



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0134659  
(43) 공개일자 2016년11월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 9/26 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)  
C08G 75/02 (2016.01) C08G 81/00 (2006.01)  
C08J 5/22 (2006.01) C08L 81/02 (2006.01)  
H01M 2/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08J 9/26 (2013.01)  
C08G 59/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7023476
- (22) 출원일자(국제) 2015년03월11일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년08월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/057173
- (87) 국제공개번호 WO 2015/141540  
국제공개일자 2015년09월24일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2014-054553 2014년03월18일 일본(JP)  
JP-P-2014-067701 2014년03월28일 일본(JP)

- (71) 출원인  
도레이 카부시키가이샤  
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1
- (72) 발명자  
다케우치, 고사쿠  
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가지교쵸 내 미하라, 다카아키  
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가지교쵸 내 호리구치, 도모유키  
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가지교쵸 내
- (74) 대리인  
장수길, 박보현

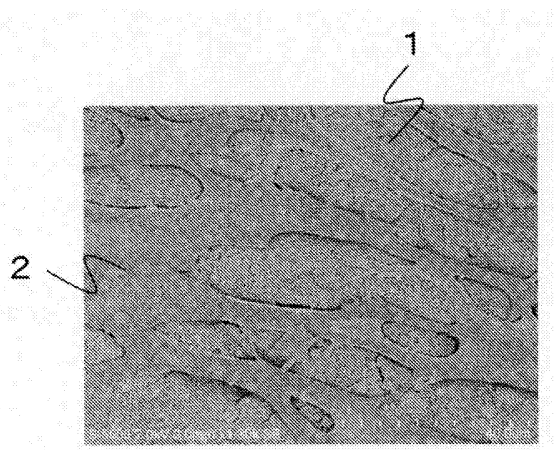
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 폴리페닐렌술퍼드 다공질체 및 그의 제조 방법, 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체 및 그의 제조 방법

**(57) 요약**

표면에, 다공 구조를 포함하는 다공 영역과, 실질적으로 다공 구조를 갖지 않는 무공 영역을 갖는 폴리페닐렌술퍼드 다공질체. 내열성 및 내약품성을 갖고, 기계 특성과 투과 성능의 트레이드-오프를 해소한, 신규 폴리페닐렌술퍼드 다공질체를 제공한다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C08G 75/02* (2013.01)

*C08G 81/00* (2013.01)

*C08J 5/22* (2013.01)

*C08L 81/02* (2013.01)

*H01M 2/1653* (2013.01)

*C08J 2381/02* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

표면에, 다공 구조를 포함하는 다공 영역과, 실질적으로 다공 구조를 갖지 않는 무공(無孔) 영역을 갖는 폴리페닐렌술퍼드 다공질체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 표면에 있어서의 상기 다공 영역의 평균 면적률이 10 내지 80%인 폴리페닐렌술퍼드 다공질체.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무공 영역이 표면에서 연속되어 있는 폴리페닐렌술퍼드 다공질체.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 공공률(空孔率)이 10 내지 80%인 폴리페닐렌술퍼드 다공질체.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수 평균 분자량(Mn)이 6,000 내지 100,000인 폴리페닐렌술퍼드에 의해 구성되어 이루어지는 폴리페닐렌술퍼드 다공질체.

#### 청구항 6

적어도 말단에 반응성 관능기를 갖는 폴리페닐렌술퍼드 (A)와, 열 가소성 수지 (B)와, 2관능 연결제 (C)를 반응시키는 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 폴리페닐렌술퍼드 (A)의 상기 반응성 관능기가 아미노기, 카르복실기, 히드록실기, 머캡토기, 이소시아나토기, 실라놀기, 산 무수물기, 에폭시기 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기인 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 2관능 연결제 (C)가 에폭시 수지인 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2관능 연결제 (C)가 할로겐 원자를 포함하는 것인 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 수 평균 분자량이 300 이상인 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량이 200g/ep 이상인 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 12

폴리페닐렌술퍼드 단위와 열 가소성 수지 단위가 제2급 알코올을 포함하는 연결기를 개재하여 결합하고 있는 폴

리페닐렌술피드-열 가소성 수지 블록 공중합체.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 폴리페닐렌술피드 단위와 상기 연결기가, 제2급 아민, 에스테르, 에테르, 술피드, 아미드 및 실록산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조를 개재하여 결합하고 있는 폴리페닐렌술피드-열 가소성 수지 블록 공중합체.

**청구항 14**

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 연결기가 할로젠 원자를 포함하는 것인 폴리페닐렌술피드-열 가소성 수지 블록 공중합체.

**청구항 15**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리페닐렌술피드 단위의 수 평균 분자량(Mn)이 6,000 이상 또한 100,000 이하의 범위인 폴리페닐렌술피드-열 가소성 수지 블록 공중합체.

**청구항 16**

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 수 평균 분자량(Mn)이 10,000 이상 또한 2,000,000 이하의 범위인 폴리페닐렌술피드-열 가소성 수지 블록 공중합체.

**청구항 17**

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 폴리페닐렌술피드-열 가소성 수지 블록 공중합체 또는 제6항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 얻어지는 폴리페닐렌술피드-열 가소성 수지 블록 공중합체로부터, 열 가소성 수지 성분을 분해 제거하는 폴리페닐렌술피드 다공질체의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리페닐렌술피드 다공질체 및 그의 제조 방법, 또한 폴리페닐렌술피드-열 가소성 수지 블록 공중합체 및 그의 제조 방법에 관한 것이며, 내열성, 내약품성이 우수하고, 기계 특성과 투과 성능의 밸런스가 우수한 폴리페닐렌술피드 다공질체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 다공질체는 분리막이나 전지 세퍼레이터, 저유전율 재료, 흡착체, 촉매 담체, 필터 등에 이용되고 있다. 그 중에서도 분리막은 전자 공업, 화학 공업, 기계공업에 있어서의 프로세스 용수 제조, 해수 담수화에 의한 음료수의 제조, 의약품, 식품, 화장품 제조에 있어서의 유용 물질의 분리나 농축, 인공 신장이나 혈장 분리막 등의 의료 분야를 비롯하여 폭넓은 분야에서 활용되고 있다. 최근에는, 화석 연료로부터 발생한 탄산 가스의 회수와 같은 환경 에너지 분야에 있어서도 계속 이용되고 있다. 또한, 막분리 프로세스는 액체로부터 기체 등의 상전이를 수반하지 않기 때문에, 증류 등과 비교하여 에너지 부하가 작은 분리 프로세스로서도 주목받고 있으며, 고온·고압 하 등 가혹한 사용 환경에 견딜 수 있는, 내열성, 내약품성이 우수한 분리막의 요구가 점점 높아지고 있다.

[0003] 종래의 분리막 재료로서는, 유기막이나 무기막이 알려져 있고, 유기막의 소재로서는 예를 들어 아세트산셀룰로오스, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크틸로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리불화비닐리덴 등의 유기막을 들 수 있다. 종래의 유기막은 무기막에 비하여 생산성이 높은 장점을 갖지만, 내열성이나 내약품성과, 저비용을 양립하는 재료가 적어, 용도가 한정되는 경우가 있었다.

[0004] [선행기술문헌]

[0005] [특허문헌]

[0006] 한편, 무기막의 소재로서는, 예를 들어 제올라이트, 세라믹, 유리, 금속 등을 들 수 있다(예를 들어, 비특허문헌 1).

- [0007] 내열성이나 내약품성이 우수한 폴리페닐렌술퍼드(이하, PPS라고 약칭하는 경우가 있음)를 사용한 다공질막이 제안되고 있다. 예를 들어, PPS를 포함하는 폴리머 알로이(polymer alloy)로부터, PPS 이외의 적어도 1성분의 중합체를 용매로 용해 제거하여, PPS 다공질체를 얻는 방법이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1, 2).
- [0008] 또한, N-메틸피롤리돈, 디에틸렌글리콜, 벤조페논 등을 PPS의 용매로서 사용하고, 혼련·압출하여 다공질화하는 방법이 기재되어 있다(예를 들어, 특허문헌 3, 4). 이들 방법에 있어서는 중공 섬유막 내벽의 치밀층이 분리층, 그리고 그것에 인접한 스펀지상 조직이 지지층으로서의 역할을 하고 있기 때문에, 분리 성능 및 기계 특성이 높다.
- [0009] 별도의 PPS 다공질체의 제조 방법으로서, PPS를 연신함으로써 미다공질을 형성하는 방법이 기재되어 있다(예를 들어, 특허문헌 5, 6).
- [0010] 한편, PPS쇄의 말단에 카르복실기를 갖는 PPS 올리고머와, 폴리에스테르를 포함하는 블록 공중합체도 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 7).
- [0011] (특허문헌 1) 일본 특허 공개 제2010-254943호 공보
- [0012] (특허문헌 2) 일본 특허 공개 제2012-233018호 공보
- [0013] (특허문헌 3) 일본 특허 공개 (소)60-248202호 공보
- [0014] (특허문헌 4) 일본 특허 공개 제2014-189747호 공보
- [0015] (특허문헌 5) 일본 특허 공개 (소)58-67733호 공보
- [0016] (특허문헌 6) 일본 특허 공개 (소)59-59917호 공보
- [0017] (특허문헌 7) 일본 특허 공개 (평)4-311725호 공보
- [0018] [비특허문헌]
- [0019] (비특허문헌 1) 미래 재료 Vol.10. No.7, p.18

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0020] 비특허문헌 1에 기재된 무기막은 내열성이나 내약품성은 비교적 높지만, 중공사상으로 가공하는 것이 곤란하기 때문에 단위 부피당 막 면적이 작아지는 과제나, 비용이 높고, 막 성능이 안정되지 않는다는 과제가 있었다.
- [0021] 특허문헌 1, 2의 방법에 있어서는, 균일하고 미세한 구멍이 얻어지기 때문에 분리막으로서의 분리 성능은 높지만, 막으로서의 강도를 유지하는 지지부를 갖고 있지 않기 때문에, 다공질막의 기계 특성이 낮은 과제가 있었다.
- [0022] 특허문헌 3, 4의 방법에 있어서는, 분리 성능 및 기계 특성은 높지만, 내표면이 치밀층으로 덮여 있기 때문에, 유체의 투과 성능이 낮은 과제가 있었다. 또한, 이들 방법에서는 PPS를 용해시키기 위한 용매가 매우 한정되어 있으며, 게다가 가압 상태, 또한 200℃ 이상의 고온이라는 가혹한 조건에서밖에 용해할 수 없기 때문에 제막이 매우 곤란한 과제가 있고, 또한 고비용이 되는 문제가 있었다.
- [0023] 특허문헌 5, 6의 연신법으로 제조한 PPS 다공질체는 전체적으로 구멍이 형성되기 때문에, 투과 성능을 향상시키기 위하여 구멍 직경을 크게 하면 막의 기계 특성이 급격하게 저하되는 트레이드-오프(trade-off)의 과제가 있어, 투과 성능과 기계 특성을 양립시킬 수 없었다. 또한, 다공질체를 포함하는 성형체의 형상이 섬유나 필름 등 연신 공정에 적응 가능한 것에 제한되는 단점도 있었다.
- [0024] 특허문헌 7의 방법에 있어서는, 블록 공중합체는, PPS에 유연성을 부여할 목적으로 폴리에스테르의 복합화가 검토된 것이며, 당해 블록 공중합체로부터 폴리에스테르를 제거하여 다공질체를 얻는 검토에 대해서는 언급되어 있지 않다. 또한, 당해 블록 공중합체로부터 폴리에스테르를 제거해도, 그 다공질체의 PPS는 분자량이 낮기 때문에 내열성이나 내약품성은 낮고, 또한 기계 특성도 낮은 과제가 있었다.
- [0025] 이와 같이 PPS 본래의 내열성이나 내약품성을 유지하고, 기계 특성과 유체의 투과 성능을 양립하는 PPS 다공질체는 알려져 있지 않은 것이 현 상황이다. 본 발명의 목적은 내열성이나 내약품성이 높고, 또한 기계 특성과

투과 성능을 양립하는 PPS 다공질체를 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0026] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드 다공질체는 다음의 구성을 갖는다. 즉,
- [0027] 표면에, 다공 구조를 포함하는 다공 영역과, 실질적으로 다공 구조를 갖지 않는 무공(無孔) 영역을 갖는 폴리페닐렌술퍼드 다공질체이다.
- [0028] 또한, 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법은 다음의 구성을 갖는다. 즉,
- [0029] 말단에 반응성 관능기를 갖는 폴리페닐렌술퍼드 (A)와, 열 가소성 수지 (B)와, 2관능 연결제 (C)를 반응시키는 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법이다.
- [0030] 또한, 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체는, 폴리페닐렌술퍼드 단위와 열 가소성 수지 단위가 제2급 알코올을 포함하는 연결기를 개재하여 결합하고 있는 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체이다.
- [0031] 또한, 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드 다공질체의 제조 방법은 다음의 구성을 갖는다. 즉,
- [0032] 상기 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체 또는 상기 제조 방법으로 얻어지는 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체로부터, 열 가소성 수지 성분을 분해 제거하는 폴리페닐렌술퍼드 다공질체의 제조 방법이다.
- [0033] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드 다공질체는, 표면에 있어서의 상기 다공 영역의 평균 면적률이 10 내지 80%인 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드 다공질체는, 상기 무공 영역이 표면에서 연속되어 있는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드 다공질체는, 공공률(空孔率)이 10 내지 80%인 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드 다공질체는, 수 평균 분자량(Mn)이 6,000 내지 100,000인 폴리페닐렌술퍼드에 의해 구성되어 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법은, 폴리페닐렌술퍼드 (A)의 상기 반응성 관능기가 아미노기, 카르복실기, 히드록실기, 머캅토기, 이소시아나토기, 실라놀기, 산 무수물기, 에폭시기 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다.
- [0038] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법은, 상기 2관능 연결제 (C)가 에폭시 수지인 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법은, 상기 에폭시 수지가 할로겐 원자를 포함하는 것인 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법은, 상기 에폭시 수지의 수 평균 분자량이 300 이상인 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법은, 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량이 200g/ep 이상인 것이 바람직하다.
- [0042] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체는, 상기 폴리페닐렌술퍼드 단위와 상기 연결기가, 제2급 아민, 에스테르, 에테르, 술퍼드, 아미드 및 실록산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조를 개재하여 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체는, 상기 연결기가 할로겐 원자를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0044] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체는, 상기 폴리페닐렌술퍼드 단위의 수 평균 분자량 (Mn)이 6,000 이상 또한 100,000 이하의 범위인 것이 바람직하다.
- [0045] 본 발명의 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체는, 수 평균 분자량(Mn)이 10,000 이상 또한 2,000,000 이하의 범위인 것이 바람직하다.



