

Poly(phenylene sulfide)의 중합 및 첨가제의 영향에 관한 연구

박 이 순 · 서 관 호 · 장 진 규 · 권 영 환 · 한 상 규* · 차 일 훈*

경북대학교 고분자공학과 · *선경인더스트리(주) R & D Center

(1989년 7월 22일 접수)

Studies on the Synthesis of Poly(phenylene sulfide) and Effect of Additives

Lee Soon Park, Kwan Ho Seo, Jin Gyu Chang, Young Hwan Kwon,
Sang Kyoo Han,* and Il Hoon Cha*

*Department of Polymer Science, College of Engineering, Kyungpook
National University, Taegu, 702-701, Korea*

**Sunkyoung Industries, R & D Center, Suwon, Korea*

(Received July 22, 1989)

요 약 : Sodium sulfide($9H_2O$, SS)와 *p*-dichlorobenzene(DCB)을 단량체로 하고 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)을 용매로 사용하여 poly(phenylene sulfide), PPS, 를 합성하였다. 이때 중합온도, 중합시간, 단량체의 stoichiometric ratio 및 중합 첨가제들의 영향을 검토하였다. 중합수득율-시간 곡선 및 생성된 PPS 시료의 점도측정실험으로부터 PPS중합반응은 reactive intermediate polycondensation의 특성을 나타냄이 관찰되었다. 중합반응의 적정온도는 $250\sim 270^\circ C$ 였으며 첨가제들의 종류에 따라 영향을 받았다. Lithium acetate는 중합속도 및 중합도를 증가시키나, lithium chloride는 감소시킴이 관찰되었다. Benzoquinone은 용매 효과와는 반응에 큰 영향이 없었다. 생성된 PPS시료는 IR 및 DSC 분석결과 표준시료들의 성질과 잘 일치하였다.

Abstract : Poly(*p*-phenylene sulfides) were synthesized from sodium sulfide($9H_2O$) and *p*-dichlorobenzene in the *N*-methylpyrrolidone solvent. The effect of polymerization temperature, time, stoichiometric ratio of monomers and additives on the polymerization were studied. From the analysis of polymer conversion-time curve and viscosity of PPS samples, the polymerization reaction was found to deviate from the classical polycondensation. The polymerization reaction appeared to follow reactive intermediate polycondensation mechanism. The polymerization reaction was affected by the additives such as lithium acetate, lithium chloride and benzoquinone. While lithium acetate increased both polymerization rate and degree of polymerization, lithium chloride decreased both of them. Benzoquinone added in the quantity ranging from 1/10 to 1 to the monomer concentration did not affect polymerization except changing the property of reaction solvent at high concentration.

서 론

Poly(phenylene sulfide), PPS, 는 특수 엔지니어링 플라스틱의 하나로서 열적 안정성 및 기계적 강도가 높고, 내화학약품성, 난연성 및 전기적 성질이 우수하므로 전기·전자부품등 다양한 용도로 사용되고 있다.¹⁻⁴

PPS는 1897년 Grenvesse에 의해 최초로 보고되었으나, MacCallum에 의해 본격적인 연구가 시작되었다.⁵ 그후, Lenz 등이 *p*-bromothiophenol의 cuprous salt를 사용하여 self-condensation 중합법에 관해 연구를 하였으나, 잔류 copper salt의 제거에 따른 문제로 인하여 상업화되지는 못하였다.⁶ Edmonds와 Hill은 sodium sulfide와 *p*-dichlorobenzene을 단량체로, 그리고 *N*-methyl-2-pyrrolidone 과 같은 polar organic solvent를 사용하여, PPS의 합성법에 관한 특허를 발표하였다.⁸

또, 여기에 첨가제를 더하여 분자량을 증가시킬 수 있음이 잇달아 발표되었다.⁹⁻¹¹ 이러한 기초연구를 거쳐 1973년에 PPS는 Ryton이라는 이름으로 Phillips Petroleum사에 의해 처음으로 상품화되었다.

