

PPS(Polyphenylene Sulfide)의 특성 및 응용분야

이영준 · 백남중 · 홍창민

1. 서론

플라스틱은 양산성, 경량성, 전기절연성, 녹슬지 않은 성질 등 타 소재보다 우수한 성질을 가지고 있어 기존 소재의 대체는 물론, 많은 신규용도도 개척하여 현재는 소재로서의 입지를 확고히 하고 있다. 그 응용분야는 일용잡화품에서부터 자동차, 전기전자분야, 기계 부품, 화학장치 및 첨단산업인 항공우주산업에 이르기까지 폭넓게 활용되고 있으며, 그 종류도 다양하다. **그림 1**은 일반적인 플라스틱의 분류이다.

그러나 범용수지는 내열성, 기계적 강도가 금속에 비해 불충분하기 때문에, 그 사용량은 많지만, 소재로서의 사용영역에는 한계가 있다. 따라서 이러한 특성을 향상시켜 적극적으로 금속을 대체할 수 있도록 개발한 일군의 수지가 있으며, 이것들을 엔지니어링 플라스틱이라고 부르고 있다.

최근 엔지니어링 플라스틱의 사용분야가 넓어지면서 수요가 크게 신장되고 있으며, 또한 새로운 수지들이 개발, 시판되어짐에 따라 산업계의 주목을 받고 있다.

엔지니어링 플라스틱의 시장 상황을 살펴보면 5대 EP(PA, POM,

PC, PBT, PET)를 중심으로 안정적 성장을 하고 있다. 그러나 산업이 고도화됨에 따라 고분자 소재에 있어서도 내열성, 내화학성 등의 고기능을 요구하는 분야가 증가하고 있다. 특히 자동차, 전기전자 부품의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 내열성, 내화학성, 고강도의 특성을 지닌 소재가 요구되고 있다.

이러한 요구에 따라 세계적으로 기존 엔지니어링 플라스틱의 성능을 뛰어넘는 고기능성을 지닌 고분자 소재의 개발이 활발하게 진행되고 있으며, 그 중에서도 내열성, 내화학성, 난연성 및 기계적 물성에서 우수한 특성을 갖는 고분자 소재로서 슈퍼 엔지니어링 플라스틱에 대한 수요가 커지게 되었다.

70~80년대 슈퍼 엔지니어링 플라스틱은 뛰어난 내열성, 내화학성, 내마모성 및 기계적 물성을 가진 최적의 소재이기는 하지만 고가의 문제와 수요를 충족하기에는 생산능력이 부족한 실정이었다. 그러나 90년대 접어들면서 고가의 슈퍼 엔지니어링 플라스틱에 대한 수요가 증가함에 따라 시장 규모 및 생산 능력이 해마다 증가하고 있다. 현재 세계적인 기업들은 더욱 고기능화 되어진 새로운 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 종류를 경쟁적으로 선보이고 있다. 그중 가장 대표적인 PPS, LCP, PI, PEEK, Sulfone계를 중심으로 한 '5대 슈퍼 엔지니어링 플라스틱'이 그 대표 소재이다.

2. 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 시장 현황

세계 엔지니어링 플라스틱 시장규모는 500만톤 수준에 달하며 연평균 7~8%의 성장률로 성장하고 있다. 성장률도 비교적 안정적이며, 순이익률은 범용 플라스틱보다 높은 10~15%를 기



이영준
 1988 고려대학교 화공과(학사)
 1991 한국과학기술원 화공과(석사)
 1994 한국과학기술원 화공과(박사)
 1991~2000 삼성종합화학 복합 PP 개발 팀장
 2002 M-Biotech, Principle Investigator
 2004 MIT 기계공학과 Post-Doc.
 2004~ 현재 제일모직 EP 그룹개발팀장



백남중
 2000 성균관대학교 섬유공학과(학사)
 2002 성균관대학교 섬유공학과(석사)
 2002~ 현재 제일모직 EP그룹 선임연구원



홍창민
 1994 경북대학교 고분자공학과(학사)
 1996 경북대학교 고분자공학과(석사)
 2004 University of Akron Dept. of Polymer Engineering(박사)
 1996~1998 LG화학 테크센터 연구원
 2004~ 현재 제일모직 케미칼연구소 EP그룹 책임연구원

