

SO₃로 술폰화된 Polyphenylene Sulfide의 이온교환능

손원근·문선모·백중현*·김동철**·박정기***·송해영†

충남대학교 고분자공학과, *재료공학과, **섬유공학과, ***한국과학원 화학과
(1995년 2월 27일 접수)

Ion Exchange Capacity of Poly(phenylene sulfide) Sulfonated with Sulfur Trioxide

Won Gun Son, Sun Mo Moon,

Joong Hyun Baek*, Dong Chul Kim**, Jung Ki Park***, and Hae Young Song†

Dept. of Polymer Science & Engineering, *Dept. of Materials Engineering,

**Dept. of Textile Engineering, Chung Nam National University, Daejeon, 305-764, Korea

***Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Daejeon, 305-701, Korea

(Received February 27, 1995)

요약 : Sulfonated polyphenylene sulfide (S-PPS)는 poly(phenylene) sulfide (PPS)를 액체 SO₃로 술폰화하여 합성하였으며 1140~1280 cm⁻¹의 영역에서 방향족 술폰산의 술폰산기에 의한 강한 흡수대에 의하여 확인되었다. 수용성 S-PPS와 불용성 S-PPS의 이온교환용량은 각각 3.231 meq/g과 2.866 meq/g이었다. 불용성 S-PPS는 경화온도가 증가할수록 이온교환용량과 술폰산기의 IR흡광도는 감소하였다. 그리고 금속이온 흡착능과 인접 페닐기간의 가교결합 형성에 관하여 논의하였다.

Abstract : Sulfonated poly(phenylene sulfide) (S-PPS) was prepared by the reaction of poly(phenylene sulfide) (PPS) with sulfur trioxide. The sulfonation was confirmed by the high intensity band of the SO₃H group at 1140~1280 cm⁻¹. The ion exchange capacity of soluble S-PPS and insoluble S-PPS was 3.231 meq/g and 2.866 meq/g, respectively. The ion exchange capacity and IR absorbance of SO₃H group of S-PPS were decreased as the curing temperature was increased. In addition, the adsorption of S-PPS for metal ions and the formation of crosslinkage between neighbouring phenyl rings of S-PPS were discussed.

Keywords : ion exchange capacity, sulfonated poly(phenylene sulfide).

서론

초기의 양이온 교환수지는 페놀-포름알데히드의 축합체에 술폰산 또는 카르복실산으로 산성기를 도입하여 이온교환수지를 제조하였으나¹ 이들은 화학적, 물리적으로 안정하지 못하고 구상의 성형성이 좋지 않으므로, 현재 강산성 양이온 교환수지의 대부분은 가교화되고 술폰화된 폴리스티렌이다.^{2,3} 이

들은 화학적으로는 안정하지만 150℃ 이하에 사용될 수 있다. 주쇄에 페닐기를 함유하고 있는 보다 열적으로 안정한 이온교환수지를 합성하기 위해 여러가지로 시도되었다. 이들 보고문 중에서 술폰화된 poly(2,6-dimethylphenylene oxide)는 이온교환수지로써 이용될 수 있다고 주장하고 있으며,^{4,5} Noshay⁶는 술폰화된 polysulfone을 합성하여 구조, 열적거동, 기계적성질 등을 상세하게 조사하였

으며 그밖의 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리이미드 등은 문헌상으로 언급되었다.⁷⁻⁹

Montoneri 등^{10,11}은 polyphenylene sulfide (PP-S)를 dichloroethane-SO₂ 혼합용액에서 액체 SO₃와 반응시켜 술폰화된 PPS를 합성하여 고체상의 이온전도체로서의 활용에 관하여 연구를 하였으며, Giuffre¹²와 Schoch^{13,14} 등은 SO₃로 doping한 PPS는 전기전도도가 10⁴~10⁵ S/cm임을 보고하였다. Polyphenylene sulfide (PPS)는 주쇄에 rigid한 1,4-phenylene ring과 sulfide결합으로 구성되어 있어 우수한 화학적, 열적, 전기적 특성을 가지고 있는 중요한 엔지니어링 플라스틱이다.^{15,16} 그러므로 PPS는 열안정성 이온교환수지의 기질로 이용될 수 있어 필자는 PPS의 전구물질인 poly[methyl(4-phenylthio) phenylsulfonium] trifluoromethane sulfonate를 발연황산으로 술폰화하여 polyphenylene sulfide sulfonic acid를 합성하여 열안정성 이온교환체로서의 성질에 관하여 발표하였다.¹⁹

