

공중합 및 2단계 중합에 의한 PPS의 합성 및 열적성질

이 수 창·박 이 순[†]

경북대학교 고분자공학과

(1995년 5월 30일 접수)

Synthesis of PPS by Copolymerization and Two-Stage Polymerization and Their Thermal Properties

Soo-Chang Lee and Lee-Soon Park[†]

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

(Received May 30, 1995)

요약 : Poly (phenylene sulfide), PPS의 고분자량화를 위해 공중합법 및 2단계 중합법을 조사하였다. 이들 공중합체 및 단독중합체의 분자량은 1-chloronaphthalene을 eluent로 하여 고온(210℃) GPC를 사용하여 측정하였고, 열적 성질은 DSC로 조사하였다. 먼저 NMP 용매를 사용하여 m-dichlorobenzene (m-DCB) 혹은 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)을 p-dichlorobenzene (p-DCB)과 함께 sodium sulfide (SS)로 공중합한 경우, m-DCB/p-DCB/SS 공중합 반응으로 생성된 PPS 공중합체들의 중합수율과 분자량 및 T_g 와 T_m 은 감소하였지만, TCB/p-DCB/SS 공중합체인 경우에는 T_g 는 증가하고 T_m 은 감소하였으며 TCB 함량이 2 mole%에서 분자량이 증가하였다가 4 mole% 이상일 때는 감소함이 관찰되었다. 또 2단계 중합법에서는 일본 Kureha사의 특허에 의한 2단계 중합법과 이의 변형인 직접 2단계 중합법을 같은 반응 조건하의 1단계 중합법과 비교하였다. 중합 공정이 간략화된 직접 2단계 중합법에 의한 PPS 단독중합체의 경우 고온 GPC 분석 결과, 반응시간을 연장한 1단계 중합법, Kureha사 2단계 중합법 및 공중합의 경우보다 분자량이 높게 나타났다.

Abstract : For the purpose of increasing molecular weight of poly (phenylene sulfide), PPS, copolymerization method and two-stage polymerization method were investigated. The thermal properties and molecular weight of copolymers and homopolymers were determined by DSC thermal analyzer and high temperature (210℃) GPC with 1-chloronaphthalene as eluent, respectively. Copolymers were prepared by the reaction of $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (SS) with p-dichlorobenzene (p-DCB) and m-dichlorobenzene (m-DCB) or 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) solvent at 250℃. In case of the PPS copolymers synthesized by the reaction of m-DCB/p-DCB/SS, molecular weight, T_g 's, and T_m 's were lower than those of PPS homopolymer. On the other hand, the T_g 's of copolymer synthesized by the reaction of TCB/p-DCB/SS increased with increasing amount of TCB comonomer and the use of minor amount (2 mole%) of TCB comonomer gave higher molecular weight polymer than PPS homopolymer. Two-stage polymerization of PPS reported Kureha company and a simplified direct two-stage polymerization were compared with one-stage polymerization of PPS with increased reaction time or m-DCB and TCB copolymerization. It was found that PPS homopolymer by the simplified two-stage polymerization method gave higher molecular weight PPS sample than those by the one-stage polymerization with increased reaction time or copolymerizations.

Keywords : poly(phenylene sulfide), copolymerization, two-stage polymerization, thermal properties.

서 론

Poly(phenylene sulfide), PPS는 열안정성 및 기계적 성질이 뛰어나며 우수한 내약품성 및 난연성을 가지고 있어¹⁻³ 성형품, 코팅, 필름 등 다양한 용도로 쓰이고 있다.⁴⁻⁶ PPS의 합성에 관해서는 몇 가지 방법들이 문헌에 보고되었지만,⁷⁻⁸ 1967년 Edmonds와 Hill에 의해 발표된⁹ N-methyl-2-pyrrolidinone을 용매로 하고 p-dichlorobenzene과 sodium sulfide를 반응시켜 PPS를 얻는 방법이 현재 공업적으로 주로 사용되고 있다. 그러나 이 중합법으로 합성된 virgin PPS 수지는 분자량이 낮아 용융 점도가 낮고 기계적 강도가 낮은 단점이 있으므로, 중합 후 가열경화(heat curing) 공정을 거쳐 성형재료로 이용된다. 산소 존재하에서 PPS의 용융보다 약간 낮은 온도에서 가열하는 이 공정에 의해 분자량이 증가하지만 가지(branch) 구조의 PPS가 생성된다고 알려져 있다.^{10,11} 따라서 가열경화 공정을 거칠 필요없이 중합반응의 개선을 통하여 선형 고분자량의 PPS를 얻으려는 연구가 활발히 수행되어 왔다.¹²⁻¹⁴