The Characteristics and Applications of Polyphenylene Sulfide

제일모직 케미칼연구소 (Young Jun Lee, Nam Joong Baek, and Chang Min Hong, Cheil Industries Inc. Chemical R & D Center, 332-2, Gocheon-dong, Uiwang-si, Gyungki-do 937-711, Korea) e-mail: youngjun7.lee@samsung.com

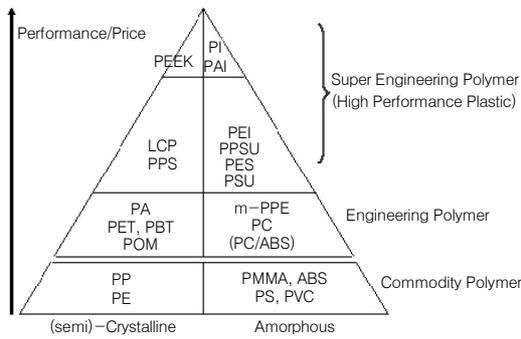


그림 1. 플라스틱의 분류.

표 1. 범용과 엔지니어링 플라스틱 비교

(단위 : %)

구분	범용 플라스틱	엔지니어링 플라스틱
시장 규모*	1억 2,000만톤	500만톤
성장율	3~5	6~7
순이익율	5~8	10~15
성장세	주기적 성장	균형적 성장
가격기준	cost-plus**	가치기준

*2000년 세계시장 기준. **중비용에 이익을 위한 마진을 더하는 가격설정 방법.

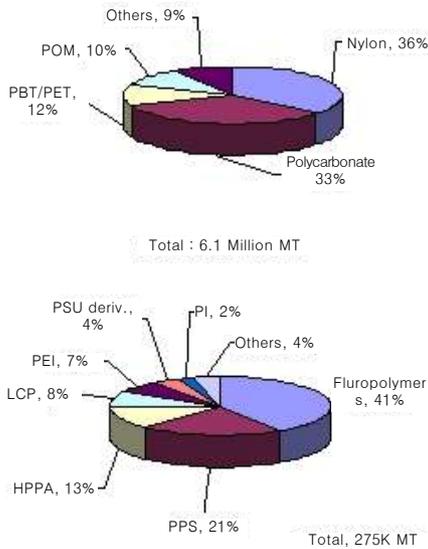


그림 2. 엔지니어링 플라스틱 및 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 수요.

특하고 있다.

엔지니어링 플라스틱 중 슈퍼 엔지니어링 플라스틱이 차지하는 비중은 양적으로는 미미해서 성장률에는 큰 영향을 미치지 못하고 있지만 이익률은 15% 이상의 높은 수준을 나타내고 있다. 표 1은 범용 플라스틱과 엔지니어링 플라스틱을 비교한 표이며 그림 2는 엔지니어링 플라스틱 및 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 수요를 나타낸 그림이다.

2.1 PPS(Polyphenylene Sulfide)

PPS는 미국 Phillips Petroleum의 Edmond와 Hill이 1963년 특허출원 후 1973년 연산 3,000톤의 상업 플랜트를 완성하여 상업화된 고성능의 열가소성 슈퍼 엔지니어링 플라스틱이다.

최초 Phillips Petroleum에서 개발된 PPS는 가교형 PPS 수지였

으나 80년대 들어서면서 PPS 중합에 관한 특허 기한이 만료됨에 따라 일본 업체들이 중합반응 개선을 통한 고분자량의 선형 PPS 중합에 성공하면서 본격적으로 PPS 사업에 진출하였다. 현재 세계적으로 PPS 시장은 쉘브론필립스와 일본기업들이 주도하고 있다. PPS는 뛰어난 내열성, 내약품성, 난연성, 전기특성을 가지고 있어 자동차 부품 및 전자부품 수요로 큰 성공을 거두고 있다.

2.2 LCP(Liquid Crystalline Polymer)

LCP는 액정 폴리머로 1976년 Eastman Kodak의 Jackson이 PET의 내열성 향상 목적으로 PHB로 변성시킨 액정 polyester를 1984년 Amoco가 Xydar 상표로 처음 상업화하였으며 빠른 시장 확장세를 보이고 있는 대표적인 슈퍼 엔지니어링 플라스틱이다. LCP는 고체결정과 등방성액체의 중간형태로 액체와 같은 유동성이 있으며 규칙성이 있는 질서구조를 갖는 폴리머로서 제조사마다 제조 기술 및 조성이 다르다.