그런데, 위와같은 중합법에 의해 생성된 PPS는 다른 엔지니어링 플라스틱등과 비교하면, 분자량 및 용융점도가 상당히 낮다. 따라서 열적 및 기계적 강도가 요구되는 곳에 사용하기 위해서는 heat curing법을 사용하여 분자량을 증가시키거나,^{12,13} 또는 carbon fiber등 강화제를 첨가하여 이용된다.¹⁴ 또 PPS는 최근 AsF₅와 같은 dopant로 처리하면 높은 전기전도성을 나타냄이 알려진 후, 이 방면으로 활발한 연구가 진행되고 있다.¹⁵⁻¹⁷ 특히, 알려진 다른 전도성 고분자 물질들이 가공상의 문제점이 있는데 반하여 PPS는 쉽게 가공할 수 있는 이점이 있다.

PPS는 이와같이 응용분야에 관해서는 많은 연구가 되고 있으나, 기본적인 중합반응에 대한 연구보고는 상대적으로 드물다.

따라서, 본 연구에서는 중합온도, 중합시간 및

단량체의 stoichiometric ratio 변화에 따른 PPS의 중합반응 및 점도 변화에 관한 실험을 행하였다. 또 heat curing 과정을 거치지 않고 고분자량의 PPS를 얻기위한 첨가제의 효과 및 이와 관련하여 PPS의 중합반응 mechanism에 대해 고찰하였다.

실 험

시 약

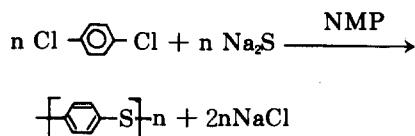
본 실험에 사용된 sodium sulfide(9H₂O), *p*-dichlorobenzene 및 반응용매의 *N*-methyl-2-pyrrolidone은 각각 Aldrich Chemical Co.의 시약급을 그대로 사용하였다. 중합반응 첨가제로 사용한 lithium acetate(2H₂O), lithiumchloride는 Aldrich Chemical Co.의 시약급이었고, benzoquinone은 Junsei사의 시약급을 사용하였다. PPS의 회수에 사용된 methanol(덕산 Chemical)은 시약급을 사용하였고, 부산물인 NaCl세척용에 사용된 물은 Milipore 정수장치를 통해 deionized water를 사용하였다. PPS의 점도측정용 용매로는 Aldrich사의 1-chloronaphthalene 시약급을 사용하였다.

중합반응

온도계, Ar gas inlet/outlet 및 Dean-Stark trap 이 장치된 250ml 둥근 삼구 플라스크에 0.125mole의 sodium sulfide(9H₂O)를 150ml *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 용매에 녹인다. Ar gas 기류하에서 용액을 200℃까지 가열하여 sodium sulfide의 결정수를 제거한다. 이때, Dean-Stark trap을 통해 나오는 결정수의 양은 가해진 sodium sulfide(9H₂O) mole 수의 9배에 해당하는 이론치와 비교하였을때 거의 일치하였다.

결정수를 제거한 sodium sulfide 용액을 내용적 350ml stainless steel bomb형 고압반응기(내경 7.3cm, 외경 8.2cm, 깊이 10.5cm)에 넣고 120℃까지 냉각시킨다. 여기에 0.125mol.의 *p*-dichlorobenzene을 100ml의 NMP에 녹인 용액을 Ar gas blanket 하에서 더한후, teflon tape로 보호된 고내열성 Viton o-ring을 장치한 반응기의 screw cap을 닫는

다. 이 반응기를 silicone oil bath에서 250℃ (혹은 기타 온도)에서 정해진 시간동안 교반하면서 반응시킨다. Sodium sulfide와 *p*-dichlorobenzene을 단량체로 한 경우 PPS의 중합 반응식은 다음과 같다.



반응온도는 고압반응기에 장치된 thermocouple을 향한 조절기에 연결하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 에서 조절하였다. Lithium acetate($2\text{H}_2\text{O}$)와 같은 첨가제를 쓴 경우에는 이를 sodium sulfide와 함께 넣어 결정수를 제거한 후 반응시켰다. Benzoquinone의 경우는 *p*-dichlorobenzene과 함께 NMP 용액을 만들어 반응시켰다.

