

A STUDY ON PPS/PHE BLENDS

박광현, 임상규, 손태원, 김병철*

영남대학교 섬유학부

*한국과학기술연구원, 고분자연구부

I. 서 론

Poly(p-phenylene sulfide) (PPS)는 용융온도가 약 285 °C이고 Tg 가 약 85 °C인 고결정성 고분자이다. PPS는 200 °C 이상의 공기중에서 사용될 수 있을 만큼 열적으로 안정하고 200 °C 이하의 온도에서는 모든 용매에 안정성을 나타내는 내구성이 우수한 고분자이다[1]. 이와 같은 우수한 성질들때문에 자동차, 항공, 레포츠용품, 군사장비 등에 그 수요가 급격히 증가하는 추세에 있다. 그러나 PPS는 축합중합시 premtature precipitation으로 인해 고분자량의 고분자를 얻기가 어렵다. 이러한 이유로 인해 가공시 용융점도가 너무 낮고 내충격성이 약한 단점을 가지고 있고[2,3], 용융점이 너무 높아 가공상의 문제점을 야기시키기도 한다.

PPS의 이러한 문제점들을 보완하기 위하여 PPS 유도체들을 합성하여 PPS의 단점을 보완하고자 하였지만, 경제적인 효과면에서 실용화를 이루지 못 하였다.

PPS 유도체를 합성하는 방법 이외에 다른 고분자를 blending하여서 물리적인 성질과 가공성을 향상시키려는 연구가 활발하게 수행되어 왔다. Y. Yang[4]은 PPS에 phenolphthalein polyethersulfone을 blend하여 PPS의 열적, 기계적인 성질을 향상시키고자 하였다. PPS에 PPS 유도체인 PPSS, PPSE 등을 blend하여서 PPS의 가공성을 높이고자 하는 연구도 수행되었다[5]. M.F. Cheung등[6]은 polysulfone을 blending하여서 PPS의 morphology의 변화에 따른 기계적 물성을 조사하였다. 그러나 이러한 방법들은 큰 성과를 거두지는 못 하였다.

본 연구에서는 PPS와 phenoxy resin (PHE)을 blending하여서 PPS성질의 변화와 PPS의 단점들이 보완될수 있는지를 연구하고자 하였다. PHE는 불자중의 반응기의 작용으로 다른 고분자와 쉽게 혼화되는 성질을 이용하여 다른 고분자의 성질을 개선하는 개질제로 많이 사용되어 왔다. Harris와 Goh[7]는 지방족 polyester와 PHE간의 혼화성에 대하여 연구하였다. G. Defieuw[8]는 PHE와 poly-ε-caprolactone (PCL)을 blend하여서 PHE가 PCL속으로 확산되는 정도를 연구하였다. G. D. Choi[9]는 PHE와 LCP간의 상호반응을 이용하여 PHE가 LCP의 기계적 성질을 향상시킬 수 있다고 발표하였다. Coleman과 Moskala[10]는 PEO(poly ethylene oxide)에 PHE를 blend하여서 분자간의 결합을 더욱 강화시키고자 하였다.

지금까지 PHE의 경우 지방족 polyester등 여러 가지 고분자와의 blending연구가 이루어져 왔지만 PPS와의 blending연구 사례는 찾아볼수 없었다. 다른 연구사례에서 알수 있듯이 PHE는 무정형 고분자이지만 분자량이 크고 점도가 비교적 높으며 다른 고분자 사이를 강하게 결합시키는 성질을 갖고 있다.

본 연구에서는 고결정성 고분자이지만 분자량이 낮고 점도가 적은 PPS에 분자량이 큰 PHE가 blend 되어서 어떠한 물성을 발현시키는 지에 관해서 알아보하고자 하였다.

II. 실험

1. 시료

본 연구에서 사용된 PPS시료는 SKI에서 제조한 Suntra fiber grade였으며, PHE수지는 미국 UCC사에서 제조한 수평균 분자량이 10000~17000 ($n=38\sim60$)이고, Tg가 80 °C인 PKHH를 사용하였다.

2. Blend 제조

PPS와 PHE를 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90의 중량비로 Brabender의 twin-screw 압출기를 사용해서 300 °C, 60 rpm에서, 7분간 용융혼합하였다. Blending하기전 PPS chip을 진공 oven, 100°C에서 48시간 동안 완전히 건조하였다.

3. 밀도측정

Test용 press기로 제조된 블랜드 필름의 밀도는 CCl_4 와 n-heptane의 혼합 용액을 사용하여 부침법으로 측정하였다. 이때 측정 온도는 25 °C였으며, 시료 내의 기포를 완전히 제거하기 위하여 감압처리하였다.

4 열적성질

PHE의 혼합에 따른 유리전이온도, 용점, 재결정화온도 등과 같은 열적인 성질은 blending 된 시료를 각각 4 ~ 10 mg을 취하여 DSC 2010 (TA)을 사용하여 측정하였다. 내부 표준물질로서는 indium을 사용하였고, 질소기류하에서 측정하였으며 heating rate는 15 °C/min, cooling rate는 10 °C/min였다. 온도 범위는 30~310 °C 까지로 실험을 하였고 heating 시킨 뒤 잔류결정들을 완전히 용융시키기 위해서 310 °C에서 5분동안 등온처리한 후 cooling 실험을 하였다.

