

성형부품용 전방향족 폴리이미드 수지의 개발 동향

이미혜

1. 성형부품용 폴리이미드 수지의 중요성

고내열고분자 소재는 내열성과 고강도가 요구되는 우주·항공, 전기·전자 및 자동차 등 21세기를 주도해 나갈 첨단, 미래산업 분야의 고성능 구조재료로서 1960년대 초기 미국의 Du Pont사에 의해 폴리이미드 수지가 최초로 개발된 이래 Amoco, GE, BASF, UBE, Toray, Kanekafuchi, Mitsubishi, Ciba Geigy, Upjohn, Rhone-Poulenc, American Cyanamid 등 미국은 물론 유럽, 일본 등으로 그 생산 및 이용이 널리 확장된 소재이다. 현재 미국, 유럽, 일본 등 선진국에서의 고내열고분자 소재의 생산은 양산 및 성장 단계로서 물성향상 및 신규 응용기술 창출을 위한 연구개발이 진행 중이며, 특히 미국은 자동차, 우주·항공 용도로, 일본은 전기·전자 부품용도로 각 나라의 특성에 맞게 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 성형부품용 전방향족 폴리이미드계 고내열 소재의 경우, 현재 국내 연간 수요량이 약 300억 정도로 상당히 큰 시장점유율을 가지고 있으며 자동차, 산업용기계 등 첨단산업이 정착되어 가는 현 상황에서 볼 때, 향후 가장 급속한 시장증가가 예상되는 첨단 신소재중의 하나이다(그림 1). 본 총설에서는 성형부품용 전방향족 폴리이미드 수지의 제조방법, 성형·가공기술, 제반특성 및 대표적인 응용분야에 대해 소개하고자 한다.

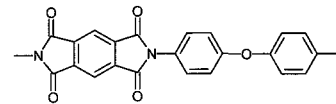
2. 폴리이미드 수지의 종류 및 특성

폴리이미드 수지는 반복 단위 내에 이미드 고리를 함유하고 있는 고분자로서 대부분이 불용·불융하기 때문에 전구체(precursor)인 폴리산 [poly(amic acid), PAA] 상태에서 가공하는 것이 일반적이다. 폴리이미드 수지는 분자구조에 따라 다음과 같이 분류된다.

2.1 전방향족 폴리이미드(Wholly Aromatic Polyimide)

전방향족 폴리이미드 수지는 1962년 미국의 Du Pont사에 의해 최초로 개발되었으며, 화학구조상 불용·불융의 성질을 가지고 있다. Du Pont사의 「Vespel SP」, 「Kapton」 및 「Pyralin」 등이 이에 속하며, Ube Industries사의 「Upilex」, 「Upimol」, Kanegafuchi Chemical Industry의 「Apical」 필름 등이 있다. 「Upimol」은 「Vespel」과는 달리 단량체로서 비페닐테트라카르복실산 이무수물(biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride, BPDA)을 사용하며, 우수한 내알칼리성, 치수안정성(dimensional stability) 및 저습

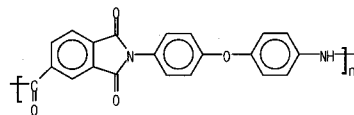
수성 등의 특징을 가지고 있다.



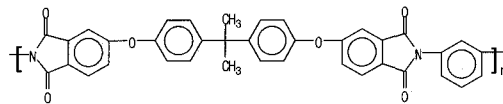
「Vespel」의 분자 구조.

2.2 열가소성 방향족 폴리이미드(Partially Aromatic Polyimide, Thermoplastic)

전방향족 폴리이미드의 경우 우수한 내열성에도 불구하고 성형·가공성이 좋지 않아 일반적인 열가소성 고분자용 가공기기를 사용하기가 어렵기 때문에 성형성을 개량하기 위한 연구가 수행되었다. 그리하여, 1970년대 초 Amoco Chemical사에서는 사출성형용 변성 폴리이미드인 폴리이미드이미드(polyamideimide, 상품명: 「Torlon」)를 개발하였으며, 1982년 General Electric사에서는 저가의 사출성형용 폴리에테리미드(polyetherimide, 상품명: 「Ultem」) 수지를 개발·시판하였다.



