

<연구논문(학술)>

## 아세트페논을 함유한 Poly(phenylene sulfide)의 광가교에 의한 내열성과 인장인성 강화

장용준 · 장진호<sup>†</sup>

금오공과대학교 소재디자인공학과

### The Improvement of Thermal Stability and Tensile Toughness by the Photocrosslinking of Poly(phenylene sulfide) containing Acetophenone

Yong-Joon Jang and Jinho Jang<sup>†</sup>

Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

(Received: November 19, 2012 / Revised: December 7, 2012 / Accepted: December 11, 2012)

**Abstract:** Poly(phenylene sulfide) films containing acetophenone as a photoinitiator were photocrosslinked under UV irradiation using a continuous UV irradiator. The gel fraction of the irradiated PPS in 1-Chloro naphthalene reached 94.7% with increasing UV energy and the photoinitiator concentration in the film upto 200J/cm<sup>2</sup> and 12wt% respectively. Solid state <sup>13</sup>C NMR analysis suggested that the crosslinking occurred between the phenylene chains in PPS, indicating that the acetophenone may abstract the phenylene hydrogens and subsequently adjacent polymer radicals could be recombined to form the crosslinked structure. The crosslinking improved the thermal behavior of PPS such as loss of T<sub>g</sub> and T<sub>c</sub>, higher melting point and lower melting enthalpy as well as significantly higher peak pyrolysis temperature as much as 63.5°C. Surprisingly the tensile toughness of the most crosslinked PPS increased by 842%, resulting from the substantial enhancements in tensile modulus, strength and strain as much as 76%, 236% and 240% respectively. Also dynamic mechanical measurement indicated that the distance between crosslinks in the crosslinked PPS reached 85.3 g/mol corresponding to a crosslink density of 0.012 mol/g.

**Keywords:** poly(phenylene sulfide), photoinitiator, photocrosslinking, gel fraction, pyrolysis, toughness

## 1. 서 론

Poly(phenylene sulfide)(PPS)는 내열성 및 내화학성이 뛰어난 고분자 소재로, 대표적인 엔지니어링 플라스틱 중 하나이다. PPS는 벤젠 링에 황원자가 파라 형태로 교대로 치환된 결정성 고분자이며, 대부분의 내열성 섬유고분자가 용융되지 않는 것과는 달리 용융되는 열가소성 소재이다. PPS는 높은 내약품성과 열에 대한 장기적인 안정성을 나타내고, 방염제 첨가 없이 자체로도 방염화가 가능하며, 전기 절연성이 뛰어나고, 형태안정성도 우수하다. 또한 200°C 이하에서는 어떤 용매에도 용해되지 않으며, 200°C 이상에서도 몇 가지 방향족 화합물에만 제한된 범위 내에서 용해되는 우수한 내약품성을

나타낸다<sup>1,2)</sup>.

PPS 섬유는 우수한 내약품성과 내열성이 요구되는 쓰레기 소각장 필터, 자동차용 고무 보강재, 제지용 캔버스 등 특수한 용도로 주로 사용되고 있으며, 전기전자 재료의 절연체로도 그 사용량이 증가하고 있으나, 일반 용도로는 많이 사용되지 않고 있다<sup>3)</sup>. 하지만 PPS 섬유가 가지는 우수한 방염 특성을 이용하여 기차, 비행기, 선박 등의 교통 수단의 내장재로 사용 범위가 넓어질 가능성이 가지고 있다. 그렇지만 PPS는 강성이 커서 저장 용기 등에 사용하기 곤란하며 깨지기 쉬운 성질과 낮은 신도 등의 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해 PPS 수지에 유리섬유나 탄소섬유 등을 보강한 형태로 사용되고 있으나, 제품 제조 공정의 제약 때문에 제한된 용도로 사용되고 있다<sup>4,5)</sup>.

