

내열성 PPS Fiber 개발에 관한 연구

A Study on the Development of Heat Resistant PPS Fiber

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

一九九二年 九月 二日
과학기술원 資料 本

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “내열성 PPS FIBER 개발에 관한 연구” 과제의
제 1 차 년도 보고서로 제출합니다.

1990년 월

연구기관명 한국과학기술연구원
연구책임자 김낙중 (한국과학기술연구원 책임연구원)
연구원 김홍수 (한국과학기술연구원 연구원)
김유중 (한국과학기술연구원 연구원)
김태수 (한국과학기술연구원 연구원)

여 백

요 약 문

I. 제목

내열성 PPS FIBER 개발에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

PPS는 전형적인 내열성 엔지니어링 플라스틱 소재로서 범용의 열가소성 수지에 비하여 내열성, 내화학약품성, 난연성 등이 우수하여 기계, 전기, 전자, 자동차 등에 사용되는 첨단소재이다. 이렇게 PPS로 제조된 섬유는 내용매성, 내약품성이 뛰어나며 특히 고온에서의 내약품성이 여타의 고분자 섬유에 비하여 월등히 우수하다. 그러나 PPS 수지는 종래에는 섬유나 필름으로 만들 수 있을 정도의 고중합도를 얻기 어려워 분말이나 chip 상태로 제조되어 유보강제 및 무기물과의 컴파운딩을 통해 여러 그레이드의 상품으로 생산되며 압출 성형시켜 내열성, 내약품성이 요구되는 재료에 사용되어 왔다. 그후 1983년에 필립스(Phillips)사의 자회사인 필립스섬유(Phillips Fiber)사에서 새로운 중합방법과 curing에 의하여 고중합도의 섬유용 PPS를 합성하는데 성공하였으며, 일본에서도 1987년 이후 최근에 이르기까지 도소 서스틸, 구레아화학 등에서 PPS 섬유 및 PPS 필름의 개발에 주력하고 있다

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구과제에서는 PPS 섬유 및 PPS 필름을 제조하기 위한 고중합도의 PPS 수지를 합성하는 것을 목적으로 하여 반응물의 조성, 반응공정 조건, 반응후 curing 조건 등을 변화시키며 최적조건을 구하였다.

SUMMARY

PPS is a typical specialty engineering plastics for high temperature applications. It is superior to general purpose engineering plastics on heat resistance, chemical resistance, and inflammability.

It can be synthesized by the condensation polymerization from sodium sulfide and p-DCB in a polar solvent such as NMP. However, it is quite difficult to increase molecular weight of PPS high enough to use for PPS fiber or PPS films.

In this project, we investigated the effects of catalysts, reactant concentrations, reaction conditions, and curing conditions on molecular weight of PPS resin.

여 백

CONTENTS

1. Introduction	11
2. Properties of PPS	22
2-1. Chemical structure of PPS resin.....	22
2-2. Historical background of PPS	23
2-3. Polymerization process of PPS.....	26
2-4. Properties of PPS resin.....	31
2-5. Application of PPS.....	43
3. Experiment.....	46
3-1. Polymerization.....	46
3-2. Anylysis	47
4. Results and discussion.....	49
4-1. Structural	49
4-2. Optimization of polymerization process.....	52
4-3 Curing Process.....	56
4-4 Effect of copolymerization	58
5. Conclusion.....	61

여 백

목 차

제 1 장 서론	11
제 2 장 PPS 수지의 성질	22
제 1 절 PPS 수지의 구조	22
제 2 절 PPS 의 개발 역사	23
제 3 절 PPS의 중합 공정	26
제 4 절 PPS 의 물성	31
제 5 절 PPS의 용도	43
제 3 장 실험	46
제 1 절 PPS 의 중합	46
제 2 절 분석방법	47
제 4 장 결과 및 고찰	49
제 1 절 PPS 구조의 확인	49
제 2 절 중합조건의 최적화	52
제 3 절 Curing 공정	56
제 4 절 공중합체에 따른 효과	58
제 5 장 결론	61

여 백

제 1 장 서론

최근 내열성 고분자 소재에 관한 관심이 높아지고 있다. 특히 산업용 재료에 사용되는 고분자는 높은 열안정성, 화학적 안정성, 및 뛰어난 기계적 성능을 필요로하며, 이러한 고분자들은 변성 polyphenylene oxide (m-PP0), polyphenylene sulfide (PPS), polyetheretherketone (PEEK), polyethersulfone (PES) 등과 같이 방향족 단위를 기본으로 하고있다. 이들 중 PPS는 1973년에 미국의 필립스 석유 (Phillips Petroleum)사에서 처음 상업화시킨 내열성 특수 엔지니어링 플라스틱으로 열변형온도가 260 °C로 뛰어난 열안정성, 내화학약품성, 전기특성, 난연성, 및 기계적특성을 가지고 있으며 특히 내화학약품성은 TEFLON 다음 정도로 좋다

PPS 섬유는 PPS 수지의 결정특성, 가교특성으로 섬유화는 비교적 용이한 편이나 공업적 생산에는 고도의 제사기술을 필요로 하고있다. 현재는 단섬유, 장섬유, 모노필라멘트 및 복합재료인 매트릭스섬유로 제조가 가능하다.

표 1. Spinning Condition and Physical Properties of PPS Fiber¹⁷⁾

Property	value
Processing conditions	
Spinning Temperature	300 C
Draw Temperature	100 C
Draw Ratio	3.8
Properties	
Denier	230
Tenacity (gpd)	2.5-3.0
Elongation (%)	25-35
Initial Modulus (gpd)	30-40
Knot Strength (gpd)	2.0-2.5
Elastic Recovery (%)	
2% extension	100
5% extension	96-100
10% extension	86
Boiling Water Shrinkage (%)	16
Continuous Use Temp. (C)	175

이러한 PPS 섬유는 내용매성, 내산성, 내알칼리성 등 내약품성이 뛰어나며 특히 고온에서의 내약품성이 여타의 고분자 섬유에 비하여 월등히 우수하여 (표 2-7) 여러 산업재료 용으로 쓰이며 그 주된 용도는 다음과 같다

1. 필터용 - PPS 장섬유를 이용한 필터를 사용하면 여과성능이 우수하고 동시에 내산성이 좋고 고온에서 장시간의 사용이 가능하다. 특히 석탄보일러의 배기가스 처리용에는 PPS 섬유의 특징이 활용되고 또한 종래의 유리섬유 필터에 비해 경량화, 소형화가 가능하다.
2. 제지용 펄트 - 내열성, 내알칼리성이 우수하여 PPS 섬유가 유용하다.
3. 건조용 캔버스 - PPS 모노필라멘트로 만들어진 캔버스는 제지 공정상에서의 건조용 캔버스로 쓰이고 있다.

표 2. PPS Fiber Strength Retained after Exposure to Inorganic Chemicals (Exposure Condition were 93 °C for 1 week)

Chemical	Strength retained (%)
10% Hydrochloric acid	
concentrated Hydrochloric acid ^a	100
48 % Sulfuric acid	100
Concentrated sulfuric acid	10
10 % Nitric acid	75
Concentrated nitric acid	0
Concentrated phosphoric acid	95
50 % Chromic acid	0 - 10
10 % Sodium hydroxide	100
30 % Sodium hydroxide	100
50 % Sodium hydroxide	75

a Fiber exposed at 60 °C

Æ 3. PPS Fiber Strength Retained after Exposure to Organic Chemicals
(Fiber Exposed for 1 week)

Chemical	Temperature (°C)	Strength Retained (%)
Carbon tetrachloride	b.p.	100
Chloroform	b.p.	100
Ethylene dichloride	b.p.	100
Perchloroethylene	b.p.	100
Toluene	93	75 - 90
Acetic acid	93	100
Formic acid	93	100

Æ 4. Fabric Strength Retained After Exposure to 50 % Sulfuric Acid at 93 °C

Fiber type (Nonwoven fabric)	Strength retained (%) after		
	24 hr	1 week	2 weeks
Nomex	16	Degraded	—
PBI	87	78	82
Huyglas	5	1	< 1
PPS	120	123	113
Polyester	30	Degraded	—
Acrylic	79	Degraded	—
Polypropylene	105	106	109

Æ 5. Fabric Strength Retained After Exposure to 10 % Sodium Hydroxide at 93 °C

Fiber type (Nonwoven fabric)	Strength retained (%) after		
	24 hr	1 week	2 weeks
Nomex	38	Degraded	—
PBI	40	18	10
Huyglas	Degraded	—	—
PPS	122	124	110
Polyester	Dissolved	—	—
Acrylic	Dissolved	—	—
Polypropylene	117	111	110

Æ 6. Fabric Strength Retained After Exposure in Oven at 232°C

Fiber type (Nonwoven fabric)	Strength retained (%) after			
	24 hr	2 week	3 week	5 week
Nomex	111	101	98	95
PBI	116	98	105	79
Huyglas	80	88	93	79
PPS	95	70	93	61
Polyester	29	27	23	19
Acrylic	3	1	—	—
Polypropylene	Melted	—	—	—

표 7. Gaseous Degradation Products of PPS Polymer by Pyrolysis
at 700 °C

Material	Amount (mg/g of PPS)
CO ₂	1800
SO ₂	425
CO	200
COS	2.5
C ₂ H ₂	1.5

이러한 뛰어난 특성에도 불구하고 고중합도의 PPS 수지의 중합이 어려워 섬유화에는 많은 문제점이 있었으나 1983년에 필립스 섬유 (Phillips Fiber) 사가 촉매를 사용하여 고분자량의 PPS의 중합에 성공한 후 단섬유 및 모노필라멘트를 제조할 수 있었다. 그 후 1987년에 이르러 일본의 도소서스틸과 구레아화학 등에서 PPS 섬유의 개발에 성공하였다.

PPS 필름은 일본의 도소 서스틸사에서 필름에 관한 기본특허를 보유하고 있으며, 근년에 들어 필립스사와 공동으로 개발 본격적인 생산이 개시되었다.

표 8. Physical properties of PPS film¹⁷⁾
 (Blown Film; Blow-up ratio, 3.0)

Property	value
Thickness (mils)	1.2
Tensile Strength (MPa)	
Machine Direction	51.5
Transverse Direction	48.2
Elongation (%)	
Machine Direction	8
Transverse Direction	6
Dielectric Constant (1 KHz)	4.2
Dissipation Factor (1 KHz)	0.0073

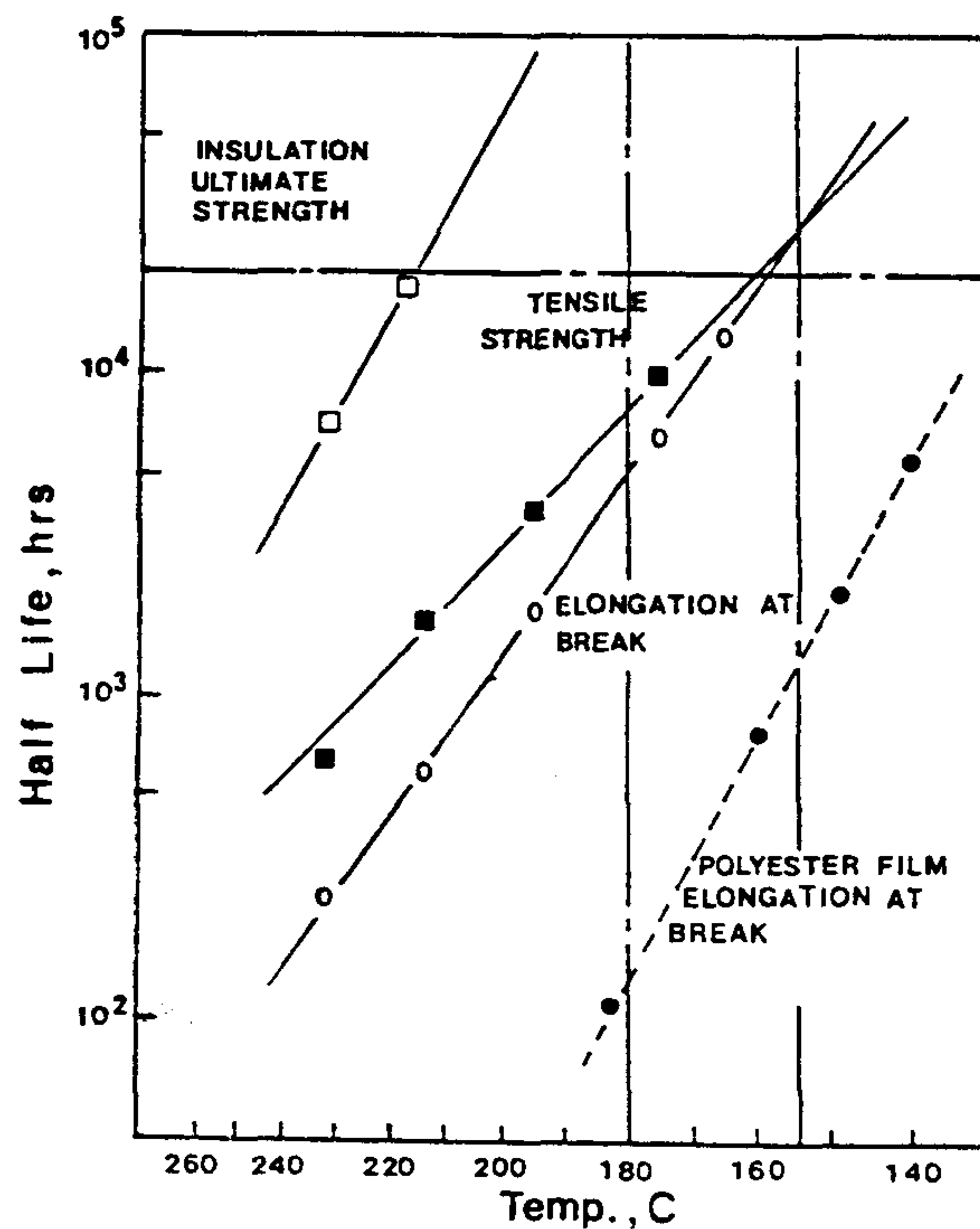


그림 1. Thermal Resistance of PPS Film

PPS 필름은 기본적으로는 투명하고 얇은 황색을 띤 필름으로 내열성, 난연성, 내가수분해성, 칫수안정성, 전기특성, 내화학성이 뛰어나며 이러한 특성에 맞추어 모터나 변압기, 전선피복 등의 전기절연재료, 콘덴서, 절연시트, 마스크 등의 전자부품, 자동차관련 부품, 식품포장재, 자기기록매체 등에 광범위한 응용이 이루어지고 있으며, 현재 2 μm 에서 125 μm 까지의 두께로 생산하고 있으며 앞으로 1.0 - 1.5 μm 까지의 얇은 박막을 위한 연구가 진행중이다

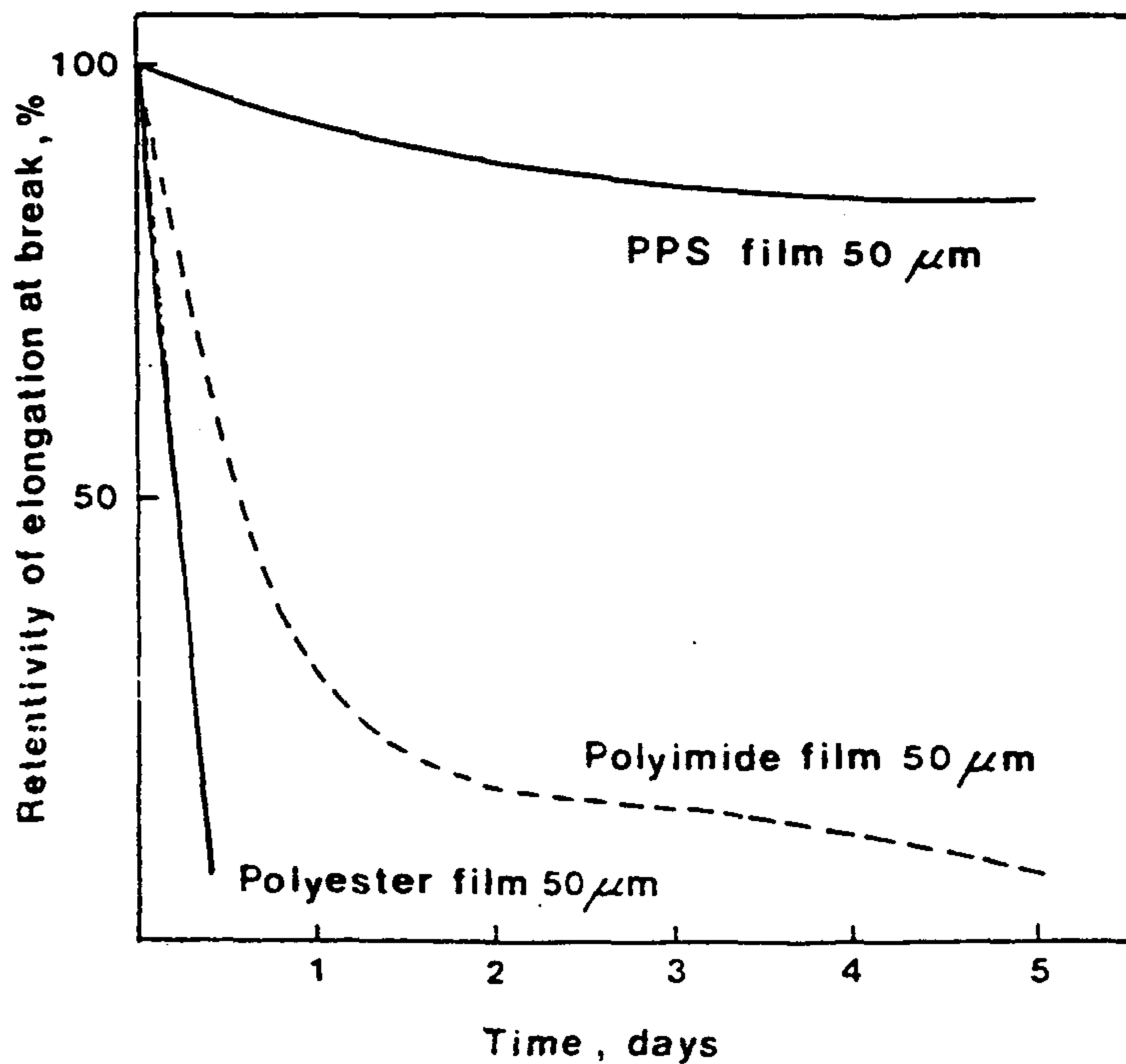


그림 2. Hydrolytic Resistance of PPS Film

Characteristics of Film	Application	Thickness
Thermal Resistance *	* electrical insulator; motor, transducer	25 - 125 μm
Flame Retardant *	* flexible PCB	25 - 125 μm
Hydrolytic Resistance *	* condenser	2 - 10 μm
Hygrostability *	* electronic part; insulating sheet	25 - 125 μm
Electrical Characteristic *	* automobile;	25 - 125 μm
Chemical Proofing *	* diaphragm * heat transferring tape	4 - 12 μm
	* adhesive tape	12 - 50 μm
	* wrappage of food, interior material	6 - 25 μm
	* magnetic recorder; floppy	25 - 75 μm

그림 3. Characteristics of PPS film and Applications

PPS 필름의 공업재료로서의 역사가 아직은 시작에 불과하나, 이미 수많은 관련 산업분야에서 주목을 모으고 있으며 실용화되는 경우가 늘어나고 있다.

