

## 술폰화된 Poly(phenylene sulfide)의 합성과 특성

김현석 · 손원근 · 황택성\* · 박정기\*\* · 송해영†

충남대학교 고분자공학과, \*화학공학과, \*\*한국과학기술원 화학공학과  
(1998년 9월 23일 접수)

### The Synthesis and Characteristics of Sulfonated Poly(phenylene sulfide)

H. S. Kim, W. K. Son, T. S. Hwang\*, J. K. Park\*\*, and H. Y. Song†

Department of Polymer Sci. and Eng., Chungnam National Univ., Taejeon 305-764, Korea

\*Department of Chem. Eng., Chungnam National Univ., Taejeon 305-764, Korea

\*\*Department of Chem. Eng., KAIST, Taejeon 305-701, Korea

†e-mail : songhy@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received September 23, 1998)

요약: 본 연구에서는 유기용매에 용해되는 poly[methyl[4-(phenylthio)phenyl]sulfonium trifluoromethanesulfonate] (PPST)를 methyl-(phenylthio) phenyl sulfoxide의 자가축중합으로 합성하였다. 술폰화된 PPS는 PPST를 발연황산(10% SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)으로 술폰화한 후 NaOH 수용액으로 demethylation 하여 제조되었다. IR 흡광도와 이온교환용량으로 얻어진 술폰화의 최적조건은 반응시간 12시간, 반응온도 150 °C이었다. IR 흡광도로 얻어진 이온교환용량 값은 11.5 meq/g 이었고, 반복단위에 대한 술폰화 정도는 2.19였다. 150 °C 이상의 술폰화반응에서 술폰산기와 인접페닐기 사이의 탈수 축합에 의해 가교화가 일어나기 때문에 술폰화정도가 낮은 결과를 초래하게 된다. PPS가 술폰화됨에 따라 유리전이온도(T<sub>g</sub>)가 증가하였고, 초기 열분해 온도는 감소하였다.

ABSTRACT: In this work, the soluble poly[methyl[4-(phenylthio)phenyl]sulfonium trifluoromethanesulfonate] (PPST) in organic solvents was synthesized by self-condensation polymerization of methyl-(phenylthio)phenyl sulfoxide. Sulfonated poly(phenylene sulfide) (SPPS) was prepared by sulfonating PPST with fuming sulfonic acid (10% SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and demethylation with aqueous NaOH solution. The optimum conditions of the sulfonation of PPS which was determined by ion exchange capacity and IR absorbance were reaction time of 12hr and reaction temperature at 150 °C. Ion exchange capacities of SPPS measured by IR spectroscopy was 11.5 meq/g and the degree of sulfonation per repeating unit was 2.19. The sulfonation reaction above 150 °C resulted in a decrease in the degree of sulfonation because the crosslinking reaction took place through dehydration between the sulfonic acid and near phenyl groups. As PPS was sulfonated, glass temperature (T<sub>g</sub>) increased and initial degradation temperature decreased.

Keywords: thermostable ion exchanger, sulfonated poly(phenylene sulfide), poly(phenylene sulfide).

### 서론

최근 산업의 발전 및 인구 증가에 따라 발생하는 물에 관한 사회적 문제점은 수자원의 부족과 오염문

제이다. 수자원 부족 현상은 필요한 물량을 어떻게 확보할 수 있는가 하는 것과 양질의 물을 어떻게 얻을 수 있는가 하는 점이다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 저수지나 댐의 건설 등 사회 기간산업에

대한 투자와 기술이 필요하며, 전자공업, 의료 및 식품공업 등에서 요구되는 고품위 수질의 요구에 대한 해결 방법은 고도의 수처리 기술이다. 또한 수자원의 오염문제는 산업의 팽창과 국민 의식 수준의 향상에 따라 필연적으로 대두되는 것으로 이를 해결하기 위해서는 새로운 수처리 기술의 개발이 요구된다. 이러한 점에 있어서 이온교환수지는 물질의 분리, 능동수송, 에너지변환, 정보전달, 방출조절, 반응조절 등 그 기능이 아주 다양하며 특히 분리공정에서 보다 간단한 장치와 작은 에너지로 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 장점이 있기 때문에 활발히 개발되고 있다.<sup>1</sup>

이온교환수지는 고정이온(음이온)에 대한 대립이온(양이온)들을 선택적인 흡착을 함으로서 희귀 금속 및 환경오염의 요인이 되는 중금속의 흡착, 분리, 회수로부터 부가가치를 높이거나 환경오염을 제거하는 방안으로 활용할 수 있다.