자외선 조사는 진공 조건을 요구하지 않을 뿐 아

<sup>†</sup>Corresponding author: Jinho Jang (jh.jang@kumoh.ac.kr)  
Tel.: +82-54-478-7715 Fax: +82-54-478-7710  
©2012 KSDF 1229-0033/2012-12/281-287

나라 자외선 발생장치의 출력 향상, 소형화 용이, 장비의 저렴성, 에너지 비용 절감, 환경친화성 등을 바탕으로 자외선 조사에 의한 광산화반응이나 광그라프트를 이용하여 폴리에틸렌옥시드, 메타아라미드, 초고분자량 폴리에틸렌 등 다양한 고분자 소재의 실용적인 표면개질법으로 연구되고 있다<sup>6-10)</sup>. 또한 자외선 조사에 의한 광가교는 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌옥시드, 메타아라미드, 폴리락티드 등 다양한 고분자에 적용된 바 있으며 기존 전자빔이나 감마선 조사에 의한 가교법에 비해 낮은 강도의 자외선 에너지를 사용하므로 광분해 반응을 최소화할 수 있어 최근 활발히 연구되고 있다<sup>11-13)</sup>.

본 연구에서는 아세토페논을 첨가한 PPS 필름에 자외선 조사에 의해 광가교하여 용매 추출 후 겔화율을 구하였고, 고체상태 <sup>13</sup>C NMR을 이용하여 가교구조를 파악하였다. 또한 XRD, DSC, TGA, UTM, DMA 등 다양한 분석장치를 이용하여 광가교가 결정구조, 내열성, 열적 성질, 인장 강도 등에 미치는 영향을 조사하였다. PPS는 자외선 조사에 의한 광가교에 의해 가교구조가 도입되었고 가교된 PPS는 미가교에 비해 내열성과 기계적 강도가 현저하게 증가함을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 PPS 직물(310g/m<sup>2</sup>)은 (주)코오롱글로텍에서 제공받아 사용하였다. 또한 실험에 사용된 시약인 Acetophenone과 *l*-Chloro naphthalene은 Aldrich에서 구입하였다. Acetophenone은 광개시제로 사용되었으며 *l*-Chloro naphthalene은 가교된 PPS의 겔화율 측정을 위해 추출 용매로 사용하였다.

### 2.2 PPS 필름의 제조 및 가교

#### 2.2.1 PPS 필름의 제조

PPS 직물을 잘게 자른 후 Acetophenone과 섞고 hot press를 이용하여 310 °C에서 6분간 3 MPa의 압력을 가한 후 급냉시켜 약 200 $\mu$ m인 PPS 필름을 제작하였다.

#### 2.2.2 PPS 필름의 가교

UV처리는 연속식 자외선 조사기를 사용하였다.

램프는 금속할로겐 화합물이 첨가된 D-bulb를 사용하였으며, 처리시간을 달리하여 UV에너지를 조절하여 적당한 가교 처리 조건을 조사하였다.

### 2.3 겔화율(Gel fraction) 측정

자외선 조사에 의한 PPS 필름의 가교도를 평가하기 위하여 용매인 *l*-Chloro naphthalene에 대한 용해성을 평가하였다. 조사된 PPS 필름을 용매에 210 °C 조건에서 2시간 동안 녹인 후 미용해 필름을 진공 건조하여 다음 식에 따라 겔화율을 계산하였다.

$$GF(\%) = \left( \frac{W_1}{W_0} \right) \times 100$$

단,  $W_0$ 와  $W_1$ 는 각각 용매 추출 전후 시료 무게이다.

### 2.4 가교 구조 분석

광가교된 PPS의 가교구조를 확인하기 위해서 600MHz NMR 분광기(Unityl NOVA600, Varian)을 사용하여 필름 자체를 고체 상태(solid state) <sup>13</sup>C NMR 분석을 실시하였다.

### 2.5 결정 구조 분석

가교된 PPS 필름의 결정 구조는 XRD 분석을 통해 조사되었다. XRD 측정은 Cu-K $\alpha$  radiation과 Ni-filter를 사용하는 Rigaku X선 회절분석기를 사용하였으며 분당 2°의 주사 속도로 측정하였다. 결정의 면간거리( $d$ )와 결정두께( $L$ )는 Bragg과 Scherrer의 식을 이용하여 구하였다.

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

$\lambda$ 는 1.54Å이며  $\beta$ 는 최대 산란 피크의 반가폭이고,  $K$ 는 형상계수( $K=0.9$ )이다. 또한 시료의 결정화도는 비결정 영역과 결정영역의 피크 넓이를 이용하여 계산하였다.

