

Poly(phenylene sulfide sulfone)의 경화에 관한 연구

서 관 호 · 박 이 순 · 오 대 희*

경북대학교 공과대학 고분자공학과

*부산공업대학 도장공학과

(1993년 3월 29일 접수, 1993년 6월 14일 채택)

A Study on Curing of Poly(phenylene sulfide sulfone)

Kwan-Ho Seo, Lee-Soon Park, and Dae-Hee Oh*

Dept. of Polym. Sci., Kyungpook Nat'l Univ.,
Taegu 702-701, Korea

*Dept. of Surface Coating Eng., Pusan Nat'l Univ., of Technology,
Pusan 608-739, Korea

(Received March 29, 1993, Accepted June 14, 1993)

요 약 : Poly(phenylene sulfide sulfone)[PPSS]를 시간과 온도를 변화시키면서 열처리를 하였을 때 이들의 유리전이 온도(T_g)를 DSC로서 조사하였다. 그 결과 PPSS의 T_g 는 열처리온도가 230°C까지는 열처리 시간이 길어질수록 증가하다가 평형에 도달하였다. 열처리 온도가 245°C 이상에서는 열처리 시간이 길어질수록 T_g 가 증가하다가 어느 정도 시간이 되면 감소한 뒤 다시 증가하는 것으로 나타났다. 이 현상을 경화가 진행됨에 따른 chain extension반응과 oxidative crosslinking 및 thermal crosslinking으로 설명하였다.

Abstract: Glass transition temperatures(T_g) of poly(phenylene sulfide sulfone)[PPSS], which were heat treated at various temperature and time, were studied by DSC. Up to 230°C, T_g of heat treated PPSS were increased with increasing the heat treated time. When the sample was heated at 260°C for 30 minute and 280°C for 10 minute, however, T_g of those samples were decreased. These phenomena can be explained by the factors of chain extension reaction, oxidative crosslinking, and thermal crosslinking.

1. 서 론

폴리(페닐렌설파이드)[PPS]는 결정성 고분자로서 [1] 우수한 내열성, 기계적특성 및 내약품성 등의 성질을 가지고 있어서 기존의 5대 엔지니어링 플라스틱에 이은 6대 엔지니어링 플라스틱에 포함되어 있다. 그러나 선형의 PPS는 분자량이 작고, 용융점도가 낮아서 가공상의 어려움을 가질 뿐만 아니라 특히

충격강도가 약한 단점이 있다. 고분자가 충격강도를 가지기 위해서는 높은 chain relaxation capability (CRC)를 가져야 하는 데 분자량이 작으면 CRC도 낮다[2-4]. PPS의 이와 같은 단점들을 보완해 주기 위해서 고온에서 산소존재 하에서 curing을 하기도 하고[5], 유리섬유를 보강재로 쓰기도 한다. 또한 Budgell등은 PPS와 고분자액정과의 blend를 통해서 이들 물성의 개량을 시도하였다[6].

한편, 본 연구자들의 연구 결과[7]에 의하면 poly(phenylene sulfide sulfone)[PPSS]은 PPS유도체들 중 드물게 보이는 비결정성 물질이며, 중합과정도 PPS와 거의 유사하면서 오히려 중합공정상 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 탈수과정이 필요없기 때문에 더욱 간편하다. 이러한 이유로 인해 PPSS는 가까운 장래에 공업화가 이루어질 가능성을 내포하고 있는 고분자라 할 수 있다. 특히 PPSS는 PPS와의 상용성도 매우 좋은 것으로 나타났다[7]. 그러므로 결정성인 PPS에 비결정성인 PPSS를 blend 시키면 PPS의 단점인 내충격성을 보완해 줄 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 PPS는 산소 존재하에서 열가공시 curing이 일어난다는 보고가 있다. 즉, R. T. Hawkins 등의 보고[8]에 의하면 PPS의 고온 산소 존재하에서 경화 mechanism으로 chain extension, oxidative cross-linking 및 thermal crosslinking 등을 제시하였다. 여기서 PPS의 bond dissociation energy를 살펴보면 C-C bond가 114 Kcal/mol, C-H가 99 Kcal/mol, C-S가 66 Kcal/mol이다[9]. 그러므로 PPS 분자 내의 가장 약한 결합이 C-S bond임을 알 수 있다. 특히 분내의 -S- unit는 2개의 산소 원자들과 결합하여 $-\text{SO}_2-$ unit를 형성할 수 있으며 이것은 C-S bond의 cleavage를 더욱 가속화 시킬 수 있는 요인이 된다.

