

PPS/PPSS 공중합체의 합성 및 열적 성질

박이순·이태형·곽규대*·허정림**

경북대학교 고분자공학과, *SK 케미칼, **건국대학교 화학·생물공학부
(1998년 2월 5일 접수, 1998년 4월 1일 채택)

Synthesis and Thermal Properties of PPS/PPSS Copolymer

Lee-Soon Park, Tae-Hyung Lee, Kyu-Dae Kwak*, and Jung-Rim Haw**

Dept. of Polymer Science, Kyungpook Nat'l University, Taegu 702-701, Korea

*SK Chemicals, Suwon 440-300, Korea

**Div. of Chemical and Biological Eng., KON-KUK Univ., Seoul 143-140, Korea

(Received February 5, 1998, Accepted April 1, 1998)

요 약 : *p*-Dichlorobenzene(DCB), *p*-dibromobenzene(DBB), *p*-diiodobenzene(DIB) 및 4-chlorophenyl sulfone(CPS)을 공단량체로, 그리고 *N*-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)를 용매로 사용하여 고온, 고압하에서 poly(phenylene sulfide-co-phenylene sulfide sulfone), PPS/PPSS 공중합체를 합성하고 공중합 반응 특성과 합성된 공중합체들의 구조 및 열적성질에 대해 조사하였다. PPS/PPSS 공중합체의 수율은 [DBB]/[CPS] 및 [DIB]/[CPS] 공단량체 조합의 경우 [DCB]/[CPS] 공단량체 조합보다 낮은 온도인 190°C에서 최고 수율을 나타내었으며 [DCB]/[CPS] 공단량체 조합의 경우는 이보다 높은 온도인 230°C에서 최고 수율을 나타내어 leaving group이 I > Br > Cl의 순서로 공중합 반응이 잘 진행되었으며 이것으로부터 공중합 반응은 nucleophilic aromatic substitution(S_NAr) 기구에 적합함을 알 수 있었다. [DBB]/[CPS] 단량체 공급비의 영향에서 [DBB]/[CPS] 공단량체 조합중에서 CPS의 공급비가 10 mol%일 때 생성된 PPS/PPSS 공중합체의 분자량은 8,330 g/mol로 가장 높게 나타났다. CPS 단량체의 공급비가 30 mol% 이상일 경우 생성되는 PPS/PPSS 공중합체는 T_m을 나타내지 않았으나, CPS의 공급비가 10 mol%인 PPS/PPSS 공중합체 시료의 경우 T_g는 약 15°C 증가하였고 T_m은 약 15°C 감소하여 열적 성질이 향상되는 것을 볼 수 있었다. 또 중합 온도를 240°C로 고정하고 [DBB]/[CPS]의 공급비를 95/5 mol%로 하여 얻어진 PPS/PPSS 공중합체는 PPS 단독 중합체보다 분자량이 높게 나타나 PPS 단독 중합체의 고결정성 및 내열성을 유지한채 PPS 단독 중합체의 결정의 하나인 중합도를 향상시킬 수 있는 방법으로 이용될 수 있다고 생각되었다.

Abstract : Poly(phenylene sulfide-co-phenylene sulfide sulfone), PPS/PPSS copolymers were synthesized from *p*-dichlorobenzene(DCB), *p*-dibromobenzene(DBB), *p*-diiodobenzene(DIB), 4-chlorophenyl sulfone(CPS) and sodium sulfide as comonomers under high temperature and pressure utilizing *N*-methyl-2-pyrrolidinone(NMP) as solvent. The yield of PPS/PPSS copolymer showed maximum at 190°C with [DBB]/[CPS] and [DIB]/[CPS] comonomer pair, while [DCB]/[CPS] pair exhibited maximum yield at 230°C. The change of yield is in the order of I > Br > Cl as leaving groups were in accordance with nucleophilic aromatic substitution reaction mechanism suggested for the synthesis of PPS type polymers. The molecular weight of PPS/PPSS copolymer was the highest(M_w = 8,330 g/mol) with [DBB]/[CPS] comonomers in which [CPS] was 10 mole%. The PPS/PPSS copolymer made with 10 mole% of [CPS] showed about 15°C higher T_g and 15°C lower T_m than those of PPS homopolymer, which may be useful from the processing and thermal property point of view. The PPS/PPSS copolymer with 30 mole% of CPS or above did not exhibit T_m. The PPS/PPSS copolymer obtained with comonomer feed ratio of [DBB]/[CPS] = 95/5 mole% under 240°C showed even higher molecular weight(M_w = 10,300 g/mole) than PPS homopolymer made under similar reaction condition, retaining high crystallinity and thermal stability.