PPS의 회수 및 정제

일정 반응시간후 반응기를 oil bath에서 꺼내고 급냉하여 반응을 중단시킨다. 반응물은 1 l의 무수 methanol에 교반하면서 부어 polymer를 침전시킨다. 공침된 NaCl을 제거하기 위해 polymer를 여과한 후 약 60℃의 deionized water에서 충분히 교반시킨 후 여과한다. 여과된 PPS를 다시 무수 methanol로 세척한 후, 80℃ 진공건조기에서 건조시키고 무게를 달아서 PPS의 수득율을 구하였다. 기기분석용 PPS 시료는 methylene chloride를 용매로 하고 Soxhlet extractor를 사용 16시간동안 oligomer등을 추출 정제하였다.

점도 측정 및 기기 분석

PPS 시료의 점도는 modified Ubbelohde 점도계를 사용하여 1-chloronaphthalene을 용매로 하고 4g/dl의 농도에서 $208 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 고정된 oil bath에서 측정하였다.

PPS시료의 열적성질은 DuPont 1090 시차주사 열분석계를 사용하여 측정하였으며, IR spectra는 Shimadzu FT-IR을 사용하여 얻었다.

결과 및 고찰

중합수득율-시간 관계의 해석

Poly(phenylene sulfide)의 중합은 중합온도, 단량체의 mole ratio, 반응 용매 및 첨가제등에 영향을 받는다. 먼저 sodium sulfide와 *p*-dichlorobenzene을 1:1로 하고 250℃에서 반응시간에 따른 중합수득율이 Fig. 1 및 Table 1에 나타나 있다.

중합수득율은 이론치 13.52g에 기준한 것이며,

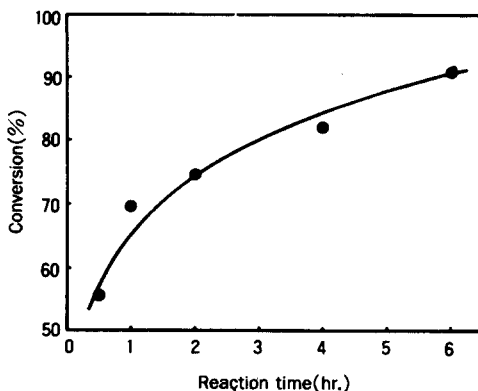


Fig. 1. Time-conversion curve of PPS sample at 250℃.

Table 1. Time-Conversion and Viscosity Data of PPS Samples

Time(min.)	Yield(g)	Conv. (%)	η_r	$[\eta]$	$\bar{M}_v$	$(\bar{DP})_v$
25	5.94	43.97	1.18	0.0423	3831.2	35.47
30	7.57	56.10	1.18	0.0432	3940.1	36.48
60	9.36	69.31	1.23	0.0545	5370.3	49.73
120	9.99	74.01	1.29	0.0658	6922.0	64.09
240	11.38	84.31	1.37	0.0822	9322.2	86.32
360	12.33	91.34	1.42	0.0927	10942.6	101.32

상대점도는 4g/dl 농도에서 5회 측정치를 평균하여 얻어졌다. 고유점도는 Solomon과 Ciuta에 의해 제안된 single point relative viscosity법으로 구하였다.

$$[\eta] = (1/C) \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} \quad (1)$$

식(1)은 polymer가 저농도일때 사용할 수 있으며,¹⁸ 특히 PPS의 경우 비교적 넓은 농도 범위에서 $\ln \eta_r / C$ 대 농도(C) 그래프의 기울기가 매우 낮으므로,¹⁹ 다른 고분자에 비해 정확도가 높다. 고유점도로부터 점도평균분자량($\bar{M}_v$)의 계산은 Mark-Houwink-Sakurada 식에 의하였으며, K와 a값은 Stacy가 보고한 값을 사용했다.¹⁹ 또, 반복 단위 분자량을 이용하여 점도평균 분자량에 기준한 중합도($\bar{DP}$)_v를 계산하였다.

$$[\eta] = KM^a \quad (2)$$

$$K = 8.91 \times 10^{-5}, a = 0.747 \quad (3)$$

점도평균 분자량에 기준한 중합도 ($\bar{DP}$)_v와 중합

수득율과의 그래프가 Fig. 2에 나타나 있다.