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100$$

$A_c$ 와  $A_a$ 는 각각 결정영역과 비결정영역의 면적이다.

### 2.6 열적 특성

열적 특성은 DSC(Perkin-Elmer DSC)를 사용하였고  $T_m$ ,  $T_g$ , 용융 엔탈피( $\Delta H_m$ )는 30°C에서 290°C의 온

도범위에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다. PPS의 열분해에 대한 안정성은 TGA(TA-Q500)를 사용하여 30°C에서 900°C의 온도 범위에 20°C/min의 승온 조건에서 측정하였다.

2.7 기계적 특성

인장 강도는 UTM(Instron 4467)을 사용하여 0.5 mm/min의 인장속도로 실온에서 20회이상 측정하였다. 온도에 따른 기계적 특성은 DMA(Q800)을 사용하여 측정하였고 길이 7mm, 폭 3mm, 두께 0.2mm의 시료를 30°C에서 290°C의 온도범위에 2°C/min의 승온 속도와 1.0 Hz의 진동수, 그리고 10μm의 amplitude값에서 측정하였다. 가교 간 분자량(M<sub>c</sub>, g/mol)와 가교밀도(X<sub>c</sub>, mol/g)는 다음 식에 의해 구해졌다.

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E'} \quad X_c = \frac{1}{M_c}$$

여기서 r는 PPS의 밀도 (r=1.55 g/cm<sup>3</sup>)이고 R은 기체상수 (8.32 cm<sup>3</sup>·MPa/K·mol)이며 T는 505 K이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PPS의 광가교

Figure 1은 자외선 조사에너지와 광개시제 첨가에 따른 PPS 필름의 겔화율 변화를 나타낸 것이다. 12wt%의 아세트페논을 첨가하였을 경우 200J/cm<sup>2</sup>의 자외선 에너지 조사조건에서 94.7%의 최대 겔화율을 보였고 14%이상의 광개시제가 첨가될 시 93.2%로 오히려 감소하여 최적 조건의 광개시제 양을 12%로 결정하였다.

자외선 조사에너지가 200J/cm<sup>2</sup>을 초과할 경우 오히려 겔화율이 저하됨을 확인하였는데 자외선 조사량 증가는 고분자 라디칼 생성 및 재결합 반응 뿐 아니라, 고분자 사슬의 절단에 의한 산화반응도 수반하기 때문에 지나치게 많은 자외선 에너지는 기형성된 가교 결합의 파괴도 초래하는 것으로 보인다. 아세트페논의 경우 일반적으로 자기 붕괴형(Norrich Type I) 광개시제로 일반적인 수소치환형 광개시제가 아니지만 본 연구에서는 타 광개시제 보다 우수한 겔화율을 보였다. 이는 PPS와의 상용성이 우수하고 자기 붕괴에 의해 생성된 메틸 라디칼과 벤조일 라디칼이 고체 시료내로 확산하여 균일한 수소치환이 가능하기 때문인 것으로 사료된다.

Figure 2는 PPS의 가교 메커니즘을 조사하기 위해서 고체 상태 시료의 <sup>13</sup>C NMR을 측정한 결과이다. 미가교 PPS의 경우 132ppm에서 doublet 피크(a, b)가 나타나는데, 이는 방향족 탄소 중 각각 황과 직

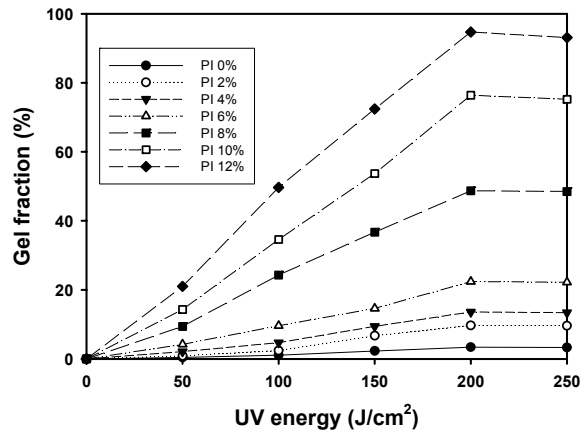


Figure 1. Gel fraction of PPS depending on UV energy and photoinitiator(PI) concentration.

