



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월15일
(11) 등록번호 10-1603159
(24) 등록일자 2016년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 24/08 (2006.01) G01N 33/44 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0039564
(22) 출원일자 2014년04월02일
심사청구일자 2014년04월02일
(65) 공개번호 10-2015-0115112
(43) 공개일자 2015년10월14일
(56) 선행기술조사문헌
안진주 외 4인, 고분자연료전지용~합성 및 특성분석, TKHNES : 2012.10, Vol.23, No.5*
KR1020130114931 A
JP2003288916 A
JP2000180355 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김갑진
경기 수원시 장안구 만석로 29, 713동 302호 (천천동, 비단마을현대성우.우방아파트)
사밌아라페르빈
경기 수원시 영통구 청명남로12번길 5-20, B03호 (영통동)
아룬아난드프라부
경기도 용인시 기흥구 덕영대로1732 제2기숙사 B동 855호
(74) 대리인
이종우

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박재우

(54) 발명의 명칭 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도 분석방법

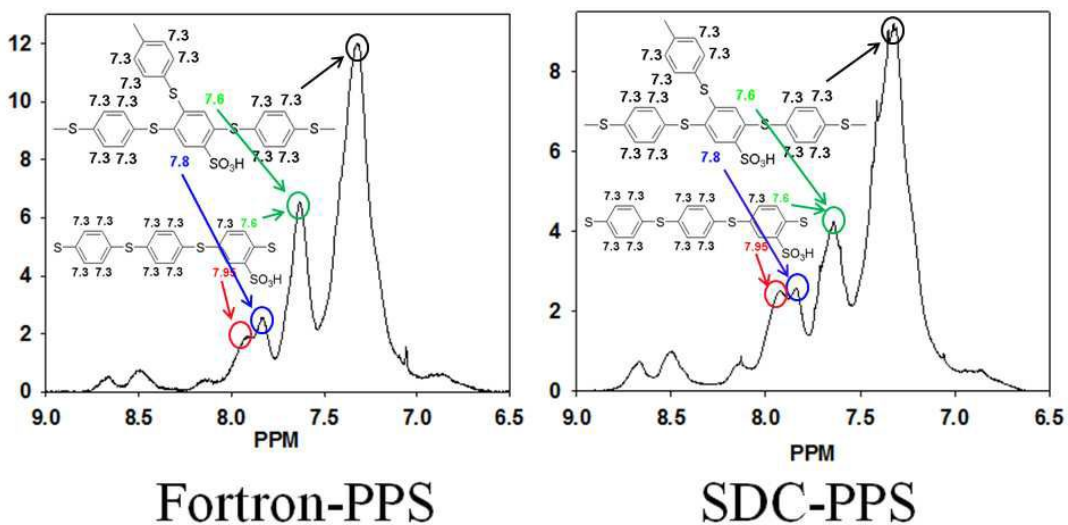
(57) 요약

본 발명은 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도 분석방법에 관한 것으로, 구체적으로 폴리파라페닐렌술폰파이드를 부분술폰화하여 용매에 대한 용해도를 개선하고 이를 용매에 용해한 다음 NMR을 수행하여 분지도를 분석하는 방법에 관한 것이다.

지금까지는 PPS를 분석하기가 매우 어려워 생산 공정 관리가 거의 불가능하였고, 생산과정에서 원치 않는 분지형성으로 인해 PPS의 품질이 낮아지더라도 품질 향상을 위해 공정을 개선하기도 어려웠다.

본 발명에 따르면 이러한 PPS의 분지도를 매우 용이한 방법으로 분석할 수 있어 PPS 생산 공정을 수시로 점검 및 관리할 수 있으며, 보다 우수한 품질의 PPS 제조방법을 개발하는데 있어서도 매우 큰 도움이 될 것으로 판단된다.

대표도 - 도17



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10033474
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원(KEIT)
연구사업명 산업원천기술개발
연구과제명 난연내장재 제품화기술
기여율 4/5
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2009.06.01 ~ 2012.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 132S-4-3-0612
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국과학기술단체총연합회
연구사업명 해외고급과학자 Brain Pool 사업
연구과제명 신장탄성율 20g/De 이하의 신축성 PLA 섬유 제조기술 개발
기여율 1/5
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2013.09.15 ~ 2014.09.14

명세서

청구범위

청구항 1

폴리파라페닐렌술폰파이드를 부분술폰화하는 단계;

부분술폰화한 폴리파라페닐렌술폰파이드를 유기용매에 용해하여 ¹H-NMR 분석을 수행하는 단계; 및

¹H-NMR 분석 스펙트럼에서

7.9ppm 이상 8.0ppm 이하의 화학이동값을 갖는 피크(Pa),

7.75ppm 이상 7.9ppm 미만의 화학이동값을 갖는 피크(Pb),

7.6ppm 이상 7.75ppm 미만의 화학이동값을 갖는 피크(Pc) 또는

7.1ppm 이상 7.6ppm 미만의 화학이동값을 갖는 피크(Pd)의 유무 및 강도를 분석하는 단계;를 포함하며,

다음의 기준으로 분지도를 판단하는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도 분석방법.

- (1) Pb 피크의 강도가 약할수록 분지도가 낮다.
- (2) Pa 피크와 Pc 피크의 강도가 유사할수록 분지도가 낮다.
- (3) Pb 피크의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- (4) Pa 피크에 비해 Pc 피크의 강도가 강할수록 분지도가 높다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

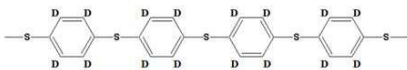
상기 Pa 피크는 다음 화학식 4, 6 및 8의 A 위치의 수소에 대응하는 피크,

상기 Pb 피크는 다음 화학식 7 및 8의 B 위치의 수소에 대응하는 피크,

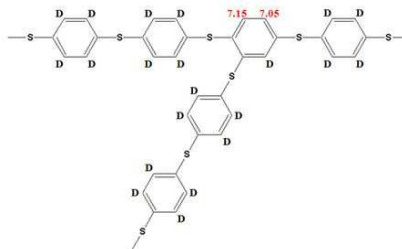
상기 Pc 피크는 다음 화학식 3 내지 8의 C 위치의 수소에 대응하는 피크 또는

상기 Pd 피크는 다음 화학식 1 내지 8의 D 위치의 수소에 대응하는 피크로 판단하는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도 분석방법.

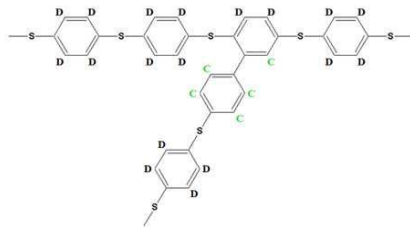
[화학식 1]



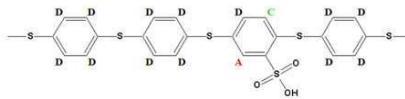
[화학식 2]



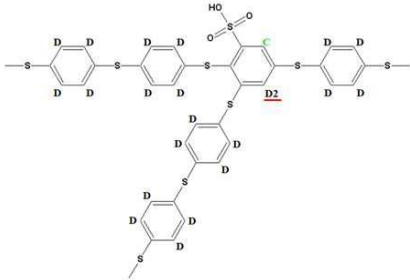
[화학식 3]



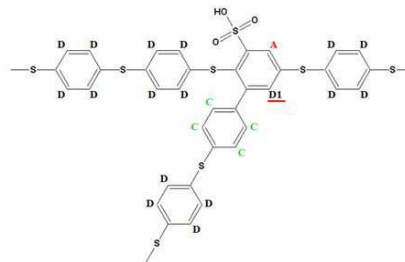
[화학식 4]



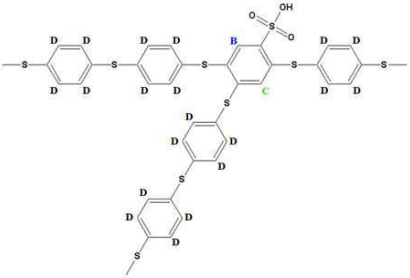
[화학식 5]



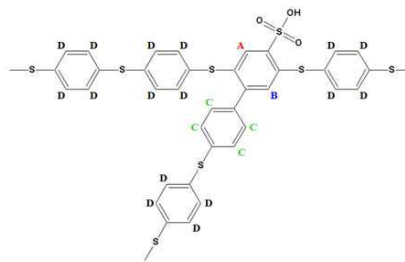
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 부분술폰화는

폴리파라페닐렌술폰파이드의 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 3 내지 1 : 7이 되도록 폴리파라페닐렌술폰파이드와 클로로술폰산을 혼합하고 20 내지 30°C에서 5 내지 20시간 반응하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도 분석방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 유기용매는

N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도 분석방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 분석방법은

파라-다이클로로벤젠(p-dichlorobenzene)을 용액중합(solution polymerization)하여 제조한 폴리파라페닐렌술폰

파이드 또는

파라-다이아이오도벤젠(*p*-diiodobenzene)을 용융중합(melt polymerization)하여 제조한 폴리파라페닐렌술폴라이드의 분지도를 분석하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폴라이드의 분지도 분석방법.

청구항 7

폴리파라페닐렌술폴라이드를 부분술폴화하는 단계;

부분술폴화한 폴리파라페닐렌술폴라이드를 유기용매에 용해하여 ¹H-NMR 분석을 수행하는 단계; 및

¹H-NMR 분석 스펙트럼의 화학이동(chemical shift)값 7.0 내지 8.1ppm 구간을 비선형 최소자승 곡선 피팅(Nonlinear Least Squares Curve Fitting) 방법을 이용하여 8개의 로렌쯔안 커브(Lorentzian curve) 피크로 분리하고, 각 피크의 강도를 분석하는 단계;를 포함하며,

다음의 기준으로 분지도를 판단하는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폴라이드의 분지도 분석방법.

