

## 페닐렌설파이드-페닐렌설파이드에테르 공중합체의 등온결정화거동

김 두 영 · 황 규 호 · 백 중 범 · 서 관 호 †

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1996년 5월 2일 접수)

### Isothermal Crystallization Behaviors of Phenylene Sulfide-Phenylene Sulfide Ether Copolymer

Doo-Young Kim, Kyu-Ho Whang, Jong-Bum Baek, and Kwan-Ho Seo †

Department of Polymer Science, College of Engineering,

Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received May 2, 1996)

요약: 여러조성의 페닐렌설파이드기 (PS)와 페닐렌설파이드에테르기 (PSE)를 가진 공중합체를 제조하고 이들의 조성에 따른 열적성질과 결정화거동을 조사하였다. 전 조성에서 공중합체는 하나의 유리전이온도 ( $T_g$ )를 보여 주었으며 PSE함량이 높을수록 낮은  $T_g$ 를 나타내었다. 특히 PSE 함량이 5%일 때부터 공중합체의  $T_g$  및  $T_m$ 이 급격히 감소하였다. Avrami식을 이용한 등온결정화 동력학의 연구에서 온도가 높을수록 결정화속도는 빠르고 Avrami 지수( $n$ )는 낮게 나타났다. 공중합체 내에서 PSE의 함량이 5-20% 범위에서  $n$  값이 3 근처의 매우 높은 값을 보여 주었으며 함량을 더욱 증가시키면 이 효과는 감소하는 것으로 나타났다. Poly(phenylene sulfide) (PPS) 및 PPS/poly(phenylene sulfide ether) 블렌드의 경우  $n$  값이 1.5-2인 것과 비교할 때 공중합체의 경우가 보다 완벽한 결정구조임을 확인하였다.

ABSTRACT: Copolymerization of phenylene sulfide (PS) and phenylene sulfide ether (PSE) was carried out with various composition ratios. Their thermal properties and crystallization behaviors were studied and compared with those of poly(phenylene sulfide) (PPS). All of the copolymers show only one glass transition temperature ( $T_g$ ).  $T_g$  and melting temperature of copolymer were decreased as the content of PSE increases. Especially, these temperatures were decreased prominently when 5% of PSE unit was added. Isothermal crystallization behaviors of the copolymers were investigated by Avrami equation. In the region of cold crystallization temperature, crystallization rate constants increased and Avrami exponent ( $n$ ) decreased as the temperature increased. Copolymers containing PSE unit in a concentration range of 5 to 20% have high  $n$  values near 3. However, this effect was diminished by addition of PSE unit over 20%. In the cases of poly(phenylene sulfide) (PPS) and PPS/poly(phenylene sulfide ether) blend,  $n$  values are in the range of 1.5-2. For comparing the  $n$  values, copolymer has more complete crystalline structure.

Keywords: copolymerization, phenylene sulfide, phenylene sulfide ether, crystallization.

서 론

폴리(페닐렌설파이드) (PPS)는 사방정계의 결정 구조를 가진 결정성 고분자로서,<sup>1</sup> 우수한 내열성, 기계적특성 및 내약품성 등의 성질을 가지고 있고 특히 가격이 비교적 낮다는 이유로 인해 매년 전 세계적으로 15% 이상의 신장율을 기록하면서 5대 엔지니어링 플라스틱 다음으로 여섯번째 엔지니어링 플라스틱으로서의 위치를 확보해 가고 있다.<sup>2,3</sup> PPS는 1973년 미국의 Phillips 사에 의해서 "Ryton"이라는 이름으로 최초로 상품화되었고, 그 중합기술은 극성용매인 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)을 사용하여 *n*-디크로로벤젠과 sodium sulfide의 축합반응을 이용하였다.<sup>4,5</sup> 그러나 현재 제조되고 있는 PPS는 용매인 NMP에 대한 용해도가 낮기 때문에 중합시 premature precipitation으로 고분자량의 제품을 얻기 어렵다. 따라서, 용융가공시 용융점도가 낮고 이로 인해 가공상의 어려움은 물론이고 특히 충격강도가 약하다는 단점이 있다. 고분자가 높은 충격강도를 가지기 위해서는 높은 chain relaxation capability (CRC)를 가져야 하는데 분자량이 작으면 CRC도 낮다.<sup>6-8</sup> PPS의 이러한 약점들을 개선시키기 위해 유리 섬유나 탄소섬유로 보강시키기도 하고 산소존재 하에서 curing하기도 한다.<sup>9-11</sup>

