

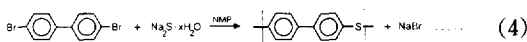
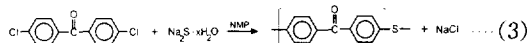
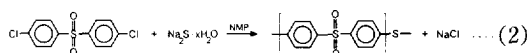
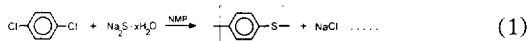
Poly(phenylene sulfide)s 종합 반응 특성

박 이 순 · 한 상 규* · 서 관 호

1. 서 론

Poly(phenylene sulfide), PPS는 1973년 미국의 Rhilips Petroleum사에 의해 상품화된 열가소성 수지로서¹ 벤젠 고리와 유황 원자가 교대로 결합된 비교적 간단한 구조 (1)를 가지고 있다. PPS는 열적, 기계적 성질이 뛰어나며 우수한 내약품성 및 자기 소화성(UL94 V-O)의 성질을 가지고 있으므로 전기 전자부품, 자동차 등 현재 특수 엔지니어링 플라스틱 중에서 가장 수요가 많으며 년 20% 이상의 높은 신장율을 기록하고 있다.²

PPS는 Phillips사에 의해 독점적으로 생산되어 오다가 1985년 기본 특허가 만료된 후에 일본의 Kureha(1987), Toray-Phillips(1987)에서 생산이 되었으며 국내에서는 선경 인더스트리(주)에서 Suntra®의 상품명으로 생산되고 있다. 또 PPS와 유사한 poly(arylene sulfide)s, PAS라는 통칭명으로 불리우는 poly(phenylene sulfide sulfone, PPSS) (2), poly(phenylene sulfide ketone, PPSK) (3), poly(biphenylene sulfide, PBS) (4) 등에 대한 연구들도 문헌에 많이 나타나고 있다.³



최근 일본의 Kureha사는 선형 고분자량의 새로운 PPS 중합법을 개발하고 Hoechst Celanese사와 합작으로 새로운 PPS plant 건립을 발표하였으며⁴ Dainippon Ink &

한상규

1975 서울대학교 응용화학과(B.E)
1979 Stevens 공대 화학과(M.S)
1983 Stevens 공대 화학과(Ph.D)
1987~ 선경인더스트리 책임연구원
현재



박이순

1971 서울대학교 응용화학과(B.E)
1973 서울대학교 화학공학과(M.S)
1982 Univ. of Southern Mississippi
(Ph.D)
1982~ Dressen Industries(Houston)
1987 Senior Chemist
1987~ 경북대학교 고분자공학과
현재 부교수



서관호

1980 경북대학교 고분자공학과
(B.E)
1982 경북대학교 고분자공학과
(M.E)
1986 경북대학교 공업화학과(Ph.D)
1987~ 경북대학교 고분자공학과
현재 부교수



The Polymerization Characteristics of Poly(phenylene sulfide)s

경북대학교 고분자공학과, *선경인더스트리(주)(Lee Soon Park, Sang Kyoo Han, and Kwan Ho Seo, Department of Polymer Science Kyungpook National University 1370 Sankyuk-Dong, Buk-Gu, Taegu, Korea, Engineering Plastics Dept. Sunkyoung Industries Kukdong Bldg 60-1, 3-Ga, Choongmuro, Jung-Gu, Seoul, Korea)

Chemical사에서는 결정성의 PPS와 비결정성인 PPSS의 성질을 동시에 가지는 Amorvon이라고 명명된 block copolymer를 개발 시판 예정으로 있다.⁵

본 총설에서는 PPS와 중합 반응 특성, mechanism 및 기타 PAS들의 중합 반응들에 대하여 기술하고자 한다.

2. PPS 중합 반응의 특징

PPS는 역사가 오래된 고분자 화합물의 하나이지만⁶ 본격적인 연구는 A. D. Macallum에 의해 시작되었다.⁷ 1962년 R. W. Lenze 등은 cuprous thiophenoxide의 self-polycondensation에 의한 PPS의 중합법을 발표하였으나⁸ 분자량이 낮고 생성되는 CuBr이 물에 난용성이므로 제거가 어려웠다. 1967년 Edmonds와 Hill은 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)을 용매로 하고 p-dichlorobenzene(DCB)와 sodium sulfide를 이용하여 PPS를 얻는 방법을 발표하였으며¹ 이 방법이 현재 PPS의 공업적 생산에 사용되고 있다. 그러나 생성되는 PPS virgin polymer는 분자량이 다른 열가소성 고분자들과 비교하여 매우 낮다. 따라서 상용 PPS resin은 용점보다 약간 낮은 온도에서 공기 존재 하에서 가열(heat curing)하여 가교화를 도입함으로써 용융점도 및 기계적 강도를 향상시킨 것이거나 유리섬유로 강화된 grade로 사용되고 있다.^{9,10}

PPS는 Na_2S , DCB 등 비교적 염가의 단량체를 사용하여 물성이 우수한 엔지니어링 플라스틱을 얻는다는 장점이 있으나 중합과정은 고온(250°C 이상) 및 고압(160 psi 이상)을 수반하고 있다. PPS 중합 반응은 반응식(식1) 자체로는 매우 간단해 보이지만 실제 반응 mechanism에 관해서는 최근까지도 상반되는 이론 및 실험적 data들이 발표되고 있는데서 알 수 있는 바와 같이 통상의 중합 반응과는 다른 특성을 나타낸다. PPS 중합 반응의 특징으로는 첫째로 수율 20% 정도에서 이미 통상의 polycondensation 반응 즉 Carother's equation으로 부터 예상되는 것보다 훨씬 높은 분자량의 polymer가 얻어진다는 점이다. 두번째는 Na_2S 와 DCB 단량체 비율 3:1 혹은 4:1 정도로 stoichiometric unbalance를 주고 중합하여도 분자량 2000 정도의 중 분자량 polymer(분자량 400정도가 예상치이지만)가 얻어진다는 것이다.