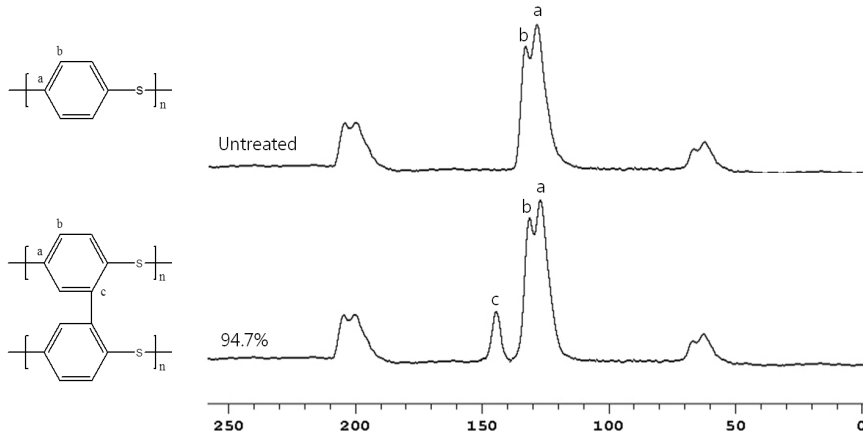


Figure 2. Solid-state <sup>13</sup>C NMR spectra of PPS.

접 연결된 탄소와 바로 인접한 탄소의 핵을 나타내고, 그 피크에서 양쪽으로 약 70ppm씩 떨어진 회전(rotation) 밴드는 고체 상태에서의 homonuclear dipole coupling과 탄소 핵의 이방성 효과에 의한 것으로 보인다<sup>14)</sup>. 반면 광가교된 시료의 경우 142.7ppm에서 새로운 피크(c)가 나타나고 관련된 회전 밴드가 존재하지 않는 것으로 보아 그림과 같이 인접한 방향족 환사이에서 가교가 형성되었기 때문에 사료된다. 이를 통해 PPS의 페닐 환 사이에서 가교가 일어났음을 확인할 수 있었다.

### 3.2 결정구조 분석

Figure 3은 겔화율에 따른 PPS필름의 결정구조에 대한 영향을 조사한 것이다. 미처리 필름의 경우 2θ가 20.8°에서 (111)과 (200)의 결정면이 겹쳐 가장 강하게 나타나고, 19.2°에서 (110) 결정면이 나타난다<sup>14)</sup>.

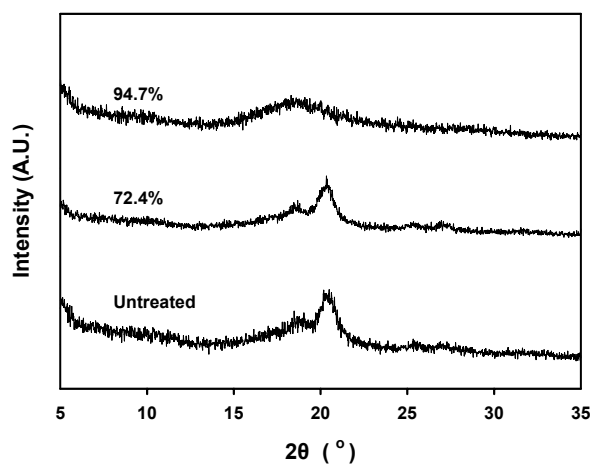


Figure 3. Wide XRD patterns of PPS depending on gel fraction.

Table 1. XRD data of the photocrosslinked PPS

GF (%)	2θ (°)	β (°)	d (nm)	L (nm)	Crystallinity (%)
Untreated	20.5	1.1	4.3	1.3	25.8
71.4	20.3	1.7	4.4	0.8	19.4
94.7	18.6	2.8	4.8	0.5	11.9

Table 2. TGA data of the photocrosslinked PPS

GF (%)	T95 (°C)	T50 (°C)	DTGA Peak (°C)	Residue (%)
Untreated	425.8	489.9	463.9	34.5
71.4	480.0	544.2	517.7	35.4
94.7	493.7	558.9	527.4	35.6

가교된 시료의 경우 겔화율이 증가할수록 특히 20.8°의 회절각과 피크면적이 비례하여 감소하였고 결정 두께도 감소하였다. 또한 겔화율이 증가함에 따라 미가교 시료의 결정화도가 25.8%에서 11.9%까지 감소하여 약 46%나 감소하는 것을 알 수 있다(Table 1). 이는 이전 연구에서 보고된 바와 같이 Poly lactic acid와 마찬가지로 비결정 영역에 존재하는 PPS 사슬의 가교뿐 아니라 결정 영역에 존재하는 사슬의 일부도 가교되기 때문인 것으로 사료된다<sup>13)</sup>.