한편, PPS는 용융점이 너무 높아 용융가공에 어려움을 가지고 있어서 용융점을 낮추고자 하는 연구도 있다. Springer등은 CO<sub>2</sub>가 PPS에 흡수되면 가스제 역할을 한다고 보고하였다.<sup>12</sup>

앞에서 언급한 대로 PPS는 낮은 충격강도와 높은 용융점이 이들의 용융에 약점으로 작용하는데, PPS 유도체의 합성을 통해 이들을 개선하기 위한 시도가 많이 이루어졌으나<sup>13</sup> 아직까지 만족할 만한 결과는 없다.

본 연구자들도 PPS유도체의 합성을 통해 이런 문제점을 해결하기 위한 연구를 하였고, 그 결과 전자 밀도가 높은 치환기가 주쇄에 도입된 poly(phenylene sulfide ether) (PPSE)가 PPS보다 용융점이 90 °C 정도 낮아지며 NMP에 대한 용해도는 오히려 올라가고 내열성을 비롯한 여러 성질들은 거의 비슷함을 보고하였다.<sup>14</sup> 그러나 PPSE의 제조원가가 PPS보다 훨씬 비싸기 때문에 PPSE만으로는 공업화

가 어렵다. 그래서 본인등은 PPS와 PPSE의 블렌드를 통해 이러한 점을 개선시키고자 연구하였으며 그 결과도 이미 보고하였다.<sup>15</sup> 그러나 이들 블렌드들은 부분 상용성은 보여 주었지만 완전한 상용성을 보여 주지는 못하였다. 특히 PPSE의 함량이 30%가 될 때까지는 PPS의 용점에 아무런 변화가 없어서 공업적 응용에는 다소 미흡한 것으로 나타났다.

따라서 본 연구에서는 phenylene sulfide (PS)기와 phenylene sulfide ether (PSE)기를 함께 가지는 공중합체를 제조하여 앞에서 언급된 PPS 단독중합체 및 블렌드들의 단점을 개선시키고자 하였으며 이들 공중합체의 제조 및 열적성질에 관해서는 투고 중에<sup>16</sup> 있으며 여기서는 이들의 등은결정화거동을 조사하여 PPS의 결정화거동과 비교하였다.

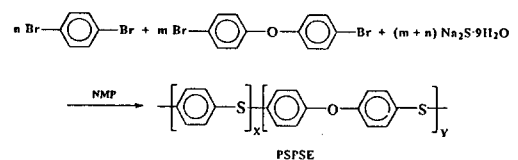
실 험

시 약. Dibromobenzene (DBB)은 Lancaster사의 것을, dibromobiphenyl ether (DBPE), sodium sulfide 및 1-chloronaphthalene은 Aldrich Chemical사의 시약급을 그대로 사용하였으며 용매인 NMP는 공업용을 수회 정제하여 사용하였다. 아세톤은 덕산화학의 시약급을 사용하였다.

공중합. 공중합체의 제조는 Scheme 1의 경로를 통하였다.

Sodium sulfide (0.125 mole)와 NMP (150 mL)를 고압반응기에 넣고 Table 1에 나타낸 바와 같이 DBB와 DBPE를 합해서 0.125 mole이 되게 여러 조성비로 각각 넣어준 다음 240 °C에서 4시간 동안 아르곤 기류하에서 중합시켰다.

반응혼합물을 아세톤에 침전시키고 여과하였다. 부산물로 생성된 염이나 수용성 물질을 제거하기 위해서 여과물을 끓는물 및 아세톤으로 수회 반복 세척하였다. PPS 단독중합체는 220 °C의 NMP에 잘 녹고



