Polymer(Korea) Vol. 22, No. 4, pp 553-558(1998)

폴리페닐렌설파이드케톤의 중합특성 및 열적성질

김무송 · 임학상* · 서관호†

경북대학교 고분자공학과, *세명대학교 환경공학과

(1998년 3월 5일 접수)

Polymerization Characteristics and Thermal Properties of Poly(phenylene sulfide ketone)

Moo-Song Kim, Hak-Sang Lim*, and Kwan-Ho Seo†

Dept. of Polymer Sci., Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

**Dept. of Environmental Engineering, Semyung University, Jechon, Chungbook 390-230, Korea*

†*e-mail : khseo@bh.kyungpook.ac.kr*

(Received March 5, 1998)

요 약: 주쇄에 극성기를 가지고 있어서 폴리페닐렌설파이드(PPS)보다 높은 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m)을 가지는 폴리페닐렌설파이드케톤(PPSK)을 *N*-methyl-2-pyrrolidinone용매하에서 sodium sulfide와 4,4′-dichloro-benzophenone으로 합성하였다. PPSK합성시 중합조건(중합시간, 중합온도, 단량체 몰비, sodium sulfide의 결정수)의 변화에 따른 중합거동을 점도와 수율을 중심으로 조사하였다. 또한 중합시 sodium benzoate와 lithum acetate와 같은 첨가제의 영향은 없는 것으로 나타났다. PPSK의 열적성질을 DSC와 TGA를 이용하여 조사하였으며 T_g와 T_m은 각각 110 ℃, 335 ℃이며 최대분해온도는 약 580 ℃로 나타났다.

ABSTRACT: In this study, poly(phenylene sulfide ketone) [PPSK] was synthesized by reacting sodium sulfide with 4,4′-dichloro-benzophenone in *N*-methyl-2-pyrrolidinone. The effect of water, polymerization temperature, polymerization time, and stoichiometric ratio of monomers on the polymerization behavior of PPSK were investigated. From the study of polymerization behavior in the syntheses of PPSK with Phillips process, optimum polymerization condition was deterimined in view of inherent viscosity and conversion. There is no effect of additives such as sodium benzoate and lithum acetate. Thermal properties of PPSK synthesized were investigated with DSC and TGA in nitrogen atmosphere. T_g of PPSK was appeared at 110 ℃ and T_m was 335 ℃ (2nd run). The maximum degradation temperature is about 580 ℃ with a heating rate of 30 ℃/min.

Keywords: *poly(phenylene sulfide), poly(phenylene sulfide ketone).*

서 론

폴리페닐렌설파이드(PPS)는 벤젠 고리와 황원자가 교대로 결합되어 있는 단순한 구조를 가진 열가소성 수지로서 열안정성 및 기계적 성질이 뛰어나며 우수한 내약품성 및 난연성을 가지고 있어 성형품, 코팅, 복합체 등 다양한 용도로 그 수요가 증대되고 있다.[1-3] PPS는 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)을 중합용매로 하여 *p*-dichloro-benzene과 sodium sulfide를 반응시켜서 제조되며[4,5] 1973년 Phillips Petroleum사에서 "Ryton"이라는 상품명으로 최초로 상업화되었다. 그러나 PPS는 실제 응용시 내충격성이 약한점이 단점으로 나타났고 이같은 단점을 보완해 주기 위해서 PPS를 중합한 후 산소존재 하에서 가열 경화시키거나 유리섬유 등의 강화제를 첨가하여 사용하는 방법이 시도되었다.[6-9] 이외에도 1,2,4-tri-

chlorobenzene (TCB)과 같은 가지 혹은 가교구조를 형성할 수 있는 다관능성 단량체를 소량 첨가하여 중합함으로써 분자량을 증가시켜 내충격성을 개선시키려는 연구가 발표되었다.[10] 이와 병행하여 PPS와 구조가 유사한 PPS계 유도체를 합성함으로써 PPS가 갖는 장점을 가지면서 단점을 개선하려는 시도도 이루어지고 있다.[11]

PPS계 유도체의 종류로는 폴리페닐렌설파이드에테르 (PPSE), 폴리페닐렌설파이드설폰 (PPSS), 폴리페닐렌설파이드케톤 (PPSK), 폴리비페닐렌설파이드 (PBPS) 등이 있다. 이들 유도체 중에서 특히 PPSK의 경우는 주쇄의 페닐기 사이에 극성기 (C=O기)가 존재하기 때문에 분자간의 인력이 커져서 PPS보다 높은 유리전이온도 (T_g)와 용융온도 (T_m)를 가지게 되고, 따라서 높은 온도범위에서 사용될 때 우수한 열안정성을 보일 것으로 예상된다.