대표적인 LCP 제조사는 TICONA와 DuPont이 있으며 Celanese의 EP 사업부인 TICONA와 일본 다이셀과의 합작사인 Polyplastics 사 아시아 지역을 집중적으로 시장을 확대하고 있는 실정이다. 또한 Solvay, Sumitomo, Ueno 등의 후발 업체들 역시 시장 확대를 위해 맹추격을 벌이고 있으며 TICONA와 DuPont 역시 플랜트 증설을 통한 생산량 증대로 시장 확대를 위해 노력하고 있다.

LCP의 시장 성장은 뛰어난 유동성, flash 특성 및 내열특성으로 ODD, connector 등의 전기·전자 부품 중심으로 성장하였으며 특히 아시아 지역의 성장세가 두드러졌다.

2.3 PEEK(Polyether Etherketone)

PEEK 1980년 ICI에서 개발한 내열성, 내마모성, 내화학성이 우수한 슈퍼 엔지니어링 플라스틱이다. 내열성은 PI 대비 떨어지기는 하지만 성형가공성이 우수한 특성이 있다. 베이스 레진은 Victrex사가 독점공급하고 있으며 생산능력은 2,000톤 규모이다. PEEK의 응용분야는 항공기 커넥터 및 엔진부품, 자동차 엔진부품, 반도체 부품 등 첨단산업에 응용되고 있다.

2.4 PI(Polyimide)

PI는 1964년 DuPont에서 개발한 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 중 내열성이 가장 우수한 수지이나 가격 역시 최고 수준의 고가의 수지이다. 그러나 최근 PI 시장의 공급 부족이 발생하면서 PSU, PES,

표 2. 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 특성

수지	주요 제조사	특징	주용도분야
폴리페닐렌 설파이드 (PPS)	Chevron Phillips TORAY DIC TICONA	난연성, 내열성 내약품성, 치수안정성	전기전자부품 자동차부품 정밀기기부품
액정폴리머 (LCP)	DuPont TICONA Polyplastics AMOCO	내열성, 흡수율 소 난연성, 내약품성 기계적성질	전기전자부품, 기계부품 광학정밀기기부품
폴리이미드 (PI)	DuPont TORAY DSM	내열성, 내크리프특성 치수안정성, 내마모성 내약품성, 정밀부품 성형	전기전자분야 (항공우주, 군사용) FPC, 반도체 다층화용 층간절연막 자기기록 매체의 기관
케톤계 수지 (PEEK, PEK)	VICTREX	내열성(300 ℃이상) 내마모성 내충격성 내약품성	컴퓨터, 항공기용, 유전용, 원자력발전소용의 전선피 복재 열수 펄프하수용, 내열패킹

PPSU 등의 sulfone계 수지들의 대체가 진행되고 있으며 이에 따른 가격인하가 전망되고 있다. PI는 DuPont이 품질과 시장면에서 선두를 지키고 있으나 이외에도 DSM, 엔싱어, 도레이 등의 기업들이 분포되어 있다. **표 2**는 대표적인 슈퍼 엔지니어링 플라스틱의 특성을 요약한 표이다

본고에서는 상기 대표적인 5대 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 중에서 내열성, 내화학성, 난연성 및 기계적 물성에서 우수한 특성을 갖는 고분자 소재인 PPS의 특성 및 용도에 대하여 자세히 살펴 보고자 한다.

3. PPS의 특성

PPS 수지는 아래 그림과 같이 벤젠고리에 황이 결합된 화학구조를 가지는 고분자 중합체이다.



PPS 수지의 특성으로는 우수한 내화학성 및 뛰어난 내열성(열변형온도 270 °C 이상)을 꼽을 수 있다. 또한 PPS 수지는 자체 난연성을 가지고 있어 난연제 없이도 난연화가 가능한 환경친화형 난연수지이다. 일반적으로 유리섬유 또는 무기물을 40~65% 정도 첨가하여 사용하며 소재의 특성은 다음과 같다.