PAI 「Torlon」



PEI 「Ultem」

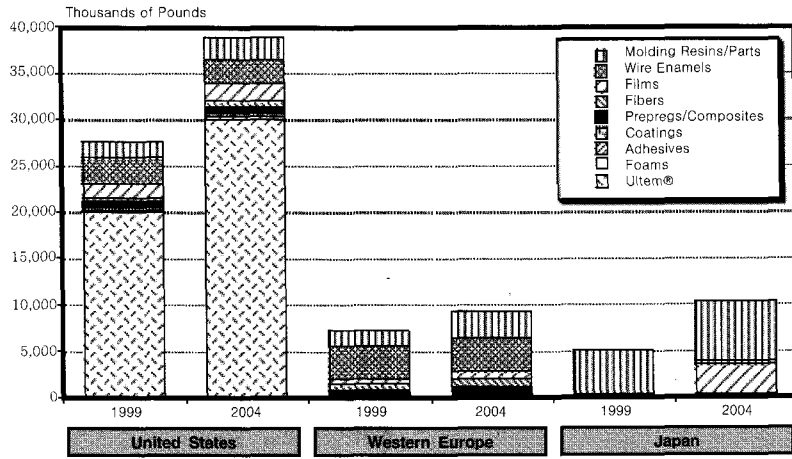


이미혜

1983 서울대학교 화학교육과(학사)
 1985 한국과학기술원 화학과(이학석사)
 1991 한국과학기술원 화학과(이학박사)
 1985~ 한국화학연구원 화학소재연구단
 현재 정보·전자 폴리머 연구센터, 센터장, 책임연구원

Development of Wholly Aromatic Polyimides for Moldings

한국화학연구원 화학소재연구부(Mi Hye Yi, Korea Research Institute of Chemical Technology, Advanced Materials Division, I & E Polymers Research Center, P. O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea) e-mail:mhyi@kRICT.re.kr



See published CEH page in binder for clarification of this graphic

그림 1. 폴리이미드 수지의 시장 및 성장률.

2.3 열경화성 폴리이미드(Thermosetting Polyimide)

NASA를 중심으로 한 폴리이미드 수지의 성형성 개량의 연구 결과, 나딕산(nadic acid)의 부가 반응을 이용한 부가경화형 폴리이미드 수지가 개발되었으며, 1968년 미국의 TRW사에 의해 최초의 부가경화형 폴리이미드인 P13N이 개발되었다. 또한 단량체로부터 직접 중합시킨 현장중합형 폴리이미드(*in-situ* polymerization of monomers reactant)인 PMR-15를 비롯하여, 저온성형형 폴리이미드 수지인 Kerimid(bismaleimide계 폴리이미드), acetylene기가 말단에 도입된 Thermid 600, Thermid IP-600 등이 개발·시판되고 있다.

3. 성형용 폴리이미드 수지의 개발 동향²⁻⁷

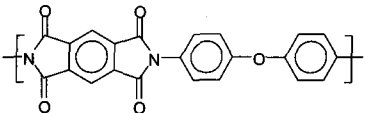
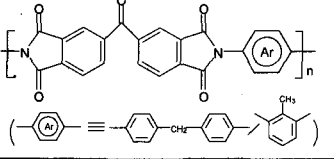
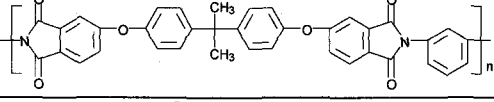
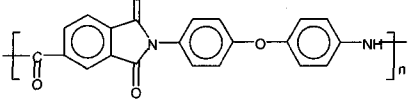
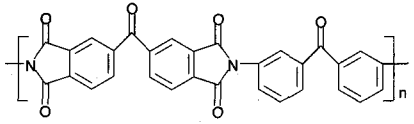
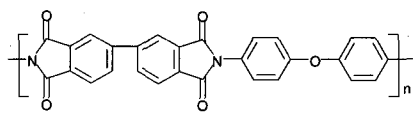
내열성 고분자 재료는 제품의 소형경박화, 고성능화, 고신뢰화를 위한 필수적인 소재로서 필름, 도료, 접착제, 성형품, 적층품 및 섬유 등의 형태로 우주·항공, 전기·전자, 자동차 및 정밀기기 등 광범위한 산업분야에 이용되고 있다. 현재까지 개발된 고분자 중에서 가장 우수한 내열성 및 난연성, 기타 제반물성을 겸비한 소재는 폴리이미드계 수지로서, 1에 나타내었듯이 최종 용도에 적합한 다양한 특성의 소재들이 지속적으로 개발되고 있다. 그러나 폴리이미드계 수지들은 대부분 불용·불용한 성질을 갖고 있기 때문에 종래의 기술로서는 성형품으로의 가공이 매우 어렵다는 문제점을 안고 있으며, 폴리이미드계 수지의 광범위한 응용에 커다란 장애가 되고 있다. 1960년대 Du Pont사에 의해 최초로 개발된 성형품용 제품인 「Vespel」의 경우, 분자구조상의 강직성(rigidity)으로 인해 성형품 제작 공정은 대단히 까다로우며, 판상(stock sheet) 혹은 막대(rod) 형태로 제작한 후 각 부분(part)별로 기계적 가공(machining)을 통해 사용하고 있다.