여기서 아래곡선은 두 종류 단량체가 1:1의 mole 비로 2차반응 kinetics를 따라 polycondensation이 일어날 때, 수평균중합도($\bar{DP}$)_n와 중합수율(P)간의 관계식 (4)를 도시킨 것이다.

$$(\bar{DP})_n = \frac{1}{1-P} \quad (4)$$

Fig. 2로부터 PPS의 생성반응은 classical polycondensation 반응으로부터 벗어나음을 알수있다. 이러한 중합수득율-($\bar{DP}$)_v와의 관계는 W. Heitz 등이 제안한 $\bar{DP}$ 가 약 20정도인 poly(phenylene sulfide)구조의 radical-cation형 reactive intermediate가 먼저 생성되고 중합수득율이 약 70%이후 부터 polycondensation 반응이 일어나는 reactive intermediate polycondensation 메카니즘으로 설명할 수 있다. Fig. 3은 점도평균 분자량에 기준한 중합도($\bar{DP}$)_v를 반응시간에 대해 도시킨 것으로 중합수득율이 높은 범위에서는 classical polycondensation의 중합거동에 따른 직선성을 보여주고

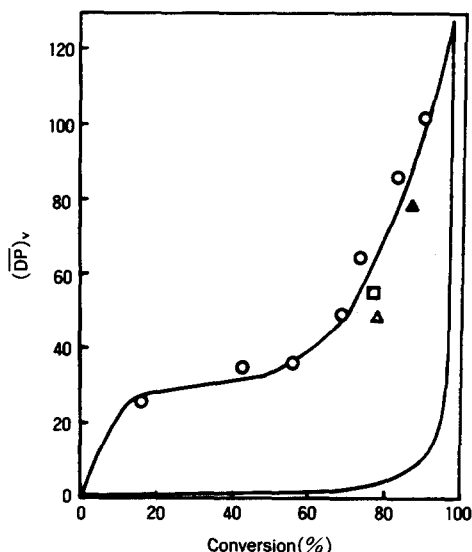


Fig. 2. Degree of polymerization ($\bar{DP}$)_v as a function of conversion at different reaction temperatures ($\square$: 230°C, $\circ$: 250°C, $\blacktriangle$: 270°C, $\triangle$: 290°C).

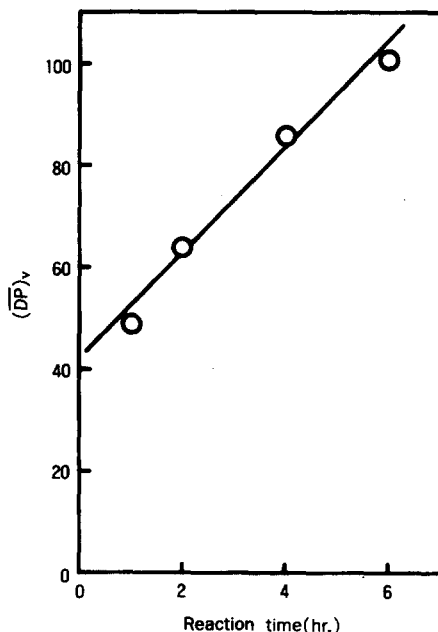


Fig. 3. Degree of polymerization ($\bar{DP}$)_v as a function of reaction time.

있다.

중합온도 및 단량체 Mole비의 영향

PPS의 중합반응은 온도에 영향을 많이 받는다. 통상의 경우 중합온도가 240℃ 이상일때 경제성있는 시간범위내에서 높은 수득율이 얻어짐이 알려져 있다.¹⁴ 본 실험에서는 단량체 mole 비를 1:1, 중합시간을 4시간으로 고정하고 중합온도에 따른 PPS의 수득율을 측정하여 Fig.4에 나타내었다.

