

PPS와 Poly(arylene sulfide)s의 중합반응 특성 및 열적성질

이 수 창 · 박 이 순[†]

경북대학교 고분자공학과

(1995년 7월 3일 접수)

Polymerization Behavior and Thermal Properties of PPS and Poly(arylene sulfide)s

Soo-Chang Lee and Lee-Soon Park[†]

Department of Polymer Science,

Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received July 3, 1995)

요 약 : Sodium sulfide nonahydrate (SS)를 p-dichlorobenzene (DCB)과 중합시켜 poly(p-phenylene sulfide), PPS를 그리고 4-chlorophenylsulfone (CPS) 또는 4,4'-dichlorobenzophenone (DCBP)와 중합시켜 poly(p-phenylene sulfide sulfone), PPSS 및 poly(p-phenylene sulfide ketone), PPSK를 각각 합성하고 중합온도, 단량체 몰비, 중합제내 물의 함량 등이 중합체들의 수율 및 분자량에 미치는 영향을 비교 조사하였다. 이들 중합체의 분자량은 1-chloronaphthalene을 이동상으로 고온(210°C) GPC를 사용하여 측정하였고, 열적 성질은 DSC 및 TGA로 조사하였다. 먼저 중합온도에 있어서는 PPS가 250°C에서 최고 수율을 보인 반면, PPSS 및 PPSK는 200°C에서 최대 수율을 나타내었다. 단량체 몰비에 있어서는 [SS]/[DCB]의 몰비가 0.75/1~1.25/1로 변하여도 83% 이상의 높은 수율을 나타낸 PPS의 경우와는 달리, PPSK(특히 PPSS)는 매우 민감하게 수율이 변하였다. 또 첨가제로서 물 함량이 변함에 따라 PPS 및 PPSK는 크게 수율이 변하지 않았지만 PPSS는 $[H_2O]/[SS]=4.5/1$ 이하에서는 중합체가 얻어지지 않았으며 13.5/1에서 최고 분자량을 보였다. DSC 열분석으로부터 PPSK($T_m=344^\circ\text{C}$)는 PPS($T_m=279^\circ\text{C}$)와 마찬가지로 결정성 고분자이었고 PPSS($T_g=201^\circ\text{C}$)는 무정형 고분자였다.

Abstract : Poly(p-phenylene sulfide), PPS and related polymers such as poly(p-phenylene sulfide sulfone), PPSS and poly(p-phenylene sulfide ketone), PPSK were prepared from sodium sulfide (SS) and three different comonomers p-dichlorobenzene (DCB), 4-chlorophenylsulfone (CPS), and 4,4'-dichlorobenzophenone (DCBP), respectively, employing N-methyl pyrrolidinone (NMP) as solvent under high temperature (250~290°C) and pressure (120~180 psi). The molecular weight of polymers were determined by high temperature (210°C) GPC with 1-chloronaphthalene as eluent against polystyrene standards. The thermal transition temperatures and thermal stability of polymers, were studied by DSC and TGA. PPS showed maximum yield at 250°C of reaction temperature, whereas PPSS and PPSK which have electron-withdrawing groups gave maximum yield at 200°C. As for the stoichiometry of comonomers, PPS exhibited highest yield of 83% in the range of $[SS]/[DCB]=0.75/1\sim 1.25/1$. The yield of PPSK and especially PPSS were highly sensitive to stoichiometric ratio of $[SS]/[DCBP]$ and $[SS]/[CPS]$ decreased sharply. As for the content

of water as additive in the reaction mixture, PPS and PPSK showed maximum yield at $[H_2O]/[Na_2S]=9/1$. PPSS could not be obtained under $[H_2O]/[Na_2S]=4.5/1$, but the maximum yield was shown at $[H_2O]/[Na_2S]=13.5/1$. From the DSC study, PPS and PPSK were crystalline materials with $T_m=279$ and $T_m=344^\circ\text{C}$, respectively. PPSS was amorphous material with only T_g being detected at 210°C .