이상의 사항을 고려하여 Koch와 Heitz는 반응초기에 중 분자량 정도의 polymer가 radical cation 반응으로 만들어지고 이것이 후반부에 축합된다고 하는 "reactive intermediate polycondensation" 설을 제안하였는데 이것을 도식적으로 나타내면 그림 1과 같다.^{11,12} 저자의 실험실에서도 이를 확인하였으며(그림 2)¹³ 이것은 Fahey 등에 의해 인용되었다.²¹ 이외에 PPS 중합 반응의 특이한 사항으로는

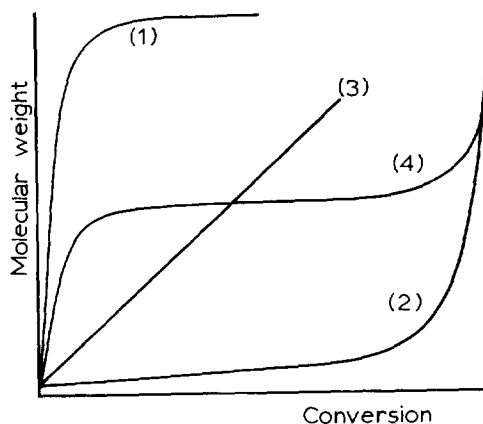


그림 1. Dependence of molecular weight on conversion in reactive intermediate polycondensation. (1) : Radical polymerization, (2) : Polycondensation, (3) : Living polymerization, (4) : Reactive intermediate polycondensation.

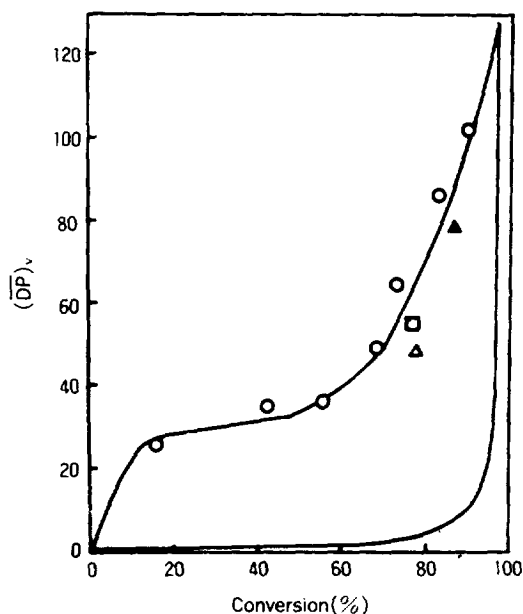
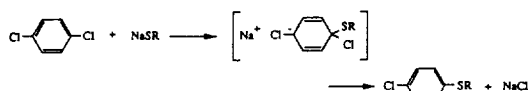


그림 2. Degree of polymerization($\overline{DP}$), as a function of conversion at different reaction temperature($\square$: 230°C , $\circ$: 250°C , $\triangle$: 270°C , ∇ : 290°C).

PPS가 200°C 이하에서는 보통의 유기 용매에 용해되지 않으므로 반응의 후반부에 반응기내의 polymer의 용해여부를 알 수 없다는 점이 있다. 이것은 특히 PPS 중합 반응이 부식성이 높고 고온, 고압하에서 진행되므로 반응 중간에 sampling하기 곤란한 상태와 더불어 PPS의 중합 반응의 본질을 이해하는데 장애로 작용되어 왔다.

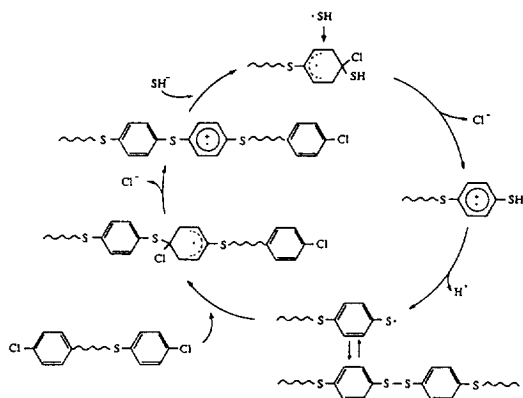
3. PPS 중합 반응 Mechanisms

PPS의 중합 반응 mechanism은 대략 3가지로 정리하여 볼 수 있다. 첫째로는 Lenz 등이 초기(1962년)에 sodium 4-chlorobenzenethiolate로부터 PPS를 합성하였으며 model compound 실험을 통하여 addition-elimination 반응 즉 S_NAr (nucleophilic aromatic substitution) mechanism (Scheme 1)을 제안하였다. 그러나 앞서 언급한 PPS 중합 반응의 현상학적 고려와 관련하여 1983~1985년 Koch와 Heitz는^{11,12} one-electron-transfer에 의한 radical cation mechanism을 제안하였으며 이것을 Scheme 2에 나타내었다. 이 mechanism에 의하면 중합 반응중 S_NAr mechanism에서 의미되는 addition과 elimination이 구분되는 “안정한” oligomeric intermediate가 존재하지 않으며 polymer chain이 radical cation intermediate에 의해 연속적으로 성장한다고 보았다. 이 radical cation mechanism은 낮은 전환율에서 고분자량의 PPS가 생성된다는 점, model compound 실험시 disulfide가 생성되었다는 점, 그리고

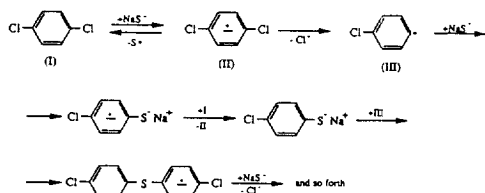


• R = H, $(C_6H_4S)_n C_6H_4Cl$.

