

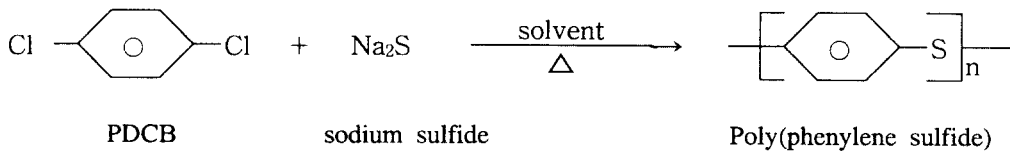
# Effect of poly(ethylene-stat-glycidyl methacrylate)(EGMA) addition on the tensile and impact properties of poly(phenylene sulfide)(PPS)

이상일, 강석원, 전병철, 김용석\*

수원대학교 공과대학 고분자공학과, \*(주) SKI 연구소 신소재 연구개발실

## 1. Introduction

Poly(phenylene sulfide)(PPS)는 1973년 미국의 Philips Petroleum사에서 Ryton이라는 상품명으로 상업화된 고기능성의 열가소성 수지로써 우수한 내열성, 치수 안정성, 절연특성을 가지고 있으며 전기, 전자, 자동차 및 정밀 성형품으로 꾸준히 소비량이 증가하고 있다.<sup>1</sup> PPS는 유기용매하에서 sodium sulfide( $\text{Na}_2\text{S}$ )와 p-dichlorobenzene(PDCB)으로부터 제조되어지며 비교적 간단한 반복단위를 가진다.



PPS의 유리전이온도는 85~90°C, 용융온도는 약 290°C로 알려져 있으며 현재까지는 200°C에서 강산에 의한 약간의 인장강도의 감소와 같은 영향외에는 녹일수 있는 용제가 발견되지 않고 있다. 이처럼 우수한 물성을 나타내는 PPS는 고유의 높은 강성때문에 내충격성이 다소 미약하고 성형가공의 문제점으로 인해 최근들어 PPS의 결정화 거동, 용융거동에 대한 연구<sup>2~5</sup> 등이 이루어지고 있으며, PPS/glass fiber 또는 PPS/carbon fiber와 같은 복합재료<sup>6~8</sup>에 대한 연구외에도 다른 고분자물질을 블렌딩함으로써 보다 나은 물성을 얻고자 하는 노력<sup>9~12</sup>이 계속되고 있다. 최근의 연구로는 취약과괴성의 고분자를 분산상으로 하고 강성의 고분자를 매트릭스로 하여 내충격성을 강화함과 동시에 탄성율의 저하도 줄이려고 하는 연구<sup>13,14</sup>도 진행되고 있다. 현재까지 알려진 PPS와 다른 고분자와의 블렌드, 또는 복합재료에 관한 연구는 몇가지가 발표되어 있으나 그 소재가 다양하지 않을 뿐 아니라, 주로 열적인 거동 및 결정화에 관한 연구가 주를 이루고 있으며, 기계적인 성질이나 이에 따른 파단 모폴로지에 관한 연구는 미미한 편이다. 따라서 본 연구에서는 PPS를 매트릭스로 하고 분산상으로 고무와 같은 탄성을 가지는 EGMA를 서로 다른 무게비로 블렌딩한 후 각각 EGMA의 유리전이온도( $T_g$ ) 이하인 -50°C, 유리전이온도이상임과 동시에 용융온도( $T_m$ ) 이하인 25°C, 그리고 용융온도 이상의 150°C에서 인장, 충격강도를 시험하였고 이에 따른 파단 모폴로지를 관찰하여 PPS의 단점인 취약강도를 개선할 수 있는 최적의 조건을 조사하였다.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

본 연구에 사용된 PPS는 SKI에서 제조된 SUNTRA S-500 grade( $\overline{M}_w$ : 30,000 g/mol)를 사용하였다. 충격강화재로 쓰인 EGMA는 Nippon Oil & Fats사에서 제조된 Modiper A4400 type의 그레이트(MI: 0.3 g/10min, 비중: 0.97 g/cm<sup>3</sup>)를 사용하였다. Table 1에 EGMA의 조성비에 따른 PPS/EGMA블렌드의 시편번호를 나타내었다. PPS와 EGMA의 컴파운딩은 315~320℃하에서 twin screw compounder(Toshiba, co-rotating intermeshing type,  $\Phi$ =35mm)를 이용하여 제조하였으며 이때 스크류 회전수는 350rpm이었다. 인장 및 충격시편의 제조는 Engel ES 240/75P 사출성형기를 이용하여 제조하였으며 규격은 ASTM을 따랐다.

Table 1. PPS/EGMA blends compositions.

