

PPS, PBS 및 PPSE의 중합반응 특성 및 열적성질

이 수 창 · 박 이 순[†]

경북대학교 고분자공학과

(1995년 7월 19일 접수)

Polymerization Behavior of PPS, PBS, and PPSE and Thermal Properties

Soo-Chang Lee and Lee-Soon Park[†]

Department of Polymer Science,

Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received July 19, 1995)

요약 : Sodium sulfide를 p-dichlorobenzene과 중합시켜 poly(p-phenylene sulfide), PPS를 그리고 4,4'-dibromobiphenyl 또는 4-bromophenylether와 중합시켜 각각 poly(p-biphenylene sulfide), PBS 및 poly(p-phenylene sulfide ether), PPSE를 합성하였으며 중합온도, 단량체 mole비, 중합계 내 물의 함량이 중합체의 수율 및 분자량에 미치는 영향을 비교 조사하였다. 또한 이들 최적 중합 조건을 토대로 하여 PPS/PBS 및 PPS/PPSE의 공중합 반응 특성에 대해서도 조사하였다. 먼저 중합온도에 있어서 PPS가 250°C에서 최고 수율을 나타낸 반면에 PBS 및 PPSE는 각각 270°C와 290°C에서 최대 수율을 보였으며, 이를 모두 단량체의 stoichiometric unbalance에 대해 통상의 축중합보다 훨씬 덜 민감한 특성을 보였다. 또 침가제로서 물의 함량이 변함에 따라 PPS, PBS 및 PPSE는 모두 $[H_2O]/[\text{sodium sulfide}] = 9:1$ 에서 최고의 수율을 보였다. 이들 중합체의 분자량은 1-chloronaphthalene을 eluent로 고온(210°C) GPC를 사용하여 측정하였고, 열적 성질은 DSC 및 TGA로 조사하였다. DSC 열분석으로부터 PPS와 PPSE는 융점이 각각 279°C 및 195°C인 결정성 고분자의 특성을 나타내었고, TGA 실험 결과 열안정성은 PPSE < PPS < PBS의 순서로 증가됨을 알았다.

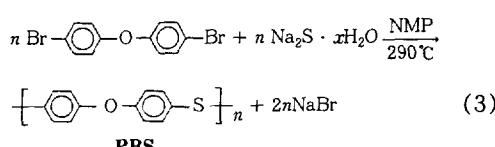
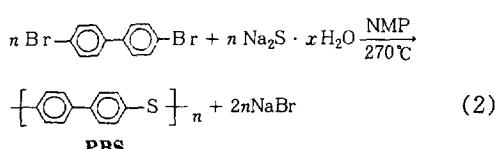
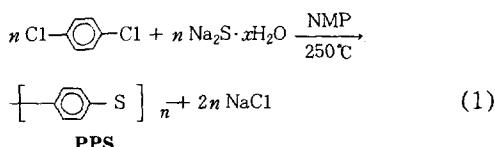
Abstract : Poly(p-phenylene sulfide) (PPS), poly(p-biphenylene sulfide) (PBS), and poly(p-phenylene sulfide ether) (PPSE) were synthesized from sodium sulfide and p-dichlorobenzene, 4,4'-dibromobiphenyl, and 4-bromophenyl ether, respectively, using N-methyl pyrrolidinone (NMP) as solvent under high temperature ($\geq 250^\circ\text{C}$) and pressure ($\geq 150\text{psi}$). From the study of reaction conditions, the optimum reaction temperatures were found to be increased in the order of $250^\circ\text{C} < 270^\circ\text{C} < 290^\circ\text{C}$ for the synthesis of PPS, PBS, and PPSE. All these polymer forming reactions showed less influence on stoichiometric imbalance of corresponding monomer ratios than normal polycondensation reactions such as polyesterification or polyamidation. The effect of water as an additive in the NMP solvent was found to give maximum yields of all three polymers at $[H_2O]/[\text{sodium sulfide}] = 9:1$ level. The copolymerization behavior of PPS/PBS and PPS/PPSE combination was also studied according to the optimum homopolymerization reaction conditions. The molecular weights of polymers were determined by the high temperature (210°C) GPC with 1-chloronaphthalene as eluent. Thermal analysis (DSC) of polymers showed $T_m = 279^\circ\text{C}$, 195°C for PPS and PPSE, respectively. The thermal stability of polymers was found to be increased in the order of PPSE < PPS < PBS from the TGA measurement.