본 연구에서는 액체 SO₃로 술폰화된 polyphenylene sulfide (S-PPS)를 합성한 후 IR 스펙트럼 분석에 의하여 술폰산기의 도입여부를 확인하였고 열분석, 이온교환용량 및 금속이온 흡착능 등을 통하여 양이온교환수지로서의 성질을 알아보았다.

실 험

시약 및 기구. Poly(phenylene sulfide)는 Aldrich Chemical Co.의 제품을 Soxhlet장치를 이용하여 THF로 정제하여 사용하였고 발연황산은 E. Merck Co.의 65% SO₃를 사용하였다. 기타 다른 시약들은 일급시약을 사용하였다.

Sulfonated Polyphenylene Sulfide (S-PPS)의 합성. 발연황산 200 mL를 둥근 플라스크에 넣고 80℃로 가열하여 발연황산으로부터 발생하는 SO₃가스를 증류장치를 통해 환류냉각기 및 교반기가 장치된 500 mL 삼구플라스크에 액화시켰다. 그리고 PPS 5 g을 넣고 교반하면서 40℃에서 24

시간 동안 반응시켰고 반응후 미반응 SO₃는 100℃에서 증발시켰다. 그리고 수용성 부분과 불용성 부분을 glass filter로 분리한 후 불용성 S-PPS를 증류수로 세척하여 진공 건조하였고, 수용성 부분은 감압증류한 후 진공 건조하였다.

기기분석. 합성된 수지의 구조를 확인하기 위해 MIDAX FT-IR Spectrometer (USA)를 사용하여 KBr법 (시료와 KBr의 비:1/100)으로 측정하였고, TG 분석은 Du Pont사의 모델명 910S를 사용하여 승온속도 10℃/min로 30℃에서 550℃까지 관찰하였으며, 원자 흡수 스펙트럼 분석은 금속이온의 흡착정도를 확인하기 위하여 Thermo Jarrel Ash사의 Model Smish Hiftje 8000인 Atomic Absorption Spectrometer를 사용하여 분석하였다.

이온교환용량 측정. 수용성 S-PPS는 0.2 g을 10 meq의 NaCl을 포함하는 100 mL 수용액에 녹이고 PE병에서 24시간 방치한 후 상등액 20 mL를 취하여 0.1N-NaOH 표준용액으로 적정하여 계산하였다. 불용성 S-PPS는 이 수지 0.5 g을 취량하여 5% NaCl을 포함하는 100 mL의 0.1N-NaOH 용액에 넣은 후 24시간 방치한 후 상등액 20 mL를 취하여 0.1N-HCl 표준용액으로 적정하고, 다음식에 의하여 이온교환량을 계산하였다.¹⁹

이온교환용량 (meq/g) =

$$\frac{(100 \times C_{\text{NaOH}}) - 5(C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{\text{수지의 무게} \times \% \text{건조수지} / 100}$$

여기서 C_{NaOH}는 NaOH의 노르말 농도이며 C_{HCl} 및 V_{HCl}은 각각 염산용액의 노르말 농도와 소비된 염산용액의 mL 수를 나타낸다.

금속이온 흡착능.

Na이온과 K이온: 불용성 S-PPS 0.2 g을 PE병에 넣고 여기에 0.01M-NaCl 및 KCl 수용액 100 mL를 각각 넣고 24시간 동안 가끔 흔들어 주면서 방치한 후 상등액 20 mL를 취하여 0.1N-NaOH 표준용액으로 적정하였다.