### 3.3 열적 특성

가교된 고분자의 경우 미가교된 고분자에 비해 우수한 내열성을 기대할 수 있는데 열중량 분석을 통해 가교된 PPS 필름의 열적 거동을 조사하였다. 시료의 겔화율이 증가할수록 초기 열분해 온도와 최대 열분해 온도가 현저하게 증가함을 볼 수 있다 (Figure 4). 또한 Table 2에서 나타났듯 미처리 필름의 경우 초기 열분해 온도(T<sub>95</sub>)와 최대 열분해 온도

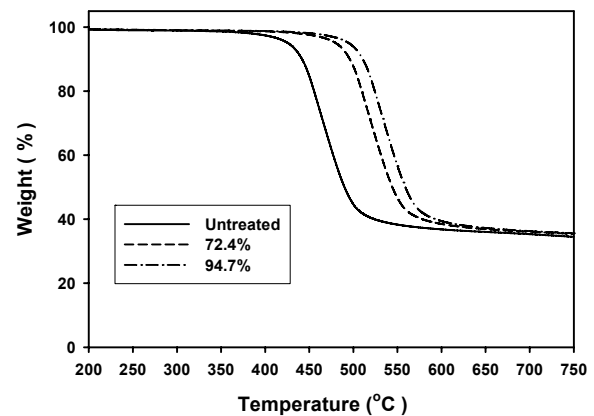


Figure 4. TGA curves of PPS depending on gel fraction.

가 각각 425.8°C와 463.9°C이었지만, 겔화율 94.7%인 시료의 경우 미가교 시료 대비 67.9°C 및 63.5°C가 상승하였다. 이는 자외선 조사에 의해 가교 구조가 도입됨으로 인해 PPS의 내열성이 향상되었음을 나타낸다.

광가교에 따른 PPS필름의 일반적인 열적 특성 변화를 알아보기 위해 DSC분석을 하였다.

Figure 5에서 보인 바 같이 미처리 PPS필름의  $T_g$ 는 95.5°C이고  $T_c$ 는 133.3°C,  $T_m$ 은 281.8°C를 나타낸다. 하지만 겔화율이 71.4%이상으로 증가하면 가교 구조로 인해  $T_g$ 와  $T_c$ 는 사라지고  $T_m$ 은 284.8°C까지 증가하였다. 또한 용융 엔탈피 수치가 22.3J/g에서 16.2J/g으로 감소하며 DSC 결정화도도 미처리 27.9% 대비 7.7% 감소하였다. 이는 XRD 분석에서 보고된 바와 같이 광가교가 비결정 영역뿐 아니라 결정 영역에서도 일어나기 때문으로 보인다.

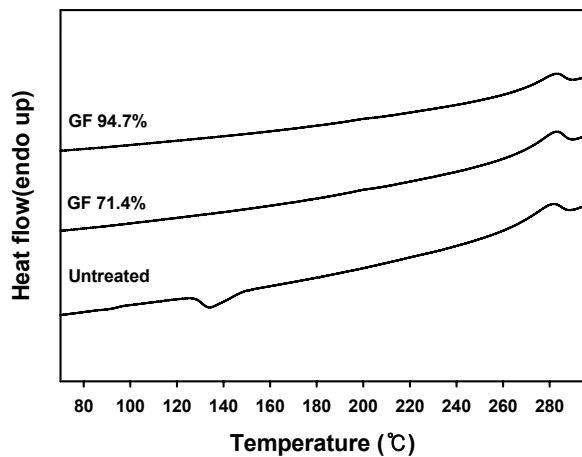


Figure 5. DSC curves of PPS depending on gel fraction.