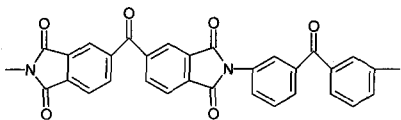
성형부품용 폴리이미드는 수지 자체 개발의 어려움보다도 가공 공정에서의 문제점이 더 많이 발생하였기 때문에 거의 20여년간 「Vespel」의 독주가 계속되어 오다가, 1991년에 이르러서야, *Furon Advanced Polym. Div.*에 의해 「Meldin 2000」이 개발·시판되었다. 「Meldin 2000」은 「Vespel」과 마찬가지로 stock 형태로 판매되

고 있는데 동시는 향후, 사출성형용도 시판할 계획인 것으로 알려지고 있다. 이러한 성형용 폴리이미드의 수지 가공을 위해서는 매우 높은 압력과 고온(200~500 °C, 2000~30000 psi)이 필요하며, 통상적인 가공장비(molding machine)의 적용은 거의 불가능하다. 따라서 폴리이미드계 수지의 내열성 및 고온에서의 기계적 물성을 그다지 희생시키지 않고, 용융·성형성을 개선하려는 많은 연구가 진행되어 왔다. 그런데 내열성 고분자에 우수한 용융·성형성을 부여하기 위한 연구는, 내열성이 우수한 고분자를 제조하려는 초기의 연구와는 상반되는 방향으로 연구가 진행되었다. 즉 대칭성(symmetry) 및 강직성(rigidity)이 도입된 분자구조는 고분자의 내열성을 증가시키는 반면, 용융성형성을 감소시키기 때문이다. 결국 성형용 폴리이미드 수지의 개발에 있어서의 연구방향은 내열성의 감소를 최소화 하면서, 사출의 유연성을 증가시킬 수 있는 적정 단량체 조성의 유도 혹은 신규 분자구조의 도입 등으로 요약될 수 있다. 일반적으로 고분자에 용융·성형성을 부여하기 위한 주된 접근방법을 정리하면

- i) 극성이 작고 굴곡성이 큰 연결기의 도입(예 : -CH₂-, -O-, -S- 등),
- ii) 메타-치환체의 도입,
- iii) 분자반복 단위의 규칙성 감소를 위한 공중합,
- iv) 안정하고 부피가 큰 기, 예를들면 -CH₃-, -CF₃-기 등을 측쇄로서 도입함으로써 결정성 및 패킹밀도를 감소시켜, 용융유동성을 개선하는 방법 등이 있으며, 이러한 연구 노력의 결과 다수의 용융성형이 용이한 열가소성(thermoplastic: TP) 폴리이미드 수지가 개발되었다. 대표적인 TP계 폴리이미드 수지로서 NASA에서 개발한 「Larc-TPL」를 들 수 있는데, 이것은 벤조페논테트라카르복실산 이무수물(benzophenone tetracarboxylic anhydride, BTDA)과 3,3-디아미노벤조페논(diaminobenzophenone)으로 부터 제조한 수지로서 우수한 열안정성(T_g: 260 °C)와 뛰어난 용융가공성(272 °C 부근에서 순간적 결정상 형성)을 가지고 있으며, 현재 Rogers Corporation에 의해 상품명 「Durimid」로서 시판되고 있다. 「Larc-TPL」은 구조식 (1)에서도 알 수 있듯이, 중합체의 강직성(rigidity)과 대칭성(symmetry)을 감소시키기 위한 연결기(bridging unit)로서 케톤(ketone)기가 도입되었으며, 메타치환 디아민(meta-substituted diamine)을 사용하여 용융점도의 감소를 도모하였다.

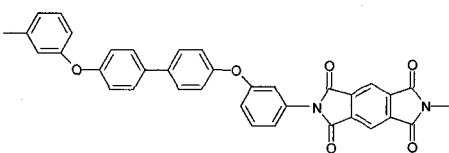
표 1. 대표적인 성형부품용 폴리이미드 수지

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, compression molding
Aurum	Mitsui Toatsu		Injection molding (semi-commercial plant)
Upilex	Ube Ind.,		Compression molding
TI 3000	Toray Industries, Inc.	Aromatic polyimide (Vespel 과 유사)	Electrical and electronic part
Meldin 2000	Furon Advanced	Thermoset type	Injection molding, extrusion, finished machined parts



(1)

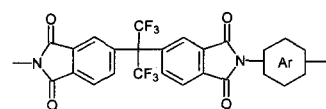
그러나 이 수지의 용융점도는 $10^5 \sim 10^6$ pa · sec 정도로서, 일반적인 가공기에 의해 성형하기에는 비교적 높은 점도 범위를 보여 주고 있다. 1990년, 일본의 Mitsui Toatsu에서는 순간적인 용융점도가 20 pa · sec 정도로 현저히 감소된 새로운 TP계 폴리이미드를 개발하여 「New-TPI」란 상품명으로 시판하였으며, 이것은 사출성형, 필름 압출 및 외이어 코팅 등이 가능한 것으로 알려져 있다. New-TPI의 구조는 확실하게 알려져 있지는 않으나 (2)에 표시한 바와 같이 피로멜리틱산 이무수물과 4,4'-비스(3-아미노페녹시) 비페닐[bis(3-aminophenoxy) biphenyl]로 부터 PAA를 제조한 후 탈수이미드화 반응하는 2단계 반응으로 제조되는 것으로 알려져 있다.