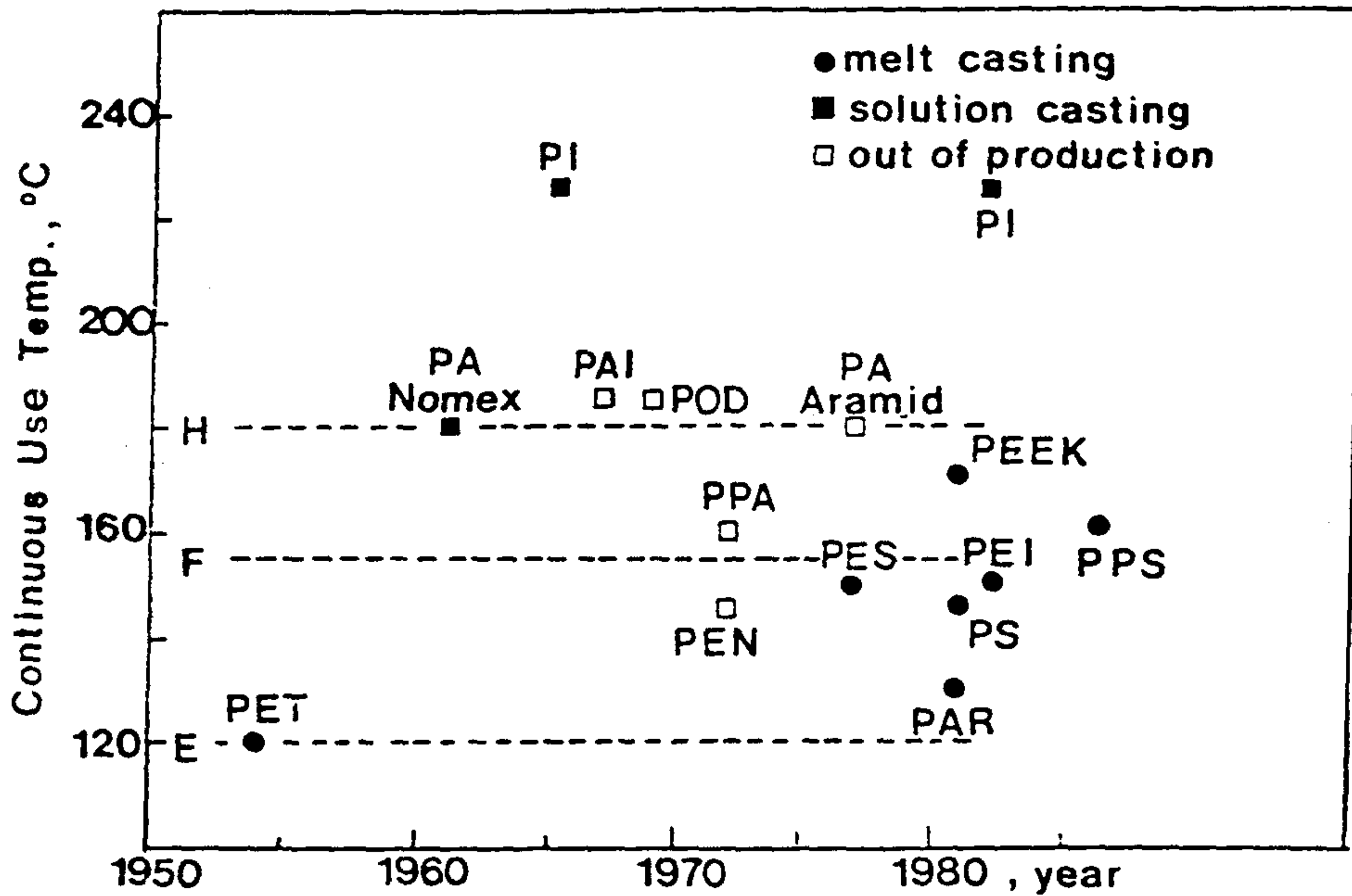


그림 4. Development of Thermal Resistant Films

PPS 의 제조에 대한 특허는 현재 약 100 여개에 이르고 있다. 주요한 기업으로는 미국의 필립스 석유사, 일본의 도레이, 대일본 잉크 (Dainippon Ink), 아사히 글라스, 구레아 (Kureha), 스미토모, 독일의 바이엘 (Bayer), BASF 등이 있다.

대부분의 기업에서의 PPS 중합은 파라- 디크로로벤젠 (DCB) 과 황화나트륨 (Na_2S) 의 축합반응인 필립스 공정이다. sulfide 의 source 로는 황화나트륨, sodium hydrosulfide, alkali metal bisulfide, thiosulfate, halothiophenol 의 알칼리금속염,

thiocarboxylic acid, mercaptants, thiourea, thiocarbonate, elemental sulfur, thiocarbamate 등 매우 다양하나, 거의 대부분이 황화나트륨을 sulfide 의 source 로 사용하고 있다. Phenyl 기의 source 로는 DCB 가 대부분이며, 이외에 trichloro benzene, dichloronaphthalene 등이 있으나, 주로 DCB 에 소량 첨가하여 고분자 사슬을 개질 함으로써 물성을 변화시키는 목적으로 사용된다. 용매로는 NMP 가 주로 사용되며, 그외 amide 계통의 극성유기용매를 사용하기도 한다. 최근 sodium sulfide hydrate 의 결정수를 제거할 때 Xylene 이나 에타놀을 이용하여 물과 공비중류 함으로써 결정수를 제거하기도 한다. 촉매로는 alkali metal carboxylate, alkali metal carbonate, alkali metal phenoxide, alkali metal hydroxide, lithium halide, carbon dioxide, water, alkali metal sulfonate, sodium phosphate, hydrazine 등이 특허에 출원되어 있다.

PPS 의 합성은 $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 를 극성 유기용매인 NMP 에 녹이고 탈수과정을 통해 결정수를 제거시킨 후 DCB 와의 고온고압반응을 거쳐 이루어진다. 반응이 끝나면 용매 및 첨가제의 회수공정, 생성된 NaCl 등 부반응물의 제거공정 등을 거쳐 base 수지가 얻어지게 된다.

제 2 장 PPS 수지의 성질

제 1 절 PPS 수지의 구조

근간에 엔지니어링 플라스틱에 관한 관심이 높아지고 있다. 특히 m-PPO, PPS, PEEK, PES 등과 같이 방향족 단위를 기초로 한 고분자는 내열성 및 내화학성이 높아 관심이 집중되고 있다. 이들 중 폴리페닐렌설파이드 (PPS) 는 1973 년에 미국의 Phillips Petroleum 사에 의하여 개발, 상업화 된 수지로 화학적 구조는 (그림 5)와 같이 벤젠고리 (p-phenylene units) 와 황원자 (sulfide 결합) 가 서로 교대로 결합되어 있는 간단한 구조이다.

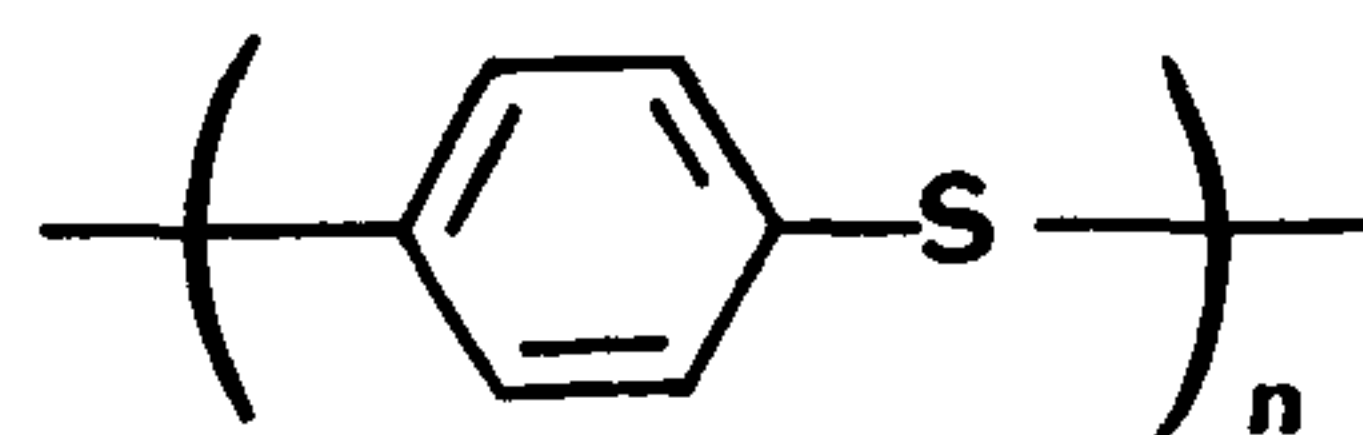


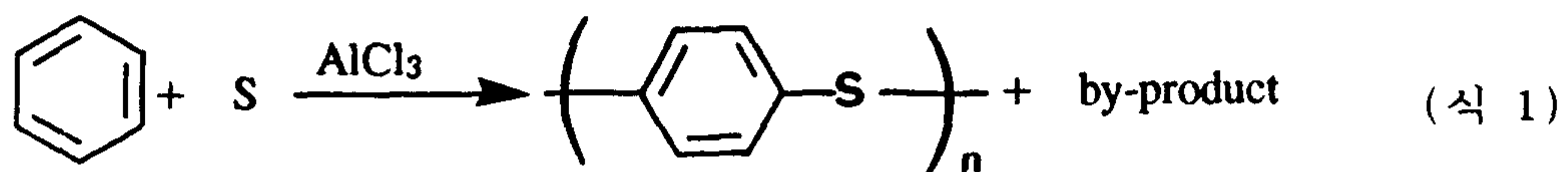
그림 5. Chemical Structure of PPS Repeating Unit

이것은 결정성의 열가소성 수지로 기계적성질, 열적성질, 전기적성질, 화학적성질이 모두 뛰어나며 여기에 자기소화성의 난연성 까지 갖춘 고분자소재로 소위 엔지니어링 플라스틱으로의 요

건을 골고루 갖추고 있어 그 응용분야가 점차 확대되고 있으며 코팅재료, 사출성형품, 섬유, 필름, 및 첨단 composite 등에 사용된다.

제 2 절 PPS 의 개발 역사

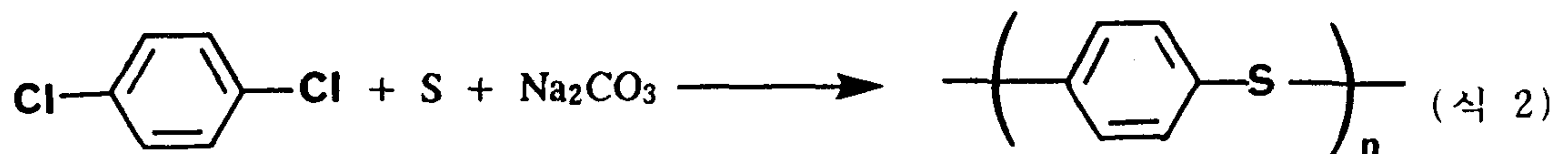
화학문헌에 PPS 에 관한 논문이 처음 발표된 것은 페놀수지가 개발될 무렵인 지금으로부터 약 100 여년 전으로 거슬러 올라간다. PPS 와 비슷한 구조의 화합물이 처음 합성된 것은 1888 년에 Friedel 과 Crafts 가 벤젠을 여러종류의 황화물과 반응시킨 연구논문에서 찾을 수 있으며 이 때는 고분자 형성에 대한 아무런 언급이 없었다¹⁾. PPS 의 구조가 처음으로 언급된 것은 1897 년에 Grenvesse 에 의해서이며 염화알루미늄 촉매 하에서 벤젠과 황을 반응시켜 용점이 295 °C 인 비정형의 불용성 수지를 얻었다²⁾.



그 후 이와 비슷한 여러 시도가 있었으나 이들 모두 티오펜, 염화페닐 등 부산물이 많이 존재하였고 수율도 아주 낮았다. 즉 염화알루미늄 촉매 하에서 벤젠과 황의 반응은 친전자성 반응으로 이 경우 선택성이 나쁘고 또한 분자량이 너무 작아 쓸

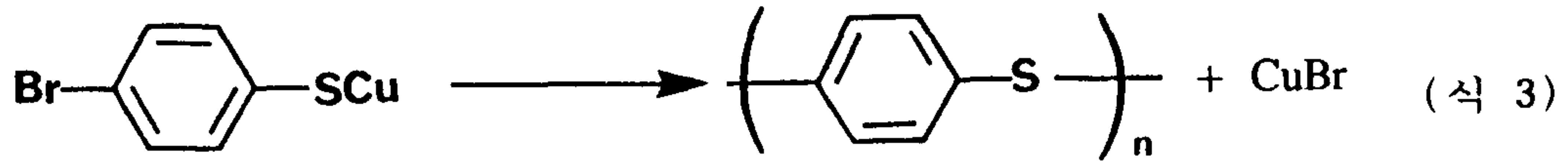
모가 없었다.

PPS 의 합성에 관하여 관심을 끌리기 시작한 것은 Macallum 에 의해 새로운 합성법이 발표된 이후이다³⁾. 그는 poly(arylene sulfide) 수지의 합성 방법으로 황원소, 탄산나트륨, 및 이염화 벤젠을 275-300 C 에서 반응시키는 친핵성 치환반응으로 생성물을 얻었다.



비록 Macallum 의 합성법은 상당히 큰 발열반응이어서 반응을 제어하기 힘들지만 생성물은 열안정성이 탁월하여 고성능 엔지니어링 플라스틱으로의 가능성이 인식 되었으며 분자량을 높이면 기계적성질이 우수하여 성형물 용으로 적합함을 보고하였다. 이러한 Macallum 의 PPS 합성공정은 상업적인 면에서 흥미를 끌지 못하여 1954 년에는 Dow Chemical Company 에서 특허를 인수하여 Lenz 등에 의해 그 반응 기구 및 생성물의 구조와 물성에 관한 연구가 활발히 진행 되었다. Lenz 등은 반응조건 등에 관한 연구결과, Macallum 의 합성법이 매우 심한 발열반응이므로 반응을 목적에 맞게 제어할 수 없고 따라서 그 수율과 생성물의 물성을 예측하기 어렵다는 결론을 내리게 되었다⁴⁻⁵⁾. 결과적으로 그들은 다른 합성경로를 연구하게 되었고 그중의 하나가 copper(I) p-halobenzenethiolate 의

자체 축합반응을 이용한 합성법이다⁶⁾.

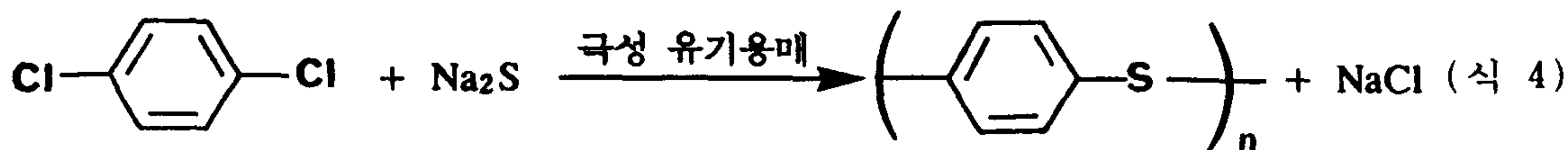


위와 같은 반응은 질소분위기 하의 200-250 C 의 고온에서 고체상태 또는 피리딘 등의 용매 하에서 친핵성 반응으로 일어나며, 생성된 PPS 수지는 1 차원적 구조를 가지고 있다. 그러나 Lenz 등의 합성법은 단량체 가격이 비싸며 또한 반응 부산물인 copper(I) bromide 등의 염을 제거하기가 매우 어려운 단점을 가지고 있어 실제 공업화 하기엔 많은 문제점이 있었다. 실제로 Dow 에서 1960 년대 초에 PPS 수지의 시제품을 내놓았으나 상업화 되지는 못하였다.