3.1 PPS 수지의 기본적인 성질

PPS 수지는 뛰어난 내열분해성을 가지고 있어 thermo-gravimetric analyser(TGA)의 측정결과 열분해 온도가 공기와 질소 환경 하에서 500 °C 이상인 것으로 나타난다. 측정 결과는 **그림 3**과 같다.

PPS 수지는 **그림 4**에서 보이는 것과 같이 부분적으로 결정형을 이루고 있으며 유리전이온도(T_g)는 90 °C, 녹는점(M_p)은 280 °C다.

3.2 PPS 수지의 분류

PPS 수지는 그 구조적 차이에 따라 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째로는 중합과정 중에서 가열경화(heat curing)시키는 가교형 PPS(cross-linked PPS, cured PPS) 수지로, 높은 온도에서 뛰어난 강성과 낮은 크립(creep)변형성을 가지고 있다. 두번째로는 이러한 가열경화공정을 거치지 않고 중합반응 개선을 통하여 고분자량의 PPS로 중합된 선형 PPS 수지이며, 고분자의 순도가 높기 때문에 가교형 PPS보다 내충격성이 우수하며 흡습성이 낮은 특성이 있다.

일반적으로 가교형 PPS는 갈색의 자연색상을 가지고 있어 착색이 불가능한 것에 비하여 선형 PPS는 베이지 또는 밝은 회색의 자연색상을 가지고 있어 착색에 유리한 특성을 가지고 있다.

현재까지는 최초로 상품화된 가교형 PPS가 주종을 이루고 있으나 점차 선형 PPS도 고기능화 추세에 따라 수요가 증가하고 있다. 선형 PPS의 수요증가는 가교형 PPS 수지의 물성 개선 뿐만 아니라 가교형 PPS가 낮은 melt strength로 인하여 사출 성형제로 제한된 용도를 갖는데 비하여 선형 PPS는 사출 및 압출성형, 섬유, 필름 등의 용도가 다양하기 때문이다. **그림 5**는 가교형 PPS 수지와 선형 PPS의 특성을 나타낸 그림이다.

3.3 대표적인 PPS 컴파운드 수지의 물성

PPS 수지는 유리섬유 또는 다양한 무기물을 40~65% 정도

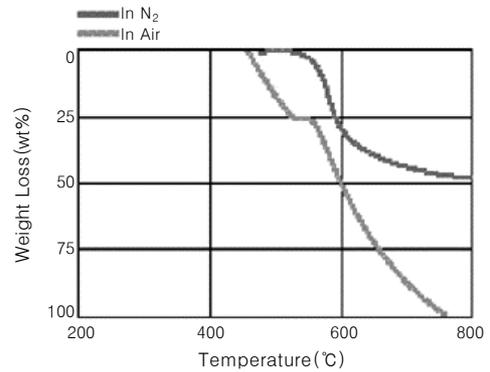


그림 3. Thermal oxidation stability of PPS.

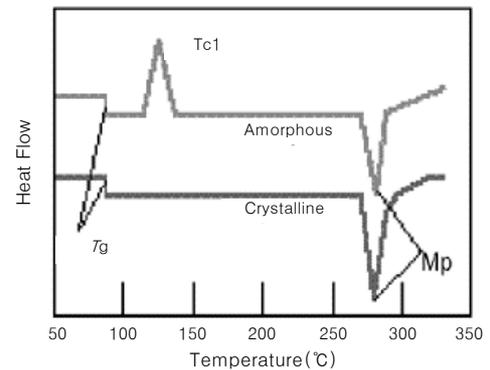


그림 4. DSC chart of PPS.

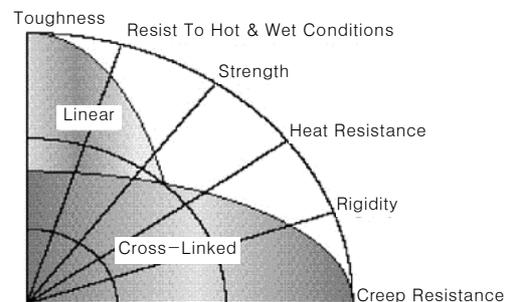


그림 5. Cross-linked and linear PPS base compounds.

로 보강한 컴파운드 제품으로 사용된다. 이러한 두 가지 대표적 컴파운드 제품의 일반물성은 **그림 6**과 같다.