### 3.4 인장 특성

Figure 6과 Table 3은 인장강도 시험기를 사용하여 측정된 기계적 물성으로 가교가 증가함에 따라 PPS의 인장 특성이 증가하는 것을 알 수 있다. 94.7%의 겔화율을 갖는 가교된 시료의 경우 미가교 시료 대비 탄성계수, 인장강도, 인장 신율이 각각 76%, 236%,

240%이상 증가하여 인장 인성(toughness)이 약 842% 증가하였다. 따라서 PPS의 광가교를 통해 인성을 향상시켜 내열성 포장재 등 용도를 확대할 수 있을 것으로 보인다.

Figure 7은 온도에 따른 PPS 필름의 저장탄성율의 변화를 나타낸 DMA 측정 결과이다. 인장시험 결과와 마찬가지로 가교된 필름의 경우 미가교 PPS에 비해 탄성율이 증가하였다. 겔화율 94.7%인 시료의 경우 25°C에서의 저장 탄성율의 경우 약 43.2%(1,125MPa)가 증가하였고 tan  $\delta$ 도 미가교 119.2°C에서 121.7°C로

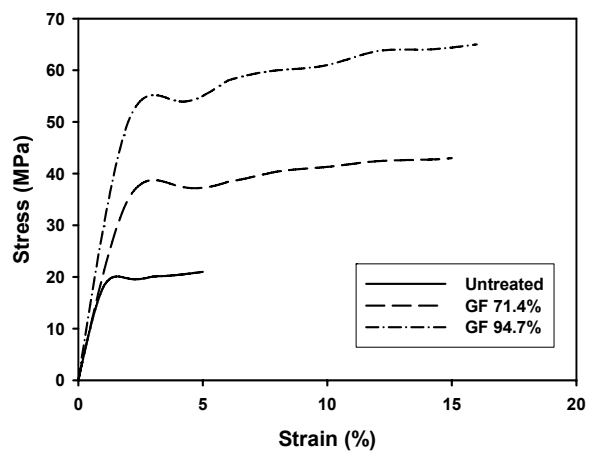


Figure 6. SS curves of PPS depending on gel fraction.

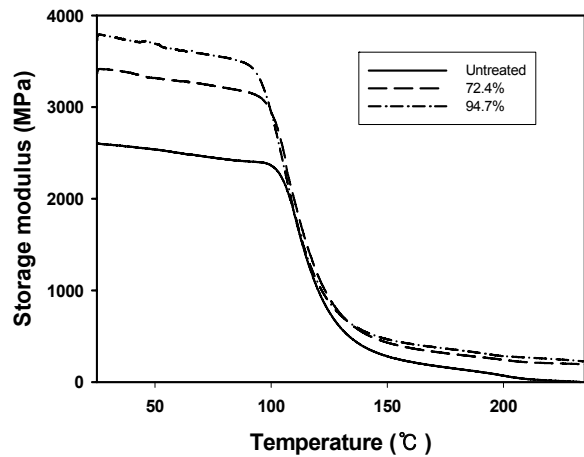


Figure 7. DMA curves of PPS depending on gel fraction.

Table 3. Tensile properties of the photocrosslinked PPS

GF (%)	Modulus (MPa)	Strength (MPa)	Strain (%)	Toughness (MPa)
Untreated	432.06 ± 19.54	20.30 ± 1.83	5 ± 1	0.57 ± 0.05
71.4	673.68 ± 27.72	40.78 ± 2.24	15 ± 1	4.67 ± 0.52
94.7	761.86 ± 29.34	68.41 ± 2.47	17 ± 2	5.37 ± 0.30

약간 증가하였다. 232.2°C에서 계산된 가교 PPS시료의 가교 간 분자량은 겔화율이 증가함에 따라 감소하여 겔화율 94.7%인 시료의 경우 85.1g/mol이었고, 반대로 가교밀도는 겔화율이 증가함에 따라 0.012mol/g까지 증가하였다.