(2)

한편 Du Pont의 「Avimid N」은 (3)에 표시한 바와같이 불소함

유 방향족 산이무수물(6FDA)이 도입된 수지인데 6FDA가 수지의 용융점도에 크게 영향을 미치는 대표적인 예로서, 메타 페닐렌디아민(*m*-PDA), 파라 페닐렌디아민(*p*-PDA)의 공중합체 임에도 불구하고 유리전이온도(340~370 °C) 근처에서 용융됨으로써, 복합재료 기재(matrix) 수지로서 사용되고 있다.



(3)

또한 Upjohn company에 의해 개발된 폴리이미드-2000은 BTDA계 폴리이미드 수지로서 3, 5-톨루엔디이소시아네이트(3, 5-toluene diisocyanate)와 4,4'-메틸렌디이소시아네이트(MDI)의 공중합체로 알려져 있으며, 310 °C의 유리전이온도를 가지며, 350 °C에서 성형이 가능하다. 이와같이 케톤 혹은 에테르기와 같은 유연성기를 폴리이미드 수지의 주사슬에 도입함으로써 폴리이미드의 용융점도를 크게 개선시킬 수 있었으나, 성형품들의 제조는 대부분이 압축성형(compression molding)에 의해서만이 가능하고 가격이 고가(23~250 \$/lb)인 단점이 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 성형부품용 폴리이미드계 내열성 수지는 지난 수십년에 걸쳐 물성 및 가공성 향상을 위한 지속적인 연구가 계속되어 왔다. 그러나 현재에도 대부분의 성형용 폴리이미드

수지 시장은 현재 전 세계 시장의 90% 이상을 Dupont의 「VESPEL」이 차지하고 있으며, Saint-Gobain의 「MELDIN」이 10% 미만의 시장점유율을 보이고 있다.

국내의 경우, Fine Chemicals사 등에서 성형용 폴리이미드 수지의 제조에 관한 기초 연구를 수행한 보고는 있으나 이는 내열성이 다소 낮은 변성폴리이미드계 수지에 한정된 것으로 추정되고 있다. 한편 국내의 몇몇 가공업체들은 기존의 테프론 수지 가공기술을 토대로 미국 AP Polymer(구 Lenzing사)의 「P84」 수지를 비롯한 전방향족 폴리이미드 분말의 소성(sintering) 공정개발을 시도하였다. 즉, (주)대양신소재 및 (주) 상아프론테크 등에서는 이미 우수한 품질의 「P84」 수지계 테프론 성형품을 가공하고 있으며, 일본의 Ube Ind.사에서 BPDA/p-PDA계 전방향족 폴리이미드 분말(「Upimol」)를 제공받아 가공공정정립 실험을 수행한 바 있다.

현재 폴리이미드수지 개발에 적극 참여하고 있는 국내기업은 대림 H&L, 제일모직(주), 코오롱(주), 및 LG 화학(주)이 대표적이나, 대림 H&L을 제외한 대부분 기업은 폴리아미산 용액 및 필름 제조로 기술 개발이 국한되어 있으며, 특수성형기술 및 장비투자가 요구되는 폴리이미드 성형품 개발 분야에는 참여가 미미하다. 단, 대림 H&L은 한국화학연구원과의 공동연구에 의해 2002년 9월 국내 최초로 폴리이미드 성형품의 상업화에 성공하였다. 상품명 「플라비스」로 상품화된 전방향족 폴리이미드 성형품은 독자적인 고효율 제조공정에 의해 분말이 제조되었으며, Dupont사의 「VespeL」에 비해 뛰어난 기계적 강도 및 내마모특성을 보유하고 있다.

4. 성형부품용 폴리이미드 수지 분말의 제조

PAA 수지는 용제에 용해된 단량체의 기계적 교반에 의해 간단하게 제조될 수 있으며, 이미드화 방법도 비교적 단순하다. 반면, 폴리이미드 수지의 성형·가공은 매우 까다로우며, 제조 회사에 따라 독자적인 성형·가공 기술을 구축하고 있으며, 상세한 기술적 내용은 알려져 있지 않다.

4.1 폴리이미드 수지 분말의 제조

폴리이미드 수지 분말은 방향족 산이무수물과 방향족 디아민을 극성 유기 용제 중에서 반응시켜 제조한다. 폴리이미드 수지 분말은 대부분 2단계 중합반응에 의해 제조되며, 제1단계는 개환·중부가반응에 의한 전구체(polyamic acid, PAA)의 제조, 제2단계는 탈수·폐환 반응으로 진행된다.

[제1단계] : 전구체 고분자의 제조 단계로서, 디아민이 용해된 반응 용액에 산이무수물을 첨가하여 진행되며, 중합도를 높이기 위해서는 반응 온도, 용매의 수분 함유량, 단량체의 순도조절 등이 요구된다. 반응용매로서는 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 등의 극성유기용매가 주로 사용된다.

[제2단계] : PAA로부터 폴리이미드 분말을 제조하는 탈수·폐환 반응 단계로서, 다음의 4가지 방법이 대표적이다.

i) 화학적 이미드화 방법 : 무수초산/피리딘(acetic anhydride/pyridine) 등의 탈수 촉매를 이용하여 화학적으로 이미드화 반응을 수행하는 방법으로서, 무정형 폴리이미드 분말의 제조에 유용하다.