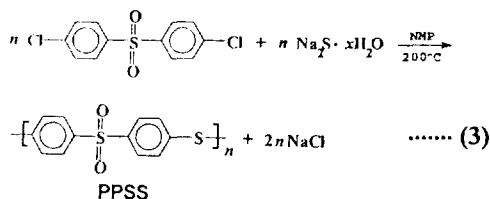
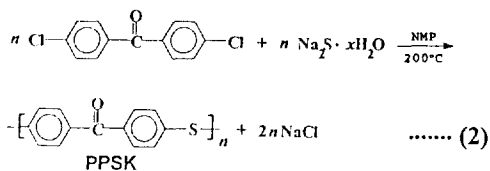
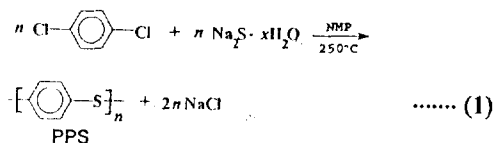
Keywords : poly(*p*-phenylene sulfide), poly(arylene sulfide)s, reaction conditions, thermal properties.

서 론

Poly(*p*-phenylene sulfide), PPS는 우수한 내열성과 내화학약품성 때문에 각종 성형품, 전기 전자 부품 등의 용도로 이용되고 있다.¹⁻³ PPS 혹은 유사 중합체들의 합성법으로는 Lenz 등에 의해 발표된 *p*-halophenylthiolate copper salt의 자기축합 반응,⁴ Tsuchida의 aromatic disulfide 산화 중합법,^{5,6} Wang과 Hay에 의해 발표된 diaryl disulfide의 열중합법⁷ 등이 있다. 공업적으로 중요한 합성법은 Phillips Petroleum사에서 개발된 *p*-dichlorobenzene과 sodium sulfide를 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 용매를 사용하여 250°C 이상의 고온, 고압하에서 중합시키는 방법이다.¹⁻³

최근에는 PPS(식 1)뿐 아니라 poly(*p*-phenylene sulfide ketone), PPSK(식 2), poly(*p*-phenylene sulfide sulfone), PPSS(식 3)와 같은 poly(arylene sulfide)s라는 통칭명으로 불리우는 PPS 유사 중합체에 대한 연구들이 보고되고 있다.^{8,9} 이 중에서 PPSS는 Phillips Petroleum-Toray사에 의해 최근 상업화가 되었으며, Amorvon으로 명명된 PPS와 PPSS의 블록 공중합체도 Dainippon Ink Chemical사에 의해 개발되었다. 또 Senn은 PPSS와 PPSK 공중합체의 합성에 대하여 보고하였다.¹⁰

본 연구에서는 공업적으로 중요한 Phillips 중합법을 이용하여 PPSS와 PPSK를 중합시킬 때 PPS 중합 반응과의 차이점, 공중합 반응성 및 생성된 중합체들의 분자량, 열적 성질에 대해 조사하였다.



실 험

시 약. 본 실험에 사용된 sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)와 *p*-dichlorobenzene은 Aldrich Chemical Co.의 시약급을, 그리고 PPS 유도체들의 합성에 사용된 4-chlorophenyl sulfone (Aldrich Chemical Co.)과 4,4'-dichlorobenzophenone (Tokyo Kasei Organic Chemicals)도 각각 시약급을 그대로 사용하였다. 반응 용매인 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)는 선경 인더스트리(주)에서 제공받은 것을 calcium hydride (CaH_2)를 넣고 감압 증류한 후 사용하였다. 또한 중합체의 회수에 사용된 메탄올과 아세톤은 덕산

화학공업 (주)의 시약급을 사용하였고, 부산물인 NaCl의 세척에는 탈이온수를 사용하였다.

PPS, PPSS 및 PPSK 중합 반응. PPS 및 유도체들(PPSS, PPSK)의 합성은 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수를 탈수한 후 중합 반응시키는 경우와 탈수하지 않거나 여분의 물을 첨가하여 반응시키는 경우로 나누어 실험하였고, 아래의 반응절차는 PPSS 및 PPSK의 합성에도 유사하게 적용되었다.

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수를 탈수한 후 반응시키는 경우에는 먼저 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol)을 150 mL의 NMP 용매에 녹여서 아르곤 가스 순환 튜브, 온도 조절기, Dean-Stark trap이 장치된 250 mL 삼구 플라스크에 넣고 185°C까지 가열하여, 일정량의 결정수를 제거하였다. 이때 Dean-Stark trap을 통해 회수된 물의 양은 탈수하려고 하는 결정수의 양과 거의 일치하였다. 이 Na_2S /NMP 용액을 아르곤 가스 차단하에서 테프론 테입으로 보호된 고내열성 Viton O-ring을 장치한 내용적 350 mL인 bomb형 스테인레스 반응기(내경 7.3 cm, 외경 8.2 cm, 깊이 10.5 cm)에 넣고 약 120°C로 냉각시켰다. 여기에 50 mL의 NMP에 p-dichlorobenzene (p-DCB) 0.05 mol을 용해한 용액을 가하고 반응기를 닫은 후 실리콘 오일 중탕에 넣고 일정한 반응온도에서 정해진 시간 동안 교반하면서 반응시켰다.

