubishi
1980	PEEK 「Victrex」	ICI	1985	Gas
1981	Polyetherimide(PEI)	GE		
1984	LCP 「Xydar」	Dartco Mfg		
1985	LCP 「Vectra」	Celanese		
1986	LCP 「Ultrax」	BASF		
1986	LCP	Bayer		
1986	Aromatic Polyetherketone(PEK) 「Ultrapek」	BASF		
1986	PEK 「HOSTATEC」	Hoechst	1987	Toso

으로서, 보다 우수한 내열성을 갖는 고분자를 제조할 수가 있다.

2.2. 대표적인 내열성 고분자의 개발현황

대표적인 내열성 고분자들의 종류 및 개발회사를 개발연도별로 Table 2에 정리하였다. 즉 1965년에 미국의 Union Carbide사는 기존의 고분자 재료에 비해 훨씬 우수한 내열성과 내약품성 및 내가수분해성을 가지고 있는 polysulfone(PSF)을 [UDEL]이라는 상품명으로 시판하였으며, 이어 1973년에는 Phillips Petroleum사에 의해 polyphenylene sulfide(PPS)가 [Ryton]으로, 이와 비슷한 시기에 영국의 ICI사에서 [VICTREX]라는 상품명으로 polyethersulfone(PES)을 개발하였다. PES는 가격은 PSF보다 비싼 반면, 내열성 및 내가수분해성이 뛰어나고 특히 난연성과 고온에서의 내 creep성이 뛰어난 특징을 가지고

있다.

한편 일본의 Unitika사는 70년대 초기에 [U-polymer]라는 상품명으로 방향족 폴리에스테르 수지의 일종인 polyarylate(PAR)를 개발, 시판하기 시작하였으며 현재 Amoco, Bayer 및 Hooker사 등에서 생산에 참여하고 있다. 뿐만 아니라 선진 각국의 유수의 기업들은, 지난 수십년에 걸쳐 용융상태에서 liquid crystal phase을 형성하는 고분자 재료로서 thermotropic LCP의 개발에 총력을 기울여 왔으며 그결과 1984년 Dartco사에 의해 [Xydar]로서 상품화되었다. 또한 PES를 최초로 개발·시판한 영국의 ICI사는 최근 통상의 가공기기에 의해 사출 또는 압출성형이 가능한 새로운 특수 Enpla로서 polyetheretherketone(PEEK)을 상품화하였으며 현재까지 독점 생산하고 있다. 특히 최근에 개발되었거나 개발되고 있는 새로운 고내열성 수지들의 종류와 특성을

Table 3. Recently Developed High-Temperature Plastics

Type	Maker	Continuous USE Temperature(°C)	HDT(°C)
PEKK	Du Pont	240	140-180
PEK	ICI, BASF, Hoechst	260	186
PEN*	Idemitsu	340	165 (GFR:330°C)
PAEK*	Du Pont	250	316
Polyketone (GFR Grade)	Amoco	-	316
PKS*	Phillips Petroleum Kureha Chemical	350	-
PTES*	Dainippon Ink	290	240-260(GFR)
PAS*	Toray	215	-
PSFI	エフスプロツク(佛) (Dainippon Ink판매)	400	-

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

Table 3에 정리하였다.

그런데 지금까지 개발된 수많은 Enpla중에서 가장 기술 집약적이고, 부가가치가 높으며, 내열성을 비롯한 기타 제반물성이 탁월하여 장래가 유망한 분야중의 하나가 폴리이미드(이하 PI라 표시함) 수지이다.

전방향족 PI계 수지는 1962년 최초로 미국의 Du Pont사에 의해 상품화되었는데 Du Pont사가 시판하고 있는 PI계 수지로는 성형재료인 Vespel SP, 필름용인 Kapton, 코팅 prepreg용인 Pyralin 및 Pyre-ML 등이 있다. 특히 Kapton TP 필름은 수년전 특허가 만료되기 전까지만 해도 오랫동안 전세계적으로 내열성 필름시장에서 독보적인 존재였다. 그러나 1989년에 일본의 Ube Industries의 Upilex와 Kanegafuchi Chemical Industry의 Apical 등이 생산됨으로써 강력한 도전을 받고있다.