Scheme 1. S_NAr mechanism for PPS growth step.



Scheme 2. Radical-cation mechanism for PPS growth.



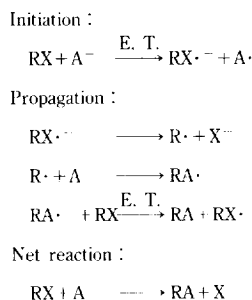
Scheme 3. $S_{RN}1$ mechanism for PPS growth.

mass spectrum 분석에서 안정한 PPS oligomer가 관찰되었다는 점에 근거를 두었으며 무엇보다도 그림 1에서 보는 것과 같이 PPS 중합 반응의 중합시간과 생성되는 PPS의 분자량 간의 관계를 잘 설명하였다.

세번째로는 Bunnett에 의해 제안된 $S_{RA}1$ (unimolecular radical nucleophilic substitution) 반응을^{14,15} Annenkova 등이 PPS의 중합 반응에 적용한¹⁶ radical-anion mechanism (Scheme 3)을 들 수 있다.

유기화합물에 관찰되는 이 $S_{RN}1$ 반응과정을 좀 더 상세히 보면 다음 Scheme 4와 같다.¹⁶ $S_{RN}1$ 반응은 multi-step chain process로 일어나며 electron transfer(E. T.)를 수반하고 있다. 우선 개시단계에서 nucleophile(A^-)로부터 전자이동(E. T.)에 의해 RX가 환원되어 불안정한 radical anion($RX^{\cdot-}$)로부터 전자이동(E. T.)에 의해 RX가 환원되어 불안정한 radical anion($RX^{\cdot-}$)을 형성한다. 다음 성장단계에서 radical anion($RX^{\cdot-}$)가 분해되면서 $R^{\cdot}$ 과 X^- 를 형성하고 free radical $R^{\cdot}$ 이 A^- 와 공유 결합을 통해서 새로운 radical anion인 $RA^{\cdot-}$ radical anion이 만들어지고 이때 생성된 $RX^{\cdot-}$ 에 의해 성장단계 반응이 반복적으로 일어난다. 이상의 net reaction을 보면 결과적으로 S_NAr 반응과 같으나 mechanism상으로는 radical anion이 반응 중간체로 포함된 multi-step chain process라는 점이 차이가 있다.

이상의 PPS 중합 반응 mechanism을 보면 active growing center가 radical cation(Koch와 Heitz), radical anion(Annenkova) 및 anion(Lenz 등)로 서로 다른 mechanism들이 제안되었음을 알 수 있다. 이 중에서 radical cation mechanism은 중합시간에 따른 분자량 증가 등 PPS 중합 반응의 현상학적 data들은 잘 설명해 주지만 이 mechanism의 근본적 증거의 하나인 disulfide의 생성이 Fahy 등의¹⁷ 실험 결과에 의하면 반응 중 산소의 존재를 완전히 차단하였을 때는 관찰되지 않았었다. 또 NMP를 사용하는 PPS의 반응 medium의 염기성 조건 하에서 radical cation이 존재할 수 있는가 하는 점에서도 의문시되고 있다. $S_{RN}1$ (radical anion intermediate) mechanism에 대



Scheme 4. $S_{RN}1$ mechanism

해서는 반응 결과가 S_NAr mechanism과 구별하기 힘들다 radial scavenger를 반응계 내에 넣었을 때 통상의 $S_{RN}1$ 반응들이 inhibition을 일으키는데 반해 이러한 점이 관찰되지 않았다.¹⁷

PPS의 중합 반응이 S_NAr mechanism에 의해 진행된다면 단계 반응이 addition-elimination step을 거쳐 진행함을 보여 주어야 하는데 이에 대한 실험적 증거는 Ito 등의 model reaction 실험에서 처음으로 얻어졌다.¹⁸ Fahey 등도 이점에 착안하여 식 (5), (6)의 model reaction에서 그림 3에 나타낸 것과 같이 첫번째 반응 product(식5)가 생성되어 소멸함에 따라 두번째 반응 product(식6)의 농도가 증가되는 단계 반응 과정을 거침을 명확히 보여줌으로서 Lenz 등에 의해 처음 제안된 S_NAr mechanism에 의해 PPS가 생성된다고 하였다.¹⁷

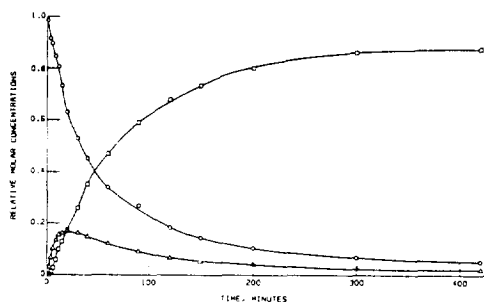
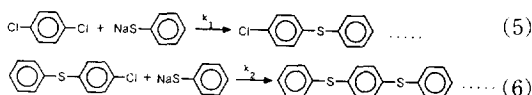


그림 3. Relative molar concentrations of DCB($\circ$), 1-chloro-4-(phenylthio)benzene(Δ), and 1,4-bis(phenylthio)benzene($\square$) vs time during the reaction of 0.400 M sodium benzenethiolate with 0.200 M DCB in NMP at 200°C.