온도가 190℃에서는 수득율이 매우 낮으며, 290℃에서 생성된 PPS는 암회색을 나타내었으며, 270℃ 부근이 최적조건으로 판단되었다. 또, 중합온도와 시간을 각각 250℃, 4시간으로 고정하고 단량체의 mole비(sodium sulfide / *p*-dichlorobenzene)를 0.5에서 1.75까지 변화시켰을때 중합수득율이 Table 2에 나타나 있다.

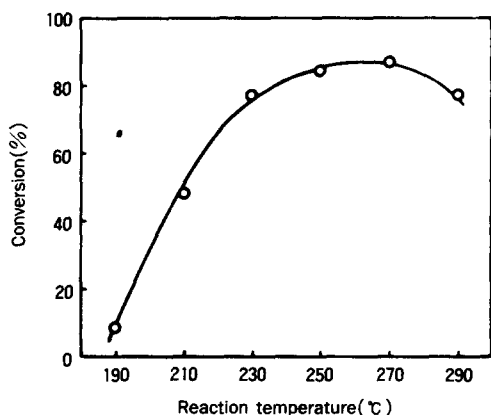


Fig. 4. Effect of reaction temperature on conversion of PPS sample.

여기에서 중합수득율은 mole 비가 0.5 및 1.75 등 현격히 벗어나는 경우를 제외하고는 거의 일정한 값을 보였는데, 이점 또한 classical polycondensation에 의한 중합거동을 벗어난 경우로서 reactive intermediate의 존재를 반증하고 있다.

중합 첨가제의 영향

PPS의 중합반응이 첨가제(polymerization modifier)의 영향을 받는다는 보고가 특허 문헌에 알려져 있다.⁹ 본 실험에서는 lithium acetate, lithium chloride 및 benzoquinone을 중합 첨가제로 사용하였으며, 중합수득율 및 상대점도의 관계가 Fig. 5, Fig. 6 및 Table 3에 나타나 있다.

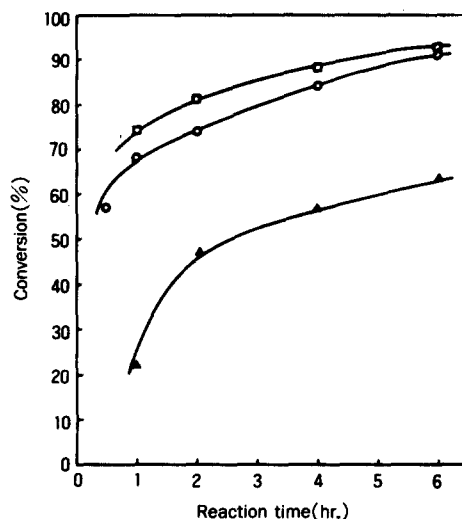


Fig. 5. Time-conversion curves of PPS samples with different additives. (□ : SS+DCB+LiAc, ○ : SS+DCB, △ : SS+DCB+LiCl)

Table 2. Effect of Stoichiometric Ratio of Monomers on Conversion of PPS

Time(hr.)	Temp.(°C)	$r = [\text{SS}] / [\text{DCB}]$	Yield(g)	Conv.(%)
4	250	0.50	0.93 ^a	13.75
4	250	0.75	8.81 ^b	86.99
4	250	1.00	11.38	84.31
4	250	1.25	11.44	84.76
4	250	1.50	11.22	83.11
4	250	1.75	4.13	30.59

^a Theo. yield=6.75

^b Theo. yield=10.13

Lithium acetate의 경우 중합수득을 및 상대점도가 무첨가제의 경우보다 증가하나, lithium chloride의 경우는 감소를 나타내었다. 이러한 현상이 첨가제의 혼합으로 인한 중합용매의 성질의 변화에 기인하는 것인지, 중합반응의 촉매 역할에 의한 것인지에 관해서는 분명치 않으며 더 많은 실험을 필요로 한다. 한가지 재미있는 현상은 benzoqui-