**발명의 효과**

[0046] 본 발명에 의해, 내열성이나 내약품성이 우수함과 함께, 기계 특성과 유체의 투과 성능을 양립하는 폴리페닐렌술퍼드 다공질체를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0047] 도 1은 실시예 1에서 제조한 본 발명의 PPS 다공질체의 표면을, 주사형 전자 현미경으로 배율 1,300배로 관찰한 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0048] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0049] (1) PPS 다공질체

[0050] 본 발명에 있어서의 PPS 다공질체는 표면에 다공 구조를 포함하는 다공 영역과, 실질적으로 다공 구조를 갖지 않는 무공 영역을 갖는 것이다.

[0051] 여기서 다공 영역이란, 다공질체의 표면을 관찰한 주사형 전자 현미경(SEM) 화상에 있어서, 공공간 거리가 구멍 직경의 5배 이하로 인접하는 공공이 적어도 3개 이상 집합한 다공 구조가 외접하는 영역을 말하며, 구체적으로는 도 1의 1에 나타낸 바와 같이 공공이 다수 존재하는 영역을 가리킨다. 또한, 공공간 거리란, 공공의 외주부와 인접하는 공공의 외주부와의 최단 직선 거리를 가리킨다. 또한, 공공이란 구멍 직경이 10nm 이상, 또한 깊이가 구멍 직경 이상이 되는 공극을 가리킨다. 또한, 실질적으로 다공 구조를 갖지 않는 무공 영역이란, 도 1의 2에 나타낸 바와 같은 다공 영역 이외의 영역, 즉 공공간 거리가 서로 5배 이상이 되는 영역을 가리킨다.

[0052] 다공 영역은 PPS 다공질체의 외부로부터 내부, 혹은 내부로부터 외부로 기체나 액체 등의 유체를 충전 또는 투과시킬 때의 유로로서의 기능을 갖는다. 한편, 무공 영역은 PPS 다공질체의 인장, 압축, 굽힘 등의 기계 강도를 향상시키는 지지부로서의 기능을 갖는다. 그로 인해, 표면에 다공 영역과 무공 영역을 갖는 PPS 다공질체로 함으로써, 기계 강도와 유체의 투과 성능을 양립시킬 수 있다.

[0053] 본 발명에 있어서, 다공 영역의 평균 면적률이 10 내지 80%이면 기계 특성과 유체의 투과 성능을 향상시키는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다. 다공 영역의 평균 면적률은 20% 이상인 것이 보다 바람직하고, 30% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 다공 영역의 평균 면적률은 75% 이하가 보다 바람직하고, 70% 이하가 더욱 바람직하다. 여기서 다공 영역의 평균 면적률이란, 배율 1,300배의 주사형 전자 현미경으로 PPS 다공질체 표면을 관찰한 화상에 있어서, 다공 영역의 면적을 (S), 표면 전체의 면적을 (S')로 했을 때에 하기 식에 의해 산출되는 다공 영역의 면적률을, 임의의 10점에 있어서 측정하고, 그의 평균값을 취한 것이다.

[0054] 다공 영역의 면적률(%)=(S)/(S')×100

[0055] 또한, 공공이 표면에 균일한 빈도로 존재하는 다공질체의 경우, 모두 무공 영역(다공 영역의 평균 면적률 0%) 또는 모두 다공 영역(다공 영역의 평균 면적률 100%)이 되기 때문에, 본 발명의 PPS 다공질체와는 구별된다.

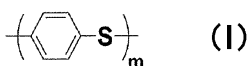
[0056] 다공 영역의 면적률이 상기한 범위 내이면 기계 특성이 향상되는 이유에 대해서는 다음과 같이 추측한다. 즉, 다공 영역의 평균 면적률이 높은 다공질체에서는, 인장, 압축, 굽힘 등의 외력이 가해졌을 때에 공공의 지부(枝部)에서 크랙이 발생하고, 그것이 기점이 되어 구조 전체가 용이하게 파괴된다. 그에 반하여, 다공 영역의 평균 면적률이 낮은 다공질체는, 표면의 무공 영역이 PPS 다공질체 전체의 구조를 유지하는 기능을 갖기 때문에 구조가 파괴되기 어려워진다. 그로 인해 무공 영역이 표면에서 연속되어 있으면 기계 강도가 향상되기 때문에 바람직하다. 여기서, 무공 영역이 표면에서 연속되어 있다는 것은, 주사형 전자 현미경 등으로 표면 관찰을 행한 경우에, 도 1에 도시되는 바와 같은, 무공 영역을 바다 성분, 다공 영역을 섬 성분으로 하는 해도 구조나, 층상과 같이 한 방향으로 무공 영역이 연속하는 구조를 의미한다. 인장 강도는 50MPa 이상이 바람직하다.

[0057] 본 발명의 PPS 다공질체의 공공률은 10 내지 80%가 바람직하다. 여기서 공공률이란, PPS 다공질체의 부피에 대한 공공부의 부피분율을 말하며, 이하의 식에 의해 구할 수 있다.

[0058] 공공률(%)={(겉보기의 부피-실체의 부피)/겉보기의 부피}×100

[0059] 여기서, 겉보기의 부피란 공공을 포함한 PPS 다공질체 전체의 부피를 말한다. 또한, 실제의 부피란, PPS 다공질체 중 수지 성분이 점유하는 부피를 말하며, 이하의 식에 의해 구한다.

- [0060] 실제의 부피=(PPS 다공질체의 중량)/(PPS의 비중)
- [0061] PPS 다공질체의 공공률이 상기 바람직한 범위이면, 유체가 다공질체를 투과할 때의 압력 손실이 작아져, 투과 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 물질의 흡착이나 탈착 효율을 높이거나, 타 소재와 복합화할 때에 충전 효율을 높이거나 할 수 있다. 한편, 인장, 압축, 굽힘 등의 기계 강도가 손상되지는 않는다. 공공률은 20% 이상이 보다 바람직하고, 30% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 공공률은 70% 이하가 보다 바람직하고, 65% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0062] 또한, 연신법에 의해 제작한 PPS 다공질체는 특정한 방향으로 배향하고 있기 때문에, 기계 특성에 이방성을 갖지만, 본 발명의 PPS 다공질체는 등방적인 구조이기 때문에, 등방적으로 기계 특성이 우수하다.
- [0063] 본 발명의 PPS 다공질체의 평균 구멍 직경은 특별히 한정되지 않지만, 0.01 내지 1 $\mu$ m의 범위를 예시할 수 있다. 여기서 평균 구멍 직경은 PPS 다공질체를 크로스 섹션 폴리서법(CP법)에 의해 형성시킨 임의의 단면 10점을 배율 10만배의 주사형 전자 현미경으로 관찰했을 때, 각각의 관찰 화상에 있어서의 공공의 직경을 측정하여, 그의 평균값을 평균 구멍 직경으로 한다.
- [0064] 본 발명의 PPS 다공질체에는, PPS 이외의 수지 성분이나 첨가제 등의 부성분이 함유되어 있을 수도 있다. 여기서 부성분은 PPS와 간단히 혼합되어 있을 수도 있고, 또한 PPS와 화학 결합으로 결합되어 있을 수도 있다. 부성분으로서 할로겐 원자를 포함하는 성분이 포함되어 있으면 PPS 다공질체의 난연성이 향상되기 때문에 바람직하고, 그 중에서도 브롬 원자를 포함하는 성분이 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다. 할로겐 원자를 포함하는 것은, 예를 들어 에너지 분산형 X선 분광법(EDX)으로 검출하는 것이 가능하다. 또한, 다른 부성분으로서 섬유상의 충전재가 포함되어 있으면, PPS 다공질체의 기계 강도를 더욱 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 PPS 다공질체의 PPS의 수 평균 분자량(Mn)은 6,000 이상이면 PPS 본래의 내열성이나 내약품성이 발현되어, 기계 강도나 내구성 등의 기계 특성이 우수한 다공질체가 얻어지기 때문에 바람직하고, 10,000 이상이 보다 바람직하고, 15,000 이상이 더욱 바람직하다. 수 평균 분자량의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 100,000 이하이면 성형성이 우수하기 때문에 바람직하다. 여기서 PPS의 분자량은 크기 배제 크로마토그래피의 일종인 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정하여, 폴리스티렌 환산으로 산출한다. 또한, 상기한 수 평균 분자량(Mn)은, PPS 다공질체에 연결제 등의 다른 구성 성분이 연결되어 있는 경우에는, 당해 다른 구성 성분을 포함하는 PPS의 수 평균 분자량을 의미한다.
- [0066] PPS 다공질체의 거시적인 형태는 특별히 제한되지 않고, 섬유, 필름, 시트, 수지 성형품, 분체 등 각종 형태를 채용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 분리막으로서 사용할 때는 중공사막이나 시트상의 평막으로서 사용하는 것이 바람직하고, 특히 중공사막이면 모듈당 막 면적이 커지기 때문에 보다 바람직하다.
- [0067] 본 발명의 PPS 다공질체는 표면에 다공 구조를 갖기 때문에, 표면이 무공 영역만을 포함하는 구조체에 비하여 유체의 투과 성능이 높다. 여기서 투과 성능이란, 어떤 압력 하에서, 단위 시간, 단위 면적당 다공질체의 한쪽의 표면으로부터, 다른 한쪽의 표면에 유체를 투과시켰을 때의 투과량, 즉 투과 유량이다.
- [0068] (2) PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법 및 PPS 다공질체의 제조 방법
- [0069] 본 발명의 PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체는, 적어도 말단에 반응성 관능기를 갖는 폴리페닐렌술피드 (A)와, 열 가소성 수지 (B)와, 2관능 연결제 (C)를 반응시킴으로써 제조하는 것이 가능하고, 또한 당해 블록 공중합체로부터 열 가소성 수지 (B)의 성분을 제거함으로써 PPS 다공질체를 제조하는 것이 가능하다.
- [0070] PPS (A)의 구조는, 하기 일반식 (I)로 표시되는 페닐렌술피드 단위의 반복 구조를 가지며, 또한 말단에 반응성 관능기를 갖는 예비 중합체이다.



- [0071]
- [0072] (일반식 (I) 중 m은 PPS 단위 페닐렌술피드 단위의 반복수를 나타냄)

[0073] 또한, PPS 말단의 반응성 관능기란, 연결제와 반응하여 화학 결합을 형성할 수 있는 관능기를 가리킨다. PPS 말단의 반응성 관능기로서는, 아미노기, 카르복실기, 히드록실기, 머캡토기, 이소시아나토기, 실라놀기, 산 무수물기, 에폭시기 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 관능기인 것이 바람직하다. PPS의 말단 구조가 이러한 반응성 관능기이면 연결제와의 반응성이 높아, PPS와 열 가소성 수지의 블록 공중합화 반응을 단 시간에 또한 고효율로 진행시킬 수 있다. 여기서, 반응성 관능기가 PPS의 말단에만 있음으로써, PPS의 측쇄에



반응성 관능기를 갖는 경우에 비하여, 연결제와 화학 결합을 형성하는 개소가 한정되어 가교 반응이 억제되기 때문에, 열 가소성을 갖는 PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체를 제조할 수 있다. 상기한 반응성 관능기 중에서, 아미노기, 카르복실기, 히드록실기, 머캡토기로부터 선택되는 관능기인 것을 특히 바람직하게 예시할 수 있다.

[0074] 분자쇄의 말단에 관능기를 도입하는 방법으로서, PPS를 중합시킬 때 반응성 관능기를 갖는 술폰드 화합물(관능기 도입제)을 첨가하는 방법이나, 혹은 PPS를 중합한 후에 반응성 관능기를 갖는 술폰드 화합물(관능기 도입제)을 첨가하여 반응시키는 방법을 예시할 수 있다. 이러한 술폰드 화합물의 구체예로서는, 비스(4-아미노페닐)술폰드, 비스(4-카르복시페닐)술폰드, 비스(4-히드록시페닐)술폰드 및 이들의 올리고머를 들 수 있다. 또한, PPS의 제조 방법에 대해서는 (3)항에서 상세하게 설명한다.

[0075] 본 발명에서 블록 공중합화 반응에 사용하는 PPS (A)의 수 평균 분자량(Mn)은 6,000 내지 100,000인 것이 바람직하다. 수 평균 분자량이 이 범위이면, 얻어지는 PPS 다공질체의 PPS도 동등한 수 평균 분자량이 얻어져, 내열성이나 내약품성, 기계 특성이 우수한 PPS 다공질체로 할 수 있다.

[0076] 본 발명의 열 가소성 수지 (B)는 2관능 연결제 (C)와 반응하여 화학 결합을 형성하는 것이 가능하며, 또한 PPS가 분해되지 않는 조건으로 가수분해, 열 분해, 산화 분해되는 것이면 특별히 한정되지 않고 각종 열 가소성 수지를 채용하는 것이 가능하다. 열 가소성 수지의 예로서는, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 액정 중합체, 폴리페닐렌에테르, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리아세탈, 폴리아릴레이트, 엘라스토머, 폴리메타크릴산메틸, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 연결제와 반응하는 반응성 관능기를 갖고 있지 않은 열 가소성 수지의 경우에는 2관능 연결제와 반응하는 반응성 관능기를 열 가소성 수지에 화학 결합에 의해 수식시키고 나서 사용할 수 있다.