다음으로 PPS의 중합 반응이 anion에 의한 S_NAr mechanism으로 진행된다면 reactive sulfur가 $-SH$, $-S^-$, $-SNa$ 등 어떠한 형태를 취하고 있는가 하는 의문이 생기는데 이에 대한 명확한 정제는 현재 증명이 되지 않고 있다. 다만 PPS 중합반응의 중요한 특징 중의 하나로서 $Na_2S \cdot xH_2O$ 수화물을 NMP용매에서 DCB와 반응시킬 때에만 분자량 25,000 정도의 고분자량 PPS가 생성됨이 실험적으로 알려져 있는데, 이것은 NMP 용매가 PPS 중합에서 매우 중요한 역할을 하고 있음을 시사하고 있다. Fahey 등은¹⁷ 수화된 Na_2S 를 고온에서 NMP에 용해하면 NMP의 일부가 가수분해되어 실험식 $Na_2S \cdot NMP \cdot H_2O$ 로 나타낼 수 있는 sodium 4-(N-methylamino)-butanoate(SMAB)와 NaSH mixture가 형성됨을 NMR분석(표 1)을 통하여 밝혔다. 이들에 의하면 SMAB와 NaSH는 재결정법으로

표 1. NMR Chemical Shifts of SMAB and the SMAB-NaSH Mixture

	in D_2O		in DMSO	
	SMAB	SMAB-NaSH	SMAB	SMAB-NaSH
1H NMR				
NH			2.61(b)	2.60(b)
NCH ₂	2.61(t)	2.68(t)	2.56(t)	2.57(t)
NCH ₃	2.29(s)	2.45(s)	2.39(s)	2.38(s)
COCH ₂	2.29(t)	2.29(t)	2.02(t)	2.04(t)
COCH ₂ CH ₂	1.80(m)	1.84(m)	1.68(m)	1.72(m)
SH				0.8 (b)

분리되지 않는 mixture를 형성하며 SMAB를 NaSH와 따로 반응시키거나 NaSH, NaOH, NMP를 가열하여도 같은 SMAB-NaSH equimolar mixture를 얻을 수 있음을 보였다. 또 150°C에서 SMAB-NaSH mixture의 NMP용액에 18-crown-6를 도입하고 conductance를 측정한 결과 SMAB-NaSH mixture에 있는 Na^+ 이온이 18-crown-6와 solvent-separated ion-pair 형태로 존재함을 보였으며 따라서 SMAB/NaSH mixture가 PPS 생성반응의 active nucleophile로 작용한다고 하였다.

이상 PPS의 중합 mechanism에 관해 길게 서술하였으나 요약하면 radical(cation 혹은 anion)보다는 NMP에 용해된 SMAB-NaSH mixture에 의한 anion이 initial intermediate로 작용하는 addition-elimination 단계 반응에 의한 S_NAr mechanism에 의해 PPS의 중합 반응이 진행된다고 하는 설이 현재로는 유력하게 보인다.

4. PPS 중합 반응의 Simulation

PPS가 thiolate anion에 의한 polycondensation(S_NAr mechanism) 반응에 의해 생성된다면 왜 PPS의 경우 Carother's equation에 의한 normal polycondensation behavior와 차이를 나타내는지에 대한 설명이 문제가 된다. 이 문제에 대한 해답은 Ravindranath에 의해 시도되었는데 그는 성장 단계의 PPS oligomer들이 개시 단계보다 빠른 반응 속도 상수들을 갖는다고 가정하고 단계반응들에 대해 수학적 model을 사용하여 고분자량의 PPS가 낮은 전환율에서도 생성됨을 처음으로 보여주었다.¹⁹

Phillips Petroleum사의 Fahey 등은 oligomer를 생성하는 더 많은 단계 반응들 및 이에 대한 속도 상수 값들(표 2)을 가지고 lumping법으로²⁰ 수학적 model을 간략화한 computer modeling을 통하여 DCB 단량체의 conversion에 따른 PPS의 분자량 증가(그림 4) 및 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 비로서 나타낸 분자량 분포(그림 5)가 실험치와 잘 일치함을 보임으로서 PPS의 중합반응이 S_NAr mechanism으로 진행됨을

표 2. Rate Constants for PPS Growth Steps and Side Reactions used in the Computer Model