PPSS의 경우 분자쇄 내에 이미 $-\text{SO}_2-$ unit를 가지고 있는 상태이므로 PPS보다 훨씬 더 chain cleavage를 잘 일으킬 수 있을 것이다. 그러므로 PPS와 PPSS의 blend를 연구하기 위해서는 PPSS의 경화반응에 관한 연구가 선행되어야 할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 다양한 온도와 시간에서 열처리 한 PPSS시료들의 유리전이온도 (T_g)변화를 관찰함으로써 PPSS의 경화거동을 추적하여 보았다.

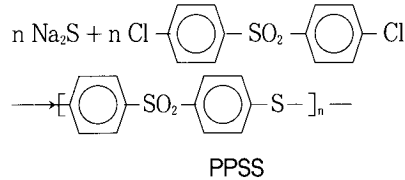
2. 실험

2.1. 시 약

p-Dichlorophenyl sulfone과 sodium sulfide($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)는 Aldrich 시약을 그대로 사용하였으며 N-methylpyrrolidone[NMP]은 시약을 정제한 후 사용하였다. 아세트, 메탄올 등의 비용매는 일급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. PPSS의 합성

PPSS의 합성은 다음 반응의 경로를 통하였다[10].



0.05mole의 p-dichlorophenyl sulfone과 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 NMP 200ml에 녹인 뒤 250°C의 온도에서 4시간 반응 시켰다. 반응이 끝난 뒤 반응혼합물을 아세톤에서 침전시키고 여과하였다. 여과된 고분자 내에 포함된 NaCl 및 수용성 부산물은 100°C의 끓는 물에서 교반하면서 제거되어졌다. 이 과정을 몇 번 반복한 뒤 100°C 진공건조기에서 100시간 건조시켰다. 제조된 PPSS의 점도 측정은 NMP를 용매로 하고 Ubbelohde 점도계를 사용하여 30°C에서 측정하였으며 그 결과 PPSS의 inherent viscosity는 0.064g/dl였다.

2.3. PPSS의 열처리

PPSS의 열처리는 convection oven을 사용하여 215, 230, 245, 260, 285, 300, 315 및 350°C에서 5, 10, 20, 30 및 60분씩 시간을 변화시키면서 행하였다.

2.4. 기기분석

열처리 하지 않은 PPSS와 열처리한 PPSS sample들의 열분석은 du-Pont Thermal Analyzer DSC 2000을 이용하였다. DSC측정의 내부표준물질은 indium을 사용하였고[11] 분당 20°C로 300°C까지 승온하면서 이들의 T_g 및 melting temperature(T_m)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 제조된 PPSS의 전형적인 DSC thermogram이다. a)는 1st run을 나타낸 것이고 b)는 quenching 후 2nd run을 나타낸 것이다.

Fig.1의 a)에서 보는 것처럼 215°C에서 첫번째 용융점(T_{m1})이 나타났고 266°C에서 두번째 용융점(T_{m2})이 나타났다. 지금까지의 보고[8, 10, 12]에 의하면 PPSS는 amorphous polymer로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 1st run에서는 T_g 가 보이지 않고 오히려 두 개의 용융점을 보여주며 2nd run에서는 용융점은 나타나지 않고 T_g 만 나타난다. 본 연구의