PPSK의 합성에 관한 연구로는 1980년대 초에 Mukgerjee 등이 dimethylformamide (DMF)를 용매로 하여 PPSK를 중합하고 전기적 성질을 조사하여 전도성 고분자로서의 가능성에 관한 연구를 발표했으며[12] 1989년 Durvasula 등은 *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidinone (CHP)과 diphenyl sulfone (DPS)을 중합용매로 이용하여 PPSK를 합성할 때 중합용매의 종류에 따른 점도와 수율의 변화를 보고하였다.[13] 이외에도 4,4′-dichloro-benzophenone과 bis(4-chlorophenyl)sulfone의 조성을 변화시키면서 NMP 용매하에서 NaSH와 반응시켜 얻은 공중합체의 열적 성질을 조사한 보고가 있다.[14] 그러나 PPS 및 PPS계 유도체의 중합에서 널리 사용되어지는 Phillips process에 대한 연구결과는 대부분이 특허로[15-17] 발표되어 있으므로 PPSK를 Phillips process로 합성할 때 중합조건에 관한 연구가 필요하다.

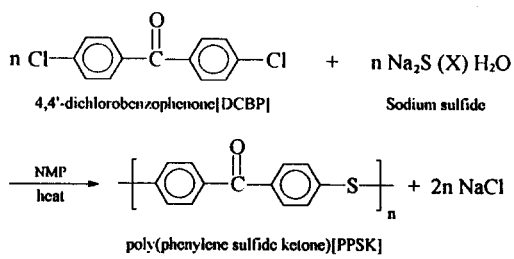
본 연구에서는 PPSK를 Phillips Petroleum사의 중합방법으로 NMP를 용매로 사용하여 중합할 때, 중합조건의 변화에 따른 중합수율과 점도를 측정하여 최적 중합조건을 조사하였고, 또한 합성된 PPSK의 열적성질을 함께 조사하였다.

실 험

시약. 본 실험에서 단량체로 사용된 4,4′-dichlorobenzophenone (DCBP)과 첨가제로 사용되어진 lithium acetate dihydrate ($LiAc \cdot 2H_2O$) 및 sodium benzoate ($C_6H_5CO_2Na$)는 Aldrich Chemical사의 시약급을 정제없이 사용하였으며 또 다른 단량체인 sodium sulfide ($Na_2S \cdot 5H_2O$)는 Showa Chemical사의 것을 사용하였다. 중합시 용매로 사용되어진 NMP는 공업용을 수회 반복정제하여 사용하였으며 미반응 단량체 제거를 위해서 사용된 아세톤과 점도측정시 용매로 사용한 황산은 덕산화학공업의 시약급을 사용하였다. 중합후 부산물로 생성되는 NaCl의 제거에는 증류수를 사용하였다.

중합. PPSK의 합성경로를 Scheme 1에 나타내었다. 먼저 동몰의 sodium sulfide와 DCBP 일정량을 NMP 150 mL와 함께 고압반응기에 넣고 반응기 내를 아르곤 기류로 치환하였다. 그후 밀폐된 반응기 내부를 교반시키면서 210, 220, 230, 240, 250 ℃ 중합온도에서 일정시간 동안 중합하였다. 중합이 완료된 후 미반응 단량체를 제거하기 위해서 반응혼합물을 아세톤에 침전시켰다. 그후 부산물로 생성된 염 및 수용성 물질을 제거하기 위해서 끓는물로 수 회 반복 세척하였다. 최종적으로 얻어진 중합체를 진공건조기에서 100 ℃로 72시간 건조시켰다.

또한 PPSK중합 반응시 반응기 내부에 존재하는 물의 영향을 살펴보기 위해 sodium sulfide의 결정수를 탈수시키는 과정을 거쳤다. 먼저 NMP 150 mL와 sodium sulfide 일정량을 Dean-stock trap과 condenser, 아르곤 gas-line이 장치된 3구 플라스크 (300 mL)에 넣은 후 내부를 아르곤 기류로 치환시키고 150 ℃까지 가열하면서 얻어지는 물의 양을 측정하여 결정수가 완전히 제거될 때까지 가열하였다. 그 후 결정수가 제거된 sodium sulfide/NMP 용액과 동몰의 DCBP를 고압반응기에 넣고 중



Scheme 1

류수를 첨가하여 반응계의 물의 양을 조절한 후 앞서와 같은 방법으로 중합을 실시하였다.