Nucleophilic Reactant	Aryl Halide	$k^a \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ($\times 10^3$)
SMAB-NaSH	p-ClC ₆ H ₄ Cl	1.4
SMAB-NaSH	p-ClC ₆ H ₄ SNa	0
SMAB-NaSH	p,p'-ClC ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ Cl	19
SMAB-NaSH	p,p'-ClC ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ SNa	0
SMAB-NaSH	p,p'-Cl(C ₆ H ₄ S) _n C ₆ H ₄ Cl ^b	19
SMAB-NaSH	p,p'-Cl(C ₆ H ₄ S) _n C ₆ H ₄ SNa ^b	9.5 ^c
p-NaSC ₆ H ₄ Cl	p-ClC ₆ H ₄ Cl	0.78
p-NaSC ₆ H ₄ Cl	p-ClC ₆ H ₄ SNa	0
p-NaSC ₆ H ₄ Cl	p,p'-ClC ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ Cl	12
p-NaSC ₆ H ₄ Cl	p,p'-ClC ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ SNa	0
p-NaSC ₆ H ₄ Cl	p,p'-Cl(C ₆ H ₄ S) _n C ₆ H ₄ Cl ^b	12
p-NaSC ₆ H ₄ Cl	p,p'-Cl(C ₆ H ₄ S) _n C ₆ H ₄ Na ^b	6.0 ^c
p-Na(SC ₆ H ₄) _n Cl ^b	p-ClC ₆ H ₄ Cl	1.6
p-Na(SC ₆ H ₄) _n Cl ^b	p-ClC ₆ H ₄ SNa	0
p-Na(SC ₆ H ₄) _n Cl ^b	p,p'-ClC ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ Cl	24 ^c
p-Na(SC ₆ H ₄) _n Cl ^b	p,p'-ClC ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ SNa	0
p-Na(SC ₆ H ₄) _n Cl ^b	p,p'-Cl(C ₆ H ₄ S) _n C ₆ H ₄ Cl ^b	24 ^c
p-Na(SC ₆ H ₄) _n Cl ^b	p,p'-Cl(C ₆ H ₄ S) _n C ₆ H ₄ SNa ^b	12 ^c
SMAB	p-ClC ₆ H ₄ Cl	0.0014
SMAB	p-ClC ₆ H ₄ SNa	0
SMAB	p,p'-Cl(C ₆ H ₄ S) _n C ₆ H ₄ Cl ^b	0.0079
SMAB	p,p'-ClC ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ SNa	0
SMAB	p,p'-Cl(C ₆ H ₄ S) _n C ₆ H ₄ SNa ^b	0.0040 ^c

^a Values (for 200°C) were derived from experimental data.

^b n is 2 or greater, m is 1 or greater.

^c Assumed to be half the value of the reaction of the corresponding dichloride.

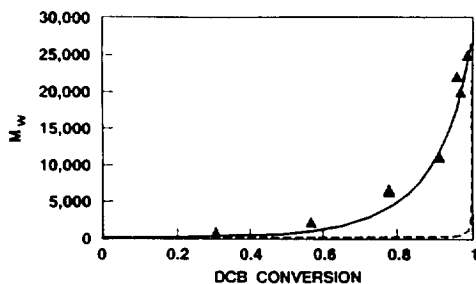


그림 4. Development of weight average molecular weight ($\bar{M}_w$) during polymerization for PPS synthesis from 1.00 mole of SMAB-NaSH and 1.01 moles of DCB: experimentally determined ($\blacktriangle$), PPS model prediction (solid line), classic step-growth A-A + B-B polycondensation behavior (dotted line).

재확인하였다.²¹

5. PPS의 분석 및 Curing 반응

NMP용매에서 Na₂S와 DCB를 고온(250°C 이상) 고압(160 psi 이상)에서 중합하는 현재의 공업적 PPS process

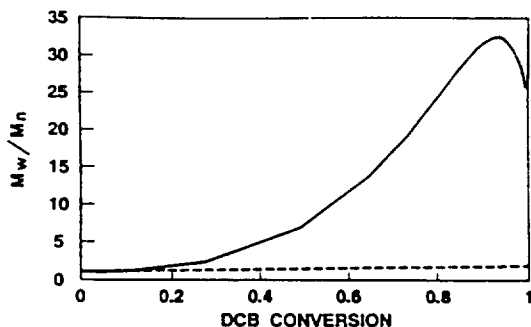


그림 5. Ratio of $\bar{M}_w$ as a function of DCB conversion for the polymerization described in the caption to Fig. 4: PPS model prediction (solid line), classic step-growth A-A + B-B polycondensation behavior (dotted line).

에서는 NaCl 및 oligomer들이 부산물로서 생성된다. Tsuchida 등은²² dichloromethane을 용매로 하고 diphenyl disulfide를 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone 존 재하에서 trifluoromethanesulfonic acid를 촉매로 하여 PPS를 중합하였으며 정제 과정을 통하여 고순도의 PPS를 얻었다. 이들에 의하면 PPS의 IR(KBr, cm⁻¹) 흡수피크는 3025, 2960, 2965(ν_{C-H}), 1395, 1480, 1580($\nu_{C=C}$), 820(δ_{C-H}), 480, 560, 740, 1015, 1080, 1100으로 나타났다으며 상용 PPS의 그것과 일치하였다. 이들은 1,4-substituted benzene에 기인하는 820 cm⁻¹의 C-H vibration 피크가 나타나고 tri- 및 tetra- 치환 벤젠에 기인하는 860 및 880 cm⁻¹의 흡수 피크가 없음으로 부터 선형 poly(p-phenylene sulfide)가 생성되었음을 확인하였다. 또 X-ray diffraction 실험으로 부터 $2\theta = 19.21^\circ$ 에서 결정성 peak를 얻었으며 저분자량 PPS의 ¹H-NMR(CDCl₃, ppm)으로부터 $\delta 7.2$ (phenyl, 4H) 및 ¹³C-NMR(CDCl₃, ppm)으로부터 $\delta 131.5$, 129.0, 127.5(phenyl C)의 특성 peak들을 얻었다.

