

PPS 섬유의 개발 현황 및 용도

김정철, 김영호* · 한국생산기술연구원 광주연구센터, *승실대학교 유기신소재 · 파이버공학과

1. 서론

폴리페닐렌 술폰드(PPS)는 내열성 및 내화학약품성이 뛰어난 고분자 소재로, 대표적인 엔지니어링 플라스틱 중의 하나이다. 1973년 Phillips Petroleum 회사에서 상업화 생산이 시작된 PPS 수지는 뛰어난 난연성, 높은 내약품성, 열에 대한 장기적인 안정성을 나타낸다. 특히 200 °C 이하에서는 어떤 용제에도 용해되지 않으며, 200 °C 이상에서도 몇 가지 방향족 화합물에만 제한된 범위 내에서 용해되는 내약품 특성을 가지고 있다.

PPS는 열가소성 고분자로 용융방사가 가능한데, 1983년 Amoco Fibers and Fabrics의 전신이라고 할 수 있는 Phillips Fibers Corps에 의해 섬유로 상업화 생산이 시작되었다. PPS 섬유는 PPS 수지가 갖는 높은 난연성과 내약품성 특징을 이용하여 개발 초기부터 부식성 가스의 필터포 등으로 활용되었다. 특히 고온의 부식성 가스와 같은 열악한 조건에서 기존에 사용되는 유리섬유나 Nomex 섬유보다 내구성이 높은 것으로 나타나 그 수요가 지속적으로 증가하고 있다.

현재 PPS 섬유는 내약품성이 요구되는 쓰레기 소각장 필터, 자동차용 고무 보강재, 제지용 캔버스 등 특수한 용도에 주로 사용되고 있으며, 일반 용도로는 그 사용이 아직 많지 않다. 그러나 PPS 섬유가 갖는 우수한 난연 특성을 이용하여 기차, 비행기 등 교통 수단의 내장재로 사용 범위가 넓어질 경우 향후 그 수요가 급격히 늘어날 것으로 예상된다. 이렇게 수요가 늘기 위해서는 현재 고가인 PPS 원사 가격을 10 \$/kg 이내로 낮추고 원사 품종을 다양화시킬 필요가 있다. 또한 전량 수입에 의존하는 PPS 수지의 국산화가 시급하다. 다행히 최근 국내에서 생산 기술을 개발하여 저가로 PPS 수지를 양산하려는 움직임이 있어 PPS 섬유의 용도가 크게 늘어날 것으로 기대되고 있다.

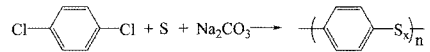
본 기술해설에서는 향후 빠른 수요 증가가 예상되는 PPS 수지 및 섬유의 제조 기술과 용도 등을 수지의 중합방법, 고분자의 구조와 물성, 수지로부터 PPS 섬유를 제조하는 방법

과 PPS 섬유의 용도, 향후 전망 등으로 나누어 정리하였다.

2. PPS 수지의 중합 방법

2.1. 초기 중합 연구

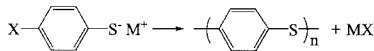
19세기 후반 Friedel과 Crafts[1] 및 Genvresse[2]에 의해 염화알루미늄 존재 하에서의 벤젠과 황의 반응이 연구되었지만, 이들이 합성한 물질들은 분자량이 크지 않고 황 함량이 많아 PPS라고 말하기 어려운 물질이었다. 이후 여러 연구자들을 거쳐 1948년 캐나다의 Macallum[3]은 다음 반응식과 같이 황, 탄산나트륨 및 *p*-디클로로벤젠을 275~300 °C의 밀폐된 용기에서 용융 반응시켜 열안정성이 좋은 phenylene sulfide 형태의 고분자를 합성하였다.



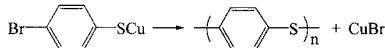
Macallum의 중합 방법은 아주 많은 열을 방출하는 발열반응이기 때문에 온도 조절이 매우 어려웠지만, 이 연구에 의해 PPS 상업적 생산에 대한 연구가 시작되었다. Macallum은 1954년 Dow Chemical 사에 특허를 팔았으며, 이후 Dow Chemical 사의 연구진들에 의해 PPS 중합에 대한 연구가 진행되었다.

위의 방법으로 제조된 고분자는 반복 단위에 하나 이상의 황 원자가 포함되며, 얻어진 고분자의 조성과 물성은 반응물들의 비에 따라 크게 달라진다. *p*-디클로로벤젠에 대한 황과 탄산나트륨의 몰비가 1.5 : 1인 경우 위 구조식에서의 *x* 값이 거의 1인, 단단하면서 연화점이 높은 물질이 얻어진다. 반응물에서 황의 비율이 증가하면 *x* 값이 점점 증가하여, 결국 *x* 값이 2~5인 고무상 고분자가 된다[4]. 이 중합 반응의 메커니즘은 Lenz와 Carrington[5]에 의해 자세히 연구되었다.

위 반응은 복잡하기도 하지만 발열량이 매우 큰 반응이기 때문에 반응을 조절하기가 힘들었다. 따라서 다음 반응식과 같이 할로젠과 금속을 동시에 갖는 metal halothiophenoxide의 자체 축합반응에 의한 PPS 중합방법이 개발되었다[6].



예를 들어, 1962년 Dow 사의 Lenz[7] 등은 다음과 같이 copper *p*-bromothiophenoxide의 친핵성 치환반응에 의한 자체축합 합성법을 보고하였다.

