



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월13일
(11) 등록번호 10-1977936
(24) 등록일자 2019년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/0263 (2016.01) C08G 75/14 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 75/0263 (2013.01)
C08G 75/0209 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0163591
(22) 출원일자 2017년11월30일
심사청구일자 2017년11월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP2016145323 A
JP평성08208719 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
김용석
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 102동 1305호
(전민동, 엑스포아파트)
이지목
경상북도 경산시 하양읍 남하새마을길5길 13
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 10 항

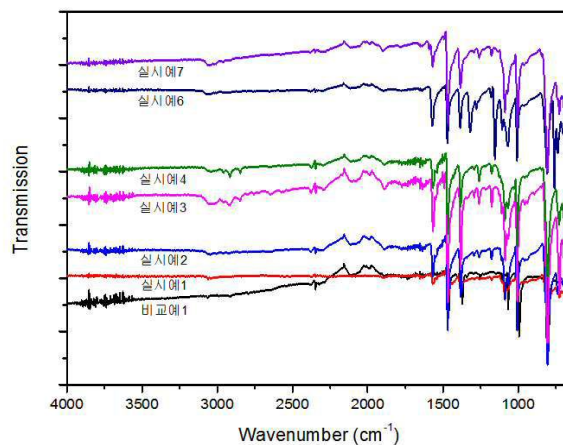
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 폴리페닐렌 설파이드의 용액 중합법 및 이로부터 제조된 폴리페닐렌 설파이드 중합체

(57) 요약

본원 발명은 고내열 용매를 적용한 폴리페닐렌 설파이드의 용액 중합 제조방법 및 이로부터 확보된 폴리페닐렌 설파이드의 중합체에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 폴리페닐렌 설파이드 중합 시에 고내열 용매를 이용하여 용액 중합을 함으로써 기존 용융중합법에서의 아이오딘의 제거를 좀 더 용이하도록 만들어주고, 기존 용액중합법에서의 염의 생성 및 제거에 대한 과정을 좀 더 수월하게 만들어주는 제조방법에 대한 것이다. 본원 발명에 따른 황 함유량이 조절된 내열 중합체인 폴리페닐렌 설파이드는 부산물의 제거가 쉽고, 황의 함유량 조절 및 공중합이 용이하여 이차전지의 전극소재, 자기치유기능의 스마트소재 등으로 활용이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C08G 75/14 (2013.01)
- C08L 81/04 (2013.01)
- H01M 10/052 (2013.01)
- H01M 4/362 (2013.01)
- H01M 4/606 (2013.01)
- H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

최윤형

대전광역시 서구 도안동로 177, 112동 902호 (도안동, 도안신도시 수목토 APT)

노국윤

대전광역시 유성구 가정로 141, 미래관 308호(장동)

채승현

서울특별시 영등포구 영신로1길 22-3, 3층 (도림동)

김병각

대전광역시 서구 둔산북로 160, 10동 502호 (둔산동, 한마루아파트)

유영재

대전광역시 유성구 계룡로 55, 102동 2803호 (봉명동, 유성자이)

김동균

경기도 수원시 장안구 화산로 263, 105동 1302호(울전동, 신일아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 10052913
- 부처명 산업통상자원부
- 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
- 연구사업명 산업핵심기술개발사업
- 연구과제명 (RCMS)저비용 클로린 프리(chlorine-free)수지 고성능화 중합 기술 개발
- 기 여 율 50/100
- 주관기관 한국화학연구원
- 연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 SK01707C02
- 부처명 국가과학기술연구회
- 연구관리전문기관 한국화학연구원
- 연구사업명 기관고유사업(수탁)
- 연구과제명 (미래시드-그룹형) Yellow Chemistry 기반 고분자소재 및 황 전지 적용 기술개발
- 기 여 율 45/100
- 주관기관 한국화학연구원
- 연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 KK1702-D00
- 부처명 국가과학기술연구회
- 연구관리전문기관 한국화학연구원
- 연구사업명 기관고유사업
- 연구과제명 모바일산업용 고내열 핵심 화학소재 개발
- 기 여 율 5/100
- 주관기관 한국화학연구원
- 연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

엘리먼트리 황(elemental sulfur: S)을 준비하는 단계;

분자 구조 내에 2개의 할로젠기를 가지는 방향족 디할로젠 화합물을 준비하는 단계;

상기 방향족 디할로젠 화합물과 엘리먼트리 황을 실리콘 오일에 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 가열하여 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리페닐렌 설파이드의 용액 중합방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 분자 구조 내에 2개의 할로젠기를 가지는 방향족 디할로젠 화합물은 하기 화학식 1의 화학구조를 가지는 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리페닐렌 설파이드의 용액 중합방법:

<화학식 1>



단, 상기 화학식 1에 있어서 X는 Cl, Br 또는 I 중 어느 하나이다.

