Polymer(Korea), Vol. 41, No. 5, pp. 889-895 (2017)
https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.5.889

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

PPS 유동성 향상을 위한 첨가제 합성 및 분석

이성욱*,** · 이진영*,** · 최환석* · 이세호*** · 김동균*,** · 유영재*,** · 김용석*,**,† · 김병각*,**,†
*한국화학연구원 고기능고분자연구센터, ** 과학기술연합대학원대학교 KRICT 스쿨,
***SK Chemicals 화학연구소
(2017년 5월 18일 접수, 2017년 5월 25일 수정, 2017년 5월 31일 채택)

Synthesis and Analysis of Flow Modifiers for PPS Flowability Enhancement

Seong Wook Lee*,, Jinyoung Lee*,**, Hwan Seok Choi*, Se Ho Lee***, Dong-Gyun Kim*,**, Youngjae Yoo*,**, Yong Seok Kim*,**,†, and Byoung Gak Kim*,**,†**

**Center for Advanced Functional Polymers, Korea Research Institute of Chemical Technology, Gajeongro 141, Yuseong, Daejeon 34114, Korea*
***KRICT School, University of Science and Technology(UST), Gajeongro 217, Yuseong, Daejeon 34113, Korea*
****Chemical Research Center, SK Chemicals, Pangyo-ro 310, Seongnam, Gyeonggi 13494, Korea*
(Received May 18, 2017; Revised May 25, 2017; Accepted May 31, 2017)

초록: 폴리페닐렌설파이드(PPS)는 뛰어난 열적 안정성, 우수한 기계적 물성, 내화학성, 치수 안정성 등의 특성 때문에 전기, 전자, 정밀기기 등의 분야에 쓰이고 있다. 타 엔지니어링 플라스틱에 비해 가볍고 물성이 우수하기 때문에 산업 여러 분야에서 금속 대체 소재로 적용되고 있다. 그러나 유동성이 떨어진다는 단점이 있고, 이것을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 PPS의 유동성 향상을 위해 코어 구조는 PPS와 유사한 diphenyl thioether이고 양 말단에는 ether 결합 또는 amide 결합을 갖는 유동조절제를 합성하였다. 유동성 향상 정도는 microcompounder를 이용하여 PPS와 첨가제를 3분 동안 mixing한 후 spiral 시편을 제작하여 확인하였고, 토크는 v 1.5 microcompounder 프로그램을 사용하여 측정하였다. Disc 시편을 제작하여 점도를 측정하였으며, 유동조절제의 구조에 따른 유변특성 관계를 분석하였다.

Abstract: Polyphenylene sulfide (PPS) is used for electronic devices, precision equipments, and various fields because of its outstanding properties such as thermal stability, mechanical properties, chemical stability and dimensional stability. Also, it is lightweight and has better mechanical properties than other engineering plastics so it can substitute metals in many industries. However, there are a few studies on the improvement of flowability of PPS and it is extremely difficult to understand how the additives affect the fluidity. In this study, several flow modifiers were designed and synthesized. Their core structure was diphenyl thioether, which was flanked by ether or amide bonds. Flowability was confirmed by preparing spiral specimens after mixing PPS and additives for 3 min using a microcompounder. Torque was measured by v 1.5 microcompounder program. Disc specimens were prepared and their viscosity was measured. The relationships between the flowability and the structure of flow modifiers were analyzed.

Keywords: polyphenylene sulfide, flow modifiers, flowability, viscosity, microcompounder.

서 론

폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide, PPS)는 미국의 Philips Petroleum 사에 의해 개발된 고성능의 열가소성 엔지니어링 플라스틱이다. PPS는 80-90 ℃정도에 유리전이온도가 있고, 녹는점은 약 280 ℃ 부근에서 나타난다.[1] PPS는 좋은 치수 안정성, 높은 기계적 물성, 화학적 안정성, 열적 안정성 등의 우수한 성질을 지니고 있는 엔지니어링 플라스틱으로 금속을 대체할 수 있다.[2-5] 이런 뛰어난 성질들은 벤젠 고리와 황 원자로 연결되어 있는 단순한 화학적 구조에 이유가 있고, 이런 구조는 고분자 사슬에 강직성을 부여한다.

사용량이 많은 엔지니어링 플라스틱인 polyamide는 PPS에 비해서 기계적 강도, 내열성, 내화학성 등의 성질은 떨어지지만 가공성이 우수하기 때문에 다른 재료와의 복합화가 비교적 쉽다. 이런 복합재료화로 600종 이상의 그레이드가 개발되고 상업화되어 있다. Polyamide는 자동차부품, 전기전자부

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yongskim@krict.re.kr; bgkim@krict.re.kr

품, 기계부품, 의료용품 등 폭넓은 분야에 이용되고 있다. 이렇게 여러 분야에서 쓰일 수 있는 이유는 polyamide에 적절한 첨가제가 있기 때문이다. 대표적인 예로 ethylene bis stearamide(EBS)가[6-9] 있는데 가운데 코어 부분에 알킬 사슬을 가지면서 양 말단에 amide 결합을 갖는, polyamide와 유사한 구조를 갖는 첨가제이다.