상기 피크 중 화학이동값이 가장 큰 단일 피크를 첫 번째로 하여 순서대로 할 때,

- (1) 두 번째 피크(Pb)의 강도가 약할수록 분지도가 낮다.
- (2) 첫 번째 피크(Pa)와 비교하여 세 번째 피크(Pc-s)와 네 번째 피크(Pc-m)를 합한 강도가 유사할수록 분지도가 낮다.
- (3) 두 번째 피크(Pb)의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- (4) 첫 번째 피크(Pa)와 비교하여 세 번째 피크(Pc-s)와 네 번째 피크(Pc-m)를 합한 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- (5) 다섯 번째 피크(Pd1)의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- (6) 여덟 번째 피크(Pd2)의 강도가 강할수록 분지도가 높다.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 피크 중 화학이동값이 가장 큰 피크를 첫 번째로 하여 순서대로 할 때,

첫 번째 피크(Pa)는 다음 화학식 4, 6 및 8의 A 위치의 수소에 대응하는 피크,

두 번째 피크(Pb)는 다음 화학식 7 및 8의 B 위치의 수소에 대응하는 피크,

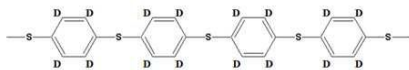
세 번째 피크(Pc-s)와 네 번째 피크(Pc-m)는 다음 화학식 3 내지 8의 C 위치의 수소에 대응하는 피크,

다섯 번째 피크(Pd1)는 다음 화학식 6의 D1 위치의 수소에 대응하는 피크,

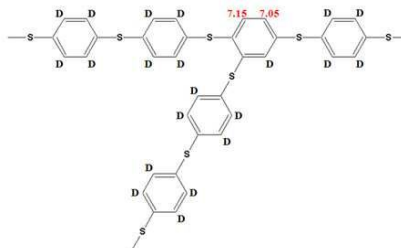
여섯 번째 피크(Pd-s)와 일곱 번째 피크(Pd-m)는 다음 화학식 1 내지 8의 D 위치의 수소에 대응하는 피크 또는

여덟 번째 피크(Pd2)는 다음 화학식 5의 D2 위치의 수소에 대응하는 피크로 판단하는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폴라이드의 분지도 분석방법.

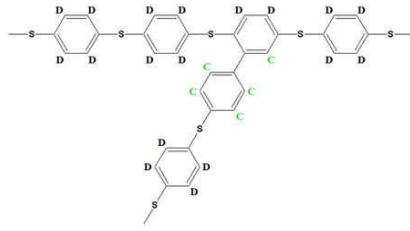
[화학식 1]



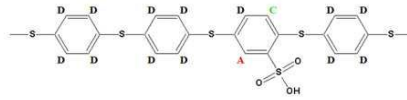
[화학식 2]



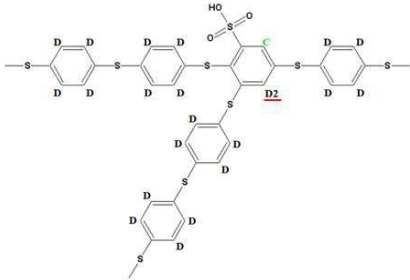
[화학식 3]



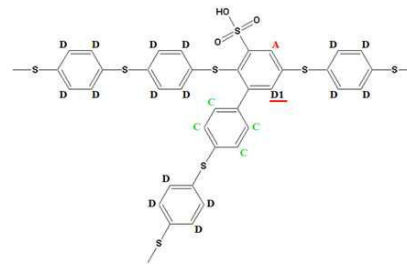
[화학식 4]



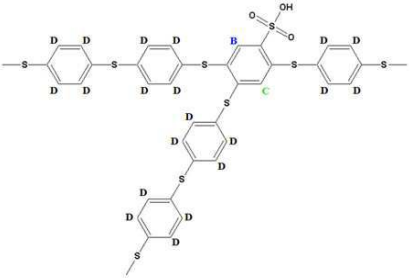
[화학식 5]



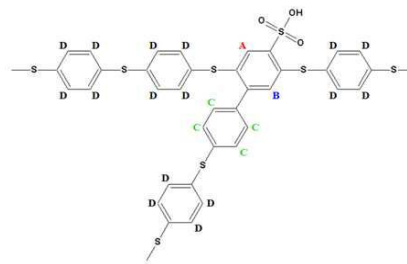
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



청구항 9

삭제

청구항 10

제 7항에 있어서,

다음 계산식에 따라 황화 분지도(degree of sulfide branching)를 결정하는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌 술폰아이드의 분지도 분석방법.

$$\text{황화 분지도} = (D2^a \times 2) / [(Ds^a + Dm^a) / 4 + D2^a \times 2 + \{(Cs^a + Cm^a) - A^a + D1^a + B^a - D2^a\} / 4]$$

상기 피크 중 화학이동값이 가장 큰 단일 피크를 첫 번째로 하여 순서대로 할 때,

A^a = 첫 번째 피크의 면적

B^a = 두 번째 피크의 면적

Cs^a = 세 번째 피크의 면적

Cm^a = 네 번째 피크의 면적

$D1^a$ = 다섯 번째 피크의 면적

Ds^a = 여섯 번째 피크의 면적

Dm^a = 일곱 번째 피크의 면적

$D2^a$ = 여덟 번째 피크의 면적

청구항 11

제 7항에 있어서,

다음 계산식에 따라 페닐렌화 분지도(degree of phenylene branching)를 결정하는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폰아이드의 분지도 분석방법.

$$\text{페닐렌화 분지도} = [\{ (Cs^a + Cm^a) - A^a + D1^a + B^a - D2^a \} / 4] / [(Ds^a + Dm^a) / 4 + \{ (Cs^a + Cm^a) - A^a + D1^a + B^a - D2^a \} / 4 + D2^a \times 2]$$

상기 피크 중 화학이동값이 가장 큰 단일 피크를 첫 번째로 하여 순서대로 할 때,

A^a = 첫 번째 피크의 면적

B^a = 두 번째 피크의 면적

Cs^a = 세 번째 피크의 면적

Cm^a = 네 번째 피크의 면적

$D1^a$ = 다섯 번째 피크의 면적

Ds^a = 여섯 번째 피크의 면적

Dm^a = 일곱 번째 피크의 면적

$D2^a$ = 여덟 번째 피크의 면적

청구항 12

제 7항에 있어서,

다음 계산식에 따라 총 분지도(total degree of branching)를 결정하는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폰아이드의 분지도 분석방법.

총 분지도 = 황화 분지도 + 페닐렌화 분지도

$$\text{황화 분지도} = (D2^a \times 2) / [(Ds^a + Dm^a) / 4 + D2^a \times 2 + \{ (Cs^a + Cm^a) - A^a + D1^a + B^a - D2^a \} / 4]$$

$$\text{페닐렌화 분지도} = [\{ (Cs^a + Cm^a) - A^a + D1^a + B^a - D2^a \} / 4] / [(Ds^a + Dm^a) / 4 + \{ (Cs^a + Cm^a) - A^a + D1^a + B^a - D2^a \} / 4 + D2^a \times 2]$$

상기 피크 중 화학이동값이 가장 큰 단일 피크를 첫 번째로 하여 순서대로 할 때,

A^a = 첫 번째 피크의 면적

B^a = 두 번째 피크의 면적

Cs^a = 세 번째 피크의 면적

Cm^a = 네 번째 피크의 면적

$D1^a$ = 다섯 번째 피크의 면적

Ds^a = 여섯 번째 피크의 면적

Dm^a = 일곱 번째 피크의 면적

D2^a = 여덟 번째 피크의 면적

청구항 13

제 7항에 있어서,
상기 부분술평화는

폴리파라페닐렌술폰파이드의 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 3 내지 1 : 7이 되도록 폴리파라페닐렌술폰파이드와 클로로술폰산을 혼합하고 20 내지 30℃에서 5 내지 20시간 반응하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도 분석방법.

청구항 14

제 7항에 있어서,
상기 유기용매는

N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도 분석방법.

청구항 15

제 7항에 있어서,
상기 분석방법은

파라-다이클로로벤젠(*p*-dichlorobenzene)을 용액중합(solution polymerization)하여 제조한 폴리파라페닐렌술폰파이드 또는

파라-다이아이오도벤젠(*p*-diiodobenzene)을 용융중합(melt polymerization)하여 제조한 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도를 분석하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도 분석방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도 분석방법에 관한 것으로, 구체적으로 폴리파라페닐렌술폰파이드를 부분술평화하여 용매에 대한 용해도를 개선하고 이를 용매에 용해한 다음 NMR을 수행하여 분지도를 분석하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리파라페닐렌술폰파이드[Poly(1,4-phenylene sulfide)](이하, 'PPS'라 한다)는 치수 불안정(dimensional instability), 열분해 및 기계적 강도의 손실없이 200 ~ 240℃의 고온에서도 오랫동안 내구성을 나타낼 정도로 열저항 특성이 매우 좋다. PTFE(polytetrafluoroethylene)에 비교하여 난연성이 좋고(LOI = 40), 내약품성(chemical resistance)도 매우 높으며, 높은 온도, 높은 습도 및 고주파 전자파의 조건하에서도 우수한 전기절연성(electric insulation)을 나타낸다. 또한 정밀성형성(precise moldability)도 가지고 있어 전기, 기계, 자동차 기기 분야, 수지형 코팅 분야, 고온 기체 필터 및 난연성 섬유직물 분야 등 다양한 분야에서 아주 유용하게 사용되고 있으며 이와 관련된 많은 제품 개발이 이루어지고 있는 고분자이다.

[0003] PPS는 크게 두 가지의 방법으로 중합하여 제조된다.

[0004] 첫째는 Chevron Phillips, Ticona, Toray 등에서 사용하는 용액중합방식으로 도 1에서와 같이 파라-다이클로로벤젠(*p*-dichlorobenzene)과 황화나트륨(Na₂S)을 사용하여 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP) 등의 용액 중에서 약 250℃의 높은 온도에서 중합하는 방법이다.

- [0005] 물체는 용융중합방식으로 도 2에서와 같이 파라-다이아이오도벤젠(p-diiodobenzene)과 황(S)을 사용하여 용매를 사용하지 않고 약 300 ~ 320℃의 높은 온도에서 용융하여 중합하는 방법이다.
- [0006] 위의 두 가지 방법이 각각의 장점이 있어 주로 사용되고 있지만, 두 방법 모두 중합과정 중 분지형성(branching)이 발생하여 최종 제조된 PPS의 품질이 낮아질 수 있다는 문제가 있다. 더욱 문제인 것은 PPS를 용매에 용해시키기 어렵기 때문에 통상적인 분석장치를 사용할 수 없어 제조된 PPS의 품질관리가 이루어지지 못한다는 것이다. 현재까지 200℃ 이하의 온도에서 PPS를 용해시킬 수 있는 용매는 알려지지 않았다.
- [0007] 205 ~ 250℃에서 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene)이 PPS를 용해시킬 수 있는 유일한 용매이기 때문에, 이 용매에 용해시켜 고온 NMR 등의 특수분석장치를 사용하는 방법이 있기는 하지만, 이러한 장치를 보유하고 있는 곳이 극히 드물고 분석비용도 매우 비싸며 시간도 오래 걸린다는 문제가 있을 뿐만 아니라 용매의 화학이동(chemical shift)값이 PPS의 화학이동값과 유사하여 용매의 NMR 피크와 PPS의 NMR 피크가 중첩되어 나타나기 때문에 PPS의 분지정도를 분석하기에는 많은 어려운 점이 있다.
- [0008] 이에, 본 발명자는 상기와 같은 문제점을 극복하기 위하여 PPS를 보다 용이하게 분석하는 방법을 개발하고자 노력하였다.
- [0009] 이의 결과, PPS를 부분술폰화하면 용매에 대한 용해도가 개선된다는 점을 이용하여 부분술폰화한 PPS를 용매에 용해하여 일반 NMR 기기 등으로 측정함으로써, 부분술폰화 특성 및 이로 인해 발생하는 PPS의 특성을 바탕으로 NMR 스펙트럼을 분석할 경우, 기존 방법에 비해 매우 간편한 방법으로 PPS의 분지도를 측정할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Schuster M, Araujo C, Atanasov V, Anderson H, Kreuer K and Maier J. Highly sulfonated poly(phenylene sulfone): preparation and stability issues. *Macromolecules*, 2009, 42: 3129-3137.