Ba(II): NH₄OH-NH₄Cl 완충용액을 가하여 pH 11을 만들고 PC (Phthalein Complexone)지시약

을 사용하여 용액의 색이 적색에서 무색으로 될 때까지 0.01M-EDTA (ethylene diaminetetraacetic acid) 표준용액으로 적정하였다.¹⁷

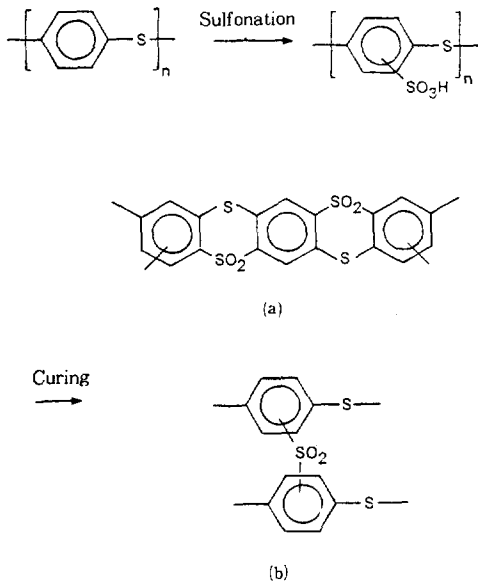
Ca(II) : NaHCO₃-NaOH 완충용액을 가하여 pH 12.5를 만들고 Calcon 지시약을 사용하여 용액의 색이 분홍색에서 푸른색으로 될 때까지 0.01M-EDTA 표준용액으로 적정하였다.¹⁸

결과 및 고찰

IR 스펙트럼 분석. Scheme 1과 같이 합성한 S-PPS의 구조는 Fig. 1의 IR스펙트럼에 의해 확인하였다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 술폰산기가 도입되지 않은 PPS는 1140~1280 cm⁻¹ 영역, 1060, 910 및 650 cm⁻¹에서 흡수대가 관측되지 않는다. 그러나 Fig. 1의 (b) 수용성 S-PPS와 (c) 불용성 S-PPS에서 보는 바와 같이 모두 페닐기에 결합한 술폰산기에 의한 흡수대가 1140~1280와 910 cm⁻¹

에서 나타났으며,¹⁴ 또한 S-O에 의한 650 cm⁻¹ 흡수대와 SOH의 S-O 신축진동에 기인되는 흡수대가 1700 cm⁻¹에서 생긴 것으로 보아 술폰산기가 도입된 S-PPS의 구조임을 확인할 수 있었다.¹³

이온교환 용량. 수용성 S-PPS의 이온교환용량은 3.231 meq이었고 불용성 S-PPS수지의 이온교환용량은 Table 1과 같다. 수용성 S-PPS의 이온교환용량 값이 불용성 S-PPS보다 큰 값을 갖는 것은 수용성 S-PPS가 불용성 S-PPS보다 술폰산기의 도입이 많기 때문이다. 또한 경화온도가 높아질수록 불용성 S-PPS의 이온교환용량은 감소하며, 특히 250°C에서 이온교환용량이 크게 감소하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 경화 온도가 증가함에 따라 술폰산기에 의한 1140~1280 cm⁻¹ 영역의 흡광도가 감소하였으며, 100% 투과한 IR 흡광도를 base-line법으로 계산한 결과를 Table 2에



Synthetic process of S-PPS

Scheme 1

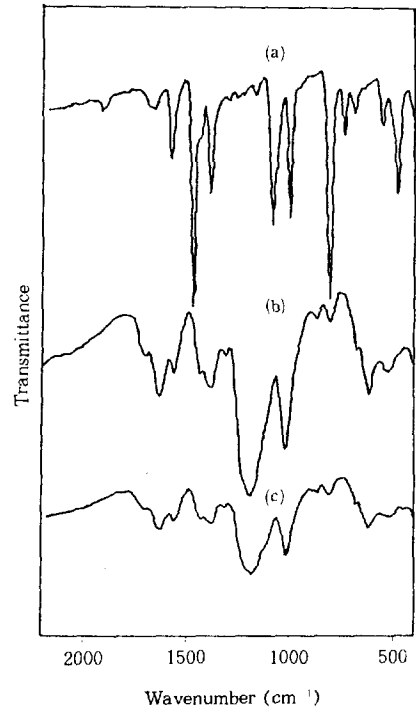


Fig. 1. IR spectrum of synthetic polymer : (a) PPS, (b) soluble S-PPS, and (c) insoluble S-PPS.