[0077] 블록 공중합화 반응은 PPS가 용융되는 280 내지 300℃ 부근의 고온에서 반응을 행하는 것이 바람직하기 때문에, 열 가소성 수지 (B)로서는 열 안정성이 높고, 또한 분해 제거가 용이한 수지가 바람직하다. 그로 인해, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 액정 중합체, 폴리아릴레이트가 바람직하고, 비용의 관점에서 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드가 보다 바람직하다. 그 중에서도, 방향족 폴리에스테르는 내열성이 비교적 높고, 그리고 알칼리 수용액에 의해 용이하게 가수분해 제거할 수 있기 때문에 더욱 바람직하다.

[0078] 열 가소성 수지 (B)로서 폴리에스테르를 사용하는 경우, 디카르복실산 또는 디카르복실산알킬에스테르와, 디올을 중합 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르나, 락티드를 중합 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르이면 어느 것이든 되며, 특히 테레프탈산 또는 그의 디메틸에스테르와, 에틸렌글리콜 또는 1,4-부탄디올을 사용하여 얻어지는 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트를 사용하면, 저비용으로 PPS 다공질체를 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0079] 열 가소성 수지 (B)로서 폴리카르보네이트를 사용하는 경우, 디히드록시디아릴 화합물과 포스젠을 반응시키는 포스젠법 또는 디히드록시디아릴 화합물과 디페닐카르보네이트 등의 탄산에스테르를 반응시키는 에스테르 교환법에 의해 얻어지는 폴리카르보네이트이면 어느 것이든 되며, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A)과 포스젠으로 제조된 폴리카르보네이트 등을 들 수 있다.

[0080] 열 가소성 수지 (B)로서 폴리아미드를 사용하는 경우, 환상 락탐의 개환 중합에 의해 얻어지는 폴리락탐류, ω-아미노카르복실산의 중축합으로 얻어지는 폴리아미드나, 디아민과 디카르복실산의 중축합으로 얻어지는 폴리아미드류, 반방향족 폴리아미드류 등의 어느 것이든 되며, 나일론 6, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 66, 나일론 610, 나일론 6/612 등을 들 수 있다.

[0081] PPS 및 열 가소성 수지의 용융 점도에 대해서는 특별히 한정되지는 않지만, 일반적으로 PPS와 열 가소성 수지의 용융 점도가 가까울수록, 즉 PPS와 열 가소성 수지의 용융 점도비가 1에 가까울수록 PPS와 열 가소성 수지를 용융 혼련했을 때에 수지끼리 미분산화되기 쉬워지고, 블록 공중합화 반응의 반응률이 향상되기 때문에 바람직하다. 여기서, 용융 점도란, 반응 시의 온도 및 전단 속도에 있어서의 점도를 의미한다.

[0082] 본 발명의 제조 방법에서는 PPS (A)와 열 가소성 수지 (B)를 블록 공중합화하기 위한 연결제로서, 2관능 연결제 (C)를 사용한다. 본 발명에 있어서의 연결제란, PPS나 열 가소성 수지와 반응하여 화학 결합을 형성하는 것이 가능한 반응성 관능기를 분자 내에 2개 갖는 화합물 혹은 수지를 말하며, 연결제의 반응성 관능기의 구체예로서는 에폭시기, 옥사졸린기, 이소시아나토기, 실라놀기, 알콕시실란기, 아미노기, 카르복실기, 산 무수물기, 카르보디이미드를 예시할 수 있다. 여기서 분자 내에 반응성 관능기를 3개 이상 갖는 경우, PPS 및 열 가소성 수지

와 반응하여 가교하여, 블록 공중합체를 얻지 못하게 되는 경우가 있다. 그 때문에 열 가소성의 블록 공중합체를 제조하기 위해서는 2관능의 연결제인 것이 필요하다. 연결제의 반응성 관능기가 에폭시기, 즉 연결제가 에폭시 수지이면, 아민, 카르복실산, 알코올, 방향족 알코올, 티올, 이소시아네이트, 실라놀, 산 무수물 등 각종 관능기와 반응하여 화학 결합을 형성하는 것이 가능하고, 또한 반응을 단시간에 또한 고효율로 진행시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 연결제로서 에폭시 수지를 사용하는 경우에 있어서의, 에폭시 수지의 바람직한 형태에 대해서는 (4)항에서 상세하게 설명한다.

[0083] 연결제는 분자 내에 할로겐 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 할로겐 원자는 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자에 비하여 원자량이 크기 때문에, 할로겐 원자를 포함하면 연결제의 분자량이 높아지고, PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체를 제조할 때에 승화나 증발을 억제하는 것이 가능해진다. 또한, 할로겐 원자가 갖는 자기 소화성을 이용하여, PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체의 난연성을 향상시킬 수 있다. 연결제 1분자 중에 포함되는 할로겐 원자수에 대해서도 특별히 한정되지 않고 분자 중에 1개 이상 할로겐 원자를 포함하는 연결제를 사용하는 것이 가능하다.

[0084] 또한, 연결제의 내열성이란, 300℃, 1기압의 질소 분위기 하에서 연결제의 열적 안정성이 높은 것을 의미한다. 구체적으로는, 열중량 측정(TG) 장치에 있어서, 질소 플로우하면서 30℃부터 300℃까지 30℃/분으로 승온하고, 그 후 300℃에서 10분간 유지한 조건에 있어서, 중량 유지율이 50중량% 이상인 것을 가리킨다. 여기서 중량 유지율은 이하의 식에 의해 산출한다. 중량 유지율은 75중량% 이상이면 연결제의 내열성이 보다 높아져, 블록 공중합화 반응의 반응률이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0085] 중량 유지율(중량%)=(측정 후 연결제 중량(g))/(측정 전 연결제 중량(g))×100

[0086] PPS를 용융 상태에서 반응시키는 경우에는 280 내지 300℃, 또한 용액 상태에서 반응시키는 경우에는 200 내지 250℃에서 반응시킬 수 있다. 그로 인해, 연결제의 내열성이 낮은 경우, 고온에서의 반응 시에 연결제가 승화나 증발, 열 분해하여 반응에 기여하지 않는 연결제의 비율이 증가되어, 블록 공중합화 반응의 반응률이 저하된다. 연결제가 내열성을 가짐으로써, 블록 공중합화 반응의 반응률이 향상시킬 수 있다.

[0087] 여기서, 예를 들어 PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체를 제조할 때, 무촉매의 조건에서 제조할 수 있지만, 촉매의 존재 하에서 반응을 행할 수도 있다. 촉매를 첨가한 경우, PPS와 열 가소성 수지가 직접 반응하여 블록 공중합화 반응의 반응률이 향상되는 효과를 갖는다. 본 제조 방법에서 사용할 수 있는 촉매로서는, 예를 들어 폴리에스테르를 제조할 때에 사용되는 촉매를 예시할 수 있고, 구체적으로는 폴리에스테르를 제조할 때에 에스테르화 반응의 촉매로서 사용되는, 망간, 코발트, 아연, 티타늄, 칼슘 등의 화합물이나, 에스테르 교환 반응에 사용되는, 마그네슘, 망간, 칼슘, 코발트, 아연, 리튬, 티타늄 등의 화합물, 나아가 중합 반응에 사용되는, 안티몬, 티타늄, 알루미늄, 주석, 게르마늄 등의 화합물을 예시할 수 있다.

[0088] PPS 성분과 열 가소성 수지 성분은, 연결제를 개재하여 연결되는 것 뿐만 아니라, 각 성분의 반복 단위에서 유래하는 말단 구조끼리 직접 연결되는 경우가 있어도 된다. 또한, PPS 단위나 열 가소성 수지 단위는 블록 공중합체 1분자 중에 복수 존재하고 있어도 된다. 즉, 디블록 공중합체나 트리블록 공중합체뿐만 아니라, 테트라블록 이상의 멀티블록 공중합체여도 된다.

[0089] PPS (A), 열 가소성 수지 (B), 2관능 연결제 (C)의 혼합 비율은 적절히 설정 가능하지만, PPS와 열 가소성 수지와 연결제의 총 중량에 대하여, PPS는 10 내지 90중량%인 것이 바람직하고, 20 내지 80중량%인 것이 보다 바람직하다. PPS의 혼합 비율이 이 바람직한 범위에 있음으로써, 블록 공중합화 반응의 반응률이 높아지는 경향이 있고, 또한 모폴로지가 균일해지는 경향이 있다. 열 가소성 수지는 총 중량에 대하여, 10 내지 95중량%인 것이 바람직하고, 20 내지 90중량%인 것이 보다 바람직하다. 열 가소성 수지가 상기 바람직한 범위이면 PPS와 열 가소성 수지가 블록 공중합화했을 때에 열 가소성 수지가 분산 성분(섬 성분)이 되기 어려워, 열 가소성 수지 성분을 제거하여 다공질화하는 것이 용이해진다.

[0090] 또한, 연결제의 혼합 비율은 총 중량에 대하여, 0.1 내지 20중량%인 것이 바람직하고, 1 내지 10중량%인 것이 보다 바람직하다. 연결제의 혼합 비율은 PPS나 열 가소성 수지의 수 평균 분자량이나 분자쇄 중의 관능기 수 등으로부터 적절히 혼합 비율을 정하는 것이 바람직하다.

[0091] 연결제를 첨가하는 순서에 대하여 특별히 한정되지 않고 PPS 및 열 가소성 수지와 함께 동시에 혼합하여 반응시킬 수도 있고, PPS와 연결제, 혹은 열 가소성 수지와 연결제를 미리 혼합하여 반응시킨 후, 또한 열 가소성 수지 또는 PPS를 혼합하여 반응시키는 것도 가능하다. 또한, PPS와 열 가소성 수지를 미리 혼합한 후에 연결제를 첨가할 수도 있다.

- [0092] PPS와 열 가소성 수지와 연결제를 포함하는 혼합물을 가열하여 반응시키는 온도는, PPS의 분자량, 열 가소성 수지의 종류나 분자량, 연결제의 종류나 분자량 등에 의존하기 때문에 일률적으로 규정할 수 없지만, PPS 및 열 가소성 수지가 용융되는 온도 이상인 것이 바람직하고, 구체적으로는 290℃ 이상인 것을 바람직하게 예시할 수 있고, 295℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 반응 온도의 상한으로서는 400℃ 이하인 것을 예시할 수 있고, 380℃ 이하인 것이 바람직하고, 350℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 320℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 반응 온도가 이러한 바람직한 범위에 있음으로써, 반응 중에 PPS 및 열 가소성 수지의 열 분해를 억제하며 또한 연결제의 승화나 증발, 열 분해를 억제할 수 있다. 여기서 PPS 및 열 가소성 수지가 용융되는 온도는 시차 주사형 열량 측정 장치(DSC)에 의해 측정할 수 있다.
- [0093] 또한, 본 발명의 PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체의 제조 방법에 있어서의 중합 분위기는, 예를 들어 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 분위기 하에서의 반응, 또한 감압 하나 고압 하에서의 반응 등을 적절히 채용할 수 있다.
- [0094] 또한, 블록 공중합화 반응 시에, 반응계 중에 유기 극성 용매를 포함할 수도 있다. 여기서 유기 극성 용매란 반응 온도에 있어서 PPS, 열 가소성 수지, 연결제의 적어도 일부가 용해될 수 있는 용매를 가리키며, 예를 들어 1-클로로나프탈렌이나 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-메틸-ε-카프로락탐, 디에틸렌글리콜, 벤조페논, 디페닐에테르 등을 들 수 있다. 유기 극성 용매를 사용했을 때의 반응 온도로서는, PPS나 열 가소성 수지가 용해되는 온도이면 되지만, 180℃ 이상이 바람직하고, 200℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 반응 온도의 상한도 특별히 제한되지 않지만, 260℃ 이하가 바람직하고, 250℃ 이하가 보다 바람직하다. 상기 바람직한 반응 온도의 상한 이하이면 연결제가 분해될 가능성은 없고, 또한 용매의 비점을 초과하지도 않는다. 또한, 비점을 초과하여 반응을 행할 필요가 있는 경우에는 오토클레이브 등의 고압 용기를 사용하여 반응을 행할 수도 있다.
- [0095] PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체에는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 다른 각종 첨가제를 더 첨가할 수도 있다. 이들 다른 첨가제로서는, 섬유상 무기 충전제, 비섬유상 무기 충전제, 섬유상 유기 충전제, 사이징제, 실란 커플링제, 내마모제, 이형제, 착색 방지제, 가소제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 열 안정제, 활제, 이형제, 대전 방지제, 블로킹 방지제, 염료 및 안료를 포함하는 착색제, 난연제, 난연 보조제, 발포제, 향균제 등을 들 수 있다. 섬유상의 충전제를 첨가함으로써, PPS 다공질체의 기계 강도를 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0096] PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체는 수지 성형품이나 필름, 시트, 섬유, 분체 등 각종 형상을 채용할 수 있다. 섬유나 필름의 경우는 연신하는 것도 가능하다.
- [0097] PPS 다공질체를 제조하는 방법은, PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체로부터 열 가소성 수지 성분을 화학적으로 분해 제거할 수 있으면 어느 방법이든 되고, 가수분해, 열 분해, 산화 분해 등 어느 방법이든 사용할 수 있다. 그들 중에서도, 가수분해로 제거하는 방법이 바람직하게 사용된다.
- [0098] 열 가소성 수지 (B)로서 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드를 사용하는 경우, 산성 수용액 또는 알칼리성 수용액에 의해 가수분해 제거하는 방법이면, 용매에 의한 매트릭스 성분의 팽윤을 억제할 수 있으며, 또한 열 가소성 수지 성분의 제거 시간을 짧게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 폴리에스테르나 폴리카르보네이트를 사용하는 경우, 알칼리성 수용액이면, 가수분해의 효율이 높고, 단시간에의 제거가 가능해지기 때문에 보다 바람직하다. 또한, 폴리아미드를 사용하는 경우, 산성 수용액으로 제거하는 것이 바람직하다.
- [0099] 알칼리성 수용액의 종류에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 금속의 수산화물, 알칼리 토금속의 수산화물을 사용하는 것이 바람직하고, 비용, 입수의 용이함과 가수분해 속도의 밸런스로부터, 수산화나트륨, 수산화칼륨을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0100] 알칼리성 수용액의 농도는 0.10 내지 10M의 범위가 바람직하다. 알칼리성 수용액의 농도가 상기 바람직한 범위이면, 분해 제거에 걸리는 시간을 저감시킬 수 있는 한편, 수용액의 점도가 지나치게 높아져 분해 제거의 효율이 저하되지도 않는다.
- [0101] 알칼리성 수용액의 온도는 열 가소성 수지 성분의 가수분해 속도의 관점에서 60 내지 120℃가 바람직하고, 제거 효율의 관점에서, 가압 상태에서의 처리나 수용액의 교반 처리도 바람직하다.
- [0102] 열 가소성 수지 성분을 제거한 후에는 적절한 용매로 잔존하는 처리액을 제거하는 것이 바람직한데, 예를 들어 산이나 알칼리 수용액에 의한 처리를 사용한 경우, 처리 후에 이온 교환수로 세정하고, 그 후 건조하는 것이 바

람직하다.