발명의 내용

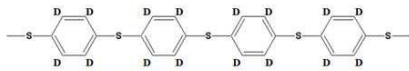
해결하려는 과제

- [0011] 따라서 본 발명의 주된 목적은 폴리파라페닐렌술폰화이드의 분지도를 용이하게 분석할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

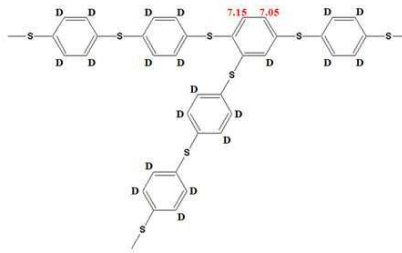
과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 폴리파라페닐렌술폰화이드를 부분술폰화하는 단계; 부분술폰화한 폴리파라페닐렌술폰화이드를 유기용매에 용해하여 ¹H-NMR 분석을 수행하는 단계; 및 ¹H-NMR 분석 스펙트럼에서 7.9ppm 이상 8.0ppm 이하의 화학이동값을 갖는 피크(Pa), 7.75ppm 이상 7.9ppm 미만의 화학이동값을 갖는 피크(Pb), 7.6ppm 이상 7.75ppm 미만의 화학이동값을 갖는 피크(Pc) 또는 7.1ppm 이상 7.6ppm 미만의 화학이동값을 갖는 피크(Pd)의 유무 및 강도를 분석하는 단계;를 포함하는 폴리파라페닐렌술폰화이드의 분지도 분석방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명에서 피크의 강도라 함은 적분강도를 의미한다.
- [0014] 본 발명의 분지도 분석방법에 있어서, 상기 Pa 피크는 다음 화학식 4, 6 및 8의 A 위치의 수소에 대응하는 피크, 상기 Pb 피크는 다음 화학식 7 및 8의 B 위치의 수소에 대응하는 피크, 상기 Pc 피크는 다음 화학식 3 내지 8의 C 위치의 수소에 대응하는 피크 또는 상기 Pd 피크는 다음 화학식 1 내지 8의 D 위치의 수소에 대응하는 피크로 판단하는 것이 바람직하다(도 3 내지 10 참조).

[화학식 1]

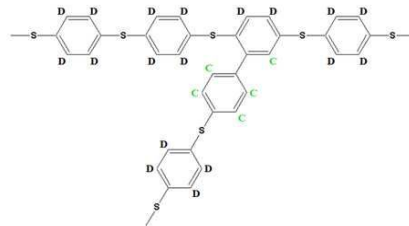


[화학식 2]

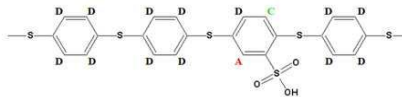


[0015]

[화학식 3]

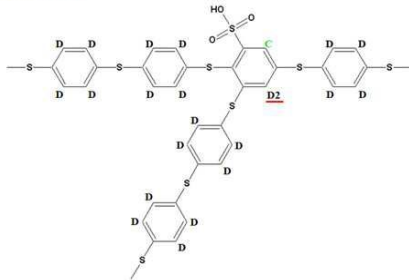


[화학식 4]

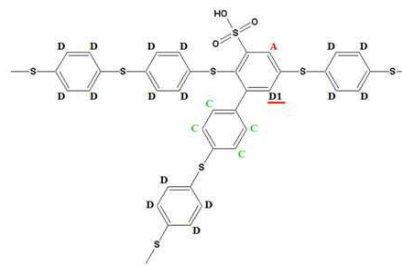


[0016]

[화학식 5]

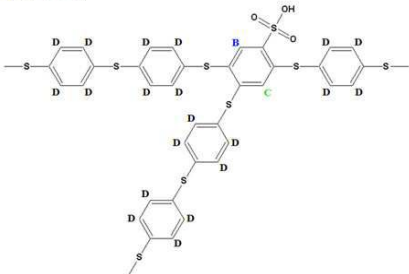


[화학식 6]

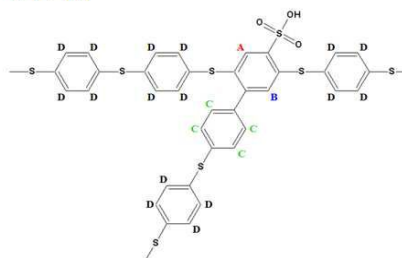


[0017]

[화학식 7]



[화학식 8]



[0018]

[0019] 본 발명의 분지도 분석방법에 있어서, 다음의 기준으로 분지도를 판단하는 것이 바람직하다.

[0020] (1) Pb 피크의 강도가 약할수록 분지도가 낮다.

[0021] (2) Pa 피크와 Pc 피크의 강도가 유사할수록 분지도가 낮다.

[0022] (3) Pb 피크의 강도가 강할수록 분지도가 높다.

[0023] (4) Pa 피크에 비해 Pc 피크의 강도가 강할수록 분지도가 높다.

[0024]

본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 폴리파라페닐렌술프아이드를 부분술폰화하는 단계; 부분술폰화한 폴리파라페닐렌술프아이드를 유기용매에 용해하여 ¹H-NMR 분석을 수행하는 단계; 및 ¹H-NMR 분석 스펙트럼의 화학이동(chemical shift)값 7.0 내지 8.1ppm 구간을 비선형 최소자승 곡선 피팅(Nonlinear Least Squares Curve Fitting) 방법을 이용하여 8개의 로렌저안 커브(Lorentzian curve) 피크로 분리하고, 각 피크의 강도를 분석하는 단계;를 포함하는 폴리파라페닐렌술프아이드의 분지도 분석방법을 제공한다.

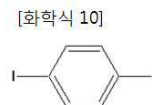
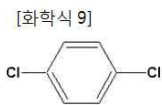
- [0025] 본 발명의 분지도 분석방법에 있어서, 상기 피크 중 화학이동값이 가장 큰 피크를 첫 번째로 하여 순서대로 할 때, 첫 번째 피크(Pa)는 화학식 4, 6 및 8의 A 위치의 수소에 대응하는 피크, 두 번째 피크(Pb)는 화학식 7 및 8의 B 위치의 수소에 대응하는 피크, 세 번째 피크(Pc-s)와 네 번째 피크(Pc-m)는 화학식 3 내지 8의 C 위치의 수소에 대응하는 피크, 다섯 번째 피크(Pd1)는 화학식 6의 D1 위치의 수소에 대응하는 피크, 여섯 번째 피크(Pd-s)와 일곱 번째 피크(Pd-m)는 화학식 1 내지 8의 D 위치의 수소에 대응하는 피크 또는 여덟 번째 피크(Pd 2)는 화학식 5의 D2 위치의 수소에 대응하는 피크로 판단하는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 분지도 분석방법에 있어서, 다음의 기준으로 분지도를 판단하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 피크 중 화학이동값이 가장 큰 단일 피크를 첫 번째로 하여 순서대로 할 때,
- [0028] (1) 두 번째 피크(Pb)의 강도가 약할수록 분지도가 낮다.
- [0029] (2) 첫 번째 피크(Pa)와 비교하여 세 번째 피크(Pc-s)와 네 번째 피크(Pc-m)를 합한 강도가 유사할수록 분지도가 낮다.
- [0030] (3) 두 번째 피크(Pb)의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- [0031] (4) 첫 번째 피크(Pa)와 비교하여 세 번째 피크(Pc-s)와 네 번째 피크(Pc-m)를 합한 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- [0032] (5) 다섯 번째 피크(Pd1)의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- [0033] (6) 여덟 번째 피크(Pd2)의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- [0034] 본 발명의 분지도 분석방법에 있어서, 다음 계산식에 따라 황화 분지도(degree of sulfide branching)를 결정하는 것이 바람직하다.
- [0035] 황화 분지도 = $(D2^a \times 2) / [(Ds^a + Dm^a) / 4 + D2^a \times 2 + \{(Cs^a + Cm^a) - A^a + D1^a + B^a - D2^a\} / 4]$
- [0036] 상기 피크 중 화학이동값이 가장 큰 단일 피크를 첫 번째로 하여 순서대로 할 때,
- [0037] A^a = 첫 번째 피크의 면적
- [0038] B^a = 두 번째 피크의 면적
- [0039] Cs^a = 세 번째 피크의 면적
- [0040] Cm^a = 네 번째 피크의 면적
- [0041] $D1^a$ = 다섯 번째 피크의 면적
- [0042] Ds^a = 여섯 번째 피크의 면적
- [0043] Dm^a = 일곱 번째 피크의 면적
- [0044] $D2^a$ = 여덟 번째 피크의 면적
- [0045] 본 발명의 분지도 분석방법에 있어서, 다음 계산식에 따라 페닐렌화 분지도(degree of phenylene branching)를 결정하는 것이 바람직하다.
- [0046] 페닐렌화 분지도 = $[\{(Cs^a + Cm^a) - A^a + D1^a + B^a - D2^a\} / 4] / [(Ds^a + Dm^a) / 4 + \{(Cs^a + Cm^a) - A^a + D1^a + B^a - D2^a\} / 4 + D2^a \times 2]$
- [0047] 본 발명의 분지도 분석방법에 있어서, 다음 계산식에 따라 총 분지도(total degree of branching)를 결정하는 것이 바람직하다.

[0048] 총 분지도 = 황화 분지도 + 페닐렌화 분지도

[0049] 본 발명의 분지도 분석방법에 있어서, 상기 부분술폰화는 폴리파라페닐렌술폰파이드의 단량체와 클로로술폰산의 몰비가 1 : 3 내지 1 : 7이 되도록 폴리파라페닐렌술폰파이드와 클로로술폰산을 혼합하고 20 내지 30℃에서 5 내지 20시간 반응하여 이루어지는 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명의 분지도 분석방법에 있어서, 상기 유기용매는 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 중에서 선택된 것을 사용할 수 있고, 이 중에서도 디메틸설폭사이드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 본 발명의 분지도 분석방법은 화학식 9의 파라-다이클로로벤젠(*p*-dichlorobenzene)을 용액중합(solution polymerization)하여 제조한 폴리파라페닐렌술폰파이드 또는 화학식 10의 파라-다이아이오도벤젠(*p*-diiodobenzene)을 용융중합(melt polymerization)하여 제조한 폴리파라페닐렌술폰파이드의 분지도를 분석하기 위해 사용되는 것이 바람직하다.