청구항 3

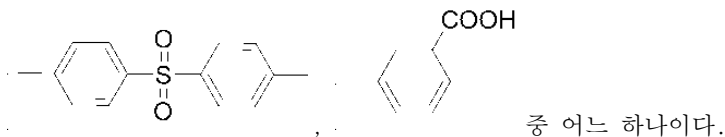
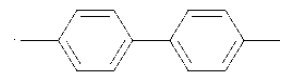
청구항 1에 있어서,

상기 분자 구조 내에 2개의 할로젠기를 가지는 방향족 디할로젠 화합물은 하기 화학식 2의 화학구조를 가지는 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리페닐렌 설파이드의 용액 중합방법:

<화학식 2>

X-Aryl-X

단, 상기 화학식 2에 있어서 X는 Cl, Br 또는 I 중 어느 하나이고, Aryl은



중 어느 하나이다.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 혼합용액 내의 방향족 디할로젠 화합물과 엘리먼트리 황의 혼합비는 몰비로 1:1 내지 1:6인 것을 특징으로 하는 폴리페닐렌 설파이드의 용액 중합방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 중합체를 형성하는 단계는 혼합용액을 150 내지 250 °C로 가열하는 것을 특징으로 하는 폴리페닐렌 설파이드의 용액 중합방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 중합체를 형성하는 단계 이후에 톨루엔을 이용하여 제조된 중합체를 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리페닐렌 설파이드의 용액 중합방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 하나의 방법에 의하여 제조되어,

중합체 내에 황의 함량이 33 내지 71 중량%이고, 유리전이온도(T_g)가 21 내지 106 °C인 것을 특징으로 하는 폴리페닐렌 설파이드 중합체.

청구항 8

청구항 7의 폴리페닐렌 설파이드 중합체; 및

탄소계 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 설파 전지용 양극 활물질.

청구항 9

청구항 8의 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 설파 전지.

청구항 10

청구항 7의 폴리페닐렌 설파이드 중합체를 포함하고,

외부로부터 유래하는 표면 흡집을 열가역적(thermoreversible) 디설파이드 결합(S-S bond) 형성 메커니즘에 의한 자기치유 기능을 가지는 것을 특징으로 하는 자기치유 고분자 수지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원 발명은 고내열 용매를 적용한 폴리페닐렌 설파이드의 용액 중합 제조방법 및 이로부터 확보된 폴리페닐렌 설파이드 중합체에 대한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로는 폴리페닐렌 설파이드 중합 시에 고내열 용매를 이용하여 용액 중합을 함으로써 기존 용액 중합법에서의 아이오딘의 제거를 좀 더 용이하도록 하고, 기존 용액중합법에서의 염의 생성 및 제거에 대한 과정을 좀 더 수월하게 만들어주는 제조방법 및 이러한 방법으로 제조되어 높은 황 함량을 가지는 폴리페닐렌 설파이드 공중합체의 리튬-황 전지의 양극 활물질, 양극의 소재 및 스크래치 자기치유 기능을 가지는 고분자 필름에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylenesulfide; PPS)는 벤젠고리에 황(sulfur)이 결합된 구조를 가지는 고분자 중합체로 내열성(열 변형온도 270 °C 이상)이 매우 우수한 결정성 엔지니어링 플라스틱이며 난연성이 있어 난연제의 추가적인 사용이 없이도 충분한 난연성을 가지는 수지이다.

[0004] PPS의 중합방법에는 크게 용액중합법과 용융중합법으로 구분할 수 있다. 용액중합법은 파라디클로로벤젠(p-DCB)과 황화 나트륨(Na₂S) 또는 황화수소 나트륨을 극성의 용매에서 고온고압 하에 얻을 수 있으며, 이 반응은 탈수반응으로 염화나트륨 염(NaCl)이 생성되며, 발열반응이다. 이 과정에서 생성되는 염화나트륨의 제거가 굉장히 중요한 과정이고, 제거가 잘 이루어지지 않을 경우에는 강도의 약화 및 결합이 일어날 수 있다. 이와 관련된 종래기술로는 일본 공개특허 공보 특개평8-183858호와 한국 등록특허 제10-1475658호가 있다.