뿐만 아니라, 미국의 NASA를 중심으로, PI수지의 성형성 개선을 위한 연구노력의 결과, nadic acid의 부가반응을 이용한 부가경화형 PI수지가 개발되었으며, 1968년 미국의 TRW사에 의해 P13N이란 상품명으로 시판되었고, 계속하여 PMR-15, LARC-160 등의 개량 grade가 개발되었다. 또한 1973년 프랑스의 Rhone-Poulenc사에서는 bismale-imide계(이하 BMI라함) 저온성형성 PI수지인 Kerimid 601을 개

발·시판하였는데, BMI계 PI수지는 nadic acid계에 비하여 내열성은 뒤떨어지지만 epoxy수지의 성형 온도와 거의 비슷한 180~190°C 정도의 온도에서 성형이 가능하므로 최신 내열성 전기·전자재료용 복합재료 matrix 수지로서 주목받고 있다. 한편 1975년에는 acetylene을 말단기로 갖는 새로운 부가경화형 수지인 HR-600이 Hughes Aircraft사에 의해 개발되었는데 그후 이 기술은 Gulf Oil사에 제공되어 Thermid 600이란 상품명으로 공업화되었다. 이와 병행하여 다수의 용융성형이 가능한 열가소성 (TP) PI계 수지가 개발되었으며 이들 열가소성 수지는 저비점 용매에 쉽게 용해하거나 비교적 안정된 온도에서 용융가공이 가능한 특징을 갖고있다.

열가소성 PI로는 1970년대 초에 미국 Amoco사에서 Torlon이란 상품명으로 개발한 Polyamideimide (PAI)가 대표적이며 Dynamit Nobel사도 polyesterimide(PEsi)를 개발하였다. 또한 GE사는 10여 년의 연구끝에 polyetherimide (PEI)를 Ultem이란 상품명으로 개발하였다.

이와 같이 고내열성 고분자 재료는 지난 수십년에 걸쳐 사용 용도에 따라 다양한 형태로의 개발이 추진되어 왔으며 현재에 이르기까지 지속적인 성장추세를 보이고 있다.

3. 내열성 고분자의 특성 및 용도

Table 4에 대표적인 내열성 고분자들의 사용가능 온도와 특성 그리고 응용분야를 정리하였다. 각각의 응용분야에 대해 보다 구체적으로 기술하면 다음과 같다.

3. 1. 전기·전자 부품에의 응용

최근들어 전자기기는 VTR, OA기기 및 가전제품의 자동제어화 등에 의해 괄목할만한 성장을 계속하고 있으며 이들 기기의 고속화, digital화, 고기능화 및 경박단소화 등에 의해 재료로서의 성능은 점점 고도화 다양화되는 추세이며 고도의 내열성이 요구되고 있다.

1) 주형재료

전기·전자기기의 분야에 있어서 주형수지가 적용되는 예는 아주 많다. 전자기기 부품(device), 소형회전기로부터 전력용 기기에 이르기까지 광범위하게 그 용도가 확대되어 왔다. 주형수지의 주된 용도는 송배