[0052]

[0053] PPS는 주로 도 1에서와 같이 파라-다이클로로벤젠(*p*-dichlorobenzene)을 단량체로 하여 용액중합하는 방법과 도 2에서와 같이 파라-다이아이오도벤젠(*p*-diiodobenzene)을 단량체로 하여 용융중합하는 방법으로 제조한다.

[0054] 이러한 PPS 중합과정에서 발생할 수 있는 분지형성은 다음 도 11로 예측할 수 있다. 하지만 상기 용액중합 방법과 용융중합 방법 모두 공기와의 접촉의 거의 이루어지지 않기 때문에 산소 분지화는 분석에서 제외할 수 있다.

[0055] PPS 그 자체로는 용매에 용해시키기 매우 어렵다. 하지만 대부분의 분석방법이 용매에 용해된 시료를 요구하므로, 이를 해결할 수 있는 방법이 필요하다. 본 발명에서는 PPS를 부분술폰화함으로써 용해도를 개선하였다.

[0056] 부분술폰화는 PPS를 황산, 발연황산, 삼산화황 또는 클로로술폰산 등의 시약과 반응시키는 방법을 사용할 수 있으며, 반응 시 PPS와 상기 시약의 비율, 반응시간 등으로 술폰화 정도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 클로로술폰산을 사용하는 경우 메틸렌클로라이드(methylene chloride, CH₂Cl₂)를 반응희석제로 사용하고 PPS와 클로로술폰산을 반응시켜 부분술폰화할 수 있다. 이때 PPS 단량체에 대한 클로로술폰산의 몰비가 1 : 3 내지 1 : 7이 되도록 하고, PPS, 클로로술폰산 및 메틸렌클로라이드의 혼합물을 상온에서 5 내지 20시간 교반하면 용매에 용해하여 분석하기에 적합한 정도의 부분술폰화(방향족 탄화수소 하나에 하나의 술폰산기를 갖고, 이러한 방향족 탄화수소가 총 방향족 탄화수소의 10 내지 30%를 차지하는 정도의 부분술폰화)가 이루어질 수 있다. 보다 바람직하게는 PPS 단량체에 대한 클로로술폰산의 몰비를 1 : 4 내지 1 : 6 정도로 하고 9 ~ 11시간 교반하는 것이 좋다. 이 경우, 방향족 탄화수소 하나에 하나의 술폰산기를 갖고, 이러한 방향족 탄화수소가 총 방향족 탄화수소의 약 18%를 차지하는 정도의 부분술폰화가 이루어진다. 반응희석제로 사용하는 메틸렌클로라이드는 경우에 따라 적당량 첨가하여 사용할 수 있으나, PPS 1g 당 2 ~ 10ml 정도를 첨가하는 것이 적당하다. 반응희석제를 너무 적게 사용하면 PPS가 충분히 적셔질 수 없어 불균일한 술폰화가 이루어질 수 있고, 반대로 너무 많이 사용하면 균일한 술폰화가 이루어질 수는 있으나 반응시간이 너무 길어질 수 있다. PPS의 술폰화 반응을 멈추고 부분술폰화된 PPS(이하 'sPPS'라 한다)를 수득하기 위해, 반응용액을 물, 저급 알코올 또는 이들의 혼합용액과 혼합함으로써 침전되도록 하는 방법을 사용할 수 있다. 이때 작업의 용이성 및 비용의 측면을 고려하여 물을 사용하는 것이 가장 좋으며, 반응용액 중에 남아있는 클로로술폰산으로 인해 발열반응이 일어날 수 있으므로, 되도록 차가운 상태에서 혼합하는 것이 바람직하다. 예를 들어 얼음물을 사용하면 이러한 문제를 해결할 수 있다.

[0057] 상기와 같이 준비된 sPPS는 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)에 낮은 온도에서도 용해되므로, 이들을 유기용매로 사용할 수 있다. 본 발명에서는 NMR을 수행하므로 수소원자가 중수소로 치환된(deuterated) 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이 중에서도 DMSO-d₆를 사용하는 것이 바람직하다. sPPS를 상기 유기용매에 용해시키면 ¹H-NMR 분석을 용이하게 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0058] 지금까지는 PPS를 분석하기가 매우 어려워 생산 공정 관리가 거의 불가능하였고, 생산과정에서 원치 않는 분지형성으로 인해 PPS의 품질이 낮아지더라도 품질 향상을 위해 공정을 개선하기도 어려웠다.
- [0059] 본 발명에 따르면 이러한 PPS의 분지도를 매우 용이한 방법으로 분석할 수 있어 PPS 생산 공정을 수시로 점검 및 관리할 수 있으며, 보다 우수한 품질의 PPS 제조방법을 개발하는데 있어서도 매우 큰 도움이 될 것으로 판단된다.

도면의 간단한 설명

- [0060] 도 1은 파라-다이클로로벤젠(*p*-dichlorobenzene)과 황화나트륨(Na_2S)을 사용하는 용액중합식 PPS 제조과정을 나타낸 것이다.
- 도 2는 파라-다이아이오도벤젠(*p*-diiodobenzene)과 황(S)을 사용하는 용융중합식 PPS 제조과정을 나타낸 것이다.
- 도 3은 선형 PPS의 화학구조이다(화학식 1).
- 도 4는 황화 분지형(sulfide branching) PPS의 화학구조이다(화학식 2).
- 도 5는 페닐렌 분지형(phenylene branching) PPS의 화학구조이다(화학식 3).
- 도 6은 선형 sPPS(부분술폰화 PPS)의 화학구조이다(화학식 4).
- 도 7은 황화 분지형(sulfide branching) sPPS의 화학구조이다(화학식 5).
- 도 8은 페닐렌 분지형(phenylene branching) sPPS의 화학구조이다(화학식 6).
- 도 9는 황화 분지형(sulfide branching) sPPS의 화학구조이다(화학식 7).
- 도 10은 페닐렌 분지형(phenylene branching) sPPS의 화학구조이다(화학식 8).
- 도 11은 PPS의 가능성 있는 분지형을 나타낸다.
- 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 PPS 부분술폰화 과정을 나타낸다.
- 도 13은 PPS의 술폰화 과정에서 클로로술폰산이 적절히 존재할 때 술폰화 반응을 나타낸다.
- 도 14는 PPS의 술폰화 과정에서 클로로술폰산이 과다할 때 술폰화 반응을 나타낸다.
- 도 15는 sPPS의 FT-IR 분석 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 16은 부분술폰화 조건(몰비, 반응시간)에 따른 sPPS의 술폰화도(A) 및 술폰화도에 따른 고유점도(B)를 나타내는 그래프이다.
- 도 17은 용액중합으로 얻어진 2종류의 PPS를 부분술폰화한 sPPS의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다. 좌측은 Fortron $\text{\textcircled{R}}$ PPS, 우측은 SDC-PPS의 스펙트럼이다.
- 도 18은 용융중합으로 얻어진 분자량을 달리한 3종류의 PPS를 부분술폰화한 sPPS의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다. 좌측은 LMW-PPS(저분자량의 PPS), 중앙은 MMW-PPS(중간분자량의 PPS), 우측은 HMW-PPS(고분자량의 PPS)의 스펙트럼이다.
- 도 19는 Fortron $\text{\textcircled{R}}$ PPS(부분술폰화한 것)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(굵은 검은색 실선), 개별 로렌쯔안 커브 피크(얇은 검은색 실선) 및 합성 스펙트럼(붉은색 실선)을 나타낸다.
- 도 20은 SDC-PPS(부분술폰화한 것)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(굵은 검은색 실선), 개별 로렌쯔안 커브 피크(얇은 검은색 실선) 및 합성 스펙트럼(붉은색 실선)을 나타낸다.

도 21은 LMW-PPS(부분술폰화한 것)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(굵은 검은색 실선), 개별 로렌쯔안 커브 피크(얇은 검은색 실선) 및 합성 스펙트럼(붉은색 실선)을 나타낸다.

도 22는 MMW-PPS(부분술폰화한 것)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(굵은 검은색 실선), 개별 로렌쯔안 커브 피크(얇은 검은색 실선) 및 합성 스펙트럼(붉은색 실선)을 나타낸다.

도 23은 HMW-PPS(부분술폰화한 것)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(굵은 검은색 실선), 개별 로렌쯔안 커브 피크(얇은 검은색 실선) 및 합성 스펙트럼(붉은색 실선)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0062] **실시예 1. PPS의 부분술폰화 특성 조사**

[0063] 본 발명에서는 PPS를 부분술폰화하여 분석 시료로 사용하기 때문에, 보다 정확한 분석을 위해서는 PPS의 술폰화 정도를 조절할 수 있어야 하며, 분석에 알맞은 술폰화가 이루어져야 한다.

[0064] 이에 따라 PPS의 술폰화 정도를 조절할 수 있는지 그리고 어떤 방법으로 술폰화도를 조절할 수 있는지를 확인하고자 하였다.

[0065] 1-1. PPS의 부분술폰화

[0066] 본 실시예에서는 Ticona사에서 판매하는 Fortron[®] PPS를 사용하였다.

[0067] PPS와 클로로술폰산(ClSO_3H)을 1 : 5 몰비(PPS의 단량체 기준) 또는 1 : 10 몰비로 하고 상온(25°C)에서 1 ~ 48 시간 반응하여 부분술폰화하였다. 이때 반응희석제인 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2)는 PPS가 충분히 적셔질 수 있는 양[PPS 중량(g)의 약 5배(ml)]을 사용하였다(도 12 참조).

[0068] PPS의 술폰화 반응은 도 13 및 도 14와 같다. 클로로술폰산의 농도가 낮은 경우에는 도 13에서와 같은 반응, 클로로술폰산의 농도가 매우 높은 경우에는 도 14에서와 같은 반응이 주로 일어날 것이다.

[0069] 1-2. sPPS의 FT-IR 분석

[0070] 시간별로 부분술폰화한 PPS(이하 'sPPS'라 한다)의 FT-IR 흡수스펙트럼을 분석한 결과 도 15(PPS/ ClSO_3H = 1:5 시료에 대한 결과)에서와 같이 sPPS 내에 존재하는 $-\text{SO}_3^-$ 의 $\nu_s(\text{S}=\text{O})$, $\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$, $\nu(\text{S}-\text{O})$ 의 특성피크가 1175 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 608 cm^{-1} 에 각각 나타나고, 흡수강도는 술폰화 시간의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이는 PPS의 술폰화가 성공리에 진행되었음을 알 수 있다.