Keywords : poly(p-phenylene sulfide), poly(arylene sulfide), poly(p-phenylene sulfide ether), poly(p-biphenylene sulfide), thermal properties.

서 론

결정성 고분자인 poly(p-phenylene sulfide), PPS는 벤젠 고리와 유황 원자가 교대로 결합된 단순한 구조로 되어 있는 열가소성 수지로서 열적·화학적 성질이 우수하여 각종 성형품, 코팅, 전기 전자 부품 등의 용도로 사용되고 있다.^{1,3} PPS계 중합체들의 합성법으로는 p-halophenylthiolate copper salt의 자기축합 반응,⁴ aromatic disulfide 산화 중합법,^{5,6} sulfur와 p-diiodobenzene의 용융중합법⁷ 등이 보고되어 있다. 현재 공업적으로 중요한 합성법은 p-dichlorobenzene과 sodium sulfide를 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 용매를 사용하여 200~280°C의 고온, 고압하에서 중합시키는 Phillips Petroleum 사에서 개발된 방법이다.

최근에는 PPS(식1)뿐 아니라 poly(p-biphenylene sulfide), PBS(식2), poly(p-phenylene sulfide ether), PPSE(식3)와 같은 poly(arylene sulfide)s라는 통칭명으로 불리우는 PPS 유사 중합체 및 이들의 공중합체에 대한 연구들이 주목을 받고 있다.^{8,9} 그러나 이를 poly(arylene sulfide)s의 중합반응 특성이나 중합 조건의 영향, 생성된 중합체의 중합적인 연구 보고는 드물다.



본 연구에서는 Phillips 중합법을 이용하여 PBS와 PPSE를 중합시킬 때 PPS 중합 반응과의 차이점, 이들과 PPS를 공중합시킬 때의 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-dichlorobenzene, 그리고 PPS 유도체들의 합성에 사용된 4,4'-dibromobiphenyl, 4-bromophenylether는 각각 Aldrich Chemical Co.의 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 아세톤, 메탄올, THF는 각각 덕산 화학공업 (주)의 시약급을 사용하였고, 부산물인 NaCl 의 세척용에 사용된 물은 deionized water를 사용하였다.

PPS, PBS 및 PPSE의 중합 반응. PPS 및 유도체들(PBS, PPSE)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 중합시키는 경우로 나누어 실험하였다. 아래의 PPS에 대한 중합 반응 절차는 PBS 및 PPSE의 경우에도 유사하게 적용되었다.

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수를 탈수한 후 반응시키는 경우에는 먼저 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mol)을 150 mL의 NMP 용매에 녹여서 아르곤 가스 순환 투브, 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. 이렇게 하여 얻어진 $\text{Na}_2\text{S}/\text{NMP}$ 용액을 아르곤 가스 차단하여 teflon tape로 보호된 고내열 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 용해된 p-dichlorobenzene (0.025 mol) 용액을 가하고 반응기를 닫은 후 silicone oil bath에 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 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mole), p-dichlorobenzene (또는 4,4'-dibromobiphenyl, 4-bromophenylether) (0.025 mole), 첨가제로서의 일정량의 물을 아르곤 가스 분위기 하에서 차례로 반응기에 넣고 반응시켰다.

일정 반응 시간후, 반응기를 oil bath에서 꺼내고 흐르는 물로 급냉하여 반응을 중단하였다. 반응물을 1 L의 메탄올 (PBS와 PPSE인 경우는 각각 THF 및 아세톤)과 1 L의 deionized water (80 °C)에 반복 세척하고 100°C vacuum oven에서 24시간 이상 건조한 후 수율 측정 및 분석에 사용하였다.