- [0103] 상기와 같은 처리를 행함으로써, 블록 공중합체에 있어서의 열 가소성 수지 성분이 분해 제거되어 공공을 형성하고, 한편 PPS 성분은 분해되지 않고 다공 영역의 지부나 무공 영역을 형성하기 때문에, 본 발명의 PPS 다공질체를 제조할 수 있다.
- [0104] (3) PPS (A)의 제조 방법
- [0105] 상기한 PPS (A)의 제조 방법의 일례로서, 환식 PPS (a)를, 반응성 관능기를 갖는 술폰드 화합물의 존재 하에 가열하는 PPS (A)의 제조 방법 (A1) 및 적어도 술폰드화제, 디할로겐화 방향족 화합물, 유기 극성 용매 및 반응성 관능기를 갖는 모노할로겐화 화합물을 포함하는 혼합물을 가열하는 PPS (A)의 제조 방법 (A2)를 들 수 있다. 이하, 이들 PPS (A)의 제조 방법에 대하여 상세를 기재한다.
- [0106] (3-1) PPS (A)의 제조 방법 (A1)
- [0107] PPS (A)의 제1 바람직한 제조 방법으로서, 환식 PPS (a)를, 반응성 관능기를 갖는 술폰드 화합물의 존재 하에 가열하는 방법을 들 수 있다.
- [0108] PPS (A)의 제조 방법 (A1)에 있어서의 술폰드 화합물의 첨가량은, 환식 PPS (a)의 페닐렌술폰드 구조 단위 1몰당에 대하여 0.01 내지 25몰%가 바람직하고, 0.01 내지 15몰%가 보다 바람직하고, 0.01 내지 10몰%가 더욱 바람직하고, 0.01 내지 5몰%가 특히 바람직하다. 술폰드 화합물의 첨가량이 상기 바람직한 범위이면, 얻어지는 PPS에의 반응성 관능기의 도입이 충분해지는 한편, 얻어지는 PPS의 분자량이 낮아지고, 원료 비용이 증가되는 등의 불이익도 없다.
- [0109] 제조 방법 (A1)에 의해 PPS (A)를 제조할 때의 가열 온도는, 환식 PPS (a)와 반응성 관능기를 갖는 술폰드 화합물을 포함하는 반응 혼합물이 용융해지는 온도인 것이 바람직하고, 이러한 온도 조건이면 PPS (A)를 얻는 데 과도한 장시간을 필요로 하지 않는다. 또한, 환식 PPS (a)가 용융해지는 온도는, 환식 PPS (a)의 조성이나 분자량, 또한 가열 시의 환경에 따라 변화되기 때문에 일의적으로 나타낼 수는 없지만, 예를 들어 환식 PPS (a)를 시차 주사형 열량계로 분석함으로써 용융해 온도를 파악하는 것이 가능하다. 가열 온도의 하한으로서는, 180℃ 이상을 예시할 수 있고, 바람직하게는 200℃ 이상, 보다 바람직하게는 220℃ 이상, 더욱 바람직하게는 240℃ 이상이다. 가열 온도의 하한이 이 바람직한 온도 범위이면, 환식 PPS (a)가 용융해되어, 단시간에 PPS (A)를 얻을 수 있다. 또한, 환식 PPS 사이, 가열에 의해 생성된 PPS 사이 및 PPS와 환식 PPS 사이 등에서의 가교 반응이나 분해 반응으로 대표되는 바람직하지 않은 부반응이 발생되지는 않아, 얻어지는 PPS (A)의 특성이 저하되지는 않는다. 가열 온도의 상한으로서는 400℃ 이하를 예시할 수 있고, 바람직하게는 360℃ 이하, 보다 바람직하게는 340℃ 이하이다. 가열 온도의 상한이 이 온도 이하이면 바람직하지 않은 부반응에 의한 얻어지는 PPS (A)의 특성에의 악영향을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0110] 반응 시간은, 사용하는 환식 PPS (a)에 있어서의 환식 화합물의 함유율이나 반복수 (i) 및 분자량 등의 각종 특성, 사용하는 술폰드 화합물의 종류, 또한 가열의 온도 등의 조건에 따라 상이하기 때문에 일의적으로는 규정할 수 없지만, 상기한 바람직하지 않은 부반응이 일어나지 않도록 설정하는 것이 바람직하다. 가열 시간으로서는 0.01 내지 100시간을 예시할 수 있고, 0.05 내지 20시간이 바람직하고, 0.05 내지 10시간이 보다 바람직하다.
- [0111] 반응성 관능기를 갖는 술폰드 화합물의 존재 하에 있어서의 환식 PPS (a)의 가열은, 실질적으로 용매를 포함하지 않는 조건 하에서 행하는 것도 가능하다. 이러한 조건 하에서 행하는 경우, 단시간에의 승온이 가능하고, 반응 속도가 높아, 단시간에 PPS (A)를 얻기 쉬워지는 경향이 있다. 여기에서 실질적으로 용매를 포함하지 않는 조건이란, 환식 PPS (a)에 대하여 용매가 10중량% 이하인 것을 가리키고, 3중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0112] PPS (A)의 중합 반응은, 통상의 중합 반응 장치를 사용하는 방법으로 행하는 것은 물론, 성형품을 제조하는 형 내에서 행할 수도 있고, 압출기나 용융 혼련기를 사용하여 행하는 등, 가열 기구를 구비한 장치이면 특별히 제한없이 행하는 것이 가능하고, 배치 방식, 연속 방식 등 공지의 방법을 채용할 수 있다.
- [0113] 또한, 당해 반응은 비산화성 분위기에서 행하는 것이 바람직하고, 감압 조건 하에서 행하는 것도 바람직하다. 또한, 감압 조건 하에서 행하는 경우, 반응계 내의 분위기를 한번 비산화성 분위기로 하고 나서 감압 조건으로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해 환식 PPS 사이, 가열에 의해 생성된 PPS 사이 및 PPS와 환식 PPS 사이 등에서 가교 반응이나 분해 반응 등의 바람직하지 않은 부반응의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 비산화성 분위기란 환식 PPS가 접하는 기상에 있어서의 산소 농도가 5부피% 이하, 바람직하게는 2부피% 이하, 보다 바람직하게는



산소를 실질적으로 함유하지 않는 분위기, 즉 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것을 가리키고, 이 중에서도 특히 경제성 및 취급의 용이함의 관점에서 질소 분위기가 바람직하다. 또한, 감압 조건 하에서 행하는 경우, 가교 반응 등 바람직하지 않은 부반응을 억제시키기 위하여, 50kPa 이하가 바람직하고, 20kPa 이하가 보다 바람직하고, 10kPa 이하가 더욱 바람직하다. 감압 조건의 하한으로서는, 환식 PPS에 포함되는 분자량이 낮은 환식 화합물의 휘산을 억제시키기 위하여, 0.1kPa 이상을 예시할 수 있고, 0.2kPa 이상이 보다 바람직하다.

[0114] 또한, 당해 반응은 가압 조건 하에서 행하는 것도 가능하다. 가압 조건 하에서 행하는 경우, 반응계 내의 분위기를 한번 비산화성 분위기로 하고 나서 가압 조건으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 가압 조건 하란, 반응을 행하는 계 내가 대기압보다도 높은 것을 가리키고, 상한으로서는 특별히 제한은 없지만, 반응 장치의 취급 용이함의 관점에서는 0.2MPa 이하가 바람직하다.

[0115] 본 제조 방법 (A1)에서는, PPS의 말단 반응성 관능기의 도입률이 높고, 또한 고분자량화가 가능한 제조 방법이다. 그로 인해, 블록 공중합화 반응에 있어서의 수율을 향상시킬 수 있고, 또한 블록 공중합체의 고분자량화가 가능하다.

[0116] (3-2) PPS (A)의 제조 방법 (A2)

[0117] PPS (A)의 제2 바람직한 제조 방법으로서, 적어도 술폰화제, 디할로젠화 방향족 화합물, 유기 극성 용매 및 반응성 관능기를 갖는 모노할로젠화 화합물을 포함하는 혼합물을 가열하는 제조 방법 (A2)를 들 수 있다.

[0118] 제조 방법 (A2)에 있어서의 디할로젠화 방향족 화합물의 사용량은, 분해를 억제함과 함께 가공에 적합한 점도의 PPS를 효율적으로 얻는 관점에서, 술폰화제 1몰당 0.8몰 이상 1.5몰 미만, 바람직하게는 0.9몰 이상 1.1몰 미만, 더욱 바람직하게는 0.95몰 이상 1.05몰 미만의 범위를 예시할 수 있다. 디할로젠화 방향족 화합물의 사용량이 상기 바람직한 범위이면, 디할로젠화 방향족 화합물의 분해를 억제할 수 있고, 또한 PPS (A)의 분자량이 저하되지 않으므로 충분한 기계 물성이 발현된다.

[0119] 제조 방법 (A2)에 있어서, PPS의 중합 용매로서 사용하는 유기 극성 용매의 사용량에 특별히 제한은 없지만, 안정된 반응성 및 경제성의 관점에서, 술폰화제 1몰당 2.5몰 이상 5.5몰 미만, 바람직하게는 2.5몰 이상 5.0몰 미만, 보다 바람직하게는 2.5몰 이상 4.5몰 미만의 범위가 선택된다.

[0120] 또한, 제조 방법 (A2)에서는 PPS를 제조할 때에 반응성 관능기를 갖는 모노할로젠화 화합물을 첨가하지만, 모노할로젠화 화합물의 사용량은, 디할로젠화 방향족 화합물 1몰에 대하여 0.01 내지 10몰%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.1 내지 8몰%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 1 내지 5몰%의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다. 모노할로젠화 화합물의 사용량이 상기 바람직한 범위이면, 얻어지는 PPS (A)에 있어서의 반응성 말단의 도입률이 낮아지는 경향도 없고, 한편 PPS의 분자량이 저하되어 기계 물성이 발현되지 않는다는 일도 없다.

[0121] 또한, 디할로젠화 방향족 화합물이나 모노할로젠화 화합물 등의 할로젠화 화합물의 함계량을 특정한 범위로 하는 것이 바람직하고, 술폰화제 1몰에 대하여 할로젠화 화합물의 함계량을 0.98몰 이상 1.10몰 미만으로 하는 것이 바람직하고, 1.00몰 이상 1.08몰 미만이 보다 바람직하고, 1.03몰 이상 1.07몰 미만이 한층 바람직하다. 술폰화제 1몰에 대한 할로젠화 화합물의 함계량이 상기 바람직한 범위이면, 할로젠화 화합물의 분해를 억제할 수 있고, 또한 PPS (A)의 분자량이 저하되지 않으므로 충분한 기계 물성이 발현된다.

[0122] 제조 방법 (A2)에 의한 방법으로 PPS (A)를 제조할 때, 모노할로젠화 화합물의 첨가 시기는 특별히 제한은 없고, 후술하는 탈수 공정 시, 중합 개시 시, 중합 도중의 어느 시점에서 첨가할 수도 있고, 또한 복수회로 나누어 첨가할 수도 있지만, 모노할로젠화 화합물의 첨가 시기는, 디할로젠화 방향족 화합물의 전화율이 80% 미만의 시기인 것이 바람직하고, 70% 미만의 시기가 보다 바람직하다. 그 관점에서, 탈수 공정 완료 후부터 중합 개시까지 동안, 중합 개시 시, 즉 디할로젠화 방향족 화합물과 동시에 첨가하는 것이 가장 바람직하다. 모노할로젠화 화합물의 첨가가 상기 바람직한 시기에 행하여지는 경우에는, 탈수 공정 시에 모노할로젠화 화합물이 휘산되지 않는 환류 장치 중합이나, 도중(가압 상태)에서 첨가하기 위한 압입 장치는 불필요하고, 또한 중합 종료 시점에서 모노할로젠화 화합물의 소비가 완결되지 않아 중합계 내에 잔존하게 되는 것도 없다.

[0123] 제조 방법 (A2)에서는, 술폰화제를 수화물 혹은 수성 혼합물의 형태로 사용할 수 있지만, 이때, 디할로젠화 방향족 화합물이나 모노할로젠화 화합물을 첨가하기 전에, 유기 극성 용매와 술폰화제를 포함하는 혼합물을 승온하고, 과잉량의 물을 계외로 제거하는 탈수 공정을 행하는 것이 바람직하다. 이 탈수의 방법에는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 불활성 가스 분위기 하에서, 상온 내지 150℃, 바람직하게는 상온 내지 100℃의 온도 범위에서, 유기 극성 용매에 알칼리 금속 수산화물과 알칼리 금속 수산화물을 첨가하고, 상압 또는 감압 하에서, 적어도 150℃ 이상, 바람직하게는 180 내지 260℃까지 승온하여, 수분을 증류 제거시키는 방법을 들 수

있다. 또한, 이 탈수 공정이 종료된 단계에서의 계 내의 수분량은, 투입 숄피드화제 1몰당 0.9 내지 1.1몰인 것이 바람직하다. 또한, 여기에서의 계 내의 수분량이란 탈수 공정에서 투입된 수분량으로부터 계외로 제거된 수분량을 차감한 양이다.