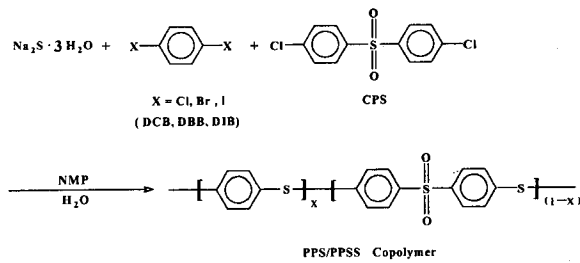
1. 서 론

Poly(*p*-phenylene sulfide) (PPS) 수지는 열안정성 및 기계적 성질이 뛰어나며 우수한 내약품성 및 자기 소화성(UL94 V-0)의 성질을 가지고 있으므로 전기 전자부품, 자동차 등 특수엔지니어링 플라스틱의 용도로 사용되고 있다[1~3]. PPS의 합성에 관해서는 몇 가지 방법들이 문헌에 보고되었지만, *N*-methyl-2-pyrrolidinone을 용매로 하고 *p*-dichlorobenzene과 sodium sulfide를 고온(260~270°C 정도), 고압 하에서 반응시켜 PPS를 얻는 Phillips Petroleum사의 방법이 현재 공업적으로 사용되고 있다[4~9]. 그러나 이 방법에 의해 생성되는 virgin PPS 수지는 분자량이 다른 열가소성 고분자들과 비교해 매우 낮아서 가공시 용융점도가 낮고 기계적

강도가 약한 단점이 있다. 따라서 PPS를 중합한 후 virgin PPS 수지를 용점보다 약간 낮은 온도에서 공기(산소) 존재하에서 가열 경화 공정을 거쳐서 성형재료로 이용하거나 유리섬유로 강화시켜 사용하고 있다[10~13].

최근에는 PPS뿐 아니라 poly(phenylene sulfide sulfone) (PPSS), poly(phenylene sulfide ketone) (PPSK), poly(biphenylene sulfide) (PBS) 및 poly(phenylene sulfide ether) (PPSE) 등 poly(arylene sulfide)s라는 일반명으로 불리우는 PPS 유사중합체의 합성 또는 이들의 공중합체에 관한 연구들도 보고 되고 있다. 이들 중에서 일부는 이미 상업화 되었다[14~18].

본 연구에서는 *p*-dichlorobenzene(DCB), *p*-dibromobenzene(DBB), *p*-diiodobenzene(DIB) 및 4-chlorophenyl sulfone(CPS)을 사용하여



Scheme 1. Synthesis of PPS/PPSS copolymer

Phillips Petroleum사의 중합방법으로 poly(phenylene sulfide-co-phenylene sulfide sulfone), PPS/PPSS 공중합체를 합성하고 공중합 반응 특성과 합성된 공중합체들의 구조 및 열적성질에 대해 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용된 sodium sulfide trihydrate($\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)와 *p*-ichlorobenzene(DCB)은 SK 케미칼(주)에서 제공받은 것을 그대로 사용하였으며 *p*-dibromobenzene(DBB)과 *p*-diiodobenzene(DIB)은 Aldrich Chemical사의 시약급을, 4-chlorophenyl sulfone(CPS)은 TCI사의 시약급을 사용하였다. 중합 용매로 사용한 *N*-methyl-pyrrolidone(NMP)는 SK 케미칼(주)에서 제공받은 것을 CaH_2 존재하에서 2회 증류하여 사용하였다. 생성된 중합체의 정제 및 회수에 사용된 methanol과 acetone은 덕산약품공업(주)의 시약급을 정제 없이 사용하였고 부산물인 NaCl , NaBr 및 NaI 의 세척에 사용된 물은 증류수를 사용하였다.

2.2. 공중합 반응

B(혹은 DBB, DIB), CPS 공단량체를 sodium sulfide와 축중합하여 poly(phenylene sulfide-co-phenylene sulfide sulfone), PPS/PPSS 공중합체를 합성하는 과정을 scheme 1에 나타내었다. 공중합 반응은 기계식 교반기가 장치되고 온도 및 압력 지시계가 붙은 내용적 600 ml인 Parr사 고압 반응기(Model 4843)를 이용하여 수행되었다.

PPS/PPSS 공중합체의 합성은 몇 가지 반응 변수들에 동시에 의존하므로 다른 변수들을 고정시키고 한 반응 변수의 영향을 조사할 필요가 있다. 따라서 선행 실험 들의 결과를 토대로 PPS/PPSS 공중합에 있어서 우선 $\text{Na}_2\text{S}/(\text{DCB} + \text{CPS})$ [또는 $\text{Na}_2\text{S}/(\text{DBB} + \text{CPS})$ 또는 $\text{Na}_2\text{S}/(\text{DIB} + \text{CPS})$]공단량체 몰비는 1:1, 그리고 전체 단량체의 농도는 1 mol/L NMP를 유지하였으며, 첨가제로 반응계 내의 물의 함량은 Na_2S 1 mol 대비 9 mol, NaOH 의 함량은 Na_2S 1 mol 대비 0.03 mol로 고정하였다.