[0071] 1-3. sPPS의 술폰화도 분석

[0072] sPPS 내에 존재하는 술폰산기의 농도를 측정하면 술폰화 정도를 평가할 수 있다. 이를 위해 약 150mg 정도의 sPPS 시료를 정확히 취하여(W mg) 100ml 용적의 플라스크에 담은 후 DMSO를 가하여 시료를 용해시키고 DMSO를 더 가하여 전체 용액의 부피가 100ml가 되게 한 용액을 제조하였다. 이후 여기서 용액 25ml를 취하여 약 0.01 규정농도의 NaOH 표준용액(N eq/l)으로 지시약 페놀프탈레인을 사용하여 역적정할 때 소비된 NaOH양(V ml)을 측정 후 다음 계산식을 이용하여 술폰화도(degree of sulfonation, DS)를 구하였다.

[0073] [계산식]

$$DS = \frac{432 \times \frac{NV}{W}}{1 - 320 \times \frac{NV}{W}}$$

[0074]

[0075]

PPS와 클로로술폰산의 몰비를 1 : 5와 1 : 10으로 하고 반응시간은 1시간부터 48시간으로 하여 술폰화한 sPPS의 술폰화도를 표 1에 나타내었다. DS = 0.0818이란 PPS의 반복단위 약 12개당 하나의 술폰기가 생성된 것이며 DS = 0.6697은 PPS의 반복단위 약 3개당 2개의 술폰기가 생성되는 것으로 볼 수 있다. sPPS의 반응시간에 따른 술폰화도를 플롯한 것은 도 16의 A와 같다. 술폰화도는 시간에 비례하여 증가하는 경향을 띄고, PPS에 대한 클로로술폰산의 몰비가 증가함에 따라 동일한 반응시간에 훨씬 큰 값의 술폰화도를 갖는 것으로 나타났다. 이 결과는 도 15의 FT-IR 흡수 스펙트럼에서 반응시간에 따라 술폰화 특성 피크의 강도가 증가하는 것과 일치하므로 PPS가 클로로술폰산과의 반응에서 성공적으로 술폰화가 이루어 졌음을 확인할 수 있다. 또한, PPS와 클로로술폰산의 몰비를 1 : 5로 하고, 상온(25℃)에서 10시간 반응하는 것이 가장 적절한 부분술폰화 조건임을 알 수 있다.

표 1

[0076]

PPS/CISO ₃ H (mole/mole)	반응시간(h)	DS(술폰화도)	[η] 고유점도(dL/gm)
1/5	1	0.0818	0.228
1/5	3	0.1129	0.219
1/5	5	0.1256	0.191
1/5	10	0.1772	0.181
1/5	15	0.2278	0.179
1/5	24	0.2607	0.163
1/5	48	0.3209	0.148
1/10	1	0.1881	0.181
1/10	3	0.3258	0.172
1/10	5	0.4096	0.169
1/10	10	0.4561	0.147
1/10	15	0.5823	0.121
1/10	24	0.6697	0.119
1/10	48	0.7201	0.112

[0077]

1-4. sPPS의 고유점도

[0078]

상기 각 조건에 따라 제조되어 술폰화도가 다른 sPPS의 고유점도를 조사하였다. Automatic Ubbelohde viscometer(AVS360, SCHOTT, Germany)를 사용하였으며, N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP)을 용매로 사용하여 상온(25℃)에서 측정하였다.

[0079]

표 1에서 술폰화정도에 따른 sPPS의 고유점도의 변화를 보면 반응시간이 증가할수록 고유점도는 감소하는 것으로 보아 술폰화과정에서 PPS의 주쇄의 절단이 부반응으로 일어나고 있음을 알 수 있다. 그리고 동일한 술폰화시간에서는 PPS와 클로로술폰산의 몰비가 클수록 고유점도의 감소는 큰 것으로 나타났다.

[0080]

상기 결과를 바탕으로, 고유점도와 술폰화도의 관계를 도 16의 B와 같은 그래프로 나타내었다. 상기 그래프를 표준곡선으로 사용하면 고유점도를 바탕으로 술폰화도를 쉽게 확인할 수 있다.

[0081]

1-5. sPPS의 용매

[0082]

PPS와 클로로술폰산의 몰비 및 반응시간을 조절하여 다양한 술폰화도(DS)를 갖는 sPPS를 제조하고 이들을 시료로 하여 다양한 용매에 대한 용해성을 확인하였다. 이의 결과는 표 2와 같다.

표 2

용매종류	PPS	DS 0.219	DS 0.259	DS 0.262	DS 0.314	DS 0.340	DS 0.406	DS 0.447	DS 0.469
NMP	-	+	+	+	+	+	+	+	+
DMF	-	±	±	±	±	±	±	±	±
Dimethyl sulfoxide	-	±	±	±	±	+	+	+	+
Dichloromethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dichloroethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMAc	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrahydrofuran	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexane	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chloroform	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetone	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+ : 용해됨, ± : 부분적으로 용해됨, - : 용해되지 않음.

NMP : N-methyl-2-pyrrolidone

DMF : N,N-Dimethylformamide

DMAc : N,N-Dimethylacetamide

실시예 2. NMR 분석

본 실시예에서는 분석대상 PPS로 Ticona 사에서 판매하는 Fortron® PPS, Sichuan Deyang Chemical 사에서 판매하는 SDC-PPS, 실험실에서 용융중합법으로 합성한 분자량을 달리하는 3종류의 PPS [LMW(low molecular weight)-PPS, MMW(medium molecular weight)-PPS, HMW(high molecular weight)-PPS]를 사용하였다.

2-1. PPS의 부분술폰화

PPS와 클로로술폰산의 몰비를 1 : 5로 하고 반응시간을 10시간으로 하여 상온(25℃)에서 부분술폰화하였다.

부분술폰화된 각 PPS의 고유점도는 다음 표 3과 같다.

표 3

중합방법	PPS 종류	[η] 고유점도(dL/g)
용액중합	Fortron® PPS	0.181
	SDC-PPS	0.177
	LMW-PPS	0.144
용융중합	MMW-PPS	0.210
	HMW-PPS	0.252

2-2. sPPS의 NMR 분석

상기 부분술폰화 PPS를 대상으로 ¹H-NMR을 수행하였다.

Jeol 300 MHz spectrometer를 사용하여 60℃에서 64 scan으로 수행하였고, DMSO-d₆를 용매로 사용하였으며 테트라메틸실란(tetra methyl silane, TMS)을 내부표준(internal standard)으로 하였다.

이의 결과, 각각 도 17 및 도 18과 같은 ¹H-NMR 스펙트럼이 나타났다.

이 스펙트럼에서 화학이동값 7.0 ~ 8.0ppm 사이에 특징적인 4개의 피크를 관찰할 수 있는데, PPS의 구조, PPS의 중합과정에서 발생할 수 있는 분지형 구조 및 술폰화에 따른 구조를 바탕으로 각각의 피크가 다음과 같은 위치의 수소에 해당하는 것으로 판단하였다.

- [0099] 약 7.95ppm의 피크(Pa) : 화학식 4, 6 및 8의 A 위치의 수소
- [0100] 약 7.83ppm의 피크(Pb) : 화학식 7 및 8의 B 위치의 수소
- [0101] 약 7.65ppm의 피크(Pc) : 화학식 3 내지 8의 C 위치의 수소
- [0102] 약 7.35ppm의 피크 : 화학식 1 내지 8의 D 위치의 수소

- [0103] 이 결과를 바탕으로 다음의 기준에 따라 각 PPS의 분지도를 비교해보면, 용융중합 방식으로 제조된 LMW-PPS, MMW-PPS, HMW-PPS가 용액중합 방식으로 제조된 Fortron® PPS, SDC-PPS에 비해 분지도가 높은 것이라 판단할 수 있다.
- [0104] (1) Pb 피크의 강도가 약할수록 분지도가 낮다.
- [0105] (2) Pa 피크와 Pc 피크의 강도가 유사할수록 분지도가 낮다.
- [0106] (3) Pb 피크의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- [0107] (4) Pa 피크에 비해 Pc 피크의 강도가 강할수록 분지도가 높다.

- [0108] 지금까지 PPS의 분지도를 분석하는 방법이 개발되어 있지 않아 상기 분지도 분석결과의 신뢰성을 완벽하게 검증할 수는 없으나, PPS의 가교화도를 참고하면 상기 결과가 신뢰할 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0109] 기존 가교화도 분석방법에 따르면, LMW-PPS, MMW-PPS, HMW-PPS의 가교화도는 15 ~ 20% 수준이며, Fortron® PPS, SDC-PPS는 5% 미만의 수준인 것으로 알려져 있다. 이 가교화도 분석방법은 알파-클로로나프탈렌에 PPS를 첨가하여 230℃에서 하루 정도 용해시킨 다음 필터링하여 용해되지 않고 겔의 형태로 남아있는 것의 함량(겔함량)을 측정하는 방법이다. 고분자 사슬 간의 가교결합으로 인해 망상구조가 형성되는 정도를 분석하는 것이기 때문에 가교결합되지 않은 분지도는 알 수 없으나 가교화도가 높으면 대체로 분지화도가 높아지는 양상을 나타낸다. 이러한 가교화도의 양상을 고려하면, Fortron® PPS와 SDC-PPS에 비해 LMW-PPS, MMW-PPS 및 HMW-PPS의 분지화도가 높을 가능성이 크고, 따라서 상기 분지도 분석결과가 신뢰할 수 있다는 것을 알 수 있다.