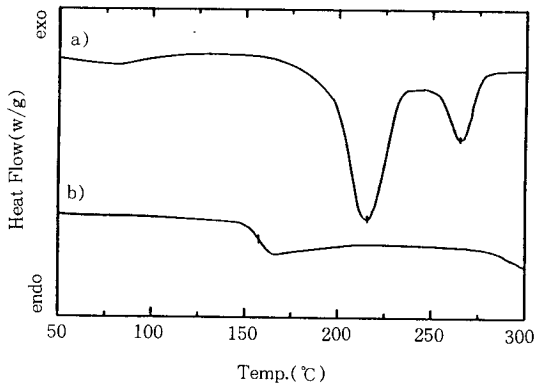


Fig. 1. DSC thermograms for PPSS. a) : 1st run
b) : 2nd run

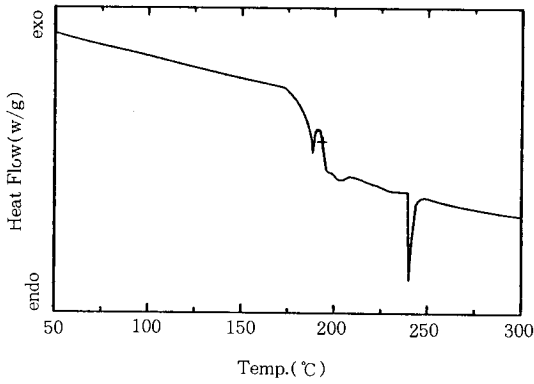


Fig. 2. DSC thermogram for heat treated PPSS at 280°C for 48 hr.

결과로 볼 때 PPSS는 부분적인 결정화를 하는 물질이며 고온에서 결정성이 사라지고 나면 새로이 결정화를 일으키는 데에 매우 많은 시간이 필요하기 때문에 2nd run에서는 T_m 을 보여주지 못하는 것으로 생각된다. 그 이유로서 Fig. 2에서 보는 것처럼 300°C에서 결정성을 완전히 파괴시킨 시료를 240°C에서 48시간 annealing시키면 용융점을 보여주고 있는 것으로부터 알 수 있다.

여기에 관한 보다 상세한 것은 본 연구자들이 새로이 곧 발표할 예정으로 있다. 또한 용융점이 두 개 나타나는 것은 PPSS가 두 개의 서로 다른 결정구조를 가지고 있기 때문으로 생각되어지며 이에 관한 보다 상세한 연구도 현재 진행중에 있다.

Fig. 3은 215, 230 및 245°C의 온도에서 열처리 시

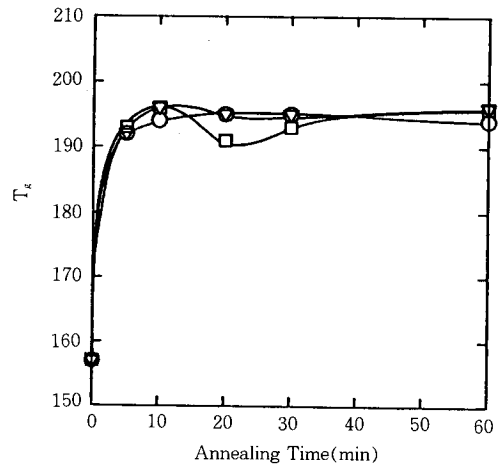


Fig. 3. Relation between glass transition temperature and annealing time for PPSS. ○ : 215°C, ▽ : 230°C, □ : 245°C

Table 1. Inherent Viscosity of Heat Treated PPSS at 245°C

Heat treated time [Min.]	Inherent Viscosity [g/dl]
0	0.064
2	0.072
5	0.081
10	0.092
20	0.091
30	0.099

간을 변화시킨 PPSS의 T_g 를 나타낸 것이다.

위 세 온도에서 모두 열처리 시간이 길어질수록 T_g 가 증가하다가 20분이 경과되었을 때 거의 평형에 도달하였다. 여기서 T_g 가 증가하는 것은 chain extension(oligomerization)반응에 의해 PPSS의 분자량이 커지기 때문이다. 즉 열처리 시간이 길어질수록 그만큼 chain extension반응이 많이 일어나게 되고 어느 정도 시간이 경과하면 거의 평형에 도달함을 보여준다. 그 근거로서 245°C에서 열처리 시간을 변화시킨 시료들의 inherent viscosity를 조사한 결과 Table 1에서 나타낸 것처럼 열처리 시간이 길어질수록 증가하다가 거의 평형에 도달하는 것으로 추측할 수 있다.