Table 4. 대표적인 내열성 고분자들의 특성 및 응용분야

종류	사용온도(°C)	특 성	응 용 분 야
PI	205~370	내 creep성, 내약품성, 내열성, 내구성 우수, 뛰어난 내산화성, epoxy, BMI에 비해 내열성, fracture toughness 우수	제트엔진부품, 피스톤링, coppercoated flexible film for electronic circuitry, 전선 혹은 케이블 wrap, FCB, 각종 절연체 등
PSF	150~180	투명성, 내약품성, 강도, 내가수분해성 우수, smoke resistance, low flammability	전자부품 코넥터, 자동차 퓨즈, TV부품, PCB등
PES	180~205	투명성, 내약품성, 기계적 성질 및 난연성 우수	라디에이터 헤드, fire-walls, films for flexible circuitry
PASF*	150~180	무정형, 내약품성, 강인성, 내충격성(PPS의 2배) 우수	민수 및 군수용 3-D circuit boards
PPS	150~230	내약품성, 기계적 성질, 난연성 및 전기적 특성 우수 특히 oxygen index는 모든 고분자 재료 중 가장 최대임	Airliners의 내부부품, secondary aircraft structures의 프리프레그, quartz halogen lamps, 가스탱크펌프, 스위치부품, 배기가스 밸브, 복사기 및 카메라부품
PEEK	120~250	내열성, 난연성, 강도, 내피로 강도, 내 creep성, 내마모성, 내약품성, UV 및 γ 선 resistance 우수, high thermal-oxidative stability, unidirectional CFR-PEEK는 high-performance epoxies와 물성이 비슷하나 moisture absorption 및 hot/wet strength retention은 epoxies보다 우수	엔진부품, epoxy/carbon prepreg대체품, 베어링 coating and insulation for high-performance wiring Films for flexible circuitry 전선 cable코팅, 코넥터, 스위치하우징
PEI	205~230	강도, rigidity, 치수안정성, 전기적 특성, 내열성, 성형가공성 및 고유난연성 우수, low smoke evolution property	제트엔진부품, 비행기부품의 prepreg, 각종 센서, 연소시스템, 램프소켓, radiator headers 등
PAI	230~260	치수안정성, 내 creep성, 내충격성, 기계적 강도, 내약품성 우수	Turbine Shrouds, radiator headers
LCP*	205~230	난연성, 내약품성, 전기적 특성우수 복잡한 부품의 사출성형 가능 경량, 뛰어난 barrier capability 그러나 기계적 성질에 이방성을 띠	Electronic fuel transmission units in car engines, 베어링, heavy-duty fans, 소켓, 코넥터, 스위치
BMI	150~220	기계적 강도, environmental performance 우수, low fire, smoke, toxicity characteristics epoxies 보다 hot/wetstrength 우수	wiring boards를 위한 laminates 엔진부품, 기어박스 casting

* PASF : Polyarylsulfide, LCP : Liquid Crystal Polymers

전기기 및 계기용 변성품 등이며, 지난 20여 년에 걸쳐 전기절연 겸 보호성능이 우수한 고체절연체로서 확고한 지위를 다져왔다. 주형수지가 절연겸 구조·보호재료로서 사용되기 위하여 요구되어지는 특성은 여러 가지가 있지만 특히 주형작업성, 내열충격성을 너무 중요시한 결과, 내열성이 지나치게 희생되는 경우가 있다. 따라서 어느정도 제반물성의 balance를 유

지하면서 내열성을 향상 시키는 것이 지금까지 주형재료용 내열수지에 부여된 큰 과제중의 하나로 되어 왔다. 그 결과 최근에 이르기까지 주형수지의 내열성은 착실하게 향상되어 왔으며 내열 Epoxy수지, UPE, PI수지 등이 개발되어 각종 전기·전자 절연체료로서 검토 사용되고 있다.

특히 반도체 소자의 packaging기술이 종래의 DIP

type에서 SOJ 등의 표면실장형으로 이행되어감에 따라 soldering과 같은 열 stress에 내성을 지니는 내열성 재료가 필요로 되고 있다.

2) PCB(Printed Circuit Board)용

LSI의 기술진보는 이를 탑재하는 PCB에도 파급되어 고밀도의 배선화를 위해 다층화, 세선화 등의 요구가 증가하고 있다. 다층판은 내충회로용 적층판, 외충회로용 적층판, 접착 sheet 등이며 절연층의 재질은 전기특성, 치수안정성, 내열성 등이 우수해야 한다. 또한 고밀도 실장용의 다층판에는 실장공정에 견디는 내열성 문제 및 두께 방향으로의 열팽창으로 인한 유통신뢰성의 저하 등이 문제가 된다. 이들 문제를 재료면으로부터 해결하기 위하여 PI수지 등과 같은 고내열재료가 개발되어 실용화되고 있다. 특히 10층 이상의 고다층판에는 PI수지가 사용되는 것이 일반화되어 있다.

3) Film

내열 film의 응용분야는 매우 다양하며, 점차 그 범위가 확대되어 가고 있는 추세이다. 각종 전기·전자 공업분야의 발전이 급속하게 진행되고 있는 시대적 요청에 부응하고, 동시에 기기의 안정성과 신뢰성을 향상 시키기 위해서는 보다 내열성이 우수한 film을 사용해야 하는 것은 필수적이다. 그러나 현실적으로는 소재의 가장 중요한 성질이라고도 일컬어지는 경제성의 측면에서 살펴볼 때, cost/performance의 balance를 고려하지 않을 수 없기 때문에 지금까지는 주로 내열성은 그다지 뛰어나지 않더라도 가격이 비교적 저렴한 PET film이 일반적으로 사용되어 왔다. 이러한 이유로 PET보다 내열성이 우수한 film을 보통 내열성 film이라고 부르고 있다. 내열 film이 사용되는 분야 또는 가까운 장래에 응용분야가 확대되어 가고 있는 분야를 전기·전자 공업을 중심으로 살펴보면 다음과 같다.