초기의 양이온교환수지는 페놀수지에 술포산 또는 카르복실산과 같은 산성기를 도입하여 제조하였으나,<sup>2</sup> 화학적, 물리적으로 안정하지 못하다. 현재 대부분이 디비닐벤젠과 스티렌을 이용한 현탁중합 또는 구상(bead)중합으로 제조하고 있다.<sup>3</sup> 그러나 이들 수지는 화학적으로 안정하나 150 °C 이상에서 사용할 수 없다. 그러므로 다양한 목적으로 사용되기 위해 특별한 물성을 갖는 이온교환수지의 개발이 요구된다.

최근 주쇄에 sulfur와 phenyl기를 갖는 고기능의 플라스틱은 우수한 열적, 화학적 및 기계적 성질을 갖고 있을 뿐만 아니라 관능기 도입이 가능하기 때문에 이온교환수지 및 이온교환막 제조에 대한 관심이 집중되고 있다.

이들 중 poly(phenylene sulfide) (PPS)는 그들의 높은 결정성에 기인한 우수한 화학적, 열적, 기계적 성질 때문에 고기능의 엔지니어링 플라스틱으로 주목되어 왔다.<sup>4-6</sup> 특히 이들의 화학적 저항성은 200 °C 이하의 대부분의 유기용매에 거의 불용성으로 증명되고 있으며, 단지 미량의 산과 강산화제의 환경에서 몇몇 유기용매에 고온으로 노출되는 경우에만 약간의 침식이 있을 뿐이다.<sup>7</sup>

이들의 우수한 용매특성은 고분자량의 PPS를 합성하는데 어려움을 주는 요인으로 작용하여 왔으며, 낮은 용해도를 개선하기 위하여 고온, 고압의 공정이 필요하게 된다. 실제로 상용화된 PPS 제조시 *N*-

methyl-2-pyrrolidinone (NMP)의 끓는점 이상에서 중합되고 있다.<sup>8</sup> 따라서 poly(arylene sulfide)를<sup>9,10</sup> 합성하기 위하여 많은 노력이 있어 왔으며, 종래의 방법과 달리 친전자성 반응이나 산화성 중합과 같은 반응으로 얻어지기도 한다.<sup>11</sup> 이들 중합은 상온에서 이루어지고 보다 순수한 PPS를 얻을 수 있지만 그들의 낮은 용해도 때문에 저분자량의 PPS가 얻어진다.

이러한 합성의 어려움을 극복하기 위하여 일반 유기 용매에 용해되는 고분자 전구체를 이용하여 고분자량의 PPS를 얻을 수 있다. 이와 비슷한 예로 일반 용매에 불용인 poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV),<sup>12</sup> poly(*p*-phenylene) (PPP)와<sup>13</sup> 같은 전도성 고분자나 poly(ether ether ketone) (PEEK),<sup>14</sup> poly(arylene sulfide ketone)<sup>15</sup> 등의 내열성 고분자도 용해되는 고분자전구체를 이용하여 합성할 수 있다.