중합체의 확인, 분자량 측정 및 열적성질. 생성된 PPS, PBS 및 PPSE 단독 중합체들은 KBr을 사용하여 FT-IR (Midac 사)로 특성 피이크들을 확인하였다. PPS의 경우 820 cm^{-1} 에서의 흡수 피이크는 PPS가 선형 또는 1,4-conjugated 구조임을 나타낸다. PBS는 PPS와 유사한 구조이므로 IR spectrum에서 같은 위치의 피이크를 보였으며, PPSE는 에테르의 특징 피이크인 $1,280\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 강한 흡수 피이크를 관찰할 수 있었다.

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

Poly(p-biphenylene sulfide), PBS : 3060 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1557 , $1455(\nu_{\text{C=C}})$, $816(\delta_{\text{C-H}})$

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

또 합성된 중합체의 분자량은 Shodex GPC col-

umn(AT-80M/S)과 UV detector가 장치된 고온 GPC (Senshu Scientific Co. Ltd., SSC VHT-7000)을 사용하여 측정하였다. Column 온도 210 °C, flow rate 1.0 mL/min의 조건하에서 eluent로서 1-chloronaphthalene을 사용하여 분석을 하였으며 calibration을 위하여는 폴리스티렌 표준 시료를 사용하였다.

중합체의 열분석은 DSC (DuPont 2000 thermal analyzer)를 사용하였으며, 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 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 T_g (glass transition temperature)로 정하였고 결정화 피이크와 용융 피이크의 위치와 면적을 측정하여 피이크 maximum에서의 온도를 T_c 와 T_m 으로 하였으며 피이크의 면적을 각각 ΔH_c 와 ΔH_m 으로 사용하였다.

중합체의 열안정성은 TGA (DuPont 2100)로 분석하였다. 질소 기류하에서 20°C/min의 scan rate로 분해시작 온도와 최대분해 속도를 나타내는 온도를 측정하였으며 985°C에서 잔류량을 비교하였다.

결과 및 고찰

Phillips 중합법에 의한 PPS의 합성은 고온 고압의 격렬한 반응 조건하에서 수행되어 지므로 그 반응 기구를 조사하는데 어려운 점이 많다. PPS 중합 반응은 저 전환율에서 고분자량의 중합체가 얻어지고, 중합 반응이 단량체 stoichiometry에 민감하지 않는 점등 통상의 축중합 반응과는 다른 거동을 나타낸다.^{10,11} 이를 설명하기 위하여 라디칼 양이온¹² 혹은 라디칼 음이온¹³ 중합 기구들이

제안되었다. 그러나 최근 Fahey 등은^{10, 14} model compound 들을 이용한 반응속도론 연구를 통하여 PPS의 중합 반응이 phenylthiolate anion에 의한 S_{NA_r} (nucleophilic aromatic substitution) 기구로 진행하며, 통상의 축중합으로부터 벗어나는 거동을 보이는 것은 고분자 성장 단계에 따라 S_{NA_r} 반응성이 다르기 때문임을 보였다. 여기에서는 중합온도, 단량체 mole 비, 중합계 내 물의 함량 등의 반응 조건이 PPS, PBS 및 PPSE의 단독 중합 및 공중합 반응에 어떻게 영향을 미치는지를 비교 조사하였다.