Scheme 1

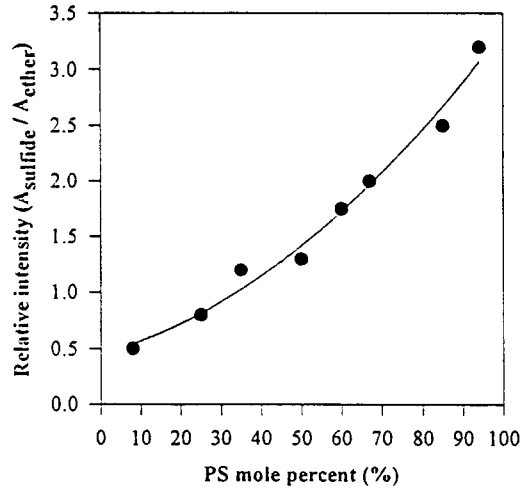
**Table 1. Compositions, Intrinsic Viscosities and Yields of PSPSE Copolymers**

DBB : DBPE feed ratios	code of copolymer	mole percent of PS in copolymer (%)	yield (%)	intrinsic viscosity (gr/dL)
Suntra-100 [(SKI)]	—	—	—	0.093
homo PPS		100	87.6	0.071
9 : 1	PSPSE-1	96	73.3	0.086
8 : 2	PSPSE-2	79	72.1	0.088
7 : 3	PSPSE-3	64	70.5	0.062
6 : 4	PSPSE-4	57	71.3	0.091
5 : 5	PSPSE-5	48	79.1	0.049
4 : 6	PSPSE-6	32	74.6	0.058
3 : 7	PSPSE-7	25	76.4	0.099
2 : 8	PSPSE-8	16	75.7	0.037
1 : 9	PSPSE-9	9	78.9	0.056
PPSE	—	—	74.5	0.082

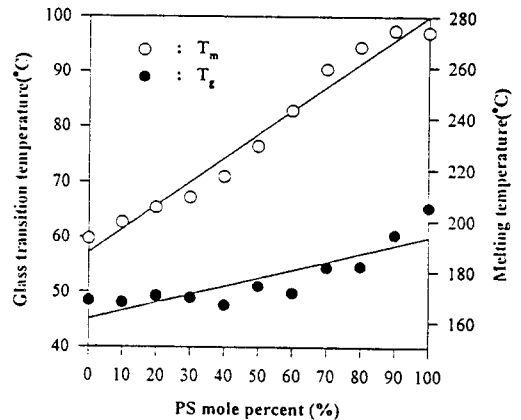
PPSE는 실온에서 NMP에 녹는 성질을 이용하여<sup>14</sup> 공중합체에 같이 존재할 수도 있는 각각의 단독중합체를 제거하였다. 보다 상세한 중합조건에 관해서는 투고중에 있다.<sup>16</sup>

**조성분석.** 순수한 PPS와 PPSE의 FT-IR 특성 피크가 800-840 cm<sup>-1</sup>와 1280 cm<sup>-1</sup>에서 각각 나오는 것을 이용하여<sup>13</sup> PPS와 PPSE를 여러 무게비로 용융블렌드한 뒤 이들의 FT-IR 특성피크의 상대적 강도를 조사하여 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 검량선을 작성한 다음 미지 시료의 상대적 강도를 조사하여 공중합체의 조성을 결정하였으며 이들 값들도 Table 1에 함께 나타내었다.

**열분석 및 결정화거동조사.** 공중합체의 유리전이온도( $T_g$ )는 DuPont thermal analyzer DSC-2000을 이용하여 측정하였다. 등온결정화거동은 공중합체들을 질소 기류하에서 분당 20 °C로 승온하면서 각각의 용융점( $T_m$ )보다 50 °C 높은 온도까지 가열하고 결정의 완전한 파괴를 위해서 5분간 등온처리 하였다. 그리고 급냉시킨 다음 cold crystallization 영역의 여러 온도에서의 시간에 따른 isothermal crystallization thermogram을 얻은 다음 이들 결정화 피크의 point-by-point 측정으로부터 주어진 시간에서의 부분결정화도( $X_c$ )를 구하고 Avrami equation에 대입하여 이들의 결정화거동을 조사하였다.<sup>17</sup> 이때 승온 및 감온 속도는 분당 20 °C로 하였다.