한편, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수를 탈수하지 않거나 여분의 물을 첨가하는 경우는 200 mL NMP 용매와 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mole), p-dichlorobenzene (또는 4-chlorophenyl sulfone, 4,4'-dichlorobenzophenone) (0.05 mole), 첨가제로서의 물을 아르곤 분위기 하에서 차례로 반응기에 넣고 반응시켰다.

일정 반응 시간후, 반응기를 오일 중탕에서 꺼내고 흐르는 물로 급냉하여 반응을 중단하였다. 반응물을 1 L의 메탄올(PPSS와 PPSK인 경우는 아세톤)과 1 L의 탈이온수(80°C)에 반복 세척하고 진공 오븐에서 100°C로 12시간 이상 건조한 후 수율 측정 및 분석에 사용하였다.

중합체의 확인, 분자량 측정 및 열적성질. 합성

된 PPS, PPSS 및 PPSK 단독 중합체들은 KBr을 사용하여 FT-IR (Midac 사)로 특성 피이크들을 확인하였다. PPS의 경우 1,460 cm^{-1} 와 1,560 cm^{-1} 에서 C=C stretching vibration 피이크 및 820 cm^{-1} 에서 C-H bending vibration 피이크가 나타났다. PPSS는 PPS의 IR 스펙트럼과 비교하여 $-\text{SO}_2-$ stretching vibration에 의한 강한 흡수 피이크가 1,324 cm^{-1} 및 1,158 cm^{-1} 에서 관찰되었으며, PPSK는 1,651 cm^{-1} 에서 $-\text{CO}-$ 의 stretching 피이크로부터 중합체를 확인하였다.

Poly(p-phenylene sulfide), PPS : 3062($\nu_{\text{C-H}}$), 1560, 1460($\nu_{\text{C=C}}$), 820($\delta_{\text{C-H}}$)

Poly(p-phenylene sulfide sulfone), PPSS : 3071($\nu_{\text{C-H}}$), 1572, 1470($\nu_{\text{C=C}}$), 1324, 1158(ν_{SO_2}), 816($\delta_{\text{C-H}}$)

Poly(p-phenylene sulfide ether), PPSE : 3062($\nu_{\text{C-H}}$), 1562, 1461($\nu_{\text{C=C}}$), 1280($\nu_{\text{C=O}}$), 816($\delta_{\text{C-H}}$)

합성된 중합체의 분자량은 Shodex GPC column (AT-80M/S)과 UV 검출기가 장치된 고온 gel permeation chromatograph (Senshu Scientific Co. Ltd., SSC VHT-7000)을 사용하여 측정하였다. 컬럼 온도 210°C, 유속 1.0 mL/min의 조건하에서 이동상으로 1-chloronaphthalene을 사용하여 분석을 하였으며 폴리스티렌 표준시료를 사용하여 검량 곡선을 얻었다.

한편 생성된 중합체의 열분석을 위하여는 DSC (DuPont 2000 thermal analyzer)를 사용하였다. DSC 측정에 있어서 열이력을 제거하기 위하여 T_m (melting temperature)보다 30°C 높은 온도까지 20°C/min로 가열(1st run)하여 1분간 등온 처리한 후 액체질소로 급냉시키고 다시 20°C/min로 승온(2nd run)하여 열곡선을 얻었다. 그리고 2nd run에서 20°C/min로 냉각하여 T_{mc} (melt crystallization temperature)를 얻었다. DSC 분석에 있어서 시료의 열용량 변화 (ΔC_p)의 절반이 일어나는 온도를 T_g (glass transition temperature)로 정하

였고 결정화 피이크와 용융 피이크의 위치와 면적을 측정하여 최대 피이크에서의 온도를 T_c 와 T_m 으로 결정하였으며 피이크의 면적을 각각 ΔH_c 와 ΔH_m 으로 사용하였다.