PPS/EGMA(wt%)	100/0	98/2	95/5	90/10	80/20
Sampe code	PPS1	PPS2	PPS3	PPS4	PPS5

### 2.2 Tensile test

덤펀형태의 시편을 ASTM D638방법에 의거하였으며 시험기기는 lloyd LR50K기종을 사용하였다. 각각 -50, 25, 150℃에서 시험을 실시하였으며 저온 및 고온에서의 시편 저장시간은 1시간으로 고정하였다.

### 2.3 Notched Izod impact test

-notch드 아이조드방법으로 Testing Machines Inc.(model: 43-02)의 기기를 이용하였다. ASTM D256에 따랐으며 저온 및 고온에서의 저장시간과 시험온도대역은 인장시험과 같다.

### 2.4 Density measurement

ASTM D1505에 의거하여 두개의 column을 가진 lloyd Instrument사의 Davenport제품을 이용하였다. 아세톤(JIN chemical, 비중: 0.798 g/cm<sup>3</sup>)과 사염화탄소(덕산약품공업주식회사, 비중: 1.608 g/cm<sup>3</sup>)를 밀도구배 시험에 사용하였다.

### 2.5 Heat deflection temperature measurement

ASTM D648에 의거하여 열변형온도를 측정하였다. 기기는 ATS FARR사의 HDT-VICAT tester(model: MP/3)를 이용하였다.

### 2.6 Morphology

매트릭스인 PPS내에서 EGMA의 함량변화에 따른 입자들의 분산정도 및 입경의 크기와 크기분포를 알아보기 위하여 편광현미경(Polarized optical microscope, POM)을 이용하였다. 기기는 Nikon사의 OPTIPHOT2-POL을 사용하였고 배율은 400배로 고정하였다. 제조된 PPS/EGMA

블렌드 필름의 분석은 상기의 POM과 JVC사에서 제조된 CCDV 카메라(model: TK-1270) 및 Media Cybernetics사의 Image Pro plus for window 1.2를 이용하였다. 또한 PPS/EGMA 블렌드의 인장 및 충격강도시험에서 얻어진 파단 모폴로지를 관찰하기 위하여 JEOL사의 주사전자 현미경(scanning electron microscope, SEM, model JSM-5200)을 사용하였다.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Heat deflection temperature measurement

순수한 PPS에서의 HDT는 100.9℃로서 가장 높게 나타났고 EGMA의 함량이 5wt%까지는 감소하는 경향을 보이다가 10, 20wt%에서는 다시 증가하는 경향을 보였다. EGMA가 5wt% 함유된 경우에는 순수한 PPS보다 약 10℃정도 낮은 값을 나타내었다. 10wt%와 20wt%의 열변형 온도는 서로 거의 차이가 없었지만 순수한 PPS보다는 약 5℃정도 감소하였다.

#### 3.2 Particle size

필름형태로 준비한 PPS/EGMA 블렌드의 POM 및 화상분석 결과 매트릭스인 PPS내에서 분산상인 EGMA입자들은 EGMA의 함량이 증가함에 따라 입자의 평균입자크기 및 크기분포도가 모두 증가하는 것을 알 수 있었다. 특히 5wt%까지는 평균입자크기는 증가하였지만 크기분포도는 PPS3에서 최소를 나타내었고 그 이상의 EGMA 함량에서는 다시 증가하였다. 입자크기의 증가결과는 PPS와 EGMA의 용융혼합 과정에서 EGMA입자들의 유착(coalescence)현상에 기인한 것이며 본 연구에서의 물성시험 결과, 취성-강성전이는 EGMA의 함량이 5wt%에서 나타났다.

#### 3.3 Density

EGMA의 함량변화에 따른 PPS/EGMA 블렌드의 밀도변화를 조사하여 본 결과 순수한 PPS는 1.3034g/cm<sup>3</sup>이었고 순수한 EGMA는 0.9782g/cm<sup>3</sup>이었다. 밀도는 PPS3에서는 혼합규칙관계에 의한 값보다 더 높은 밀도, 즉 밀도농후화현상이 일어났고 PPS2에서는 상기 직선관계에 거의 비슷한 값을 나타내었으나, 나머지 조성에서는 음의 편차를 나타내었다. 이에 대해 EGMA분포를 관찰한 결과 5wt%까지는 입자의 크기가 평균 2μm이하로 비교적 작고 고른 분산을 나타내었으나, EGMA의 함량이 10wt% 이상이 되면 입자의 크기가 평균 3μm이상으로 커지고 매트릭스내에서 분산되어 있는 분포도 상당히 불균일하게 분포되어 PPS보다는 작은 결정성의 EGMA의 입자가 유착되어 분산되어 있는 것을 발견하였다.