본 연구에서는 p-dichlorobenzene 단량체 이외에 m-dichlorobenzene 혹은 소량의 trichlorobenzene 단량체를 도입한 공중합법 및 p-dichlorobenzene 및 sodium sulfide를 온도를 달리하여 2단계로 중합시키는 방법을 PPS의 분자량 증가 목적으로 조사하였다. 그리고 이러한 중합법들에 의해 얻어진 PPS시료들의 분자량 및 열적 성질에 대하여 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-dichlorobenzene 그리고 공중합 반응에 사용된 m-dichlorobenzene과 1,2,4-trichlorobenzene은 Aldrich Chemical사의 시약급을 그대로 사용하였다. 반응용매인 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)는 선경 인더스트

리(주)에서 제공받은 것을 calcium hydride (CaH_2)를 넣어 감압 증류한 후 사용하였다. 또 중합체의 회수에 사용된 메탄올은 덕산 화학공업(주)의 시약급을 사용하였고, 부산물인 NaCl의 세척에 사용된 물은 deionized water를 사용하였다.

공중합 반응. NMP 용매를 사용하여 소량의 m-dichlorobenzene (m-DCB) 혹은 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)를 p-dichlorobenzene (p-DCB)와 함께 sodium sulfide로 공중합하는 과정은 다음과 같이 하였다.

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 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, 결정수가 1.5 H_2O 가 되게 탈수하였다. 이때 Dean-Stark trap을 통해 회수된 물의 양은 탈수하려고 하는 결정수의 양 (7.5 H_2O)과 거의 일치하였다. 이 Na_2S /NMP 용액을 아르곤 가스 차단하에서 teflon tape로 보호된 고내열성 Viton O-ring을 장치한 내용적 350 mL인 bomb형 stainless steel 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)와 m-dichlorobenzene (m-DCB) 혹은 p-DCB와 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)을 일정한 mole 비로 (p-DCB/m-DCB 혹은 p-DCB/TCB 합계 0.1 mol) 용해한 용액을 가하고 반응기를 닫은 후 silicone oil bath에 넣고 250°C의 온도에서 4시간 동안 교반하면서 반응시켰다.

일정 반응시간후, 반응기를 oil bath에서 꺼내고 흐르는 물로 급냉하여 반응을 중단하였다. 반응물은 1 L의 메탄올과 1 L의 deionized water (80°C)로 반복 세척하고 진공 오븐을 사용하여 100°C에서 24시간 이상 건조한 후 수율 측정 및 분석에 사용하였다.

이단계 중합반응. PPS의 분자량을 향상시키기 위한 방법으로 아래와 같은 이단계 중합법을 사용하였다. 첫번째로 직접 2단계 중합법에 있어서는,

200 mL의 NMP 용매에 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mol)의 결정수를 제거하는 과정이 없이 p-DCB (0.1 mol) 단량체와 혼합한 다음 220°C에서 5시간 동안 일단계로 중합하였다. 그리고 아르곤 가스 차단하에서 반응기를 열고 소량의 NaOH (Na_2S 1 mole 대비 0.01 mole)를 투입한 후 다시 온도를 250°C로 하여 3시간 동안 이단계로 중합하였다.

두번째로는 특허문헌¹⁵에 보고된 Kureha사 방법과 유사하게 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mol)를 200 mL NMP에 녹인 후 Dean-Stark trap을 사용하여 185°C에서 Na_2S 대비 결정수가 $1.5\text{H}_2\text{O}$ 가 되게 탈수한 다음, 0.1 mol의 p-DCB 단량체를 가하고 1단계 반응으로 210°C에서 5시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 얻어진 중합체를 pH 10의 NaOH 수용액에 침전시키고 이를 여과 및 건조하여 2단계 중합에 이용하였다. 2단계 중합에서는 1단계 중합에서 얻어진 PPS를 200 mL NMP에 넣은 후 Na_2S 1 mole 대비 7 mole이 되도록 물을 첨가하고 250°C로 중합 온도를 올려서 5시간 동안 반응시켰다. 중합체의 회수 및 정제는 공중합 반응과 같이 하였다.