PVC, polyolefin 등 다른 종류의 플라스틱의 경우에도 첨가제 종류가 많고[10-12] 연구도 많이 되어 있어서 가공 시 투입하는 첨가제에 따라 물성이 어떻게 변하는지 쉽게 알 수 있다. 하지만, PPS에 대해서는 유동성 향상에 대한 연구가 진행되고 있으나, 그 수가 매우 적고 첨가제가 유동성과 물성에 어떠한 영향을 미치는지 파악하기가 매우 어렵다.[13,14]

따라서 본 연구에서는 PPS와 유사한 구조인 diphenyl thioether를 가운데 코어 구조로 하면서 양 말단에 ether 결합 또는 amide 결합을 갖는 유동조절제를 합성하였다. Microcompounder를 이용하여 PPS와 mixing한 후 spiral 시편을 통한 유동성 향상 확인, 토크 측정과 점도 측정을 통하여 PPS와 유사한 구조를 갖는 유동조절제가 유동성 및 가공성에 미치는 영향을 살펴보았다.

실 험

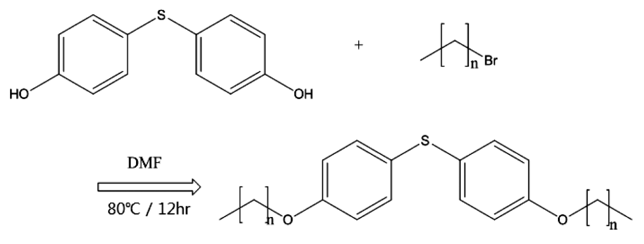
재료. 유동조절제 합성 물질로는 Sigma-Aldrich사의 4,4'-thiodiphenol, 1-bromodecane, 1-bromotetradecane, 1-bromooctadecane, decanoic acid, myristic acid, stearic acid, *N*-methylpyrrolidone(NMP), calcium chloride, triphenylphosphite, pyridine, potassium carbonate를 별도의 정제 없이 사용하였으며, TCI사의 bis(4-aminophenyl)sulfide를 사용하였고, dimethylformamide(DMF)는 J.T. Baker사의 것을 구입하여 사용하였다. 또한 matrix로 쓰이는 PPS는 SK Chemicals에서 제조한 것을 공급받아 사용하였다.

Ether 결합을 갖는 유동조절제의 합성. 1,1'-Thiobis[4-(Decyloxy, Tetradecyloxy, Octadecyloxy)Benzene] 합성: Scheme 1과 같이 코어 구조가 diphenyl thioether이고 ether 결합(TE)을 양쪽에 갖는 유동조절제를 합성하였다. 250 mL 3구 플라스크에 thiodiphenol 4.37 g(0.02 mol)과 potassium carbonate 6.91 g(0.06 mol)을 100 mL DMF 용매로 녹인 뒤 80 ℃에서 30분간 교반하고 haloalkane(0.05 mol)을 넣은 후 12시간 동안 교반하며 반응을 진행하였다. 알킬 사슬의 길이에 따른 시약 사용량은 Table 1에 제시하였다.

Amide 결합을 갖는 유동조절제의 합성. *N*-*N'*-(Thiodi-4,1-Phenylene)Bisdecan, Tetradecan, Octadecanamide의 합성: Scheme 2와 같이 코어 구조가 diphenyl thioether이고 amide 결합(TA)을 양쪽에 갖는 유동조절제를 합성하였다. 250 mL 3구 플라스크에 bis(4-aminophenyl)sulfide 6.489 g (0.03 mol)과 aliphatic acid(0.06 mol)에 calcium chloride 1.32 g, triphenylphosphite 18.57 mL, pyridine 3 mL, NMP 22 mL를 넣고 reflux하면서 60 ℃에서 1시간 동안 교반하고 90 ℃에서 2시간 동안 교반하고, 120 ℃에서 8시간 동안 교반하며 반응을 진행하였다. 알킬 사슬의 길이에 따른 시약 사용량은 Table 2에 제시하였다.

시편 제작. 앞서 만든 6가지의 유동조절제를 PPS에 1 phr 첨가하여 microcompounder로 3분 동안 mixing하고 사출기를 사용하여 유동성을 확인하기 위한 spiral 시편과 점도를 측정하기 위한 disc 시편을 제작하였다.