본 연구에서는 내열성 이온교환막을 제조하기 위해 용해성을 갖는 술평화된 PPS를 합성하였다. 먼저 단량체인 methyl-(phenylthio)phenyl sulfoxide를 제조하고, 이를 자가축합하여 일반 유기용매에 용해되는 PPS 전구체를 합성한 뒤 PPS로 전환하였다. 또한 PPS 전구체를 발연황산을 이용하여 반응온도와 반응시간에 따라 술평화하였다. 이들의 이온교환용량을 측정하여 술평화의 최적조건을 규명하였으며, 각각의 열적특성을 조사하였다. 또한 분리막 제조를 위한 용매특성 및 금속이온에 대한 흡착능을 조사하였고, 수용성 sulfonated poly(phenylene sulfide) (SPPS)를 통해 분리막을 제조하였다.

## 실 험

시 약. PPS 중합의 단량체인 methyl-(phenylthio)phenyl sulfoxide를 제조하기 위해 사용된 thioanisole, bromine, trifluoromethanesulfonic acid, methanesulfonic acid는 Aldrich사의 시약을 정제하지 않고 사용하였다. Potassium hydrogen carbonate는 Kanto사의 특급시약을 methylene chloride는 Junsei사의 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 그 밖의 시약은 일급내지 특급시약을 사용하였다.

Methyl (phenylthio)phenyl Sulfoxide 합성.

**Methyl Phenyl Sulfoxide (MPSO)의 합성:** 1000 mL의 둥근바닥플라스크에 dichloromethane 200 mL, 10% KHCO<sub>3</sub> 400 mL와 thioanisole 24.8 g을 넣고, dichloromethane 100 mL에 32 g의 bromine을 녹인 용액을 첨가한후 40분 반응시킨다. 반응물에 KCl 포화용액과 dichloromethane을 200 mL씩 첨가한 후 약 10여분 충분히 교반하면 유기상 물질이 dichloromethane에 의해 추출된다. 추출된 유기상을 anhydrous sodium sulfate로 수분을 제거하고 회전 증발기로 농축한 후 상온에서 20시간 진공 건조시킨다.

**Methylphenyl[4-(methylthio)phenyl]Sulfonium Perchlorate (MSP)의 합성:** 500 mL의 3구 플라스크에 환류냉각기, 온도계 그리고 질소주입구를 설치하고 MPSO 25 g과 thioanisole 22.1 g을 넣는다. 반응온도를 0 °C로 낮추고, methanesulfonic acid 200 mL를 반응물에 첨가한다. 온도를 서서히 상온으로 올리고 20시간 반응시킨다. 반응물을 60% perchloric acid 200 mL에 넣고 1시간동안 교반한다. 증류수와 dichloromethane을 각각 200 mL씩을 첨가한 후 충분히 교반하면 유기상이 dichloromethane에 추출되게 된다. 유기상을 anhydrous sodium sulfate로 건조하고, 이를 ether로 재결정하여 상온에서 20시간 진공 건조시킨다.

**Methyl 4-(phenylthio)phenyl Sulfide (MPS)의 합성:** 500 mL 3구 플라스크에 환류냉각기와 질소주입구를 설치하고 MSP 50 g을 넣는다. Pyridine 300 mL를 넣고 상온에서 30분 반응시킨 뒤, 온도를 서서히 올려 20시간 환류시킨다. 반응물을 10% HCl 용액 1000 mL에 넣고 dichloromethane으로 추출한다. 얻어진 물질은 용출액으로 hexane-chloroform (3:1)을 사용하고, silica gel이 채워진 column chromatography를 이용하여 정제한다. 용매를 증발시키고 상온에서 20시간 진공 건조시킨다.

**Methyl 4-(phenylthio)phenyl Sulfoxide (MPPSO)의 합성:** 1000 mL 용량의 둥근바닥 플라스크에 dichloromethane 300 mL, 10% KHCO<sub>3</sub> 250 mL와 MPS 30 g을 넣고 교반하여 잘 혼합한다. 격렬히 교반하면서 이 혼합물에 dichloromethane 200 mL에 bromine 20.7 g을 녹인 용액을 첨가하고 1시간 반응시킨다. 반응 혼합물에 KCl 포화용액과