결과 및 고찰

Phillips 중합법에 의한 PPS의 합성은 저전환율에서 고분자량의 중합체가 얻어지고, 중합 반응이 단량체 당량비에 민감하지 않는 점 등 통상의 축중합 반응과는 다른 거동을 나타낸다.^{11,12} 이를 설명하기 위하여 라디칼 양이온¹³ 혹은 라디칼 음이온¹⁴ 중합 기구들이 제안되었다. 그러나 최근 Fahey 등은^{11, 15} 모델 화합물들을 이용한 반응속도론 연구를 통하여 PPS의 중합 반응이 phenylthiolate anion에 의한 할로젠 치환 방향족 화합물들의 S_NAr (nucleophilic aromatic substitution) 기구로 진행하며, 통상의 축중합으로부터 벗어나는 거동을 보이는 것은 고분자 성장 단계에 따라 S_NAr 반응성이 다르기 때문임을 보였다. PPS 중합 반응의 경우 중합온도, 단량체 몰비, 중합계내 물의 함량 등이 PPS의 수율 및 중합도에 영향을 미친다. 여기에서는 이러한 반응 조건이 PPSS, PPSK의 중합반응에 어떻게 영향을 미치는지를 PPS와 비교 조사하였다.

중합온도 및 단량체 몰비의 영향. Philips 중합법에 따라 sodium sulfide (SS)와 p-dichlorobenzene (DCB)로부터 PPS(식 1), 4,4',-dichlorobenzophenone (DCBP)로부터 PPSK(식 2), 4-chlorophenylsulfone (CPS)로부터 PPSS(식 3)를 합성할 때 중합온도, 단량체 몰비, 중합계내 첨가제로서 물의 함량 등이 중합반응에 영향을 미친다. 따라서 단량체 농도를 0.25 mol/L, 중합시간을 4hr, 단량체 몰비([SS]/[DCB], [SS]/[CPS], [SS]/[DCBP])들을 각각 1:1, 중합계내 첨가제로서 물의 양을 $[H_2O]/[SS]=9/1$ 로 고정하고 (즉 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 결정수만이 존재함) 중합온도를 바꾸었을 때 PPS, PPSS, PPSK 중합 수율의 변

화를 Fig. 1에 나타내었다. PPS는 최대 수율이 250℃에서 얻어지는 반면 PPSS와 PPSK는 최대 수율이 약 200℃ 정도로 낮게 나타났다. 이것은 Phillips사 방법에 의한 PPS 및 PPSS, PPSK들의 중합 반응이 S_NAr 기구로 진행된다는 것을 반증하고 있다. 즉 S_NAr 기구에 의한 중간체 구조 (식 4)에서 X=sulfone, ketone인 경우 중간체에 생성되는 음전하의 안정화로 활성화와 에너지가 낮아지므로 PPSS, PPSK의 경우 PPS보다 낮은 온도에서 수율이 극대를 나타내게 되는 것으로 해석할 수 있다. Fig. 1에서 PPS의 경우 190℃에서 수율이 10% 미만으로 낮는데 비해 PPSS는 62%, PPSK는 91%의 높은 수율을 나타내었다. PPSK는 중합온도가 250℃로 높아져도 수율의 감소가 적으나 PPSS는 중합온도가 240℃로 높아지면 수율이 48%로 현저히 감소되는데, 이것은 PPSK가 고결정성이고 내열성이 무정형인 PPSS보다 훨씬 더 높는데¹⁰ 기인한 것으로 생각된다. 한편 PPSS

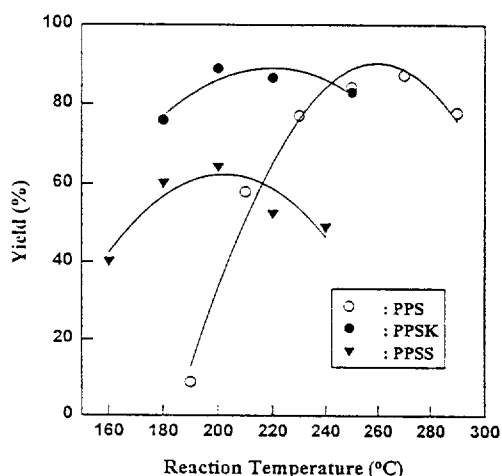
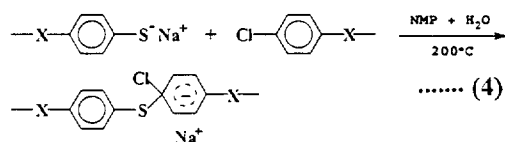


Fig. 1. Effect of reaction temperature on the yield of PPS, PPSS, and PPSK.