분자량, 열적성질의 측정 및 중합체의 확인. 합성된 중합체의 분자량은 Shodex GPC column (AT-80M/S)과 UV detector가 장치된 고온 GPC (Senshu Scientific Co. Ltd., SSC VHT-7000)을 사용하여 측정하였다. Eluent는 1-chloronaphthalene을 사용하고 column 온도 210°C, flow rate 1.0 mL/min의 조건에서 분석을 하였으며 calibration은 폴리스티렌 표준 시료를 사용하였다.

생성된 공중합체의 열분석은 DSC (DuPont 2000 thermal analyzer)를 사용하여 수행하였다. DSC 측정에 있어서 열이력을 제거하기 위하여 용점(T_m)보다 30°C 높은 온도까지 20°C/min로 가열 (1st run)하여 1분간 등은 처리한 후 액체질소로 급냉시키고 다시 20°C/min로 승온 (2nd run)하여 thermogram을 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 유리전이온도(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 사용하였다.

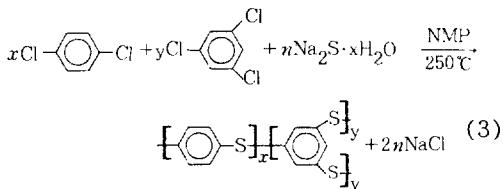
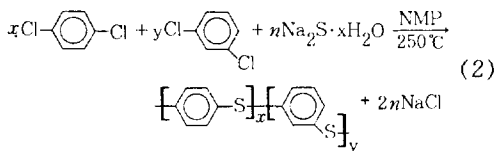
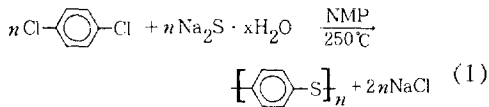
중합체의 확인은 원소분석기기 및 FT-IR을 사용하였다. 원소분석 (Carlo Erba model 1106)은 시료 0.5~1.5 mg을 1,200°C의 연소온도에서 세 번 측정하여 평균값으로 얻었고, 중합체의 이론치 ($\text{C}=66.0\%$, $\text{H}=4.6\%$, $\text{S}=29.4\%$)와 거의 같은 분석 결과 ($\text{C}=66.7\%$, $\text{H}=3.7\%$, $\text{S}=29.6\%$)를 얻었다. 또 합성된 PPS 단독 중합체는 KBr을 사용하여 FT-IR (Midac사)로 특성 피이크들을 확인하였다. 1,460 cm^{-1} 과 1,560 cm^{-1} 에서 C=C stretching vibration 피이크가 나타나고, 820 cm^{-1} 에서 C-H bending vibration 피이크가 나타남을 관찰할 수 있었다. 특히 820 cm^{-1} 에서의 흡수 피이크는 합성된 PPS가 linear 또는 1,4-conjugated 구조임을 나타낸다.

PPS : 3,062($\nu_{\text{C-H}}$), 1,560, 1,460($\nu_{\text{C=C}}$), 820($\delta_{\text{C-H}}$)

결과 및 고찰

m-DCB/p-DCB 및 TCB/p-DCB와 Sodium Sulfide의 공중합 반응. PPS의 중합 혹은 공중합 반응은 다음 식(1)~식(3)에 보인 것과 같이 반응식 자체로는 간단해 보이지만 통상의 축중합 반응과는 다른 특성을 나타낸다. 이러한 특성으로는 저 전환율에서 Carother's의 식으로 예상되는 것보다 훨씬 높은 분자량의 중합체가 생성되는 점과 중합 반응이 통상의 축중합 반응과는 달리 단량체의 stoichiometry에 민감하지 않다는 점을 들 수 있다.^{16,17} PPS의 중합반응 메커니즘에 관해서는 고분자 사슬의 성장 활성점으로서 Heitz에 의해 라디칼 양이온¹⁸이 그리고 Annenkova에 의해 라디칼 음이온¹⁹이 제안되었다. 그러나 최근 Fahey 등은 model compound들을 이용한 속도론적 연구로 부

터 thiolate anion에 의한 S_NAr (nucleophilic aromatic substitution) 기구로 PPS가 생성되며, 위에 언급한 통상의 축중합 거동과 다른 점을 중합 단계에 따라 축합 반응 중간체의 반응성이 달라짐으로 부터 설명할 수 있음을 보여주었다.^{20,21}