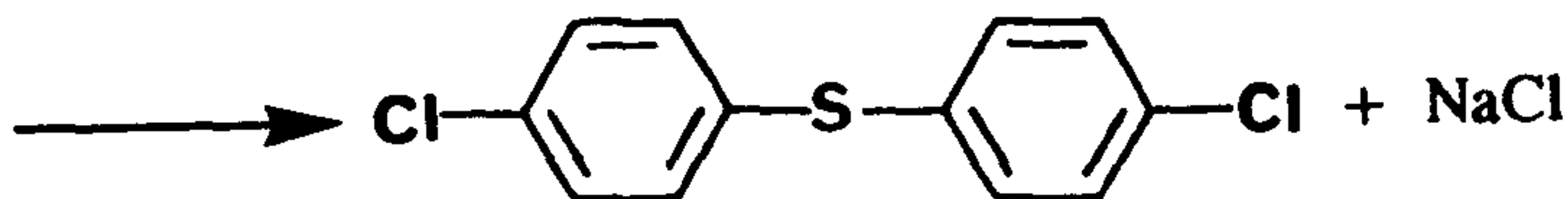
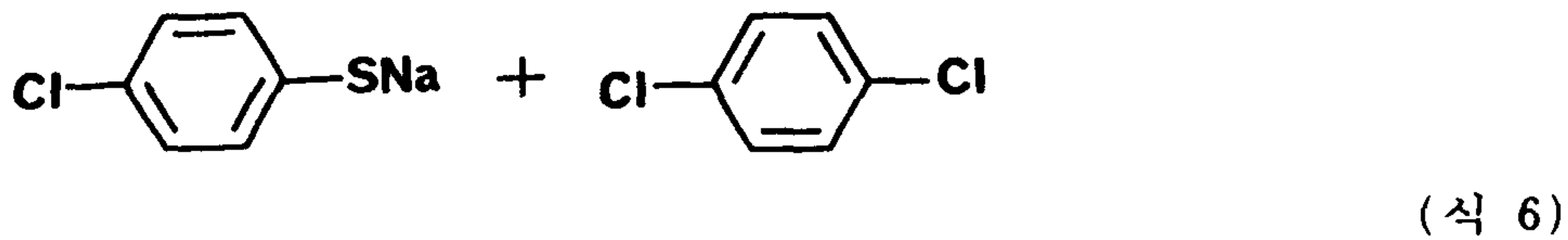
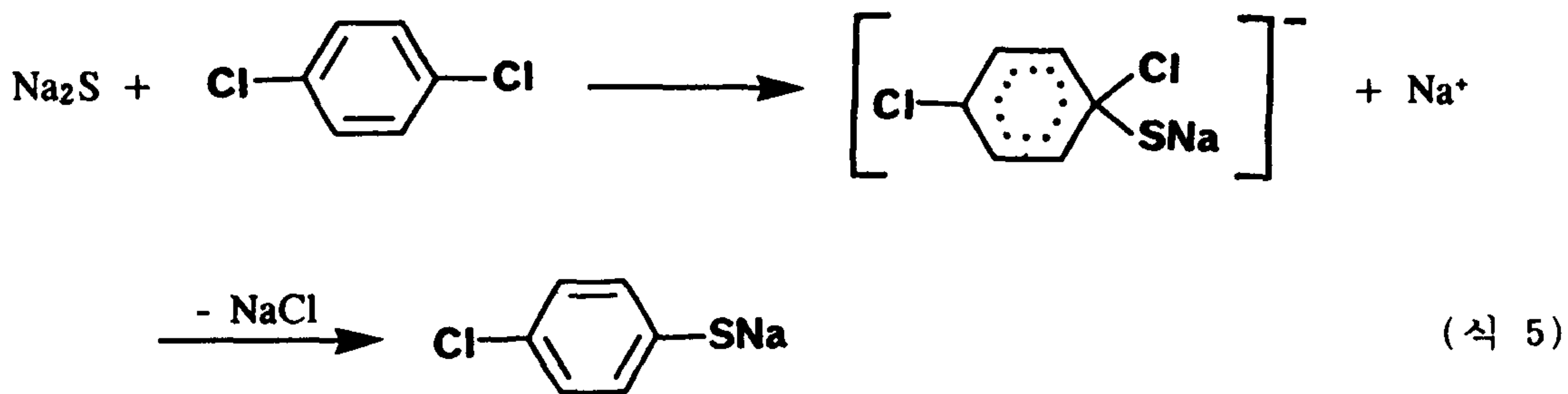
이러한 문제점 등이 해결되고 실제 공업화가 된 것은 1967 년에 Phillips Petroleum Company 의 Edmond 와 Hill 에 의해 PPS 의 새로운 합성법이 개발되고나서 부터였다. 이른바 “Phillips Process” 로 불리는 이 방법은 극성의 유기용매 하에서 p-dichloro benzene 과 sodium sulfide 의 고온 축합반응을 이용한 것이며 1967년에 필립스 석유사는 이 공정에 대하여 미국특허를 취득하였다⁷⁾. 이후 이 공정의 최적화 연구 및 scale-up 실험을 거쳐 1973년에 텍사스의 Borger 에 세계 최초의 PPS 공장이 세워졌으며 생산품은 “Ryton” PPS 란 상표로 시판되었다.

제 3 절 PPS의 중합 공정

현재 기업화 되어있는 PPS 제조공정은 거의 모두가 Phillips 공정으로 황화나트륨과 파라- 디클로로벤젠을 극성 유기용매 하에서 반응시키는 것이며 이때 염화나트륨이 부산물로 나온다⁸⁾.



이 반응기구를 살펴보면 몇단계의 친핵성 치환반응을 거쳐 PPS 와 NaCl 을 형성한다.



(식 5) 에서는 황화나트륨과 파라- 디클로로벤젠과의 개시반응

을 나타내었고, (식 6)에서는 개시반응의 생성물이 다른 파라-디클로로벤젠과 반응하여 고분자 사슬의 성장이 시작되는 과정을 나타내었다.

필립스 공정에서 쓰이는 원료는 비교적 저렴하며 대량생산이 되고있기 때문에 PPS의 생산에 중요한 장점이 된다. Ryton PPS의 제조공정은 (그림 6)와 같다.

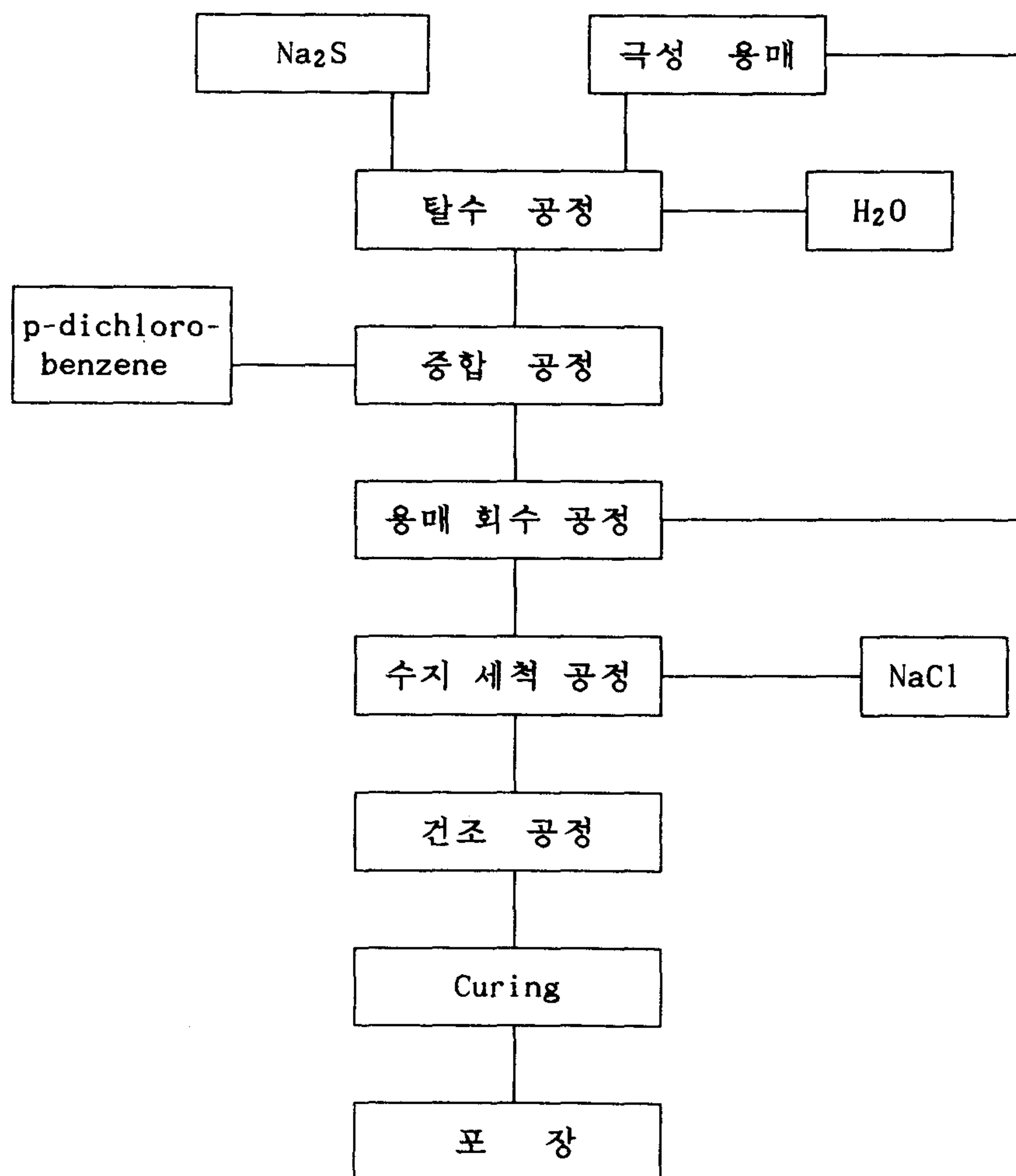


그림 6. Manufacturing Process of Ryton PPS

필립스 공정으로 생산된 고분자는 약간 회백색의 분말로 얻어진다. PPS 는 일반적으로 용매에 녹지않기 때문에 통상적인 방법으로는 분자량을 측정하기 힘들고⁹⁾ 220 °C 에서 1-염화나프탈렌에 녹인 묽은용액으로 light scattering 이나 GPC 방법으로 측정해 보면 분자량이 15,000 - 20,000 정도로 반복단위체가 150 - 200 정도이다¹⁰⁾ 이렇게 생산된 PPS 수지는 다시 curing 에 의하여 분자량을 높여준다.

PPS 의 중합과정을 이해하게 됨에 따라 고분자량-PPS 수지를 중합조에서 바로 중합할 수 있게 되었으며¹¹⁾ 이 고분자량-PPS는 curing 과정을 필요로 하지 않는다. 이 새로운 중합과정은 알칼리금속의 탄산염을 중합 개질제로 사용하고 있으며 이 중합공정을 (그림 7) 에 나타내었다. 이 공정은 앞의 공정과 비슷하지만 처음 Na_2S 첨가과정에서 알칼리금속의 탄산염이 첨가되는 것이 다르다. 이렇게하여 얻어진 생성물은 반복단위체가 300 - 400 정도인 선형구조이다.

최근에는 일본의 Kureha Chemical Industry 에서 고분자량-PPS 용 다단계 중합공정(그림 8)을 개발하였다¹²⁾. 이 공정이 필립스 공정과 크게 다른점은 중합과정에서 처음에는 낮은온도에서 장시간 중합시킨 후 소량의 물을 첨가하여 다시 높은온도에서 추가로 중합시키는 점이다.

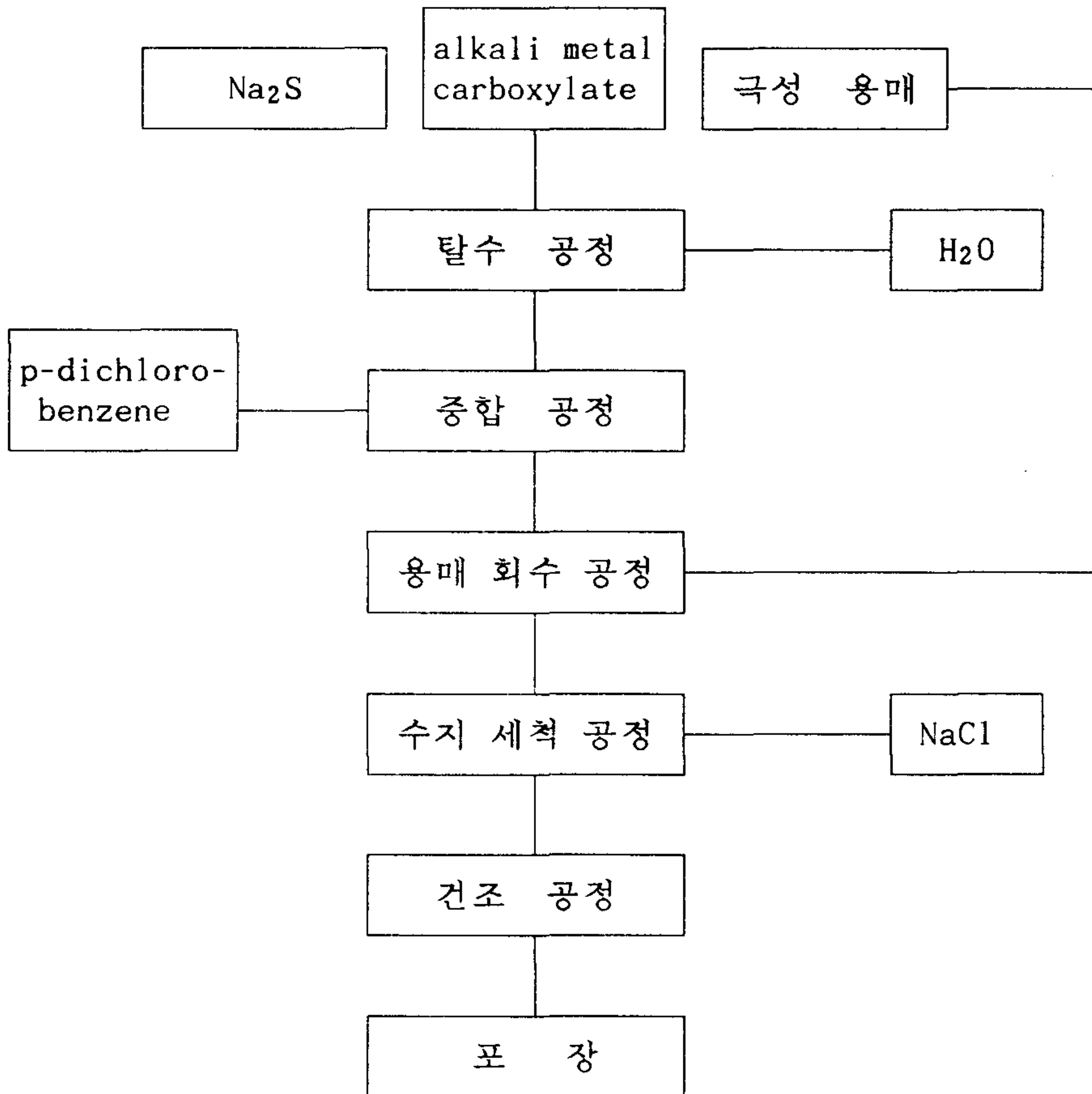


그림 7. Manufacturing Process of High Molecular Weight Ryton PPS

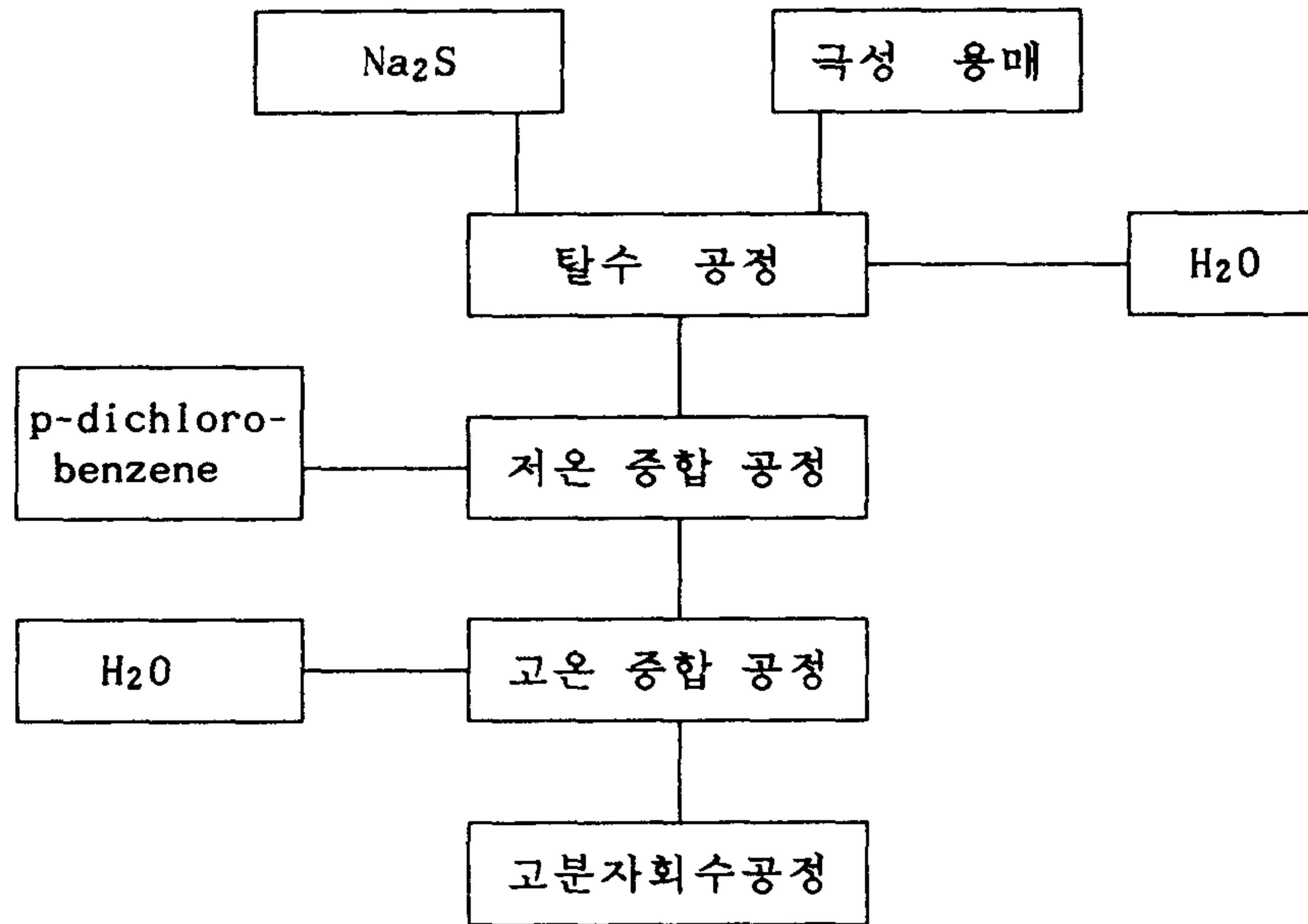


그림 8. Manufacturing Process of Kureha PPS

제 4 절 PPS 의 물성

앞에서 언급한 바와 같이 PPS 수지의 특징으로는 그 우수한 열안정성, 내화학적성, 내용매성, 기계적특성, 전기적특성, 칫수 안정성, 고유한 난연성 등을 들 수 있다. 이러한 각각의 성질에 대해서 자세히 고찰해 보겠다.