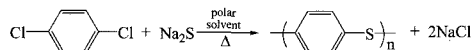


이 중합반응은 질소 분위기에서 200~250 °C 의 고체 상태 또는 피리딘 매질에서 진행된다. 할로젠들(반응식의 X 기)의 반응성 순서는 I > Br > F~Cl 이고, 금속 양이온들(반응식의 M⁺ 기)의 반응성 순서는 Cu⁺ > Li⁺ > Na⁺ > K⁺ 이대[6]. 이렇게 얻어진 PPS는 선형 구조이며 중합열에 대한 문제는 해결되었지만, 반응 부산물인 MX 염(예를 들어, 브롬화구리)을 고분자에서 제거하기가 매우 곤란하였다. 따라서 이 반응을 이용한 PPS의 상업적 생산도 이루어지지 못하였다.

2.2. Phillips 중합법과 큐어링

2.2.1. 중합

1967년 Phillips Petroleum 사의 Edmonds와 Hill[8]은 다음 반응식과 같이 *p*-디클로로벤젠을 극성 용매에서 sodium sulfide와 반응시키는 특허를 발표하였는데, 이는 PPS를 상업적으로 생산하는 중합 공정의 기초가 되었다. 이 공정의 원재료 값은 비교적 비싸지 않기 때문에 합리적인 가격을 가진 PPS 수지의 상업화가 가능해졌다.



이같이 1967~1973년 Phillips사에서 PPS의 새로운 중합 공정들이 개발되었고, 1973년 Phillips사에서 세계 최초로 PPS를 상업화하여 “Ryton”이라는 상품명으로 판매하기 시작하였다.

이 공정에 의해 중합된 PPS는 “버진(virgin)” 고분자라 불리는 백색의 고온 분말 형태로 얻어지며, 높은 결정화도를 나타낸다. 거의 대부분의 용매에는 용해되지 않지만, 고온에서 몇가지 aromatic, chlorinated aromatic 또는 heterocyclic compound 용매(예를 들어, 1-chloronaphthalene)에서 제한된 정도로만 용해된다. 분자량은 다른 고분자에 비해 크지 않고 (중합도 150~200 정도, 분자량 15,000~20,000 정도), 206 °C

의 1-chloronaphthalene에서 측정된 고유점도는 0.16이다[4].

2.2.2. 큐어링

중합 공정에 의해 얻어진 선형 PPS 고분자는 중간 정도의 강력을 나타내지만, 공기 중에서의 열처리에 의해 더 강인한 물질로 전환시킬 수 있다. 처음에는 공기 존재 하에서 PPS 용융 고분자를 가열시켜 전환시키는 방법을 사용하였다[9]. 용융된 고분자를 공기 중에서 계속 열처리하면 용융물이 검게 변하고 이어서 겔화 및 고화되는데, 이 고체 고분자는 높은 온도에서도 모든 유기용매에 용해되지 않기 때문에 가교되었다고 판단된다. 이 공정을 보통 “큐어링” 공정이라고 하며, 얻어진 고분자는 큐어링된 고분자(cured polymer)라고 한다. 이 공정에서 사슬 연장과 가교반응이 일어나며, 큐어링된 고분자는 강인하고, 연성(延性)이 있으며, 용매에 거의 용해되지 않는 특성을 갖는다. 열처리에 의한 가교와 극히 제한적인 용해성 때문에 이 반응의 메커니즘을 정확히 아는 것은 거의 불가능하다[4].

큐어링은 위에서 설명한 바와 같이 용융상태에서 수행될 수 있지만, 보다 실질적인 방법은 수지를 미세한 분말로 만든 뒤 소량의 공기가 존재하는 상태에서 용융온도인 285 °C 보다 낮은 온도에서 대량의 벌크 상태로 큐어링하는 것이다[4].

버진 PPS 수지가 큐어링된 PPS 수지로 전환되면 분자량 증가, 용해도 감소, 인성 증가, 용융점도 증가(용융지수 감소), 결정화도 감소, 백색에서 검은 갈색으로의 색상 변화 등과 같은 변화가 나타난다. 이러한 변화의 정도는 처리 시간 및 온도와 같은 큐어링 정도에 따라 달라진다. 큐어링된 PPS가 버진 PPS에 비해 훨씬 강력이 크고 강인하며, 사출성형 및 압축성형 공정이 쉽기 때문에, 큐어링시킬 수 있는 것이 PPS 고분자의 가장 중요한 특성 중의 하나이다.

PPS는 여러 가지 면에서 독특한 수지이다. 다른 고분자들은 그 거동에 따라 열가소성 또는 열경화성 고분자로 명확히 구분되지만, PPS 수지는 이 두 분야의 특성을 모두 나타낸다. 즉, 일반적인 취급 및 공정 조건에서 PPS는 작은 유동성 변화만을 나타내면서 반복적으로 용융과 고화시킬 수 있어 열가소성 고분자인 것처럼 거동한다. 그러나 적절한 조건을 선택하면 고분자쇄의 연장과 가교가 일어나는 큐어링 공정을 거칠 수 있는 열경화성 고분자로 거동한다.

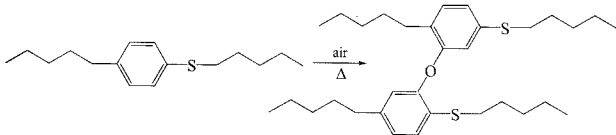
큐어링 공정에서는 매우 복잡한 변화가 일어나지만, 고온에서 몇 가지 특정 용매를 제외한 모든 용매에 용해되지 않는 특성 때문에 정확한 과정을 이해하기 힘들다. 다만, 큐어링 공정에는 다음과 같은 3가지 형태의 반응이 포함된다고

알려져 있다[4].