또한 Fig. 3에서 보는 것처럼 열처리 온도가 높을수록 T_g 의 증가속도가 빠른 것으로 미루어 열처리 온

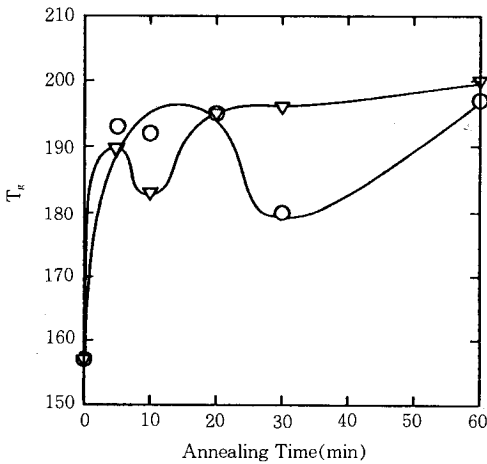
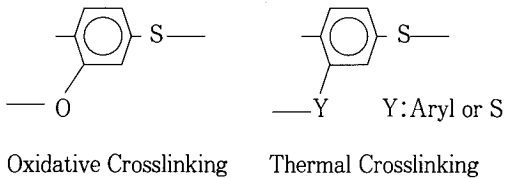


Fig. 4. Relation between glass transition temperature and annealing time for PPSS. ○ : 260°C, ▽ : 285°C

도가 높을수록 chain extension 반응속도가 빠른 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 260 및 285°C의 온도에서 열처리 시간에 따른 PPSS의 T_g 변화를 나타낸 것이다.

앞의 그림과는 달리 여기서는 어느 정도 시간이 지나면 T_g 가 오히려 감소하였다가 다시 증가하는 것으로 나타나고 있다. 서론에서 이미 언급한 것처럼 Hawkins의 보고(8)에 의하면 PPS의 경우 경화 반응이 아래 scheme에 나타난 것처럼 chain extension, oxidative crosslinking 및 thermal crosslinking에 의해 일어난다고 하였다.



SCHEME

여기서 oxidative crosslinking이나 thermal crosslinking의 경우는 반응의 결과 side chain이 생성된다. 본 연구에서도 저온에서는 chain extension 반응이 우수하지만 열처리 온도가 260°C가 넘어서면 oxidative crosslinking이나 thermal crosslinking에 의해 생긴 side chain 때문에 고분자의 free volume이

Table 2. Glass Transition Temperatures of Heat Treated PPSS at Various Curing Temperature and Time

Annealing temp. (°C)	Glass transition temperature(°C)				
	Curing time				
	5min	10min	20min	30min	60min
200	157	157	157	157	157
215	192	194	195	195	194
230	192	196	195	195	196
245	193	196	191	193	196
260	193	192	195	180	197
285	190	183	195	196	200
300		190	193	195	197
315		190		198	197
350		196		198	202

증가하여 T_g 가 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 이것은 T_g 의 감소시점이 260°C에서는 30분이었는데 280°C에서는 10분밖에 걸리지 않는 것으로도 잘 알 수 있다. 즉 온도가 높을수록 thermal crosslinking은 잘 일어나므로 짧은 시간에 T_g 가 감소하는 것이다. 그러나 어느 정도 시간이 지나면 side chain에서도 경화반응이 일어나서 분자량 증가 효과가 커지기 때문에 T_g 는 다시 증가되는 것으로 나타난다.

215°C에서 350°C까지의 여러 온도에서 시간을 변화시키면서 열처리시킨 PPSS 시료들의 T_g 변화를 Table 2에 종합하였다.

300°C가 넘어서면 측정범위에서 T_g 의 감소를 발견할 수 없는데 이것은 side chain의 생성이 순간적으로 지나버리고 가교반응이 절대적으로 우수하게 나타나서 거대분자로 되기 때문으로 추측된다.