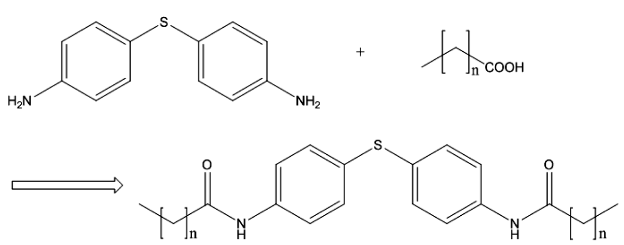
기기 및 분석. 합성한 TE계열 유동조절제의 구조 분석은 ^1H NMR(Bruker AMX-300 MHz spectrometer)을 사용하여 분석하였으며 분석 용매는 $CDCl_3$를 사용하였다. FTIR(A2 technologies Exoscan)을 사용하여 TA 계열 유동조절제의 구



Scheme 1. Synthesis of 1,1'-thiobisbenzene.

Table 1. Weight of Each Monomer of Several Types of 1,1'-Thiobisbenzene

Sample code	Thiodiphenol (g)	Alkyl halide (g)
TE-10	4.37	11.06
TE-14	4.37	13.87
TE-18	4.37	16.67



Scheme 2. Synthesis of *N*,*N'*-(thiodi-4,1-phenylene)bisamide.

Table 2. Weight of Each Monomer of Several Types of *N*,*N'*-(Thiodi-4,1-Phenylene)Bisamide

Sample code	Aminosulfide (APSS) (g)	Aliphatic acid (g)
TA-10	6.489	10.34
TA-14	6.489	13.7
TA-18	6.489	17.07

조를 분석하였다. Elemental analysis(EA, Flash 2000 organic elemental analyzer)를 이용하여 유동조절제가 잘 합성되었는지 확인하였고 녹는점은 differential scanning calorimetry (DSC, TA Instrument)를 이용하여 측정하였다. 불순물 여부를 확인하기 위해 thermogravimetric analysis(TGA, TA Instrument)로 상온에서 800 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 질소 분위기에서 측정하였다. 열적 안정성을 확인하기 위하여 320 °C에서 60분 동안 isothermal test를 진행하였다. Microcompounder는 Xplore사의 Twin-screw 15 mL 장비를 사용하였다. 토크 측정은 microcompounder와 연결된 v1.5 프로그램을 이용하였고, 점도는 rotational rheometer(ARES-02, TA Instrument)를 이용하여 320 °C에서 측정하였다.

결과 및 토론

TE 유동조절제 합성. TE 계열의 유동조절제가 잘 합성되었는지 알아보기 위해 ^{1}H NMR을 측정하였다. Figure 1, 2, 3과 같이 TE-10, 14, 18 3가지의 유동조절제 모두 NMR 피크의 위치가 알맞게 나타나 잘 합성되었다는 것을 확인할 수 있었다. ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ_H 7.23(4H, s), 6.81(4H, d), 3.92(4H, m), 1.75(4H, m), 0.87(6H, m)

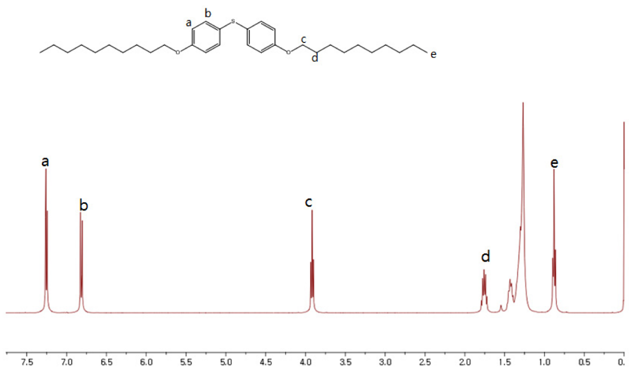


Figure 1. ^{1}H NMR spectrum of TE-10.

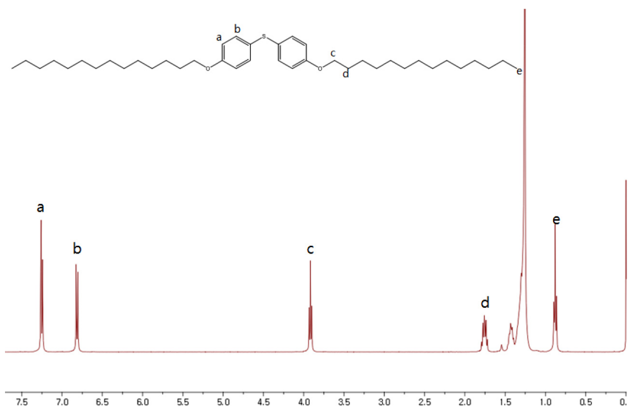


Figure 2. ^{1}H NMR spectrum of TE-14.

Table 3에 있는 EA 분석 결과를 통해 이론값과 실험값이 큰 오차없이 일치하는 것을 보아 TE 계열 유동조절제가 잘 만들어졌다는 것을 뒷받침할 수 있었다.