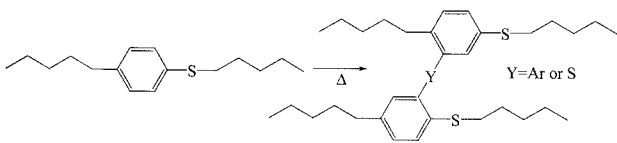
① diphenyl sulfide와 고분자량의 잔기를 만드는 불균등화 반응(disproportionation)



② 산화 가교



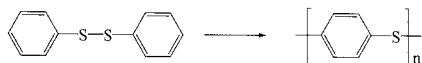
③ 열에 의한 가교



2.3. 기타 중합법

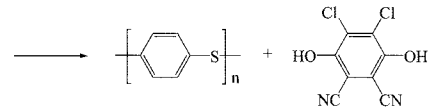
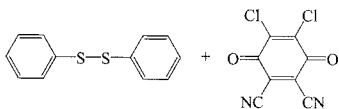
현재까지 PPS 중합과 관련하여 발표된 문헌들을 보면 주로 Phillips 사의 특허에 의해 PPS를 합성하고 있지만, 다음과 같은 여러 가지 방법으로도 PPS 수지의 합성 및 개질이 가능하다.

2.3.1. S-S 결합 절단에 의한 diphenyl disulfide의 중합[10-11]



Lewis 산을 사용하여 diphenyl disulfide의 S-S 결합을 산화시켜 phenylbis(phenylthio)sulfonium 이온을 생성하고, 이를 활성종으로 하여 페닐 링에 친전자 치환반응시켜 PPS를 합성하는 방법이다. 이 중합법은 중합 시 온도와 압력을 높이지 않고 상온 상압에서 선형의 PPS를 얻을 수 있으나, 분자량이 수천 정도로 크지 않다.

2.3.2. quinone 화합물을 이용한 diphenyl disulfide의 산화 중합[12]

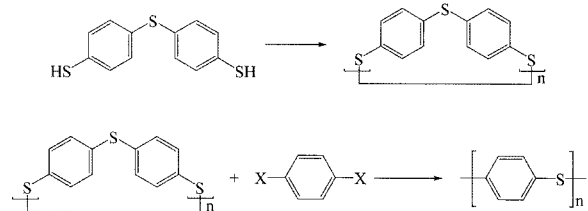


산화제인 quinone 화합물을 사용하여 상온에서 diphenyl sulfide 또는 thiophenol을 산화 중합시켜 양이온 중합 메커니즘에 의해 PPS를 얻는 방법으로, 분자량은 수천 정도로 높지 않다.

2.3.3. cyclic phenylene sulfide를 사용한 중합[13]

cyclic 화합물(또는 cyclic precursor)을 사용하여 합성하는 방법으로, 얻어진 PPS는 제조 시 발생하는 부산물 또는 올리고머가 없어 순도가 높다. 저분자량의 PPS는 중합도가 4~8인 올리고머가 존재하는데, 이들을 용매로 추출하여 300 °C 이상에서 중합한다.

2.3.4. cyclic disulfide oligomer로부터의 중합[14]



dithiol 화합물은 copper-amine 촉매를 사용하면 산소에 의해 산화되어 polydisulfide를 형성한다. 이를 이용하여 cyclic disulfide oligomer를 합성하고, dihalobenzene을 이용하여 270 °C 에서 반응시켜 PPS를 얻는다. 이때 dihalobenzene의 함량이 올리고머에 비해 4% 정도 과량 존재하면 T_g가 증가하는데, 저자들은 이로부터 PPS의 분자량의 증가하였다고 판단하였다[14].

2.3.5. 3,4-dichlorobenzenethiol을 이용한 hyperbranched PPS 중합

Jikei 등[15]은 AB₂ 형 단량체인 methyl 3,5-bis(phenylthio)phenylsulfonoxide를 이용하여 분자량 약 27,500인 hyperbranched PPS를 합성하였다. 또, Mellace 등[16]은 3,4-dichlorobenzenethiol로부터 hyperbranched PPS를 합성하면서 multifunctional core로 1,3,5-trichlorobenzene을 사용하고 그 영향을 분석하였다. 이들에 의하면 core가 없는 경우 용매로 DMF를 사용했을 때의 분자량이 NMP를 사용했을 때보다 높았다. 반면에 core를 넣고 중합한 경우에는 NMP를 사용했을 때가 분자량이 높았

으며, 전체적으로 분자량과 PDI가 낮은 값을 나타내었다.

2.3.6. methyl phenyl sulfoxide의 산화중합법에 의한 고분자량 PPS 중합[17-18]

methyl 4-(phenylthio)phenyl sulfoxide를 산화 중합시켜 poly(sulfonium cation)을 만들고, 이로부터 PPS를 합성하는 방법이다. poly(sulfonium cation)은 포름산이나 DMSO와 같은 일반 용매에 용해되며, 분자량 200,000 이상인 고분자량 PPS 중합에 사용된다. 이 중합 방법으로 상온에서 반응시켜 얻어진 PPS의 유리전이온도는 93 °C, 결정화온도는 158 °C 이고, 용융온도는 260 °C 로, Phillips 사 Ryton의 용융온도인 280 °C 보다 20 °C 정도 낮았지만, 불순물이나 구조적 차이는 없었다.