Fig. 5는 10분 및 30분간 열처리했을 때 열처리온도에 따른 PPSS의 T_g 를 조사하여 플롯트 한 것이다.

10분간 열처리했을 때는 260°C에서부터 T_g 가 감소하여 285°C에서 최저가 된 뒤 다시 증가하지만 30분간 열처리하면 260°C에서부터 최저 T_g 값을 보여준다. 결국 온도가 높을수록 분자간 가교에 의한 거대분자의 생성이 그만큼 빠른 것을 알 수 있었다.

Hawkins의 보고(8)에 의하면 PPS의 경우는 260°C 이하에서는 경화 반응이 일어나지 않는 것으로 되어 있지만 본 연구에 의하면 PPSS의 경우는 245°C에서도 경화반응이 일어나는 것으로 미루어 PPSS의 경우가 PPS보다 훨씬 더 경화가 잘 일어남을 알 수 있었다.

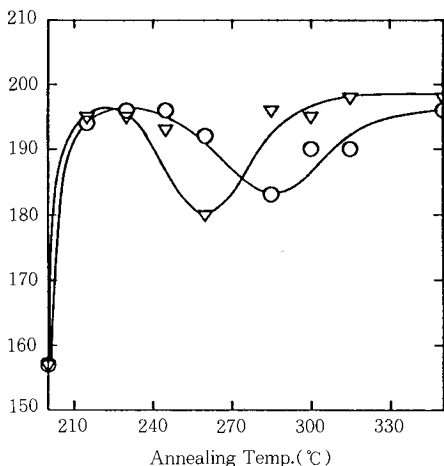


Fig. 5. Relation between glass transition temperature and annealing temperature for PPSS.

○ : 10min, ▽ : 20min

4. 결 론

PPSS의 경화반응을 조사하기 위해 열처리한 PPSS sample들의 T_g 를 DSC로 조사한 결과 열처리 온도가 높을수록 시간을 길게 할수록 T_g 는 일반적으로 증가하였다. 그러나 경화반응이 좀 더 진행되면 branch화도가 증가하여 free volume이 증가하게 되고 그 결과 260°C, 30분 및 285°C, 10분에서는 오히려 T_g 의 감소를 초래하였다. 그 후 계속적인 경화반응에 의해 거대 분자로 바뀌어져서 free volume 효과는 사라지게 되고 분자량의 효과로 인해 T_g 는 다시 증가하게 된다. 또한 PPS와 비교할 때 PPSS의 경우가 경화반응이 훨씬 잘 일어남을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 수행되었으며 이에 심심한 사의를 표합니다.

참고문헌

1. B. J. Tabor, *Eur. Polymer J.*, **7**, 1127 (1971).
2. W. Brostow, *Mater. Chem. & Phys.*, **13**, 47 (1985).
3. W. Brostow and M. A. Macip, *Macromolecules*, **22**, 2761 (1989).
4. W. Brostow, M. Fleissner, and W. F. Muller, *Polymer*, **32**, 419 (1991).
5. J. T. Emonds and H. W. Hill, US Patent, 3, 624, 835 (1970).
6. D. R. Budget and M. Day, *Polym. Eng. & Sci.*, **31**, 1271 (1991).
7. K. H. Seo, L. S. Park, J. B. Baek, and W. Brostow, *Polymer*, **34**, 2524 (1993).
8. R. T. Hawkins, *Macromolecules*, **9**, 189 (1976).
9. N. L. Allinger, M. P. Cava, D. D. Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, and C. L. Stevens, "Organic Chemistry", Worth Publishers, Inc., New York, 284 (1971).
10. J. C. Bevington, "Comprehensive Polymer Science", Pergamon, FRS., 5, Part **32**, 543 (1988).
11. H. Gupta and R. Salovey, *Polym. Eng. & Sci.*, **30**, 453 (1990).
12. R. W. Campbell and L. E. Scoggins, US Patent, 3, 869, 434 (1975).