- [0110] 2-3. NMR 스펙트럼 데이터의 분석
- [0111] 상기 NMR 스펙트럼을 비교하여 분석하던 중 도 18에서와 같이 Pd1 및 Pd2 위치에 피크가 존재하며, 이 피크가 Pd 피크로 인해 가려져 있는 것으로 보였고, 이 두 개의 피크가 화학식 5 및 화학식 6에서 D1 및 D2 위치의 수소에 해당할 가능성이 있다고 판단하였다. 또한 Pc 피크와 Pd 피크가 온전히 좌우대칭을 이루지 않는 shoulder 형태인 것으로 보였고, 이 부분에도 피크가 가려져 있을 것으로 생각하였다. 또한 8.16ppm 부근에도 피크가 존재하므로 이 피크에 관해서도 살펴보기로 하였다.
- [0112] 따라서 NMR 스펙트럼의 보다 명확한 분석을 위해 7.0 ~ 8.25ppm 구간을 비선형 최소자승 곡선 피팅(Nonlinear Least Squares Curve Fitting)하여 9개의 개별 로렌치안 커브(Lorentzian curve) 피크(단일성분 스펙트럼)로 디콘볼루션(deconvolution)하였다.
- [0113] 다음의 식이 i번째 로렌치안 분배 곡선(Lorentzian distribution curve)이다.
- [0114]
$$y_i = a_i / (1 + ((x - x_i) / b_i)^2)$$
- [0115] * i = 1 ~ 9(스펙트럼 좌측부터 피크의 순서를 정하였다.)
- [0116] * x_i = i 번째 로렌치안 곡선의 피크 위치(피크에 해당하는 화학이동값(ppm))
- [0117] * a_i = i 번째 로렌치안 곡선의 피크의 높이
- [0118] * b_i = i 번째 로렌치안 곡선의 반반가폭[half width at half maximum(HWHM) = 0.5 × 반가폭]

[0119] [반가폭: 피크 높이의 절반 지점의 폭, full width at half maximum(FWHM)]

[0120] 또한, 다음의 식으로 합성 스펙트럼을 나타내었다.

[0121] $f = y_1+y_2+y_3+y_4+y_5+y_6+y_7+y_8+y_9$

[0122] 이때, 각각의 NMR 스펙트럼을 최소자승 곡선 피팅으로 분리해낸 로렌쯔안 분배곡선의 파라미터 x_i , a_i , b_i 는 다음 표 4 내지 6과 같았다.

표 4

[0123]

	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	x9
Fortron	8.156	7.927	7.800	7.65	7.617	7.440	7.341	7.29	7.160
SDC	8.1612	7.9322	7.828	7.705	7.6405	7.4505	7.3827	7.3202	7.2237
LMW	8.1825	7.9600	7.8300	7.7100	7.6514	7.500	7.411	7.3718	7.2363
MMW	8.1850	7.9680	7.8340	7.7100	7.6540	7.510	7.411	7.3718	7.2363
HMW	8.1850	7.9680	7.8320	7.7100	7.6520	7.510	7.411	7.364	7.2363

표 5

[0124]

	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9
Fortron	0.1000	0.7416	1.5132	0.9389	4.3200	0.8132	2.0000	8.0429	0.3552
SDC	0.3398	1.8000	1.3000	0.9457	3.1687	0.9559	2.0000	7.1481	0.5585
LMW	0.3827	0.9502	2.4106	0.8794	4.1967	0.2000	1.0000	4.0779	0.5120
MMW	0.3756	1.3466	2.7785	2.1190	5.8039	0.2000	1.8623	6.3142	0.5546
HMW	0.3918	1.3032	2.6596	0.7115	5.9571	0.2000	1.0000	6.6473	0.7674

표 6

[0125]

	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b7	b8	b9
Fortron	0.0105	0.0710	0.0417	0.0395	0.0526	0.0350	0.0600	0.0963	0.0196
SDC	0.0347	0.0711	0.0359	0.0256	0.0527	0.0338	0.0629	0.0952	0.0231
LMW	0.0806	0.0658	0.0274	0.0230	0.0451	0.0100	0.0525	0.0814	0.0347
MMW	0.0400	0.0716	0.0336	0.0303	0.0436	0.0100	0.0636	0.0872	0.0238
HMW	0.0451	0.0563	0.0313	0.0148	0.0524	0.0100	0.0341	0.0919	0.0504

[0126] 이의 결과, 도 19 내지 도 23과 같은 각각의 개별 로렌쯔안 커브 피크(얇은 검은색 실선)가 나타났다. 이 피크를 합하여 생성되는 합성 스펙트럼(굵은색 실선)이 피팅 전의 NMR 스펙트럼(굵은 검은색 실선)과 거의 일치하기 때문에 상기 피팅 조건이 적절한 것으로 검증되었다.

[0127] PPS의 구조, PPS의 중합과정에서 발생할 수 있는 분지형 구조 및 술폰화에 따른 구조를 바탕으로 각각의 피크가 다음과 같은 위치의 수소에 해당하는 것으로 판단하였다.

[0128] 첫 번째 피크 : 미상

[0129] 두 번째 피크(Pa) : 화학식 4, 6 및 8의 A 위치의 수소

[0130] 세 번째 피크(Pb) : 화학식 7 및 8의 B 위치의 수소

[0131] 네 번째 피크(Pc-s, Pc-sub)와 다섯 번째 피크(Pc-m, Pc-main)(이들을 합하여 Pc로 한다) : 화학식 3 내지 8의 C 위치의 수소

[0132] 여섯 번째 피크(Pd1) : 화학식 6의 D1 위치의 수소

- [0133] 일곱 번째 피크(Pd-s, Pd-sub)와 여덟 번째 피크(Pd-m, Pd-main)(이들을 합하여 Pd로 한다) : 화학식 1 내지 8의 D 위치의 수소
- [0134] 아홉 번째 피크(Pd2) : 화학식 5의 D2 위치의 수소
- [0135] 이에 따라 다음의 기준으로 각 PPS의 분지도를 비교할 수 있다.
- [0136] (1) Pb 피크의 강도가 약할수록 분지도가 낮다.
- [0137] (2) Pa 피크와 Pc 피크의 강도가 유사할수록 분지도가 낮다.
- [0138] (3) Pb 피크의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- [0139] (4) Pa 피크에 비해 Pc 피크의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- [0140] (5) Pd1 피크의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- [0141] (6) Pd2 피크의 강도가 강할수록 분지도가 높다.
- [0142] 상기와 같은 내용을 바탕으로 각 피크의 면적(표 7)을 구하여 황화 분지도(degree of sulfide branching)와 페닐렌화 분지도(degree of phenylene branching), 그리고 총 분지도(total branching)를 결정하기 위한 계산식을 도출하였다.
- [0143] 황화 분지도 = $(D2^a \times 2) / \{D^a / 4 + D2^a \times 2 + (C^a - A^a + D1^a + B^a - D2^a) / 4\}$
- [0144] 페닐렌화 분지도 = $\{(C^a - A^a + D1^a + B^a - D2^a) / 4\} / \{D^a / 4 + (C^a - A^a + D1^a + B^a - D2^a) / 4 + D2^a \times 2\}$
- [0145] 총 분지도 = 황화 분지도 + 페닐렌화 분지도
- [0146] A^a = Pa 피크의 면적
- [0147] B^a = Pb 피크의 면적
- [0148] C^a = Pc 피크의 면적(Pc-s 피크 면적과 Pc-m 피크 면적의 합)
- [0149] $D1^a$ = Pd1 피크의 면적
- [0150] D^a = Pd 피크의 면적(Pd-s 피크 면적과 Pd-m 피크 면적의 합)
- [0151] $D2^a$ = Pd2 피크의 면적
- [0152] 피크의 면적(Area) = $\pi \times$ 피크의 높이 \times 피크의 반반가폭(HWHM)

표 7

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Fortron	0.003299	0.1654	0.1982	0.1165	0.7139	0.0894	0.377	2.4333	0.0219
SDC	0.037	0.4021	0.1466	0.0761	0.5246	0.1015	0.3952	2.1378	0.0405
LMW	0.0969	0.1964	0.2075	0.0635	0.5946	0.006283	0.1649	1.0428	0.0558
MMW	0.0472	0.3029	0.2933	0.2017	0.795	0.006283	0.3721	1.7298	0.0415
HMW	0.0555	0.2305	0.2615	0.0331	0.9807	0.006283	0.1071	1.9192	0.1205

- [0154] 상기 분지도 계산식에 따르면 각 PPS의 분지도는 다음과 같다.

표 8

[0155]

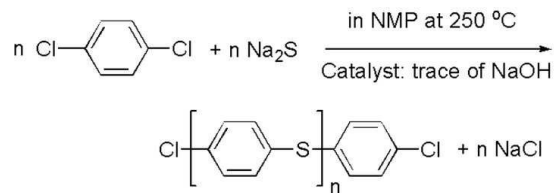
	황화 분지도	페닐렌화 분지도	총 분지도
Fortron	0.0447	0.2377	0.2824
SDC	0.0993	0.1245	0.2238
LMW	0.1963	0.2725	0.4689
MMW	0.0981	0.2811	0.3792
HMW	0.2459	0.2373	0.4832

[0156]

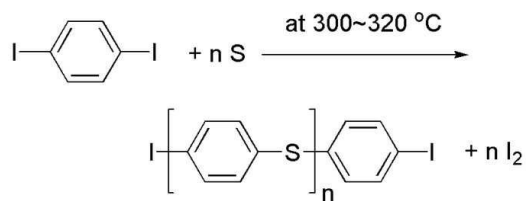
상기 실시예 2-3에서 언급한 바와 같이, 각 PPS의 가교화도와 비교하면 상기 분지도 분석결과가 신뢰할 수 있다는 것을 알 수 있다.