와 PPSK 둘 다 200℃ 부근에서 수율의 극대를 보이는 것은 같으나, PPSS가 PPSK보다 수율이 전반적으로 낮은 것은 뒤에 논의하는 첨가제로서 물의 영향에서 보듯이 PPSS의 경우 반응계내 첨가제로서 물의 함량이 $[H_2O]/[SS]=9/1$ 의 비율에서 최적이지 아니기 때문이다.

다음으로 중합 온도를 250℃, 단량체 농도를 0.25 mol/L, 중합 시간을 4hr, 중합계내 첨가제로서 물의 함량을 $[H_2O]/[SS]=9/1$ 로 고정하고, 단량체 몰비 $[SS]/[DCB]$, $[SS]/[CPS]$, $[SS]/[DCBP]$ 를 각각 0.5/1에서 1.5/1까지 변화시키면서 PPS, PPSS, PPSK를 중합한 경우 단량체 몰비와 수율의 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 폴리에스테르, 폴리아미드 등 축중합 반응의 경우 중합도는 단량체 당량비에 매우 민감하게 변한다. 그러나 Fig. 2에서 보듯이 PPS의 경우 당량비를 0.75에서 1.25로 변화시켜도 83% 이상의 높은 수율을 나타내었으며, PPS 중합 반응의 특징을 재확인할 수 있었다.^{11,15} 한편 PPSS의 경우는 $[SS]/[CPS]$ 몰비가 0.75/1 및 1.25/1인 경우 1.0/1.0 때보다 수율이 반 이상 감소하며 0.5/1 및 1.5/1의 경우는 수율이 거의 영에 가깝게 나타났다. Fahey 등의 실험 결과에 의하면¹¹ PPS의 중합반응에서 모델 친핵체로 sodium benzenethiolate를 썼을 때 S_NAr 반응성이 2량체의 모델 화합물인 1-chloro-4-(phenylthio)benzene에 대해서는 6.0×10^{-3} 인 반면 단량체인 1,4-dichlorobenzene에 대해서는 $1.75 \times 10^{-3} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 으로 약 3배 정도 차이를 나타내었다. PPSS 중합반응이 PPS보다 단량체 몰비에 민감한 것은 강한 친전자성인 술폰기의 영향이 지배적이므로, 단량체와 그 이상 중합체들간 반응성 차이가 상대적으로 매우 적은 것과 관계가 있다고 생각되었다. 즉 PPS처럼 단량체와 그 이상 중합체들간 반응성 비의 차가 클수록 통상의 축중합 거동으로부터의 벗어나는 정도가 크게 된다. PPSK에 있어서는 케톤 연결기의 친전자성이 술폰보다 작으므로 중합반응의 $[SS]/[DCBP]$ 단량체 몰비에 대한 영향이 PPS와 PPSS의 중간

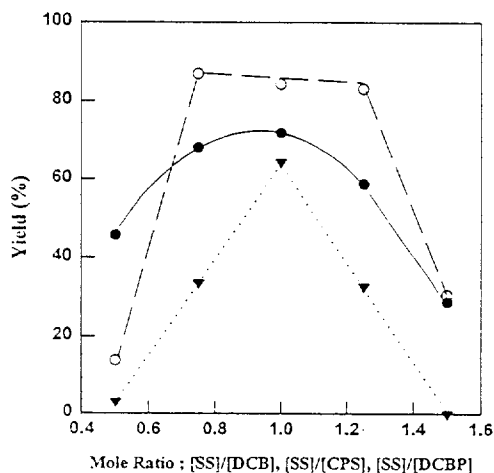


Fig. 2. Effect of monomer mole ratio on the yield of PPS (○), PPSS (▼), and PPSK (●).

에 상당하는 거동을 보인다고 해석하였다.