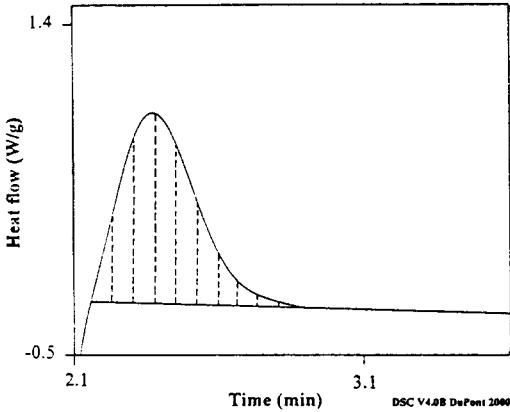
**Figure 1.** Calibration curve of PPS-PPSE blend.



**Figure 2.** Glass transition temperature( $T_g$ ) and melting temperature( $T_m$ ) versus mole percent of PS.

### 결과 및 고찰

Fig. 2는 각 공중합체의 조성에 따른  $T_g$  및  $T_m$ 의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 전 조성에서 하나의  $T_g$ 를 나타내는 것으로 미루어 아타틱 공중합체가 얻어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 공중합체 내에 PSE의 함량이 높을수록  $T_g$  및  $T_m$ 이 점차적으로 감소함을 보여주고 있는데 이는 DBPE의 유연성(flexibility) 때문이다. 따라서 본 결과는 PPS용융의 단점인 높은 가공온도의 문제를 해결할



**Figure 3.** Isothermic thermogram of PSPSE-1 by DSC.

수 있는 방법을 제시하고 있다. 즉 PSE의 함량을 조절한 공중합체를 제조함으로써 가공온도를 임의로 조절할 수 있다.

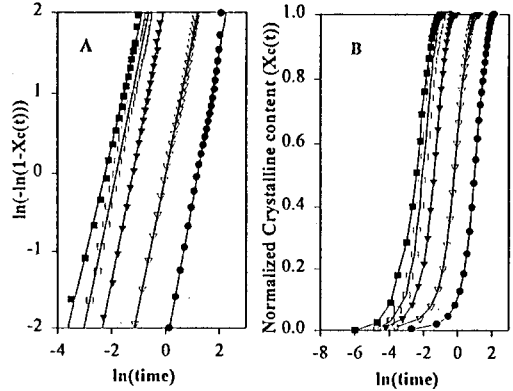
앞에서 이미 언급한 바와 같이 본 연구자들은 이미 PPS 단독중합체와 PPS/PPSE 블렌드의 결정화거동을 조사한 바 있다.<sup>15</sup> 따라서 PPS 단독중합체, PPS/PPSE 블렌드 및 PSPSE 공중합체의 결정화거동을 서로 비교하기 위해 PSE 조성의 변화에 따른 결정성장속도, 결정타입 및 가공조건을 아래의 Avrami 식을<sup>17</sup> 이용하여 결정화온도와 시간의 함수로 조사하였다. 여기서

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

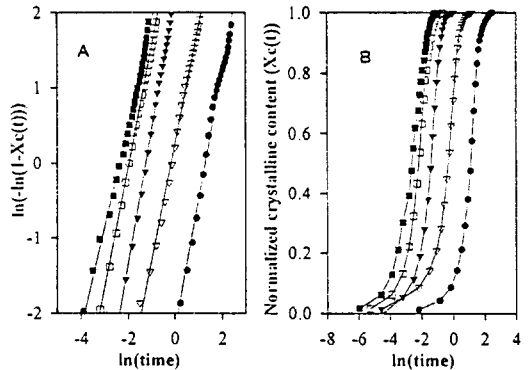
$X_c$ 와  $K$ 는 부피분율과 결정성장속도상수를 각각 의미하며,  $n$ 은 Avrami 상수이고  $t$ 는 시간이다. 이 식을 두번 자연 log 취하면 (2)식으로 바뀌어 질 수 있다.

$$\ln[-\ln(1-X(t))] = \ln K + n \ln t \quad (2)$$

Fig. 3은 65 °C에서 측정한 PSPSE-1의 전형적인 isothermic thermogram이다. 여기서 발열을 나타내는 전체면적에 대해 임의의 시간  $t$ 에서의 면적을 point-by-point 적분하고 아래식 (3)을 이용하여 normalized crystalline content,  $X_c(t)$ 를 구하였다.



**Figure 4.** Cold crystallization isotherms of PSPSE-1 at various temperatures: (●) 75 °C, (▽) 80 °C, (▼) 85 °C, (□) 90 °C, (■) 95 °C; (A) Double logarithmic plot of amorphous content versus ln (time) and (B) normalized crystalline content as a function of ln (time).