TA 유동조절제 합성. Figure 4에서 bis(4-amino phenyl-

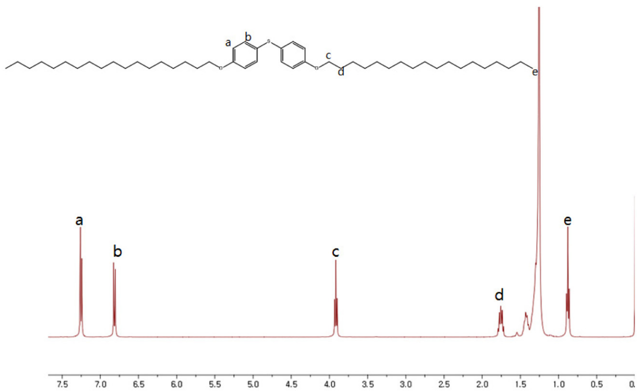


Figure 3. ^{1}H NMR spectrum of TE-18.

Table 3. EA Data of TE-10, 14, 18

	Calculated value			
	C (%)	H (%)	O (%)	S (%)
TE-10	77.1	10.1	6.4	6.4
TE-14	78.6	10.9	5.2	5.3
TE-18	79.7	11.4	4.4	4.4
	Measured value			
	C (%)	H (%)	O (%)	S (%)
TE-10	77.2	10.2	6.5	6.1
TE-14	78.7	11.0	5.3	5.0
TE-18	80.3	11.6	3.9	4.2

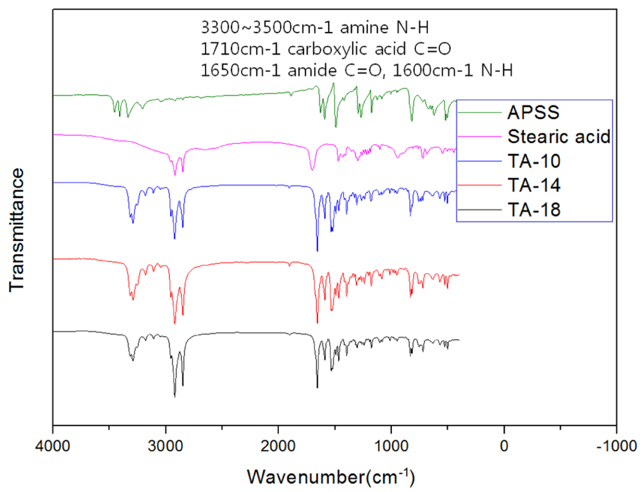


Figure 4. IR data of APSS, stearic acid, TA-10, 14, 18.

Table 4. EA Data of TA-10, 14, 18

	Calculated value				
	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S(%)
TA-10	73.2	9.2	5.3	6.1	6.1
TA-14	75.4	10.1	4.4	5.0	5.0
TA-18	77.0	10.8	3.7	4.3	4.3
	Measured value				
	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S(%)
TA-10	73.5	8.3	5.4	7.0	5.9
TA-14	75.7	10.2	4.4	4.6	5.1
TA-18	77.1	10.8	3.7	4.0	4.4

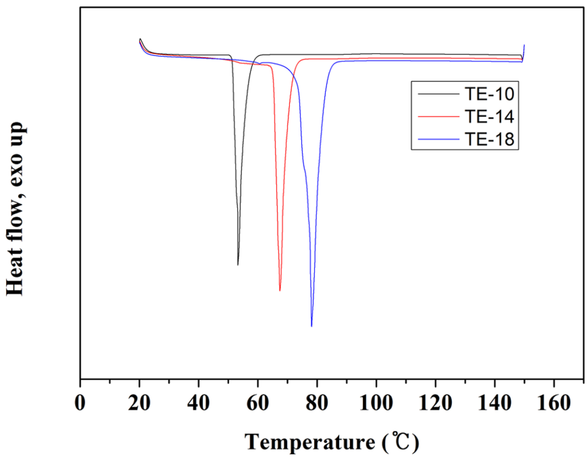


Figure 5. DSC data of TE-10, 14, 18.

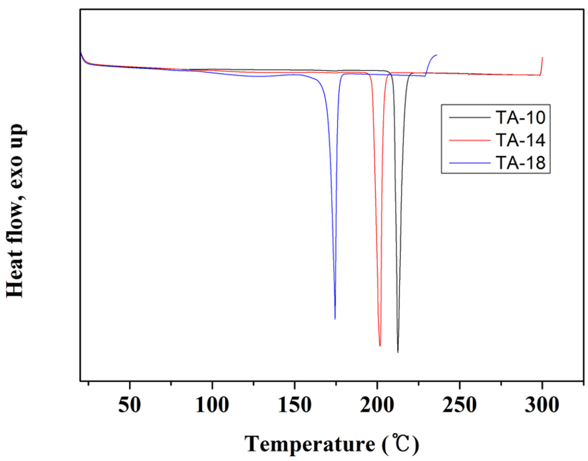


Figure 6. DSC data of TA-10, 14, 18.