첨가제로서 물의 영향. Phillips 사 중합법으로 PPS를 중합할 때 단량체인 $Na_2S \cdot xH_2O$ 를 NMP 용매에 넣고 가열 용해하면 NMP 용매중의 일부가 가수분해되어 sodium 4-(N-methylamino)-butanoate (SMAB)가 생성되고 이것이 NaSH와 결합하여 실험식 $Na_2S \cdot NMP \cdot H_2O$ 로 나타낼 수 있는 SMAB/NaSH 혼합물이 S_NAr 반응의 초기 친핵체로 작용함이 알려져 있다.^{11,15} 또 Phillips 사 중합법으로 PPS 혹은 PPSS, PPSK와 같은 poly(arylene sulfide)s의 합성에서 중합계내에 단량체인 $Na_2S \cdot xH_2O$ 의 결정수 이외에 오히려 첨가제로서 일정량의 물을 더하면 생성되는 중합체의 분자량을 증가시킬 수 있음이 특허 문헌에 보고되어 있다.¹⁶ 이 경우 물은 중합계 내 용매의 성질을 변화시키게 된다.

따라서 중합온도를 PPS의 경우는 250℃, PPSS 및 PPSK의 경우는 200℃로 하고, 단량체 농도를 0.25 mol/L, 중합 시간을 4hr, $[SS]/[DCB]$, $[SS]/[CPS]$, $[SS]/[DCBP]$ 단량체 몰비를 각각 1:1로 고정하고, 중합계 내 물의 함량을 Na_2S 1몰 대비 1.5에서 22.5 몰의 범위까지 변화시키면서 중합체 수율의 변화를 조사하였다.

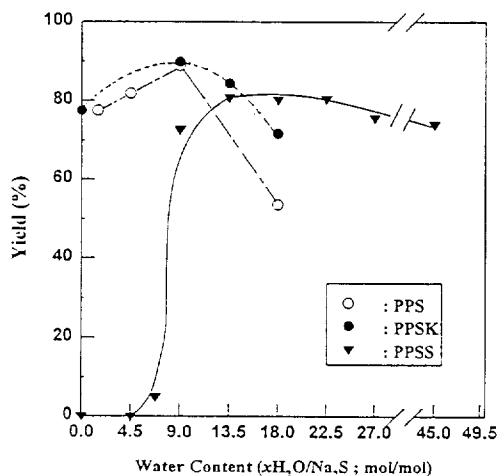


Fig. 3. Effect of water as additive on the yield of PPS(○), PPSS(▼), and PPSK(●).

Fig. 3에서 보듯이 PPS 및 PPSK는 첨가제로서 물의 양이 $[H_2O]/[SS]=9:1$ 에서 최대 수율을 보였다. 그러나 PPSS는 PPS, PPSK와는 달리 첨가제로서 물의 함량이 $[H_2O]/[SS]=4.5/1$ 이하에서는 중합체가 얻어지지 않았으며 $[H_2O]/[SS]=7/1$ 부터 소량의 PPSS가 얻어지기 시작하여 $[H_2O]/[SS]=13.5/1$ 에서는 수율이 81%로 최대로 나타내었으며 그 이상에서는 수율이 감소하였다. 여기에서 PPSS의 경우 물의 함량이 $[H_2O]/[SS]=4.5/1$ 이하에서는 중합체가 얻어지지 않는 것은 식(4)에서 $X=\text{sulfone}$ 인 경우 전자 당김이 강하므로 친핵체인 thiolate anion의 반응성(nucleophilicity)이 저하되었기 때문으로 생각할 수 있다. 그러나 물의 양이 $[H_2O]/[SS]=9:1$ 정도로 증가되면 반응 용매계의 극성이 증가되어 친핵체인 thiolate anion의 Na^+ counter 이온이 solvent separated 상태에 도달하여 친핵 반응성이 증가되므로 PPSS의 수율이 급격히 증가되는 것으로 해석할 수 있다. 한편 PPS, PPSS, PPSK의 중합에 있어서 첨가제로서 물의 양을 최적 조건보다 많이 넣어줄 경우를 비교하여 보면, PPS와 PPSK는 $[H_2O]/[SS]=9/1$ 이상에서는 수율이 급격히 줄어드는 반면 PPSS는 $[H_2O]/[SS]=45/$