단독 중합에 있어서 중합온도 및 단량체 mole 비의 영향. Philips 중합법에 따라 sodium sulfide (SS)와 p-dichlorobenzene (DCB)로 부터 PPS (식1), 4,4'-dibromobiphenyl (DBB)로 부터 PBS (식2), 4-bromophenylether (BPE)로 부터 PPSE (식3)를 합성할 때 중합온도, 단량체 mole 비에 대한 영향을 조사하였다. PPS의 경우 중합온도는 S_{NA_r} 기구에 의해 합성되는 중합체의 수율 및 분자량에 민감한 영향을 미친다고 알려져 있다. 먼저 단량체 농도를 0.125 mol/L, 중합시간을 4hr, 단량체 mole 비 ([SS]/[DCB], [SS]/[DBB], [SS]/[BPE])들을 각각 1:1, 중합계내 첨가제로서 물의 양을 $[H_2O]/[SS]=9/1$ 로 고정하고 (즉 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 결정수만이 존재함) 중합온도를 변화시켰을 때 PPS, PBS, PPSE 중합체의 수율 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 PPS는 최대 수율이 250°C에서 얻어진 반면 PBS 와 PPSE는 최대 수율이 각각 270°C 및 290°C 부근에서 나타났다. 이것은 PPS, PBS 및 PPSE의 중합 반응이 S_{NA_r} 기구로 진행하며 중합반응은 단량체의 X group 식(4)에 의해 영향을 받는다는 것을 의미한다.¹⁰ 즉 식(4)의 S_{NA_r} 기구에 의한 중간체 구조에서 X가 페닐 혹은 에테르와 같이 electron-donating group인 경우 중간체에 생성되는 음전하를 증가시켜 활성화 에너지가 높아지게 되므로 PPS < PBS < PPSE의 순서로 높은 온도에서 수율이 최대를 나타내게 되는 것으로 해석할 수

있다. Fig. 1에서 PPSE의 경우 수율이 PBS 및 PPS과 비교하여 상당히 낮은데 이것은 BPE 단량체에 있는 에테르기의 전자주기 효과와 관련이 있는 것으로 생각되었다. Percec 등은^{15, 16} aromatic poly(ether ketone)을 합성할 때 그 반응 기구는 S_{NA_r} 에 의해 주로 일어나나 S_{RN1} (unimolecular radical nucleophilic substitution)이 경합적으로 일어남을 밝혔다. 이들은 실험에서 단량체 말단의 electronegativity가 낮아지면, S_{RN1} 기구에 의한 부반응이 증가하여 말단기가 이탈되어 성장하는 고분자 사슬은 반응점을 잃게되므로 분자량 및 수율의 저하를 초래하게 된다는 것을 보였다. 이와 유사하게 PPSE의 중합반응의 경우, BPE 단량체에 있는 전자주기 에테르기의 존재때문에 S_{RN1} 기구에 의한 부반응이 일어날 확률이 증대되므로, 이것은 말단기의 이탈로 인한 고분자 사슬의 반응점 상실로 연결되어 수율의 저하를 가져온다고 해석된다.

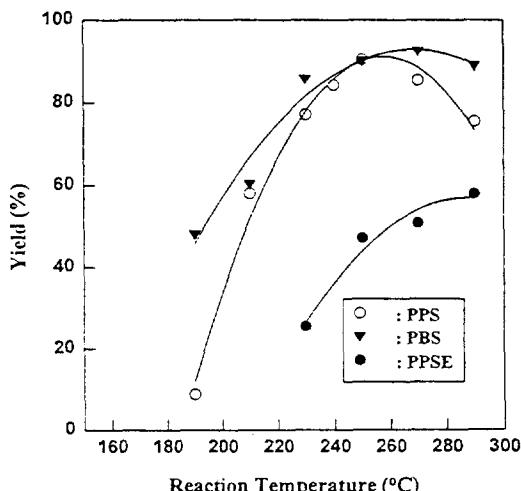
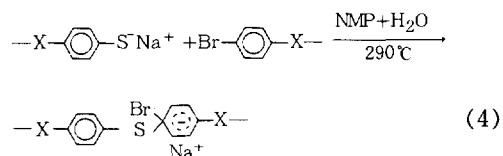


Fig. 1. Effect of reaction temperature on the yield of PPS, PBS, and PPSE.