[0005] 한편, 용융중합법은 파라-디요오드 벤젠(p-diiodo benzene: DIB)과 황을 이용하여 300 °C 이상의 고온, 고진공에서 얻을 수 있으며, 아이오딘(I)이 부산물로 함께 생성된다. 용융중합법에 있어 아이오딘의 제거는 굉장히 중요하며 고분자량의 고분자를 제조함에 있어서도 많은 영향을 미친다. 기존 용액중합법에서 부산물로 생성되는 염이 PPS의 가공 시 고장 등의 악영향을 미치는 것과 같이 용융중합법에서 부산물로 생성되는 아이오딘 또한, 제거가 어려울 뿐만 아니라 제거를 위하여는 고진공을 필요로 한다. 이와 관련된 종래기술로는 한국 등록특허 제10-1549205호가 있다.

[0006] 이런 문제점이 있음에도 불구하고 PPS는 용점과 열 변형온도 등이 매우 높아 내열성이 필요한 곳에 많이 사용되며 난연성과 내화학성이 뛰어나 유기용매에 잘 녹지 않는다는 장점이 있다. 또한, 각종 기계적, 열적 특성과 절연성 등이 우수하여 내열제품이나 금속 제품의 대체로도 많이 사용되며, 열경화성 재료로써도 많이 사용된다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 폴리페닐렌 설파이드 중합에 대하여 연구하던 중, 용융중합법에서의 아이오딘 제거의 문제와 황 함량을 증가시키기 위해 연구하였고, 기존 용융중합법에 사용되던 단량체를 이용해 용액중합법으로 중합을 하면 황 함량을 조절할 수 있음을 확인하고, 본원 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 공보 특개평8-183858호
- (특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-1475658호
- (특허문헌 0003) 한국 등록특허 제10-1549205호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본원 발명은 상기 문제점들을 해결하기 위해 개발된 것으로, 용액중합법과 용융중합법에서의 단점을 보완하여, 용액중합법에서의 부산물인 염의 제거와, 용융중합법에서의 부산물인 아이오딘의 제거를 용이하게 하기 위하여 고내열 용매를 이용한 용액중합법을 제시하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본원 발명에서는 파라-디요오드 벤젠과 황의 용액중합시 발생하는 아이오딘을 효과적으로 제거하여 폴리페닐렌 설파이드를 만드는 방법 및 높은 황 함유량을 가지는 폴리페닐렌 설파이드의 제조, 그리고 여러 가지 단량체를 이용한 공중합체를 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 제조된 높은 황 함유량을 가지는 폴리페닐렌 설파이드의 전지 분야 및 스크래치 자기치유 기능을 가지는 고분자 필름에의 응용방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본원 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위하여 고내열 용매를 이용하여 폴리페닐렌 설파이드를 용액중합하는 방법을 제공한다.

[0013] 보다 구체적으로, 염이 생성되지 않는 파라-디요오드 벤젠과 황을 용액중합하여 효과적으로 아이오딘을 제거하는 폴리페닐렌 설파이드의 제조 방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본원 발명에서는 상기 방법에 의해 제조된 황의 함유량이 많으며 여러 단량체의 공중합체인 폴리페닐렌 설파이드를 제공한다.

[0015] 또한, 본원 발명에서는 황의 함유량이 크게 증가된 폴리페닐렌 설파이드 중합체를 이용한 리튬-황 전지의 전극 소재와 열가역적 자기치유 기능을 가지는 고분자 수지를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본원 발명에 따른 폴리페닐렌 설파이드는 부산물의 제거가 쉽고, 황의 함유량 조절 및 공중합이 용이하여 다양한 소재의 제조 및 적용이 가능하다.

[0017] 본원 발명에 따라 황 함유량이 조절된 내열 중합체는 이차전지의 전극소재, 자기치유기능의 스마트소재 등으로 활용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본원 발명의 일 구현예에 따라 제조된 폴리페닐렌 설파이드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 본원 발명의 일 구현 예에 따라 제조된 폴리페닐렌 설파이드의 황 함유에 따른 유리전이 온도를 측정 한 시차주사열량분석(DSC) 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본원 발명의 일 구현예에 따라 제조한 폴리페닐렌 설파이드 중합체 필름의 열가역적 자기치유 기능을 보여주는 사진이다.