중합체의 분석. 중합된 PPSK의 고유점도(inherent viscosity)는 Ubbelohode 점도계를 사용하여 시료 0.5 g을 95 wt% 황산 50 mL에 녹여서 30 ℃에서 측정하였다. 합성된 PPSK 중합체의 적외선 분광분석은 충분히 세척후 건조한 중합체의 분말을 Midac FTIR을 사용하여 측정하였다. 중합체의 열적성질은 DuPont thermal analyzer DSC-2000 및 thermogravimetric analyzer TGA-2100을 이용하여 측정하였다. DSC측정은 질소기류 하에서 20 ℃/min의 승온속도로 하였다. 먼저 합성된 PPSK의 결정을 완전히 용융시키기 위해 T_m보다 30 ℃ 이상의 온도에서 3분간 등온처리한 후 급냉시키고 다시 승온하는 과정에서 중합체의 T_g와 cold crystallization temperature (T_{cc}) 및 T_m을 조사하였다. TGA는 질소기류하에서 상온부터 700 ℃까지 30 ℃/min의 승온속도로 온도를 상승시키면서 온도변화에 따른 무게변화 및 잔류량를 각각 조사하였다.

결과 및 고찰

합성된 중합체의 혼합물을 아세톤과 증류수를 사용해서 충분히 세척하여 미반응 모노머를 완전히 제거한 후 건조하여 중합체를 얻었다. Fig. 1에는 합성된 PPSK의 IR-스펙트럼을 나타내었다. 그림에 나타나 있듯이 1655 cm^{-1}에서의 C=O기 특성 피크와 800-840 cm^{-1}에서의 -S-기 특성 피크가 존재하는 것으로 PPSK의 합성을 확인하였다.[18,19]

PPSK의 제조에 영향을 미치는 인자로 중합온도, 중합시간, 단량체 몰비, 중합계 내의 물의 양 및 첨가제를 들 수 있다. 따라서 이러한 중합조건들의 변화에 따른 수율과 점도의 변화를 조사하였다.

Fig. 2에는 PPSK 제조시 중합시간을 4시간, $Na_2S\cdot5H_2O$/DCBP의 몰비를 1/1로 고정하고 중합온도를 210, 220, 230, 240, 250 ℃로 변화시킬 때 중합체의 수율과 점도의 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 중합온도가 변화함에 따라 수율은 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며 점도는 중합온도 230 ℃에서 가장 높게 나타났다. 1991년 Lyon 등은 PPSK의 중합온도는 250 ℃가 유리하다고 보고하고[20] 있으

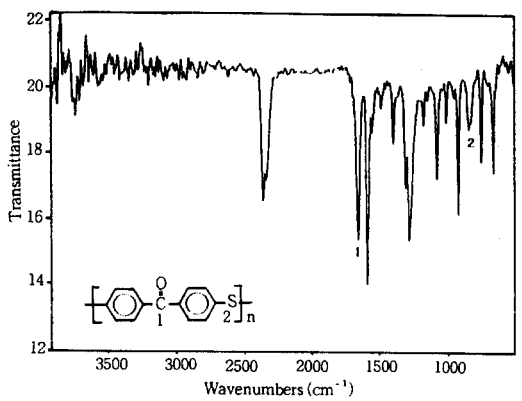


Figure 1. IR spectrum for poly(phenylene sulfide ketone).

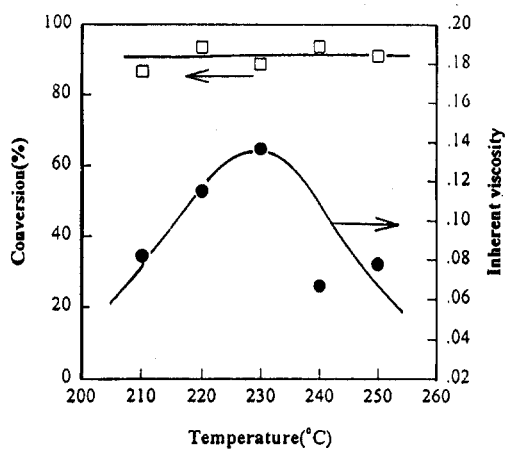


Figure 2. Effect of reaction temperature on the conversion and inherent viscosity of PPSK: $Na_2S\cdot5H_2O$ was used, reaction time 4 h, mole ratio Na_2S/DCBP=1/1.