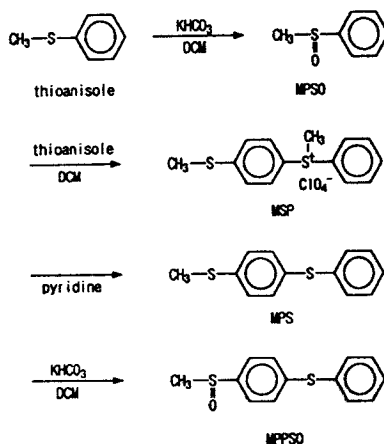


Figure 1. Synthesis of sulfonated poly(phenylene sulfide).

dichloromethane을 이용해 유기상을 추출하고, 이를 ether로 재결정하여 얻는다. 이들 반응의 메카니즘을 Fig. 1에 나타내었다.

**Poly(p-Phenylene Sulfide) (PPS)의 합성.**

**Poly[methyl[4-(Phenylthio)phenyl]Sulfonium Trifluoromethanesulfonate] (PPST)의 합성:** 250 mL의 둥근바닥플라스크에 MPPSO 25 g을 넣고, 온도를 0 °C로 낮춘 후 trifluoromethane sulfonic acid 100 mL를 넣어준다. 온도를 25 °C로 올리고 25시간 반응시킨 반응물을 얼음물에 넣어 침전시키고, 물로 세척하여 40 °C에서 20시간 진공 건조시킨다.

PPS의 합성: 온도계와 자력교반기가 장치된 100 mL의 3구플라스크에 PPST 2 g과 pyridine 20 mL를 넣고, 상온에서 1시간 교반한 후, 온도를 올려주어 20시간 환류시킨다. 반응물을 상온으로 급속히 냉각시킨 후, 10% methanol-HCl 용액 500 mL에 넣는다. 침전물은 methanol과 chloroform으로 세척하고, 40 °C에서 24시간 건조시킨다.

**Sulfonated Poly(Phenylene Sulfide) (SPPS)의 합성.** 온도계와 자력교반기가 장치된 100 mL의 3구 플라스크에 PPST 3 g을 30 mL의 10% SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 녹인 후 질소분위기 하에서 반응온도를 40, 60, 80, 90, 110, 120, 150, 그리고 170 °C로 변화시키면서 9시간 반응시킨다. 또한 90 °C에서 3, 6, 9, 12, 그리고 15시간 반응시킨 뒤, 각각 에탄올에 넣어 침

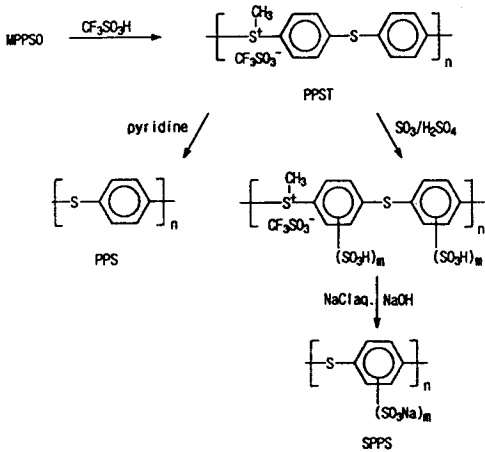


Figure 2. Synthesis of sulfonated poly(phenylene sulfide).

전시킨다. 침전물은 0.5 M NaCl/0.1 M NaOH 수용액 500 mL에 녹인 뒤 10시간 환류시킨다. 이를 2일 동안 투석한 뒤 40 °C에서 24시간 건조시켰다. 이들 반응의 메카니즘을 Fig. 2에 나타내었다.

**수용성 SPPS의 분리막 제조.** 수용성 SPPS 1.5 g을 물 10 mL에 녹여 15%의 용액을 만든다. 이를 유리판에 떨어뜨려 제막용 칼을 이용하여 일정두께 (100  $\mu\text{m}$ )로 casting 한다. 이를 상온에서 증발시킨 뒤 200 °C에서 5시간 경화시킨다. 이를 서서히 냉각시키고, 증류수에 넣어 막을 얻는다.