다음으로 PPS, PBS, PPSE의 중합반응에서 중온도를 각각 250°C, 270°C, 290°C의 최적 조건으로 하고 단량체 농도를 0.125 mol/L, 중합 시간을 4hr, 중합계내 첨가제로서 물의 함량을 $[H_2O]/[SS]=9/1$ 로 고정하고, 단량체 mole 비 $[SS]/[DCB]$, $[SS]/[DBB]$, $[SS]/[BPE]$ 를 각각 0.5/1에서 1.5/까지 변화시켰을 때 단량체 mole 비와 수율의 변화를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 PPS 및 poly(arylene sulfide)계 중합체들의 특성의 하나인 축중합 반응에 있어서의 단량체 stoichiometric ratio에 대한 비민감성을 볼 수 있다. PPS의 경우 $[SS]/[DCB]$ mole 비가 0.75/1에서 1.25/1 사이에서는 수율이 거의 변하지 않으나 이를 넘어서면 수율이 현저히 저하됨을 볼 수 있다. 단량체 내에 전자받게 성질을 가진 슬픈기가 있는 poly(p-phenylene sulfide sulfone), PPSS의 경우는 중합 반응 기구가 거의 S_{NA_r} 로 진행되므로 통상의 축중합 경우처럼 stoichiometric imbalance의 효과가 PPS보다 크게 나타남이 관찰되었다.¹⁷ 그러나 PBS 및 PPSE 중합 반응에 있어서는 전자주제 성질인 폐널 및 에테르기의 존재로 중합 반응이 PPS의 경우보다 S_{NA_r} 기구로 부터 더 멀어지

게 되므로 단량체 stoichiometry에 대한 영향도 덜 민감하게 나타나게 되는 것으로 해석된다.

단독 중합에 있어서 첨가제로서 물의 영향. Phillips 사 중합법으로 PPS 및 poly(arylene sulfide)s를 합성할 때 중합계 내에 단량체인 $Na_2S \cdot xH_2O$ 의 결정수 이외에 첨가제로서 일정량의 물을 더해 주면 생성되는 중합체의 분자량을 증가시킬 수 있음이 특히 문헌에 보고되어 있다.¹⁸

따라서 중온도를 PPS, PBS 및 PPSE의 경우 각각 250°C, 270°C, 290°C로 하고, 단량체 농도를 0.125 mol/L, 중합 시간을 4hr, $[SS]/[DCB]$, $[SS]/[DBB]$, $[SS]/[BPE]$ 단량체 mole 비를 각각 1:1로 고정하고, 중합계 내 물의 함량을 Na_2S 1 mole 대비 1.5에서 18.0 mole의 범위까지 변화시키면서 중합체 수율의 변화를 조사하였다. Fig. 3에서 보듯이 PPS, PBS 및 PPSE의 경우 첨가제로서 물의 양이 $[H_2O]/[SS]=9:1$ 부근에서 최대 수율을 나타내었다. 이것은 첨가제로서 물의 양이 $[H_2O]/[SS]=9:1$ 정도에서 반응 용매계의 극성이 증가되어 친핵체인 thiolate anion의 Na^+ counter 이온이 solvent separated 상태에 도달하여 친핵 반응성이 증가되므로 수율의 증가를 가져

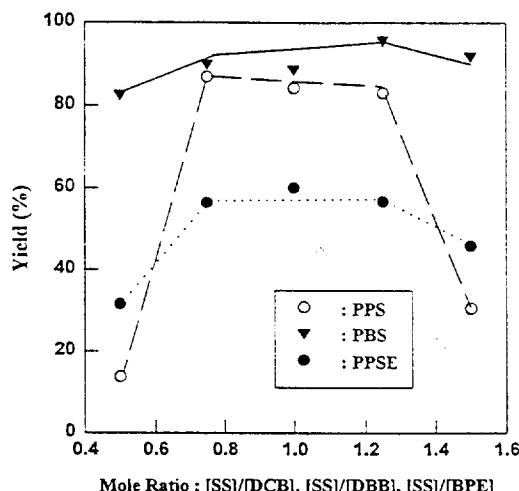


Fig. 2. Effect of monomer mole ratio on the yield of PPS, PBS, and PPSE.