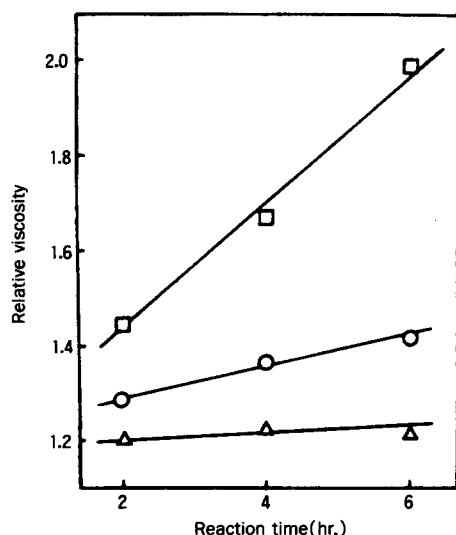


Fig. 6. Relative viscosity of PPS sample as a function of reaction time with different additives. (□ : SS+DCB+LiAc, ○ : SS+DCB, △ : SS+DCB+LiCl)

none을 첨가제로 쓴 경우, 첨가량이 sodium sulfide 단량체 농도의 1/10 mole인 경우 중합수득을 및 상대점도가 무첨가제의 경우와 거의 같았다. 그러나, benzoquinone을 sodium sulfide 단량체와 같은 mole 만큼 첨가했을 때 중합수득율은 64%로 비교적 높았으나 상대점도는 매우 낮았다. 이처럼 benzoquinone을 sodium sulfide 단량체 농도의 1/10 mole에 상당하는 양만큼 첨가하였을 경우 중합수득을 및 상대점도가 무첨가제의 경우와 거의 같음을 볼 때 benzoquinone 첨가제가 중합반응에 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 단지 고농도에서 나타나는 점도저하는 polycondensation 반응이 benzoquinone의 존재(단량체와 같은 mole시)로 인해 반응용매의 성질변화를 가져와 성장하는 polymer chain이 고분자량에 이르기전에 침전되는 현상에 기인하는 것으로 생각된다.

PPS 시료의 확인

첨가제를 사용하지 않은 경우 및 benzoquinone을 첨가한 경우, 얻어진 PPS시료의 FT-IR chart가 Fig. 7 (a)와 (b)에 나타나 있다.

둘을 비교해 볼 때 benzoquinone이 PPS의 형성에 참여한다고 생각되지 않는다.

그리고 첨가제 없이 단량체 mole 비가 1:1인 경우 얻어진 PPS시료의 DSC chart가 Fig. 8에

Table 3. Effect of Additives on Conversion and Relative Viscosity of PPS Samples

Time(hr.)	Temp.(°C)	Additive ^a	Yield(g)	Conv.(%)	η_r
2	250	—	9.99	74.01	1.29
4	250	—	11.38	84.31	1.37
6	250	—	12.33	91.34	1.42
2	250	LiCl	5.06	46.81	1.20
4	250	LiCl	6.13	56.80	1.26
6	250	LiCl	6.83	63.27	1.21
2	250	LiAc	10.96	81.20	1.44
4	250	LiAc	11.96	88.58	1.67
6	250	LiAc	12.51	92.70	1.99
4	250	Benzoquinone ^b	11.24	83.24	1.30
4	250	Benzoquinone	8.66	64.15	1.02

