

## 폴리(페닐렌설파이드)와 그 유도체들의 열적성질 및 결정화거동

서 관 호 · 백 종 범 · 박 이 순

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1993년 2월 26일 접수)

### Thermal Properties and Crystallization Behavior of Poly(phenylene sulfide) and Its Derivatives

K. H. Seo, J. B. Baek, and L. S. Park

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, 702-701 Korea

(Received February 26, 1993)

**요 약 :** Poly(phenylene sulfide)[PPS]의 유도체인, poly(phenylene sulfide sulfone)[PPSS] 및 poly(phenylene sulfide ether)[PPSE]를 합성한 뒤 이들의 열적 성질들을 DSC와 TGA를 사용하여 조사하였으며, PPSE의 경우는 DSC의 isothermal data와 Avrami equation으로 부터 이들의 결정화거동도 함께 조사하였다. PPSS는 비결정성고분자로서 유리전이온도( $T_g$ )가 215°C였다. PPSE의 경우는 PPS와 마찬가지로 결정성고분자였으며  $T_g$ 가 47°C,  $T_m$ 이 195°C, cold crystallization temperature( $T_{cc}$ )가 78°C이었다. 이는 PPS( $T_g$ , 83°C ;  $T_m$ , 279°C ;  $T_{cc}$ , 124°C)와 비교할 때 훨씬 낮은 온도 이었다. 또한 PPSE의 경우가 PPS 보다 열적안정성이 우수하였으며, 최대결정화도를 나타내는 온도는 낮았고 결정화속도는 더욱 큰것으로 나타났다.

**Abstract :** Poly(phenylene sulfide)[PPS] and its derivatives ; poly(phenylene sulfide sulfone) [PPSS], poly(phenylene sulfide ether)[PPSE], were synthesized and their thermal properties were investigated by DSC and TGA. In case of PPSE, the crystallization behavior was also studied by isothermal data from DSC and Avrami equation. PPSE and PPS show high crystallinity, while PPSS is totally amorphous. Glass transition temperature( $T_g$ ), melting temperature( $T_m$ ), and maximum crystallization temperature of PPSE have much lower than those of PPS. On the other hands, thermal stability and crystallinity of PPSE were relatively higher than those of PPS.

### 서 론

최근 고분자과학 분야는 종래의 범용수지 보다 부가가치가 큰 고 기능성 고분자 재료의 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 폴리(페닐렌설파이드)[PPS]는 사방정계의 결정구조를 가진<sup>1</sup> 결정성 고분자로서

우수한 내열성, 기계적특성 및 내약품성 등의 성질을 가지고 있다. PPS의 합성에 관한 보고는 많았으나 Phillips사에 의해서 p-dichlorobenzene과 sodium sulfide로 부터 PPS가 제조된 뒤<sup>2</sup> PPS의 공업적 응용이 시작되었다. 그러나 Phillips사에 의해서 제조된 PPS는 분자량이 약 10,000에서 20,000 정도이기

때문에 용융점도가 낮아서 후 가공에 어려움이 많고 특히 충격강도가 약한 단점이 있다. 고분자가 높은 충격강도를 가지기 위해서는 높은 chain relaxation capability(CRC)를 가져야 하는 데 분자량이 작으면 CRC도 낮다.<sup>3-5</sup> PPS의 이와 같은 단점들을 보완해 주기 위해서 고온에서 산소 존재하에서의 curing<sup>6</sup>을 하기도 하고 유리섬유를 보강재로 쓰기도 한다.<sup>7</sup> 또한 Subramanian과 Budgell등은 PPS와 고분자액정과 blend를 통해서 이들 물성의 개량을 시도하였다.<sup>8,9</sup> Curing의 경우는 그 복잡성으로 인해 반응기구가 정확히 알려져 있지 않다. p-와 m-dichlorobenzene이 섞인 것과 sodium sulfide 로부터 공중합된 PPS를 통해서 PPS의 용융점도 및 결정성을 조절한 보고도 있다.<sup>10</sup>

한편 PPS는 용융점이 너무 높아 용융가공이 비교적 어렵다는 단점도 가지고 있어서 용융점을 낮추기 위한 연구도 있다. 여기에 관해서 Springer등은 CO<sub>2</sub>가 PPS에 흡수되면 가소제의 역할을 한다고 보고하였다.<sup>11</sup>

일반적으로 고분자의 생산성을 올려준다는 관점에서는 가공조건을 고온으로 설정하여 용융점도를 낮추어 주는 것이 필요하지만 PPS의 경우는 고온 가공시 경화와 열분해등에 의해서 내충격성이 급격히 감소된다. 그러므로 결정성 고분자의 경우는 cold crystallization temperature(T<sub>c</sub>)가 낮을 수록, melt crystallization temperature(T<sub>mc</sub>)가 높을 수록 가공 시간이 단축된다.