첫째로 중합온도를 변화시키는 반응은 $[\text{DCB}]/[\text{CPS}]$ (또는 $[\text{DBB}]/[\text{CPS}]$, 또는 $[\text{DIB}]/[\text{CPS}]$) 공단량체 공급비를 70/30 mol%로 고정하고 중합 온도를 180~240°C로 변화시켰다. 중합과정은 Ar gas 분위기 하에서 NMP 용매 100 ml를 반응기에 넣고 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 13.21 g(0.1 mol), $[\text{DCB}]/[\text{CPS}]$ (또는 $[\text{DBB}]/[\text{CPS}]$, 또는 $[\text{DIB}]/[\text{CPS}]$) 공단량체(합계 0.1 mol), 첨가제로 H_2O 10.81 g (0.6 mol) 및 NaOH 0.12 g(0.003 mol)을 순서대로 반응기에 투입하였다. 반응기를 닫고 반응기 내부를 Ar gas로 3회 치환시킨 다음 1시간에 걸쳐 교반하면서 정해진 중합 온도까지 상승시키고 이 온도에서 100 rpm의 속도로 교반을 계속하면서 5시간 동안 반응하였다. 두 번째로 $[\text{DBB}]/[\text{CPS}]$ 단량체 공급비의 영향을 조사한 경우는

위와 동일한 반응 조건에서 중합온도를 190°C로 고정된 후 $[\text{DBB}]/[\text{DCBP}]$ 단량체의 공급비를 90/10~10/90 mol%의 범위로 변화시키면서 공중합 반응을 수행하였다. 세 번째로 PPS/PPSS 공중합체의 고분자량화를 위한 반응에서 중합온도를 240°C로 고정하고 나머지 반응 조건들은 위와 동일하게 한 후 $[\text{DBB}]/[\text{CPS}]$ 공단량체와 $[\text{DBB}]/[\text{CPS}]$ 공단량체의 공급비를 95/05~60/40 mol%로 변화시켰다.

공중합 반응후 2L 비이커에 얼음물을 담아 고압 반응기의 상단 부까지 완전히 담기게 하여 급냉시킨 다음 반응물을 비용매인 1L 메탄올에 부어 중합체를 침전시켰다. 침전된 공중합체는 여과하여 회수한 다음 다시 1L의 메탄올과 1L의 증류수 및 1L의 acetone의 순서로 반복 세척하였다. 반복 세척에 의해 정제된 공중합체는 100°C의 진공 건조기에서 24시간 이상 건조하여 수율 측정 및 분석에 사용하였다.

2.3. 중합체의 물성 측정

중합체의 분자량은 Shodex GPC column (AT-80M/S)과 UV detector가 장치된 고온 gel permeation chromatograph(Senshu Scientific Co. Ltd, SSC VHT-7000)을 이용하여 측정되었다. Eluent로는 1-chloronaphthalene을 사용하고 column 온도 210°C, flow rate 1.0 mL/min의 조건에서 분석을 하였으며 calibration에는 폴리스티렌 표준 시료를 이용하였다. 또한 Mark-Houwink-Sakurada 식의 상수값²⁰⁾ 및 분자량을 알고 있는 poly(phenylene sulfide) 시료(Tohpren[®], $M_w = 24,100$, $M_w/M_n = 5.26$)를 사용하여 검량 곡선을 보정하였다.

중합체의 열분석은 DSC(DuPont 2000 thermal analyzer)를 사용하여 수행하였다. DSC 분석에 있어서 중합체 시료의 열이력을 제거하기 위하여 용점(T_m)보다 30°C 높은 온도까지 20°C/min로 가열(1st run)하여 1분간 등은 처리한 후 액체 질소로 급냉시키고 다시 20°C/min로 승온(2nd run)하여 thermogram을 얻었다. 그리고 2nd run에서 20°C/min로 냉각하여 T_m (melt crystallization temperature)를 얻었다. DSC 분석에 있어서 시료의 열용량 변화(ΔC_p)의 절반이 일어나는 온도를 유리 전이 온도(T_g)로 정하였고 결정화 피이크와 용융 피이크의 극대점에서의 온도를 T_c 와 T_m 으로 하였고 피이크의 면적을 각각 ΔH_c 와 ΔH_f 으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중합 온도의 영향