도면

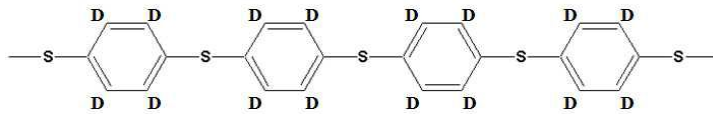
도면1



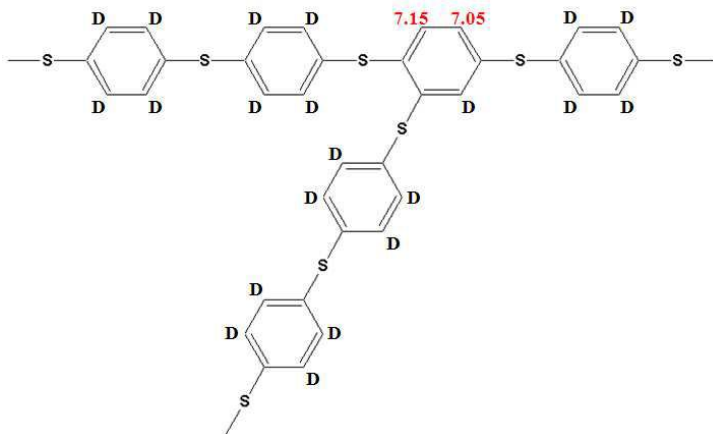
도면2



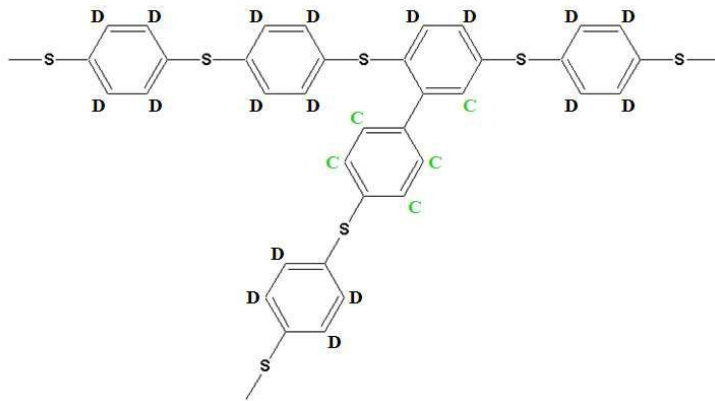
도면3



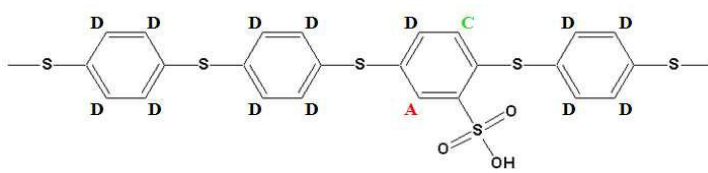
도면4



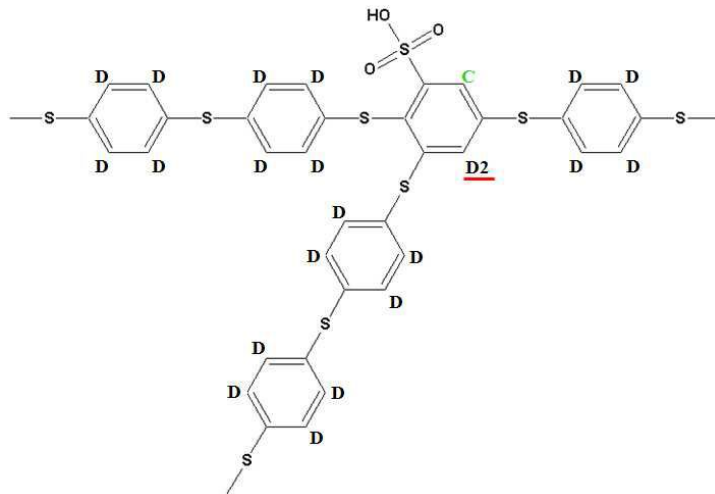
도면5



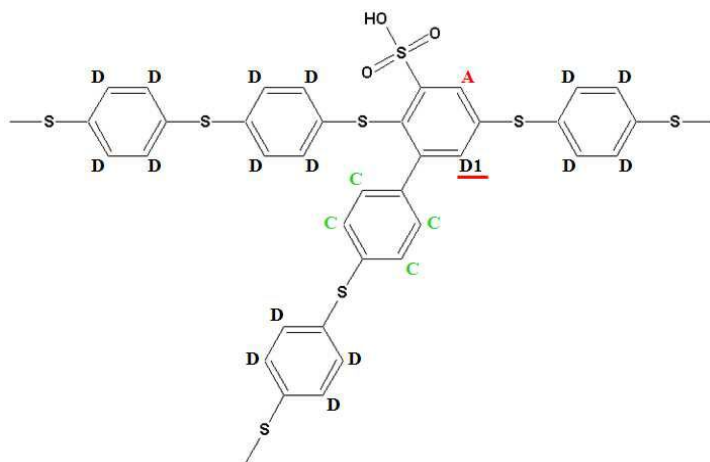
도면6



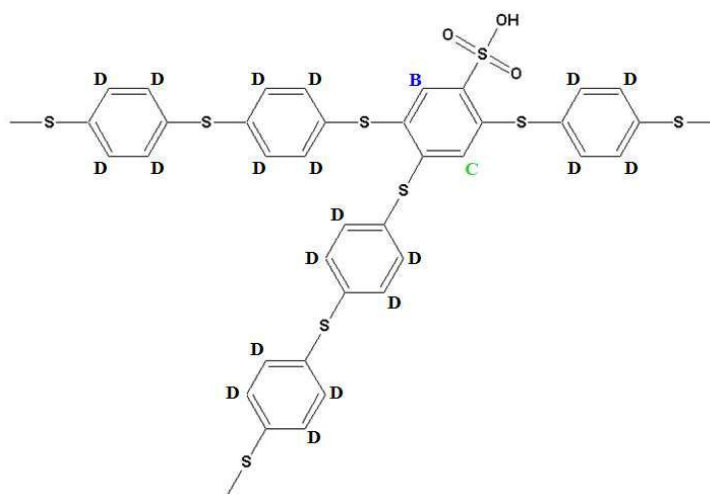
도면7



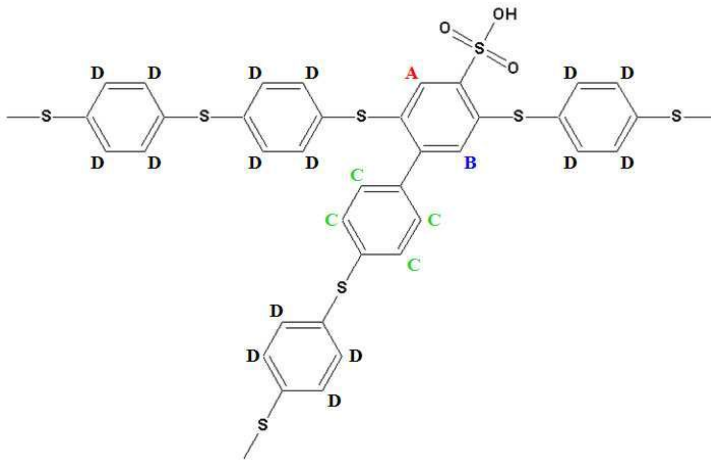
도면8



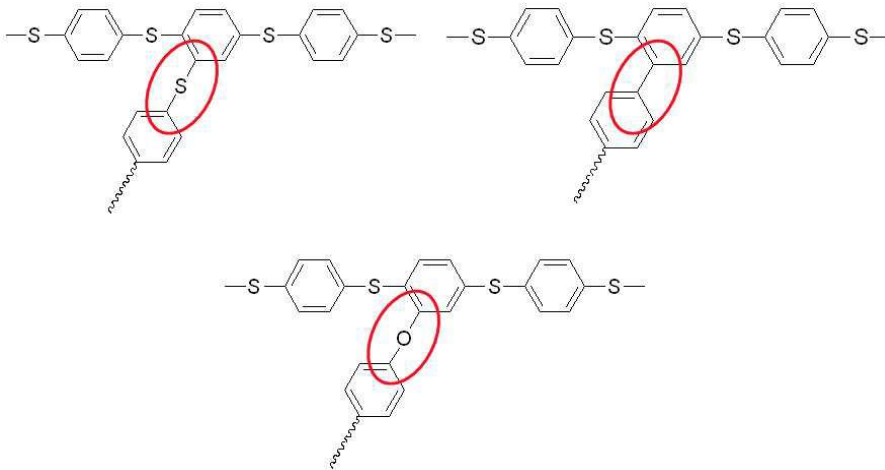
도면9



도면10

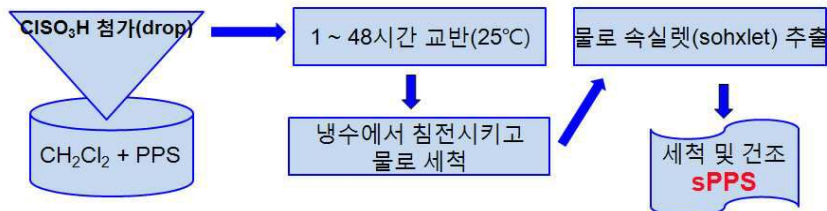


도면11