[0124] 제조 방법 (A2)에서는, 상기한 탈수 공정에서 제조한 반응물과 디할로겐화 방향족 화합물이나 모노할로겐화 화합물을 유기 극성 용매 중에서 접촉시켜 중합 반응시키는 중합 공정을 행한다. 중합 공정 개시 시에는, 바람직하게는 불활성 가스 분위기 하에서, 100 내지 220℃, 바람직하게는 130 내지 200℃의 온도 범위에서, 유기 극성 용매에 숄피드화제와 폴리할로겐화 방향족 화합물을 첨가한다. 이들 원료의 투입 순서는 순서 부동(不同)이어도 되고, 동시여도 된다.

[0125] 이 중합 반응은 200℃ 이상 280℃ 미만의 온도 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 세세한 반응 조건에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 일정 속도로 승온한 후, 245℃ 이상 280℃ 미만에서 반응을 일정 시간 계속하는 방법, 200℃ 이상 245℃ 미만에 있어서 일정 온도에서 일정 시간 반응을 행한 후에 245℃ 이상 280℃ 미만으로 승온하여 반응을 일정 시간 계속하는 방법, 200℃ 이상 245℃ 미만, 그 중에서도 230℃ 이상 245℃ 미만에 있어서 일정 온도에서 일정 시간 반응을 행한 후, 245℃ 이상 280℃ 미만으로 승온하여 단시간에 반응을 완료시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0126] 또한, 상기 기재한 중합 반응을 행하는 분위기는 비산화성 분위기 하인 것이 바람직하고, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하고, 특히 경제성 및 취급의 용이함의 관점에서 질소 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 중합 반응에 있어서의 반응 압력에 관해서는, 사용하는 원료 및 용매의 종류나 양, 혹은 중합 반응 온도 등에 의존하여 일률적으로 규정할 수 없기 때문에, 특별히 제한은 없다.

[0127] 본 발명의 블록 공중합체 제조 방법에서는, 상기한 방법에 의해 얻어진 중합 반응물로부터 PPS (A)를 회수하여 블록 공중합화 반응에 사용할 수 있다. 상기한 중합 반응물에는 PPS 및 유기 극성 용매가 포함되고, 기타 성분으로서 미반응 원료나 물, 부생염 등이 포함되는 경우도 있다. 이와 같은 반응 혼합물로부터 PPS를 회수하는 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어 필요에 따라 유기 극성 용매의 일부 혹은 대부분을 증류 등의 조작에 의해 제거한 후에, PPS 성분에 대한 용해성이 낮으며 또한 유기 극성 용매와 혼화되고, 부생염에 대하여 용해성을 갖는 용제와 필요에 따라 가열 하에서 접촉시켜, PPS (A)를 고체로서 회수하는 방법을 예시할 수 있다. 이러한 특성을 갖는 용제는 일반적으로 비교적 극성이 높은 용제이며, 사용한 유기 극성 용매나 부생염의 종류에 따라 바람직한 용제는 상이하기 때문에 한정할 수 없지만, 예를 들어 물이나 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 헥산올로 대표되는 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤으로 대표되는 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등으로 대표되는 아세트산에스테르류를 예시할 수 있고, 입수성, 경제성의 관점에서 물, 메탄올 및 아세톤이 바람직하고, 물이 특히 바람직하다.

[0128] 이러한 용제에 의한 처리를 행함으로써, PPS (A)에 함유되는 유기 극성 용매나 부생염의 양을 저감시키는 것이 가능하다. 이 처리에 의해 PPS (A)는 고형 성분으로서 석출되므로, 공지의 고액 분리법을 사용하여 회수하는 것이 가능하다. 고액 분리 방법으로서, 예를 들어 여과에 의한 분리, 원심 분리, 데칸테이션 등을 예시할 수 있다. 또한, 이들 일련의 처리는 필요에 따라 수회 반복하는 것도 가능하고, 이에 의해 PPS (A)에 함유되는 유기 극성 용매나 부생염의 양이 더 저감되는 경향이 있다.

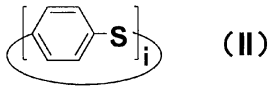
[0129] 또한, 상기한 용제에 의한 처리의 방법으로서, 용제와 중합 반응물을 혼합하는 방법이 있고, 필요에 따라 적절히 교반 또는 가열하는 것도 가능하다. 용제에 의한 처리를 행할 때의 온도에 특별히 제한은 없지만, 20 내지 220℃가 바람직하고, 50 내지 200℃가 더욱 바람직하다. 이러한 범위에서는 예를 들어 부생염의 제거가 용이해지고, 또한 비교적 저압의 상태로 처리를 행하는 것이 가능하기 때문에 바람직하다. 여기서, 용제로서 물을 사용하는 경우, 물은 증류수 혹은 탈이온수인 것이 바람직하지만, 필요에 따라 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 아크릴산, 크로톤산, 벤조산, 살리실산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 프탈산, 푸마르산 등의 유기 산성 화합물 및 그의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 황산, 인산, 염산, 탄산, 규산 등의 무기 산성 화합물 및 암모늄 이온 등을 포함하는 수용액을 사용하는 것도 가능하다. 이 처리 후에 얻어진 PPS (A)가 처리에 사용한 용제를 함유하는 경우에는 필요에 따라 건조 등을 행하여, 용제를 제거하는 것도 가능하다.

[0130] (3-3) 환식 PPS (a)

[0131] PPS (A)의 제조 방법 (A1)에 사용되는 환식 PPS (a)에 포함되는 환식 PPS는, 식,  $-(Ph-S)-$ 의 반복 단위(Ph는 페닐렌기)를 주요 구성 단위로 하고, 바람직하게는 당해 반복 단위를 80몰% 이상 함유하는 하기 일반식 (II)로



표시되는 환식 화합물이다. 환식 PPS (a)로서는, 일반식 (II)의 환식 PPS를 적어도 50중량% 이상 포함하는 것이며, 바람직하게는 70중량% 이상, 보다 바람직하게는 80중량% 이상, 더욱 바람직하게는 90중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.



[0132]

[0133] 환식 PPS (a) 중에 포함되는 환식 PPS의 중량 분율의 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 98중량% 이하, 바람직하게는 95중량% 이하를 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 통상적으로 환식 PPS (a) 중의 환식 PPS의 중량 분율이 높을수록, 가열 후에 얻어지는 PPS의 분자량이 높아지는 경향이 있다. 한편, 환식 PPS (a) 중에 있어서의 환식 PPS의 중량 분율이 상기한 상한값을 초과하면, 용융해 온도가 높아지는 경향이 있다.

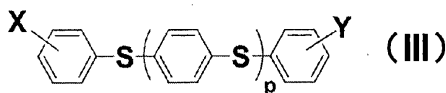
[0134] 또한, 일반식 (II) 중의 반복수  $i$ 에 특별히 제한은 없지만,  $i=4$  내지 50인 것이 바람직하고,  $i=4$  내지 25인 것이 보다 바람직하고,  $i=4$  내지 15인 것을 더욱 바람직하게 예시할 수 있다. 후술하는 바와 같이 환식 PPS의 가열에 의한 PPS로의 전화는 환식 PPS가 용융해되는 온도 이상에서 행하는 것이 바람직하고, 반복수  $i$ 를 상기 바람직한 범위로 하면, 환식 PPS의 용융해 온도가 지나치게 높아지지 않아, 환식 PPS의 PPS로의 전화를 보다 저온에서 행할 수 있게 된다.

[0135] 또한, 환식 PPS는 단일의 반복수를 갖는 단독 화합물, 상이한 반복수를 갖는 환식 화합물의 혼합물 어느 것이든 좋지만, 상이한 반복수를 갖는 환식 화합물의 혼합물 쪽이 단일의 반복수를 갖는 단독 화합물보다도 용융해 온도가 낮아지는 경향이 있어, 상이한 반복수를 갖는 환식 화합물의 혼합물의 사용은 PPS로의 전화를 행할 때의 온도를 보다 낮출 수 있기 때문에 바람직하다.

[0136] 환식 PPS (a)에 있어서의 환식 PPS 이외의 성분은 PPS 올리고머인 것이 바람직하다. 여기서 PPS 올리고머란, 식  $-(Ph-S)-$ 의 반복 단위를 주요 구성 단위로 하는, 바람직하게는 당해 반복 단위를 80몰% 이상 함유하는 선상의 호모 올리고머 또는 코올리고머이다. PPS 올리고머의 분자량으로서는, PPS보다도 저분자량의 것을 예시할 수 있고, 구체적으로는 수 평균 분자량으로 5,000 미만인 것이 바람직하다.

[0137] (3-4) 술피드 화합물

[0138] PPS (A)의 제조 방법 (A1)에 사용되는 술피드 화합물이란, 하기 일반식 (III)으로 표시되는 반응성 관능기를 갖는 술피드 화합물이다.



[0139]

[0140] 여기서 식 (III) 중의 X, Y는 적어도 한쪽이 아미노기, 카르복실기, 히드록실기, 머캅토기, 이소시아나토기, 실라놀기, 산 무수물기, 에폭시기 혹은 그들의 유도체로부터 선택되는 반응성 관능기이며, 바람직하게는 아미노기, 카르복실기, 히드록실기로부터 선택되는 반응성 관능기이다. X, Y의 어느 한쪽만이 반응성 관능기를 갖는 경우, 다른 쪽 관능기는 특별히 한정되지 않고 수소기 혹은 할로게노기를 예시할 수 있다. 또한, 술피드 화합물에 있어서의 반복수  $p$ 는 0 내지 20의 정수를 나타낸다.  $p$ 는, 바람직하게는 0 내지 15, 보다 바람직하게는 0 내지 10의 정수이다. 반복수  $p$ 가 상기 바람직한 범위이면, 환식 PPS와의 용해성이나 저점도 특성을 손상시키지는 않는다. 또한, PPS (A)의 제조 방법 (A1)에 있어서, 상이한 반복수  $p$ 를 갖는 술피드 화합물의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0141] 이러한 술피드 화합물의 구체예로서는, 비스(2-아미노페닐)술피드, 비스(3-아미노페닐)술피드, 비스(4-아미노페닐)술피드, 비스(2-카르복시페닐)술피드, 비스(3-카르복시페닐)술피드, 비스(4-카르복시페닐)술피드, 비스(2-히드록시페닐)술피드, 비스(3-히드록시페닐)술피드, 비스(4-히드록시페닐)술피드, 비스(4-히드록시-3-메틸페닐)술피드, 5,5'-티오디살리실산, 2,2',4,4'-테트라히드록시디페닐술피드 등을 들 수 있고, 이들의 올리고머도 포함한다. 이들 중에서도 반응성이나 결정성의 관점에서, 비스(4-아미노페닐)술피드, 비스(4-카르복시페닐)술피드, 비스(4-히드록시페닐)술피드 및 이들의 올리고머가 보다 바람직하게 사용된다. 또한, 이들 술피드 화합물은 1종류 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상 혼합 혹은 조합하여 사용할 수도 있다.