PPS의 중합 반응은 NMP 용매 중에서 thiolate anion이 할로겐 치환 aromatic ring을 공격하는 aromatic nucleophilic substitution (S_NAr)반응으로 진행된다고 알려져 있다[19]. 이 반응은 activation energy가 높은 흡열반응이므로 중합 반응이 온도에 영향을 크게 받으며 어떤 온도 이하에서는 중합 반응이 진행되지 않게 된다. 따라서 PPS/PPSS 공중합에 있어서 중합온도의 영향을 조사하기 위하여 NMP 용매 내에 단량체 전체의 농도를 1 mol/L, $\text{Na}_2\text{S}/(\text{DCB} + \text{CPS})$ 또는 $\text{Na}_2\text{S}/(\text{DBB} + \text{CPS})$ mole비를 1/1, $[\text{DCB}]/[\text{CPS}]$ (또는 $[\text{DBB}]/[\text{CPS}]$, 또는 $[\text{DIB}]/[\text{CPS}]$) mole비를 70/30 mol%, 첨가제로 물의 함량을 Na_2S 1 mol 대비 9 mol, NaOH 함량을 Na_2S 1 mol 대비 0.03 mol로 고정하고 중합 온도를 180~240°C 범위에서 변화시키면서 공중합을 수행하였다.

생성된 PPS/PPSS 공중합체들의 수율 및 분자량 변화를 Table 1 및 Fig. 1, 2에 나타내었다. Table 1에서 $[\text{DCB}]/[\text{CPS}]$ 공단량체 조합으로부터 생성된 PPS/PPSS 공중합체들은 수율 및 분자량이 매우 낮게 나타났으며 수율은 230°C에서 최고치(23.3%)를, 분자량은 210°C에서 최고치(2,590 g/mol)를 나타내었다. 그리고 $[\text{DBB}]/[\text{CPS}]$ 공단량체 조합을 사용한 PPS/PPSS 공중합체는 190°C에서

Table 1. Effect of Reaction Temperature on the Yield and Molecular Weight of PPS/PPSS Copolymers

Sample NO.	Monomer Feed Ratio(mol%)	Reaction Temp.(°C)	Yield (%)	M _w	MWD
PPS/PPSS-1	DCB/CPS=70/30	210	7.9	2,590	3.19
PPS/PPSS-2	DCB/CPS=70/30	220	18.2	2,310	3.84
PPS/PPSS-3	DCB/CPS=70/30	230	23.3	1,300	3.28
PPS/PPSS-4	DCB/CPS=70/30	240	7.9	1,000	2.54
PPS/PPSS-5	DBB/CPS=70/30	180	27.3	4,750	4.43
PPS/PPSS-6	DBB/CPS=70/30	190	70.8	6,050	4.29
PPS/PPSS-7	DBB/CPS=70/30	200	59.8	4,030	3.96
PPS/PPSS-8	DBB/CPS=70/30	210	57.7	3,430	3.78
PPS/PPSS-9	DBB/CPS=70/30	220	44.2	2,190	3.17
PPS/PPSS-10	DBB/CPS=70/30	230	45.4	3,140	2.92
PPS/PPSS-11	DBB/CPS=70/30	240	60.0	1,240	3.03
PPS/PPSS-12	DIB/CPS=70/30	180	62.1	2840	3.70
PPS/PPSS-13	DIB/CPS=70/30	190	77.7	3990	4.31
PPS/PPSS-14	DIB/CPS=70/30	200	42.2	2590	3.43
PPS/PPSS-15	DIB/CPS=70/30	210	40.1	2470	3.71

Reaction Conditions : [DCB(or DCB, DIB) + CPS]/[Na₂S] = 1/1
 Monomer Conc. : 1 mol/L
 [H₂O]/[Na₂S] = 9/1
 [NaOH]/[Na₂S] = 0.03/1

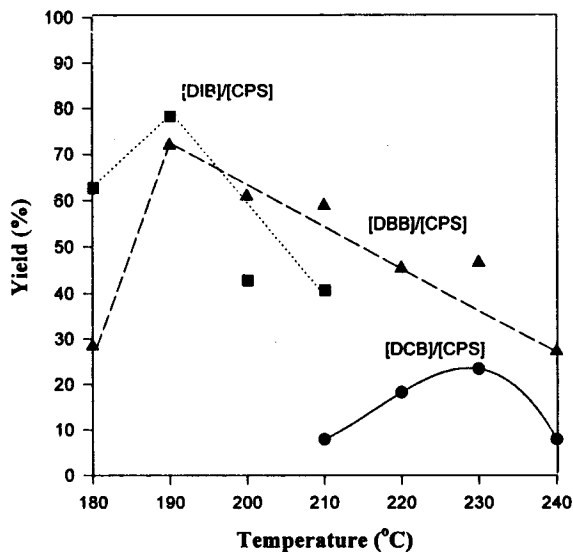


Fig. 1. Change of yield of PPS/PPSS copolymer with reaction temperature.