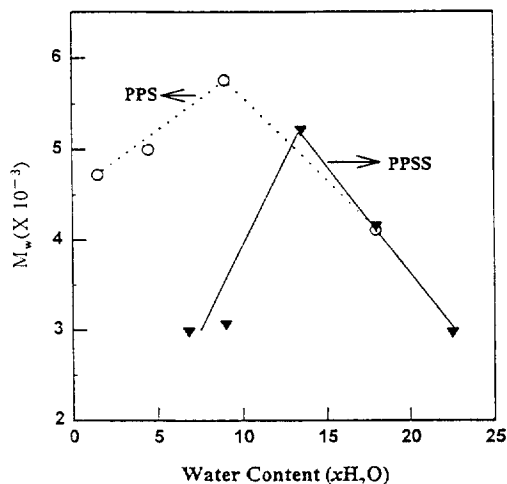


Fig. 4. Effect of water content on M_w of PPS(○) and PPSS(▼).

1 즉 용매내 $NMP/H_2O=5/1$ (wt%)의 비율이 되어도 75% 정도로 높은 수율을 유지하였다. 이것은 NMP 용매에 H_2O 가 첨가됨에 따라 성장하는 PPS와 PPSK 사슬의 용해도 감소가 PPSS보다 빨리 진행되어 중합 활성점을 상실하기 때문이라고 설명할 수 있다.

중합계내 첨가제로서 물의 함량을 변화시키면서 얻어진 중합체들의 분자량을 고온 GPC로 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 PPS 및 PPSS의 경우 첨가제로서 물의 최적 함량은 각각 $[H_2O]/[SS]=9/1$ 및 $13.5/1$ 로 나타났다. PPSS의 경우 Fig. 3에서 $[H_2O]/[SS]=13.5/1$ 에서 22.5/1까지 중합 수율은 80% 이상을 유지하지만 중합체 분자량은 Fig. 4에서 $[H_2O]/[SS]=13.5/1$ 에서 최대치를 보이고 그 이상에서는 현저히 감소되었는데 여기에서도 성장하는 PPSS 사슬의 침전이 분자량을 낮추는 원인으로 작용한다고 생각되었다. PPSK의 경우는 중합수율은 측정되나 고결정성이므로 1-chloronaphthalene 용매에 $210^\circ C$ 에서도 용해되지 않아 GPC 분자량 측정을 할 수 없었다.

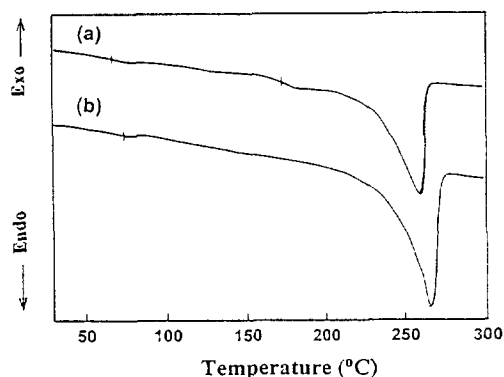
PPSS의 공중합 반응. $Na_2S \cdot 9H_2O$ 를 NMP 용매에 용해하고 DCB 및 CPS 공단량체를 도입하여 PPS-PPSS 공중합을 시도하였다. Table 1에서

Table 1. Yield and GPC Molecular Weight Data of CPS/DCB/Na₂S Copolymerization Samples^a

Sample No.	Feed Mole Ratio (CPS/CDB)	Yield (%)	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n
PPS-4 ^b	0/100	83.6	5.6	3.2
PSC-6	5/95	64.8	3.7	3.0
PSC-5	10/90	48.0	2.6	2.8
PSC-8	20/80	20.7	1.9	3.3
PSC-9	30/70	5.4	—	—

^b PPS-4 sample is a PPS homopolymer.^a Reaction condition: reaction temp. (250°C), reaction time (4hr), monomer conc. (0.5 mole/L NMP), dehydration of Na₂S.9H₂O to 1.5 H₂O/Na₂S level was conducted.**Table 2.** DSC and TGA Thermal Data of PPS, PPSS, and PPSK

	Poly-mers	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{cc} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{mc} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{mc} (J/g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g)
DSC Data	PPS	74.0	111.7	24.2	249.1	58.4	279.4	66.4
	PPSS	201.3	—	—	—	—	—	—
	PPSK	—	—	—	322.4	57.41	344.4	52.9
TGA Data	Polymers	Degradation Starting Temp. ($^{\circ}\text{C}$)			Maximum Degradation temp.($^{\circ}\text{C}$)		% of Residue at 985 $^{\circ}\text{C}$	
	PPS	493.5			560.9		30.7	
	PPSS	496.1			567.8		35.2	
	PPSK	521.3			582.9		55.1	

**Fig. 5.** DSC thermogram of CPS/DCB/sodium sulfide: (a) PSC-5 sample([CPS]/[DCB]=10/90) and (b) PSC-6 sample([CPS]/[CDB]=5/95).