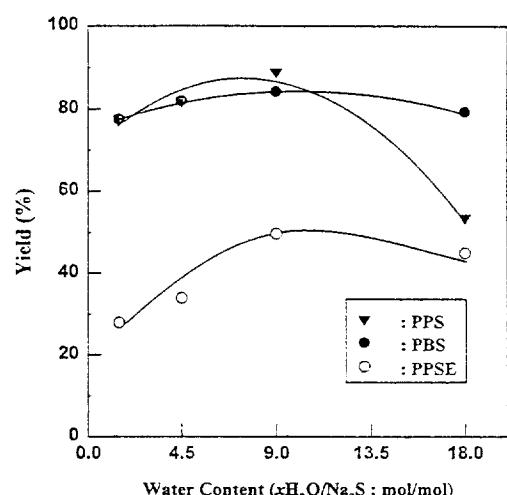


Fig. 3. Effect of water as additive on the yield of PPS, PBS, and PPSE.

오는 것으로 생각된다. 한편 PPS, PBS, PPSE의 중합에 있어서 첨가제로서 물의 양을 $[H_2O]/[SS] = 9/1$ 보다 많이 넣어줄 경우 용매에 대한 용해도 감소로 성장하는 고분자 사슬이 조기 침전되어 수율이 떨어지는 것으로 생각된다.

중합계내 첨가제로서 물의 함량을 변화시키면서 얻어진 중합체들의 중량 평균분자량 (M_w)을 고온 GPC로 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3 및 Fig. 4에서 PPS는 첨가제로서 물의 함량이 $[H_2O]/[SS] = 9/1$ 에서 수율과 분자량이 최대치를 나타낸 반면, PPSE는 $[H_2O]/[SS] = 9/1$ 에서 수율은 최대를 보였지만 중합체 분자량은 물의 함량에 무관하게 거의 일정하였다. 이것은 PPS의 경우 용매계 내에 물이 첨가됨에 따라 thiolate anion의 Na^+ counter 이온 해리의 증가로 인한 SNA_r 반응성 증가로 분자량이 증가되나 PPSE의 경우는 이러한 반응성 증가에도 불구하고 성장하는 고분자 사슬의 조기침전 효과가 더 우세하기 때문이라고 생각된다. 한편 PBS의 경우 중합수율은 측정되나 고결정성이므로 1-chloronaphthalene ($210^\circ C$) 용매 또는 기타 용매에서도 용해되지 않아 GPC에 의한 분자량 측정을 할 수 없었다.

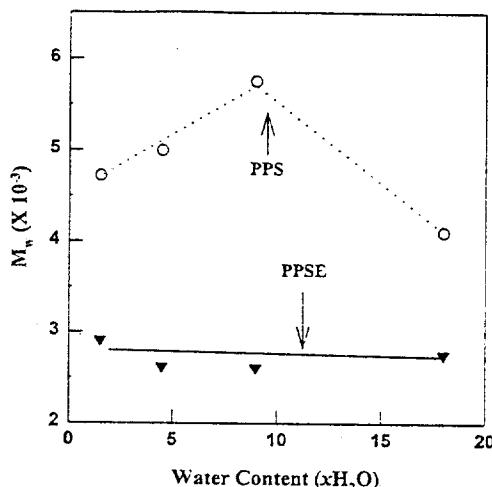


Fig. 4. Effect of water content on M_w of PPS(○) and PPSE(▼).

PPS/PBS 공중합 및 PPS/PPSE 공중합 반응.