2.3.7. 고분자량 PPS 수지 합성법

고분자량의 PPS 수지를 얻는 방법으로는 PPS를 공기 중에서 가열 산화 가교시키는 방법, 중합 시 가교제를 첨가하여 분지된 PPS를 얻는 방법, PPS를 산화제 또는 라디칼 발생제로 처리하는 방법 등이 있다. 이 중에서 산화 가교시키는 방법은 중합체가 착색되는 문제가 있으며, 가교제를 첨가하는 방법은 중합체의 선형성이 낮아 중합체 강도가 크지 않다는 문제점이 있다. 또, 산화제 또는 라디칼 발생제로 처리하는 방법은 일정한 점도를 갖는 생성물을 얻는 것이 곤란하다는 문제점이 있다. 따라서 이러한 문제점들을 갖지 않으면서 고용용 점도를 갖는 고분자량의 PPS를 제조하는 방법에 대한 연구가 여러 가지로 진행되고 있다.

2.3.8. 기타 PPS 수지 제조 및 개질 방법

일본의 Polypastics 사는 분자 내에 알콕시기를 갖는 실란 화합물을 PPS 수지와 함께 특정 온도에서 혼합하고 PPS 수지와 반응시켜 용융 점도가 큰 PPS를 생산하는 특허를 발표하였다[19]. 예를 들어 실란 화합물을 PPS 수지에 첨가한 후 PPS 수지의 용점보다 5~100 °C 높은 온도에서 30초간 가열 혼련 처리하여 얻은 개량 PPS 수지의 점도는 처리 전 PPS의 점도에 비해 1.5~2.5배로 증가하였다. 따라서 성형 가공을 개량할 수 있으며, 성형품의 인장강도 및 인장신도 등의 물리적, 기계적 성질이 향상되었다.

한편, 국내의 제일합섬에서는 유기아미드계 또는 락탐계 용매 중에서 폴리할로겐화 방향족 화합물과 알칼리 금속 황화물을 반응시켜 PPS를 제조하는 방법을 발표하였다[20]. 이 방법은 피리딘 술폰산 알칼리염을 기존의 알칼리염 대신 첨가

함으로써 반응 용기의 부식이 적은 백색에 가까운 고중합도의 PPS를 제조하는 방법이다.

2.4. 상업화 된 PPS 수지

현재 전 세계적으로 PPS 수지를 제조하는 업체는 7~8군데 정도이며, 생산량은 약 50,000 톤/년으로 추정된다. 비록 Phillips 사가 최초로 PPS 수지를 상업화하였지만, 일본 업체가 약 5곳으로 가장 많이 생산하고 있으며 품질도 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 생산 PPS 수지 대부분은 가교도가 높아 유리섬유강화 복합재료 제조에 사용되며, 섬유 및 필름을 제조하는 용도로는 Kureha 사의 제품이 가장 품질이 좋은 것으로 평가되고 있다. 일반적으로 버진 PPS 수지는 국내에 수입되지 않고 유리섬유 복합된 상태로 수입되기 때문에 용도에 제한이 많은 것이 국내 업계의 불만으로 알려져 있다. 최근 국내에 PPS 수지를 수출하는 중국 회사(DeYang)가 그 양을 크게 증설하려는 계획이 있는 등 PPS 수지 생산량은 향후 많이 늘 것으로 판단된다. 전 세계적으로 PPS 수지를 생산하는 회사 및 상품명은 Table 1과 같다.

Table 1. PPS 수지 제조업체 및 상품명

회사	상품명	추정 생산량	기타
Chevron Phillips Chemical	Ryton	10,000 ton/yr	최초로 상품화
Ticona	Fortron	10,000 ton/yr	Celanese 계열사
Toray	Torelina	5,000 ton/yr	유리섬유 포함 수지
Kureha	Fortron	5,000 ton/yr	Ticona와 합작
DIC	DIC-PPS	5,000 ton/yr	일본
DeYang (중국)		1,000 ton/yr	5,000 ton/yr 증설 예정
기타		20,000 ton/yr	

3. PPS의 결정구조 및 물성

배향된 PPS 필름의 X-ray 연구를 통해 밝혀진 PPS의 결정 구조는 $a=8.67 \text{ \AA}$, $b=5.61 \text{ \AA}$, $c=10.26 \text{ \AA}$ 인 orthorhombic 결정계이며[21-22], 100% 결정의 밀도는 1.43 g/cm^3 , 완전 비결정의 밀도는 1.32 g/cm^3 이다[21]. PPS의 미세결정 구조는 시료의 준비 조건에 따라 달라지며, 물과 THF로부터 추출된 PPS의 경우 새로운 결정구조를 갖는다고 보고한 논문도 있었지만[23], Napolitano 등[24]은 서로 다른 처리 조건이 PPS의 결정구조에 미치는 영향을 조사하고 열 및 기계적 처리를 다르게 한 PPS 시료들의 결정 구조를 분석한 결과, PPS가 위에 제시된 결정구조를 갖는다는 것을 밝혔다. 한편, Silvestre 등[25]은 현미경을 사용한 PPS 필름의 등온결정화 연구로부

터 PPS도 구정을 형성하며, 235 °C 이하에서는 매우 빠른 결정화속도로 인해 결정 성장을 관찰하기 곤란하지만 260 °C 이상에서는 선명한 결정구조를 볼 수 있다고 보고하였다

PPS 수지는 용융온도가 285 °C, 유리전이온도는 90 °C인 결정성 고분자이다. DSC 분석 결과 PPS도 다중용융 거동을 나타내며[26-29], 분자량에 따라 열적 특성이 달라진다. 분자량이 증가하면 결정화되기 힘들고, 유리전이온도가 증가하며, 분자량이 큰 경우 급냉시켜 완전한 무정형 상태의 고분자를 얻을 수 있다[30]. 또, 고압상태에서 용융 결정화를 시키면 용융온도가 327 °C까지 증가하였다는 보고도 있다[31]. PPS 수지는 뛰어난 내열분해성을 가지고 있다. 즉, 공기 중에서의 분해온도는 500 °C 이상이며, 490 °C까지 무게 손실이 거의 나타나지 않는다.