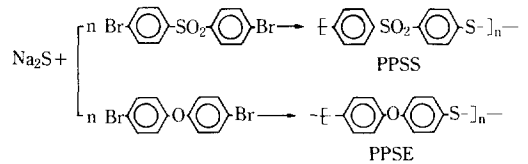
본 연구에서는 기존의 PPS가 가지는 단점들을 보완해 주고자 sulfide 분자 대신 sulfone기가 함께 도입된 poly(phenylene sulfide sulfone)[PPSS]과 전자밀도가 높은 치환기인 에테르기가 주쇄에 도입된 poly(phenylene sulfide ether)[PPSE]를 같이 합성하여 이들의 열적거동 및 결정화 거동을 PPS와 비교하여 보았다.

## 실 험

시 약. p-Dichlorophenyl sulfone, p-dibromo-

phenyl ether 와 sodium sulfide(Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O)는 Aldrich시약을 그대로 사용하였으며 N-methyl pyrrolidone(NMP)은 시약을 정제한 후 사용하였다. 용매인 아세톤은 시약을 그대로 사용하였다. PPS는 선경인더스트리의 Suntra 100(M<sub>n</sub>=10,000)을 사용하였다.

중 합. PPSS 및 PPSE의 합성은 Scheme 1의 경로를 통하여다.



Scheme 1.

PPSS의 경우 0.05 mole의 p-dichlorophenyl sulfone과 Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O를 NMP 200 ml에 녹인뒤 250℃의 온도에서 4시간 반응 시켰다. 반응이 끝난 뒤 반응혼합물을 아세톤에서 침전시키고 여과하였다. 여과된 고분자내에 포함된 NaCl 및 수용성 부반응물은 100℃의 끓는 물에서 교반하여 제거하였다. 이 과정을 몇번 반복한 뒤 100℃ 진공 건조기에서 100시간 건조시켰다. PPSE의 경우는 p-dichlorophenyl sulfone대신 p-dibromophenyl ether를 사용하여 270℃에서 4시간 반응시켰고 정제와 건조는 PPSS의 경우와 똑 같은 방법으로 행하였다.

점도측정 및 기기분석. PPS의 고유점도([η])는 Ostwald 점도계를 사용하여 1-chloronaphthalene을 용매로 208℃에서 측정하였으며 PPSS 및 PPSE의 고유점도([η])는 NMP를 용매로 25℃에서 각각 측정하였다.

PPS, PPSS 및 PPSE의 열적성질은 du Pont thermal analyzer DSC-2000 및 TGA-2100을 이용하여 조사되어졌다. DSC 측정시 내부표준물질로서 indium을 사용<sup>12</sup>하였고 승온 및 감온 속도는 분당 20℃로 하였다. 합성된 고분자의 T<sub>g</sub>, T<sub>cc</sub> 및 T<sub>m</sub>은 승온과정에서 조사되었고 T<sub>mc</sub>는 시료를 완전히 용융시킨 뒤 감온시키면서 조사되어졌다. 결정화거동 조사

는 PPSE를 실온에서 230°C까지 분당 20°C로 가열하고 잔류결정들을 파괴하기 위해 3분동안 등온처리 한 뒤 액체질소를 사용하여 급냉시킨 다음 65°C~85°C ( $T_{cc}$  부근)사이의 온도 및 160°C~180°C ( $T_{mc}$  부근)사이의 여러온도에서 행해졌다. TGA는 질소기류하에서 20°C/min의 scan rate로 분해시작 온도와 최대분해속도를 나타내는 온도를 측정하였으며 800°C에서 잔류량을 측정하였다.