수율(70.8%) 및 분자량(6,050 g/mol)이 최고치를 나타냈으며 [DIB]/[CPS] 공단량체 조합에 의한 PPS/PPSS 공중합체도 190°C에서 수율(77.7%) 및 분자량(3,990 g/mol)이 최고치를 나타냈다.

Fig. 1에서 PPS/PPSS 공중합체의 수율은 [DBB]/[CPS] 및 [DIB]/[CPS] 공단량체 조합을 쓴 경우 낮은 온도인 190°C에서 최고로 나타났으며 [DCB]/[CPS] 공단량체 조합의 경우는 이보다 높은 온도인 230°C에서 최고 수율이 나타났다. 또 Fig. 2에서 PPS/PPSS 공중합체의 최고 분자량은 [DBB]/[CPS] 및 [DIB]/[CPS] 공

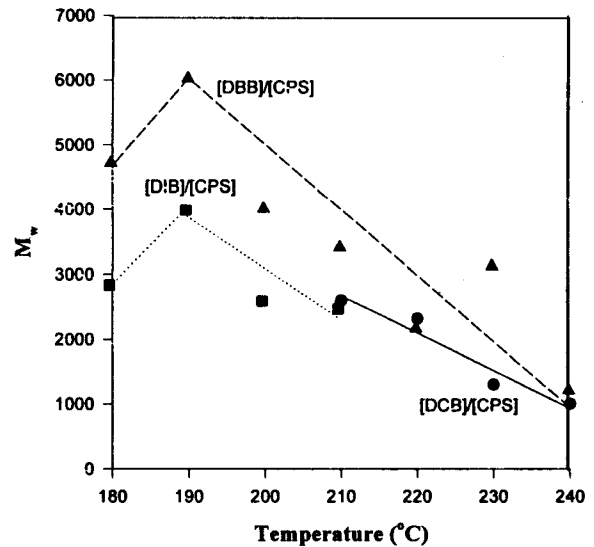


Fig. 2. Change of molecular weight of PPS/PPSS copolymer with reaction temperature.

단량체 조합을 사용한 경우 190°C에서 각각 6,050 g/mol, 및 3,990 g/mol로서 [DCB]/[CPS] 공단량체 조합 보다 높게 나타났다. 이것은 [DCB]/[CPS] 공단량체 조합의 경우 DCB와 전자끄는기를 가진 CPS의 thiolate anion에 대한 반응성 차이가 커 S_NAr 반응기구에 의한 정상적인 polycondensation 반응이 잘 이루어지지 않는 반면에 DBB와 DIB는 DCB보다 좋은 이탈기를 가지고 있으므로 CPS와의 thiolate anion에 대한 반응성의 차이가 줄어들기 때문에 낮은 온도에서도 수율 및 중합체의 분자량이 증가하는 것으로 생각되었다.

3.2. [DBB]/[CPS] 단량체 공급비의 영향

CPS 공단량체의 mol 비를 30 mol%로 고정한 앞의 Table 1의 결과에서 PPS/PPSS 공중합체를 형성할 수 있는 공단량체 중 [DBB]/[CPS] 조합이 sodium sulfide와 반응하여 최고의 수율 및 분자량을 나타내었으므로 이 실험에서는 반응온도를 190°C로 고정하고 [DBB]/[CPS] 공단량체 공급비의 영향에 대해 조사를 하였다. Na₂S/[DBB + CPS] 단량체 mol비를 1:1, 단량체 농도를 1 mol/L NMP, 첨가제로서 물의 함량을 Na₂S 1 mol 대비 9 mol, NaOH 함량은 Na₂S 1 mol 대비 0.03 mol, 반응 온도를 190°C, 반응 시간을 5hr로 고정하고 [DBB]/[CPS] mol비를 10/90~90/10까지 변화시키면서 PPS/PPSS 공중합 반응을 수행하였다. Table 2 및 Fig. 3에서 PPS/PPSS 공중합체의 분자량은 CPS 단량체의 공급비가 10 mol%일 때 8,330 g/mol로 최고치를 나타내었으며 수율은 CPS의 공급비가 50 mol%에서 최저를 나타내었다. CPS 단량체의 공급비가 10 mol%에서 PPS/PPSS 공중합체의 분자량이 homo-PPS의 분자량 보다 큰 것은 PPS의 구조에 sulfone기를 포함하는 CPS 반복 단위가 포함됨에 따라 NMP 용매 내에 용해도가 증가되어 성장하는 고분자 사슬의 premature precipitation이 방지하는 것에 기인한 것으로 생각되었다. 그러나 thiolate anion에 대해 DBB보다 반응성이 큰 CPS의 공급비가 더 이상 증가하게 되면 반응성이 큰 CPS가 먼저 반응하고 남은 DBB 단량체와 thiolate 활성기와의 반응성의 차이가 사슬 길이에 관계없이 등반응성을 가정한 축중합 반응 조건을 충족시키지 못하므로 생성물의 분자량은 급속히 감소하게 된다고 해석하였다.