PPS의 분자량 측정은 Philips Petroleum사의 Stacy에²³에 의해 수행되었다. 그는 He-Ne 레이저 광원을 사용, 1-chloronaphthalene을 용매로 220°C에서 light scattering법으로 PPS의 분자량을 측정함으로써 고온(208°C, 1-chloronaphthalene) GPC를 통한 PPS의 분자량 측정을 가능케 하였다. PPS의 고유 점성도(208°C, 1-chloronaphthalene) 측정으로부터 Mark-Houwink-Sakurada 상수값 $K = 8.91 \times 10^{-5}$, $a = 0.747$ 를 결정하였으며 melt indexer (315°C, 5 kg load, 0.209 cm(D) $\times$ 0.8 cm(L) die)를 사용 용 melt flow(MF in g/10 min), $\bar{M}_w$ 및 zero shear viscosity(η_0) 간의 관계식(7)을 얻었다.

$$\eta_0 = 3.3 \times 10^5 / MF = 2.06 \times 10^{-20} \bar{M}_w^{4.86} \quad (7)$$

Montaudo 등은²⁴ o-, m- 및 p-PPS를 합성하고 중합중에 생성된 cyclic oligomer 및 고온 열분해에 의해 생성되는

화합물들을 mass spectrometer로 분석하는 실험을 하였다. 이들에 의하면 p-PPS는 o-, m-PPS와 달리 중합 반응 중 cyclic oligomer를 적게 생성하였다. 또 열분해(18 eV, 560°C) 생성물의 direct pyrolysis mass spectrometry (DPMS) 분석으로부터 o-PPS는 cyclic dimer, m-PPS는 trimer, tetramer가 주 생성물인데 반해 p-PPS는 cyclic pentamer가 주 열분해 생성물임을 확인하였다. 한편 PPS의 DSC분석에 의하면 amorphous PPS는 broad T_m (285°C) 및 moderate T_g (85°C)를 나타내나 결정화된 PPS는 285°C보다 약간 위에서 Sharper T_m 을 보이며 T_c 와 T_g 를 나타내지 않았다. PPS의 DSC cooling curve(10°C/min)는 220~240°C 범위에서 T_{mc} 를 나타내며 ΔH_m 은 42~50 J/g 정도로 보고되어 있다.²⁵

PPS의 curing은 산소의 존재하에서 가열됨에 따라 일어나는데 화학적으로 복잡한 반응 등을 통하여 결과적으로 분자량의 증가를 가져온다. Model system으로 curing 반응을 조사한 결과 산화, 가교 및 chain extension 반응이 조건에 따라 서로 다른 정도로 일어남이 알려졌다.²⁶ PPS의 curing은 두가지 형태로 나눌 수 있다. 상용 PPS에서 행해지는 통상의 curing 즉 solid-cure는 PPS의 T_m 이하인 175~280°C 온도범위에서 산소 존재하에서 가열함으로써 분자량을 제어하면서 상승시키는 것으로서 이때 cure된 PPS는 약간 다갈색으로 나타낸다.²⁷ 한편 PPS의 melt-cure의 경우는 T_m 이상인 315~425°C의 온도에서 산소 존재하에서 가열을 계속하면 PPS는 검은색의 gel 혹은 불용성 고체로 바뀌게 되는데 이 점에서 PPS는 열경화성 수지인 phenol-formaldehyde 수지와 닮았다고 할 수 있다. 그러나 PPS는 P-F 수지와는 달리 가교화가 매우 느리게 진행하므로 통상의 가공 온도인 약 330°C의 가공 조건에서는 수지의 성질에 거의 변화가 없을 정도이다. PPS의 curing 처리에 따른 melt flow의 변화는 표 3과 같다.²⁸ 최근 M. Wejchan-Judek과 B. Perkowska는 p-quinone, o-dihydroxyquinone 존재하에서 PPS의 curing 반응에 관하여 보고하였다.²⁹

6. Poly(arylene sulfides)의 중합

앞서 식(1)로 주어지는 poly(p-phenylene sulfide), PPS가 공업적으로 중요함을 언급하였다. PPS 이외에도 유사한 구조의 polymer들이 유사한 중합 반응을 거쳐 합성될 수 있는데 이들은 poly(arylene sulfides)라는 통칭으로 불리우며 이를 다시 나누면 PPS의 골격을 유지하고 benzene 고리에 치환체를 포함하거나 benzene 고리들이 para이외의 다른 위치로 공중합되는 부류와 benzene 고리 사이에 ketone, sulfone, ether linkage들을 포함하는 종류의 2가지로 대별될 수 있다.

표 3. Typical Melt Flow Values for PPS Resins

Resin	Melt flow (g/10 min)
Uncured PPS	3000~8000
Powder coating PPS	1000
PPS for mineral/glass-filled compounds	600
Compression molding PPS	0

우선 para- 및 meta-PPS의 공중합체들을 보면 이들은 p- 및 m-DCB를 Na_2S 와 NMP 용매하에서 반응시켜 얻을 수 있으며 meta unit가 50% 이상 포함된 공중합체는 p-PPS에서 나타나는 결정성이 완전히 파괴되어 무정형으로 나타났다. 또 meta 함량이 50~75%의 경우 공중합체는 THF 용매에 용해되었으며 100% m-PPS는 100°C NMP 용매에서 완전히 용해되는 것으로 나타났다.³⁰ 또 m- 및 p-PPS의 block 공중합체도 합성되었는데 meta unit의 block이 각각 75% 및 25%인 block 공중합체는 100°C NMP 용매에서 각각 용해 및 비용해되는 성질을 나타내었다.³¹