① 전기분야

대표적인 것은 motor와 변압기의 절연재로 사용되는 film으로서 motor층간 절연, 변압기층간 절연, barrier 절연의 목적으로 이용된다. 이들 분야에서 요구되는 장기 사용온도는 155℃(F종), 180℃(H종), 180℃ 이상(C종)으로 점차 높아지고 있다.

② 전자분야

현재 가장 빠른 성장을 보이는 분야는 FPCB (flexible printed circuit board)의 기판에 사용되는 내열 film이다. 일반적으로 FPCB는 작고, 경량이며

입체배선 등에 의해 고실장 밀도를 나타내며, 동시에 유연성이 풍부하여 작은 공간 혹은 움직이는 부분에 사용할 수 있는 특징을 가지고 있다. 따라서 camera, printer, VTR 등에 사용되는데, 이때 film상에 각종 chip 부품을 탑재하기 위해서는 260℃ 이상의 열에 견디어야 하며 현실적으로는 Kapton만이 사용가능한 소재이다.

③ 정보기억분야

지금까지는 PET film이 자기 기록매체의 base film으로서 자기 tape, 자기 device 등에 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 고기록밀도의 자성층을 형성하기 위해서는 200~300℃ 정도의 고온이 요구되는 경우가 있고, 이때 내열 film이 사용되어 지고 있다.

3. 2. 자동차 부품에의 응용

자동차 부품은 고하중, 진동, 고온고습 등의 가혹한 조건하에서도 장기간의 고신뢰성이 요구되는 분야이며, 최근에는 금속부품까지도 수지화 하는 경향이 있으며, 따라서 수지재료에 대한 요구 특성은 점차 고도화 되어가고 있다. 최근 자동차용 재료의 기술동향을 간략히 도시하면 Fig. 1와 같다.

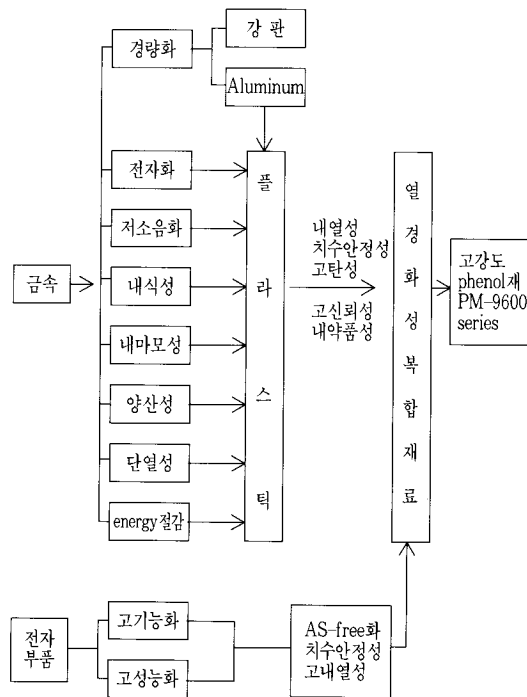


Fig. 1. 최근 자동차 부품용 재료의 기술동향.

자동차용품소재의 경향으로서는, 연비를 향상시키기 위한 경량화, 저소음화 및 전반적 가격저감화를 위한 움직임이 현저하고, 전장부품뿐만 아니라 금속 부품까지도 plastic화하려는 검토가 행해지고 있다. 구체적으로는 엔진부속부품, 제동부품 및 동력 전달 부품 등을 들 수 있고, 금속부품을 plastic화하는 경우, 경량화와 함께 일체성형에 의한 부품수 감소 및 후가공 감소 등의 이점이 있다. 또한 전장 부품의 경우 사용된 소재가 절연재와 구조재의 두 가지 특성을 모두 겸비한다면, 지금까지 다수의 소재로 구성되어 있던 부품을 일체성형할 수 있다는 장점이 있다.