3.4 PPS의 기계적 물성

PPS 수지는 5대 엔지니어링 플라스틱들 보다 우수한 기계적 물성을 가지고 있으며 이러한 우수한 물성은 광범위한 온도 영역에서도 상당히 유지된다. **그림 7**에서는 온도에 따른 reverse notched izod 충격강도 값을 나타내었으며, **그림 8**에서는 측정온도별 굴곡강도의 변화를 나타내었다. PPS의 유리전이 온도인 90 °C 근처에서는 굴곡강도가 떨어지는 현상이 일어남에도 불구하고 200 °C의 고온에서도 원 물성의 약 40% 이상을 유지하고 있으며 굴곡강도의 값이 상당히 높은 수준임을 알 수 있다.

3.5 PPS 수지의 내화학성

PPS 수지는 높은 온도에서도 강산, 강염기를 포함한 유기용제, 연료액, 엔진오일, 변속오일 등의 다양한 물질의 화학적 자극에도 뛰어난 내성을 가지고 있다. 이런 특성으로 인하여 PPS 수지는 200 °C

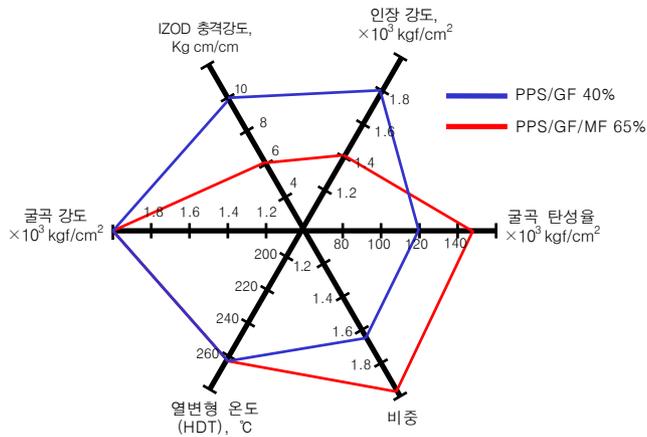


그림 6. Properties of typical PPS compounds.

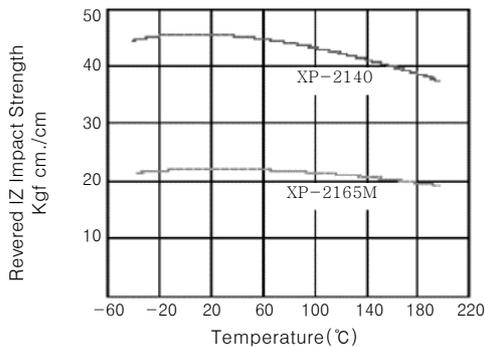


그림 7. Effect of temperature on reversed impact strength.

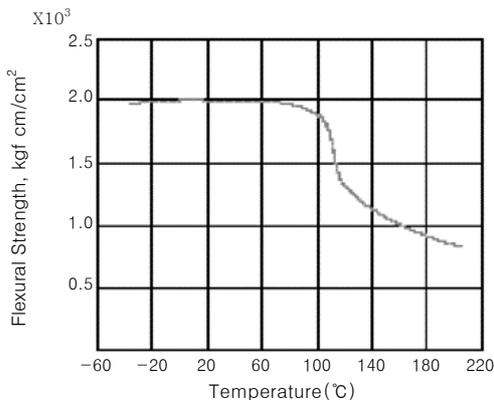


그림 8. Effect of temperature on flexural strength.

이하에서는 화학용매에 잘 용해되지 않는 특성이 있다. 표 3은 PPS의 내화학성을 평가한 결과이다.

3.6 PPS 수지의 UV 안정성 및 내후성

PPS 수지가 자외선에 일정 기간동안 노출될 경우 표면에 작은 갈라짐이나 변색현상이 일어날 수 있지만 물리적 성질은 거의 변하지 않는다. 내후성 데이터는 그림 9과 같다.