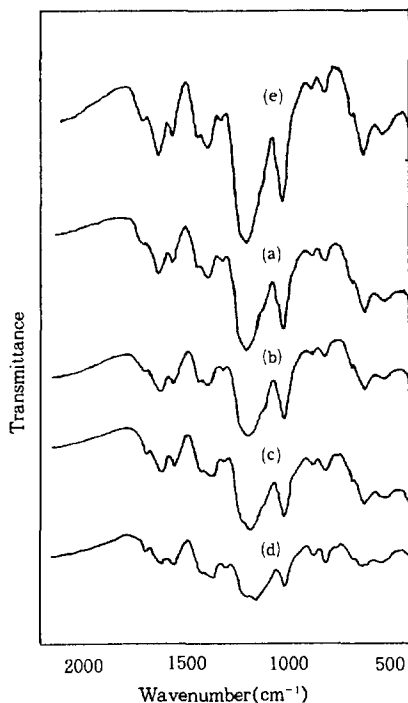


Fig. 2. IR spectrum of cured insoluble S-PPS. Curing temperatures : (a) room temp., (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C, and (e) soluble S-PPS (room temp.).

Table 1. Ion Exchange Capacity of Insoluble S-PPS Cured for 3 Hours at Each Temperature

Curing temp.(°C)	Capacity(meq/g)
room temp.	2.866
150	2.396
200	2.107
250	1.522

Table 2. Absorbance of Insoluble S-PPS Cured for 3 Hours at Each Temperature

Curing temp.(°C)	Absorbance
room temp.	0.0929
150	0.0703
200	0.0563
250	0.0438

나타내었다. 이는 Scheme 1에서 보는 바와 같이 술폰산기가 축합 반응으로 SO₂가 생성되어 SO₂에 의하여 PPS의 페닐기간의 가교결합이¹⁹ 형성되었

Table 3. Adsorption of Cured S-PPS for Metal Ions (meq/g) at Each Temperature

Curing temp.(°C)	Ions			
	NaCl	KCl	CaCl ₂	BaCl ₂
room temp.	1.733	1.796	1.621	1.618
150	1.553	1.578	1.590	1.584
200	1.375	1.440	1.470	1.340
250	0.888	0.992	0.896	0.740

Table 4. Relative Adsorption of Insoluble S-PPS for Metal Ions

% Atomic %	Ions			
	Ca(II)	Ba(II)	K(I)	Na(I)
	1.978	1.438	0.280	0.225

기 때문인 것으로 생각된다.

금속이온 흡착능. 150 °C, 200 °C, 250 °C에서 각각 3시간 동안 경화된 S-PPS의 금속이온의 흡착능은 Table 3와 같다. 경화온도가 증가함에 따라 S-PPS의 이온교환용량값이 감소하는 현상과 같이 금속이온의 흡착량도 감소하는 실험결과를 얻었다.

원자가가 1인 K과 Na이온의 이온반경은 1.33 Å과 0.95 Å으로서 이온반경이 큰 K이온이 Na이온보다 높은 흡착량을 나타내었고 원자가가 2인 Ca(II)이온은 Ba(II)이온보다 높은 흡착량을 나타내었다. 양이온교환수지의 금속이온 흡착능은 일반적으로 원자가가 클수록, 이온반경이 클수록 크게 나타나는 사실과 잘 일치함을 알 수 있다.²⁰

금속이온의 상대적 흡착능. 혼합금속이온의 상대적 흡착능에 대하여 원소분석 결과는 Table 4와 같다. 일반적으로 이온교환수지에 대한 금속이온의 선택적 흡착능은 이온반경이 크고 원자가가 클수록 증가하며 또한 편극력이 큰 금속일수록 증가하게 된다.²¹ 실험 결과 상대적 흡착능은 Ca(II) > Ba(II) > K(I) > Na(I)이온의 순으로 나타났으며, 원자가가 1인 K이온이나 Na이온보다는 원자가가 2인 Ca(II)이온과 Ba(II)이온의 흡착량이 크고 이온반경이 큰 K이온의 흡착량이 Na이온보다 큰 값을 나타내었다. 그러나 Ca(II)과 Ba(II)이온의 경