#### 3.4 Tensile test result and morphology

-50℃와 25℃하에서는 PPS3까지는 최대강도값이 약 50%정도 증가하다가 그 이상의 함량에서는 다시 감소하는 거동을 나타내었다. 그러나 EGMA의 T<sub>m</sub>, PPS의 T<sub>g</sub>이상인 150℃에서의 강도값은 -50, 25℃에서 시행한 최대강도값과 비교하여 볼때 현저하게 낮은 값을 나타내었다. EGMA의 함량변화에 따른 신율변화를 조사한 결과 -50℃와 25℃에서는 최대강도와 비슷한 양상을 보이고 있으나 주목할만한 점은 150℃에서 PPS1과 PPS4, PPS5는 파단이 일어난 반면 PPS2, PPS3의 경우, 150℃에서의 변형에 의한 파단은 본 연구에 사용된 인장시험용 고온챔버

내에서 파단되지 않았다는 점이다. 이에 대해 POM으로 관찰한 결과 파단이 일어나지 않은 PPS3은 EGMA의 입자들의 주위로 매트릭스인 PPS의 소성변형이 균일하게 일어남과 동시에 인장방향에 평행하게 일어나 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나 파단이 일어난 PPS5의 경우 입자들의 주위로 PPS의 소성변형이 균일하게 일어나지 않고 큰 EGMA 입자들이 집중되어 있는 곳에 응력에 의한 변형이 집중되어 있는 지역적인 소성변형을 관찰할 수 있었다. 또한 이러한 전단띠는 크랙의 성장이 집중됨에 의해 인장의 방향에 수직으로 나타나 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이에 대한 POM사진을 Figure 1에 나타내었다.

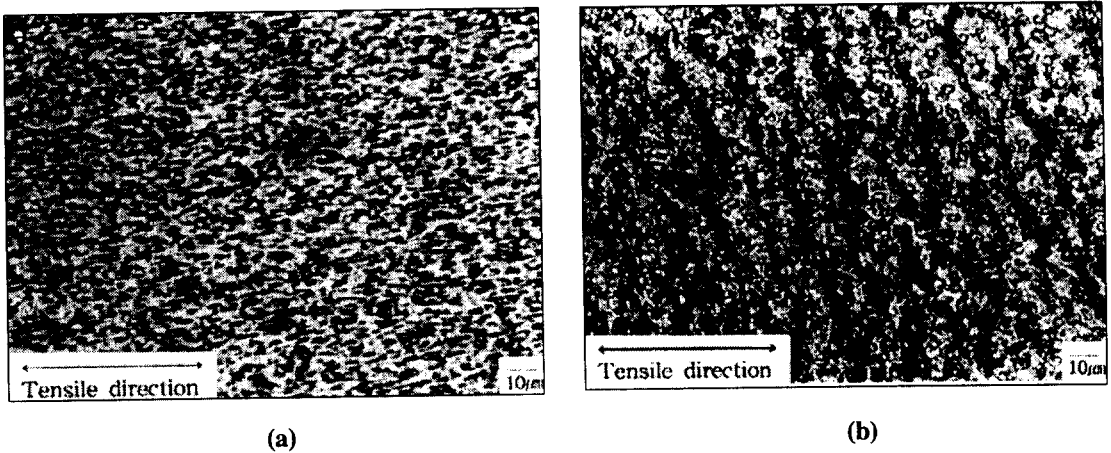


Figure 1. POM micrographs of tensile fractured (a) PPS3 and (b) PPS5 ( $\times 400$ ) at 150°C.

### 3.5 Impact rest result and morphology

Figure 2는 EGMA의 함량변화에 따른 PPS/EGMA 블렌드의 notch드 아이조드 충격강도 시험결과를 나타낸 것이다. -50, 25, 150°C에서 실시한 결과 -50, 25°C에서의 강도값 변화는 PPS3까지는 큰 폭으로 증가하다가 PPS4에서 감소하고 PPS5에서는 거의 변화가 없는 인장강도 시험의 결과와 유사한 양상을 나타내고 있다.

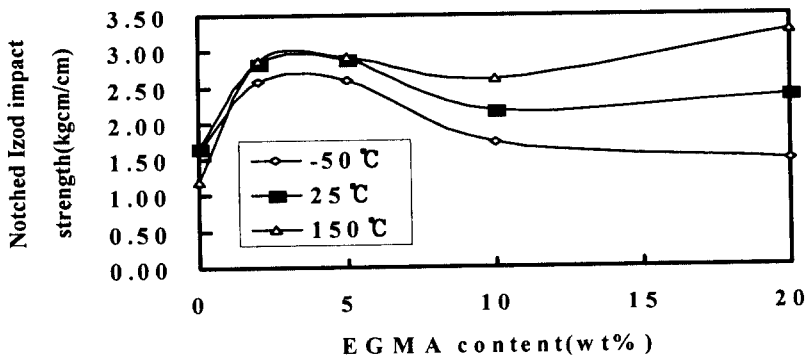


Figure 2. Notched Izod impact strength of PPS/EGMA blends.