[DBB]/[CPS] mol비를 10/90~90/10까지 변화시키면서 얻은 PPS/PPSS 공중합체들의 열적 성질을 DSC로 조사 하였으며 결과를

Table 2. Effect of Monomer Feed Ratio(DBB/CPS) on the Yield and Molecular Weight of PPS/PPSS Copolymers

Sample NO.	Feed Ratio (DBB/CPS mole %)	Yield (%)	M _w	MWD
Homo-PPS ^a	100/00	93.3	4,810	4.25
PPS/SS-16	90/10	72.2	8,330	6.11
PPS/SS-6	70/30	70.8	6,050	4.29
PPS/SS-17	50/50	46.5	4,860	3.93
PPS/SS-18	30/70	68.5	4,330	4.00
PPS/SS-19	10/90	73.2	5,460	4.33
Homo-PPSS	00/100	87.2	4,890	3.07

Reaction Conditions : [DBB + CPS]/[Na₂S] = 1/1
 Monomer Conc. : 1 mol/L
 [H₂O]/[Na₂S] = 9/1
 [NaOH]/[Na₂S] = 0.03/1
 Reaction Temp = 190°C
 a : Reaction Temp. = 210°C

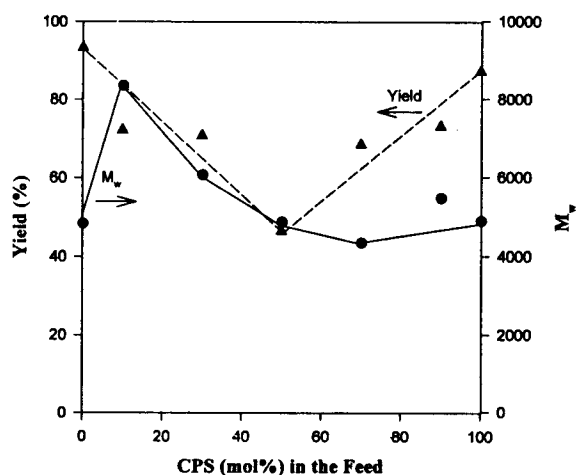


Fig. 3. Change of yield and molecular weight of PPS/PPSS copolymer with CPS(mol%) in the feed.

Table 3에 나타내었다. Table 3에서 bulky하고 강한 극성의 sulfone기를 가지는 PPSS 단독 중합체는 T_m이 나타나지 않아 무정형 고분자임을 확인하였으며 T_g는 193.8°C로 높게 나타났다. CPS의 공급비가 30 mol% 이상으로 중합된 PPS/PPSS 공중합체들에 있어서 sulfone기의 영향으로 T_m이 관찰되지 않았다. 그러나 CPS 공급비가 10 mole%인 PPS/PPSS-16 시료의 경우 ΔH_f로부터 판정한 결정화도는 PPS 단독 중합체 대비 약 11% 감소하여 큰 차이가 없었으나 T_g는 약 15°C 상승하고 T_m은 약 10°C 감소하여 가공 및 사용시 열적 성질이 향상되는 것을 볼 수 있다.

3.3. PPS/PPSS 공중합체의 고분자량화

Phillips Petroleum사의 중합법을 이용하여 합성되는 PPS 및 유사 중합체에 있어서 중요한 점의 하나는 PPS의 고결정성 및 높은 내열성을 유지하면서 고분자량의 PPS계 재료를 얻는 방법의 개발이다. 이를 위하여는 DCB 또는 DBB 단량체를 주성분으로 하고 반응 온도를 높여 중합반응을 수행할 필요가 있다. 따라서 NMP 용매 내에 단량체 전체의 농도를 1 mol/L, Na₂S/(DCB + CPS) 또는 Na₂S/(DBB + CPS) mole비를 1/1, 첨가제로 물의 함량을 Na₂S

Table 3. Effect of Monomer Feed Ratio(DBB/CPS) on the Thermal Properties of PPS/PPSS Copolymers