이때 사용되는 plastics 재료는 우수한 내열성, 내약품성, 전기특성, 장기간내열성 및 고온에서 고강도와 고탄성을 유지해야하는 등의 요구특성을 만족시킬 수 있는 것이어야 한다. 이같은 요구에 대하여는 열경화성 수지가 적합하고, 특히 GFR-phenols 수지가 최적인 것으로 알려져 있다. 자동차 부품에 가장 많이 사용되거나 사용가능한 plastic으로는 전술한 바와같이 phenolics을 선두로 하여, vinyl ester, PPS, 특수 Nylon등이 있으며 구체적인 응용예를 들어 설명하면 아래와 같다.

미국의 Phillips 66사는 열가소성 수지인 Ryton (PPS)를 사용하여 air intake manifolds, fuel line, fuel injector shields 및 fuel line connectors 등의 Automotive OEMs를 제조하였으며, Ford사에서는 최근 Lincoln Town Car, Crown Victoria 및 Mercury Grand Marquis의 Fuel line에 Du pont사의 fluoro polymer를 사용하였고, Nylon수지를 사용하여 air intake manifold gasket 및 engine cover 등을 제작하기도 하였다. 한편 Polimotor사는 All-plastic engine의 제조를 위해, 최초의 commercial automotive engine parts의 연구에 착수하였는데 이때 engine block은 graphite fiber reinforced epoxy(후에는 phenol로 교체), 그밖의 moving part는 사출성형 Torlon을 사용한 것으로 알려져 있다. 그러나 제조단가가 종래의 재료보다 월등히 높기 때문에(2000~3000\$, 종래재료: 1500\$) 상업화에 가장 큰 장애가 되고 있다.

향후 자동차 산업에 사용 가능한 plastics으로는 무엇보다도 cost/performance의 balance가 우수한 소재, 즉 열가소성 수지로서는 PAR 및 Nylon 6가, 열경화성 수지로서는 phenol수지와 vinyl esters가 가장 유망하며 전체적으로 볼때 연 7.8%의 신장률이 예상

된다.

4. 국내의 개발현황

국내의 경우 외국에서 보편화 되어 있는 내열고분자 소재도 거의 국산화되어 있지 않으며 또한 대부분의 원천기술도 선진국에서 독점하고 있는 상황이다. 즉, 현재 국내의 경우에는 범용수지 및 범용 Enpla는 대량생산되고 있거나 도입기에 있으며, 이와 관련된 연구개발은 상당히 진전되어 있으나 내열고분자 소재분야는 극히 단편적이고 초보적인 연구단계에 머무르고 있다. 내열고분자는 여러 가지로 분류할 수 있으나 성형용 내열고분자, 절연필름용 내열고분자, PCB기판용 등 matrix용 내열고분자 및 다성분계 내열고분자 등으로 나눌 수 있다. 성형용 내열성 고분자에는 변성 PI계 수지(PEI, PAI 등)와 방향족 내열성 고분자(PSF, PAR, PPS, PES, PEEK, PEN, PAS, PKS등)가 대표적이며 이러한 성형용 고내열고분자 소재들에 대해 최근에 이르러서 국내의적으로 관심이 높아짐에 따라 부분적인 연구가 국내에서 진행되고 있다. 즉, 변성 PI계 수지중에서 PEI에 대해서는 한국화학연구소(KRICT) 필자의 연구팀이 제조 기술을 개발하여 국내기업에 기술을 판매하였으며 특히 동 연구과정에서 미국 GE사의 PEI(상품명: Uletm) 보다 내열온도가 20°C 이상 우수한 새로운 PEI수지를 개발하여 현재 국내는 물론 미국, 일본, 독일 등에 물질특허를 획득하였다.

방향족 내열성 고분자의 경우, 역시 필자의 연구팀이 PAR수지의 기본 제조기술을, KIST에서 PSF를 연구개발하였으며, (주)SKI에서는 PPS의 제조기술을 개발하여 상업화하였다. 그외의 성형용 내열성 고분자 소재에 대해서는 필자의 연구팀이 Amoco사의 PAI수지(상품명: Torlon)에 대한 기본 제조기술 연구를 수행하였으며 현재 기존의 제조공정 개선을 통한 경제성 향상연구에 주력하고 있다.