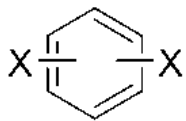
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본원 발명에 대해 상세하게 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명 하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본원 발명의 기술적 사상에 부합하는 의 미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0021] 본원 발명은 방향족 디할로젠 화합물과 황을 고내열 용매를 이용한 폴리페닐렌 설파이드의 용액중합방법을 제공 한다.

[0023] 본원 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 방향족 디할로젠 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 2의 화학구조 를 가지는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

[0025] <화학식 1>

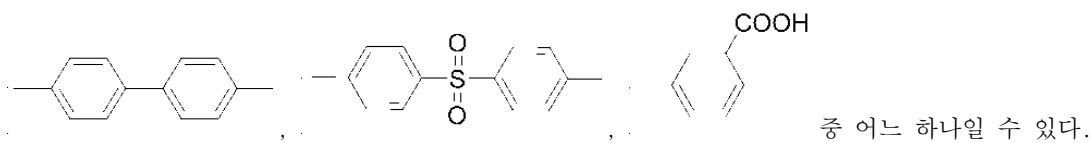


[0026]

[0028] <화학식 2>

[0029] X-Aryl-X

[0031] 단, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에 있어서, X는 Cl, Br 또는 I 중 어느 하나이고, Aryl은



[0032] 보다 바람직하게 상기 방향족 디할로젠 화합물은 파라-디요오드 벤젠일 수 있다.

[0034] 또한, 본원 발명은 폴리페닐렌 설파이드 중합체 내에 황의 함량을 늘리는 방법과, 다른 공단량체와 공중합하는 방법을 제공한다.

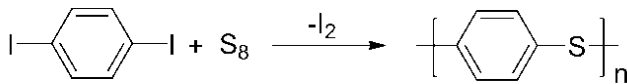
[0036] 본원 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 공단량체는 중합반응 시작 시, 기존의 단량체와 함께 투입될 수 있 다. 이러한 공단량체를 함께 투입함으로써 실험의 단계를 줄이고 더욱 간단하게 폴리페닐렌 설파이드의 공중합 체를 제공할 수 있다.

[0038] 본원 발명에 따른 제조방법에 있어서, 사용되는 황의 중량비는 32.9 wt% 내지 52.8 wt%의 비로 투입될 수 있다.

[0040] 본원 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 용액중합법은 반응온도가 150 내지 250 ℃에서 이루어질 수 있다. 중합의 반응온도가 150 ℃이하에서는 황의 반응성이 낮고, 250 ℃이상에서는 고내열 용매의 변형이 일어날 수 있어 150 내지 250 ℃의 범위에서 반응을 진행하는 것이 보다 바람직하다.

[0042] 본원 발명에 따른 폴리페닐렌 설파이드 중합체는 하기 반응식 1의 방법에 따라 제조될 수 있다.

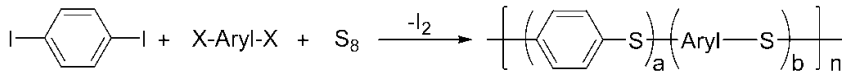
[0043] <반응식 1>



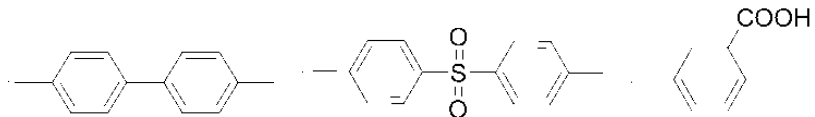
[0044]

[0046] 또한, 본원 발명에 따른 폴리페닐렌 설파이드 공중합체는 하기 반응식 2의 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0047] <반응식 2>



[0048]



[0049] 이때, 상기 반응식 2의 Aryl은 하나일 수 있다.

[0051] 이렇게 제조된 폴리페닐렌 설파이드수지는 하기 실시예에서 규명된 바와 같이 원소분석기로 황의 함량을 분석하였고 황 함량에 따른 유리전이 온도는 93 내지 37 °C로 제조가 가능하고, 이러한 폴리페닐렌 설파이드는 황 함량에 따라 고성능 엔지니어링 플라스틱으로도 사용이 가능하며, 황의 함량이 많은 중합체는 리튬-황 전지 또는 자가치유소재로도 적용될 수 있다.

[0052] 본원 발명의 방법에 따라 제조되는 폴리페닐렌 설파이드 중합체는 탄소계 물질과 함께 리튬 설파 전지용 양극 활물질로 사용이 가능하고, 또한 이러한 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 설파 전지의 제조가 가능한 장점이 있다.