^a Concentration of additive is the same as sodium sulfide

^b Concentration is 1/10 of sodium sulfide on mole basis

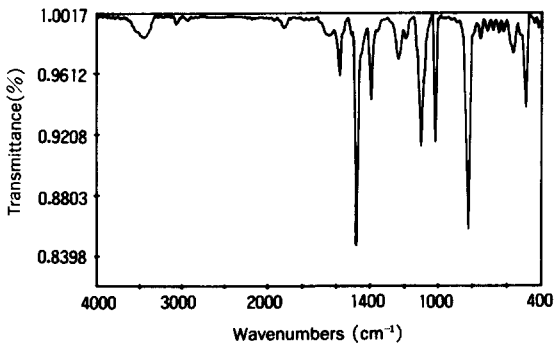
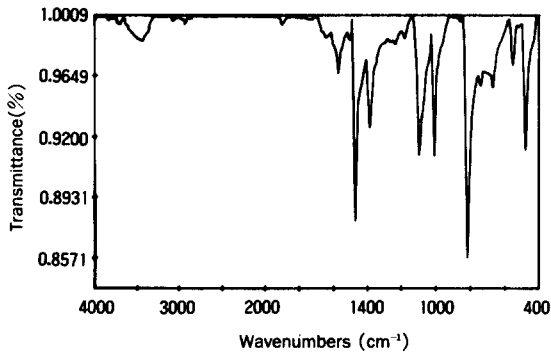


Fig. 7. (a) FT-IR spectrum of PPS without additives. (b) FT-IR spectrum of PPS with benzoquinone as additive.

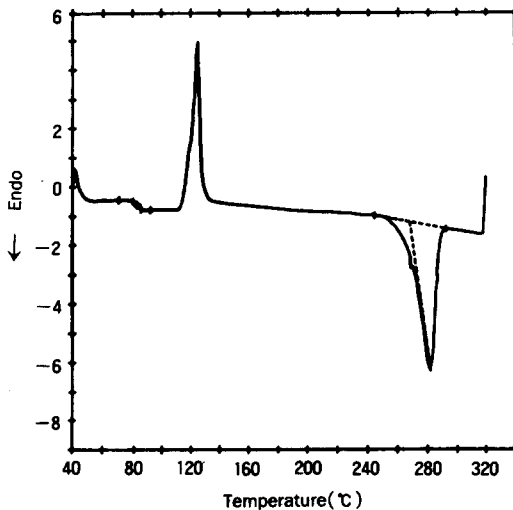


Fig. 8. DSC thermogram of PPS sample without additive.

나타나 있다.

Fig. 8에서 $T_g=84^\circ\text{C}$, $T_m=282^\circ\text{C}$ 로서 문헌치¹와 잘 일치함을 보였다.(문헌치 $T_g=85^\circ\text{C}$, $T_m=285^\circ\text{C}$)

감사의 말 : 본 연구는 1988년도 산학협동재단 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Margolis, "Engineering Thermoplastics", Marcel Dekker (1985).
2. H. W. Hill, Jr. and D. G. Brady, *Chem. Tech.*, **49**, 33(1977).
3. D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2541 (1976).
4. J. N. Short and H. W. Hill, Jr., *Chem. Tech.*, **2**, 481(1972).
5. S. R. Sandler and Wolf Karo, "Polymer Syntheses", 3, Academic Press (1980).
6. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., **18**, 793(1982).
7. P. A. Lovell and R. H. Still, *Makromol. Chem.*, **188**, 111(1987).
8. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr., U. S. Pat. 3, 354, 129(1967), U. S. Pat. 3, 524, 835 (1970).
9. R. W. Campbell, U. S. Pat. 3,869,434(1975), U. S. Pat. 3,919,177(1975).
10. R. W. Campbell and H. D. Yelton, U. S. Pat. 4,024,118(1977).
11. R. W. Campbell and J. T. Edmonds, U. S. Pat. 4,038,259(1977).
12. J. S. Scoggin, U. S. Pat. 3,793,256(1974).
13. R. T. Hawkins, *Macromolecules*, **9**, 189 (1976).
14. I. Koschinski and K. H. Reichert, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 291(1988).

15. S. Radhakrishnan and S. G. Joshi, *J. Polym. Sci., Polymer Letters Ed.*, **27**, 127(1989).
16. R. L. Elsenbaumer and L. W. Shacklette, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1781(1982).
17. T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, V. Y. Lee, J. F. Rabolt, J. R. Reynolds and G. B. Street, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 117 (1982).
18. C. R. Rajan, S. Ponrathnam and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4479 (1986).
19. C. T. Stacy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3959 (1986).
20. W. Koch and W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **184**, 779(1983).