절연 필름용 내열성 고분자는 전기·전자 제품에 주로 이용되며 미국 Du Pont사의 PI 상품명: Kapton이 가장 대표적이다. 이에 관한 기본 제조기술은 한국화학연구소의 연구팀이 Kapton type 구조의 polyamic acid 및 이의 imidization 반응연구 등 주로 기본적인 PI의 제조기술을 연구하였으며 이와함께 film의 실험실적 제조기술, molding powder의 제조기술, 물성평가 기술 등을 연구한 바 있다. 또한 이

미 축적된 PI 제조기술을 기반으로 하여 Anhydride-diamine과 같은 새로운 단량체를 설계하고 이를 이용한 내열고분자를 제조하는 연구가 계속하여 수행되고 있다. Matrix수지용 내열성 고분자에 대한 연구는 1980년대 후반기부터 한국화학연구소 및 국방과학연구소의 복합재료 연구팀에 의하여 외제품을 사용한 복합재료 제작연구가 수행되었으며 1992년초 럭키(주)에서 bismaleimide수지 제조에 관한 국내 및 일본특허를 획득하였다. 특히 화학연구소의 필자의 연구팀에서는 현재 발암물질로 선진국에서 규제중인 MDA를 사용하지 않은 비 MDA계 공중합 단량체로써 4-Aminobenzamide가 사용된 bismaleimide 수지가 우수한 가공특성을 가지고 있음을 확인하고 이에 관한 연구를 계속하고 있는 상황이다. 다성분계 내열고분자에 관한 연구는 대학 및 연구기관에서 극히 기초적인 연구만을 수행하고 있으며, 현재 범용 Enpla와 범용수지 또는 서로 다른 범용 Enpla로 이루어진 다성분계 고분자 재료만이 일부 국산화되어 있다. 특히 이미드계 고분자 재료를 이용한 내열성 다성분계 고분자 재료 연구는 대학 등에서 용액 혼합법을 이용한 기초적인 연구만이 수행되었으며 용융혼합 방법과 변성 PI를 이용한 방법에 의한 다성분계 고분자 재료는 연구결과가 거의 없는 상황이다. 다만 한국화학연구소 필자의 연구팀에 의해 PEI와 PPS, PA-66, PET, PC등과의 용융혼합법에 의한 내열성 고분자 Alloy의 기초 제조연구가 수행되고 있는 실정이다.

5. 앞으로의 전망

최근 조사된 고내열성 고분자 재료의 전세계적인 수요추이를 살펴보면 금액면에서 볼때 1990년에는 2,328백만U\$/년 정도이었으나, 2000년에는 약 12,651백만U\$/년으로 이를 것으로 전망되며, 년평균 18% 이상의 급속한 수요증가가 예측된다.

최근들어 국내의 경우에서도 자동차, 전기·전자 및

우주·항공산업을 국가산업으로 발전시키고 있으므로 머지않아 내열성 고분자의 국내 수요는 폭발적으로 신장될 것으로 내다보인다. 그러나 국내 고분자업계는 아직도 범용수지의 신증설에 주력하고 있는 상태로 내열성 고분자 생산에 대한 연구는 여명기에도 이르지 못한 실정이며 선진 외국에 비해 그 기술수준이 크게 낙후되었다. 그런데 PI계 수지를 비롯한 고내열고분자 소재는 부가가치가 높고, 고도의 기술력이 요구되기 때문에 미국, 프랑스, 일본 등 몇몇 선진국에서 원천 기술을 독점하고 있으며 기술의 유출방지를 위해 수지의 제조에서부터 중간가공, 최종가공 제품에 이르기까지 철저한 수직계열화를 추진하고 있다.

따라서 향후 급속한 신장이 확실시되는 내열성 고분자의 국내 수요에 대처하고 나아가 보다 우수한 성능의 신규 내열성 고분자의 국외 수출을 이룩하기 위해서는 국내 자체 기술의 축적에 의한 소재개발 및 응용연구가 하루빨리 이루어져야 하며, 이에대한 집중적인 투자와 부단한 노력이 절실히 요구된다.

참고문헌

1. Peter J. Mooney, "High Temperature Plastics: Expanding Material Options and Markets", Business Communications Company, Inc.
2. 三田 達, "最新 耐熱性 高分子", 總合技術 center.
3. "高分子 新素材 便覽", 丸善株式會社.
4. 工業材料, 39 (1991).
5. Arthur D. Little, Inc., estimates, Dr Report (April 1989).
6. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 4th, Butterworths.
7. J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat Resistant Polymers", Plenum Press (1984).