[0053] 이하, 본원 발명의 바람직한 실시 예를 첨부한 도면과 같이 본원이 속하는 기술 분야에서 일반적인 지식을 가진 자가 쉽게 실시할 수 있도록 본원의 구현 예 및 실시 예를 상세히 설명한다. 특히 이것에 의해 본원 발명의 기술적 사상과 그 핵심 구성 및 작용이 제한을 받지 않는다. 또한, 본원 발명의 내용은 여러 가지 다른 형태의 장비로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 구현 예 및 실시 예에 한정되지 않는다.

[0055] <비교예 1> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(설파레인에서의 반응)

[0056] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.32 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 설파레인(sulfolane)을 11 ml 넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 온도를 올리기 전, 질소를 1시간 이상 흘려준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 50, 100, 150 °C에서 각각 30분간 가열하고, 160, 170, 180 °C에서 각각 10분간 가열하였다. 200 °C에서 1시간, 250 °C에서 2시간 30분간 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실텟추출법(S Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거하였으나 남은 물질이 없었다.

[0058] <비교예 2> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(NMP 에서의 반응)

[0059] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.32 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 N-메틸피롤리돈(NMP)을 3.5 ml 넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 온도를 올리기 전, 질소를 1시간 이상 흘려준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210 °C에서 각각 30분간 가열하고, 220 °C에서 3시간 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실텟추출법(S Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거하였으나 남은 물질이 없었다.

[0061] <비교예 3> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(S/DIB = 0.5/1 몰비 반응)

[0062] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.16 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물의 분자량이 낮아 가루로 만들어졌으며 생성물은 톨루엔으로 속실텟추출법(Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거하였다. 원소분석 시 탄소 78.0 % 수소 4.6 % 황 17.5 %의 측정값(중량%)을 보였다.

[0064] <비교예 4> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(S/DIB = 0.8/1 몰비 반응)

[0065] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.26 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물의 분자량이 낮아 가루로 만들어졌으며 생성물은 톨루엔으로 속실텟추출법(Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거하였다. 원소분석 시 탄소 70.8 % 수소 4.2 % 황 25.2 %의 측정값(중량%)을 보였다.

[0067] <비교예 5> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(대기 중에서의 반응)

[0068] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.32 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml넣는다. 실험은 대기 중에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물의 분자량이 낮아 가루로 만들어졌으며 원소분석 시 탄소 65.2 % 수소 3.9 % 황 31.1 %의 측정값(중량%)을 보였다.

[0070] <비교예 6> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(150 °C에서의 반응)

[0071] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.32 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60 °C에서 30분간 가열하고, 150 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실텟추출법(Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거하였으나 남는 물질이 없었다.

[0073] <비교예 7> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(200 °C에서의 반응)

[0074] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.32 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 200 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실텟추출법(Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거하였으며, 원소분석 시 탄소 65.1 % 수소 4.1 % 황 30.9 %의 측정값(중량%)을 보였다. 또한, 수지의 유리전이온도(T_g) 85 °C의 값을 보였다.

[0076] <비교예 8> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(250 °C에서의 반응)

[0077] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.32 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 250 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실텟추출법(Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거하였으며, 원소분석 시 탄소 64.2 % 수소 3.9 % 황 32.1 %의 측정값(중량%)을 보였다. 또한, 수지의 유리전이온도(T_g) 92 °C의 값을 보였다.

[0079] <실시예 1> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(S/DIB = 1/1 몰비 반응)

[0080] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.32 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml 넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 온도를 올리기 전, 질소를 1시간 이상 흘려준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 150 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실파렛추출법(S Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거해주어 깨끗한 생성물을 얻었다. 이러한 조건에서 제조된 수지는 FT-IR의 3060 cm^{-1} (C-H), 1080 cm^{-1} (C-S)에서 피크가 나타났고, 원소분석 시 탄소 63.8 % 수소 3.8 % 황 32.9 %의 측정값(중량%)을 보였으며 벤젠 하나 당 황 1.1개 정도가 중합되었다. 또한, 수지의 유리전이온도(T_g) 93 °C의 값을 보였다.

[0082] <실시예 2> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(S/DIB = 2/1 의 반응)

[0083] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.64 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml 넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 온도를 올리기 전, 질소를 1시간 이상 흘려준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실파렛추출법(S Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거해주어 깨끗한 생성물을 얻었다. 이러한 조건에서 제조된 수지는 FT-IR의 3060 cm^{-1} (C-H), 1080 cm^{-1} (C-S)에서 피크가 나타났고, 원소분석 시 탄소 51.3 % 수소 3.2 % 황 45.8 %의 측정값(중량%)을 보였으며 벤젠 하나 당 황 2개 정도가 중합되었다. 또한, 수지의 유리전이온도(T_g) 51 °C의 값을 보였다.