PPS는 열처리에 의해 치수적으로 안정되고 좋은 기계적 특성을 갖게 할 수 있다. Sergeyev[32] 등에 의하면 선상 PPS 시료를 열처리하면 분지되거나 부분적으로 가교된 구조로 바뀐다. 즉, 열처리 시간이 증가함에 따라 연화온도가 증가하고, 충격강도 및 굽힘강도가 4배 이상 증가하다가 감소하는데, 이는 분자쇄가 단단하고 낮은 기계적 강도를 갖는 저분자량 PPS에서 분자쇄가 유연하고 부분적 가교가 형성되어 강도가 증가된 고분자량 PPS로 전이되기 때문이다. PPS 수지는 성형 조건에 따라서도 여러 가지 특성이 변하며, 성형 온도에 따라서 다른 색을 나타낸다. 일반적으로 낮은 온도(23~93 °C)에서 성형하는 경우와 비교해서 높은 온도(121~204 °C)에서 성형하는 경우 결정화도가 크고 인장강도는 약하며, 굽힘탄성률이 크고, 밝은 색을 나타내며, 밀도가 커진다[33].

PPS 수지는 높은 결정화도로 인해 취성이 매우 크지만, 다양한 필러와 친화력이 매우 좋기 때문에 섬유와 복합체를 형성시키거나 또는 다른 고분자와 블렌딩하여 기계적 성질을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, Lhymn[34] 등은 PPS 매트릭스에 탄소섬유를 첨가시켜 복합재료를 만든 후 부착 및 마찰 마모율을 측정하고, 탄소섬유 함량이 증가할수록 마모율이 감소한다고 보고하였다. PPS 수지와 PPS/유리섬유 복합체는 모두 유전상수와 손실 요인이 낮아 전기적 절연체로서의 특성이 우수하며, 이러한 특성은 26~147 °C의 범위에서 변하지 않는다. 한편, PPS 필름을 arsenic pentafluoride나 sulfur trioxide 같은 화합물로 도핑하면 전기전도성을 나타낸다[35]. PPS 필름을 sulfur trioxide로 처리하면 전도도가 10^{-4} S/cm까지 높아지지만, sulfur trioxide가 PPS 수지 내에서 슬론화 또는 가교에 의해 PPS 수지의 일부가 되거나 sulfur trioxide가 공기의 수분과 반응하여 필름의 전기전도도가 급격히 떨어진

대[35].

PPS 수지의 가장 중요한 특성은 일반적인 물리적 성질이 아니라 내화학성이 우수하여 극한 조건에서도 그 성질을 유지한다는 것이다. 즉, PPS는 고농도의 질산, 황산, 크롬산 같은 강한 산화제에 의해서만 분해가 일어날 뿐, 대부분의 화학약품이나 유기용매에 대해서 93 °C에서 일주일간 처리하더라도 강도 감소가 0~25 % 정도이다[17]. PPS 수지는 한계산소지수(LOI) 값이 34인 우수한 난연성을 나타낸다.

4. PPS 섬유의 제조 방법

4.1. 섬유 제조 동향

1970년대 초 PPS 수지가 상업화된 후 1980년대에 들어 Phillips Fiber에서 PPS 섬유를 상업화하였으며, 이를 시작으로 Bayer, Teijin, Toyobo, Toray 및 Celanese 등에서 상업화 제품이 잇달아 소개되었다[36]. PPS 섬유는 내화학과 내열성을 특징으로 그동안 적절한 용도를 지속적으로 개발해 왔지만 초기 예상과 다소 달리 시장 수요가 그렇게 큰 편은 아니었다. 그러나 최근 들어 미국 및 유럽에서 PPS 단섬유 및 장섬유의 상업화가 새롭게 보고되고 있으며, 전자 및 자동차 용으로 적용되는 등 그 용도가 넓어지고 있다.

2005년 초 미국의 FIT(Fiber Innovation Technology)는 Celanese의 자회사인 Ticona에서 생산한 선형 PPS 수지(Fortorn)를 사용하여 PPS 스테이플 섬유를 상업 생산한다고 발표하였다. 이 PPS 스테이플 섬유의 특징은 섬도 2~3 denier, 크립프 12개/inch, 강도 4.0 g/denier, 신도 50 %이며, 170 °C에서 2 % 이내의 열수축 특성을 갖는 것으로 발표되었다[37]. 주 용도는 유해물질 고온 기체나 액체의 필터용 및 항공기용 복합재료 보강재로 기대되고 있다.

2007년 들어 유럽의 산업용 PET 섬유 제조 회사인 Diolen Industrial Fibers에서 Ticona와 일본의 Kureha와의 합작회사인 Fortron Industries의 PPS 수지를 사용하여 고강도 PPS 장섬유(상품명: Diofort)를 개발하였다고 발표하였다[38]. 이 회사는 세계 최초로 고강력 PPS 멀티 필라멘트라고 소개하였는데, 회사에 의한 언급은 없지만 강도가 약 5.0 g/denier 정도인 것으로 예측되고 있다. 회사에서 소개하는 용도로는 자동차 power steering system에 사용되는 압력 오일 호스의 강화재로 사용될 수 있으며, 이 경우 진동과 소음이 줄어든다고 한다. 또한 연료 공급용과 에어컨용 호스의 보강재로 사용이 가능하다고 한다.