**이온교환용량.**

**적정법:** 술폰화된 PPS의 이온교환용량을 알아보기 위하여 SPPS 0.1 g을 5%의 NaCl 수용액 5%를 포함하는 0.1 N NaOH 수용액 100 mL에 넣고 24시간 방치하여 평형에 이르게 한다. 이 중 상등액 20 mL를 취하여 Metrom사의 Titrino 716 전위차 적정장치를 이용하여 적정하였다. 표준용액은 0.1 N HCl 수용액을 사용하였다. 그리고 다음 식에 의하여 이온교환용량 값을 계산하였다.

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

여기서  $C_{\text{NaOH}}$ 는 수산화나트륨용액의 노르말농도이며,  $C_{\text{HCl}}$  및  $V_{\text{HCl}}$ 은 각각 염산용액의 노르말농도와

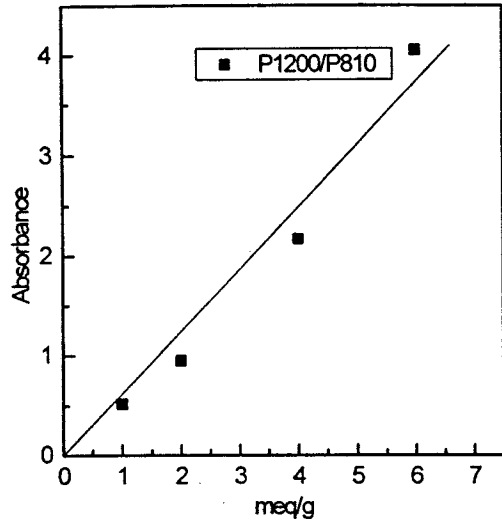


Figure 3. Absorbance vs. concentration of  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$  in mixture of  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$  and PPS.

소비된 mL 수를 나타낸다.

**검량선법:** 이온교환수지의 술폰화도를 측정하기 위하여 기준물질로  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 를 사용하고 PPS와  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 의 혼합물에서  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 의 농도에 따른 FT-IR 흡광도를 측정하였고, 이를 이용하여 작성한 검량선을 Fig. 3에 나타내었다.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 의 술폰산기에 의해 나타난  $1022 \text{ cm}^{-1}$ 의 흡수피크와 벤젠의 C-H 면의 진동에 의한 흡수피크가  $810 \text{ cm}^{-1}$ 를 기준 흡수피크로 하여 각각 P1022와 P810으로 나타내었다. 작성한 검량선을 이용하여 합성된 이온교환수지의 이온교환용량을 계산하였다.

**금속이온 흡착능.** 0.1 g의 SPPS를 100 mL의 금속염 수용액 (LiCl, NaCl, KCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ )에 넣고 가끔 흔들어주면서 24시간 방치하였다. 이후 상등액 20 mL씩을 취하여 Metrom사의 Titrino 716 전위차적정 장치를 이용하여 적정하였다. 표준용액은 0.1 N NaOH 수용액을 사용하였다.

**열분석.** 수지의 온도변화에 따른 유리전이온도를 관찰하기 위하여 TA Model 2010의 DSC를 사용하여 승온속도  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 25~300 °C까지 측정하였으며, 무게변화를 관찰하기 위하여 DuPont Model 2100의 TGA를 사용하여 질소기류 하에서 승온속도  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 100~700 °C까지 측정하였다.

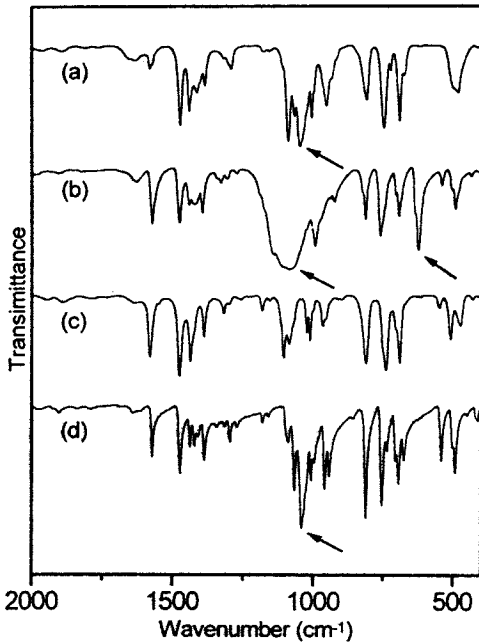


Figure 4. FT-IR spectra of monomers. (a) MPSO, (b) MSP, (c) MPS, and (d) MPPSO.