체 들이 얻어진다고 생각되었다.

PPS, PPSS, PPSK 중합체의 열적 성질.

PPS, PPSS 및 PPSK 단독 중합체 들의 열적 성질을 DSC 및 TGA로 조사하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. PPS와 PPSK는 고결정성으로서 T_m 이 각각 279.4°C 및 344.4°C에서 관찰되었다. PPSK의 경우 사슬 강직성이 커 T_g 및 T_{cc} 가 20°C/min의 승온속도 실험에서 관찰되지 않았다. PPSS는 무정형으로서 201.3°C에서 T_g 만이 관찰되었다.

PPS의 경우 분해 시작온도와 최대 분해속도를 나타내는 온도는 각각 494°C와 561°C인 반면에 PPSK는 521°C와 583°C로 나타났다. 그러므로 PPSK는 PPS보다 우수한 내열성을 가지고 있으며, 985°C에서의 잔류량도 55%로서 PPS의 31%보다 높게 나타났다. 그리고 PPSS는 496°C에서 분해가 시작되어 568°C에서 최대 분해속도를 나타내었고 985°C에서의 잔류량은 35%로서 PPS와 유사한 열 안정성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2541 (1976).
2. H. W. Hill, Jr. and D. G. Brady, *Chem. Tech.*, **49**,

[CPS]/[DCB] 단량체 비를 5/95에서 30/70까지 CPS 단량체를 증가시키에 따라 수율 및 분자량이 급속히 감소함을 볼 수 있다. 이것은 술폰기 포함한 CPS 단량체의 thiolate anion에 대한 반응성이 DCB 단량체보다 10⁵이상 크기 때문에¹¹ DCB 단량체의 공중합 반응에의 참여가 제한되기 때문이다. [CPS]/[DCB]=5/95 및 10/90 단량체 조성을 공중합한 시료들(PSC-6 및 PSC-5)의 DSC 열곡선(Fig. 5)을 보면 PSC-6의 경우 PPS와 유사하게 T_g 는 75°C 부근에서 나타나고 T_m 은 266°C에서 관찰되나 PSC-5의 경우는 T_g 가 75°C 및 170°C 부근에서 두개 관찰되고 T_m =257°C로 약간 저하하였다. 따라서 PPS-PPSS형 공중합체의 합성시 공단량체중 CPS의 함량이 많아지면 공중합체라기보다 단독 중합체의 혼합물에 가까운 중합

- 33 (1977).
3. J. N. Short and H. W. Hill, Jr., *Chem. Tech.*, **2**, 481 (1972).
4. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, and H. A. Smith, *J. Polym. Sci.*, **58**, 351 (1962).
5. E. Tsuchida, H. Nishide, K. Yamamoto, M. Jikei, and H. Nishide, *Macromolecules*, **22**, 4138 (1989).
6. E. Tsuchida, F. Suzuki, E. Shouji, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 1057 (1994).
7. Z. Y. Wang and A. S. Hey, *Macromolecules*, **24**, 333 (1991).
8. K. R. Lyon, J. E. McGrath, and J. F. Geibel, *Polym. Mat. Sci. & Eng.*, **65**, 249 (1991).
9. V. R. Durvasula, F. A. Stuber, and D. Bhattacharjee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 661 (1989).
10. D. R. Senn, *J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem.*, **32**, 1175 (1994).
11. D. R. Fahey and C. E. Ash, *Macromolecules*, **24**, 4242 (1991).
12. L. S. Park et al., *Polymer(Korea)*, **13**, 866 (1989).
13. W. Koch and W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **184**, 779 (1983).
14. V. Z. Annenkova et al., *Vysokomol. Soed., Ser. B*, **28**, 137 (1986).
15. D. R. Fahey, H. D. Hemsley, C. E. Ash, and D. R. Senn, *Polym. Mat. Sci. & Eng.*, **67**, 468 (1992).
16. Kureha et al., U. S. Pat. 4,645,826 (1977), to Kureha Co..