제조 방법으로는 PAA 용액에 탈수제를 첨가한 후 분말화하는 방법이 대표적이다.

ii) 열적 이미드화 방법: PAA 용액을 150~200 °C로 가열하여 열적으로 이미드화 하는 방법으로서 가장 간단한 공정이다. 단, 이 방법에 의하면 결정화도가 높다는 점과 이미드계 용제 사용시 이미드 교환 반응이 일어나기 때문에 중합체가 분해되는 단점이 있다.

iii) 이소시아네이트(isocyanate)법 : 방향족 디아민 대신 디이소시아네이트를 단량체로 사용하며, 단량체 혼합물을 120 °C 이상의 온도로 가열하면 이산화탄소 기체가 발생하면서 폴리이미드 분말이 제조된다.

4.2 폴리이미드수지 분말의 가공

불용·불용의 특성을 갖는 폴리이미드수지 분말을 성형하기 위해서는 통상의 열가소성 수지에 사용되는, 가열·용융 성형 방법은 적용되기 어려우며 대개 수지 분말을 고압 하에서 압축성형 후 가열하는 방법이 사용된다. 그러나, 폴리이미드 수지 분말은 입경이 미세하고, 유동성이 결핍되어 있기 때문에 금형 내에서 수지를 이송하거나, 충전할 때 물리적 가교(freezing)를 일으키기 쉬우며, 이는 성형물의 중량 및 두께의 불균일 발생 원인이 되기도 한다. 따라서 우수한 물성을 갖는 폴리이미드 수지의 성형을 위해서 다수의 성형공정이 개발·응용되고 있으며, i) 폴리이미드 수지 분말을 금형 내에 충전한 후 수백~수천 kg/cm²의 압력으로 압축 성형한 후 고온 처리하는 방법, ii) 탄성을 갖는 고무 몰드 등에 수지 분말을 충전한 후, 수백~수천 kg/cm²의 압력을 가한 후 가열처리 하는 방법, iii) 수지 분말을 예비 압축한 후, 일정한 크기의 미세분말(2,000 μm 이하)로 분쇄하여 재압축 가열 성형하는 방법 등이 알려져 있다.

4.3 폴리이미드 수지 분말의 특성과 성형체 물성

4.3.1 비표면적(Surface Density Area)

폴리이미드 수지의 비표면적은 압축성형체의 비중 및 기계적 특성과 밀접하게 연관되어 있다. 즉, 비표면적이 작으면 압축 성형시 분말 사이의 밀착성이 불충분하기 때문에, 성형체 내부의 기공 생성 비율이 증가하게 되고, 그 결과 성형체의 비중 및 기계적 성질 저하를 초래한다. 따라서, 성형에 적합한 비표면적을 가지는 것이 중요하며, 10~120 m²/g의 범위가 일반적이다.

4.3.2 이미드화도(Degree of Imidization) 및 결정화도(Crystallinity)

폴리이미드수지 분말의 이미드화도 및 결정화도가 지나치게 높으면 성형체 가열 처리에 있어서 분말사이의 상호 작용이 불충분하며, 이로 인해 최종 성형체의 기계적 성질이 저하된다. 반면 이미드화도가 너무 낮으면 가공시 이미화 반응 부산물인 물이 발생하여 기공을 생성시키는 단점이 있다. 또한 낮은 결정화도는 기계적 성질의 감소를 가져오기도 한다.

4.3.3 분자량(Molecular Weight)

폴리이미드수지의 분자량은 성형체의 기계적 특성과 밀접하게 관련되며, 고유점도로서 0.1~2.0 dL/g의 범위가 적합하다.

4.3.4 입자크기(Particle Size)

폴리이미드수지 분말의 입자크기와 성형성과의 관계는 폴리이미드 수지 자체의 분자 구조에 따라 변화하기는 하지만, 피로멜리틱산 이무수물(PMDA)과 4,4'-디아미노디페닐에테르(ODA)로부터 제조되는 전방향족 폴리이미드 성형부품계 폴리이미드수지의 경우 약 10 μm 정도의 균일한 입자크기(particle size)를 갖는 것이 중요하다. 따라서 폴리이미드 수지의 성형가공성 및 최종 물성의 최적화를 위해서는

비표면적, 이미드화율 및 결정화도의 미세한 조건의 조화가 필수적이며, 이의 달성을 위해 다양한 조건하에서의 폴리이미드 분말 제조연구가 요구된다.