[0142] (3-5) 술피드화제

- [0143] PPS (A)의 제조 방법 (A2)에 사용되는 술피드화제란, 디할로겐화 방향족 화합물에 술피드 결합을 도입할 수 있는 것이면 되며, 예를 들어 알칼리 금속 황화물, 알칼리 금속 수황화물 및 황화수소를 들 수 있다.
- [0144] 알칼리 금속 황화물의 구체예로서는, 예를 들어 황화리튬, 황화나트륨, 황화칼륨, 황화루비듐, 황화세슘 및 이들 2종류 이상의 혼합물을 들 수 있고, 그 중에서도 황화리튬 및/또는 황화나트륨이 바람직하고, 황화나트륨이 보다 바람직하게 사용된다. 이들 알칼리 금속 황화물은, 수화물 또는 수성 혼합물로서, 혹은 무수물의 형태로 사용할 수 있다. 또한, 수성 혼합물이란 수용액, 혹은 수용액과 고체 성분의 혼합물, 혹은 물과 고체 성분의 혼합물을 가리킨다. 일반적으로 입수할 수 있는 저렴한 알칼리 금속 황화물은 수화물 또는 수성 혼합물이므로, 이와 같은 형태의 알칼리 금속 황화물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0145] 알칼리 금속 수황화물의 구체예로서는, 예를 들어 수황화리튬, 수황화나트륨, 수황화칼륨, 수황화루비듐, 수황화세슘 및 이들 2종류 이상의 혼합물을 들 수 있고, 그 중에서도 수황화리튬 및/또는 수황화나트륨이 바람직하고, 수황화나트륨이 보다 바람직하게 사용된다.
- [0146] 또한, 알칼리 금속 수황화물과 알칼리 금속 수산화물로부터, 반응계 중에서 제조되는 알칼리 금속 황화물도 사용할 수 있다. 또한, 미리 알칼리 금속 수황화물과 알칼리 금속 수산화물을 접촉시켜 제조한 알칼리 금속 황화물도 사용할 수 있다. 이들 알칼리 금속 수황화물 및 알칼리 금속 수산화물은 수화물 또는 수성 혼합물로서, 혹은 무수물의 형태로 사용할 수 있고, 수화물 또는 수성 혼합물이 입수의 용이함, 비용의 관점에서 바람직하다.
- [0147] 또한, 수산화리튬, 수산화나트륨 등의 알칼리 금속 수산화물과 황화수소로부터 반응계 내에서 제조되는 알칼리 금속 황화물도 사용할 수 있다. 또한, 미리 수산화리튬, 수산화나트륨 등의 알칼리 금속 수산화물과 황화수소를 접촉시켜 제조한 알칼리 금속 황화물을 사용할 수도 있다. 황화수소는 기체 상태, 액체 상태, 수용액 상태의 어떤 형태로 사용해도 지장이 없다.
- [0148] 또한, 술피드화제와 함께, 알칼리 금속 수산화물 및/또는 알칼리 토금속 수산화물을 병용하는 것도 가능하다. 알칼리 금속 수산화물의 구체예로서는, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘 및 이들 2종류 이상의 혼합물을 바람직한 것으로서 들 수 있고, 알칼리 토금속 수산화물의 구체예로서는, 예를 들어 수산화칼슘, 수산화스트론튬, 수산화바륨 등을 들 수 있고, 그 중에서도 수산화나트륨이 바람직하게 사용된다.
- [0149] 술피드화제로서, 알칼리 금속 수황화물을 사용하는 경우에는, 알칼리 금속 수산화물을 동시에 사용하는 것이 특히 바람직하지만, 이 사용량은 알칼리 금속 수황화물 1몰에 대하여 0.95몰 내지 1.50몰, 바람직하게는 1.00몰 내지 1.25몰, 더욱 바람직하게는 1.005몰 내지 1.200몰의 범위를 예시할 수 있다. 술피드화제로서 황화수소를 사용하는 경우에는 알칼리 금속 수산화물을 동시에 사용하는 것이 특히 바람직하고, 이 경우의 알칼리 금속 수산화물의 사용량은 황화수소 1몰에 대하여 2.0 내지 3.0몰, 바람직하게는 2.01 내지 2.50몰, 더욱 바람직하게는 2.04 내지 2.40몰의 범위를 예시할 수 있다.
- [0150] (3-6) 디할로겐화 방향족 화합물
- [0151] PPS (A)의 제조 방법 (A2)에 사용되는 디할로겐화 방향족 화합물로서는, p-디클로로벤젠, o-디클로로벤젠, m-디클로로벤젠, p-디브로모벤젠, o-디브로모벤젠, m-디브로모벤젠, 1-브로모-4-클로로벤젠, 1-브로모-3-클로로벤젠 등의 디할로겐화벤젠 및 1-메톡시-2,5-디클로로벤젠, 1-메틸-2,5-디클로로벤젠, 1,4-디메틸-2,5-디클로로벤젠, 1,3-디메틸-2,5-디클로로벤젠, 3,5-디클로로벤조산 등의 할로젠 이외의 치환기를 포함하는 디할로겐화 방향족 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, p-디클로로벤젠으로 대표되는 p-디할로겐화벤젠을 주성분으로 하는 할로겐화 방향족 화합물이 바람직하다. 특히 바람직하게는, p-디클로로벤젠을 80 내지 100몰% 포함하는 것이며, 더욱 바람직하게는 90 내지 100몰% 포함하는 것이다. 또한, 상이한 2종류 이상의 디할로겐화 방향족 화합물을 조합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0152] (3-7) 유기 극성 용매
- [0153] PPS (A)의 제조 방법 (A2)에 사용되는 유기 극성 용매로서, 유기 아미드 용매를 바람직하게 예시할 수 있다. 구체예로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈 등의 N-알킬피롤리돈류, N-메틸-ε-카프로락탐 등의 카프로락탐류, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 헥사메틸인산트리아미드 등으로 대표되는 아프로틱 유기 용매 및 이들의 혼합물 등이 반응의 안정성이 높기 때문에 바람직하게 사용된다. 이들 중에서도 N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논이 바람직

하고, N-메틸-2-피롤리돈이 보다 바람직하게 사용된다.

[0154] (3-8) 모노할로겐화 화합물

[0155] PPS (A)의 제조 방법 (A2)에 사용되는 모노할로겐화 화합물은, 하기 일반식 (IV)로 표시되는 반응성 관능기 W를 갖는 모노할로겐화 화합물이면 어떠한 것이든 좋지만, 반응성 관능기 W로서 아미노기, 카르복실기, 히드록실기, 산 무수물기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 실라놀기, 알콕시실란기, 혹은 그들의 유도체로부터 선택되는 관능기를 갖는 것이 바람직하고, 그 중에서도 아미노기, 카르복실기, 히드록실기를 관능기로서 갖는 것이 보다 바람직하다.



[0156]

[0157] (일반식 (IV) 중의 V는 할로젠을 나타냄)

[0158] 이러한 모노할로겐화 화합물의 구체예로서는, 2-클로로벤조산, 3-클로로벤조산, 4-클로로벤조산, 2-아미노-4-클로로벤조산, 4-클로로-3-니트로벤조산, 4'-클로로벤조페논-2-카르복실산, 2-클로로아닐린, 3-클로로아닐린, 4-클로로아닐린, 2-클로로페놀, 3-클로로페놀, 4-클로로페놀 등의 모노할로겐화 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도 중합 시의 반응성이나 범용성 등의 관점에서 4-클로로벤조산, 4-클로로아닐린, 4-클로로페놀을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, 이들 모노할로겐화 화합물은 1종류 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0159] (4) 에폭시 수지

[0160] 2관능 연결제로서 2관능 에폭시 수지를 사용하는 경우에 있어서의, 에폭시 수지의 바람직한 형태에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 일반적으로 에폭시 수지라는 용어는, 경화 전의 예비 중합체 및 예비 중합체에 경화제나 다른 성분을 배합한 조성물을 반응시켜 얻어지는 경화물의 2개의 의미로 사용되지만, 본 발명에 있어서의 에폭시 수지만, 분자 내에 에폭시기를 갖는 경화 전의 예비 중합체를 가리킨다.

[0161] 에폭시 수지는 각종 친핵제와 반응하여 화학 결합을 형성하는 것이 가능하고, 친핵제의 예로서는, 아민, 카르복실산, 알코올, 방향족 알코올, 티올, 이소시아네이트, 실라놀, 산 무수물 등을 들 수 있다. 에폭시 수지가 이들 친핵제와 반응하면, 에폭시기가 개환되어, 제2급 알코올이 생성된다.

[0162] 에폭시 수지의 수 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지에는 내열성이 요구되기 때문에, 300 이상인 것이 바람직하고, 500 이상인 것이 보다 바람직하고, 700 이상인 것이 더욱 바람직하다. 수 평균 분자량의 상한에 관해서는, 3,000 이하인 것이 바람직하고, 2,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 수 평균 분자량의 상한이 상기 바람직한 범위이면, PPS나 폴리에스테르와의 혼화성이 저하되어 블록 공중합화 반응에 기여하지 않는 에폭시 수지의 비율이 증가되지는 않는다. 또한, 에폭시 수지의 수 평균 분자량은 GPC 분석에 의해, 폴리스티렌 환산으로 산출한 값이다.

[0163] 본 발명의 에폭시 수지는 분자 내에 할로젠 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 할로젠 원자는 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자에 비하여 원자량이 크기 때문에, 에폭시 수지의 분자량이 높아져, 블록 공중합체를 제조할 때에 승화나 증발을 억제하는 것이 가능해진다. 또한, 동일한 분자량의 에폭시 수지로 비교하면, 할로젠 원자를 포함하는 에폭시 수지쪽이 분자쇄가 짧기 때문에, PPS나 열 가소성 수지의 반응성 관능기와의 반응성이 향상되어, 블록 공중합화 반응의 반응률이 향상된다. 또한, 할로젠 원자가 갖는 자기 소화성을 이용하여, PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체의 난연성을 향상시킬 수 있다. 에폭시 수지 1분자 중에 포함되는 할로젠 원자수에 대해서도 특별히 한정되지 않고 분자 중에 1개 이상 할로젠 원자를 포함하는 에폭시 수지를 사용하는 것이 가능하다.

[0164] 본 발명의 에폭시 수지 에폭시 당량의 범위는 반응시키는 PPS나 폴리에스테르의 말단 등량에 따라 적절히 설정하는 것이 가능하다. 여기서 에폭시 당량이란, 1당량의 에폭시기를 포함하는 수지의 질량을 말하며, 그 단위를 g/ep로 나타낸다. 에폭시 당량이 지나치게 작으면 에폭시 수지의 내열성이 낮아지는 점에서, 200g/ep 이상인 것이 바람직하다. 에폭시 당량의 상한에 관해서는, 3,000g/ep 이하인 것이 바람직하다. 에폭시 당량의 상한이 상기 바람직한 범위이면, 수지의 점도가 지나치게 높아져 PPS나 폴리에스테르와의 혼화성이 저하되지는 않는다.

[0165] 본 발명에서 사용되는 에폭시 수지는, 내열성을 가지며, 또한 2관능이면 특별히 한정되지 않고, 글리시딜에테르

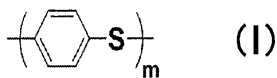
형, 글리시딜에스테르형, 올레핀 산화형(지환형) 등을 예시할 수 있다. 글리시딜에테르형 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 비스페놀 S형, 수소화 비스페놀 A형, 수소화 비스페놀 F형, 비페닐형, 나프탈렌형, 지방족의 2가 알코올이나 방향족의 2가 알코올과 에피클로로히드린 또는 β-메틸에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 에폭시 수지 및 그들이 중합한 예비 중합체, 그리고 각각의 각종 이성체나 알킬, 할로겐 치환체 등을 들 수 있다. 글리시딜에스테르형 에폭시 수지로서는, 프탈산 등의 디카르복실산이나 헥사히드로프탈산, 다이머산과, 에피클로로히드린 또는 β-메틸에피클로로히드린을 반응하여 얻어지는 에폭시 수지 및 그들이 중합한 예비 중합체, 그리고 각각의 각종 이성체나 알킬, 할로겐 치환체 등을 들 수 있다. 올레핀 산화형 에폭시 수지로서는, 공액 또는 비공액 직쇄상 디엔, 공액 또는 비공액 환상 디엔 등의 에폭시화 폴리올레핀 및 그들이 중합한 예비 중합체, 그리고 각각의 각종 이성체나 알킬, 할로겐 치환체 등을 들 수 있다. 또한, α-올레핀과, α,β-불포화 카르복실산글리시딜에스테르류를 공중합 성분으로 하는 에폭시계 함유 올레핀계 공중합체 등도 들 수 있다.

[0166] 에폭시 수지의 구체예로서는, 예를 들어 클로로화 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 브로모화 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 클로로화 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 브로모화 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 비스페놀 A 디글리시딜에테르 예비 중합체, 클로로화 비스페놀 A 디글리시딜에테르 예비 중합체, 브로모화 비스페놀 A 디글리시딜에테르 예비 중합체, 클로로화 비스페놀 F 디글리시딜에테르 예비 중합체, 브로모화 비스페놀 F 디글리시딜에테르 예비 중합체 등을 적절하게 사용할 수 있다.

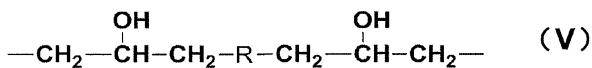
[0167] 또한, 내열성의 관점에서 브로모화 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 브로모화 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 비스페놀 A 디글리시딜에테르 예비 중합체, 브로모화 비스페놀 A 디글리시딜에테르 예비 중합체 등을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 브로모화 비스페놀 A 디글리시딜에테르 또는 브로모화 비스페놀 A 디글리시딜에테르 예비 중합체를 사용하면 블록 공중합체의 난연성을 향상시키는 효과를 발휘하기 때문에 더욱 바람직하다. 이들 에폭시 수지는 단독으로도, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0168] (5) 폴리페닐렌술퍼드-열 가소성 수지 블록 공중합체

[0169] 2관능 연결제로서 2관능 에폭시 수지를 사용하는 경우, 본 발명의 PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체를 제조 방법에 의해, 하기 일반식 (I)로 표시되는 PPS 단위와, 열 가소성 수지 단위가 제2급 알코올을 포함하는 연결기를 개재하여 결합한 열 가소성의 PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체(이하, 간단히 「에폭시 연결의 블록 공중합체」라는 경우가 있음)가 얻어진다. 여기서 블록 공중합체의 열 가소성이란, 공중합체 30mg을 300℃에서 30초간 가열했을 때에 블록 공중합체가 용융되어 유동 변형되는 것을 의미한다.



[0170] 에폭시 연결의 블록 공중합체에 함유되는 연결기는 제2급 알코올을 포함하는 것이 특징이다. 여기서 연결기란, PPS 단위 및 열 가소성 수지 단위를 연결하여 PPS와 열 가소성 수지의 블록 공중합체를 형성하는 구조를 말하며, 하기 일반식 (V)로 표시할 수 있다.



[0172] 일반식 (V) 중 R의 구조는 특별히 한정되지 않고 각종 알킬렌기나 아릴기 등임의의 기이며, R은 치환기를 포함할 수도 있다. 또한, R의 구조 중에 할로겐 원자를 포함하는 경우는, 블록 공중합체의 난연성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0174] 에폭시 연결의 블록 공중합체에 있어서는, 연결기는 에폭시 수지를 전구체로 하기 위하여, 에폭시기가 PPS 또는 열 가소성 수지와 반응하면 제2급 알코올이 생성된다. 또한, 제2급 알코올이 포함됨으로써, 블록 공중합체의 친수성이 향상되거나, 첨가제와의 접착성이 향상되거나 하는 효과를 발휘한다. 제2급 알코올을 갖는 것은, 적외 분광법(IR)이나 핵자기 공명법(NMR) 등의 방법으로 분석함으로써, 그 존재를 확인하는 것이 가능하다.

[0175] 에폭시 연결의 블록 공중합체에 있어서는, PPS 단위와 연결기가, 제2급 아민, 에스테르, 에테르, 술폰, 아마이드 및 실록산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조를 개재하여 결합하고 있는 것이 바람직하다. PPS (A)의 반응성 관능기가, 아미노기, 카르복실기, 히드록실기, 머캅토기, 이소시아나토기, 실라놀기, 산 무수물기, 에폭시기이면, PPS 단위와 연결기가 상기한 군으로부터 선택되는 구조를 개재하여 결합하게 된다.