앞 절의 PPS, PBS 및 PPSE 각각의 최적 중합조건을 토대로 하여 PPS/PBS 및 PPS/PPSE 공중합을 시도하였다. PPS/PBS 공중합의 경우 중합온도 $270^\circ C$, 반응시간 5hr, 단량체 농도 0.5 mol/L, $Na_2S/(DCB+DBB)$ mole 비 1:1, 첨가제로서 물의 함량을 Na_2S 1 mole 대비 9 mole로 고정하고 $[DCB]/[DBB]$ mole비를 90/10~10/90 mole% 까지 변화시키면서 얻어진 공중합체의 수율 및 분자량을 Table 1에 나타내었다. Table 1로 부터 공중합체 수율은 크게 변하지 않았지만 분자량 (M_w)은 $[DCB]/[DBB]$ 공급비가 70/30~60/40 mole % 범위에서 크게 증가되었다. 특히 $[DCB]/[DBB]$ 공급비가 70/30 mole% 인 경우 분자량은 24.1×10^3 으로 비슷한 중합 조건하에서 합성된 PPS 단독 중합체보다 약 5배 정도 증가한 고분자량의 공중합체를 얻을 수 있었다.

한편 PPS/PPSE 공중합의 경우, PPS/PBS 공중합 시스템과 동일한 중합조건하에서 단량체 공급비 $[DCB]/[BPE]$ 를 각각 70/30 및 30/70 mole %로 하여 중합하였으며, 얻어진 공중합체의 수율 및 분자량을 Table 2에 나타내었다. $[DCB]/[BPE]$ 공급비가 70/30 및 30/70일 때 분자량은

Table. 1. Effect of DCB/DBB Comonomer Feed Ratio on the Yield and Molecular Weight of PPS/PBS Copolymers^a

Sample No.	Feed Ratio (mol%) DCB/DBB	Yield (%)	M_w^c ($\times 10^{-3}$)	MWD ^c
HO-PPS ^b	100/00	86.4	5.8	5.90
BCO-11	90/10	67.4	8.8	3.34
BCO-12	80/20	79.1	12.9	4.28
BCO-10	70/30	81.8	24.1	6.35
BCO-13	60/40	82.3	23.7	7.72
BCO-14	50/50	78.7	8.5	3.67
BCO-15	40/60	77.8	4.7	2.93
BCO-16	30/70	77.6	2.9	2.56

^a Reaction conditions
Total water content in the medium($H_2O/Na_2S = 9/1$ mol ratio)

^b Monomer conc.(0.5 mol/l NMP), Reaction temp. ($270^\circ C$).

^c Obtained with high temp. GPC.

Table. 2. Effect of DCB/DBB Comonomer Feed Ratio on the Yield and Molecular Weight of PPS/PBS Copolymers^a

Sample No.	Feed Ratio (mol%)	Yield (%)	M_w^d ($\times 10^{-3}$)	MWD ^d
	DCB/DBB			
HO-PPS ^b	100/00	76.4	5.8	5.90
ECO-3	70/30	74.6	4.5	1.70
ECO-4	30/70	72.2	3.1	1.48
HO-PPSE ^c	0/100	58.0	3.1	2.60

^a Reaction conditionsTotal water content in the medium ($H_2O/Na_2S=9/1$ mol ratio), Monomer conc. (0.5 mol/l NMP), Reaction temp. (270°C).^b Reaction temp. (250°C).^c Reaction temp. (290°C).^d Obtained with high temp. GPC.

각각 4.5×10^3 과 3.1×10^3 으로 PPS와 PPSE 단독 중합체 분자량의 중간 정도의 값을 나타내었다.

이와 같이 PPS/PBS 공중합체가 PPS/PPSE 공중합체의 경우보다 분자량이 더 높게 나타난 것은 앞 절의 최적 중합조건의 조사에서 PPS와 PBS는 반응성이 거의 유사하나 PPS와 PPSE는 최적 중합온도에 있어서 PPS/PBS 조합보다 더 큰 차이를 나타내기 때문에 생각된다. PPS/PBS 및 PPS/PPSE 공중합 반응에 대해서는 차후 더 상세히 조사할 예정으로 있다.

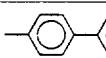
PPS, PBS 및 PPSE 중합체의 열적 성질. PPS, PBS 및 PPSE 단독 중합체들의 열적 성질을 DSC 및 TGA로 조사하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. PPS와 PPSE는 고결정성으로서 DSC에 의한 T_m 이 각각 279°C 및 195°C에서 관찰되었다. 한편 PBS는 너무 열적 전이온도가 높아 DSC 측정이 어려워 van Krevelen 등이 제안한 group contribution method (Table 4)를 사용하여 T_g 및 T_m 을 계산하였으며 T_g 는 150°C, T_m 은 386°C의 값을 얻었다.