5. 폴리이미드 성형부품의 특성^{8,9}

미국의 Du Pont사는 1962년 새로운 타입의 초내열성, 내마모성을 갖는 슈퍼 엔지니어링 플라스틱(SP polymer)을 개발하였으며, 이로부터 제조된 성형품은 극저온으로부터 260 °C의 온도 범위에서 장시간 사용하여도 성능이 거의 변화하지 않으며, 단적으로는 482 °C의 온도에서도 반복 사용이 가능한 특징을 가지고 있다. Du Pont사는 이 중합체를 상품명 'Vespel'로서 시판하고 있다. 'Vespel'은 미소의 우주개발 경쟁 결과 얻어진 산물중의 하나로서, 우주공간 내에서의 극도의 온도차 및 방사선에 대한 내성, 경량 등의 우수한 특성을 보여주었으며, 그리하여 NASA에서 최초로 사용이 시작된 이래, 일반 항공산업 등에 보급되어 고성능 엔진의 개발에 크게 기여하였다. 또한 최근들어 자동차, 전자산업 및 산업계 분야등 각 산업으로의 응용 분야가 확대되고 있는 추세이다. 이후 각 부분(part)별로 기계가공(machining)하여 사용하고 있다.

SP-polyimide(super polymer-polyimide)인 'Vespel'의 제조에 필요한 원료로서는 주로 PMDA와 방향족 디아민이다. 이들에 열을 가하면 복잡한 축합반응을 일으켜 폴리이미드수지가 제조된다. 폴리이미드 수지는 내열성이 매우 우수한 반면, 이의 성형을 위해서는 극히 고도의 가공기술이 요구된다. 폴리이미드 성형품에는 직접 성형품과 절삭가공 소재의 두 종류가 있다. 직접성형품은 수요자가 요구하는 형상의 성형품을 제공하는 것이며, 절삭가공용 소재는 판, 칩 및 링 등의 형상으로서 가공하여 판매하는 것을 일컫는다. 직접 성형에 의한 성형품의 크기는 직경 1.5 mm로 부터 30 mm까지 다양하며 복잡한 형상의 성형품이외에 링, 판상등의 형태도 가능하며 촌법 정도가 극히 정확하다. 'Vespel'은 플라스틱, 금속, 세라믹 소재 각각의 성질을 공유하는 독특한 특성을 발현하며, 초고내열성, 내마모성, 내크립성 및 높은 기계적 강도를 겸비하고 있기 때문에 가혹한 조건에서 사용되는 소재로의 응용이 가능하다. 'Vespel'의 사용으로 얻어질 수 있는 또 다른 잇점으로는 사용부품 및 장치의 소형화, 단순화, 경량화, 부품갯수의 저감, 고성능화 및 비용저감 등 다양하다.

전방향족 폴리이미드 성형부품은 많은 특징을 가지고 있지만, 그중 대표적인 것들을 살펴보면 다음과 같다.

- i) 용점을 가지고 있지 않으며 극저온에서 초고온영역(연속사용 온도: 260 °C, 단기사용 482 °C)까지 기계적 물리적 특성을 유지함.
- ii) 고온고습 조건에 대한 치수안정성(dimensional stability)이 우수함.
- iii) 낮은 크랙(crack) 특성, 내크립(creep)성이 우수함.
- iv) 내마모성, 내마찰성이 우수하며, 금속과의 상용성이 우수함.
- v) 기계유출이 적기 때문에 진공 내에서의 사용에 적합함.
- vi) 우수한 내방사선성
- vii) 내약품성 (유기용제, 공업용용제, 산류, 염기류, 산화제등)
- viii) 정밀부품의 제조 및 절삭가공이 가능함.

5.1 기계적/열적성질

전방향족 폴리이미드 성형부품의 탄성 한계 응력은 약 500~800

kg/cm² 정도로서 대단히 높으며, 온도에 대한 인장강도 및 굴곡 탄성 특성도 매우 우수하다. 즉, 전방향족 폴리이미드 성형부품은 어떤 온도에 도달했을 때 갑작스런 성능 변화를 일으키지 않는 재료로서 주목된다. 플라스틱의 선팅창 계수는 금속에 비교하여 큰 것이 보통이지만 전방향족 폴리이미드 성형부품의 그것은 범용 엔지니어링 플라스틱과 금속의 중간에 위치한다. 즉, 흑연이 충전된 전방향족 폴리이미드 성형부품은 알루미늄(alumina)와 비슷한 정도의 축정치를 나타낸다. 또한 전방향족 폴리이미드 성형부품은 우수한 내크립성을 보유하고 있다. 전방향족 폴리이미드 성형부품의 고온에서의 크립특성은 다른 플라스틱에 비교하여 현격히 우수하며, 300 °C, 1000시간에서 1% 정도에 불과하였다.

5.2 전기적 성질

플라스틱은 금속에 비교하여 전기적 특성이 우수하다. 충전제가 첨가되지 않은 전방향족 폴리이미드 성형부품 역시 광범위한 온도 영역에서 전기적 절연성을 나타낸다. 또한, 높은 내방사선성으로 인해 전방향족 폴리이미드 성형부품은 보다 가혹한 조건하에서의 절연재료로서 우수한 성능을 발휘한다. 유전율은 10²~10⁵ Hz에서 3.0~3.5, 건조한 시료의 경우 3.0~3.1 정도이다. 유전정점은 100 °C까지는 주파수의 증가에 따라 상승하는 경향을 보여주며, 100~200 °C 사이의 온도에서는 거의 일정하지만, 200 °C를 넘으면 주파수의 증가에 따라 유전정점은 감소한다.