나 본 연구에서는 250 ℃에서 보다 오히려 230 ℃에서 중합한 경우가 높은 점도를 나타내었다. 본 연구의 결과를 240 ℃이상에서 PPS를 중합하는 것이 수율과 점도면에서 유리하다는 보고와[21] 비교해 본다면, PPSK의 경우는 주쇄의 반복단위내에 있는 두 개의 페닐기 사이에 존재하는 C=O기의 극성이 말단의 반응성을 증가시킬 것으로 추정되어진다. 따라서 PPS의 경우보다 낮은 온도에서 중합한 경우가 최고 점도를 갖는 것이 아닌가 생각된다. 230 ℃이상의 온도에서는 중합반응 이외의 부반응의[22] 증가로 인해 점도가 감소하는 것으로 추정된다. 위와 같은

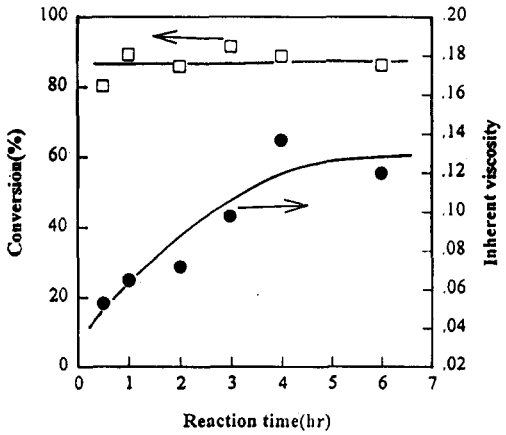


Figure 3. Effect of reaction time on the conversion and inherent viscosity of PPSK. $Na_2S \cdot 5H_2O$ was used, reaction temperature 230 ℃, mole ratio Na_2S/DCBP=1/1.

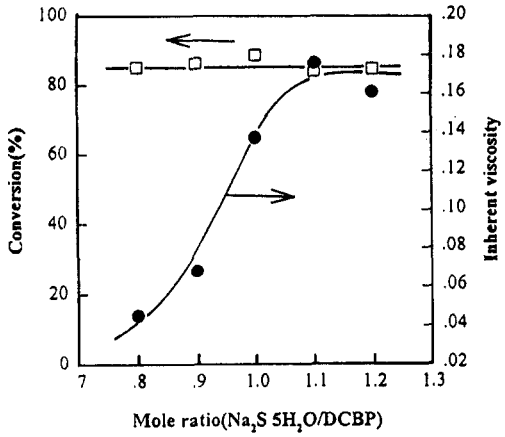


Figure 4. Effect of mole feed ratio on the conversion and inherent viscosity of PPSK. $Na_2S \cdot 5H_2O$ was used, reaction temperature 230 ℃, reaction time 4 h.

중합조건에서 수율과 점도를 동시에 고려해 볼 때 230 ℃가 가장 유리한 중합온도라고 생각되어진다.

위의 중합조건에서 다른 조건은 동일하게 하고 중합온도를 230 ℃로 했을 때, 중합시간의 변화에 따른 수율과 점도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것과 같이 얻어진 중합체의 점도는 중합시간이 길어짐에 따라 증가하나 수율은 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 반응시간이 가장 짧은 0.5시간의 경우에서도 높은 수율을 나타내는 것은 중합체의 빠른 초기 중합반응 속도 때문으로 생각된다. 중합시간이 4시간보다 짧은 경우는 빠른 초기 중합속도로 인해 수율은 높다. 그러나 생성된 중합체의 용매에 대한 낮은 용해도 때문에 계속적인 중합반응을 하지 못하는 것같다.