Sample NO.	Feed Ratio (DBB/CPS mole %)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)
Homo-PPS ^a	100/00	69.9	100.5	277.5	53.1
PPS/SS-16	90/10	95.7	132.9	266.8	47.3
PPS/SS-6	70/30	119.8	-	-	- ^b
PPS/SS-17	50/50	152.6	-	-	- ^b
PPS/SS-18	30/70	175.8	-	-	- ^b
PPS/SS-19	10/90	189.4	-	-	- ^b
Homo-PPSS	00/100	193.8	-	-	- ^b

Reaction Conditions : [DBB + CPS]/[Na₂S] = 1/1
 Monomer Conc. : 1 mol/L
 [H₂O]/[Na₂S] = 9/1
 [NaOH]/[Na₂S] = 0.03/1
 Reaction Temp = 190°C
 a : Reaction Temp. = 210°C
 b : Not observed

Table 4. Effect of Monomer Feed Ratio on the Yield and Molecular Weight of PPS/PPSS Copolymers

Sample NO.	Feed Ratio (DCB/CPS mole %)	Yield	M _w	MWD
Homo-PPS	100/00	84.3	3,980	4.15
PPS/SS-20	95/05	73.1	3,910	4.09
PPS/SS-21	90/10	49.8	2,330	3.05
PPS/SS-22	80/20	23.2	1,400	2.19
PPS/SS-23	70/30	7.9	1,000	2.54
PPS/SS-24	60/40	0.2	707	2.37

Sample NO.	Feed Ratio (DBB/CPS mole %)	Yield	M _w	MWD
Homo-PPS	100/00	91.3	7,480	4.31
PPS/SS-25	95/05	82.5	10,300	12.28
PPS/SS-26	90/10	74.5	6,710	6.73
PPS/SS-27	80/20	59.6	2,860	3.70
PPS/SS-28	70/30	26.1	1,240	3.03
PPS/SS-29	60/40	17.5	1,400	2.86

1 mol 대비 9 mol, NaOH 함량을 Na₂S 1 mol 대비 0.03 mol로 하고 중합온도를 240°C로 높여 DCB/CPS(또는 DBB/CPS) mole비를 95/05~60/40 mol%로 변화시키면서 얻어진 PPS/PPSS 공중합체의 수율 및 분자량을 Table 4 및 Fig. 4, 5에 나타내었다. Table 4와 Fig. 4에서 [DCB]/[CPS] 및 [DBB]/[CPS] 공단량체 중 CPS의 함량이 증가함에 따라 PPS/PPSS 공중합체의 수율이 감소하는 것을 볼 수 있으며 공단량체로 DBB를 사용한 경우가 DCB보다 수율의 감소가 적게 나타났다. Fig. 5에서 [DBB]/[CPS] 공단량체 조합을 사용한 PPS/PPSS 공중합체는 분자량이 [DCB]/[CPS] 공단량체의 경우 보다 높게 나타났으며 특히 [DBB]/[CPS]의 공급비가 95/5 mol%일 때 PPS/PPSS 공중합체는 PPS 단독 중합체보다 분자량이 높게 나타나 PPS 단독 중합체의 고결정성 및 내열성을 유지한 채 PPS 단독 중합체의 결정의 하나인 중합도를 향상시킬 수 있는 방법으로 이용될 수 있다고 생각되었다.

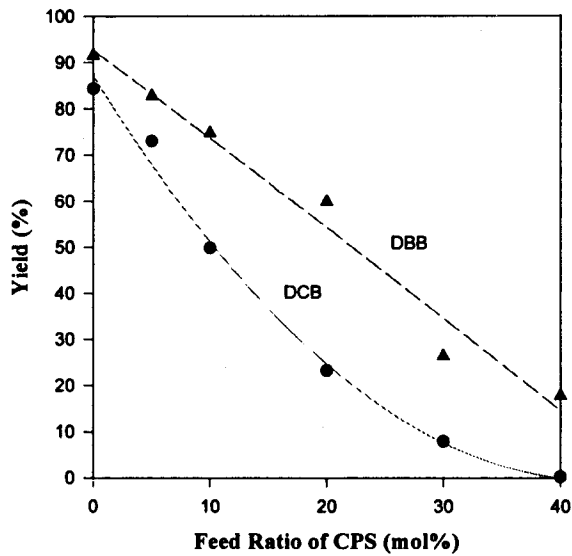


Fig. 4. Change of yield of PPS/PPSS copolymer with feed ratio of CPS and different comonomer : (▲) DBB; (●) DCB as comonomer.