PPS 섬유는 1990년 대 초반부터 석탄 보일러 등 고열의 산

성 기체가 발생하는 곳의 필터 재료로 사용되었는데, Phillips Fiber의 뒤를 이은 Amoco Fabrics and Fibers의 스테이플 섬유 제품이 주로 사용되었다. 최근 들어, 쓰레기 소각장 및 열병합 발전 등의 설비에서 발생하는 고온의 기체에 대해서 기존에 사용되는 Nomex와 유리섬유 필터보다 PPS 섬유 필터의 사용 수명이 2~3배 긴 것으로 보고되면서, 향후 이 분야의 필터 시장에서 PPS 섬유 사용이 급격히 커질 것으로 예상된다.

4.2. 섬유의 물성

PPS 섬유는 PPS 수지의 특성을 그대로 이어 받아 내열성과 내화확성이 우수한 섬유이다. PPS 섬유의 한계산소지수(LOI, Limiting Oxygen Index)가 34 이상으로 난연성이 매우 우수하고, 비수축률(BWS, Boiling Water Shrinkage)이 0 수준으로 아주 우수하며, 수분율이 0.2~0.6%로 매우 낮은 편에 속한다. 또한 강도유지율이 200 °C에서도 52%나 되며, 93 °C의 강산과 강알칼리에서도 강도유지율이 95% 이상인 우수한 특성을 갖는다. 그러나 PPS 섬유의 강도는 3.0~5.0 g/de로 PET 섬유에 비해 다소 낮으며, 5% 변형률에서의 탄성회복률이 96%로 PET 섬유보다 낮은 수준이다. Table 2는 PPS 섬유의 특성을 몇 가지 합성 섬유와 비교하여 나타낸 것이다.

Table 2. 타 합성섬유와 PPS 섬유의 특성 비교

항목	PPS 섬유	PET 섬유	Nylon 66 섬유	m-아라미드 섬유
비중 (g/cm ³)	1.34	1.38	1.14	1.38
T _m (°C)	285	257	224	-
T _g (°C)	90	70	55	270
난연성 (LOI)	34	22	22	30
수분율 (%)	0.2	0.4	4.5	4.5
강도 (cN/dtex)	4.0	4.8	5.3	4.0
신도 (%)	35	30	30	30

4.3. 섬유 제조 기술

PPS 섬유를 제조하는 기술은 거의 알려져 있지 않다. 국내에서는 파일로트 규모의 테스트가 몇몇 회사에서 이루어진 것으로 알려져 있으며, 이를 토대로 PPS 섬유 제조 공정에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

4.3.1. 수지의 선택

PPS 수지는 중합시 가교가 된 가교형 PPS와 가교가 거의 없는 선형 PPS로 나누어지는데, 선형 PPS가 섬유 제조에 유리하다. 가교형 PPS는 일단 저분자량의 PPS를 만든 후 다시

고분자량을 만드는 2단계 공정으로 제조되는데 제조 방법에 따라 가교 정도가 달라진다. 선형 PPS는 고분자량의 PPS를 1단계로 제조하는 방법으로, 일본의 Kureha가 독자적인 기술로 개발하여 Ticona와 공동으로 생산하는 것으로 알려져 있다. Kureha가 1983년 개발한 이 1단계에 의한 선형 PPS는 수지의 백색도가 뛰어나고 이온 불순물이 적어 섬유용으로 적합한 것으로 알려져 있다. Table 3은 선형 및 가교형 PPS 수지의 물성을 비교한 것이다.

4.3.2. 섬유 제조 공정 및 특성

Table 3. 선형 및 가교형 PPS 수지의 특성 비교

항목	선형 PPS 수지	가교형 PPS 수지
Toughness, elongation, impact strength	높음	낮음
Weld property	양호	불량
색	백색	자색
착색	용이	어려움
이온 불순물 (Na, K, Cl)	적음 (10 ppm 이하)	많음 (300 ppm 이상)

PPS는 용융 온도가 분해온도보다 낮아 PET나 나일론과 같이 용융방사가 가능하다. PPS 수지의 용융 온도가 285 °C 이기 때문에 압출기 및 방사 head 온도를 약 320 °C 까지 올려 주어야 한다. 섬유용 PPS 수지는 320 °C 에서 섬유용 PET와 유사한 수준의 용융 점도를 보이며, T_m이 PET에 비해 약 50 °C 높지만 공기에 의한 냉각이 가능한 것으로 알려져 있어 일반적인 용융방사기에 의한 섬유 제조가 가능한 것으로 판단된다.

그러나, PPS 수지가 용융될 때 금속에 대한 부착성이 높고 고분자에 유리되어 있거나 분자쇄에 포함된 황이 기체 형태로 발생하여 금속을 부식시키기 때문에 이에 대한 주의가 요구된다. 즉, 스크루 및 실린더 내부에 적절한 금속 코팅이 필요하며, 방사 구금 역시 적합한 재질의 금속을 선택해야 한다. 또한 방사 직후에 적절한 흡기 장치를 부착하여 발생한 기체가 작업자가 있는 공간으로 나오지 않도록 주의해야 한다.

PPS 섬유의 연신은 2~4 정도로 200~250 °C에서 가능하며, 신도 20~60 % 수준, 강도 3.0~4.0 g/de인 원사를 제조할 수 있다. PPS 섬유는 굴절률이 높아 빛을 많이 반사하기 때문에 반짝거리는 느낌을 받을 수 있다. 또한 X-ray 광선 흡광도가 PVC 수준으로 높은 것으로 알려져 있다.