Fig. 4에는 230 ℃에서 4시간동안 PPSK를 중합할 때, sodium sulfide와 DCBP의 공급조성 변화에 따른 점도와 수율의 변화를 나타내었다. 본 연구의 조성변화 범위내에서는 수율이 거의 일정하게 나타났으나 중합체의 점도는 sodium sulfide가 DCBP보다 많이 들어간 경우가 높게 나타났다. 이는 이미 보고된 특허와[10] 반대의 결과를 나타내며, sodium sulfide의 매우 흡습성이 큰 성질로 인해 수분 및 산소와 반응하여 생성된 불순물의 양을 고려하지 못하여 공급조성과 반응가능한 단량체간의 조성이 차이가 나기 때문으로 추정된다. 본 연구의 결과는 Durvasula

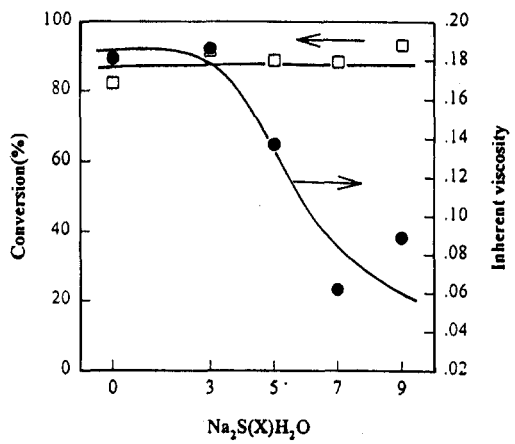


Figure 5. Effect of crystal waters of sodium sulfide on the conversion and inherent viscosity of PPSK; mole ratio Na_2S/DCBP=1/1, reaction time 4 h, reaction temperature 230 ℃.

등의[13] 연구결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 5에는 230 ℃에서 4시간동안 PPSK를 중합할 때 sodium sulfide 결정수양의 변화에 따른 중합체 점도와 수율을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 sodium sulfide의 결정수의 양은 수율에는 영향을 미치지 않으나, 중합체의 점도는 sodium sulfide 결정수의 양이 적을수록 높게 나타났다. PPS계 유도체의 중합에서 중합계내에 존재하는 물은 sodium

Table 1. Effect of Additives on the Conversion and Inherent Viscosity of PPSK

sample	additives	conversion (%)	inherent viscosity[a]
PPSK-3	None	89	0.12
PPSK-18	Lithium acetate	91	0.10
PPSK-19	Sodium benzoate	87	0.11

[a] Conc. : 0.1 g PPSK/10 mL 95 wt% sulfuric acid at 30 ℃; Reaction condition : reaction temperature, 230 ℃; reaction time, 4 h; crystal water, $Na_2S \cdot 5H_2O$; mole ratio, sodium sulfide/DCBP = 1/1.

sulfide 및 NMP와 complex를 형성하여 중합반응에 관여한다고[22] 알려졌으나 물의 양에 의한 영향은 명백히 밝혀지지 않았다.

한편, Fahey 등은[22] PPS의 중합이 S_NAr반응에 의한 것이라고 주장하면서 부반응 메카니즘으로 unimolecular radical nucleophilic substitution ($S_{RN}1$)반응을 배제하지 않았다. 또한 최근 Percec 등은[23] 폴리에테르케톤(PEK)의 중합반응의 경우 S_NAr반응과 $S_{RN}1$반응의 경합메카니즘을 보고하였다.

PEK와 구조가 비슷한 PPSK의 경우도 유사한 메카니즘을 따를 것으로 예상된다. PPSK의 중합계 내에 물은 complex를 형성하여 중합에 관여하기도 하지만, 친핵체로 작용하여 성장하는 중합체의 말단에 존재하는 할로겐을 제거하는 반응에 관여하는 것으로 생각된다. 따라서 일정량 이상의 물은 중합체의 성장에 불리하게 작용하여 낮은 점도를 나타내는 것으로 생각된다.

PPS제조시 분자량 향상에 기여한다고 알려진 lithium acetate와 sodium benzoate를[10] sodium sulfide와 동몰비로 첨가하여 230 ℃에서 4시간동안 PPSK를 중합할 때 합성된 중합체의 수율과 점도를 Table 1에 나타내었다.

PPSK중합시 사용되어진 첨가제에 의한 점도와 수율의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

Fig. 6에는 합성된 PPSK의 2차 DSC 그림을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 PPSK의 T_g는 110 ℃이며 T_{cc}는 148 ℃로 관찰되었고 T_m은 335 ℃로 나타났다. Senn의 보고에[14] 의하면 PPSK의 T_g는 144 ℃이고 T_m은 345 ℃라고 알려져 있으나 정확한 열분석 조건을 나타내고 있지 않아 직접적으로 비교하기는 곤란하다. 또한 합성된 시료의 최대 분해온도와 700 ℃에서 잔류량을 측정한 결과, 각각 580 ℃와 65 %로 나타났다. 비교적 높은 분해온도를 보이며 시료의 일차적인 분해후 다른 물질의 생성으로 고온에서 높은 잔류량을 보이는 것으로 추정된다.