[0085] <실시예 3> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(S/DIB = 3/1 의 반응)

[0086] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.96 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml 넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 온도를 올리기 전, 질소를 1시간 이상 흘려준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실파렛추출법(S Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거해주어 깨끗한 생성물을 얻었다. 이러한 조건에서 제조된 수지는 FT-IR의 3060 cm^{-1} (C-H), 1080 cm^{-1} (C-S)에서 피크가 나타났고, 원소분석 시 탄소 44.3 % 수소 2.6 % 황 52.8 %의 측정값(중량%)을 보였으며 벤젠 하나 당 황 2.7개 정도가 중합되었다. 또한, 수지의 유리전이온도(T_g) 37 °C의 값을 보였다.

[0088] <실시예 4> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(S/DIB = 5/1 의 반응)

[0089] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 1.6 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml 넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 온도를 올리기 전, 질소를 1시간 이상 흘려준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실파렛추출법(S Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거해주어 깨끗한 생성물을 얻었다. 이러한 조건에서 제조된 수지는 FT-IR의 3060 cm^{-1} (C-H), 1080 cm^{-1} (C-S)에서 피크가 나타났고, 원소분석 시 탄소 32.2 % 수소 1.7 % 황 69.8 %의 측정값(중량%)을 보였으며 벤젠 하나 당 황 5.5개 정도가 중합되었다. 또한, 수지의 유리전이온도(T_g) 28 °C의 값을 보였다.

[0091] <실시예 5> 폴리페닐렌 설파이드 중합체의 제조(S/DIB = 6/1 의 반응)

[0092] 폴리페닐렌 설파이드 중합체(PPS homopolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 1.92 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diiodobenzene: DIB) 3.3 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml 넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은

히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 온도를 올리기 전, 질소를 1시간 이상 흘려준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실험추출법(S Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거해주어 깨끗한 생성물을 얻었다. 이러한 조건에서 제조된 수지는 FT-IR의 3060 cm^{-1} (C-H), 1080 cm^{-1} (C-S)에서 피크가 나타났고, 원소분석 시 탄소 30.2 % 수소 1.6 % 황 71.6 %의 측정값(중량%)을 보였으며 벤젠 하나 당 황 6개 정도가 중합되었다. 또한, 수지의 유리전이온도(T_g) 21 °C의 값을 보였다.

[0094] <실시예 6> 폴리페닐렌 설파이드 공중합체의 제조(공단량체 DIPS 이용)

[0095] 폴리페닐렌 설파이드 공중합체(PPS copolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.32 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diodobenzene: DIB) 2.9 g, 4,4'-디요오드디페닐 설펜(4,4'-diiododiphenyl sulfone: DIPS) 0.47 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 온도를 올리기 전, 질소를 1시간 이상 흘려준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실험추출법(S Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거해주어 깨끗한 생성물을 얻었다. 이러한 조건에서 제조된 수지는 FT-IR의 3060 cm^{-1} (C-H), 1080 cm^{-1} (C-S) 그리고 1320 cm^{-1} (S=O)에서 피크가 나타났고, 원소분석 시 탄소 52.2 % 수소 3.2 % 황 41.5 %의 측정값(중량%)을 보였다. 또한, 수지의 유리전이온도(T_g) 83 °C의 값을 보였다.

[0097] <실시예 7> 폴리페닐렌 설파이드 공중합체의 제조(공단량체 DIBP 이용)

[0098] 폴리페닐렌 설파이드 공중합체(PPS copolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.32 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diodobenzene: DIB) 2.9 g, 4,4-디요오드바이페닐(4,4-diodobiphenyl: DIBP) 0.41 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 온도를 올리기 전, 질소를 1시간 이상 흘려준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실험추출법(S Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거해주어 깨끗한 생성물을 얻었다. 이러한 조건에서 제조된 수지는 FT-IR의 3060 cm^{-1} (C-H), 1080 cm^{-1} (C-S) 그리고 730 cm^{-1} (biphenyl)에서 피크가 나타났고, 원소분석 시 탄소 64.8 % 수소 4.0 % 황 29.1 %의 측정값(중량%)을 보였다. 또한, 수지의 유리전이온도(T_g) 106 °C의 값을 보였다.