4. 결 론

p-Dichlorobenzene(DCB), *p*-dibromobenzene(DBB), *p*-diiodobenzene(DIB) 및 4-chlorophenyl sulfone(CPS)를 사용하여 Phillips Petroleum사의 중합방법으로 poly(phenylene sulfide-co-phenylene sulfide sulfone), PPS/PPSS 공중합체를 합성하고 공중합 반응 특성과 합성된 공중합체 들의 구조 및 열적 성질에 대해 조사하였다. PPS/PPSS 공중합체의 수율은 [DBB]/[CPS] 및 [DIB]/[CPS] 공단량체 조합의 경우 [DCB]/[CPS] 공단량체 조합보다 낮은 온도인 190°C에서 최고 수율을 나타내었다. [DBB]/[CPS] 단량체 공급비의 영향에있어서는 CPS의 공급비가 10 mol%일 때 생성된 PPS/PPSS 공중합체의 분자량이 8,330 g/mol로 가장 높게 나타났다. CPS 단량체의 공급비가 30 mol% 이상일 경우 생성되는 PPS/PPSS 공중합체는 T_m 을 나타내지 않았으나, CPS의 공급비가 10 mol%일 때 얻어진 PPS/PPSS 공중합체 시료의 경우는 T_g 는 약 15°C 증가하고 T_m 은 약 15°C 감소하여 열적 성질이 향상되는 것을 볼 수 있었다. 또 중합 온도를 240°C로 고정하고 [DBB]/[CPS]의 공급비를 95/5 mol%로 하여 얻어진 PPS/PPSS 공중합체는 PPS 단독 중합체보다 분자량이 높게 나타나 PPS 단독 중합체의 고결정성 및 내열성을 유지한채 PPS 단독 중합체의 결점의 하나인 중합도를 향상시킬 수 있는 방법으로 이용될 수 있다고 생각되었다.

참 고 문 헌

1. J. M. Margolis, "Engineering Thermoplastics", Marcel Dekker (1985).
2. L. S. Park, S. C. Lee and J. I. Nam, *Polymer*, **37**, 1339-1343

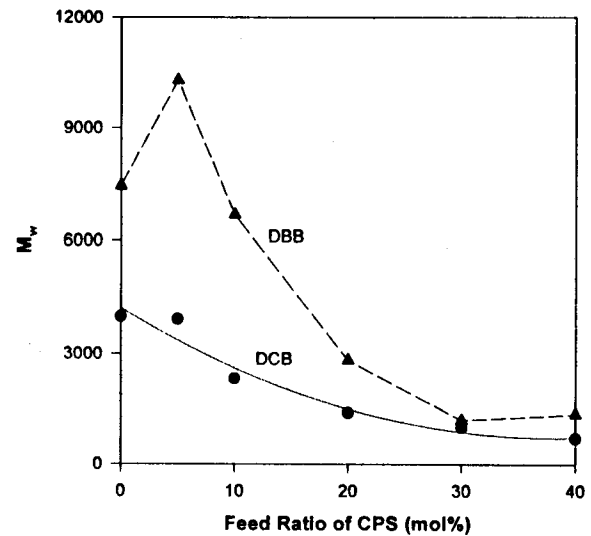


Fig. 5. Change of molecular weight of PPS/PPSS copolymer with feed ratio of CPS and different comonomer : (▲) DBB; (●) DCB as comonomer.

- (1992).
3. L. S. Park, et. al., *Polymer(Korea)*, **16**, (1992).
4. S. C. Lee and L. S. Park, *Polymer(Korea)*, **19**, (1995).
5. R. W. Campbell and L. E. Scoggins, U. S. Patent, 3,869,434 (1975).
6. A. D. MacCallum, *J. Org. Chem.*, **13**, 154(1948).
7. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, and H. A. Smith, *J. Polym. Sci.*, **58**, 351(1962).
8. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr., U. S. Patent, 3,354,129(1967).
9. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr., US Patent, 3,524,835 (1970).
10. M. Wejchan-Judek and B. Perkowska, *Polym. Deg. & Stab.*, **38**, 261(1992).
11. R. G. Rohlfing, U. S. Patent, 3,717,620(1973).
12. M. M. Ito, M. Onda, S. Ona, and H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1484(1990).
13. R. W. Campbell and H. D. Yelton, U. S. Patent, 4,024,118 (1977).
14. R. W. Campbell and J. T. Edmonds, Jr., U. S. Patent, 4,038,259(1977).
15. R. W. Campbell, U. S. Patent, 3,919,177(1975).
16. Y. Iizuka, T. Iwasaki, T. Katto, Z. Shiiki, U. S. Patent, 4,645,826(1987).
17. J. S. Scoggin, U. S. Patent, 3,793,256(1974).
18. W. Koch and W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **184**, 779(1983).
19. D. R. Fahey and C. E. Ash, *Macromolecules*, **24**, 4242(1991).