4-1. curing 효과

PPS 수지는 열경화성을 가진 열가소성 수지이다. 즉 PPS 는 열처리에 의하여 분자량을 향상시켜 강인한 물질로 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있으며 이렇게 curing 에 의하여 물성을 변화시킬 수 있기 때문에 한가지 출발 물질을 가지고 여러 종류에의 사용이 가능하다.

curing 의 방법은 크게 두가지로 나눌 수 있는데 그중 한 가지는 용융-curing¹³⁾ 공정으로 산소의 존재 하에서 PPS 의 용융점보다 높은 온도로 가열시키는 방법이다. 가열함에 따라 고분자의 용융점도는 증가하며 색상은 검어진다. 계속하여 가열하면 점도는 더욱 증가하여 용융상태에서 겔 상태로 되고 결국에는 검은색의 불용성 고체 덩어리로 변하게 된다. 이 고체화 된 고분자는 가교화 된 것으로 추측되며 모든 무기용매에서 가열하여도 녹지 않는다. 두번째 방법은 PPS 분말을 공기의 존재 하에서 용융점 바로 아래의 온도로 (175 - 280 °C) 가열하는 고체상태-curing 공정¹⁴⁾ 으로 PPS 의 분자량과 용융점도를 제어할 수 있으며 한꺼번에 많은 양을 처리할 수 있는 실용적인 방법이다. PPS의 고체상태 curing 은 공기 대류식 오븐에서도 시킬수 있으며 이때 고분자

입자와 공기 사이의 접촉이 잘 이루어져야 한다.

PPS 가 cure 됨에 따라 변하는 중요한 물성 들에는 1)분자량 증가, 2) 불용성 부분의 생성, 3) 강인성증가, 4) 용융점도의 증가, 5) 결정화도 및 결정화속도 감소, 6) 색상의 변화 등이 있다. curing 의 진행 정도는 용융점도를 측정함으로써 평가할 수 있으며 변화된 정도는 curing 의 온도 및 시간에 따라 좌우된다.

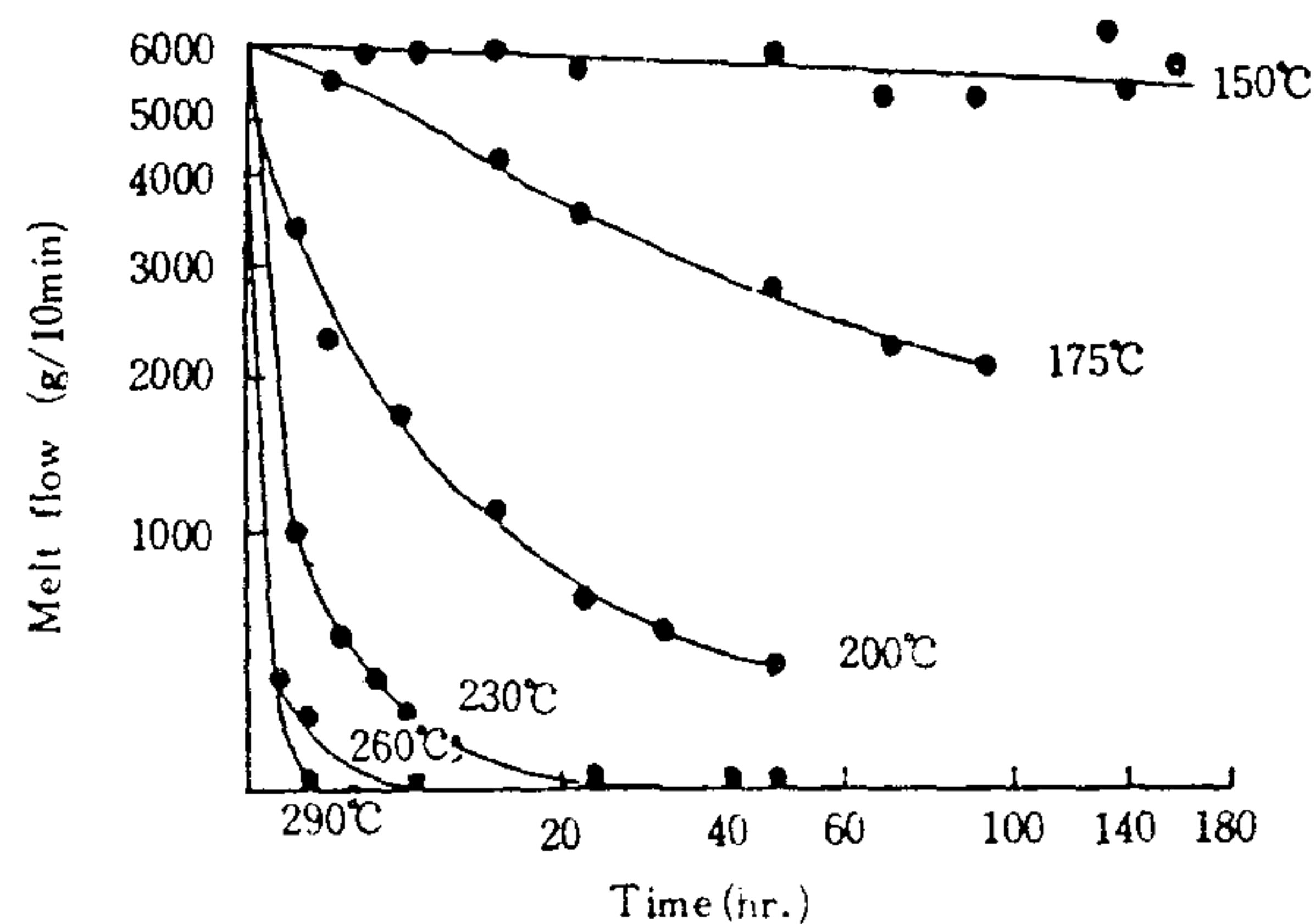


그림 9. Curing rate of PPS⁹⁾

curing 과정은 본질적으로 매우 복합적인 현상이어서 그 반응기구가 아직 완전히 밝혀지지 않고 있으나 몇몇의 모델 화합물에 대한 연구결과를 토대로 정리하면 수소원자가 떨어짐에 따른 가교, 새로운 탄소-황의 결합, 저분자량 사슬조각의 방출, 산소에 의한 가교 등으로 이루어짐을 알 수 있다.

4-2 열적 성질

고분자의 내열성은 높은 온도에 노출 되었을 때 규격, 강도, 중량 및 외관을 유지하는 정도를 나타내며, 일반적인 평가 방법은 온도를 높이면서 기계적 성질의 변화를 관찰하는 방법과 일정온도에서 그 노출시간에 따른 기계적 성질의 변화를 관찰하는 방법이 있다. (그림 10)에서는 몇가지 엔지니어링 플라스틱의 온도 증가에 따른 굽힘탄성율의 변화를 비교하여 보았다¹⁵⁾.

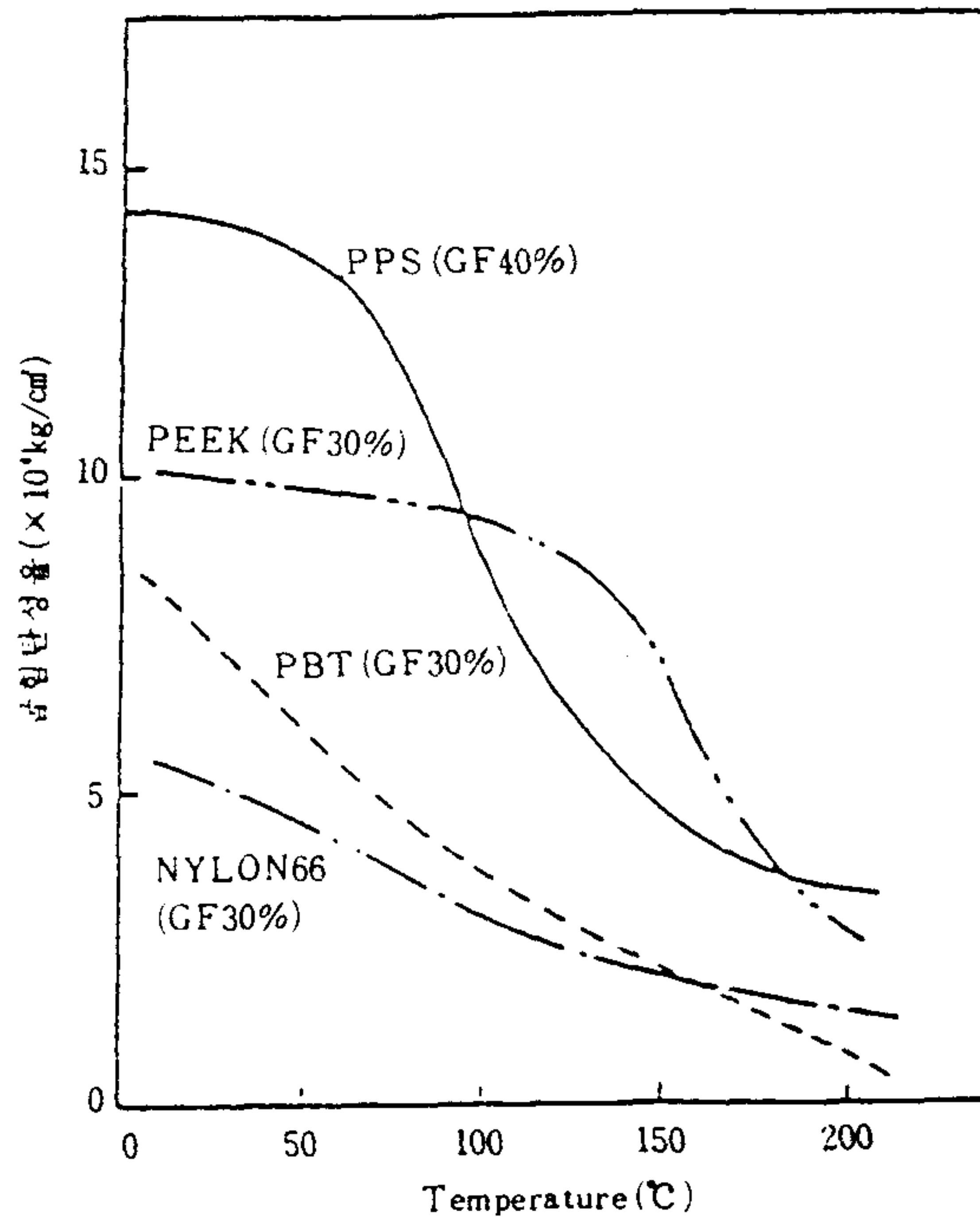


그림 10. Temperature Dependence of Flexural Modulus of PPS

PPS 의 경우 다른 플라스틱 보다 높은 온도에 까지 그 우수한 물성이 유지됨을 알 수 있다. 또, 230 °C 보다 높은 온도에서의 thermal aging 의 실험에서는 PPS 가 curing 되는 성질을

갖고있기 때문에 구조물 표면의 curing 에 따른 효과로 훨씬 오랜 시간 까지 기계적 성질이 유지되는 현상을 보인다.

PPS 수지의 최대의 특징은 열변형온도가 260 °C 이상이며 연속사용온도는 220 - 240 °C 로 최고 수준의 내열성을 가지고 있는 것이다. (표9) 에서는 유리섬유로 강화시킨 엔지니어링 플라스틱의 열변형온도를 비교하였고, (표10) 에서는 UL온도지수를 비교하였다.

표 9. Heat Deflection Temperature of Glass-fiber Reinforced Engineering Plastics¹⁶⁾

Polymer	ASTM Heat Deflection Temperature at 264 psi (°C)
Poly(ether ether ketone) (PEEK)	312
Poly(amideimide) (Torlon)	274
PPS	263
Nylon 6,6	254
Poly(butyl terephthalate)	220
Poly(etherimide) (Ultem)	216
Polyarylate	179
Polysulfone	177
Polycarbonate	149

표 10. 엔지니어링 플라스틱의 UL 온도지수 비교¹⁶⁾

Polymer	UL temperature index (°C)
PPS	220
Poly(ether sulfone)	170
Polysulfone	140
Poly(butylene terephthalate)	140
Nylon 6,6	140
Polycarbonate	125

PPS 수지의 DSC 를 이용해서 측정한 용점 (T_m) 과 유리전이온도 (T_g) 를 (그림 11) 에 나타내었다. 용점은 약 $280\text{ }^\circ\text{C}$, T_g 는 약 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 용해열은 $40 - 50\text{ J/Kg}$ 이다. 또 급냉시킨 시료에서는 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 결정화에 따른 발열피크가 관찰된다. PPS 수지는 결정화도가 높고 또한 용점이 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 로 높은 것이 그 내열성의 이유라고 말할 수 있다. 단 T_g 가 비교적 낮기 때문에 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도범위에서 사용하는 경우에는 탄성율의 저하 등을 고려한 제품설계가 필요하게 된다. PPS 수지의 열분해 거동을 TGA 로 측정하여 다른 엔지니어링 플라스틱과 비교한 결과가 (그림 12) 이다. 공기중에서의 경우 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 분해되기 시작하여 $660\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 완전히 연소, 분해된다.