5.3 화학적 성질

전방향족 폴리이미드 성형부품은 넓은 온도영역에 걸쳐 유기용제에 장시간 침적하여도 형태 안정성 및 기계적 물성이 거의 영향을 받지 않는다. 메타-크레졸 및 니트로벤젠과 같은 탄화수소계 용제는 고온에서 전방향족 폴리이미드 성형부품을 팽윤시키지만, 가솔린, 오일, 윤활유등 공업용 용제에서는 매우 안정하다. 그러나 물 혹은 강염기, 강산 중에서의 사용은 피하는 것이 유리하다. 예를 들어 100 °C의 열수 중에 500 °C시간 침적시킨 후 전방향족 폴리이미드 성형부품의 인장강도는 초기의 30~40%로 저하한다. 또 전방향족 폴리이미드 성형부품은 염기류에 민감하며, pH가 10 이상인 용액에는 완전히 용해된다.

5.4 내마모 특성

전방향족 폴리이미드 성형부품에 흑연, 흑연과 테프론, 이황화몰리브덴을 충전한 전방향족 폴리이미드 성형부품은 내마모특성이 극히 우수하고, 축수(軸受)로 사용할 경우 장시간 사용하여도 마모는 거의 일어나지 않는다. 전방향족 폴리이미드 성형부품은 타재료에 비교하여 넓은 온도 범위에서 높은 한계 PV치와 저 마찰계수를 겸비한 우수한 재료임을 알수가 있다. 일반적으로 내마모를 요구하는 부품의 설계를 하는데 있어서, 마모계수, 한계 PV치와 함께, 허용압축응력을 고려하는 것이 중요하다. 특히 플라스틱 부품의 설계 시에는 될 수 있으면 집중 하중이 되지 않도록 고려해야만 한다.

5.5 성형성

전방향족 폴리이미드 성형부품은 압축성형으로 분말연금과 비슷한 방법으로 제조된다. 이 방법의 특징은 직경 1.5 mm 정도로 작은 크기의 축수(軸受)도 직접 성형할 수 있는 점이다. 사용 재료를 금속에서 플라스틱으로 대체하는데 있어서, 가장 중요한 점의 하나는 허용 촌법 공차이며, 일반적으로 공차가 없는 것이 2차 가공비 절감에 유리하다. 전방향족 폴리이미드 성형부품의 절삭가공에는 금속절삭의 기술이 그대로 적용될 수가 있고, 비교적 용이하게 정밀

부품을 얻을 수 있다.

5.6 절삭 가공성

전방향족 폴리이미드 성형부품의 절삭가공 방법으로는, 선반, 드릴 및 연마 가공등이 적용될 수 있으며 표준금속 가공기를 이용한다. 이것은 전방향족 폴리이미드 성형부품 고유의 우수한 기계적 강도, 강성, 촌벌 안정성등의 물성에 의해 가능한 것이다. 연속 장시간의 절삭 작업에는 카바이드(carbide) 공구가 적용되지만, 단시간의 경우에는 고속도강(高速度鋼)을 이용하는 것도 가능하다. 정밀도가 요구되는 경우에는 다이아몬드(diamond) 공구가 적합하다.

6. 전방향족 폴리이미드 성형부품의 용도

6.1 고온, 고진공 하에서의 Spacer Washer

오실로스코프(oscilloscope)에 사용되는 spacer washer는 주로 매우 가혹한 조건에서 사용된다. 사용 소재는 400 °C, 10⁻⁶ mmHg 정도의 고온, 고진공하에서 충분한 기계적 성질을 보유하고 절연성이 유지되어야 한다. 적정 재료의 선택을 위해 플라스틱, 세라믹 등이 검토되었으며, 최종적으로 전방향족 폴리이미드 성형부품 SP-1이 채용되었다. 그 결과, 제품의 성능개선 뿐만 아니라 비용절감 효과를 가져오게 되었다.

6.2 내방사선용 폴리이미드 파이프 실(Pipe Seal)

전방향족 폴리이미드 성형부품의 기계적특성, 방사선특성, 내약품성을 이용한 용도이다. 원자력 연구소의 폴리이미드 파이프 실은 시간당 2 rad 정도의 방사선 조사에 안정하여야 하며, 폴리인산에스테르의 사용에도 견딜 수 있는 내화확성이 요구된다. 게다가 관의 내압은 통상 운전으로 90 kg/cm², 충격압력도 260 kg/cm²에 달하는데, 전방향족 폴리이미드 성형부품은 이러한 조건 하에서 특성이 저하되지 않는 소재로서 충분한 역할을 담당하고 있다.