Table 5. Td_{10%} (The Temperature for 10% Weight Loss) of Insoluble S-PPS Cured for 3 Hours)

Curing temp.(°C)	Td _{10%} (°C)
room temp.	320
150	324
200	335
250	425

우는 역으로 Ca(II)이온이 보다 우수한 흡착성을 보였는데 이는 pH에 따라 금속의 흡착능이 다르며, Ba(II)이온보다 Ca(II)이온이 착물을 잘 형성하기 때문에 흡착능이 큰 것으로 생각된다.²²

TG 분석. Table 5는 TG분석 결과 불용성 S-PPS의 중량감소가 10% 되었을 때의 온도(Td_{10%})를 나타낸 것으로 경화 온도가 증가할수록 Td_{10%}는 증가하였고 특히 250°C에서 경화된 수지는 크게 증가하였다. 이는 술폰산기가 축합반응으로 SO₂가 생성되어 SO₂에 의하여 S-PPS의 페닐기간에 가교 결합이¹⁹ 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.

결 론

S-PPS를 합성하여 IR 분석결과 술폰산기에 의한 1140~1280 cm⁻¹영역의 흡수대, 910, 650 및 1700 cm⁻¹에서 흡수대가 생긴 것으로 보아 술폰산기가 도입된 S-PPS구조임을 확인하였다. 수용성 S-PPS의 이온교환용량(3.23 meq/g)은 불용성 S-PPS(2.866 meq/g)보다 크며, S-PPS는 경화온도가 높아짐에 따라 이온교환용량, 금속이온 흡착량 IR흡광도는 감소 하였으나 Td_{10%}는 증가하였다. 이러한 사실을 미루어 보아 S-PPS는 술폰산기에 의하여 가교결합이 형성되었음을 확인할 수 있다.

참 고 문 헌

1. F. Nagasawa, T. Sato, and Y. Masuhara, JP Patent 186179, 186180 (1951).

2. D. K. Hale and D. Reichenberg, *Discussions Faraday Soc.*, **7**, 79 (1949).
 3. R. F. Boyer, U. S. Patent 2500149 (1950).
 4. S. G. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**(3), 335 (1971).
 5. P. J. Chludzinski, A. P. Fickett, and A. B. Lacanti, *Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr.*, **12**(2), 276 (1971).
 6. A. Noshay and L. M. Robenson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
 7. J. Ueno, M. Watanabe, and Y. Tanaka, JP Patent 24998 (1965).
 8. C. J. Kibler and G. R. Lappin, U. S. Patent 3734874 (1973).
 9. R. Salle and B. Sillion, FR Patent 2212356 (1974).
 10. E. Montoneri, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 280 (1988).
 11. E. Montoneri, *J. Polym. Sci., A*, **27**, 3043 (1989).
 12. L. Giuffre, G. Modica, B. M. Ho, and E. Tempesti, *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 179 (1984).
 13. K. F. Schoch, Jr. J. F. Chance, and K. E. Pfeiffer, *Macromolecules*, **18**, 2389 (1985).
 14. P. Hruszka, J. Jurga, and B. Brycki, *Polym.*, **33**, 248 (1992).
 15. D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 231 (1981).
 16. L. C. Lopez and G. L. Wilkes, *J. Macromol. Sci. Chem. Phys.*, **C29**(1), 83 (1989).
 17. K. S. Lee, "Inorganic Quantitative Analytical Chemistry", p. 269, Dong Myong Sa, Seoul, 1958.
 18. K. C. Park, "Quantitative Analytical Chemistry", 5th Ed., p. 231~453, Tam Ku Dang, Seoul, 1976.
 19. H. Y. Song, K. Miyatake, K. Yamamoto, and E. Tsuchida, *J. Polymer for Advanced Techn.*, **5**, 309 (1994).
 20. D. W. Kim, K. S. Kim, and N. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**(3), 168 (1985).
 21. J. X. Khym, "Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology", p. 11 (1974).
 22. 北條舒正 編作, "キレート樹脂. イオン交換樹脂", p. 154 (1976).