**결과 및 고찰**

Fig. 1은 합성관 PPSS 및 PPSE의 IR spectrum이다.

PPSS의 경우는 sulfone기의 강한 흡수 peak가 1350  $cm^{-1}$ 에서 나타났고<sup>13</sup>, PPSE의 경우는 에테르의 특성 peak인 1280  $cm^{-1}$  부근에서<sup>13</sup> 강한 흡수 peak를

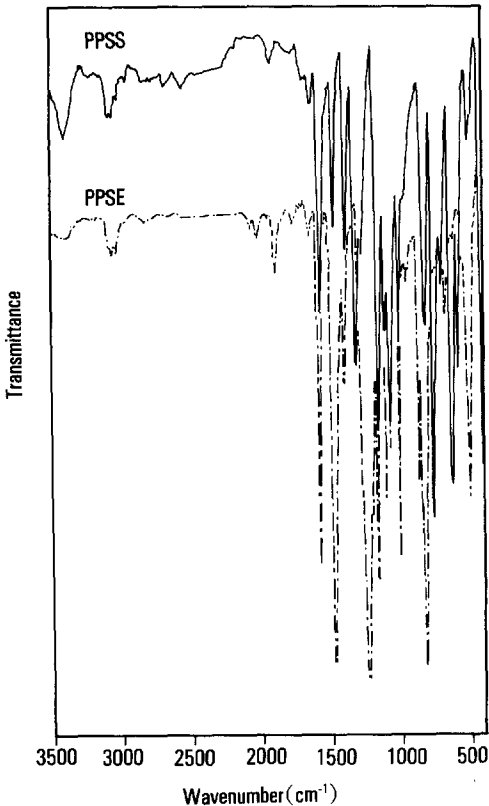


Fig. 1. IR spectra for PPSS and PPSE.

관찰할 수 있었다. 이들로 미루어 PPSS와 PPSE가 중합되었음을 확인하였고 이들의 중합수율 및 고유점도를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 것 처럼 이들의 중합수율은 매우 높았고, PPS와 비슷한 점도를 가지는 것으로 미루어 분자량은 비교적 낮은 것으로 생각된다.

PPSS와 PPSE의 DSC thermogram을 Fig. 2에 나타내었다.

이들 그림에서 보는 것 처럼 PPSS는  $T_g$ 가 215°C인 전형적인 비결정성 고분자로 나타났으며 PPSE는 PPS와 마찬가지로 결정성고분자였다. PPS, PPSS 및 PPSE의 DSC thermogram에서 얻은 data들과 TGA로서 조사한 열적 안정성을 각각 Table 2와 Table 3에 종합하였다.

Table 1. Inherent Viscosities, and Yields of PPS and Its Derivatives

Polymers	$[\eta]$ (gr/dl)	Yield (%)
PPS : $--\Phi-S---$	0.093	
PPSS : $--\Phi-SO_2-\Phi-S-\Phi--$	0.064	93
PPSE : $--\Phi-O-\Phi-S-\Phi--$	0.099	85

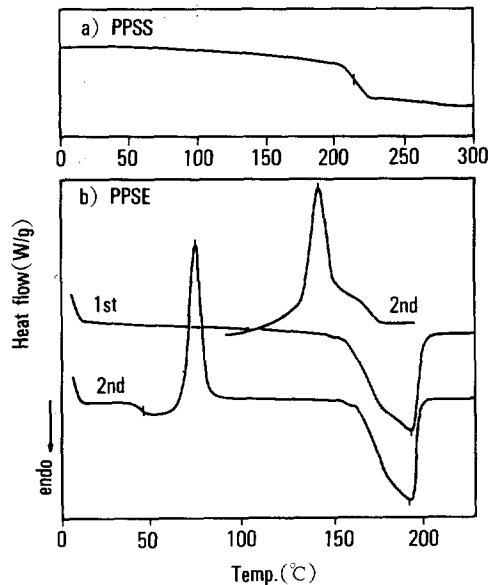


Fig. 2. DSC thermograms for PPSS and PPSE.