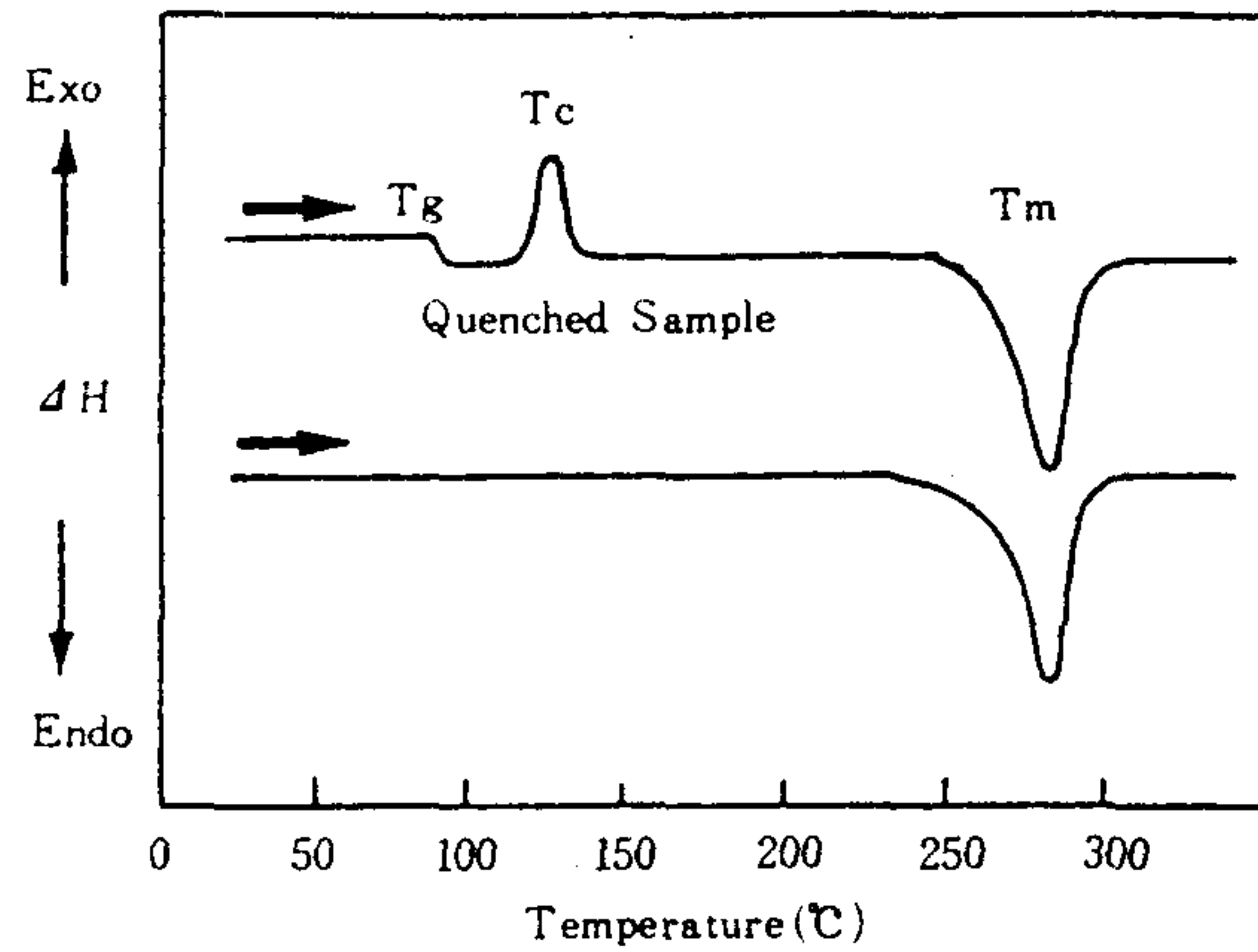


그림 11. DSC Thermogram of PPS

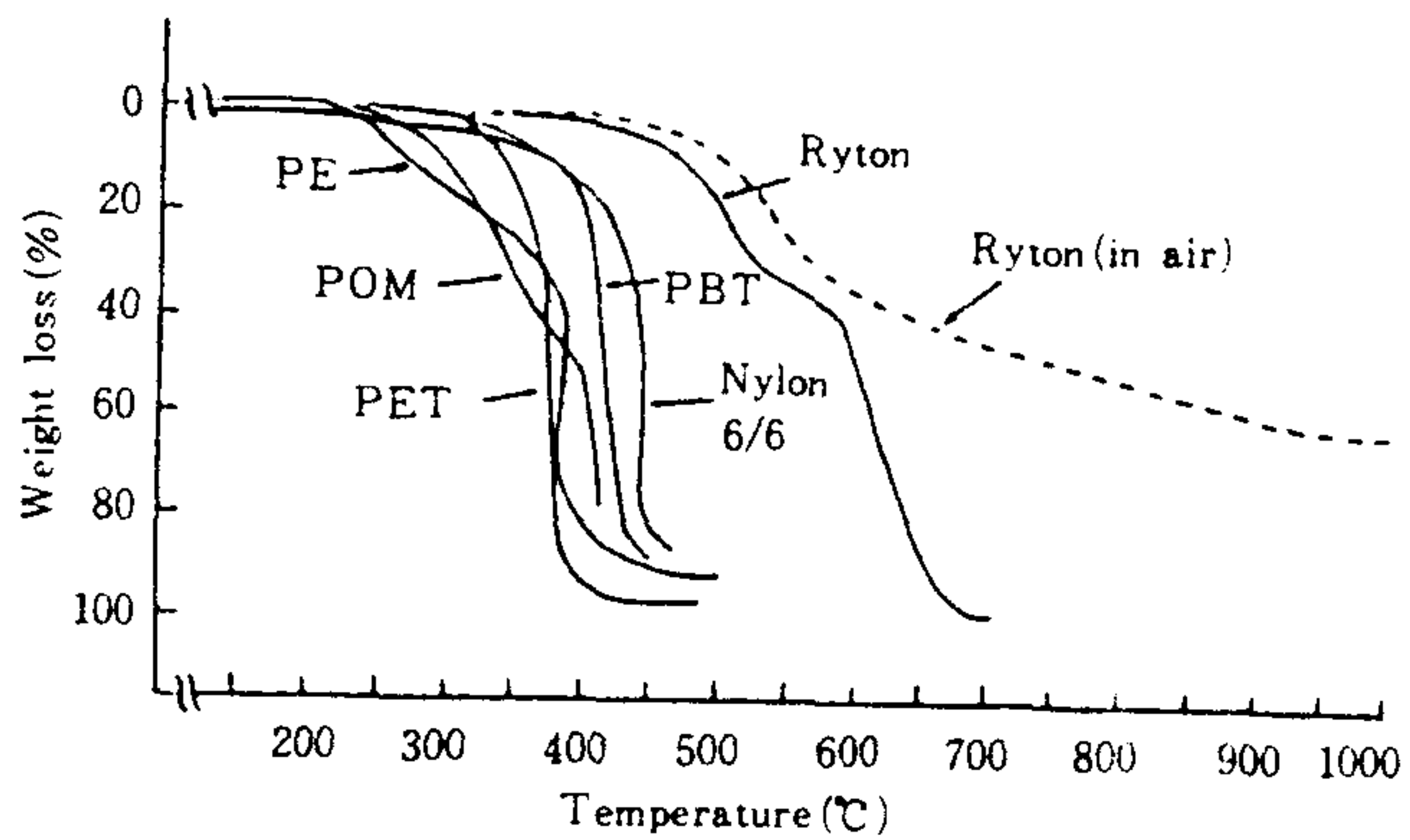


그림 12. TGA loss of Engineering Plastics

4-3. 기계적성질

PPS 수지는 결정성 고분자이며 나이론, 폴리에스터 등과 마찬가지로 유리섬유 등에 의해 비약적으로 강도가 개선된다. 또 PPS 자신의 분자량이 비교적 낮기 때문에 특수한 예를 제외하고는 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유강화제와 복합화한 상태로 사용된다.

다. (그림 13) - (그림 16) 에서 유리섬유 첨가량과 기계적 강도의 관계를 나타냈다. 그림에서와 알 수 있듯이 PPS 의 강도는 첨가량이 40 - 45 % 에서 극대값을 나타내고 있으며, 이 영역까지는 유동성이 비교적 양호하여 성형성이 좋다. 탄성율도 PPS 수지 자체가 고탄성이어서, 유리섬유의 첨가량이 40% 인 경우에는 140,000 Kg/cm² 정도의 매우 높은 값을 보인다. 이 수치는 Al 다이캐스트에 가까워 샤프 등의 요구성능을 만족시킬 수 있다.

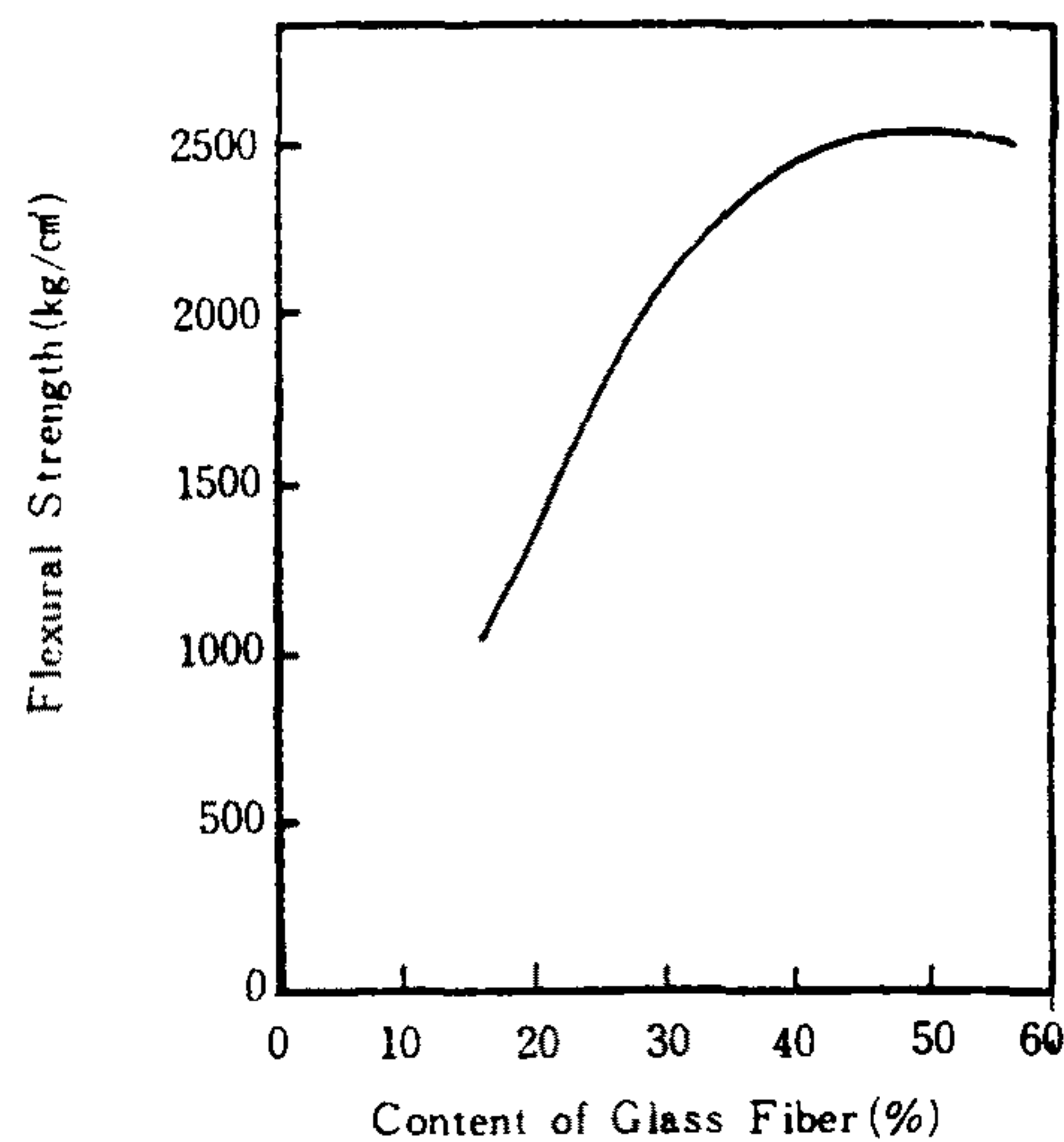


그림 13. Flexural Strength of Glass Fiber Reinforced PPS

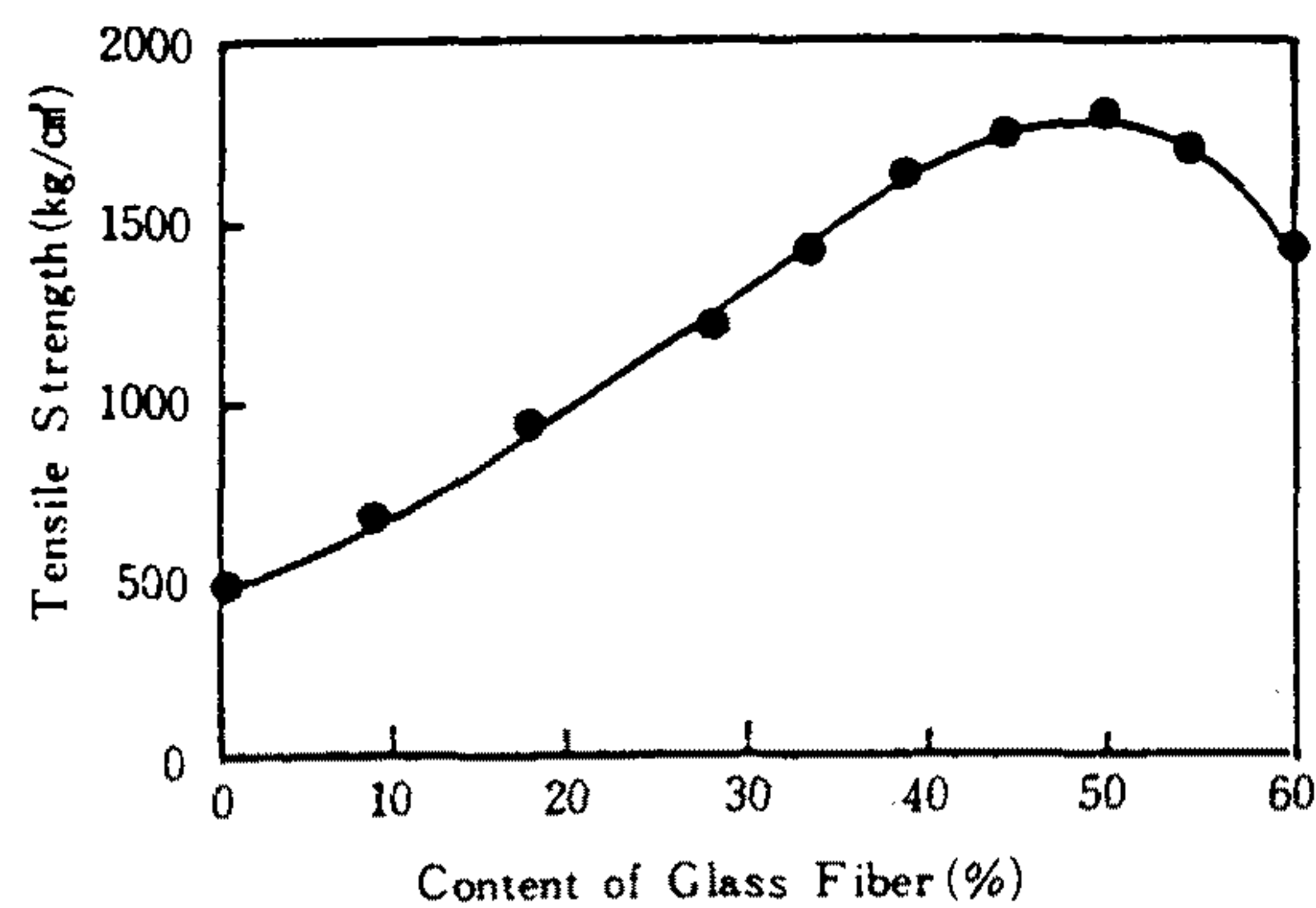


그림 14. Tensile Strength of Glass Fiber Reinforced PPS

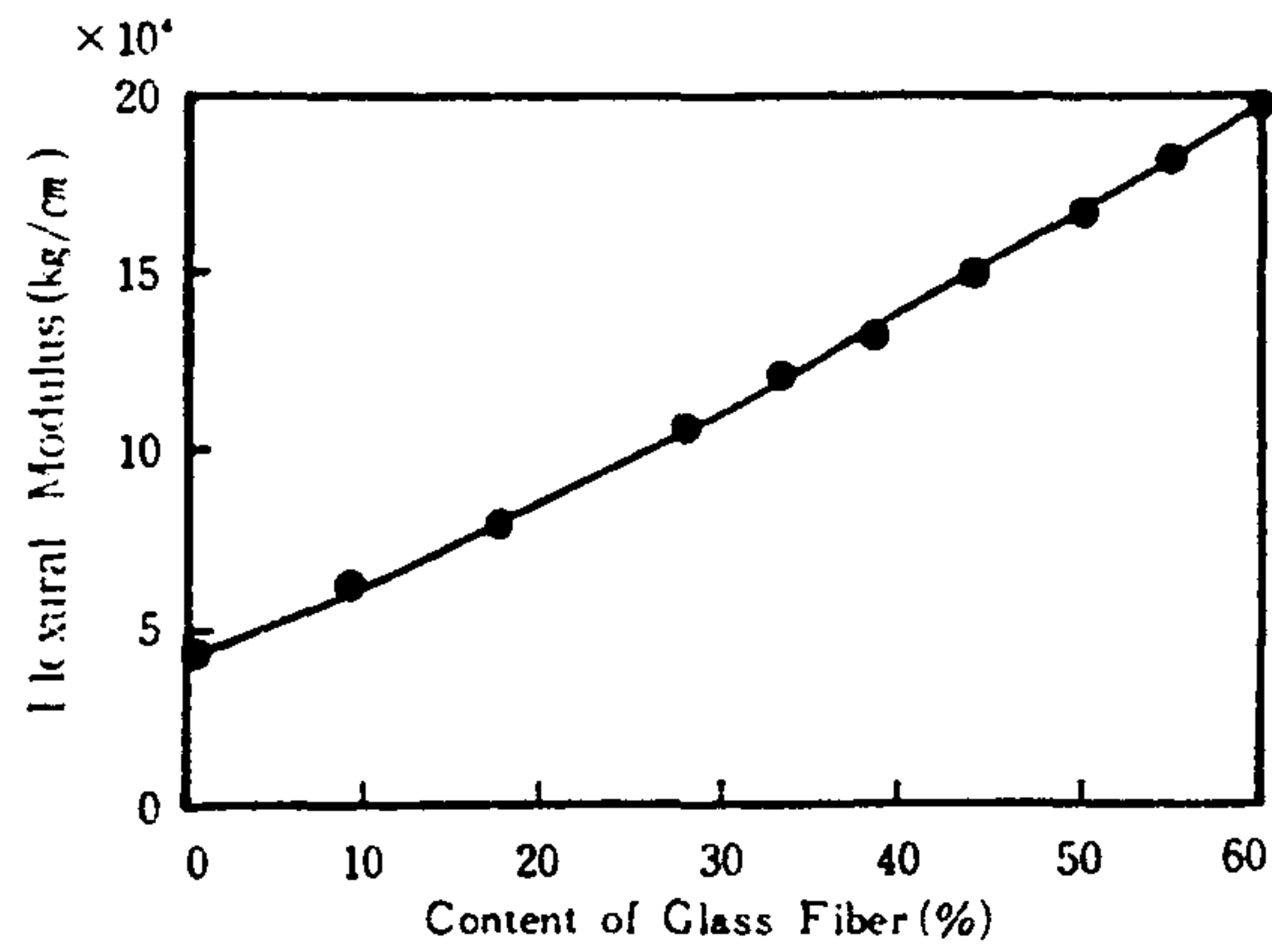


그림 15. Flexural Modulus of Glass Fiber Reinforced PPS

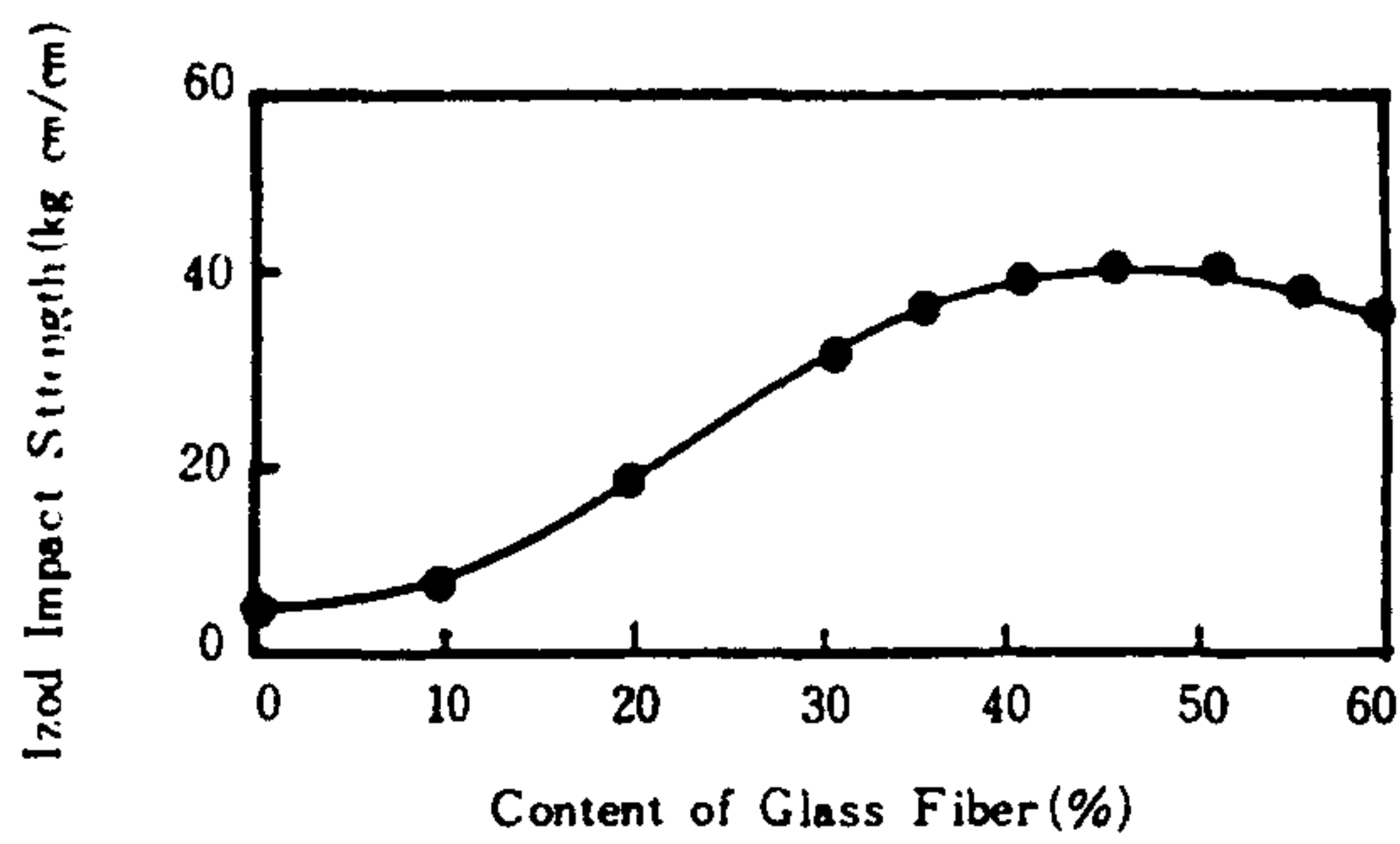


그림 16. Impact Strength of Glass Fiber Reinforced PPS

4-4 화학적 성질

PPS 수지는 뛰어난 내화학약품성 및 내용매성을 가지고 있어 전기, 전자 분야에서 사용되는 각종 세정용제, 각종 오일, 윤활제, 배터리에 대해서 우수한 내화학성을 나타내며 현재까지는 200 C 이하에서 PPS 수지를 용해하는 유기용매가 발견되지 않고있

다. 따라서 PPS 수지의 주조물은 여러가지 혹독한 환경에서도 칫수, 물성, 외관 등을 잘 유지한다. 유리섬유가 40 % 충전되어 있는 PPS 수지의 화학약품에 대한 장기 노출시험 결과를 (표 11)에 정리하였으며 (표 12)에서는 엔지니어링 플라스틱의 내화학성을 비교하였다. PPS 수지는 높은 온도에서는 일부의 무기강산이나 강한 산화제에 의하여 부식되는 경우가 있는데 이것은 PPS 의 결합기인 sulfide 가 sulfoxide 나 sulfone 으로 산화될 수 있기 때문이다.