3.7 PPS 수지의 열적 성질

그림 10에서는 PPS 수지의 온도에 따른 선팽창 계수를 나타내었다. 일반적인 유리섬유 보강제품과 마찬가지로 유리섬유의 배향에 따라서 선팽창계수가 달라진다. 만약 배향이 심하지 않은

표 3. PPS 수지의 내화학성

Substance	PPS/GF 40%	PPS/MF/GF 65%
	Flexural strength retention (%)	Flexural strength retention (%)
H ₂ SO ₄ , 10%	94	93
HCl, 10%	94	92
HNO ₃ , 10%	96	93
NaOH, 10%	95	94
NaCl, 10%	96/86	94/85
CaCl ₂ , 10%	95/76	93/78
Ethanol	100	100
Methanol	99	99
Acetone	99	100
Toulene	99	97
Motor oil	97/97	97/95
Brake fluid	97/98	96/95
Automatic transmission fluid	100/98	100/100
Turbine oil	98/89	95/90
Anti-freeze fluid	97/95	97/93
Gasoline	97/96	95/100
Kerosene	98/98	96/97
Gasohol (Gasoline + Alcohol)	96/95	100/95

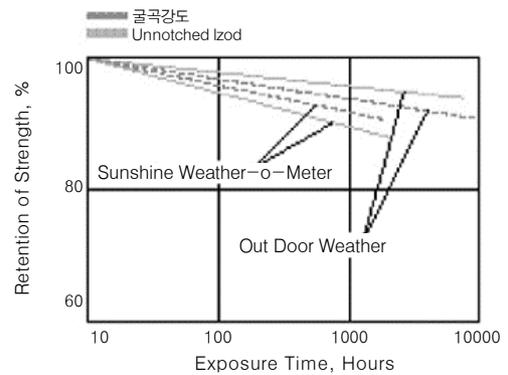


그림 9. Weather resistance of PPS/GF40% products.

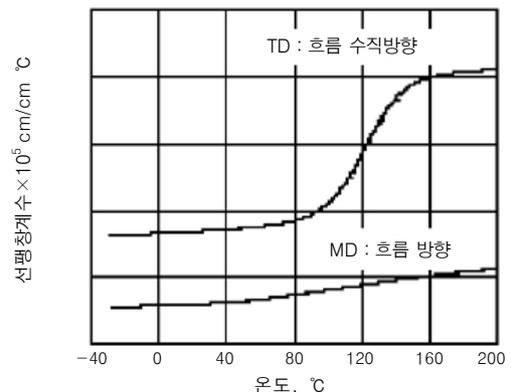


그림 10. Linear expansion curves.

성형품이라면 중간 정도의 선팽창 계수를 가지게 되며 이 경우 알루미늄의 선팽창계수와 유사한 약 $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm/cm}^\circ\text{C}$ 의 값을 가진다.

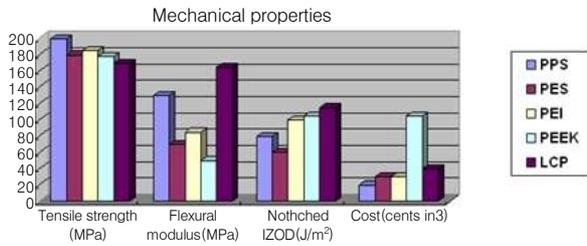


그림 11. PPS 수지와 타 슈퍼 엔지니어링 플라스틱의 비교.

4. PPS 수지와 타 소재 특성 비교

PPS 수지는 상술한 것과 같이 여러 가지 우수한 특성을 가진 대표적인 5대 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 중 하나이다. 이후 PPS 수지와 대표적인 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 소재들과의 비교 및 PPS 수지의 향후 경쟁 소재로 예상되는 열경화성 수지 및 금속 소재와의 비교를 통해 PPS 수지와 타 소재와의 장, 단점을 살펴 보고자 한다.

4.1 PPS 수지와 타 슈퍼 엔지니어링 플라스틱과의 비교

슈퍼 엔지니어링 플라스틱은 상술한 바와 같이 우수한 내열성, 내화학성 및 뛰어난 기계적 강도 등 기존 엔지니어링 플라스틱의 한계를 넘어선 뛰어난 특성을 보유하고 있다. 대표적인 5대 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 중 하나인 PPS 수지의 경우 타 슈퍼 엔지니어링 소재와 비교할 경우 하기와 같은 여러 가지 우수한 장점을 가지고 있다.