Table 2. DSC Thermal Data for PPS and Its Derivatives

Polymers	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>mc</sub> (°C)	ΔH <sub>mc</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
PPS	83	124	15.6	244	45.2	279	40.3
PPSS	215	—	—	none	—	none	—
PPSE	47	78	26.5	147	43.8	195	45.5

Table 3. TGA Data for PPS and Its Derivatives

Polymer	Degradation starting temp.(°C)	Maximum degradation temp.(°C)	% of residues at 800°C
PPS	495	528	43.9
PPSS	480	516	42.2
PPSE	523	565	37.5

PPSE의 경우는 비록 방향족 고리를 분자내에 가지고 있지만 에테르기에 의한 분자쇄의 유동성<sup>14</sup>이 좋아 T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub>, T<sub>m</sub> 그리고 T<sub>mc</sub>가 각각 47°C, 78°C, 195°C 그리고 147°C로 PPS보다 훨씬 낮게 나타났다. 이들 결과로 미루어 PPS 대신 PPSE를 사용하면 용융점이 낮기 때문에 용융가공이 훨씬 용이하며 T<sub>c</sub>가 낮기 때문에 annealing에 의한 결정화가 쉽게 일어날 수 있다. 그러나 PPSE의 생산원가가 PPS보다는 비싸기 때문에 공업적응용에서 약간의 문제점을 가진다. 한편 Table 3에서 보는 바와 같이 PPSS는 PPS의 열 안정성과 유사하지만 PPSE는 PPS보다 열안정성이 훨씬 좋다. 이 결과들로 미루어 PPS와 PPSE를 블렌딩시키면 둘의 분자구조가 비슷하여 상용성이 좋고 PPS에 비해 낮은 용융점을 갖을 것이기 때문에 공업적으로 유용한 data들을 얻을 것으로 기대 된다. 여기에 관해서는 현재 계속 연구하고 있다. 또한 PPS와 PPSS의 blend를 통해서 열적성질의 저해 없이 PPS의 단점인 내충격성과 낮은 용융점도를 개선시켜줄 것으로 생각된다. 왜냐하면 PPSS의 경우는 Fig. 2 및 Table 2에서 보는 것 처럼 완전한 비결정성 물질이기 때문이다. 여기에 관해서도 현재 연구중에 있다.

PPSE는 PPS와 chain활격이 유사하지만 구조적인 차이가 결정성장 속도에 미치는 영향이 어떤가를 살펴보고, PPS보다 열 안정성이 좋으면서 오히려 T<sub>m</sub>

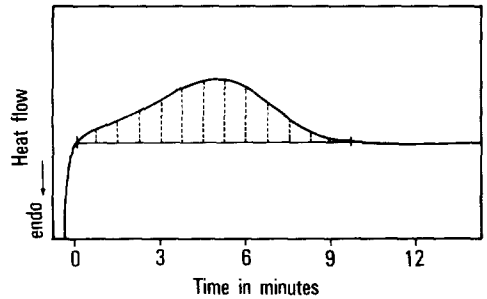


Fig. 3. Typical crystallization exotherm for PPSE at 70°C, showing the method to calculate the normalized crystallization behavior.

이 낮아 상업화가 실현될 수 있는 가장 좋은 polymer로 추정되어 가공조건을 제시하고자 결정화 거동을 조사하였다. PPSE의 결정화 동역학에 관한 연구는 결정화 온도와 시간의 함수로 진행하였다. 이때 bulk crystallization속도는 아래 (1)식의 Avrami equation<sup>15</sup>으로 분석되어 졌다.

$$X_c(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

X<sub>c</sub>(t) : 임의 시간 t에서의 결정의 상대적인 부피 분율

K : 결정성장 속도상수

n : Avrami 지수

식(1)에서 parameter들은 두변의 자연 log를 취함으로서 식(2)와 같이된다.

$$\ln(-\ln(1-X_c(t))) = \ln K + n \ln t \quad (2)$$

먼저 cold crystallization의 경우를 살펴보면, (2)식의 X<sub>c</sub>(t)를 구하기위해 70°C에서 PPSE의 전형적인 isothermic diagram을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 DSC exotherm의 아래 총면적에 대해 임의의 시

간  $t$ 에서의 아래면적을 point-by-point integration하여 아래 식(3)을 이용하여 normalized crystalline content,  $X_c(t)$ 를 구하였다. 여기서  $dH/dt$ 는 임의의 시간  $t$ 에서 heat evolution rate이다.

$$X_c(t) = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt} \quad (3)$$

이렇게하여 구해진  $X_c(t)$  값들을 (1)식 및 (2)식에 대입하여 plot한 것이 Fig. 4의 a 및 b이다.