Port와 Still은 2-methyl기, 2,6-dimethyl기 및 2,3,5,6-tetramethyl기가 치환된 PPS유도체를 합성하였으며 head-to-head 혹은 head-to-tail 결합이 가능한 poly(2-methyl-p-phenylene sulfide)의 경우는 결정성이 많이 파괴되거나 대칭적인 2,6-dimethyl 및 2,3,5,6-tetramethyl PPS의 경우는 2-methyl PPS와는 달리 높은 결정성이 유지됨을 보고하였다.³² 또 Waseda대학의 Tsuchida 등은 diphenyl disulfide(1×10^{-2} mol)를 O_2 존재하에서 tetrachloroethane(100 ml) 용매에서 vanadyl acetylacetonate($\text{VO}(\text{acac})_2$)를 촉매(1×10^{-4} mol)로 하고 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1×10^{-3} mol), $\text{CF}_3\text{-O-CO-O-CF}_3$ (2×10^{-2} mol) 산을 포함시켜 상온에서 반응시키면 백색 고순도의 PPS가 얻어짐을 보고하였다.³² 이들은 thiophenol을 단량체로 사용하여서도 같은 결과를 얻었는데 이것은 thiophenol이 이 조건하에서 diphenyl disulfide로 쉽게 산화되기 때문이다. 이렇게 얻어진 PPS는 Na_2S 와 DCB를 NMP용매에서 반응시키는 공업적 PPS와 같은 구조를 가짐이 분석 결과 알려졌다. VPO법에 의한 분자량은 4,200~5,500 정도로 나타났다. 이 경우 중합 반응은 공업적 PPS 중합 process에서의 $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ mechanism과는 달리 electrical 혹은 chemical oxidation에 의해 생성된 cation을 active로 center로 한 oxidative polymerization임이 알려졌다. 중합 반응 mechanism을 그림 6에 나타내었다.

최근 Tsuchida group은 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone(DDQ, 0.02 mol)을 산화제로 하고 diphenyldisulfide 혹은 methyl기들로 치환된 diphenyl disulfide(0.01 mol)을 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (0.001 mol) 산 존재하에서 100 ml tetrachloroethane 용매에서 상온에서 반응시켜 비교적 고분자량($\bar{M}_w$ 28,000)의 PPS 유도체들을 합성하였

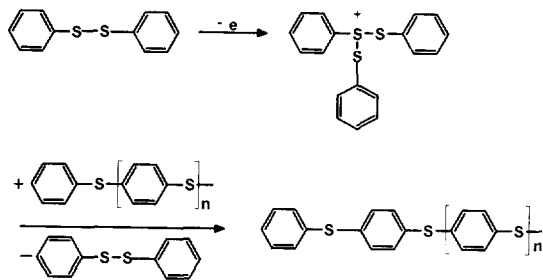


그림 6. Cationic oxidative polymerization mechanism of PPS from diphenyldisulfide.

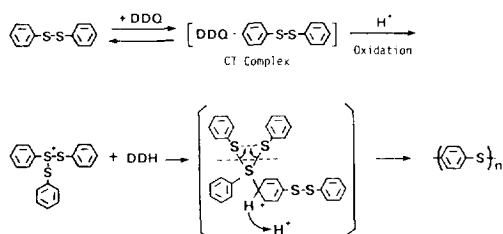


그림 7. Cationic oxidative polymerization mechanism of PPS from diphenyldisulfide with DDQ.

다.^{33,34} 이와 같이 O_2 대신 DDQ를 산화제로 한 경우에도 중합 반응은 앞에서 언급한 cationic oxidative polymerization mechanism(그림 7)에 의해 진행된다. 반응 경로(그림 7)를 자세히 보면 NMP를 용매로 하는 공업적 PPS 중합반응과는 달리 CT complex가 oxidation되는 단계와 sulfonium cation에 의한 electrophilic aromatic substitution 반응이 일어나는 두 단계로 나누어지는데, 저자들은 전자 즉 oxidation 단계가 중합 반응의 rate determining step이라고 보고하였다. 이러한 PPS 혹은 PPS 유도체의 중합법은 Na_2S -DCB 단량체를 사용하는 상용 PPS와는 달리 고순도의 PPS 유도체가 얻어지므로 전기 절연이 문제가 되는 고온용 전자 부품에 응용이 기대되고 있다.

한편 Eastman Kodak사의 Fagerburg 등은 p-diiodobenzene을 sulfur와 $250^\circ C$, 0.5 torr에서 반응시켜 I_2 를 제거함으로써 약 16% 정도의 disulfide linkage를 포함하는 PPS 유도체의 합성을 발표하였다.^{36~38} 이 방법은 Tsuchida의 방법과 마찬가지로 inorganic impurity를 거의 포함하지 않는 PPS 유도체의 제법이라는 점에서 관심이 대상이 되고 있다.