4.4. 상업 생산되고 있는 섬유 제품

PPS 섬유를 상업적으로 생산하고 있는 회사 및 상품명은

Table 4. PPS 섬유 생산 회사 및 상품명

업 체	상품명	비 고
Toyobo	Procon	Staple, Filament
Amoco	Ryton	Filament
Toray	Torcon	Filament
Teijin	PPS	Monofilament
FIT	PPS	Staple
Diolen Industrial Fibers	Diofort	고강력 Multifilament

Table 4와 같다.

5. PPS 섬유의 용도

PPS는 수지 자체가 내열성과 내약품성이 높아 주로 유해 기체의 필터에 사용되어 왔다. 특히 석탄 보일러의 경우 고온과 함께 강한 산성의 유해 기체가 발생되기 때문에, 이에 사용되는 필터 재료로는 PPS 섬유가 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 최근 자동차용 호스 보강재 등에서 사용되는 등 새로운 분야에 적용되고 있어 PPS 섬유의 새로운 용도가 지속적으로 개발될 것으로 판단된다.

현재 알려진 PPS 섬유의 용도를 열거하면 아래와 같다.

- 석탄 보일러 및 쓰레기 소각장용 기체 필터
- 자동차 연료 및 냉각수용 호스 보강재
- 제지용 drier fabric
- 살균 시 고온이 요구되는 음식용 스크린

6. PPS 섬유의 향후 전망

6.1. 기술 전망

현재 PPS 섬유는 단섬유, 장섬유, 모노필라멘트를 상업적으로 생산하는 회사들이 있고, 벨트블로운 직물이 생산되어 필터 등의 자체 용도로 사용되고 있다. 현재 생산되는 PPS 섬유들은 주로 필터 용도로 단사 섬도 2.0 데니어 이상이 사용되는데, 미국에서는 주로 3.0 데니어이고 유럽 시장에서는 주로 2.0 데니어이다. 현재 여러 가지 이유로 세척사가 생산되지 못하고 있으나 필터 효율 등을 고려할 때 더욱 가는 세척사가 필요하다. 향후 1.0 데니어 정도의 PPS 섬유가 생산될 경우 그 수요가 매우 클 것으로 전망된다.

PPS 섬유 필터는 1980년대 후반부터 기존의 Nomex와 Teflon이 사용되던 190 °C 이상의 고온 필터 시장에서 영역을 확대하고 있는데, 그 이유는 Nomex가 이 정도의 고온에서 가수분해를 일으켜 수명이 짧기 때문이다. 특히 1990년대 이후

쓰레기 소각장이 많이 세워지고 여기에서 나오는 수분이 많은 고온의 유해 기체에 대한 필터로 Nomex와 유리섬유가 적합하지 않은 것으로 알려지면서, 이 용도의 필터용 PPS 섬유 수요가 급격히 늘고 있다. Nomex는 가수분해에 의해 물성이 급격히 떨어지고, 유리섬유는 굴곡마모(flex abrasion)가 심해 오래 사용할 수 없다. 현재 PPS 섬유 필터는 192 °C에서 2년 반 이상을 견디어 가장 적합한 것으로 판단되고 있다.

6.2. 용도 전망

현재 PPS는 수지의 가격이 10~15 \$/kg이며, PPS 섬유는 15~30 \$/kg 수준으로 판매되고 있다. PPS 섬유는 위에서 열거한 특수한 용도 이외에도 기차, 항공기 등 대중교통 수단의 내장재로 사용이 가능하여 향후 이 분야도 커다란 시장이 될 것으로 예상되는데, 이 경우 PPS 섬유의 가격이 10~15 \$/kg 수준으로 낮아져야 사용이 가능할 것으로 판단된다.

현재 국내에서 PPS 중합 공정을 개선하여 수지 가격을 5~10 \$/kg 정도로 낮추려는 상용화 연구가 상당히 진척되고 있는 것으로 알려져 있는데, 이 정도의 가격으로 PPS 수지를 생산하면 기존의 고온 필터 및 자동차 용품 이외에도 난연 용도의 PPS 내장재 수요가 급격히 늘어날 것으로 예상된다.

시장 규모는 크지 않지만 PPS를 사용하여 인조 모발을 제조할 수 있다. PPS 섬유는 굴절률이 크기 때문에 일반 섬유에 비해 반짝거리는 성질이 있고, 내열성이 있기 때문에 PPS로 제조된 인조 모발은 높은 온도에서 섬유 형태를 세팅할 수 있다. 따라서 현재 사용되는 PVC 등 모발용 섬유의 단점을 보완하며 새로운 시장을 창출할 수 있을 것으로 보인다.

한편, PPS 수지를 단독으로 사용되는 용도 이외에도 나일론, PEI 등과 블렌딩하여 사용이 가능하다. PPS를 나일론, PEI, 폴리올레핀 등 혼화성이 있다고 보고된 고분자들과 용융 블렌딩하여 사용하면 기존 제품의 특성 향상 및 가격 조절이 가능하다. 즉, 나일론의 난연성을 높이거나 PEI의 제사성 및 물성을 향상시키는데 PPS와의 블렌드가 적용될 수 있다.

현재 PPS의 섬유화에 가장 큰 걸림돌은 PPS 수지의 높은 가격이다. 즉, 현재 10~15 \$/kg인 가격으로는 그 용도를 급격히 늘리기 어렵다. 그러나 새로운 기술과 시설에 의해 국내에서 PPS 수지를 생산할 경우 5~10 \$/kg 정도의 가격으로 생산이 가능할 것이라는 기술 보고가 있어, 향후 PPS 수지와 섬유의 국산화 및 PPS 섬유의 용도 확대가 가능할 것으로 기대된다.