PPS의 중합반응 메커니즘에 대한 연구들과는 달리 고분자량 PPS의 합성방법에 대한 문헌상의 보고는 많지 않으며, 현재 대부분의 PPS는 NMP를 용매로 한 p-dichlorobenzene (p-DCB)와 sodium sulfide (SS)의 반응물을 회수한 후 가열경화하는 공정을 거쳐 얻어지고 있다. 이 합성법으로 생성된 virgin PPS의 분자량이 낮은 것은 성장하는 고분자 사슬의 NMP 용매에 대한 용해도 저하가 주원인이라고 생각되고 있다.²² 따라서 p-DCB에 m-DCB 혹은 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) 적정량을 혼합하여 SS와 공중합 반응시킴으로써 고결정성 직쇄형 PPS에 kink 혹은 가지 구조의 변화를 주어 성장하는 사슬의 NMP 용매에 대한 조기 침전 (premature precipitation)을 방지해 보고자 하였다.

m-DCB/p-DCB/SS 공중합 반응으로 생성된 PPS 공중합체의 중합수율, 분자량 결과들을 Table 1에, 그리고 중합체들의 DSC 실험결과들을 Table 2 및 Fig. 1에 각각 정리하였다. m-DCB 포

함 공중합체들은 단량체 공급조성에 m-DCB 양이 증가함에 따라 수율 및 중합도가 감소하였다.

Table 1. Yield and GPC MW Data of m-DCB/p-DCB/Sodium Sulfide Copolymerization Samples^a

Sample No.	Feed mole ratio (m-DCB/p-DCB)	Yield (%)	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n
PPS-4 ^b	0/100	83.6	5.6	3.2
PSC-1	5/95	76.1	3.1	2.3
PSC-2	10/90	81.7	4.4	2.6
PSC-3	20/80	76.4	5.0	2.9
PSC-4	30/70	69.5	4.5	2.9

^a Reaction condition : Reaction temp. (250°C), Reaction time (4hr), Monomer conc. (0.5 mole/L NMP), Dehydration of $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ to 1.5 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{S}$ level was conducted.

^b PPS-4 is a homopolymer sample.

Table 2. DSC Thermal Data for m-DCB/p-DCB/Sodium Sulfide Copolymerization Samples

Sample No.	Feed mole ratio (m-DCB/p-DCB)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{mc} (°C)	ΔH_{mc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
PPS-4	0/100	74.0	111.7	24.2	249.1	58.4	279.4	66.4
PSC-1	5/95	50.0	85.5	29.0	221.6	49.9	260.3	76.5
PSC-2	10/90	53.7	92.7	34.6	199.1	46.1	243.9	61.3
PSC-3	20/80	44.6	95.1	34.5	161.6	45.3	204.9	42.0
PSC-4	30/70	32.6	108.9	18.7	-	-	-	-

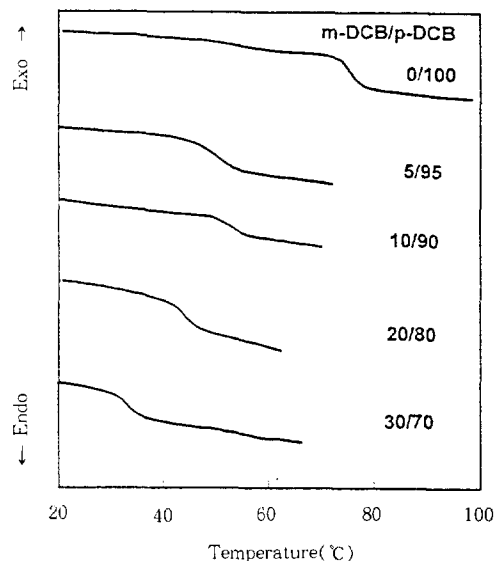


Fig. 1. DSC thermograms of m-DCB/p-DCB/sodium sulfide copolymerization samples.