즉 Fig. 4의 b에서 기울기는 Avrami 지수를 나타내고 절편으로 부터 결정 성장속도상수의 대수 값인  $\ln K$ 를 구하였다. 이 그림에서 보는 것처럼 double logarithmic plot 이 시간이 길어질 수록 약간의 편차는 가지지만 매우 우수한 직선을 보여주고 있다. 일반적으로 많이 사용하고 있는 crystallization half time ( $t_{1/2}$ )을 이용하여 구한  $K$  및  $n$  값과  $t$ 로서 바로 구한 것과의 값의 차이가 1% 이내로 나타났기 때문에 본 연구에서는 Fig. 4의 b의 plot에서  $n$ 과  $K$ 값을 구하였으며 그 결과들을 Table 4에 종합하였다.

Cold crystallization 의 경우는 Table 4에서 보는

것처럼 온도가 증가할 수록  $n$ 값이 감소하는 경향을 볼 수 있다. 반면에 결정화 속도상수  $K$  값은 증가하고 있다. 또한  $T_m$ 은 감소하였다. 이 결과는 온도가 높으면 보다 많은 결정핵이 결정화에 가담함으로써 결정화진행 속도는 빠르나 그 결정의 형태가 보다 불완전하기 때문에 설명할 수 있다. 반면에 낮은 온도에서의 결정화는 소수의 결정핵에 의해 결정이 성장하므로 결정화에 필요한 시간이 좀더 길지만 보다 완전한 결정형태를 가질 수 있기 때문에 저온에서의  $n$ 값이 크게 나타난 것으로 볼 수 있다.

PPSE의 melt crystallization 실험온도 범위는 160~180°C였는데 그 이하의 온도에서는 결정화 속도가 너무 빠르기 때문에 DSC실험에서 오차가 너무 크다. 따라서 비교적 결정화속도가 느린 160°C 이상의 온도로 실험범위를 설정하였다. 역시 앞의 식(1)과 (2)를 이용하여 Avrami plot 한 것이 Fig. 5의 a와 b이다.

이들 그림의 기울기와 절편으로 부터  $K$ 와  $n$ 을 구하였으며 Table 5에 종합하였다. 이 Table에서 보는 것처럼 온도가 증가함에 따라 결정화 half time 이

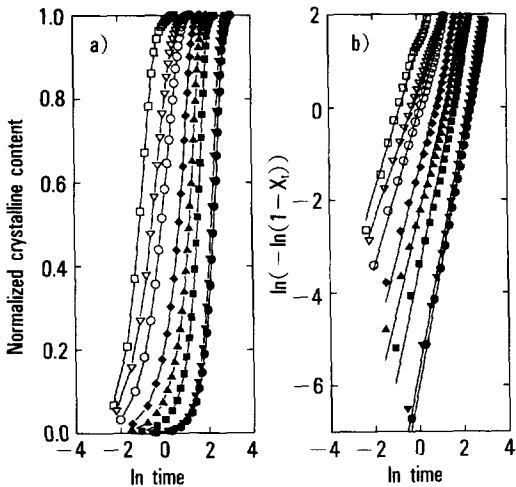


Fig. 4. Cold crystallization isotherms(time in min) corresponding to PPSE. a: Normalized crystalline content as a function of  $\ln(\text{time})$ . b: Double logarithmic plot of amorphous content versus  $\ln(\text{time})$ , following the Avrami equation.  $T_{cc}(\text{°C})$ : ●, 65; ▼, 67.5; ■, 70; ▲, 72.5; ◆, 75; ○, 77.5; ▽, 80; □, 85.