Poly(arylene sulfide)의 두번째 부류 즉 benzene 고리들 사이에 ketone, sulfone 등 main chain 내의 sulfide 이외의 다른 linkage를 포함하는 PPS 유도체들의 합성에 관한 초기 문헌으로는 Phillips Petroleum사의 특허 문헌들이 있으며³⁹ 최근에는 PPS와 이를 포함하는 공중합체 또는 block 공중합체의 합성에 관심이 높다.^{40,41} 이 부류의

PPS 유도체중 poly(phenylene sulfide sulfone)을 포함한 것들은 bulky한 sulfone기의 존재로 인하여 PPS의 결정성이 파괴되므로 무정형의 성질을 나타낸다. DCB 대신 di-chlorophenyl ether 단량체를 사용하여 ether와 sulfide linkage가 교대로 나타나는 poly(phenylene sulfide ether)의 경우는 PPS의 결정화도를 sulfone의 경우보다 훨씬 더 적게 파괴함이 알려져 있다. 한편 biphenyl 및 benzophenone기를 포함한 poly(arylene sulfide)들은 PPS보다 고융점, 고결정성을 나타냄이 알려져 있다.²⁸ Poly(arylene sulfide)들의 합성에 있어서 특히 poly(phenylene sulfide sulfone)의 경우는 중합계내에 NMP 용매이외에 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 대비 1.5배 정도의 H_2O 를 넣어야 할 경우 중합체의 분자량 및 yield가 향상되는 특수한 성질이 관찰되었다.⁴⁰

Summary

이상 PPS 및 poly(arylene sulfides)라는 통칭으로 불리우는 PPS 유사한 구조의 polymer들에 대한 중합 반응에 대하여 발표 문헌들을 정리하여 보았다. PPS는 중합 반응 자체가 고온 고압하에서 이루어지므로 공정상 어려움이 있으나 단량체 cost가 싼 장점이 있을 뿐 아니라 유사한 구조의 polymer들이 무정형에서부터 PPS보다 훨씬 더 높은 결정성 혹은 내열성을 나타내므로 공중합 혹은 block 공중합체를 합성함으로써 새로운 물성의 polymer가 개발될 가능성이 높은 고분자 소재로 생각된다.

참 고 문 헌

1. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr. U. S. Patent 3,354,129 (1967).
2. H. W. Hill, Jr. and D. G. Brady, Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng., Vol. 18, p 793 (1987).
3. H. Tamada et al., Polymer J., 25(4), 339 (1993).
4. Chem. & Eng. News Jan. 8 (1990).
5. Plastic Technology, 1992, Aug. p. 40.
6. P. Genvresse, Bull. Soc. Chim. Fr., 17, 599 (1897).
7. A. D. Macallum, J. Org. Chem., 13, 154 (1948).
8. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, and H. A. Smith, J. Polym. Sci., (1962), 58, 351.
9. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill Jr., U. S. Patent 3,524,835 (1970).
10. J. S. Scoggin, U. S. Patent 3,793,256 (1974).
11. W. Koch and W. Heitz, Makromol. Chem., 184, 779 (1983).
12. W. Koch, W. Risse, and W. Heitz, Makromol. Chem., Supp. 12, 105 (1985).
13. L. S. Park, K. H. Seo, J. G. Chang, Y. H. Kwon, S. K. Han, and I. H. Cha, Polymer(Korea), 13(10), 866 (1989).
14. J. K. Kim and J. F. Bunnett, J. Am. Chem. Soc., 92, 7463 (1970).
15. 백운필, 화학과 공업의 진보, 30(9), 714 (1990).
16. V. Z. Annenkova et al., Vysokomol. Soed., Ser., B28, 137 (1986).

17. D. R. Fahey and C. E. Ash, *Macromolecules*, **24**, 4242 (1991).
18. M. M. Ito, M. Onda, S. Ona, and H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1484 (1990).
19. K. Ravindranath, *Polymer*, **31**, 2178 (1990).
20. H. S. McLaughlin and E. B. Nauman, *Chemical Engineering Sci.*, **44**(10), 2157 (1989).
21. D. R. Fahey et. al., *Polym. Materials Sci. & Eng.*, **67**, 468 (1992).
22. E. Tsuchida et. al., *Macromolecular*, **23**, 930 (1990).
23. C. J. Stacy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3959 (1986).
24. G. Montaudo et. al., *Macromolecules*, **19**, 2157 (1986).
25. H. W. Hill, Jr. and D. G. Brady, *Ency. Polym. Sci. & Eng.*, Vol 18, 793 (1988).
26. R. T. Hawkins, *Macromolecules*, **9**, 189 (1976).
27. R. G. Rohlfing, U. S. Patent 3,717,620 (1973).
28. J. F. Geihel and P. W. Campbell, "Poly(phenylene sulfide)s", *Comprehensive Polym. Sci.*, Vol. 5, 543 (1989).
29. M. Wejchan-Judek and B. Perkowska, *Polym. Deg. and Stability*, **38**, 261 (1992).
30. R. W. Campbell and L. E. Scaggins, U. S. Patent 3,869,434 (1975).
31. R. W. Campbell, U. S. Patent 3,966,688 (1976).
32. E. Tsuchida et. al., *Macromolecules*, **22**, 4140 (1989).
33. E. Tsuchida et. al., *Macromolecules*, **23**, 930 (1990).
34. E. Tsuchida et. al., *Macromolecules*, **25**, 2698 (1992).
35. E. Tsuchida et. al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1359 (1991).
36. M. Rule, D. R. Fagenburg, J. J. Watkins, and J. S. Fauer, U. S. Patent 4,786,173 (1988).
37. D. R. Fagerburg et. al., *Macromolecules*, **24**, 4033 (1991).
38. D. R. Fagerburg et. al., *Polym. Mat. Sci. & Eng.*, **67**, 470 (1992).
39. R. W. Campbell, U. S. Patent 4,016,145 (1977).
40. L. S. Park, G. H. Kim, S. C. Lee, S. K. Han, and I. H. Cha, *Polymer(Korea)*, **16**(6), 687 (1992).
41. K. H. Seo, L. S. Park, J. B. Baek, and W. Brostow, *Polymer*, **34** (12), 2524 (1993).