- [0176] 또한, PPS 단위와 연결기가, 제2급 아민, 에스테르, 에테르, 술폰드, 아마이드, 실록산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조를 개재하여 결합하고 있는 것은, PPS-열 가소성 수지 블록 공중합체를 적외 분광법(IR)이나 핵자기 공명법(NMR), 질량 분석법, 에너지 분산형 X선 분광법(EDX) 등의 각종 방법으로 분석함으로써 확인하는 것이 가능하다.
- [0177] 또한, PPS 단위와 열 가소성 수지 단위는, 상기한 연결기를 개재하여 연결 되는 것뿐만 아니라, 각 단위의 반복에서 유래하는 말단 구조끼리 직접 연결되는 경우가 있어도 된다. 또한, PPS 단위나 열 가소성 수지 단위는 블록 공중합체 1분자 중에 복수 존재하고 있어도 된다. 즉, 디블록 공중합체나 트리블록 공중합체 뿐만 아니라, 테트라블록 이상의 멀티블록 공중합체여도 된다.
- [0178] 에폭시 연결의 블록 공중합체의 수 평균 분자량은, 블록 공중합체를 형성하는 열 가소성 수지의 구조에 따라 상이하기 때문에, 일률적으로는 규정할 수 없지만, 10,000 이상인 것을 예시할 수 있고, 15,000 이상인 것이 바람직하고, 20,000 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 그의 상한으로서는 2,000,000 이하인 것을 예시할 수 있고, 1,000,000 이하인 것이 바람직하고, 500,000 이하인 것을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 블록 공중합체의 수 평균 분자량이 상기 범위에 있음으로써, 블록 공중합체의 물성이 양호해진다. 또한, 본 발명의 블록 공중합체는 단봉성의 분자량 분포를 나타내는 것도 바람직한 형태이다. 또한, 여기에서의 수 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 폴리스티렌 환산으로 산출한 값이다.
- [0179] **실시예**
- [0180] 이하에 본 발명을 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0181] A. 분자량의 측정
- [0182] PPS의 분자량은 크기 배제 크로마토그래피(SEC)의 일종인 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 폴리스티렌 환산으로 수 평균 분자량(Mn)과 중량 평균 분자량(Mw)을 산출했다. GPC의 측정 조건을 이하에 기재한다.
- [0183] 장치: 셴슈 가가쿠 SSC-7100
- [0184] 칼럼명: 셴슈 가가쿠 GPC3506
- [0185] 용리액: 1-클로로나프탈렌
- [0186] 검출기: 시차 굴절률 검출기
- [0187] 칼럼 온도: 210℃
- [0188] 프리(pre) 항온조 온도: 250℃
- [0189] 펌프 항온조 온도: 50℃
- [0190] 검출기 온도: 210℃
- [0191] 유량: 1.0mL/min
- [0192] 시료 주입량: 300 μL(슬러리상: 약 0.2중량%)
- [0193] B. 폴리에스테르의 추출물의 분석
- [0194] 폴리에스테르의 추출은, 블록 공중합체의 반응 생성물 1.00g을 용융 프레스하여 두께 100μm 이하의 필름상으로 한 후, 동결 분쇄하여 분말상으로 했다. 계속해서, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로판올(HFIP)을 30g 첨가하고, 50℃의 오일 베스를 사용하여 3시간 환류함으로써, 블록 공중합체 중에 잔존하는 미반응의 폴리에스테르를 HFIP 중에 용출시켰다. 3시간의 가열 교반 후, 평균 그물눈 0.45μm의 멤브레인 필터를 사용하여 여과를 행하여, HFIP 가용 성분과 불용 성분을 분리 회수했다. 불용 성분을 80℃에서 밤새 진공 건조했다. 얻어진 각 건조 고체의 중량을 측정하여, 추출 전후의 중량으로부터 이하의 식에 의해 폴리에스테르의 추출물을 산출했다.
- [0195] 폴리에스테르의 추출물(중량%)=블록화 반응 후 중량(g)/블록화 반응 전 중량(g)×100
- [0196] C. 폴리에스테르의 알칼리 감량률의 측정
- [0197] PPS-폴리에스테르 블록 공중합체를 알칼리 수용액으로 가수분해 처리했을 때의 알칼리 감량률은 다음 식에 의해 산출했다.

- [0198] 알칼리 감량률(중량%)= $\frac{((\text{알칼리 가수분해 전의 중량(g)})-(\text{알칼리 가수분해 후의 중량(g)}))}{(\text{알칼리 가수분해 전의 중량(g)})} \times 100$
- [0199] D. 주사형 전자 현미경의 관찰
- [0200] 프레스 필름의 표면 및 단면의 관찰은, 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀러지즈제 S-5500)을 사용하여, 백금팔라듐으로 스퍼터링 처리한 시료를 관찰했다.
- [0201] E. 막 두께의 측정
- [0202] 주사형 전자 현미경에 의해 관찰한 다공질체의 임의의 10개소의 단면 두께의 평균값을 막 두께로 했다.
- [0203] F. 평균 구멍 직경의 측정
- [0204] PPS 다공질체를 크로스 섹션 폴리서법(CP법)에 의해 형성시킨 임의의 단면 10점을 배울 10만배의 주사형 전자 현미경으로 관찰했을 때, 각각의 관찰 화상에 있어서의 공공의 직경을 측정하여, 그의 평균값을 평균 구멍 직경으로 했다.
- [0205] G. 공공률의 측정
- [0206] 직경 20mm, 두께 50 $\mu$ m의 원반상의 PPS 다공질체를 제작하고, 다음 식에 의해 공공률을 산출했다.
- [0207]  $\text{공공률}(\%) = \frac{(\text{겉보기의 부피}-\text{실체의 부피})}{\text{겉보기의 부피}} \times 100$
- [0208] 여기서, 겉보기의 부피 및 실체의 부피는 다음 식에 의해 산출했다.
- [0209]  $\text{겉보기의 부피}(\text{m}^3) = \text{잘라낸 막의 면적}(\text{m}^2) \times \text{막 두께}(\text{m})$
- [0210]  $\text{실체의 부피}(\text{m}^3) = \frac{\text{다공질체의 중량}(\text{g})}{\text{재질의 비중}(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})}$
- [0211] H. 인장 강도의 측정
- [0212] 인장 강도 측정법으로서, 텐실론 인장 시험기(도요 볼드윈제 UTM-4L)를 사용했다. PPS 다공질체로부터 길이 50mm, 폭 10mm의 직사각형의 샘플을 잘라내고, 25 $^{\circ}$ C 습도 65%의 분위기 하에서 인장 속도 300mm/분으로 인장 강도를 측정했다.
- [0213] I. 물의 투과 유량의 측정
- [0214] 물의 투과 유량은, 시트상의 PPS 다공질체(직경 40mm, 두께 50 $\mu$ m)를 감압 여과용의 스테인리스 셀에 끼워 고정하고, JIS K 3831(1990)의 감압 여과 시험에 준거하여 실시했다. 시험액으로서 이온 교환수 500mL을 사용하여, 게이지압 -10kPa로 이온 교환수의 전량이 셀을 통과했을 때의 시간을 측정하여, 이온 교환수의 유량을 산출했다. 여기서, 동일한 수준으로부터 제작한 별도의 PPS 다공질체로 3회 측정하여, 그의 평균값을 PPS 다공질체의 물의 투과 유량으로 했다.
- [0215] J. 에폭시 수지의 중량 유지율의 분석
- [0216] 에폭시 수지의 중량 유지율의 분석은, 세이코 인스트루먼트제 TG-DTA 장치를 사용하여, 90 $^{\circ}$ C/분으로 300 $^{\circ}$ C까지 승온 후, 300 $^{\circ}$ C에서 10분간 유지했다. 그리고 측정 후의 중량을 측정하여, 다음 식에 의해 중량 유지율을 산출했다.
- [0217]  $\text{중량 유지율}(\text{중량}\%) = \frac{\text{측정 후 중량}(\text{g})}{\text{측정 전 중량}(\text{g})} \times 100$
- [0218] [참고예 1] 환식 PPS의 제조
- [0219] 교반기를 구비한 스테인리스제 오토클레이브에, 수황화나트륨의 48중량% 수용액을 14.03g(0.120몰), 96% 수산화나트륨을 사용하여 제조한 48중량% 수용액 12.50g(0.144몰), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 615.0g(6.20몰) 및 p-디클로로벤젠(p-DCB) 18.08g(0.123몰)을 투입했다. 반응 용기 내를 충분히 질소 치환한 후, 질소 가스 하에서 밀봉했다.
- [0220] 회전 속도 400rpm으로 교반하면서, 실온으로부터 200 $^{\circ}$ C까지 약 1시간에 걸쳐 승온했다. 이 단계에서, 반응 용기 내의 압력은 게이지압으로 0.35MPa이었다. 계속하여 200 $^{\circ}$ C부터 270 $^{\circ}$ C까지 약 30분에 걸쳐 승온했다. 이 단계의 반응 용기 내의 압력은 게이지압으로 1.05MPa이었다. 270 $^{\circ}$ C에서 1시간 유지한 후, 실온 근방까지 급냉하고 나서 내용물을 회수했다.



- [0221] 얻어진 내용물을 가스 크로마토그래피 및 고속 액체 크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 단량체의 p-DCB의 소비율은 93%, 반응 혼합물 중의 황 성분이 모두 환식 PPS로 전화한다고 가정한 경우의 환식 PPS 생성율은 18.5%인 것을 알 수 있다.
- [0222] 이어서, 얻어진 내용물 500g을 약 1,500g의 이온 교환수로 희석한 뒤에 평균 그물눈 10 내지 16 $\mu$ m의 유리 필터로 여과했다. 필터 위에 잔존한 성분을 약 300g의 이온 교환수로 분산시키고, 70 $^{\circ}$ C에서 30분 교반하고, 다시 상기 마찬가지로 여과를 행하는 조작을 총 3회 행하여, 백색 고체를 얻었다. 이것을 80 $^{\circ}$ C에서 밤새 진공 건조에 처하여, 건조 고체를 얻었다. 얻어진 건조 고체를 원통 여과지에 투입하고, 용제로서 클로로포름을 사용하여 약 5시간 속슬렛 추출을 행함으로써 고휘분에 포함되는 저분자량 성분을 분리했다.
- [0223] 추출 조작 후에 원통 여과지 내에 잔류된 고휘 성분을 70 $^{\circ}$ C에서 밤새 진공 건조하여 오프 화이트색의 고체를 약 6.98g 얻었다. 분석의 결과, 적외 분광 분석에 있어서의 흡수 스펙트럼으로부터 이것은 PPS 구조를 포함하는 화합물이며, 또한 중량 평균 분자량은 6,300이었다.
- [0224] 클로로포름 추출 조작으로 얻어진 추출액으로 용매를 제거한 후, 약 5g의 클로로포름을 첨가하여 슬러리를 제조하고, 이것을 약 300g의 메탄올에 교반하면서 적하했다. 이것에 의해 얻어진 침전물을 여과 회수하고, 70 $^{\circ}$ C에서 5시간 진공 건조를 행하여, 1.19g의 백색 고체를 얻었다. 이 백색 분말은 적외 분광 분석에 있어서의 흡수 스펙트럼으로부터 페닐렌술퍼드 단위를 포함하는 화합물인 것을 확인했다. 또한, 고속 액체 크로마토그래피에 의해 성분 분할한 성분의 매스 스펙트럼 분석(장치: 히타치계 M-1200H), MALDI-TOF-MS에 의한 분자량 정보로부터, 이 백색 분말은 p-페닐렌술퍼드 단위를 주요 구성 단위로 하고 반복 단위수 4 내지 13의 환식 화합물을 약 98중량% 더 포함하고, 본 발명에 있어서의 PPS (A)의 제조에 적절하게 사용되는 환식 PPS 혼합물인 것을 알 수 있다. 또한, GPC 측정을 행한 결과, 환식 PPS 혼합물은 실온에서 1-클로로나프탈렌에 전용(全溶)이며, 중량 평균 분자량은 900이었다.
- [0225] [참고예 2] 아미노기 말단 PPS의 제조 방법
- [0226] 참고예 1에 기재한 방법에 의해 얻어지는 환식 PPS 혼합물 20g에, PPS 단위 1몰에 대하여, 비스(4-아미노페닐)술퍼드를 0.80g(2.0몰%) 혼합한 분말을, 유리제 앰플에 투입하고, 앰플 내를 질소로 치환했다. 320 $^{\circ}$ C로 온도를 조절된 전기로 내에 앰플을 설치하고 120분간 가열한 후, 앰플을 취출하여 실온까지 냉각하여 흑색 고체를 얻었다. 생성물은 1-클로로나프탈렌에 250 $^{\circ}$ C에서 전용이었다. HPLC 측정의 결과, 환식 PPS의 PPS로의 전화율은 97.0%인 것을 알 수 있다.
- [0227] GPC 측정의 결과, 환식 PPS에서 유래하는 피크와 생성된 PPS의 피크를 확인할 수 있고, 얻어진 PPS의 수 평균 분자량은 16,000, 중량 평균 분자량은 26,000, 분산도는 1.62인 것을 알 수 있었다. 또한, PPS 구조 단위 1몰당에 대한 아미노기 함유량은 0.6몰%이었다.
- [0228] [참고예 3] 카르복실기 말단 PPS의 제조 방법
- [0229] 비스(4-카르복시페닐)술퍼드를 0.5몰%, 반응 시간을 120분으로 한 것 이외는 참고예 2와 마찬가지로 실시하여, 흑색 고체를 얻었다. 생성물은 1-클로로나프탈렌에 250 $^{\circ}$ C에서 전용이었다. HPLC 측정의 결과, 환식 PPS의 PPS로의 전화율은 96.2%인 것을 알 수 있었다. GPC 측정의 결과, 환식 PPS에서 유래하는 피크와 생성된 PPS의 피크를 확인할 수 있고, 얻어진 PPS의 수 평균 분자량은 17,000, 중량 평균 분자량은 35,000, 분산도는 2.06인 것을 알 수 있었다. 또한, PPS 구조 단위 1몰당에 대한 카르복실기 함유량은 0.37몰%이었다.
- [0230] [참고예 4] 폴리에틸렌테레프탈레이트의 제조 방법
- [0231] 테레프탈산디메틸 100중량부와 에틸렌글리콜 60중량부, 얻어지는 중합체 100g에 대하여 마그네슘 원자 환산으로 0.05mmol의 아세트산마그네슘을, 150 $^{\circ}$ C, 질소 분위기 하에서 용융 후, 교반하면서 240 $^{\circ}$ C까지 4시간에 걸쳐 승온하고, 메탄올을 유출시켜, 에스테르 교환 반응을 행하여, 비스(히드록시에틸)테레프탈레이트(BHT)를 얻었다.
- [0232] BHT를 시험관에 투입하고, 250 $^{\circ}$ C에서 용융 상태를 유지한 후, 얻어지는 중합체 100g당 안티몬 원자 환산으로 0.2mmol의 삼산화안티몬, 얻어지는 중합체 100g당 인 원자 환산으로 0.1mmol의 인산트리메틸을 첨가했다. 각 화합물을 투입 후 5분 경과한 후에 반응을 개시했다. 반응기 내를 250 $^{\circ}$ C로부터 290 $^{\circ}$ C까지 60분에 걸쳐 서서히 승온함과 함께, 압력을 상압으로부터 40Pa까지 60분에 걸쳐 감압하고, 290 $^{\circ}$ C, 40Pa로 200분간 중합 반응시켰다. 중합 반응 종료 후, 용융물을 스트랜드상으로 도출하여 냉각 후, 즉시 커팅하여 폴리에틸렌테레프탈레이트의 펠릿을 얻었다. 얻어진 폴리에틸렌테레프탈레이트의 고유 점도를 측정된 결과, 0.69dL/g이었다.