### 결과 및 고찰

단량체와 중합체의 합성 및 sulfonation의 확인. Fig. 4는 단량체를 합성하는 과정에서 나타나는 여러 가지 물질의 IR 흡수피크를 보여주고 있다. (a)에서 보듯이 1049  $\text{cm}^{-1}$ 에서 sulfoxide기에 의한 신축진동이 나타나는 것으로 보아 thioanisole이 산화되어 MPSO가 합성되었음을 확인하였다. (b)에서 나타나는 1084와 623  $\text{cm}^{-1}$ 의 강한 흡수피크는 perchlorate 음이온 ( $\text{ClO}_4^-$ )에 의해 나타나는 것으로 이들이  $\text{S}^+$ 와 이온 결합되어 있음을 알 수 있다.<sup>16</sup> 또한 813  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 thioanisole과 MPSO의 두 벤젠링이 para 위치로 치환되어 MSP가 합성되었음을 알 수 있다. (c)에서 보듯이 양이온에 붙어있는 methyl기의 제거반응에서 perchlorate 음이온에 의해 나타나는 흡수피크가 모두 사라지는 것으로 보아 MPS가 합성되었음을 확인하였다. (d)에서는 (a)에서의 같이 1041  $\text{cm}^{-1}$  흡수피크가 나타나는 것으로 보아 sulfoxide가 생성되었음을 알 수 있고, 최종 단량체인 MPPSO가 합성되었음을 확인

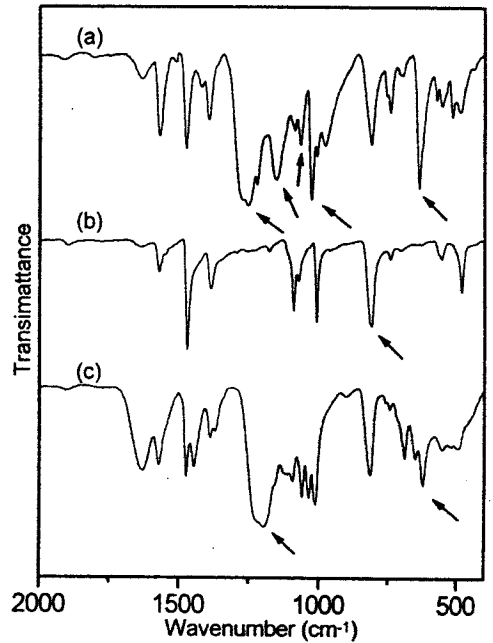


Figure 5. FT-IR spectra of polymers. (a) PPST, (b) PPS, and (c) SPPS.

하였다.

Fig. 5에서는 PPS 전구체, PPS, SPPS 등 고분자의 IR 흡수피크를 나타내었다. (a)에서 보듯이 1254, 1027와 637  $\text{cm}^{-1}$ 에서는  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 의 C-F에 의한 흡수피크가 1155와 1067  $\text{cm}^{-1}$ 에서 S=O에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 양이온의 고분자전구체가 합성되었음을 알 수 있다. (b)에서는  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 에 의해 나타나는 흡수피크가 모두 사라졌으며, 이치환된 벤젠 (para 위치)의 C-H 면의 진동에 의한 흡수피크가 810  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고, 860과 880  $\text{cm}^{-1}$ 에서 삼- 또는 사-치환된 벤젠에 기인하는 흡수피크가 없는 것으로 보아 선형의 구조를 갖는 PPS가 합성되었음을 알 수 있다. (c)에서는 PPS의 면의 진동의 흡수피크가 줄어들면서 1200  $\text{cm}^{-1}$ 에서 sulfon산기에 의한 비대칭 O=S=O 신축진동이 강하게 나타나고, 또한 622  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-S 신축진동에 의한 흡수피크 등으로 보아 PPS에 sulfon기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 에 의한 흡수피크가 나타나지 않는 것으로 보아 sulfon화된 SPPST가 NaOH 용액에 의해 쉽게 demethylation 되는 것을 알 수 있었다.