[0100] <실시예 8> 폴리페닐렌 설파이드 공중합체의 제조(공단량체 DIBA 이용)

[0101] 폴리페닐렌 설파이드 공중합체(PPS copolymer)를 중합함에 있어, 엘리먼트리황(elemental sulfur: S) 0.32 g 과 파라-디요오드 벤젠(p-diodobenzene: DIB) 2.9 g, 2,5-디요오드 벤조산(2,5-diodo benzoic acid: DIBA) 0.37 g을 100 ml의 2구 둥근바닥플라스크에 넣고 실리콘오일(KF-54)을 5 ml넣는다. 한쪽에는 질소를 연결하고 다른 한쪽에는 연결관을 이용하여 트랩을 만들어 준다. 연결관은 히팅테이프를 이용하여 가열할 수 있도록 만들어주고, 트랩에는 증류수를 채워준다. 온도를 올리기 전, 질소를 1시간 이상 흘려준다. 실험은 질소분위기에서 진행되며 60, 130 °C에서 각각 30분간 가열하고, 230 °C에서 오버나잇 가열하였다. 생성물은 톨루엔으로 속실험추출법(S Soxhlet extraction)을 이용하여 아이오딘(iodine: I)과 황을 제거해주어 깨끗한 생성물을 얻었다. 이러한 조건에서 제조된 수지는 FT-IR의 3060 cm^{-1} (C-H), 1080 cm^{-1} (C-S) 1636 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} (C=O)에서 피크가 나타났고, 원소분석 시 탄소 65.1 % 수소 3.6 % 황 28.5 %의 측정값(중량%)을 보였다. 또한, 수지의 유리전이온도(T_g) 101 °C의 값을 보였다.

[0103] 상기 비교예 1 내지 8과 실시예 1 내지 8의 단량체 함량 및 사용용매 등을 측정된 유리전이온도(T_g), 황 함량(%) 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0105]	투입 물 비 (mol ratio)			사용용매	중합온도 (°C)	중합환경	T _g (°C)	황 함량 (중량%)
	황 투입량	DIB 투입량	공단량체 및 투입량					
비교예 1	1	1	-	sulfolane	230	질소	-	-
비교예 2	1	1	-	NMP	230	질소	-	-
비교예 3	0.5	1	-	silicon oil	230	질소	-	17.5
비교예 4	0.8	1	-	silicon oil	230	질소	-	25.2
비교예 5	1	1	-	silicon oil	230	대기	-	31.1
비교예 6	1	1	-	silicon oil	150	질소	-	-
비교예 7	1	1	-	silicon oil	200	질소	85	30.9
비교예 8	1	1	-	silicon oil	250	질소	92	32.1
실시예 1	1	1	-	silicon oil	230	질소	93	32.9
실시예 2	2	1	-	silicon oil	230	질소	51	45.8
실시예 3	3	1	-	silicon oil	230	질소	37	52.8
실시예 4	5	1	-	silicon oil	230	질소	28	69.8
실시예 5	6	1	-	silicon oil	230	질소	21	71.6
실시예 6	1	0.9	DIPS 0.1	silicon oil	230	질소	83	41.5
실시예 7	1	0.9	DIBP 0.1	silicon oil	230	질소	106	29.1
실시예 8	1	0.9	DIBA 0.1	silicon oil	230	질소	101	28.5

[0106] * T_g (Glasstransition Temperature, 유리전이온도) : DSC Q1000(TA Instrument), heating rate : 10 °C/min, cooling rate : 5 °C/min

[0107] * 원소분석(EA, Elemental Analysis) C,H,N,S 분석(장비명 : Thermo사의 FLASH 2000 Organic Elemental Analyzer)

[0108] * 구조분석(FT-IR, Fourier transform Infrared) A2 Technologies사의 EXOSCAN

[0110] 도 1은 본원 발명의 일 구현예에 따른 파라-디요오드 벤젠과 황 중합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 1에서 알 수 있듯이 파라-디요오드 벤젠과 황 중합체는 효과적으로 반응이 진행되었으며 3060 cm⁻¹(C-H), 1080 cm⁻¹(C-S)에서 피크가 보임을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 6의 1320 cm⁻¹(S=O), 실시예 7의 730 cm⁻¹(biphenyl)이 관찰된 것으로 보아, 같은 조건으로 실험을 했을 때, 폴리페닐렌 설파이드 공중합체도 잘 형성됨을 확인하였다.