sulfide), stearic acid, TA-10, 14, 18에 대한 FTIR 스펙트럼 분석결과를 나타내었다. TE 계열의 유동조절제는 chloroform에 용해도가 있어 NMR 분석을 할 수 있었지만 TA 계열은

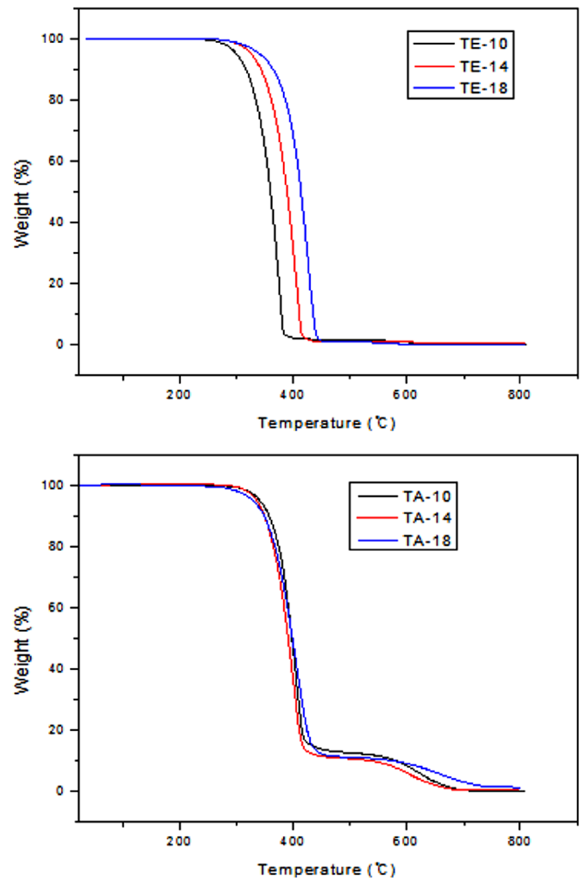


Figure 7. TGA data of TE-10, 14 ,18 and TA-10, 14, 18.

일반적인 NMR 용매에 녹지 않아서 FTIR을 이용하여 구조분석을 진행하였다. Aliphatic acid는 COOH 피크만을 보기 위한 것이기 때문에 stearic acid 하나만 data에 첨부하였다. 3300 cm^{-1} 근처에서 aminophenylsulfide의 특성 피크인 -NH$_2$를 확인할 수 있었다. 1710 cm^{-1} 근처에서 stearic acid의 특성 피크인 -COOH가 있음을 확인할 수 있었다. 하지만, 유동조절제가 합성된 후의 data는 amide의 피크인 1650 cm^{-1}에서 C=O, 1600 cm^{-1}에서 N-H가 나타난 것을 보아 amide 결합이 생성되었고 유동조절제가 잘 합성되었다는 것을 알 수 있었다. Table 4에 있는 EA 분석 결과를 통해 이론값과 실험값이 큰 오차없이 일치하는 것을 보아 TA 계열 유동조절제가 잘 만들어졌다는 것을 뒷받침할 수 있었다.

TE, TA 유동조절제의 열분석. TE와 TA 계열 유동조절제의 녹는점을 확인하기 위해 DSC를 측정하였다(Figure 5, 6). TE 계열은 alkyl chain의 수가 늘어날수록 52, 65, 78 ℃로 녹는점이 증가하지만 TA 계열은 210, 200, 175 ℃로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 TA 계열의 유동조절제 구조에 amide 결합이 있고, 이 부분의 N-H 수소 결합이 알킬 사슬의 수가 길어질수록 약해지기 때문이라고 설명할 수 있다.

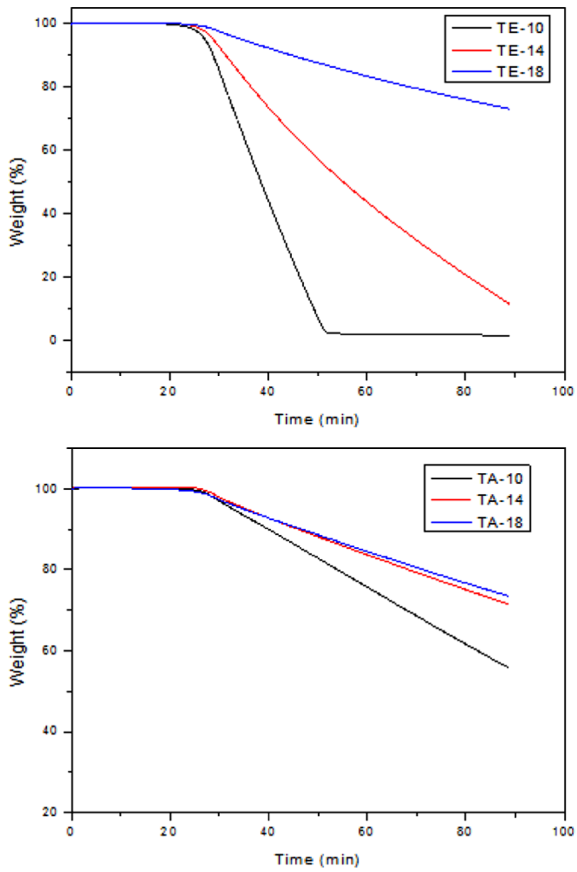


Figure 8. Isothermal test data of TE-10, 14 ,18 and TA-10, 14, 18.