참고문헌

1. C. Friedel and J. M. Crafts, *Ann. Chim. Phys.*, **14**, 433-472 (1888).
2. P. Genversse, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **17**, 599 (1897).
3. A. D. Macallum, *J. Org. Chem.*, **13**, 154-159 (1948).
4. R. B. Seymour and G. S. Kirshenbaum (Ed.), "High Performance Polymers: Their Origin and Development", pp.135-148, Elsevier Sci. Publ. Co., NY, 1986.
5. R. W. Lenz and W. K. Carrington, *J. Polym. Sci.*, **41**, 333 (1959).
6. J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat-Resistant Polymers", pp.151-160, Plenum Press, NY, 1984.
7. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, and H. A. Smith, *J. Polym. Sci.*, **58**, 351 (1962).
8. J. T. Edmonds and H. W. Hill, Jr., U. S. Patent 3,354,129 to Phillips Petroleum Company (November 21, 1967).
9. R. G. Rohlfing, U. S. Patent 3,717,620 to Phillips Petroleum Company (February 20, 1973).
10. E. Tsuchida, K. Yamamoto, H. Nishide, S. Yoshida, and M. Jikei, *Macromolecules*, **23**, 2101-2106 (1990).
11. E. Tsuchida, K. Yamamoto, H. Nishide, and S. Yoshida, *Macromolecules*, **20**, 2030-2031 (1987).
12. E. Tsuchida, K. Yamamoto, M. Jikei, and H. Nishide, *Macromolecules*, **23**, 930-934 (1990).
13. D. A. Zimmerman, J. L. Koenig, and H. Ishida, *Polymer*, **37**, 3111-3116 (1996).
14. Y. Ding and A. S. Hay, *Macromolecules*, **29**, 4811-4812 (1996).
15. M. Jikei, Z. Hu, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **29**, 1062-1064 (1996).
16. A. Mellace, J. E. Hanson, and J. Gripenburg, *Chem. Mater.*, **17**, 1812-1817 (2005).
17. E. Tsuchida, E. Shouji, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **26**, 7144-7148 (1993).
18. E. Tsuchida, F. Suzuki, E. Shouji, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 1057-1060 (1994).
19. 폴리플라스틱스, 대한민국특허, 특1988-0012665.
20. 제일합섬 주식회사, 대한민국특허, 특1991-0011949.
21. B. J. Tabor, E. P. Marge, and J. Boon, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1127-1128 (1971).
22. A. J. Lovinger, D. D. Davis, and F. J. Padden, Jr., *Polymer*, **26**, 1595-1604 (1985).
23. J. Jurga, *Polymer*, **34**, 4203-4207 (1993).
24. R. Napolitano, B. Pirozzi, and A. Salvione, *Macromolecules*, **32**, 7682-7687 (1999).
25. C. Silvestre, E. D. Pace, R. Napolitano, B. Pirozzi, and G. Cesario, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **39**, 415-424 (2001).
26. P. Cebe and S. Chung, *Polym. Compos.*, **11**, 265-273 (1990).
27. J. S. Chung and P. Cebe, *Polymer*, **33**, 2312-2324 (1992).
28. J. S. Chung and P. Cebe, *Polymer*, **33**, 2325-2333 (1992).
29. S. Z. D. Cheng, Z. Q. Wu, and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **20**, 2802-2810 (1987).
30. J. D. Menczel and G. L. Collins, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1264-1269 (1992).
31. J. Lu, R. Huang, and I. K. Oh, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 405-414 (2007).
32. V. A. Sergeev, V. K. Shitikov, V. I. Nedel'kin, A. A. Askadskii, K. A. Bychko, G. L. Slonimaskii, and V. V. Korshak, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **19**, 1494-1498 (1977).
33. H. W. Hill, Jr., and D. G. Brady, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 831-835 (1976).
34. C. Lhymn and J. Bozolla, *Adv. Polym. Tech.*, **7**, 451-461 (1987).
35. K. F. Schoch, Jr., J. F. Chance, and K. E. Pfeiffer, *Macromolecules*, **18**, 2389-2394 (1985).
36. A. R. Horrocks and B. McIntosh, "Chemically Resistant Fibres", in "High-Performance Fibres" (J. W. S. Hearle Ed.), pp.274-277, CRC Press, Boca Raton, 2000.
37. www.fitfibers.com.
38. www.diolen.com.



김정철

한국생산기술연구원 광주연구센터

1981. 한양대학교 섬유공학과 졸업
 1983. 서울대학교 섬유공학과(석사)
 1995. Univ. of Akron 고분자 공학과(박사)
 1983-2000. SK케미칼 연구소 수석연구원
 2001-2004. 휴비스 연구소 수석연구원
 2005-현재. 한국생산기술연구원 광주연구센터 수석연구원
 (500-480) 광주광역시 북구 오룡동 1110-9
 전화: 062-600-6230
 e-mail: jckim@kitech.re.kr



김영호

송실대학교 유기신소재·파이버공학과

1979. 서울대학교 섬유공학과 졸업
 1981. 서울대학교 섬유공학과(석사)
 1985. 서울대학교 섬유공학과(박사)
 1985-현재. 송실대학교 유기신소재·파이버공학과(구 섬유공학과)
 조교수(1985), 부교수(1989), 교수(1994)
 e-mail: ssykim@ssu.ac.kr