- [0233] [실시에 1]
- [0234] 교반기, 진공 교반기, 질소 흡입관을 구비한 시험관에, 참고예 2에 기재된 방법에 의해 얻어지는 아미노기 말단 PPS를 50중량부, 참고예 4에 기재된 방법에 의해 얻어지는 폴리에틸렌테레프탈레이트를 50중량부, 그리고 에폭시 수지로서 2관능 에폭시 수지인 브로모화 비스페놀 A 디글리시딜에테르(시그마 알드리치제, 에폭시 당량 350 내지 450, 중량 유지율 95.3중량%) 7중량부를 측량하고, 시험관 내를 밀봉한 후, 질소 치환했다. 계속해서, 시험관을 300℃의 오일 배스 중에 넣고, 5분간 정치하여 수지를 용융한 후, 교반했다. 교반 개시 5분 후에 교반을 정지하고, 시험관을 급냉시킴으로써 생성물을 회수했다.
- [0235] GPC 측정의 결과, 생성물의 크로마토그램은 단봉성이며 수 평균 분자량은 42,000, 중량 평균 분자량은 83,000이며, 반응에 사용한 PPS의 블록 공중합체화에 의한 고분자량화를 확인했다. 또한, 얻어진 PPS-폴리에틸렌테레프탈레이트 블록 공중합체를 동결 분쇄하고, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로판올(HFIP)로 추출 처리한 결과, 블록 공중합체 중에 포함되는 미반응의 폴리에틸렌테레프탈레이트는 첨가한 폴리에틸렌테레프탈레이트에 대하여 30중량%이었다.
- [0236] 이어서, 얻어진 PPS-폴리에틸렌테레프탈레이트 공중합체를 용융 프레스하여 필름(두께 50 $\mu$ m)을 제작했다. 계속해서 7M의 수산화나트륨 수용액에 80℃에서 4시간 침지 처리하여 폴리에틸렌테레프탈레이트를 가수분해 제거하고, 이온 교환수로 3회 세정하고, 100℃에서 3시간 진공 건조하여 PPS 다공질체를 얻었다. PPS 다공질체의 분자량을 GPC로 측정한 바, 수 평균 분자량은 16,000, 중량 평균 분자량은 26,000이었다. 또한, 가수분해 처리 전후의 거시적인 형태가 변화하지 않고, 가수분해 처리에 의한 블록 공중합체의 중량 감소율은 46중량%이었다.
- [0237] 주사형 전자 현미경으로 PPS 다공질체의 표면 및 단면을 관찰한 바, 모두 다공 구조가 관찰되었다. 또한, 표면을 배율 1,300배로 관찰한 바, 다공 영역과 무공 영역이 모두 관찰되고, 관찰된 시야 전체에 대한 다공 영역의 평균 면적률은 55%이었다. 무공 영역은 관찰한 화상에 있어서 연속되어 있었다. 또한, PPS 다공질체의 평균 구멍 직경은 0.25 $\mu$ m, 공공률은 47%이었다. 얻어진 PPS 다공질체의 인장 강도 및 물의 투과 유량을 표 1에 나타낸다. 인장 강도가 높고, 또한 물의 투과 유량이 큰 것을 알 수 있었다.
- [0238] [실시에 2]
- [0239] 참고예 3에 기재된 방법에 의해 얻어지는 카르복실기 말단 PPS를 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 블록 공중합체를 얻었다. GPC 측정의 결과, 생성물의 크로마토그램은 단봉성이며 수 평균 분자량은 37,000, 중량 평균 분자량은 72,000이었다. 또한, 얻어진 블록 공중합체를 HFIP로 추출 처리한 결과, 블록 공중합체 중에 포함되는 미반응의 폴리에틸렌테레프탈레이트는 첨가한 폴리에틸렌테레프탈레이트에 대하여 38중량%이었다. 다음에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 가수분해 처리하여 다공화된 바, 처리 전후의 거시적인 형태가 변화하고 있지 않고, 가수분해 처리에 의한 블록 공중합체의 중량 감소율은 38중량%이었다.
- [0240] 주사형 전자 현미경으로 PPS 다공질체의 표면을 배율 1,300배로 관찰한 바, 다공 영역과 무공 영역이 모두 관찰되고, 관찰된 시야 전체에 대한 다공 영역의 평균 면적률은 52%이었다. 무공 영역은 관찰한 화상에 있어서 연속되어 있었다. 또한, PPS 다공질체의 평균 구멍 직경은 0.22 $\mu$ m, 공공률은 48%이었다. 얻어진 PPS 다공질체의 인장 강도 및 물의 투과 유량을 표 1에 나타낸다.
- [0241] [실시에 3]
- [0242] 아미노기 말단 PPS를 35중량부, 폴리에틸렌테레프탈레이트 65중량부, 브로모화 비스페놀 A 디글리시딜에테르를 7중량부로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 블록 공중합체를 얻었다. 또한, 얻어진 블록 공중합체를 HFIP로 추출 처리한 결과, 블록 공중합체 중에 포함되는 미반응의 폴리에틸렌테레프탈레이트는 첨가한 폴리에틸렌테레프탈레이트에 대하여 43중량%이었다. 다음에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 가수분해 처리하여 다공화된 바, 가수분해 처리 전후의 거시적인 형태가 변화하고 있지 않고, 가수분해 처리에 의한 블록 공중합체의 중량 감소율은 48중량%이었다.
- [0243] 주사형 전자 현미경으로 PPS 다공질체의 표면을 배율 1,300배로 관찰한 바, 다공 영역과 무공 영역이 모두 관찰되고, 관찰된 시야 전체에 대한 다공 영역의 평균 면적률은 58%이었다. 무공 영역은 관찰한 화상에 있어서 연속되어 있었다. 또한, PPS 다공질체의 평균 구멍 직경은 0.38 $\mu$ m, 공공률은 62%이었다. 얻어진 PPS 다공질체의 인장 강도 및 물의 투과 유량을 표 1에 나타낸다.
- [0244] [실시에 4]
- [0245] 아미노기 말단 PPS를 65중량부, 폴리에틸렌테레프탈레이트 35중량부, 브로모화 비스페놀 A 디글리시딜에테르를

7중량부로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 블록 공중합체를 얻었다. 또한, 얻어진 블록 공중합체를 HFIP로 추출 처리한 결과, 블록 공중합체 중에 포함되는 미반응의 폴리에틸렌테레프탈레이트는 첨가한 폴리에틸렌테레프탈레이트에 대하여 26중량%이었다. 다음에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 가수분해 처리하여 다공화된 바, 가수분해 처리 전후의 거시적인 형태가 변화하고 있지 않고, 가수분해 처리에 의한 블록 공중합체의 중량 감소율은 27중량%이었다.

[0246] 주사형 전자 현미경으로 PPS 다공질체의 표면을 배율 1,300배로 관찰한 바, 다공 영역과 무공 영역이 모두 관찰되고, 관찰된 시야 전체에 대한 다공 영역의 평균 면적률은 41%이었다. 무공 영역은 관찰한 화상에 있어서 연속되어 있었다. 또한, PPS 다공질체의 평균 구멍 직경은 0.20 $\mu$ m, 공공률은 39%이었다. 얻어진 PPS 다공질체의 인장 강도 및 물의 투과 유량을 표 1에 나타낸다.

[0247] [비교예 1]

[0248] 시판되고 있는 PPS(도레이제 "토렐리나(등록 상표) E2088")와, 참고예 1에서 제조한 환식 PPS 올리고머를 각각 50중량부씩 혼합하고, 립 간격 0.2mm로 조정된 T-다이 부착 2축 용융 혼련기 HK-25D(파카 코포레이션제)에 제공하고, 300 $^{\circ}$ C에서 용융 제막을 실시했다. 드럼 온도를 60 $^{\circ}$ C로 하고, 권취 속도를 조정함으로써, 두께 150 $\mu$ m의 PPS 중합체/환상 PPS 올리고머 혼합물 필름을 제작했다. 얻어진 필름을 직경 5cm의 원 형상으로 잘라내고, 100 $^{\circ}$ C의 N-메틸-2-피롤리돈 100ml에 12시간 침지하여, 환상 PPS 올리고머를 용해 제거했다. N-메틸-2-피롤리돈 20ml로 세정하고, 계속하여 이온 교환수로 3회 세정을 반복한 후, 100 $^{\circ}$ C에서 3시간 진공 건조하여 PPS 다공질 필름을 제작했다. 주사형 전자 현미경으로 PPS 다공질체의 표면을 배율 1,300배로 관찰한 바, 균일한 다공 영역만 관찰되고, 실질적으로 무공 영역은 존재하지 않았다. 또한, PPS 다공질체의 평균 구멍 직경은 0.002 $\mu$ m, 공공률은 50%이었다. 얻어진 PPS 다공질체의 인장 강도 및 물의 투과 유량을 표 1에 나타낸다. 물의 투과 유량은 높지만, 인장 강도가 낮았다.

[0249] [비교예 2]

[0250] 질소 치환한 오토클레이브에 시판되고 있는 PPS(도레이제 "토렐리나(등록 상표) E2088")를 17중량부, 디에틸렌 글리콜을 10중량부, N-메틸-2-피롤리돈을 73중량부 투입하고, 250 $^{\circ}$ C의 가압 조건 하에서 용해했다. 이 용액을 슬릿형의 구금을 사용하여 235 $^{\circ}$ C에서 토출하고, 공기 중을 22mm 통과한 후, NMP 60중량%의 응고욕 중으로 유도하여 PPS 필름을 얻었다.

[0251] 주사형 전자 현미경으로 PPS 다공질체의 표면을 배율 1,300배로 관찰한 바, 표면에 공공은 관찰되지 않았다. 또한, PPS 다공질체의 평균 구멍 직경은 6 $\mu$ m, 공공률은 45%이었다. 얻어진 PPS 다공질체의 인장 강도 및 물의 투과 유량을 표 1에 나타낸다. 인장 강도는 높지만, 투과 유량이 작았다.

[0252] [비교예 3]

[0253] 2관능 에폭시 수지를 첨가하지 않은 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 PPS/폴리에틸렌테레프탈레이트 블렌드의 프레스 필름을 제작하고, 알칼리 가수분해 처리를 행했다. 알칼리 처리에 있어서의 중량 감소율은 0 중량%이며, 또한 가수분해 처리 전후의 거시적인 형태가 변화하지 않은 점에서, 가수분해 전의 PPS-폴리에틸렌테레프탈레이트 블록 공중합체는 PPS가 바다 성분, 폴리에틸렌테레프탈레이트가 섬 성분인 해도 구조이며, 알칼리 처리 후에 있어서도 폴리에틸렌테레프탈레이트가 분해 제거되지 않았다.

[0254] 주사형 전자 현미경으로 알칼리 처리 후의 프레스 필름의 표면을 배율 1,300배로 관찰한 바, 표면 및 단면에 공공은 관찰되지 않았다. 얻어진 PPS 다공질체의 인장 강도 및 물의 투과 유량을 표 1에 나타낸다.

표 1

	연속 다공 영역 의 평균 면적률 (%)	평균 구멍 직경 (D) ( $\mu\text{m}$ )	공공률 (%)	인장 강도 (Mpa)	물 투과 계수 ( $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )
실시예 1	55	0.25	47	63	180
실시예 2	52	0.22	48	58	121
실시예 3	58	0.38	62	54	274
실시예 4	41	0.20	39	66	105
비교예 1	100	0.002	50	48	325
비교예 2	0	6.00	45	68	0
비교예 3	0	-	-	35	0

[0255]

**산업상 이용가능성**

[0256]

본 발명의 폴리페닐렌술퍼드 다공질체는 내열성, 내약품성, 기계 특성, 투과 성능이 우수한 기능성 재료로서 여러 분야에 이용할 수 있다. 예를 들어, 분리막을 비롯하여, 전지 세퍼레이터, 버그 필터, 경량 구조재, 투석막, 촉매 담체, 단열재, 보온재, 완충재, 흡착재, 저유전율 재료 등의 용도로 널리 검토할 수 있다. 또한, 다른 소재와 복합화함으로써 각종 성능을 양립시키는 것도 가능하다.

**부호의 설명**

[0257]

- 1: 다공 영역
- 2: 무공 영역

도면

도면1