Figure 3의 SEM사진은 150℃에서 충격강도를 시험한 PPS3 및 PPS5를 나타내고 있다. PPS3의 경우 EGMA입자들이 매트릭스인 PPS에 영역을 나타낼 만큼 충분히 크지 않기 때문에 PPS5의 경우처럼 입자들이 차지하고 있던 영역은 보이지 않고 있으나, 150℃하에서 PPS5의 충격파단면을 보면 유착(coalescence)에 의해 커진 EGMA의 입자가 매트릭스인 PPS에 용융부착되어 약한 계면결합력에도 불구하고 매트릭스상에서 완충역할을 함으로써 보다 높은 충격강도값을 나타냈음을 보여주고 있다. 그러나 -30℃와 25℃에서의 파단 모폴로지에서는 이러한 용융부착상태를 관찰할 수 없었다. 또한 인장파단시편의 모폴로지와 마찬가지로 파단표면에 EGMA가 탈취되었던 영역으로 보아 매우 약한 계면결합력을 시각적으로 관찰할 수 있었고 따라서 크레이즈가 입자의 주위로 돌아가는 'craze pinning'현상이 나타날 수 있었음에도 불구하고 약한 계면결합력이 강도값의 저하에 적지 않은 영향을 끼쳤음을 알 수 있었다.

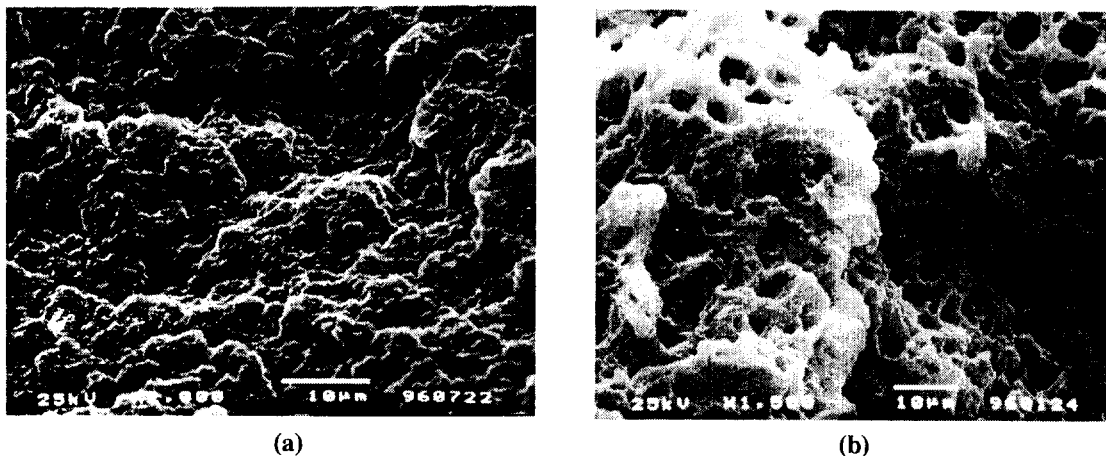


Figure 3. SEM micrographs of impact fractured (a)PPS3 and (b)PPS5 at 150℃.

## 5. References

1. J. P. Jog and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 997(1985).
2. K. H. Seo, L. S. Park and J. B. Baek, *Polymer*, 34, 2524(1993).
3. J. S. Chung and P. Cebe, *Polymer*, 33, 2312(1992).
4. J. S. Chung and P. Cebe, *Polymer*, 33, 2325(1992).
5. K. H. Dai and J. J. Scobbo Jr., *Polym. Bull.*, 490(1996).
6. L. Caramaro, B. Chabert and J. Chauchard, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1279(1991).
7. J. M. Kenny and A. Maffezoli, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 607(1991).
8. H. J. Park and B. C. Chun, *Polym. Bull.*, 37, 103(1996).
9. A. Golovoy, M. F. Cheung and M. Zinbo, *Polym. Commun.*, 30, 322(1989).
10. A. Golovoy, K. A. Mazich, M. F. Cheung and V. K. Berry, *Polym. Bull.*, 22, 175(1989).
11. X. Zhang and Y. Wang, *Polymer*, 60, 1867(1989).
12. S. Akhtar and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 640(1992).
13. 조길원, *Polymer(Korea)*, 17, 108(1993).
14. 임성열, 김형수, *Polymer(Korea)*, 18, 942(1994).