Fahey 등의 실험 결과^{20,21}를 보면 m-DCB의 sodium benzenethiolate anion에 대한 반응성은 2차반응 속도상수가 $k=1.0 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로서 p-DCB의 $k=1.75 \times 10^{-3}$ 보다 약 5.7배 정도 더 크다. 그리고 thiolate가 m-DCB 혹은 p-DCB 단량체와 반응하여 형성된 할로젠을 포함하는 aromatic sulfide 이량체 화합물의 thiolate anion에 대한 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 반응성은 m-DCB 혹은 p-DCB 단량체보다 훨씬 더 크다. 따라서 m-DCB 및 p-DCB 공단량체와 SS의 공중합반응은 초기 축합물의 농도가 p-DCB와 SS만을 포함한 PPS 단독 중합 반응계보다 훨씬 더 많아 중합시간은 단축되었으나 생성되는 중합체의 NMP 용매에 대한 용해성은 증가되지 않는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 m-DCB를 포함한 PPS 공중합체의 분자량은 PPS 단독 중합체보다 낮으며, 이것은 중합반응 후 PPS 회수를 위한 반복된 메탄올 및 80℃ 물에 의한 세척, 여과 과정 중에 손실로 나타나 중합체 수율 또한 감소한 것으로 생각된다. 또 Table 2를 보면 단량체 중 m-DCB 농도가 증가함에 따라 공중합체의 T_g 및 T_m 은 급속히 감소되었는데 이것은 중합체의 분자량 감소효과와 공중합체에 의한 효과가 복합적으로 작용한 것으로 해석하였다. m-DCB 공급비가 30 mole% 인 경우 공중합체는 20℃/min DSC 분석에서 T_m 을 보이지 않았다. Fig. 1에는 m-DCB/p-DCB/SS로부터 생성된 PPS 공중합체의 T_g 부근에서의 DSC thermogram을 나타내었다.

한편 TCB/p-DCB/SS 공중합 반응에서는 Table 3에서 보듯이 단량체 mole비가 TCB/p-DCB=2/98에서 공중합체의 분자량이 증가하였다가 TCB/p-DCB=4/96 이상에서는 감소함이 관찰되었다. 그러나 m-DCB/p-DCB/SS계와는 달리 TCB/p-DCB/SS로부터 생성된 TCB 포함 PPS 공중합체의 T_g 는 Table 4 및 Fig. 2에서 보듯이 단량체 중 TCB 함량이 2 mol%에서는 감소하나 4 mol% 부터는 증가되기 시작하여 8 mol%에서는 $T_g=89.5^\circ\text{C}$ 로서 homo-PPS의 $T_g=74^\circ\text{C}$ 보다 훨씬 더 높게 나타났다. 이것으로부터 TCB의 1,2,4

세 위치의 염소 원자들이 치환 반응에 참여하여 가지 내지는 가교 구조의 중합체를 형성 함을 알 수 있었다. Table 3에서 TCB 공중합체의 분자량이

Table 3. Yield and GPC MW Data TCB/p-DCB/Sodium Sulfide Copolymerization Samples^a

Sample No.	Feed mole ratio (m-DCB/p-DCB)	Yield (%)	GPC MW Data	
			$M_w (\times 10^{-3})$	M_w/M_n
PSK-30 ^b	0/100	88.9	5.8	5.3
PSK-56	2/98	60.2	7.5	4.2
PSK-57	4/96	57.5	5.3	3.9
PSK-58	6/94	53.7	4.9	4.1
PSK-59	8/92	51.4	2.9	2.7

^a Reaction condition : Reaction temp. (250℃), Reaction time (4hr), Monomer conc. (2.0 mole/L NMP), Dehydration of $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was not conducted.

^b PSK-30 is a PPS homopolymer sample.

Table 4. DSC Thermal Data for TCB/p-DCB/Sodium Sulfide Copolymerization Samples

Sample No.	Feed mole ratio (TCB/p-DCB)	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{mc} (°C)	ΔH_{mc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
PSK-30	0/100	74.5	110.2	24.1	247.8	58.1	278.4	65.7
PSK-56	2/98	65.2	111.1	32.9	193.3	47.5	259.9	49.8
PSK-57	4/96	69.8	117.8	28.2	174.0	32.2	233.9	30.2
PSK-58	6/94	77.2	147.5	13.9	153.5	16.8	222.2	18.4
PSK-59	8/92	89.5	-	-	-	-	217.4	11.5