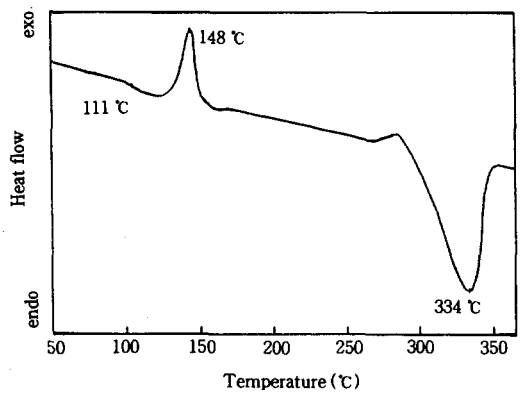


Figure 6. DSC thermogram for PPSK at a heating rate of 20 ℃/min; 2nd heating run.

결 론

본 연구에서는 PPS계 유도체 중의 하나인 폴리페닐렌설파이드케톤(PPSK)을 중합조건의 변화에 따른 중합거동을 점도와 수율을 중심으로 조사하였다.

PPSK의 중합시 중합온도 230 ℃, 중합시간 4시간, 단량체의 몰비는 sodium sulfide가 과량으로 들어갔을 때 더 높은 점도의 중합체를 얻을 수 있으며 반응계 내의 물의 함량이 낮을수록 높은 점도를 나타냈다. PPS와는 달리 첨가제에 의한 영향은 없는 것으로 나타났으며 실험범위 내에서 수율은 큰 변화없이 전체적으로 높게 나타났다.

PPSK의 T_g는 111 ℃이고 T_m은 335 ℃로 높은 온도가 나타났으며 700 ℃까지 가열했을 때 최대 분해온도는 583 ℃이며 이때의 잔류량은 65 %로 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 1996년 한국과학재단 특정기초연구 지원사업 (KOSEF96-0300-03-01-3)에 의해 수행되었으며 심심한 사의를 표한다.

참 고 문 헌

1. S. R. Sandler and W. Faro, "Polymer Synthesis", vol. 3, Academic Press, 1980.
2. H. W. Hill, Jr. and D. G. Brady, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 11, p. 531, John Wiley & Sons, 1988.
3. J. M. Margolis, "Engineering Thermoplastics", Marcel Dekker, 1985.
4. H. W. Hill, Jr. and D. G. Brady, *Chem. Tech.*, **49**, 33 (1977).
5. J. S. Scoggin, U. S. Patent 3,793,256 (1974).
6. D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2541 (1976).
7. J. S. Scoggin, U. S. Patent 3,793,256 (1974).
8. S. Alchar. and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 690 (1992).
9. J. M. Kenny and A. Maffezzoli, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 607 (1991).
10. R. W. Campbell and L. E. Scoggins, U. S. Patent 3,869,434 (1975).
11. K. H. Seo, L. S. Park, and J. B. Beak, *Polymer*, **34**, 2524 (1993).
12. D. Mukgerjee and P. Pramanik, *Indian J. Chem.*, **21A**, 501 (1981).
13. V. R. Durvasula, F. A. Stuber, and D. Bhattacharjee, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **27**, 661 (1989).
14. D. R. Senn, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **32**, 1175 (1994).
15. R. W. Campbell, U. S. Patent 4,016,145 (1977).
16. R. G. Gaughan, U. S. Patent 4,716,212 (1987).
17. R. W. Campbell, U. S. Patent 4,127,713 (1977).
18. E. Tsuchida, K. Yamamoto, H. Nishide, and M. Jikei, *Macromolecules*, **20**, 2316 (1987).
19. E. Tsuchida, K. Yamamoto, H. Nishide, and S. Yoshida, *Macromolecules*, **22**, 4140 (1989).
20. K. R. Lyon, J. E. McGrath, and J. F. Geibel, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **65**, 249 (1991).
21. I. Koschinski and K. H. Reichert, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 291 (1988).
22. D. R. Fahey and C. E. Ash, *Macromolecules*, **24**, 4242 (1991).
23. V. Percec, R. S. Clough, P. L. Rinaldi, and V. E. Litman, *Macromolecules*, **27**, 1535 (1994).