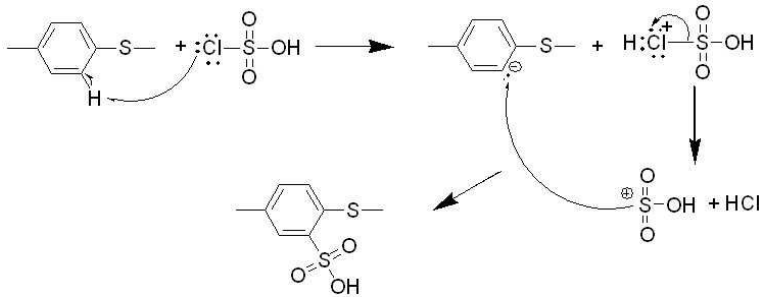


도면12

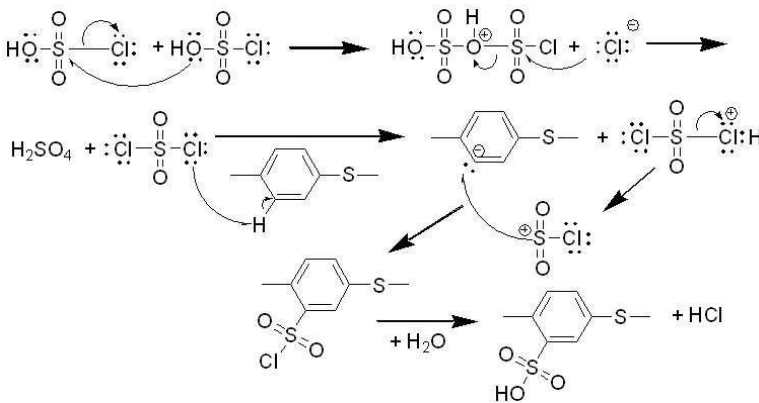
PPS 부분술폰화



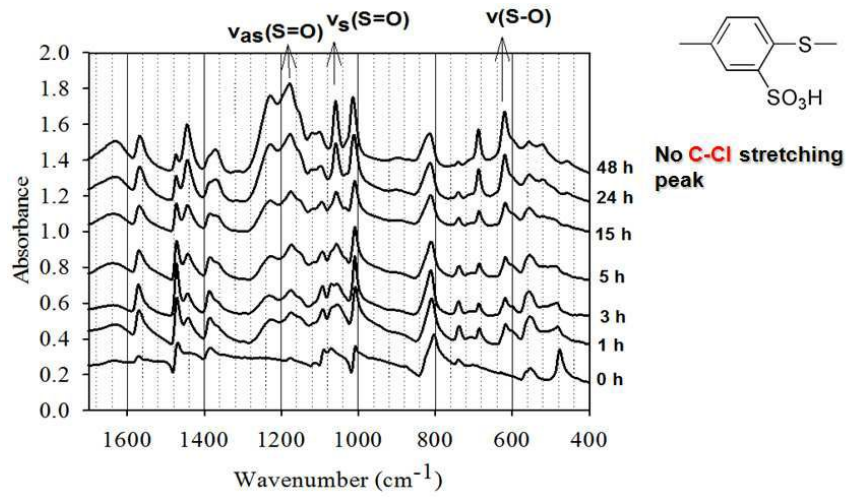
도면13



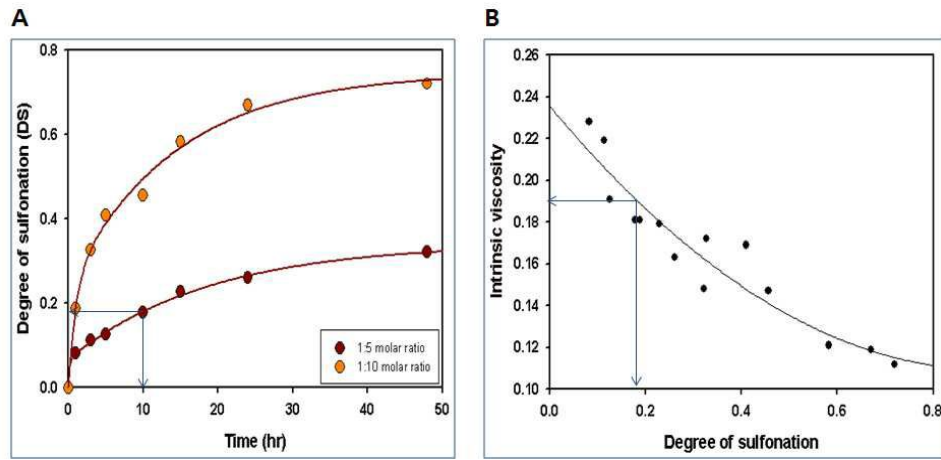
도면14



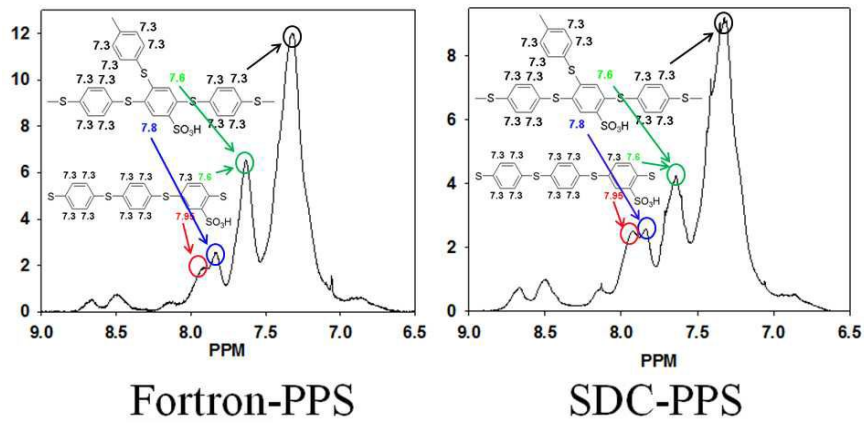
도면15



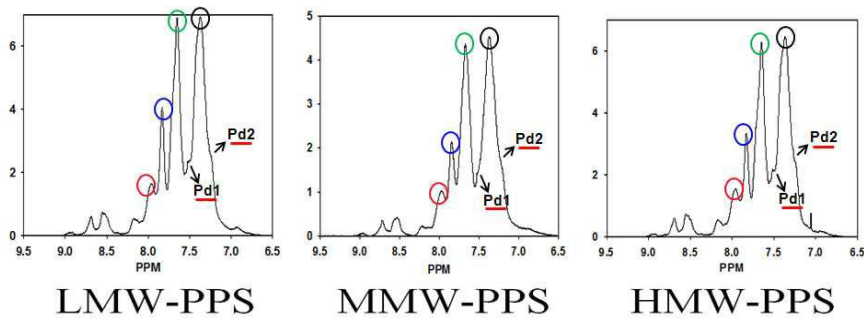
도면16



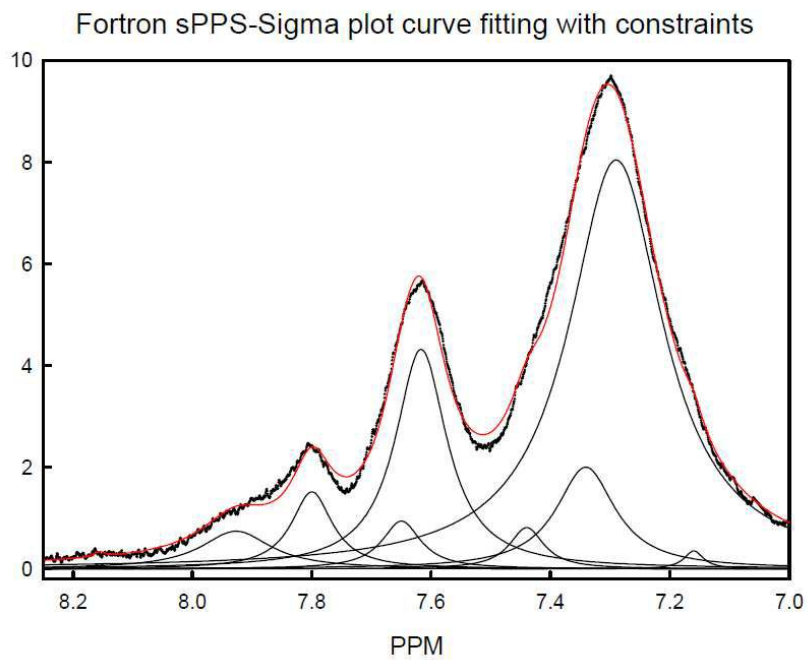
도면17



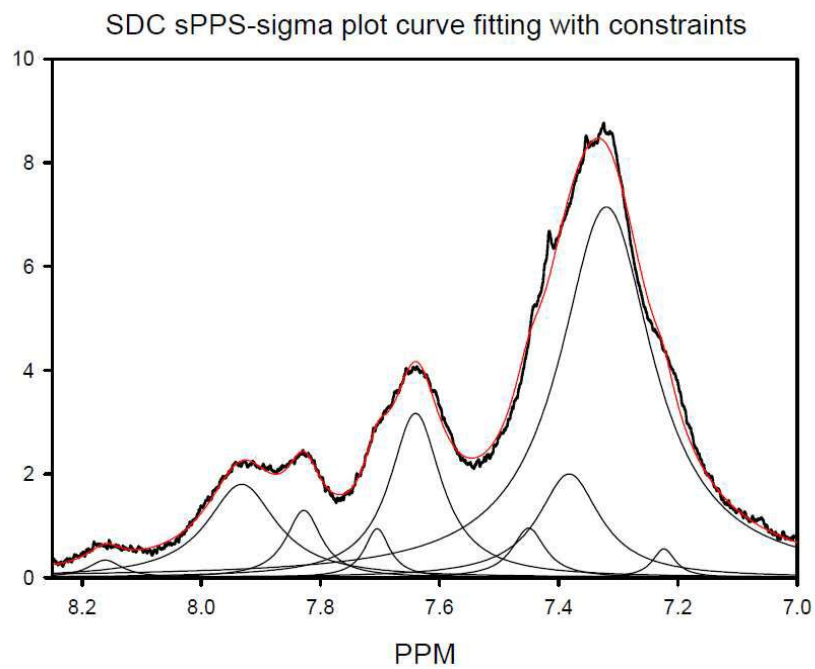
도면18



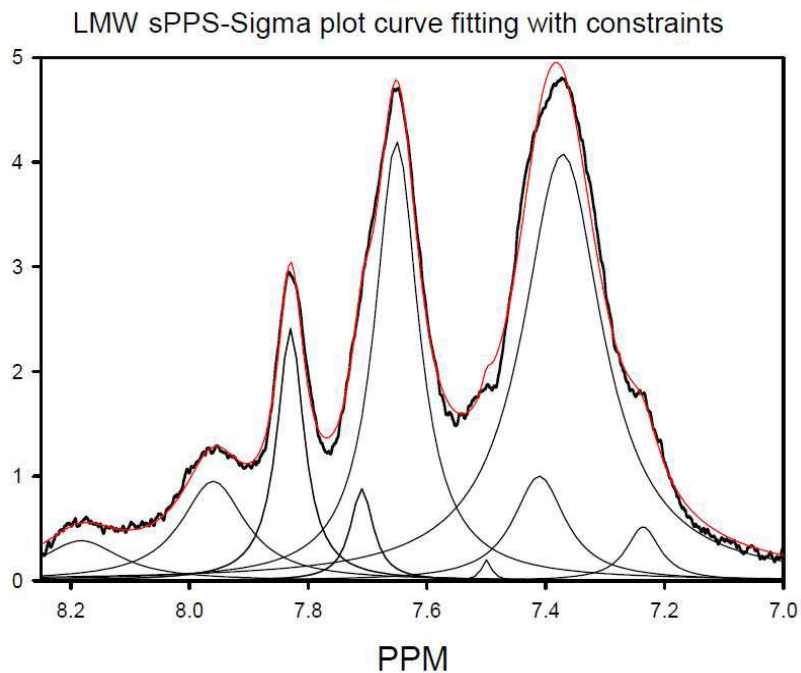
도면19



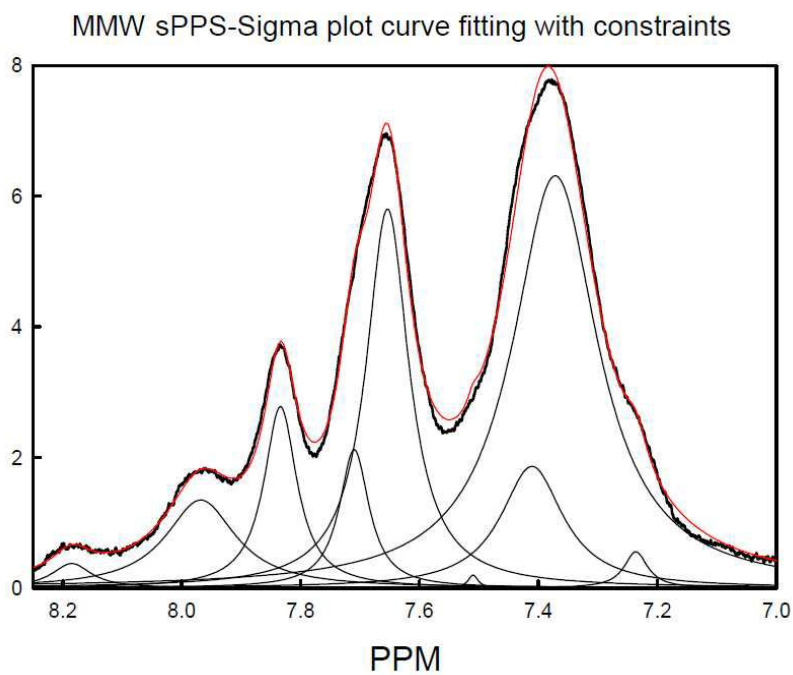
도면20



도면21



도면22



도면23