5. 유변학적 및 역학적 성질의 측정

제조된 PPS/PHE blend의 유변학적 특성은 Rosand Precision Ltd.의 capillary rheometer를 사용하여 온도 300 °C에서 측정하였다. 이때 capillary의 직경은 1 mm였으며 L/D비는 16/1이었다. 역학적 성질은 동일한 capillary rheometer를 사용해서 blend 섬유를 만든 후 20 °C, 65% 상대습도하에서 인장시험기 (Shimadzu사제, IS-500S)를 사용하여 5회 측정하여 평균값을 취하였다. 이때 측정하중은 25 kgf, 인장속도는 50 mm/min였다.

6 SEM에 의한 파단면 관찰

사출 성형된 시편을 Instron으로 실험한 시료의 파단된 부분을 Hitachi S-4100 주사전자현미경을 사용하여 배율 3000배로 표면을 금으로 진공증착하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 밀도측정

Figure 1은 PPS, PPS/PHE blends, PHE의 밀도를 나타낸 diagram이다. PHE의 함량이 증가할수록 블렌드물의 밀도는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 순수한 PPS와 PHE가 서로 혼합되고 PPS보다는 밀도가 적은 PHE에 의하여 blend의 밀도가 영향을 받는다는 것을 알수 있다. PHE의 함량이 많을수록 PPS/PHE blends의 밀도는 순수한 PPS보다 상대적으로 낮은 밀도를 가진다는 것을 알수 있다. Blends가 PHE의 함량이 증가함에 따라 선형 혼합식과 일치하지 않는 것으로 보아서 구조적인 변화가 어느정도는 일어난다는 것을 추측할 수 있다.

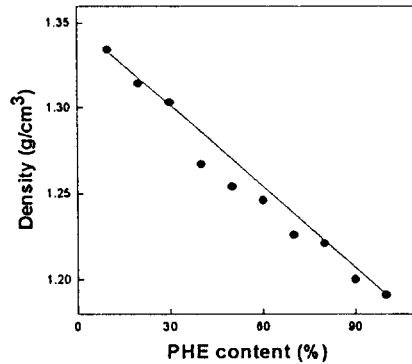


Figure 1. Variation of density of PPS/PHE blends with PHE content. The straight line in the figure represents the rule of mixture.

Figure 2는 PPS만으로 성형한 후 신장 시켜서 파단된 면을 SEM으로 관찰한 것이다. 그림에서 결정 부분들이 뾰뾰이 들어서서 무정형 부분이 극히 적음을 알수 있다. Figure 3은 PHE의 무정형 부분이 PPS의 결정들 사이에 들어가서 윤향작용을 하고 있다는 것을 확인할 수 있다. Figure 4는 PHE의 파단면을 조사한 것이다. Blend계는 PPS의 거동을 따르고 두계의 뚜렷한 상분리 현상은 보이지 않는다.

REFERENCES

1. J. C. Bevington, "Comprehensive Polymer Science", Pergaman, FRS, Vol. 5, Part 32, 543 (1988).
2. P. C. Bizzari, D. Casa, M. Fiorini, and W. Porzio, J. Poly Sci., 26, 255 (1988).

3. S. Akhtar and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 32., 690 (1992).
4. Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1159 (1996).
5. K. H. Seo, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1016 (1995).
6. M. F. Cheung, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 15 (1996).
7. J. E. Harris and S. H. Goh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 223 (1994).
8. G. Defieuw, *Polymer*, 30, 2164 (1989).
9. G. D. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 561 (1995).
10. M. M. Coleman and E. J. Moskala., *Polymer*, 24, 251 (1983).

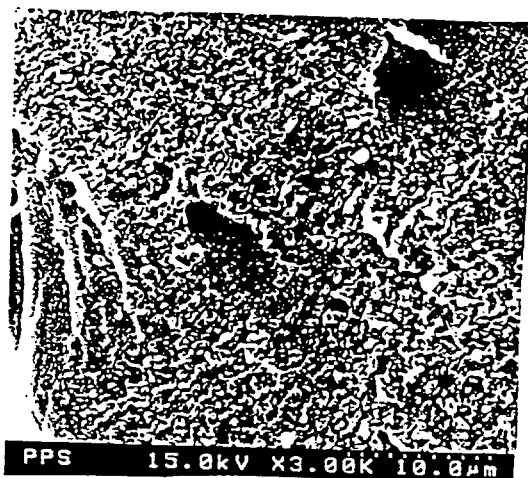


Fig 2. Fracture morphology of PPS plate

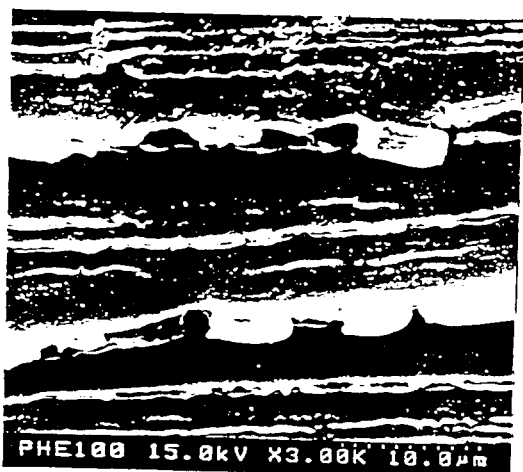


Fig 3. Fracture morphology of PPS plate



Fig 4. Fracture morphology of PPS/PHE (50/50) blend plate