[0112] 실리콘오일을 용매로 하여 폴리페닐렌 설파이드를 용액중합 반응 시 황의 함량을 원소분석방법을 통하여 확인하였고, 황의 첨가량에 따라 중합물의 황 함량이 증가함을 확인하였으나 벤젠 하나 당 최대 6개의 황이 들어감을 확인할 수 있었으며 그 이상의 황을 이용하여 중합을 하는 것은 비효율적으로 보인다.

[0113] 본원 발명에 따른 폴리페닐렌 설파이드 중합체는 중합 시 벤젠고리 당 6개까지의 황의 함량의 조절 가능함을 확인하였고, 이와 같은 높은 황 함량의 폴리페닐렌 설파이드 공중합체는 리튬-황 전지의 양극 활물질 또는 양극의 소재로 사용이 가능하다.

[0114] 본원 발명의 방법에 따라 제조되는 폴리페닐렌 설파이드 중합체는 탄소계 물질과 함께 리튬 설파 전지용 양극

활물질로 사용이 가능하고, 또한 이러한 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 선풍 전지의 제조가 가능한 장점이 있다.

[0115] <자기치유 기능평가>

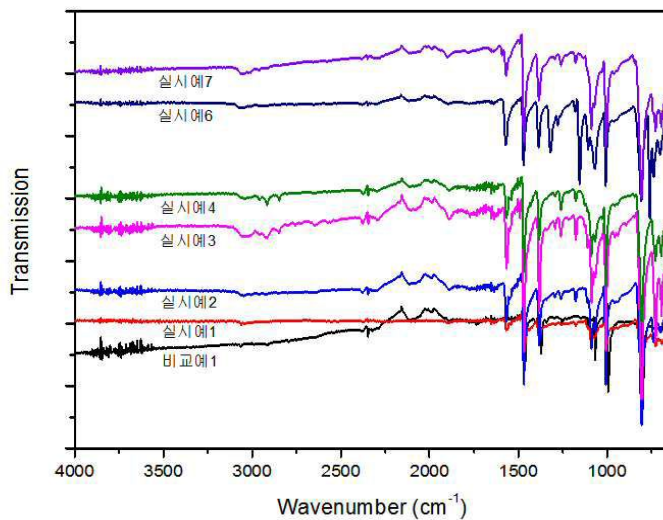
[0116] 본원 발명의 실시예 5에 따라 제조한 파우더샘플을 폴리이미드 필름(Kapton) 위에 위치시킨 후 또 다른 폴리이미드 필름으로 상부를 덮은 후 100℃에서 1분간 고온프레스를 수행하여 필름 형상의 폴리페닐렌 설파이드 중합체 필름을 제조하였다.

[0117] 상부 Kapton 필름 제거하고, 제조한 폴리페닐렌 설파이드 중합체 필름을 나이프를 이용하여 스크래치를 형성하고, 스크래치가 형성된 필름을 180℃ 오븐에서 열처리하여 스크래치의 자기치유 기능을 육안으로 관찰하여 열처리 전후 필름의 표면을 도 3에 나타내었다.

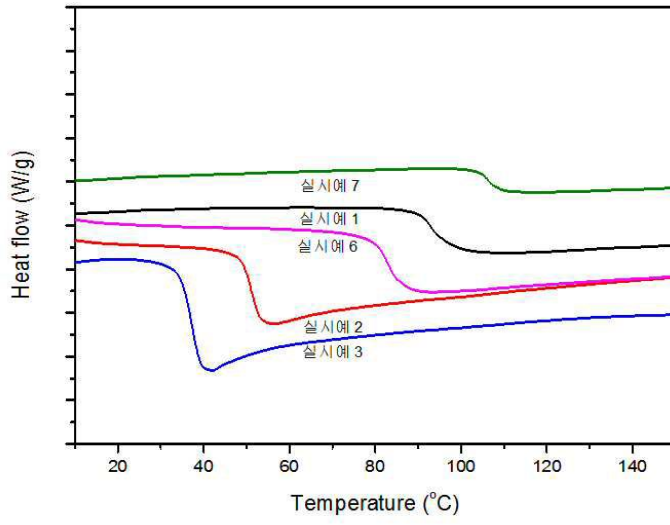
[0118] 도 3의 결과에서 알 수 있듯이 본원 발명에 따라 제조한 폴리페닐렌 설파이드 중합체 필름은 높은 황 함량을 가지고 있으므로 열가역적(thermoreversible) 디설파이드 결합(S-S bond)의 형성 메커니즘에 의하여 외부로부터 유래한 표면 흠집을 자기치유하는 기능을 가짐을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