**Figure 5.** Cold crystallization isotherms of PSPSE-6 at various temperatures: (●) 65 °C, (▽) 70 °C, (▼) 75 °C, (□) 80 °C, (■) 85 °C; (A) Double logarithmic plot of amorphous content versus ln (time) and (B) normalized crystalline content as a function of ln (time).

$$X_c(t) = \frac{f'_0 (dH/dt) dt}{f_0^\infty (dH/dt) dt} \quad (3)$$

이 식에서  $dH/dt$ 는 임의의 시간  $t$ 에서의 heat evolution rate이다. PSPSE-1 및 PSPSE-6의 경우 이렇게 해서 구해진  $X_c(t)$  값들을 (1)식 및 (2)식에 대입하여 플롯트한 것이 Fig. 4 및 Fig. 5이다.

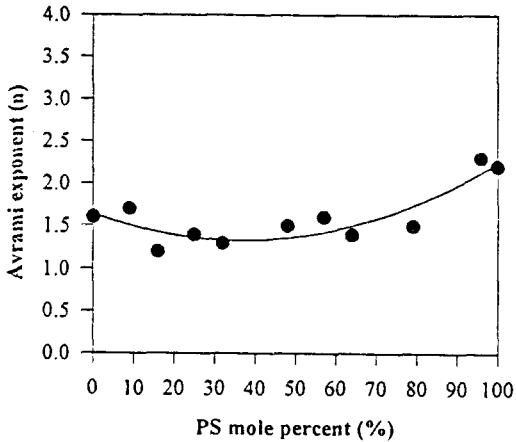


Figure 6.  $n$  versus mole percent of PS at 85 °C.

그림에서 보는 것처럼 double logarithmic 플롯이 비교적 좋은 직선관계를 나타내고 있다. 각 그림의 (A)에서 기울기는 Avrami 지수를 나타내고 절편으로 부터 결정성장속도상수값의 대수값인  $\ln K$ 를 구하였다. 이 그림에서 온도가 높을수록  $K$ 값은 증가하고  $n$ 값은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 일반적으로  $K$ 값에는 두 개의 factor가 작용하는 것으로 알려져 있다. 첫째, 열역학적인 측면에서 nucleation rate는 stability에 의존하기 때문에 온도가 낮을수록  $K$ 값은 커진다. 둘째, 동력학적인 측면에서 온도가 높을수록 고분자사슬의 mobility 증가로 인해  $K$ 값이 커진다. 따라서 이 두요인이 동시에 작용하여 균형을 이루는 적정 온도 ( $T_{max}$ )에서 최대 결정화속도를 나타낸다.

그러나  $T_{max}$ 에서 벗어날수록 결정화에 관여하는 핵의 수는 작아져서 결정화속도는 늦어지지만, 결정성장시 인접한 결정끼리 입체장애에 의한 결정성장의 방해는 오히려 줄어들어 보다 완벽한 형태의 결정이 생성될 수 있다. 본 실험에서 사용한 온도 범위는  $T_{max}$ 를 기준으로 저온 영역이기 때문에 앞의 Fig. 4와 Fig. 5에서 온도가 높을수록  $K$ 값은 증가하고  $n$ 값은 감소하는 것으로 나타났다. 비록 여기서 그림으로 나타내지는 않았지만 PSPSE-2, -3, -4, -5, -7, -8, -9에서도 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 6 및 Fig. 7에서는 85 °C에서의 공중합체의 조성에 따른  $n$ 값의 변화 및  $K$ 값의 변화를 나타내었다. PSE unit의 함량이 4-20%의 범위에서 결정화

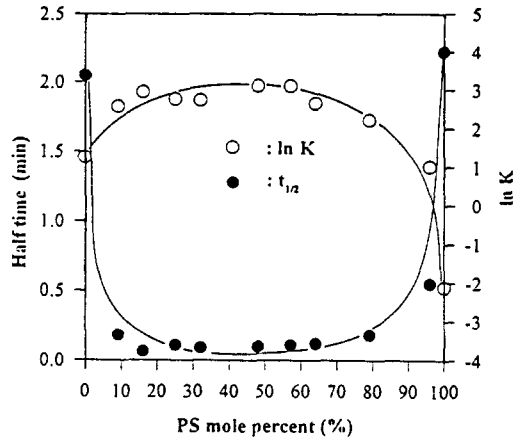


Figure 7.  $\ln K$  and half time ( $t_{1/2}$ ) versus mole percent of PS at 85 °C.