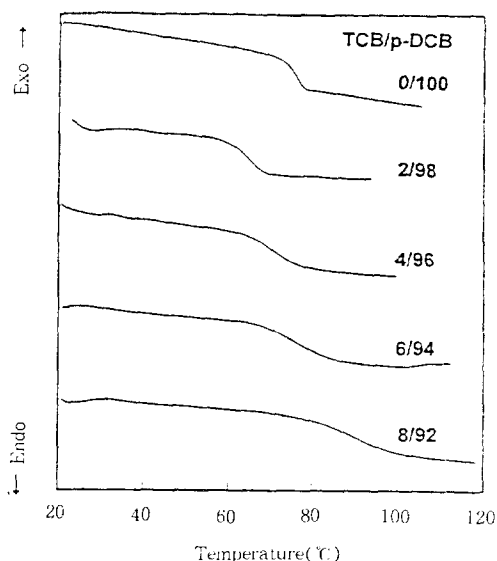


Fig. 2. DSC thermograms of TCB/p-DCB/sodium sulfide copolymerization samples.

2 mol% TCB에서 증가하였다가 더 이상에서는 감소한 것은 m-DCB/p-DCB/SS 공중합 반응에서와 같이 TCB의 thiolate anion에 대한 반응성이 p-DCB보다 큰데 기인한 것으로 해석할 수 있다. 따라서 공단량체중 TCB의 함량이 적은 범위에서는 TCB 포함 PPS 공중합체의 분자량이 PPS 단독 중합체보다 크며, 이때 TCB 포함 공중합체의 구조는 Table 4에서 $T_g=65.2^\circ\text{C}$ 로서 homo-PPS의 $T_g=74.0^\circ\text{C}$ 보다 낮으므로 망상 (net work)이라기 보다는 가지 구조에 가까운 것으로 추측되었다.

2단계 중합법에 의한 PPS의 고분자량화. 앞 절에서 p-DCB/SS 단량체에 소량 (약 2 mol%)의 TCB 단량체를 공중합하여 PPS의 분자량을 향상시킬 수 있음을 보았다. 그러나 생성된 중합체는 TCB가 포함된 가지 내지는 가교 구조의 공중합체가 된다. 따라서 일본 Kureha 사의 특허¹⁵에 보고된 온도를 달리하고 소량의 NaOH를 첨가하는 2단계 중합법 및 이의 변형에 대해 조사하였다.

먼저 Kureha사에서 보고된 방법에 따른 합성법에서는 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 NMP 용매에 더하고 가열 용해시킨후 180°C 에서 Dean-Stark trap을 이용하여 Na_2S 1 mol 대비 1.5 mol H_2O 가 남도록 탈수한 다음 p-DCB 단량체를 투입하고 1단계 반응으로 210°C 에서 5시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 1단계 중합으로 생성된 중합체를 pH 10의 NaOH 수용액에 침전시킨 다음 여과하여 2단계 중합에 사용하였다. 2단계 중합에서는 Na_2S 1 mol 대비 7 mol H_2O 가 되도록 여분의 물을 중합계에 보충한 다음 250°C 로 반응온도를 올려 5시간 동안 반응시켰다. 한편 이의 변형인 직접 2단계 중합법에서는 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수를 제거하는 과정이 없이 p-DCB 단량체와 혼합한 다음 220°C 에서 5시간 동안 중합시키는 1단계 반응을 하고 생성된 PPS를 침전 분리 회수하는 과정을 생략하고 바로 Na_2S 1 mol 대비 0.01 mol의 NaOH를 더한 후 2단계로 250°C 에서 3시간 동안 교반하에서 반응시키는 간략화된 과정을 취하였다. 또 비교를 위하여 1단계 중합과 같은 조건하에서

반응 시간만 8시간으로 연장하여 PPS 단독 중합 반응을 하였다. 이상의 2단계 중합법 및 공중합법으로 얻어진 중합체들의 분자량을 Table 5에 중합하였다. Table 5로부터 결론적으로 다음 사항을 알 수 있었다.