표 11. PPS 성형물의 93°C에서의 내약품성¹⁶⁾

Chemicals	Tensile Strength retained (%) after			
	24 hr	3 month	6 month	12 month
Cresyl diphenyl phosphate	100	100	83	95
85 % H ₃ PO ₄	100	99	41	89
Cyclohexanol	100	91	69	86
Butylamine	96	46	58	85
Gasoline	100	99	71	80
NMP	100	92	84	80
Butyl alcohol	100	92	69	80
Butyl ether	100	89	68	79
Air	-	96	71	72
Water	99	99	49	65
30% NaOH	100	89	44	63
Phenol	100	92	59	63
30 % H ₂ SO ₄	94	89	34	61
Methyl ethyl ketone	100	100	57	61
Clorox	94	77	34	61
Dioxane	99	96	69	59
Ethyl acetate	100	88	46	58
Chloroform	81	77	41	43
Aniline	100	86	60	42
Benzaldehyde	97	47	27	42
Toluene	100	70	55	41
Benznitrile	100	79	29	39
Nitrobenzene	100	63	53	31
30 % HCl	71	34	22	29
Carbon tetrachloride	100	48	24	25
10 % HNO ₃	91			

표 12. 엔지니어링 플라스틱의 내화학약품성 비교¹⁶⁾

(93 °C 에서 24시간 노출시킨 경우의 인장강도 유지율)

Chemicals	Tensile Strength retained (%)				
	Nylon 6/6	Poly- carbonate	poly- sulfone	m-PP0	PPS
87 % HCl	0	0	100	100	100
10 % HNO ₃	0	100	100	100	96
30 % H ₂ SO ₄	0	100	100	100	100
35 % H ₃ PO ₄	0	100	100	100	100
30 % NaOH	89	7	100	100	100
28 % NH ₄ OH	85	0	100	100	100
H ₂ O	66	100	100	100	100
FeCl ₃ , 10% aqueous	13	100	100	100	100
NaOCl, 10% aqueous	44	100	100	100	84
Br ₂ , 10% aqueous	8	48	92	87	64
Butyl alcohol	87	94	100	84	100
Phenol	0	0	0	0	100
Butyl amine	90	0	0	0	50
Aniline	85	0	0	0	96
2-Butanone	87	0	0	0	100
Benzaldehyde	98	0	0	0	84
Chlorobenzene	73	0	0	0	100
Chloroform	57	0	0	0	87
Ethyl acetate	89	0	0	0	100
Butyl phthalate	90	46	63	19	100
p-Dioxane	96	0	0	0	88
Butyl ether	100	61	100	0	100
Gasoline	80	99	100	0	100
Diesel fuel	87	100	100	36	100
Toluene	76	0	0	0	98
Benzonitrile	86	0	0	0	100

4-5 난연성

PPS 수지는 그 화학구조상 고유의 뛰어난 난연성을 가지고 있다. 불꽃을 대면 노란 불꽃을 내며 타지마는 불꽃을 치우면 바로 꺼진다. PPS의 산소지수는 44 이상으로 높은 값을 보여주며 UL 94 가연성 시험 결과 V-0로 분류된다.

4-6 전기적성질

PPS는 전반적으로 우수한 전기특성을 지니고 있다. PPS 복합재의 일반적인 전기적 특성이 (표13)에 정리되어 있다.

표 13. Electrical Properties of PPS Compounds

property	unit	40%Glass-filled	Glass-Mineral-filled	Glass-Mineral-filled color(black)
Dielectric Strength (1KHz)	v/mil	450	340	324
Dielectric Constant (1MHz)		3.8	4.6	5.1
Dissipation factor (1MHz)		0.0013	0.0016	0.019
Volume Resistivity (2min)	ohm-cm	4.5×10^{10}	2.0×10^{15}	1.3×10^{15}
Arc Resistance	sec	35	200	200
Comparative Tracking Index	v	180	235	200
Insulation Resistance	ohm	10^{11}	10^9	

(표 13)에서 보여주듯이 PPS 복합재는 유전상수가 낮고 dissipation factor 가 넓은 주파수 범위에서 그대로 유지됨을 볼 수 있다. 또한 이 dissipation factor 는 200 °C 의 고온까지 0.01 이하의 낮은 값을 그대로 견지한다. 절연 저항값을 측정해보면 PPS 수지는 습기에 노출되어도 전기 절연성을 그대로 유지한다. 유리섬유 만으로 강화시킨 PPS 복합재의 경우 아아크 저항이 뛰어나지 못하나, 광물질 충전재를 적당히 선택함으로써 매우 효과적으로 그 성질을 향상시킬 수 있다.

제 5 절 PPS의 용도

PPS 수지의 특징은 앞에서 언급한 바와 같이 내열성, 고온에서의 기계적 강도유지, 결정화도, 내화학적, 칫수안정성 및 정밀가공성, 우수한 전기적성질, 고유의 난연성, 내크립성, 가공의 용이성 등으로 특징지워질 수 있다. 사출용 PPS 수지는 용도에 따라 충전제, 첨가제, 강화제 등과 컴파운딩하여 여러 등급으로 나누어 사용된다. 이러한 PPS 의 용도를 (표 14) 에 정리하였다.

최근에는 PPS 섬유 및 필름이 개발되어 시판되고 있으며 이들의 용도 및 요구물성을 (표15) 에 정리하였다.

표 14. PPS 수지의 용도 및 이에 요구되는 물성

분 야	용 용	요 구 물 성
전기, 전자 부품	코넥터, 소켓, 릴레이하우징 가이드, 스위치릴레이	고온내열성, 전기저항성, 난연성 치수안정성, 내용매성
	고전압소켓, 코일보빈, 고넥터	내아아크성
기계 부품	펌프하우징, 임펠러, 발브부품, 유정발브, 유정서커로드 가이드	기계적강도, 내화학성, 내유성
	베어링, 롤러재료	열안정성, 내화학성, 기계적특성
자동차부품	서모스타트하우징, 점화부품 배기가스발브, 각종발브	내열성, 내화학성, 내윤활유성
가전제품	하우징, 손잡이, 전자레인지부품	내열성, 치수안정성, 내용매성
코팅	조리기구 코팅, 파이프코팅	내열성, 내화학약품성

표 15. Application of PPS Fiber and PPS Film

분 야	응 용	요 구 물 성
섬유	배기가스필터, 펠트	내열성, 내화학약품성
필름	전기절연재료, 콘덴서, 마스킹, 식품포장,	난연성, 전기특성, 내열성, 내화학성, 칫수안정성

제 3 장 실험

제 1 절 PPS 의 중합

PPS 의 합성은 (그림 2) 또는 (그림 3) 에서와 같이 황화나트륨 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot n \text{H}_2\text{O}$) 을 극성유기용매인 NMP 에 녹이고 탈수과정을 통해 결정수를 제거시킨 다음 DCB 및 촉매와의 고온고압반응을 거쳐 이루어진다. 반응이 끝나면 용매 및 첨가제의 회수공정, NaCl 등 부산물의 제거공정을 거쳐 건조 및 후처리 과정을 밟아 기본수지가 얻어지게 된다.

1-1 탈수과정 (Dehydration Step)

반응 모노머중 황화나트륨은 $\text{Na}_2\text{S} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 의 수화물로 되어있어 보통 6 - 9 개의 결정수를 포함하고 있어 이를 먼저 제거하는 단계를 탈수공정이라 한다. 이들 결정수는 고온에서



등의 부산물을 일어나게 하여 수율을 감소시키므로 이러한 부산물을 효과적으로 방지하는 것이 매우 중요하다. 따라서 황화나트륨을 극성 유기용매인 NMP 에 녹이고 증류에 의해 물을 제거하게 된다.

1-2 중합

탈수공정후 여기에 파라- 디클로로벤젠을 첨가한 후 Autoclave 내에서 270 °C 에서 4시간 중합시켰다. 반응기로는 Parr reactor T-316 (용량 1 l)을 사용하였고 반응기 내부온도를 ± 2 °C 이내로 제어하였다.

일반적으로 중합열의 효과적인 제어를 위하여는 중합온도를 단계적으로 높이는 것이 바람직하나 본 실험에서는 cooling coil 을 부착시켜 바로 270 °C 까지 승온시켜 중합시켰다.

1-3 회수공정

반응후 생성물의 형상은 slurry 상태로 PPS, NaCl, 미반응물, 용매 등의 혼합물이다. 이 slurry 에서 용매를 분리하고, 물과 메타놀로 세척하여 미반응물을 제거한후 120 °C에서 건조시켜 흰색분말의 PPS 를 얻었다.

제 2 절 분석방법

2-1 분광학적 분석

합성된 PPS 수지는 Alpha-Centry 사의 FT-IR 을 이용하여 구조 분석을 하였으며 원소분석으로 구조식을 구하였다.

2-2 열분석

Differential Scanning Calorimeter(DSC) 분석을 통해 PPS 수지의 결정화 현상 및 용융점을 측정하였다.

2-3 분자량 측정

PPS 수지는 상온에서 대부분의 용매에 녹지 않으므로 고온에서 고유점도를 측정하여 다음의 Mark-Houwink-Sakurada 식에 의하여 M_w 를 간접적으로 산출하였다. 이 때 용매로는 1-클로로나프탈렌을 사용하였고 206 ± 0.2 °C 에서 측정하였다.

$$[\eta] = \ln(t/t_0) / C$$

$$[\eta] = k M^a$$

$$k = 8.9 \times 10^{-5} , a = 0.747$$

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 PPS 구조의 확인

1-1 적외선분광

PPS 는 벤젠고리의 파라 위치에 황 원자가 결합 연결되어 있는 구조로 되어있으며 따라서 1,4- 위치에 치환되어 있는 벤젠의 특성 IR 피크가 813 cm^{-1} , 1011 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} , 1473 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} 등에서 뚜렷하게 나타난다. 또한 C-S stretching 에 관계되는 피크가 1094 cm^{-1} 에서 매우 강하게 나타난다.

그림 17 은 필립스 석유사 제품인 Ryton 의 IR spectrum 이고 그림 18 는 본 실험에서 합성한 PPS 의 IR spectrum 이다.

두 시료의 적외선분광 스펙트럼을 비교하여 보면 모두 PPS 수지의 특성 피크들이 뚜렷이 보임을 알 수 있으며 동일한 화학 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 단지 $1200 - 1300\text{ cm}^{-1}$ 사이의 두 피크의 상대적 크기가 약간 다르나 이것은 IR 측정을 위한 박막 제조시 열처리 효과에 따른 결정화도의 차이로 분석된다.

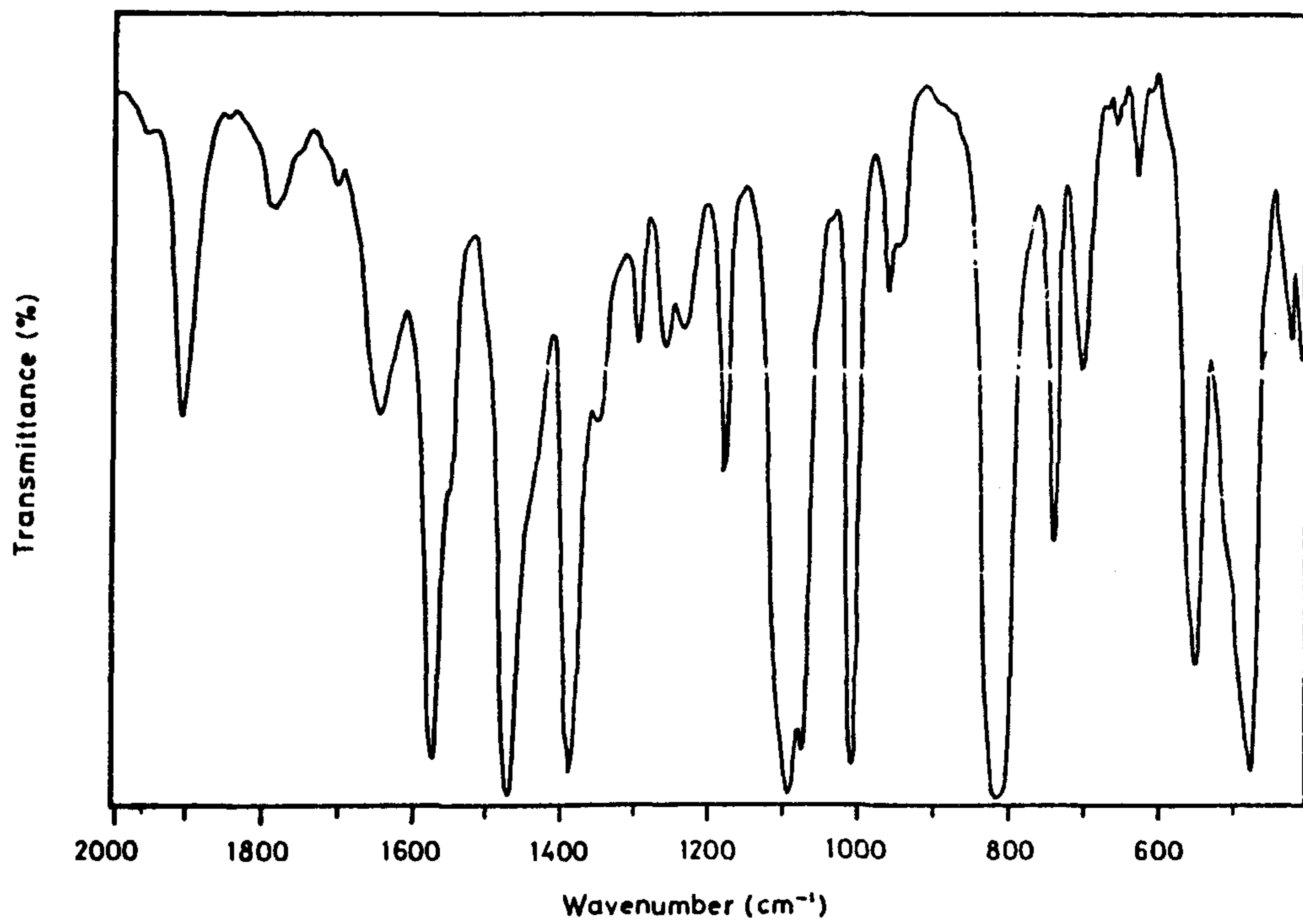


그림 17 IR Spectrum of Ryton PPS

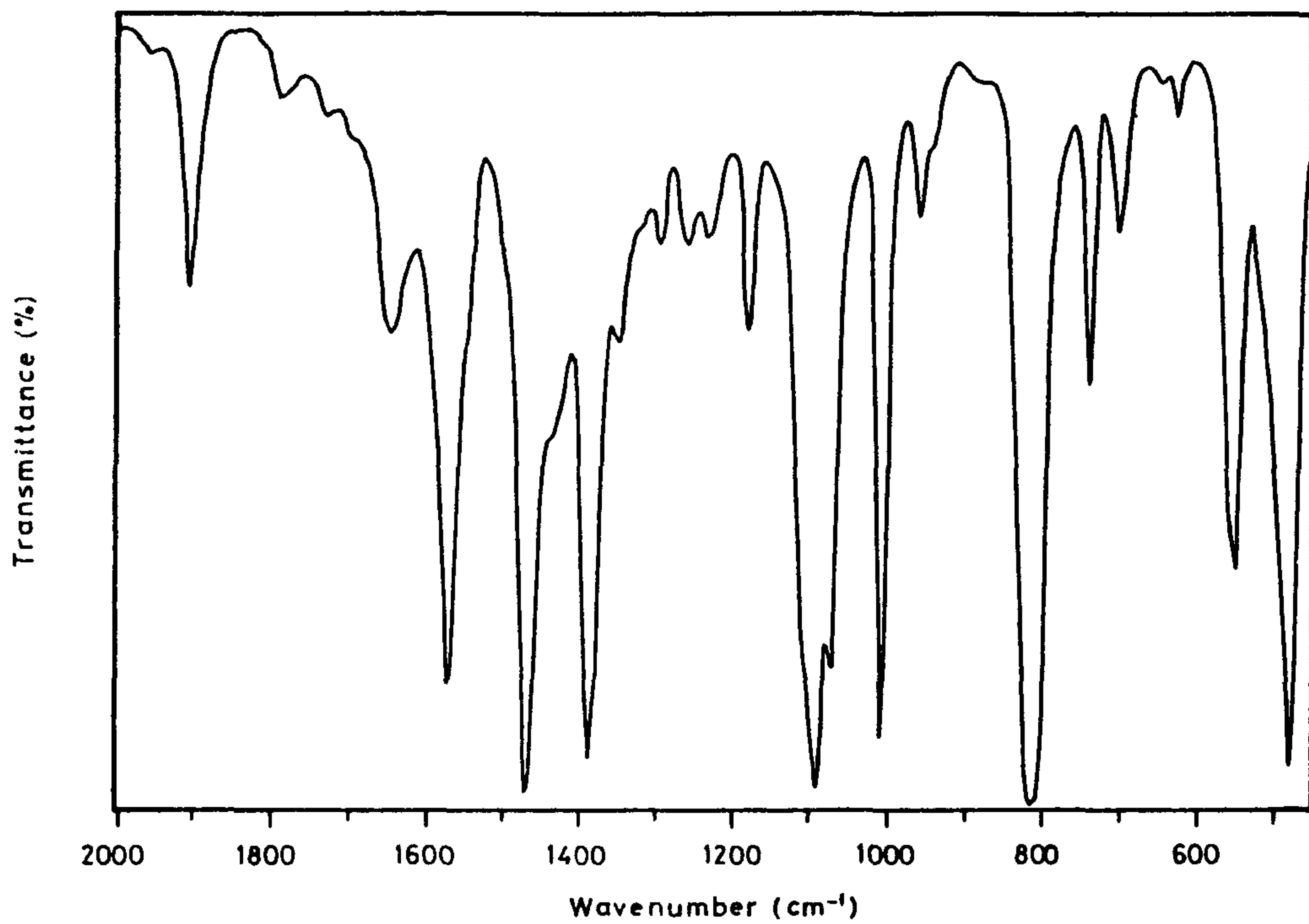


그림 18 IR Spectrum of Kist-PPS

1-2 원소분석

합성된 PPS 의 구조와 순도를 확인하기 위하여 원소분석을 하였다. 표 16 에서 필립스 사의 Ryton 과 본실험에서 중합된 PPS 의 원소분석 결과를 비교하였다.