#### 4. 결 론

용융법에 의해 제조된 PPS 필름을 자외선 에너지와 광개시제 함량을 달리하여 광가교하고 내용제성, 열적 거동, 결정구조, 기계적 성질 등을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 자외선 조사량 및 광개시제 함량이 증가함에 따라 PPS의 가교도가 증가하였고, 200J/cm<sup>2</sup>의 조사에너지와 12wt%의 광개시제 첨가로 최대 94.7%까지 겔화율을 보였다. 고체 <sup>13</sup>C NMR 분석을 통해 PPS의 페닐 환사이에서 가교 구조가 형성됨을 확인하였고, XRD 및 DSC분석을 통해 비결정 영역에 존재하는 사슬 뿐 아니라 결정 영역의 일부도 가교에 참여하여 광가교에 의해 결정화도가 감소함을 알 수 있었다. 또한 광가교에 의해 초기 분해 온도와 최대 열분해온도가 모두 64°C이상 증가하였으며, 겔화율이 증가함에 따라 T<sub>g</sub> 및 T<sub>c</sub>가 사라지며 T<sub>m</sub>이 증가하고 용융열이 감소하는 현상을 보여 열안정성이 증가하였음을 알 수 있었다. 그리고 PPS의 인장 탄성계수, 인장강도, 신율 등이 광가교로 인해 증가하여 인장 인성이 8배 이상 증가하여 취성이 약한 PPS의 동적 기계적 성질도 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

#### 참고문헌

1. M. J. Ham and Y. H. Kim, Effect of High Temperature Annealing on the Property Changes of Poly(phenylene sulfide) Films, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **47** (2), 102(2010).
2. Z. Mei and D. D. L. Chung, Effect of Heating Time below the Melting Temperature on Polyphenylene Sulfide Adhesive Joint Development, *International J. of Adhesion and Adhesives*, **20**(4), 273(2000).
3. W. Tanthapanichakoon, M. Furuuchia, K. Nittaa, M. Hataa, S. Endohb and Y. Otani, Degradation of Semi-crystalline PPS Bag-filter Materials by NO and O<sub>2</sub> at High Temperature, *Polymer Degradation and Stability*, **91**(8), 1637(2006).
4. J. S. Lee, B. Y. Kim and J. H. Lee, The Relation Among the Linear Energy Transfer and Changes of Polyphenylene Sulfide Surface by Ion Implantation, *J. of the Korean Institute of Electronic Material Engineers*, **18**(5), 407(2005).
5. N. Anagreh, L. Dorn and C. B. Krause, Low-pressure Plasma Pretreatment of Polyphenylene Sulfide (PPS) Surfaces for Adhesive Bonding, *Int. J. of Adhesion & Adhesives*, **28**(1), 16(2007).
6. G. H. Koo and J. Jang, Hydrophilic Modification of Poly(ethylene oxide) by UV Irradiation, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **21**(1), 16(2009).
7. E. M. Kim, and J. Jang, Surface Modification of meta-Aramid Films by UV/ozone Irradiation, *Fibers and Polymers*, **11**, 677(2010).
8. Y. Dong and J. Jang, The Enhanced Cationic Dyeability of Ultraviolet/Ozone-treated meta-Aramid Fabrics, *Color. Technol.*, **127**, 173(2011).
9. D. W. Yun and J. Jang, Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Films by UV/ozone Irradiation, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **23**, 76 (2011).
10. E. M. Kim, B. G. Min, and J. Jang, Reactive Dyeing of meta-Aramid Fabrics Photografted with Dimethylaminopropyl Methacrylamide, *Fibers and Polymers*, **12**, 580(2011).
11. D. W. Yun and J. Jang, Octadecane Fixation via Photocrosslinking of Polyethylene Film, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **22**(3), 214(2010).
12. G. H. Koo and J. Jang, Depth-Gradient and Photoinitiator-Free Photocrosslinking of Poly(ethylene oxide), *J. of Applied Polymer Science*, **125**, 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/APP.38056>
13. G. H. Koo, and J. Jang, Preparation of Melting-

Free Poly(lactic acid) by Amorphous and Crystal Crosslinking under UV Irradiation, *J. of Applied Polymer Science*, **125**, 2012. [http:// dx.doi.org/10.1002/ APP.38056](http://dx.doi.org/10.1002/APP.38056)

14. A. M. Diez-Pascual and M. Naffakh, Synthesis and Characterization of Nitrated and Aminated Poly(phenylene sulfide) Derivatives for Advanced Applications, *Materials Chemistry and Physics*, **131**, 605(2012).