1) 직접 2단계 중합법에 의한 PPS ($M_w=1.1 \times 10^4$)가 Kureha사 방법에 의한 것 ($M_w=9.9 \times 10^3$)보다 중합공정이 간단할 뿐 아니라 분자량도 높게 나타났다. 2) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ /NMP 혼합물의 결정수 탈수공정을 생략하여, 공정이 간략화된 직접 2단계 중합법에 의한 PPS (시료 PSK-65)는 1단계법에 의한 PPS 즉 시료 PSK-30 (250°C , 4hr, $M_w=5.8 \times 10^3$) 혹은 중합시간을 연장한 PSK-64 (250°C , 8hr, $M_w=6.7 \times 10^3$) 시료보다 분자량이 높게 나타났다. 이것은 폴리에스테르나 나일론의 경우 후중합에 의해 분자량을 높이는 것과 유사하며 PPS의 중합 반응이 축합 반응으로 진행한다는 반증이 된다. 3) 2 mol% TCB를 공단량체로 사용한 TCB 공중합체 ($M_w=7.5 \times 10^3$)는 반응시간이 4시간 임에도 1단계법에 의한 PPS 시료들보다 높은 분자량을 나타내었다. 4) 이상의 모든 시료들은 일본 Tohpren사의 uncured PPS라고 알려진 TP-1 시료 ($M_w=2.5 \times 10^4$)보다 낮은 분자량을 나타내었다. 그러나 이것은 실험실에서 합성된 시료

Table 5. Effect of Various Synthetic Methods on the Molecular Weight of PPS

Sample No.	Yield (%)	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n
PSK-30 ^a	88.9	5.8	5.3
PSK-25 ^b	62.5	9.9	8.5
PSK-56 ^c	60.2	7.5	4.2
PSK-64 ^d	83.7	6.7	4.5
PSK-65 ^e	94.0	11.0	8.1
TP-1 ^f	-	24.9	11.3

^a PPS homopolymer (by Phillips process, reaction time of 4hr).

^b PPS homopolymer by two-stage polymerization reported by Kureha Co.

^c TCB/p-DCB with sodium sulfide copolymer.

^d PPS homopolymer (extended reaction time of 8hr).

^e PPS homopolymer by direct two-stage polymerization.

^f Tohpren (Japan) Co., uncured resin.

들이 저농도에서 중합되었음을 고려하여야 하며, 또 TP-1이 특수 첨가제(예를 들면 LiOAc 등) 존재하에서 중합된 것일 가능성이 있다. 또 Table 5의 M_w/M_n 값에 있어서 실험실 시료들이 TP-1 시료보다 더 작은 값을 나타냄으로 부터 분자량 분포에 있어서 더 균일한 시료가 합성되었음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. R. Sandler and W. Karo, *Polymer Synthesis*, vol. 3, Academic Press, 1980.
2. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", eds. by H. F. Mark et al., 2nd Ed., vol. 11, p. 531, John Wiley & Sons, 1985.
3. J. M. Margolis, "Engineering Thermoplastics", Marcel Dekker, 1985.
4. D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2541 (1976).
5. H. W. Hill, Jr. and D. G. Brady, *Chem. Tech.*, **49**, 33 (1977).
6. J. N. Short and H. W. Hill, Jr., *Chem. Tech.*, **2**, 481 (1972).
7. J. T. Edmonds, Jr., U. S. Pat. 4,071,509 (1976).
8. E. Tsuchida et al., *Macromolecules*, **25**, 2698 (1992).
9. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr., U. S. Pat. 3,354,129 (1967).
10. J. J. Scobbo, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2055 (1993).
11. M. Wejchan-Judek and B. Perkowska, *Polymer Degradation and Stability*, **38**, 261 (1992).
12. E. Tsuchida et al., *Macromolecules*, **23**, 930 (1990).
13. M. Rule, D. R. Fagerburg, J. J. Watkins, and J. S. Fauer, U. S. Patent 4,786,173 (1988).
14. D. R. Fagerburg et al., *Macromolecules*, **24**, 4033 (1991).
15. Kureha et al., U. S. Pat. 4,645,826 (1977).
16. K. Ravindranath, *Polymer*, **31**, 2178 (1990).
17. L. S. Park et al., *Polymer(Korea)*, **13**, 866 (1989).
18. W. Koch and W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **184**, 779 (1983).
19. V. Z. Annenkova et al., *Vysokomol. Soed., Ser. B*, **28**, 137 (1986).
20. D. R. Fahey and C. E. Ash, *Macromolecules*, **24**, 4242 (1991).
21. D. R. Fahey, H. D. Hensley, C. E. Ash, and D. R. Senn, *Polym. Mat. Sci. & Eng.*, 468 (1992).
22. A. B. Port and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1145 (1979).