PPS의 경우 분해 시작온도와 최대 분해속도를 나타내는 온도는 각각 494°C와 561°C인 반면에 PBS는 분해 시작온도가 433°C로서 PPS보다 낮으나 최대 분해온도는 610°C로 PPS보다 훨씬 더 높게 나타났으며 985°C에서의 잔류량도 38%로서 PPS의 31%보다 높게 나타났다. 이와 같이 PBS

Table. 3. DSC and TGA Thermal Data of PPS, PBS and PPSE

Polymers	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{mc} (°C)	ΔH_{mc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
DSC	PPS	74.0	111.7	24.2	249.1	58.2	279.4
	PBS ^a	150.4	386.5	...
	PPSE	47.0	78.0	26.5	147.2	43.8	195.3
TGA	PPS	Degradation start temp. (°C)		Maximum degradation temp. (°C)		% of residue at 985°C	
	OBS	493.5	560.9	610.0	38.5		
	PPSE	433.4	534.0			24.5	

^a Obtained by van Krevelen equation (Table 4).**Table. 4.** Calculation of T_g and T_m of the PBS Homopolymer by van Krevelen Equation

Group	Y_g (g K/mol $\times 10^{-3}$)	Y_{mi} (g K/mol $\times 10^{-3}$)	M_i (g/mol)
	70	99	152.18
-S-	8	22.5	32.06

$$\sum Y_g = 78 \quad \sum Y_{mi} = 1215 \quad M = 184.24$$

$$T_g = \frac{\sum Y_g}{M} = \frac{78 \times 1000}{184.24} = 423.36 K = 150.36^\circ C$$

$$T_m = \frac{\sum Y_{mi}}{M} = \frac{121.5 \times 1000}{184.24} = 659.47 K = 386.47^\circ C$$

가 PPS보다 최대 분해온도와 잔류량이 높은 이유는 더 강직한 biphenylene 반복 단위를 포함하고 있기 때문으로 생각된다. 그리고 PPSE는 419°C에서 분해가 시작되어 534°C에서 최대 분해속도를 나타내었고 985°C에서의 잔류량은 24%로서 PPS보다 낮은 열 안정성을 나타내었는데, 이것은 PPSE의 분자량이 PPS보다 낮기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

- D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2541 (1976).

2. H. W. Hill, Jr. and D. G. Brady, *Chem. Tech.*, **49**, 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. Yammamoto, M. Jikei, and H. Nishide, *Macromolecules*, **22**, 4138 (1989).
6. E. Tsuchida, F. Suzuki, E. Shouji, and K. Yammamoto, *Macromolecules*, **27**, 1057 (1994).
7. D. R. Fagerburg and D. E. van Sickel, *J. Polym. Sci.*, **51**, 989 (1994).
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. Fahey and C. E. Ash, *Macromolecules*, **24**, 4242 (1991).
11. L. S. Park et al., *Polymer(Korea)*, **13**, 866 (1989).
12. W. Koch and W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **184**, 779 (1983).
13. V. Z. Annenkova et al., *Vysokomol. Soed., Ser. B*, **28**, 137 (1986).
14. D. R. Fahey, H. D. Hemsley, C. E. Ash, and D. R. Senn, *Polym. Mat. Sci. & Eng.*, **468** (1992) ACS.
15. V. Percec and R. S. Clough, *Macromolecules*, **24**, 5889 (1991).
16. V. Percec and R. S. Clough, *Macromolecules*, **27**, 1535 (1994).
17. L. S. Park, S. C. Lee, and J. I. Nam, submitted to *Polymer(Korea)*, 1995.
18. U. S. Pat. 4, 645, 826 (1977), to Kureha Co.