Table 2. Avrami Parameters for PSPSE Copolymers at 70 °C and 75 °C

code of polymer	$K(\text{min}^{-1})$		$n$		$t_{1/2}(\text{min})$	
	70 °C	75 °C	70 °C	75 °C	70 °C	75 °C
PSPSE-1	0.01	0.03	2.4	2.6	5.12	3.35
PSPSE-2	0.003	0.04	2.7	3.2	7.51	2.44
PSPSE-3	0.03	0.84	2.6	2.3	3.35	0.92
PSPSE-4	0.10	1.30	1.7	1.5	3.12	0.66
PSPSE-5	0.03	1.34	2.4	2.2	3.70	0.74
PSPSE-6	0.37	1.83	1.4	1.4	1.57	0.50
PSPSE-7	0.09	1.81	2.5	2.5	2.26	0.68
PSPSE-8	0.50	2.56	1.3	1.4	1.29	0.39
PSPSE-9	0.12	5.00	1.9	1.7	2.52	0.31
PPSE	0.03	0.20	2.2	1.9	10.41	1.55

속도가 급격히 감소하고  $n$ 값은 상대적으로 높게 나타나는데 이는 사슬내에 존재하는 PSE unit가 결정성장시 lamellar의 folding 점으로 작용했기 때문이 아닌가 보여지지만 확실하지는 않다. 어쨌든 PPS 제조시 PSE의 성분울 수 % 첨가하여 공중합시키면 결정화속도는 느려지고  $n$ 값은 커진다. 이는 결정화에 필요한 시간은 길어지지만 보다 완벽한 결정구조를 가질 수 있음을 의미하고 그렇게 되면 PPS의 약점인 낮은 충격강도의 문제가 개선될 수 있을 것이다.

이들 공중합체들의 등온결정화 시험에서 구해진  $K$  및  $n$ 값들을 Table 2와 Table 3에 종합하였다. 실제적으로 Table 2와 Table 3에 나타난 결과에서 결정

**Table 3. Avrami Parameters for PSPSE Copolymers at 80 °C and 85 °C**

code of polymer	K(min <sup>-1</sup> )		n		t <sub>1/2</sub> (min)	
	80 °C	85 °C	80 °C	85 °C	80 °C	85 °C
PPS		0.12		2.2		2.22
PSPSE-1	0.93	2.75	1.9	2.3	0.86	0.55
PSPSE-2	3.79	9.31	3.0	1.5	0.57	0.18
PSPSE-3	8.13	14.3	2.4	1.4	0.36	0.12
PSPSE-4	8.90	22.3	1.8	1.6	0.24	0.11
PSPSE-5	8.86	22.3	1.4	1.5	0.16	0.10
PSPSE-6	7.64	15.4	1.3	1.3	0.16	0.09
PSPSE-7	12.5	15.9	1.9	1.4	0.22	0.11
PSPSE-8	13.1	19.2	1.3	1.2	0.10	0.06
PSPSE-9	4.13	13.1	1.8	1.7	0.37	0.18
PPSE	1.41	3.48	1.4	1.6	0.35	0.13

화시간과 베이스 라인이 안정화되는데 걸리는 시간을 비교해 볼 때, 결정화시간이 상대적으로 짧은 경우는 시료의 절대적인 결정화시간으로 보기가 어렵다. 그러나 본 연구에서 사용된 여러 시료들은 동일한 조건에서 결정화가 행해졌으므로 이들 시료들을 상대적으로 비교해 볼 때, PSE조성비가 4-20% 가 *n*값이 크게 나타나는 것으로 미루어 이들의 내충격강도가 PPS 단독중합체보다는 나을 것으로 기대된다. 보통 문헌상으로는 *n*값이 3에 가까울 때 3차원 형태의 구정형이 생긴다고 보고되고 있다.<sup>18,19</sup> 본 연구에서 공중합체내의 PSE의 조성비 4-20%일 때 *n*값이 3 근처를 보여주는 것은 본 저자들의 연구에 의한 PPS 단독중합체와 PPS/PPSE 블렌드의 경우 *n*값이 2 근처의<sup>15</sup> 값으로 나타나는 것과 비교했을 때 PSPSE 공중합체가 보다 완벽한 결정구조를 생성시킬 수 있다고 기대되어지며 충격강도도 어느 정도 개선될 것으로 예상된다. 이들의 기계적성질에 관해서는 현재 연구중에 있으며 그 결과는 추후에 발표될 것이다.