표 16. Element Analysis of PPS

	무게비율 (%)						
	C	H	N	S	Cl	Na	Sum
Ryton-PPS	66.3	3.7	< 0.2	29.2	-	-	99.4
Kist-PPS	66.0	3.72	< 0.2	29.1	-	-	99.0

표 16 에서의 값들을 실험식 $(C_6H_4S)_n$ 과 비교해 보면 Ryton-PPS 나 Kist-PPS 모두 이론값과 잘 일치하며 높은 순도를 나타냄을 알 수 있다. 또한 Na 나 Cl 이 거의 존재하지 않고 있으며 이것으로 보아 반응 부산물인 NaCl 이 잘 세척 제거되었음을 알 수 있다.

제 2 절 중합조건의 최적화

PPS 의 중합반응은 극성의 유기용매 하에서 황화나트륨과 파라-디클로로벤젠의 고온 축합반응을 이용한 것이며 이러한 축합반응의 메카니즘은 황화나트륨의 황 원자가 파라-디클로로벤젠의 Cl 을 치환하여 부산물로 NaCl이 석출되는 친핵성 치환반응으로 설명된다. 이러한 축합반응에서 생성된 고분자의 중합도를 결정하는 중요한 중합조건으로 반응온도 및 시간, 반응 모노머의 순도 및 조성비, 용매의 양, 촉매의 선택 등이 있다.

1-1 반응물의 조성비

일반적으로 축중합물에서 중합도에 가장 크게 영향을 끼치는 것이 반응모노머 들의 조성비이다.

PPS 의 중합은 고온에서 이루어 지므로 이 때 상당한 양의 모노머가 반응기 내에 증기화 되어있기 때문에 이 온도에서의 모노머의 증기압 차이로 인하여 반응기 내의 조성비와 실제 반응에 참여하는 조성비는 다르게 된다. 따라서 반응 모노머인 황화나트륨과 파라-디클로로벤젠의 몰분율을 변화시켜가며 얻어진 PPS 의 수율 및 분자량을 비교하여 적당한 중합조건을 찾고자 한 실험이 표 17 에 나타나 있다.

일반적으로 축중합 반응에서는 중합도를 최대한 올리기 위하여는 반응 모노머의 당량비를 1:1 로 맞추어야 한다. 그러나 실험결과를 표 17 에서 보면 황화나트륨과 파라-디클로로벤젠의 몰비가 1 1.04 - 1.10 일때 수율이 가장 높고 고유점도도 가장 크다.

그리고 물비가 이 범위를 벗어나면 고유점도가 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 파라-디클로로벤젠의 반응온도에서의 증기압이 상당히 크므로 중합 반응기 내에서 파라-디클로로벤젠의 일부가 기체상태로 존재하기 때문으로 분석된다.

표 17. Effect of monomer mole ratio of p-dichlorobenzene to sodium sulfide on PPS polymerization

실험번호	물분율	Yield	고유점도
1	0.993	89	0.092
2	1.023	91	0.099
3	1.044	92	0.130
4	1.096	90	0.132
5	1.148	90	0.081
6	1.167	91	0.069
7	1.253	87	0.075

1-2 용매의 영향

축중합 반응에서 반응모노머의 농도는 반응속도에 직접적인 영향을 미친다. PPS의 중합에서도 용매인 NMP의 양을 변화시키면 농도가 변하게 되어 반응속도에 영향을 주게되며 따라서 PPS의 수율 및 중합도가 변하게 된다. 용매의 양의 변화에 따른 고유점도의 변화를 (표 18)에 나타내었다.

표 18. Effect of monomer concentration on PPS polymerization

실험번호 #	Na ₂ S·9H ₂ O (g)	DCB (g)	NMP (ml)	수율 (%)	고유점도 (dL/g)
8	180	115	260	95	0.16
9	180	115	390	88	0.14
10	180	115	520	85	0.12

표 18 에서와 같이 황화나트륨 180 g , 파라- 디클로로벤젠 115g 에 대해 260 ml의 NMP 를 사용하였을 때 고유점도 0.16 과 수율 95 %를 보이며 용매의 양을 증가시켜 모노머의 농도를 작게할수록 고유점도와 수율이 감소함을 알 수 있다. 따라서 중합도를 올리기 위하여는 용매의 양을 최소한으로 해주어야 하지만은 반응공정 상 생성물 등의 이동을 순조롭게 하기 위하여는 적당량이 있어야 한다.

1-3 첨가제의 사용

PPS 의 중합의 촉매로 알칼리금속의 유기염을 사용하여 중합도를 올릴 수 있음이 보고된 바 있다. PPS 에서는 촉매의 역할이 아직 정확히 알려진 바는 없으나 용매의 극성분위기를 더욱 증대시켜 PPS 중합중의 전이상태를 안정화시켜 그 에너지 준위를 떨어뜨림으로써 반응속도를 증가시키는 것으로 생각된다. 또한 활성기가 2 개 이상 가지고 있는 공중합 모노머를 첨가시킴으로써

분자량을 증가시킬 수 있으며 이는 long chain branch 를 형성시켜 분자량 증가의 효과를 거둘 수 있다. 표 15 에 촉매 및 공중합 모노머의 첨가에 의한 PPS 의 중합효과를 나타내었다.

표 19. Effect of catalyst and comonomer on PPS polymerization

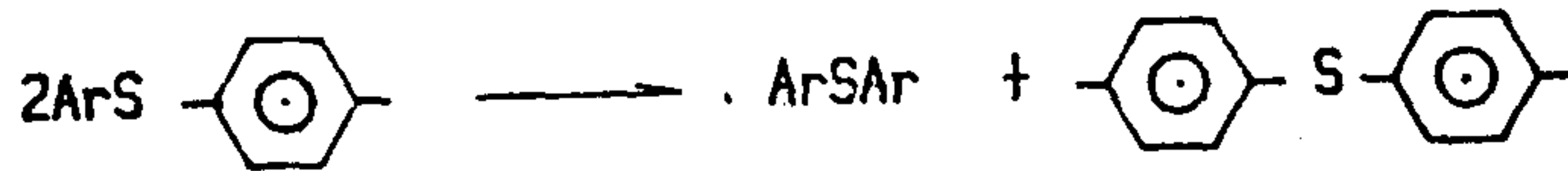
실험번호 #	Na ₂ S· (g)	DCB (g)	NMP (ml)	Catalyst (g)	TCB (g)	수율 (%)	고유점도 (dL/g)
11	126	115	400	76.5	0	92	0.23
12	126	113	400	76.5	1.0	91	0.25
13	126	113	400	76.5	1.2	91	0.26
14	126	112	400	76.5	1.4	95	insol.

제 3 절 Curing 공정

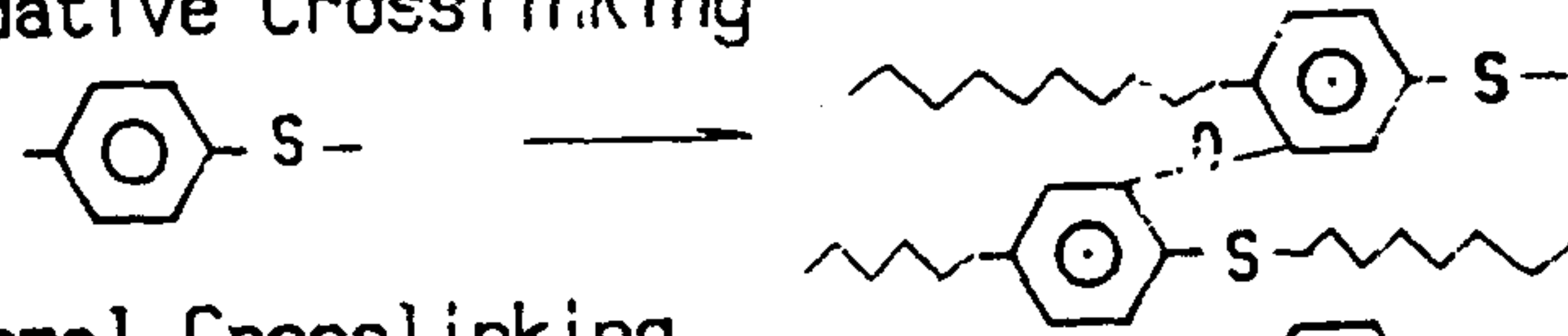
PPS 의 특징중의 하나가 수지를 후처리하여 분자량을 증가시킬 수 있다는 것이다. 즉 산소의 존재하에 열처리하는 curing 에 의해 분자량이 증가하고 용융상태에서의 점도가 증가하여 PPS 수지의 spinning 에 적당한 용융지수를 갖게된다.

Curing 기구는 다음의 세가지로 구분될 수 있다. 첫째 chain extention 에 의한 curing, 둘째로 oxidative cross-linking, 셋째는 thermal cross-linking 이다.

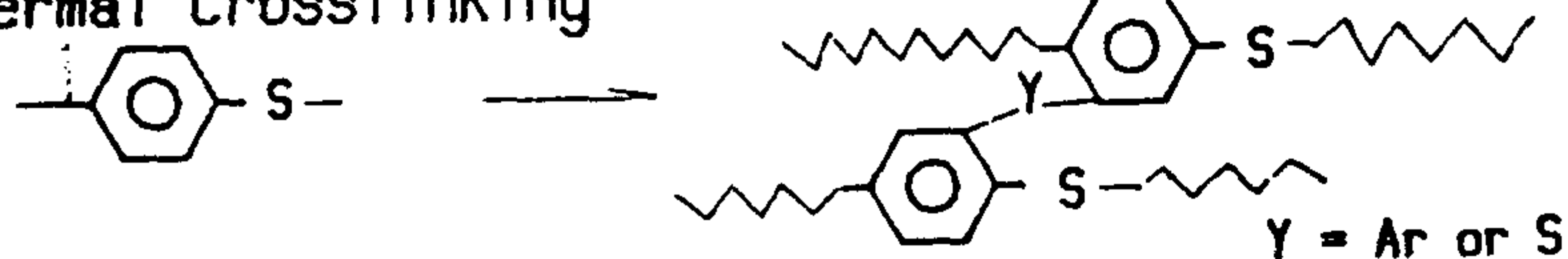
Disproportionation



Oxidative Crosslinking

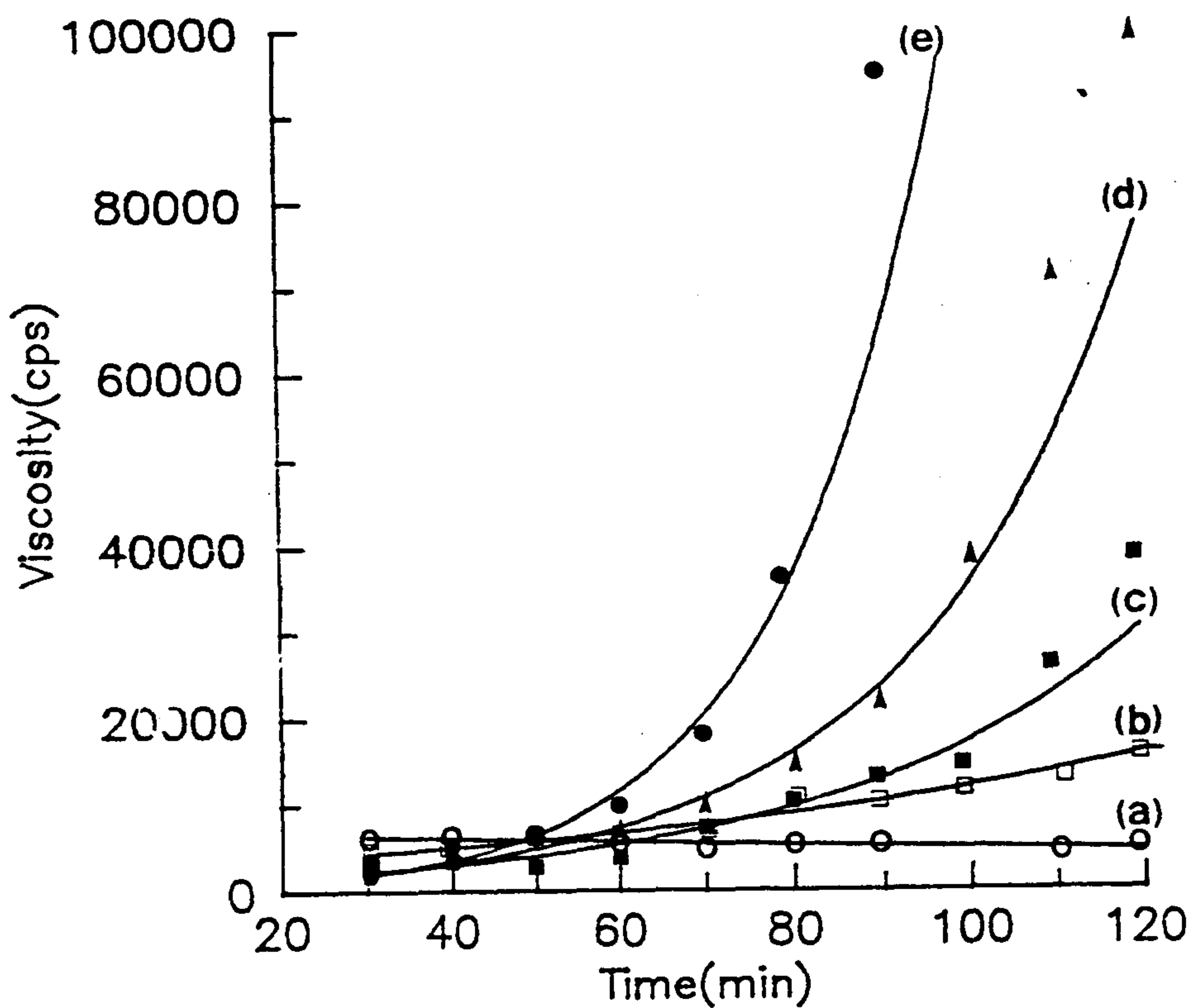


Thermal Crosslinking



이러한 PPS 의 curing 에는 용융온도 이상인 315 °C - 425 °C 로 수지를 가열하는 방법과 용융온도 이하에서 가열하는 2 가지로 나누어진다. 용융점 이상에서 가열하면 처음에는 용융체의 점도는 낮으나 가열함에 따라 검고 불투명한 상태의 gel 을 형성하고 계속 가열하면 녹지않는 검은 고체로 변한다. 한편 용융점 이하에서 가열하면 점도의 증가속도는 느리지만 분자량 등을 제어하기

쉽다. 이외에도 curing 을 빨리 진행시키기 위하여 curing agent 를 사용하는 방법이 있으며 curing agent 로는 황, disulfide, peroxide 등이 있다. 본 실험에서는 황과 산화아연을 curing agent 및 촉매로 사용하여 curing 속도를 검토하였으며 결과를 그림 19 에 나타내었다.



- a) S : 0 wt % ZnO : 0 wt %
- b) S : 2 wt % ZnO : 2 wt %
- c) S : 3 wt % ZnO : 3 wt %
- d) S : 4 wt % ZnO : 4 wt %
- e) S : 5 wt % ZnO : 5 wt %

그림 19. Vulcanization of PPS with sulfur and zinc oxide at 300 °C

제 4 절 공중합체에 따른 효과

PPS 수지의 spinning은 수지의 분자량, 점도, 결정화도 등에 크게 영향을 받는다. 본 실험에서는 결정성이 큰 직선형 모노머인 파라-디클로로벤젠에 메타-디클로로벤젠을 소량 공중합시켜 PPS 수지의 결정화도를 임의로 변화시키고자 하였다. (그림 20) 은 메타-디클로로벤젠을 공중합시킨 PPS 수지의 점도를 나타내었다. 여기에서 보면 메타-디클로로벤젠의 함량이 10% 정도까지는 점도가 크게 변화하지 않으나 10% 이상으로 되면 점도가 크게 떨어지는 것을 알 수 있다. (그림 21) 에서 이들 공중합체의 열분석 결과를 나타내었다. 또한 (그림 22) 에서 보여주듯이 메타-디클로로벤젠의 함량이 커질수록 유리전이온도 (T_g) 와 용융온도는 크게 떨어지나 결정화온도는 약간 증가한다. 메타-디클로로벤젠의 함량에 따른 용융엔탈피의 변화를 (그림 23) 에 나타내었으며 이것으로 PPS 의 결정화도의 감소를 간접적으로 확인할 수 있었다.