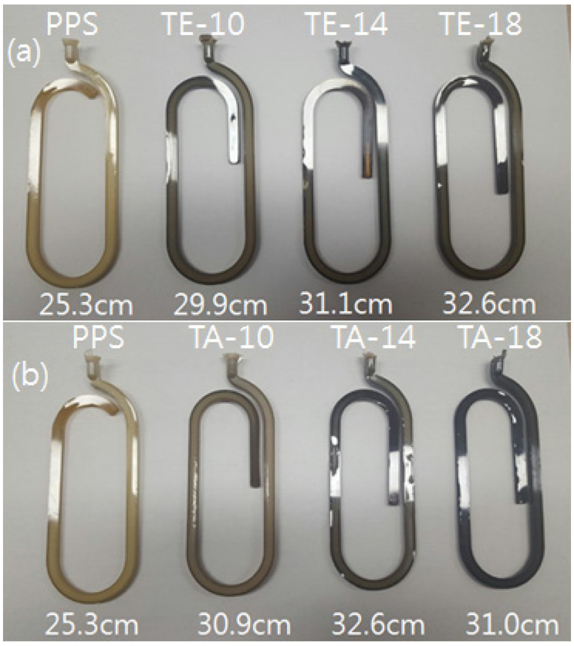


Figure 9. Photographs of spiral specimens: (a) PPS, PPS w/TE-10, PPS w/TE-14, PPS w/TE-18; (b) PPS, PPS w/TA-10, PPS w/TA-14, PPS w/TA-18.

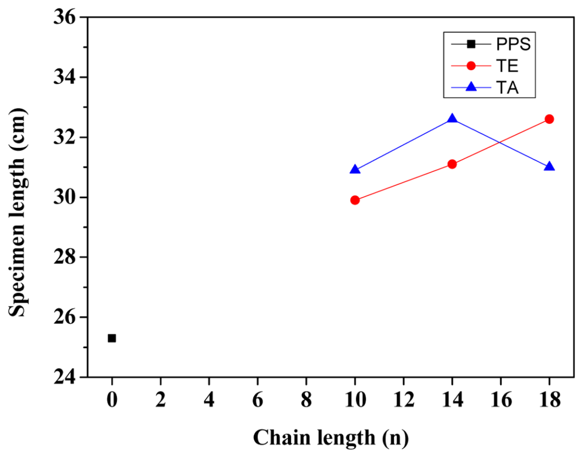


Figure 10. Spiral specimen length of PPS with flow modifiers.

Figure 7에서 알 수 있듯이 TGA 분석을 통해 300 °C 이상까지 열안정성이 있음을 확인할 수 있었다. Figure 8에 나와 있는 것과 같이 320 °C에서 isothermal test를 진행한 결과 안정적인 시간이 20분 이상으로 PPS의 가공 온도에서 분해가 일어나지 않고 첨가제로서의 역할을 할 수 있을 것이라고 사료된다.

유동조절제를 첨가한 PPS의 Spiral 시편 길이. Figure 9(a)와 (b)을 보면 유동조절제를 첨가한 경우 control PPS에 비해 유동성이 향상되었고 TE 계열의 유동조절제가 첨가되었을 때는 4-7 cm, TA 계열의 유동조절제가 첨가되었을 때는 5-7 cm로 1-2 cm 차이지만 길이가 더 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 TA 유동조절제의 수소 결합을 가지고 있고, 이것이 외부활제로 작용하여 금형 안에서 수지의 흐름성을 향상시켰기 때문이라고 사료된다. 전체적인 경향을 봤을 때 유동조절제의 alkyl chain의 수가 늘어날수록 spiral 시편의 길이도 늘어났다(Figure 10). 이것은 PPS는 벤젠과 황으로만 이루어진 hydrophobic한 구조이고 유동조절제의 alkyl chain도 hydrophobic한 구조이므로 비슷한 특성의 alkyl chain의 길이가 늘어날수록 외부활제로 잘 작용하기 때문으로 생각된다.