- a) 내 creep 특성
- b) 자체 난연성(UL94 V-0)
- c) 뛰어난 내화학성
- d) 우수한 사출 가공성
- e) 우수한 가격 경쟁력(동등 수준의 기계적 물성)

그림 11은 PPS 수지와 타 슈퍼 엔지니어링 플라스틱과의 특성을 비교한 그림이다.

4.2 PPS 수지와 열경화성 수지와의 비교

산업이 고도화됨에 따라 고분자 소재에 있어서도 내열성, 내화학성 등의 고기능을 요구하는 분야가 증가하고 있으며 특히 자동차, 전기전자 부품의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 내열성, 내화학성, 고강도의 특성을 지닌 소재가 요구되고 있다. 이러한 요구에 따라 세계적으로 고기능성을 지닌 고분자 소재의 개발이 활발하게 진행되고 있으며, 그 중에서도 PPS 수지는 내열성, 내화학성, 난연성 및 기계적 물성에서 우수한 특성을 갖는 고분자 소재로서 그 수요의 증가가 예상되고 있다.

특히 자동차 산업의 경우, 부품의 compact로 인한 부품의 내부 온도 상승으로 내열성을 지닌 고분자 소재의 요구가 증가하고 또한 환경문제로 인하여 재생이 불가능한 열경화성 수지에서 재생이 가능한 열가소성 수지로의 대체가 활발히 진행됨에 따라 이러한 요구물성을 지닌 PPS계 수지의 수요는 급격히 증가할 것으로 예상되고 있으며 열경화성 수지 대비 PPS계 수지의 장점은 하기와 같다.

- a) 우수한 재생(recycling) 특성
- b) Curing 공정의 불필요
- c) 우수한 내충격성
- d) 사출 공정에서의 뛰어난 flash 특성

4.3 PPS 수지와 금속과의 비교

엔지니어링 플라스틱의 개발 목표는 금속을 대체하기 위함이다.



【Waterpump】

【Generator】



【Head-lamp reflector】



【Mobile-phone frame】

【Lap-top PC housing】

그림 12. The applications of polyphenylene sulfide.

었다. 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 또한 금속을 대체하고자 개발되었으며 실제로 현재 산업 여러 분야에서 금속 대체 소재로 적용되고 있다.

이러한 금속 대체를 위해 개발된 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 중 PPS계 수지와 금속 소재를 비교할 경우 금속 소재 대비 하기와 같은 장점이 있다.

- a) 뛰어난 내화학성
- b) 가벼운 중량(1.65 g/cm³ PPS/GF40% vs. 2.7~7.0 g/cm³ metals)
- c) 높은 생산성(사출 성형성)

상기와 같은 PPS계 수지의 우수한 특성으로 인해 현재 자동차의 fuel system 부품, 각종 전기 장치 및 head lamp reflector 등에 적용되고 있다.

5. PPS 수지의 응용 분야

PPS의 시장은 세계적으로는 61,000톤/년 시장이며 연평균 5% 성장률로 신장하고 있는 시장이다. 용도면에서는 사출용이 우세하다. 국가별 성장률을 비교하여 보면 미국 0%, 유럽 2.5%, 일본 5%이며 특히 중국의 경우 10~15%의 성장률로 급성장세에 있다. 국내의 시장 규모는 상대적으로 매우 낮으며 이는 자동차 부품내에 PPS 적용 비율이 해외 지역 대비 현저히 낮은데서 주요 원인을 찾을 수 있다.

PPS의 실제 응용분야는 광범위해서 내열 film, fiber, pipe 그리고 사출용도에 이르며 특히 자동차 부품을 중심으로 금속대체의 저비중 소재로 각광을 받고 있다. 주요 부품으로는 fuel system의 housing재, water pump impeller, 엔진부품 및 head lamp reflector 등이 좋은 예이다.

전기·전자 용도로는 상대적으로 시장 범위는 작으나 IT 기기의 내외장 소재로 매우 다양한 응용예가 있으며 대표적으로는 휴대폰 hinge 부품 lap-top PC housing 등이 있다. **그림 12**는 PPS 수지의 대표적인 응용분야이다.

참고문헌

1. EBN 화학정보, <http://chem.ebn.co.kr/>
2. 제일모직 Starex webzine, 2003년 겨울호. <http://www.starex.co.kr/>
3. 제일모직 PPS 기술자료.