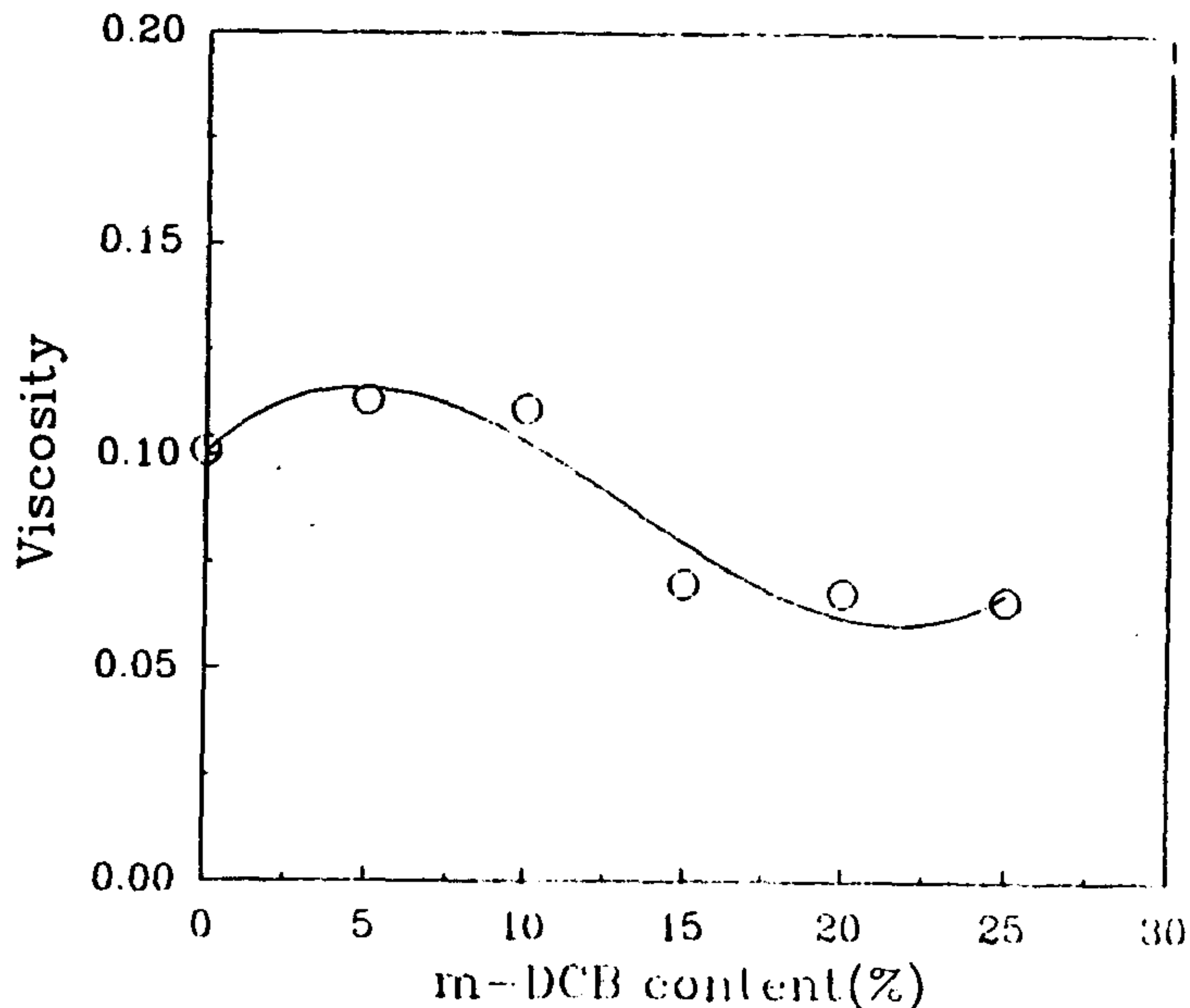


그림 20. Melt viscosities of PPS-copolymers

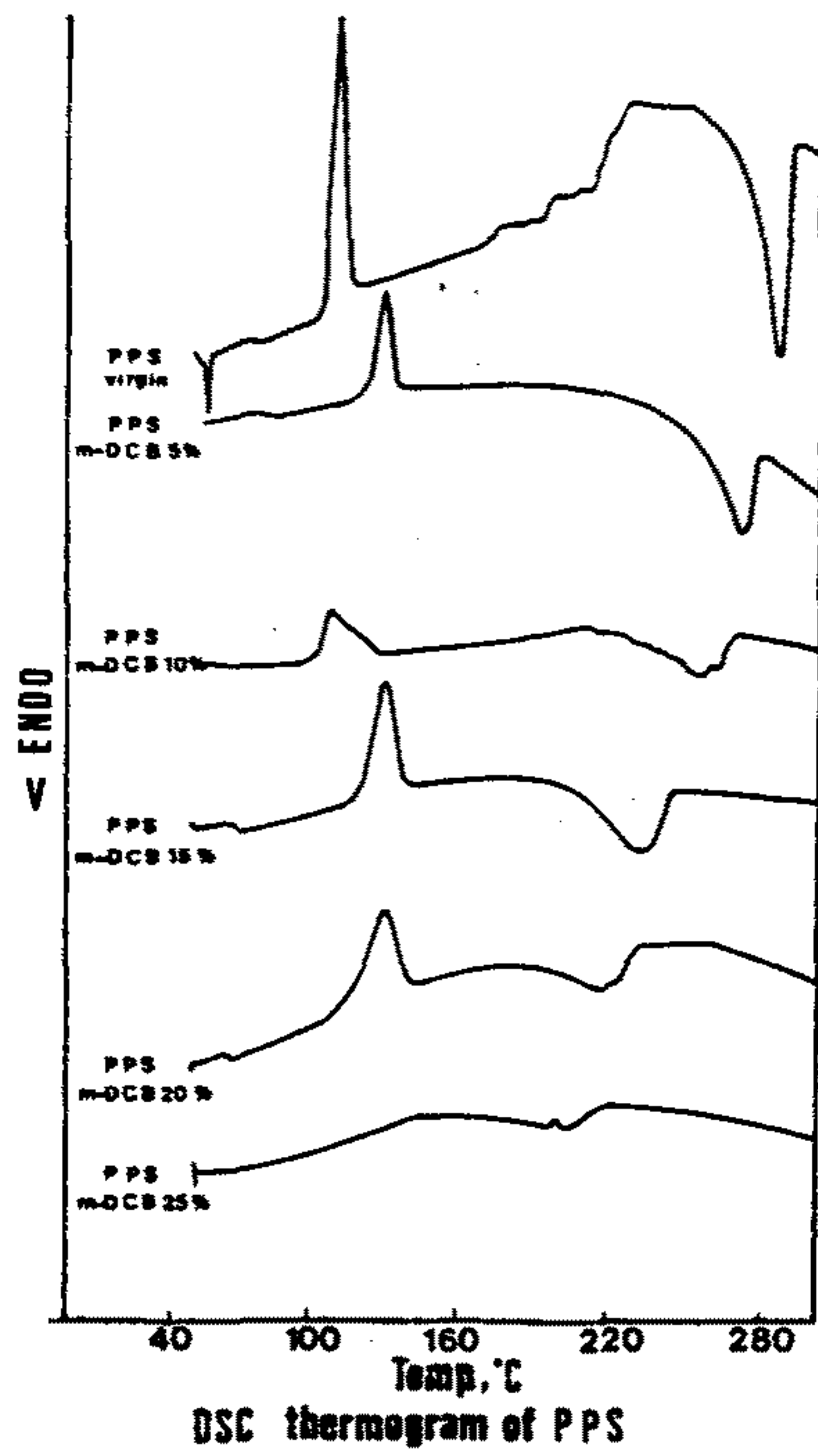


그림 21. DSC thermogram of PPS-copolymers

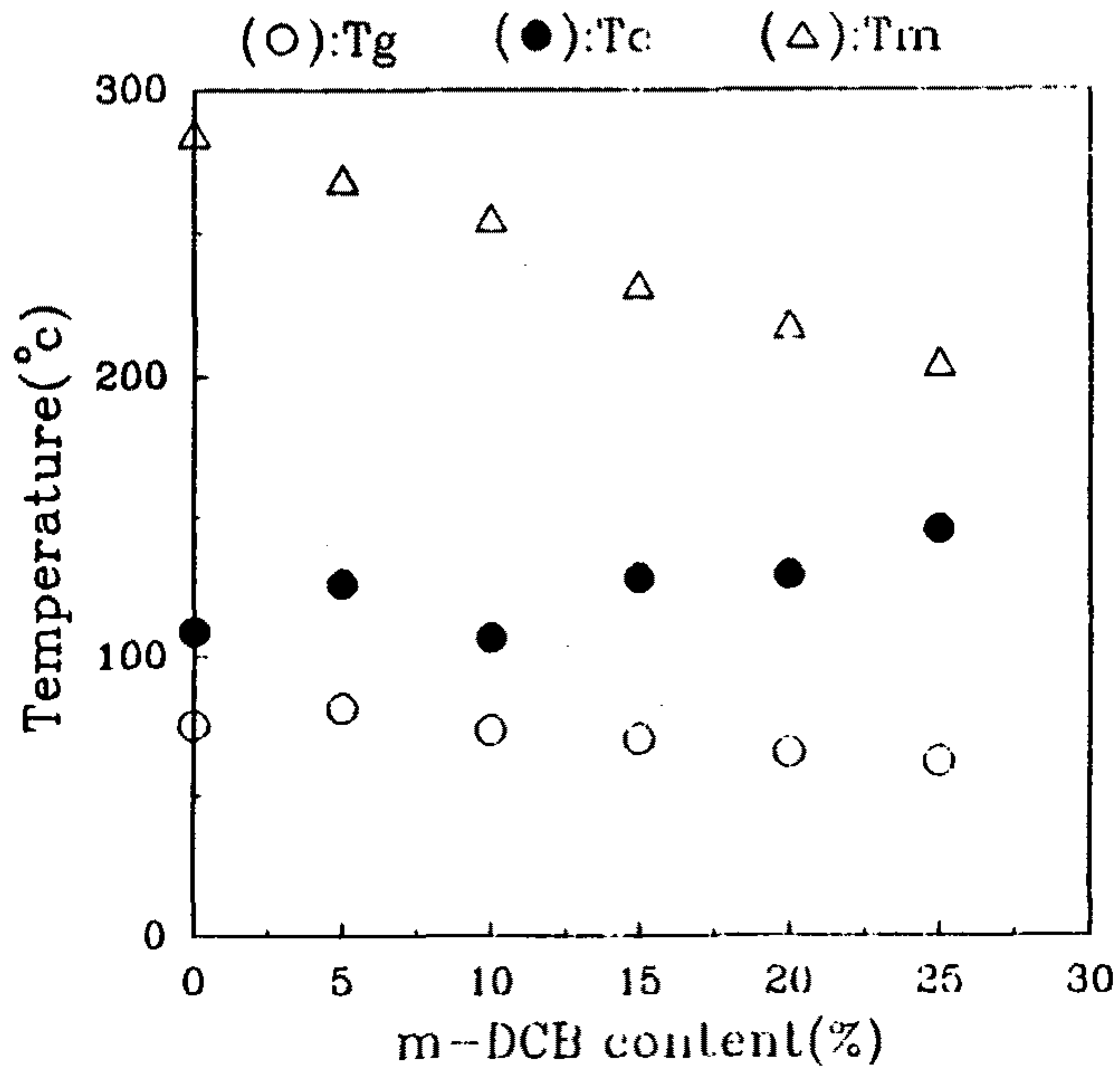


그림 22. Glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c), and melting temperature (T_m) of PPS-copolymers

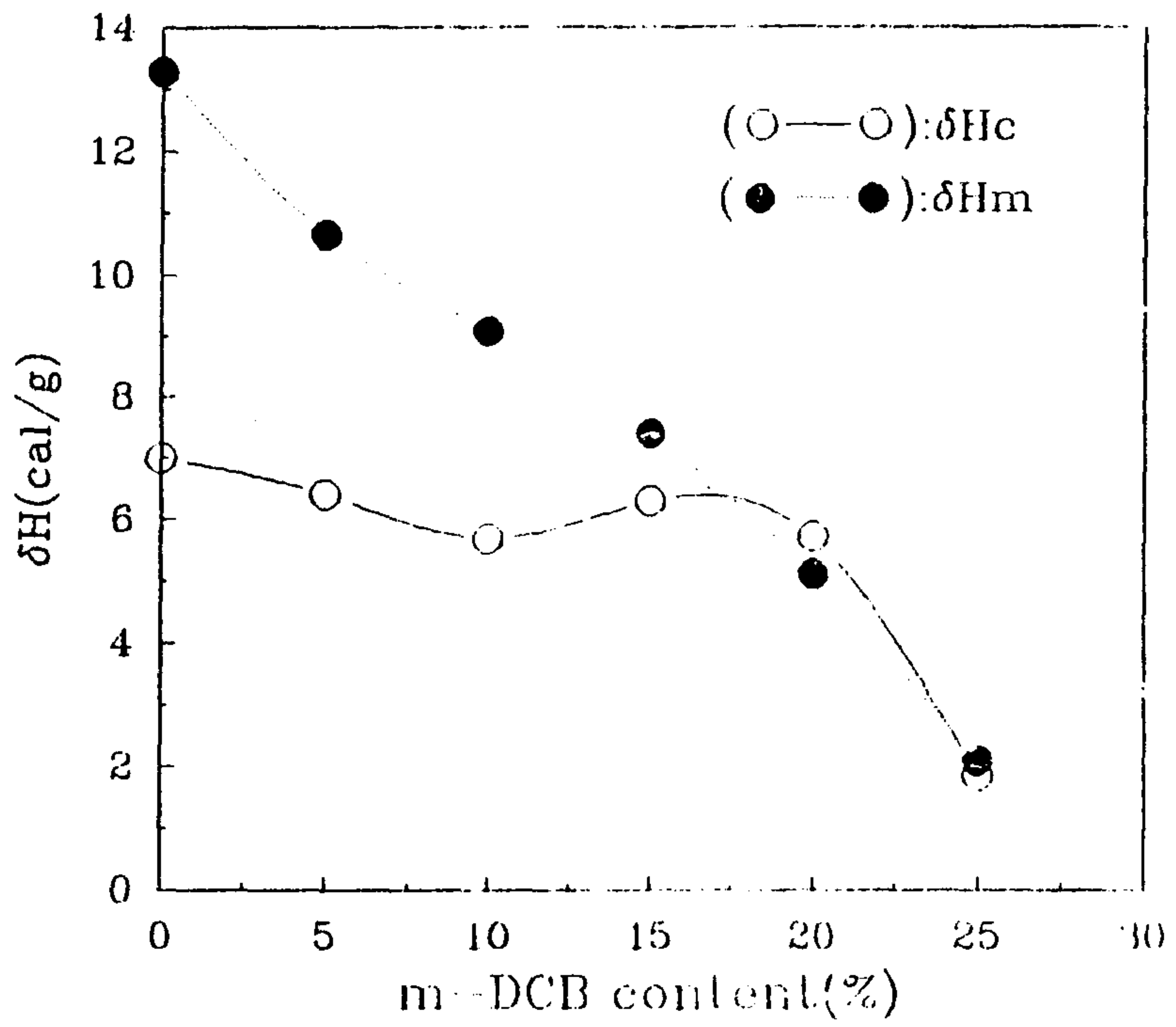


그림 23. Latent heat of melting and crystallization of PPS-copolymers

제 5 장 결론

PPS 섬유용 수지를 합성하기 위하여 중합실험을 통해 수율과 중합도를 올리기 위한 예비실험을 행하였다.

1. 반응 모노머인 환화나트륨과 파라- 디클로로벤젠의 조성 물비가 1.05 - 1.10 사이의 값을 가질 때 가장 높은 중합도의 PPS 를 얻을 수 있었다.

2. 수율과 중합도를 올리기 위하여는 모노머의 농도를 올리는 것이 좋으나 반응 생성물의 원활한 이동을 위하여는 적당한 양의 용매가 필요하다.

3. 알칼리금속의 유기염을 촉매로 사용하였을 경우 중합도가 상승함을 확인하였다.

4. curing 에 의하여 분자량이 상승함을 관찰하였다.

5. 메타- 디클로로벤젠을 공중합 모노머로 사용하여 결정화도를 조절할 수 있었다.

참고문헌

1. C. Friedel and J. M. Crafts, *Ann. Chim. Phys.*, 14(6), 433 (1888)
2. P. Genvresse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 17, 599 (1897)
3. A. D. Macallum, *J. Org. Chem.*, 13, 154 (1948)
4. R.W.Lenz, C.E.Handlovits, and W.K.Carrington, *J.Polym.Sci.*, 41, 333 (1959)
5. R.W.Lenz and C.E.Handliits, *J.Polym.Sci.*, 43, 167 (1960)
6. R.W.Lenz, C.E.Handlovits, and H.A.Smith, *J.Polym.Sci.*, 58, 351 (1962)
7. J.T.Edmonds, Jr. and H.W.Hill, Jr., (Phillips Petroleum Co.), U S Pat., 3354129(1967), {Chem.Abstr., 68, 598e (1967)}
8. D.G.Brady, *J. Appl.Polym.Sci., Appl.Polym.Symp.*, 36, 231 (1981)
9. H.W.Hill, Jr. and D.G.Brady, "Polymers Containing Sulfur. Poly(Phenylene Sulfide).", in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd edn., vol.18 , 793 (1982)
10. C.J.Stacy, *Polym.Prepr., Amer.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.*, 26(1), 180 (1985)
11. R.W.Campbell (Phillips Petroleum Co.), U S Pat. 3919177 (1975), {Chem. Abstr., 83, 115380e (1975)}
12. Y.Iizuka, T.Iwasaki, T.Katto, and Z. Shiiki, (Kureha Kagaku), U S Pat. 4645826 (1987), {Chem.Abstr. 104, 169104p (1986)}
13. J.T.Edmonds, Jr. and H.W.Hill, Jr., (Phillips Petroleum Co.), U S Pat 3524835 (1970), {Chem.Abstr., 73, 121201g (1970)}
14. R.G.Rohlfing {Phillips Petroleum Co.}, U S Pat. 3717620 (1973)
15. R.V.Jones and H.W.Hill, Jr., *Adv.Chem.Ser.*, 140, 174 (1975)
16. J.F.Geibel and R.W.Campbell, "Poly(phenylene sulfide)s", in *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon, vol.5, 553 (1989)
17. H.W.Hill, Jr., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol.18, No.4 (1979)