유동조절제를 첨가한 PPS의 토크 변화. PPS에 유동조절제를 첨가하고 microcompounder에서 3분 동안 mixing하면서 토크 변화를 측정하였다. TE와 TA 둘 다 가공 중에 발생하는 마찰과 압출 시 스크류에 가해지는 압력을 줄여주게 된다. Figure 11(a), (b)를 보면 TE가 TA보다 토크감소율이 더 높았다. TA 계열의 유동조절제가 토크 감소율이 더 적은 이유는 유동조절제가 amide 결합과 PPS간의 극성이 다르기 때문에 외부 활제의 역할을 하여 PPS 수지의 용융을 늦춰주기 때문이다. Ether 결합을 가지고 있는 TE 계열 유동조절제는 PPS와 같이 무극성으로 동일하고, TA보다 상용성이 훨씬 좋기 때문에 mixing 과정 동안 PPS 수지 내에 용해되어 토크

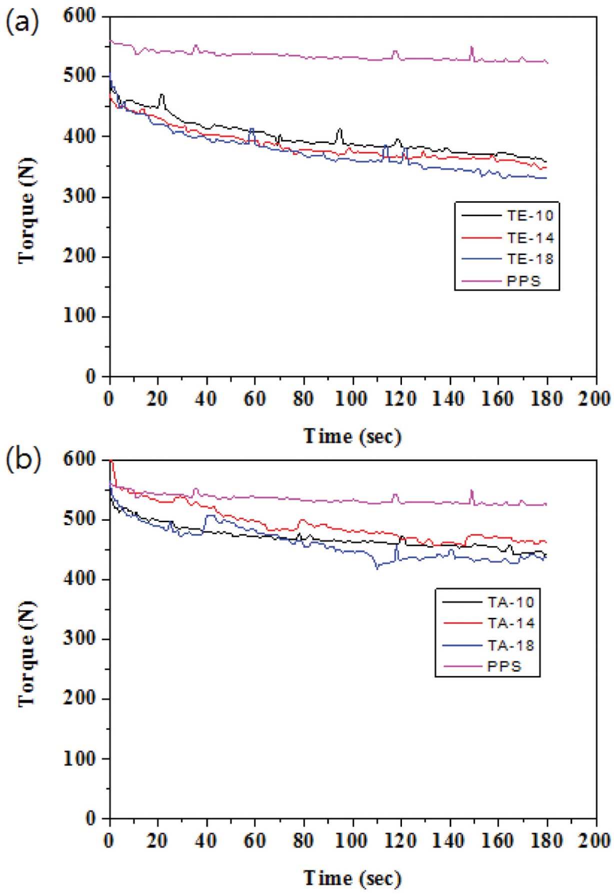


Figure 11. Torque of PPS with flow modifiers: (a) PPS, PPS w/TE-10, PPS w/TE-14, PPS w/TE-18; (b) PPS, PPS w/TA-10, PPS w/TA-14, PPS w/TA-18.

를 감소시켰다. 현저한 차이는 아니지만 유동조절제 말단의 알킬 사슬의 수가 길어질수록 토크가 감소하는 경향도 TE와 TA 모두에 대해 확인할 수 있었다. 알킬기는 hydrophobic하기 때문에 길이가 길어질수록 고분자 매트릭스와 혼화성이 좋아져서 토크가 감소하는 것이라 사료된다.

유동조절제를 첨가한 PPS의 점도 변화. Disc 금형을 이용하여 시편을 제작하고 PPS 가공 온도인 320 °C에서 점도를 측정하였고 Figure 12에 그 결과를 도시하였다. TE, TA 유동조절제를 첨가했을 때 모두 PPS의 점도를 감소시키는 것을 확인할 수 있었다. 토크의 결과와 마찬가지로 TE 계열의 유동조절제를 첨가했을 때 점도가 더 많이 감소하였다. TE 계열 유동조절제가 ether 결합을 가지고 있고, 이것이 매트릭스로 쓰인 PPS와 상용성이 높기 때문이다. 극성 결합인 amide 결합을 갖는 TA 계열 유동조절제보다 더 상용성이 좋기 때문에 PPS 내에 용해되어서 점도를 더 많이 떨어뜨린 것이라 할 수 있다. 또 TA 종류 유동조절제가 외부 활제의 역할을 하여 PPS의 용융을 늦추기 때문에 점도 감소 비율이 TE에 비해 낮은 것이라 설명할 수 있다.