### 결 론

본 연구에서는 PPS의 약한 내충격성과 가공상의 어려움인 높은 용융점을 낮추려는 목적으로 PPS와 화학적으로 구조가 비슷하면서 보다 유연한 에테르기를 가지고 있는 DBPE를 공단량체로 선택하여 DBB와 공중합을 행하고 이들의 열적성질과 결정화거동을

조사하였다. 그 결과 모든 공중합체는 하나의 *T<sub>g</sub>*를 보여 주었으며 PSE 함량이 증가할수록 PPS 단독중합체보다 점차 낮은 *T<sub>g</sub>* 및 *T<sub>m</sub>*을 보여 주었다. 특히 PSE 함량이 5% 일 때부터 공중합체의 *T<sub>g</sub>* 및 *T<sub>m</sub>*이 급격히 감소하였다. 이는 PPS 제조시 미량의 PSE 첨가에 의해 PPS의 가공온도를 많이 낮출 수 있음을 의미한다. 그리고 Avrami식을 이용하여 cold crystallization temperature (*T<sub>c</sub>*) 영역에서 결정화거동을 조사한 결과 온도가 높을수록 *K*값은 증가하였고 *n*값은 감소하였다. 특히 공중합체 내에서 PSE 함량이 4-20% 까지는 *n*값이 3 근처를 나타내었으며 이는 생성된 결정의 형태가 PPS 단독중합체나 PPS/PPSE 블렌드의 경우보다 완벽한 결정을 만드는 것을 의미한다. 따라서 이를 통해 PPS 단독으로 사용된 경우보다 공중합체의 경우가 충격강도면에서 상대적으로 유리할 것으로 기대된다.

**감사의 글:** 본 연구는 1994년도 학술진흥재단의 지방대 육성과제 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. B. J. Tabor, *Eur. Polymer J.*, **7**, 1127 (1971).
2. P. A. Lovel and R. H. Still, *Makromol. Chem.*, **188**, 1561 (1987).
3. H. W. Hill, *Ind. Eng. Chem. Prod.*, **18**, 4 (1979).
4. J. T. Edmonds and H. W. Hill, US Patent, 3354129 (1967).
5. J. T. Edmonds and H. W. Hill, US Patent, 3624835 (1970).
6. W. Brostow, *Mater. Chem. & Phys.*, **13**, 47 (1985).
7. W. Brostow and M. A. Macip, *Macromolecules*, **22**, 2761 (1989).
8. W. Brostow, M. Fleissner, and W. F. Müller, *Polymer*, **32**, 419 (1991).
9. J. N. Short and H. W. Hill, *Chemitech.*, **14**, 481 (1972).
10. J. M. Kenny and A. Maffezzoli, *Polym. Eng. & Sci.*, **31**, 607 (1991).
11. E. Montoneri, *J. Polym. Sci. Part A*, **27**, 3040 (1989).
12. J. D. Schultze, I. A. D. Engelmann, M. Boehning, and J. Springer, *Polymers for Adv. Tech.*, **2**, 123

- (1991).
13. J. C. Bevington, "Comprehensive Polymer Science", Pergamon, FRS, **5**, 543 (1988).
  14. K. H. Seo, L. S. Park, J. B. Baek, and W. Brostow, *Polymer*, **34**, 2524 (1993).
  15. W. Brostow, K. H. Seo, J. B. Baek, and J. C. Lim, *Polym. Eng. & Sci.*, **35**, 1016 (1995).
  16. K. H. Seo, W. S. Kim, M. S. Kim, and K. H. Whang, *Polymer*, in press.
  17. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).
  18. L. C. Lopez and G. L. Wilkes, *Polymer*, **28**, 107 (1987).
  19. J. M. Kenny and A. Maffezol, *Polym. Eng. & Sci.*, **31**, 607 (1991).