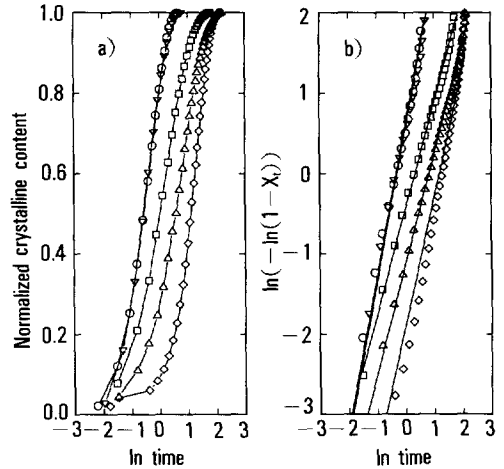


Fig. 5. Melt crystallization isotherms(time in min) corresponding to PPSE. a: Normalized crystalline content as a function of  $\ln(\text{time})$ . b: Double logarithmic plot of amorphous content versus  $\ln(\text{time})$ , following the Avrami equation.  $T_{mc}(\text{°C})$ : ○, 162.5; ◇, 167.5; □, 170; △, 172.5; ◆, 177.5.

**Table 4.** Avrami Parameters for Cold Crystallization of PPSE

Temp. (°C)	ln t <sub>1/2</sub> (min)	n	K (s <sup>-1</sup> )	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
65	4.69	2.5	2.55 × 10 <sup>-3</sup>	25.8
67.5	4.33	2.5	3.66 × 10 <sup>-3</sup>	24.1
70	2.35	2.2	2.97 × 10 <sup>-2</sup>	25.0
72.5	1.33	2.0	9.20 × 10 <sup>-2</sup>	27.8
75	0.44	1.9	2.42 × 10 <sup>-1</sup>	26.6
77.5	-0.68	1.6	8.36 × 10 <sup>-1</sup>	26.7
80	-1.05	1.4	1.41 × 10 <sup>0</sup>	28.0
85	-2.05	1.6	3.48 × 10 <sup>0</sup>	19.6

**Table 5.** Avrami Parameters for Melt Crystallization of PPSE

Temp. (°C)	ln t <sub>1/2</sub> (min)	n	K (s <sup>-1</sup> )	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
162.5	-1.61	1.9	1.84 × 10 <sup>9</sup>	9.4
167.5	-1.57	1.9	1.74 × 10 <sup>9</sup>	11.8
170	-0.20	1.3	6.44 × 10 <sup>-1</sup>	26.2
172.5	0.44	1.4	3.23 × 10 <sup>-1</sup>	25.6
177.5	1.06	1.6	1.51 × 10 <sup>-1</sup>	14.3

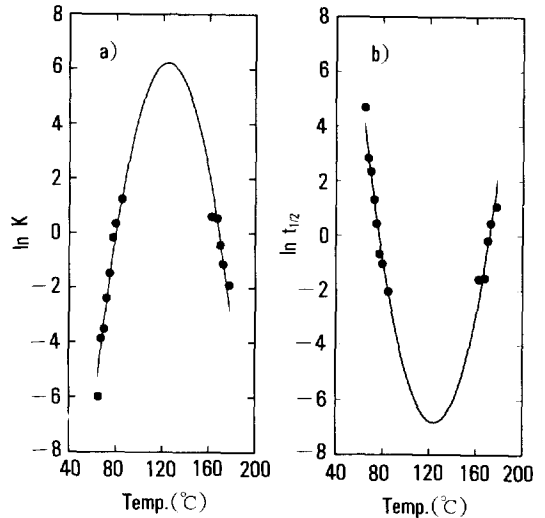
증가되고 K 값은 감소하는 것으로 나타났다. 즉 melt crystallization에서 온도가 높을 수록 분자운동이 활발하여 결정화가 일어나기가 그 만큼 어려움을 의미한다.

Table 4와 Table 5의 결과로부터 온도 변화에 따른 K와 t<sub>1/2</sub>의 변화를 2차 polynomial regression 하면 식(4)와 (5)로 된다.

$$\ln K = -43.131 + 7.9237 \times 10^{-1} T_c - 3.1799 \times 10^{-3} T_c^2 \quad (4)$$

$$\ln t_{1/2} = 40.305 - 7.5784 \times 10^{-1} T_c + 3.0463 \times 10^{-3} T_c^2 \quad (5)$$

위 식(4)와 (5)를 이용하면 PPSE에 대하여 DSC의 감도 부족으로 추적할 수 없는 온도 범위에서의 half crystallization time과 이때의 결정화 속도상수 K 값을 구할 수 있다. 식(4)와 (5)를 plot한 것이 Fig. 6의 a와 b이다.