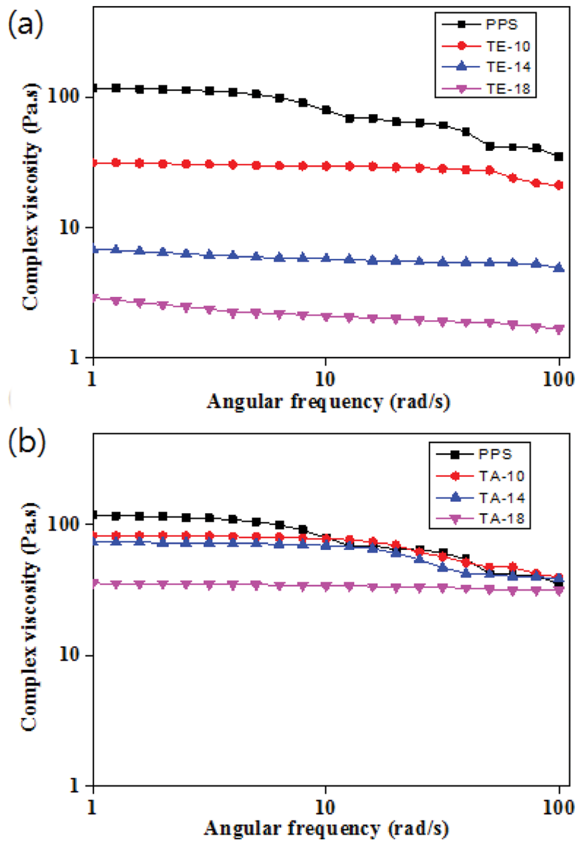


Figure 12. Viscosity of PPS with flow modifiers: (a) PPS, PPS w/TE-10, PPS w/TE-14, PPS w/TE-18; (b) PPS, PPS w/TA-10, PPS w/TA-14, PPS w/TA-18.

결 론

본 연구에서는 코어 구조가 PPS와 유사한 diphenyl thioether이고 양 말단에 ether 또는 amide 결합을 갖는 유동조절제를 합성하고 ^{1}H NMR과 FTIR, EA를 이용하여 잘 합성되었다는 것을 확인하였다. 합성한 유동조절제의 열적 특성 및 안정성을 확인하기 위하여 DSC, TGA, isothermal test를 이용하여 분석하였고, isothermal test는 PPS를 가공하는 온도인 320 °C에서 진행하였다. TE 계열과 TA 계열 유동조절제를 PPS에 1 phr 첨가하여 microcompounder로 3분 동안 mixing한 후 사출기와 spiral 금형을 이용하여 유동성을 확인하기 위한 시편을 제작하였고, mixing하는 동안의 토크값을 v1.5 microcompounder 프로그램을 이용하여 측정하였다. 같은 방법으로 mixing한 후 disc 금형에 사출하여 점도를 확인하기 위한 시편을 제작하였고, rotational rheometer로 320 °C에서 점도를 측정하였다. 토크 감소율에서는 TE 계열이 더 높았는데 내부 활제의 역할을 하여 PPS 수지와 상용성이 좋기 때문이다. 점도 변화 결과가 이를 뒷받침한다는 것을 알 수 있었다. Spiral 시편을 이용한 유동성 측정 결과 amide 결합을

갖는 유동조절제가 유동성 향상에 조금 더 나은 결과를 나타냈다. 이것은 amide 결합이 수소 결합을 가지고 있고, 유동조절제와 PPS 간의 극성 차이로 금형과 수지 사이에 피막을 형성하여 마찰력을 줄여주었기 때문이다. Spiral 시편의 길이, 토크, 점도의 전체적인 data를 비교해 봤을 때, PPS와 화학적 유사성이 큰 TE 계열의 첨가제가 PPS의 유변특성을 더 크게 향상시키는 것을 알 수 있었다. 이런 특성의 향상은 유동성에 대한 연구가 적은 PPS 부품의 다양화에 도움이 되고, 가공성 향상으로 인하여 경제적 측면에 이익이 될 것이라 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부 산업핵심기술개발사업(10052883) 및 한국화학연구원 주요사업(KK1702-D00, SKO1707C02) 지원으로 수행되었으므로 이에 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Margolis, *Engineering Plastics Handbook*, 1st Edition, McGraw-Hill, New York, 2006.
2. W. Tanthapanichakoon, M. Hata, K. Nitta, M. Furuuchi, and Y. Otani, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2614 (2006).
3. J. N. Short and W. H. Hill Jr., *Chem. Technol*., **2**, 481 (1972).
4. W. H. Hill Jr. and D. G. Brady, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 831 (1976).
5. C. M. Ma, J. E. O'Connor, and A. Y. Lou, *SAMPE Q.*, **15**, 12 (1984).
6. M. Hitch, U.S. Patent 3,755,221 (1971).
7. C. A. Joseph, U.S. Patent 2,948,698 (1957).
8. A. Forschirm, U.S. Patent 5,482,987 (1995).
9. O. L. Reedy, I. C. Twilley, and N. B. Rainer, U.S. Patent 3,516,956 (1966).
10. S. D. Brilliant and K. J. Bae, U.S. Patent 5,872,166 (1995).
11. P. H. Daniels, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **15**, 219 (2009).
12. J. T. van Oosterhout and M. Gilbert, *Polymer*, **44**, 8081 (2003).
13. B. S. Lee, B. C. Chun, and Y. C. Chung, *Fibers and Polymers,* **5**, 145 (2004).
14. T. Rath, S. Kumar, R. N. Mahaling, C. K. Das, and S. B. Yadaw, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3721 (2007).