6.3 트랙터 폴리이미드 파이프 실(Pipe Seal)

이것은 전방향족 폴리이미드 성형부품의 기계적특성, 내열성, 내마모성, 내유성을 이용한 용도이다. 농업용 트랙터에 사용되고 있는 전방향족 폴리이미드 성형부품은 두가지 기능을 가지고 있다. 즉, 트랙터 운전 중 실린더 내 액체의 온도 상승에 기인한 압력(260 kg/cm²)에 대한 내성, 또 하나는 액체의 누출 방지 역할이다. 즉, -40~130 °C의 온도 범위에서 내크립성을 갖는 전방향족 폴리이미드 성형부품은 종래 표면처리된 철제제품의 대체용으로 사용이 가능하다. 또한 전방향족 폴리이미드 성형부품 성형품은 볼(ball)의 형상에 관계없이, 금속 혹은 먼지의 입자 존재하에서도 우수한 차단(sealing) 효과를 나타내며, 장치의 신뢰성 형상에 크게 기여할 수 있다.

6.4 Transmission의 Thrust Washer용 소재

윤활유 상태에서의 전방향족 폴리이미드 성형부품 성형품 thrust washer는 177 °C에서 PV 값이 178 kg/cm² kg/sec정도로써, 가혹한 환경에서도 상대 금속면에 대해 8000시간 이상, 그 성능을 유지할 수 있으며, 표면의 유강(油溝) 성형이 간단하고, 운전중 결함이 거의 발생하지 않는다. 또한 상대금속면 유강의 이차 가공이 필요없으며 따라서 가공 시 발생할 수 있는 결함을 고려할 필요가 없고, 가격절감이 가능하다. 또한 전방향족 폴리이미드 성형부품 성형품은 내마모성이 우수할 뿐만 아니라 경박단소형 설계가 가능한 장점이 있다.

6.5 초고진공용 게이트 밸브(Gate Valve) 및 실(Seal)소재

초고진공용 게이트 밸브와 실에 사용되는 소재는 초고진공중에서 기체 방출량이 적을 것, 내열성, 내크립성 등의 조건이 요구된다. 전방향족 폴리이미드 성형부품 실링재는 250~300 °C의 고온 하에서 반복되는 가열처리에 안전하며, 10⁻⁹ torr 정도의 초고진공하에서의 기체방출량은 불소계 고무 실에 비교하여 1/10 정도로 매우 우수한 특성을 지니고 있다.

6.6 반도체 부품용 소재

반도체 제조설비 관련부품은 내열성, 절연성, 단열성, 내크립성 등이 특히 요구된다. 전방향족 폴리이미드 성형부품은 낮은 기체 방출 특성, 우수한 청정도, 낮은 분말 방출 특성 및 내플라즈마성 및 고온에서의 우수한 기계적특성을 가지고 있기 때문에 IC 칩운반부품, 플라즈마 에칭 주변부품, IC 검사공정의 검사도구 및 진공 밸브용 실재 등으로 사용된다. 뿐만 아니라 세라믹, 수정 등의 대체 소재로서, 주로 웨이퍼 공정, IC 시험 및 에칭 챔버(etching chamber) 등 다양한 응용분야를 가지고 있다.

7. 결론

반도체 및 평판 표시 패널(flat panel display) 소자 등 첨단 산업이 정착되어 가는 국내 상황에서 볼 때, 폴리이미드 소재는 향후 가장 급속한 시장 증가가 예상되는 첨단 신소재 중의 하나이며, 특히 성형부품용 폴리이미드 소재의 경우 국내 연간 수요량이 수백 억에 이르는 막대한 시장점유율을 가지고 있다. 그러나, 관련 산업의 급속한 성장추세와는 달리, 주요 소재 중의 하나로 널리 사용되는, 성형용 폴리이미드 수지에 관한 연구 실적은 미미한 상황이며, 연구의 확대 필요성은 매우 크다고 할 수 있다.

현재까지 한국화학연구원, 대림 H&L 등이 전방향족 폴리이미드 분말 및 성형품 개발 연구에 참여하였으며, 이 분야에 있어서는 이미 상당 수준의 분말제조 및 특성개선 기술을 축적하고 있다. 특히, 성형품용 전방향족 폴리이미드 분말제조 및 이의 복합화 기술은 선진국을 능가하는 수준에 이르고 있으며, 향후, 성형부품의 크기 다양화를 위한 성형·가공연구의 심화와 더불어 향후 응용분야 확대가 크게 예상되는 열가소성 폴리이미드 성형품 개발 연구가 요구된다.

참고문헌

1. SRI Report, 2000.
2. KRI report Japanese R & D Trend analysis, 1996.
3. 三田達, "最新 耐熱性 高分子", 総合技術 center, 443, 1987.
4. Market and Technical Report : Polyimide 原料·樹脂, 1991.
5. Larry F. Thomson, C. Grant Willson, and Seiichi Tagawa, *Polymers for Microelectronics, Resist and Dielectrics*, ACS, Washington, DC, 1994.
6. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, *POLYIMIDES*, Blackie, Glasgow UK, 1990.
7. K. L. Mittal, *POLYIMIDES*, Plenum press, New York, 1982.
8. 高薄一弘, 新しいポリイミドの開発と高機能付与技術, 技術情報協會, 2003.
9. 都甲明, 躍進するポリイミドの最新動向 III, STEC, 2004.