**Fig. 6.** (a) Relationship between rate constant, K, and crystallization temperature ; (b) Relationship between crystallization half time(min) and crystallization temperature, for PPSE.

이들 그림에서 보는 것 처럼 PPSE가 최대 결정화 속도를 나타내는 온도범위는 120~130°C이고 이때의 K 값은 5 × 10<sup>2</sup>으로 상당히 큰 값을 나타내고 있다. 또한 이 때 소요되는 시간은 0.1초로 매우 빨랐다. 반면에 Jog등의 보고<sup>16</sup>에 의하면 PPS의 경우 최대 결정화 속도를 나타내는 온도가 170°C이고 이때 소요되는 시간은 15초 이었다. 따라서 PPSE의 경우가 PPS보다 결정화온도는 낮고 결정화속도는 1.5 × 10<sup>2</sup> 배 만큼 빠른 것을 알 수 있었다. 이는 분자쇄내에 -S- 결합보다 유연한 -O- linkage가 고대로 존재하기 때문에 생기는 결과로 추정된다.

### 결 론

PPS와 그 유도체인 PPSS 및 PPSE를 높은 수득률로 중합할 수 있었으며 DSC로 이들의 열적성질을 조사한 결과 PPSS는 비결정성인 반면에 PPSE는 PPS와 마찬가지로 높은 결정성을 보여 주었으며 PPSE의 에테르기에 의한 gauche effect로 PPS보다 훨씬 낮은 T<sub>g</sub> 및 T<sub>m</sub>을 보여주었다. TGA로 이들의 열 안정성을 조사한 결과 모든 중합체가 매우 우수한

열 안정성을 보여 주었기 때문에 이들간의 브랜드를 통해 PPS의 장점인 열 안정성의 저해 없이 단점인 높은 가공온도 및 낮은 내충격성과 용융점도의 문제점을 보완해 줄 수 있는 가능성을 제시하였지만 여기에 관해서는 보다 많은 연구가 필요할 것이다.

DSC와 Avrami 식을 이용하여 PPSE의 결정화거동을 조사한 결과 cold crystallization에서는 온도가 높을 수록 결정화속도상수 값은 증가하고 Avrami지수 값은 감소하였다. 이것은 PPSE의 cold crystallization 경우 온도가 높을 수록 결정의 성장속도는 빠르지만 불완전한 결정의 형태로 됨을 의미한다. 또한 PPSE의 경우가 PPS보다 최대 결정화속도를 나타내는 온도는 낮았으며, 결정성장속도는 훨씬 빨랐다.

본 연구는 1992년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 심심한 사의를 표합니다.

### 참 고 문 헌

1. B. J. Tabor, *Eur. Polymer J.*, **7**, 1127 (1971).
2. J. T. Edmonds and H. W. Hill, *US Patent 3354129*, 1967.
3. W. Brostow, *Mater. Chem. & Phys.*, **13**, 47 (1985).
4. W. Brostow and M. A. Macip, *Macromolecules*, **22**, 2761 (1989).
5. W. Brostow, M. Fleissner, and W. F. Müller, *Polymer*, **32**, 419 (1991).
6. J. T. Edmonds and H. W. Hill, *US Patent 3624835*, 1970.
7. G. P. Desio and L. J. Rebenfeld, *L. J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 825 (1990).
8. P. R. Subramanian and A. I. Isayev, *Polymer*, **32**, 1961 (1991).
9. D. R. Budgell and M. Day, *Polym. Eng. & Sci.*, **31**, 1271 (1991).
10. R. W. Campbell and L. E. Scoggins, *US Patent 3869434*, 1975.
11. J. D. Schultze, I. A. D. Engelmann, M. Boehning, and J. Springer, *Polymers for Adv. Tech.*, **2**, 123 (1991).
12. H. Gupta and R. Salovay, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 453 (1990).
13. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1981.
14. H. G. Elias, *Macromolecules*, pp 99, Plenum Press, New York, 1977.
15. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939) ; **8**, 212 (1940) ; **9**, 177 (1941).
16. J. P. Jog and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 997 (1985).