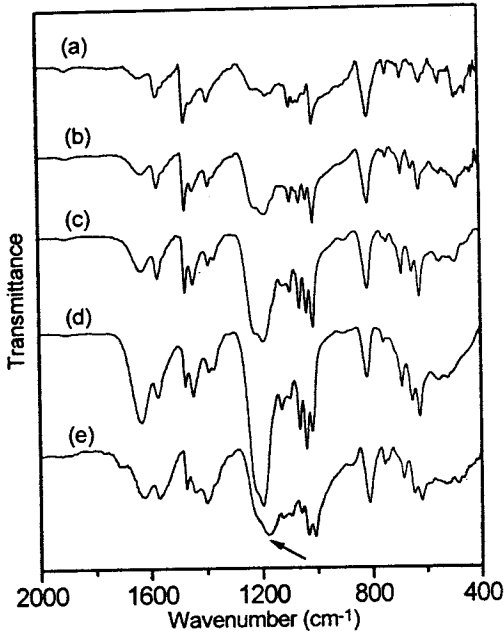


Figure 6. FT-IR spectra of PPS of different sulfonation temperature. (a) 90 °C, (b) 110 °C, (c) 120 °C, (d) 150 °C, and (e) 170 °C.

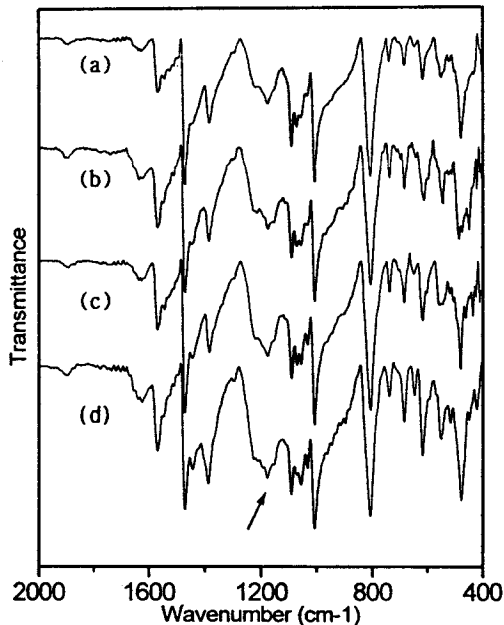


Figure 7. FT-IR spectra of PPS of different sulfonation time. (a) 6 hr, (b) 9 hr, (c) 12 hr, and (d) 15 hr.

PPS의 술폰화 최적조건. PPS 술폰화의 최적조건을 규명하기 위하여 반응온도, 반응시간을 변화시켜 가며 실험을 하였으며, 이를 FT-IR을 이용하여 Fig. 6~7에 각각 나타내었다. Fig. 6에서는 반응온도에 따른 흡광도의 변화를 나타냈는데 1200 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 술폰산기의 O=S=O 신축진동이 반응온도가 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 150 °C까지 증가를 보이다가 170 °C에서 감소를 보이는데 이는 150 °C이상에서 술폰산기가 인접 페닐기의 수소와 탈수축합하여 경화되기 때문으로 예상된다. Fig. 7에서는 반응시간에 따른 변화를 보여주는 데 반응시간이 12시간까지 흡광도의 증가를 보이다가 그 이상에서는 증가를 보이지 않았다.

이를 적정법과 Fig. 3을 이용한 검량선법으로 이온교환용량 값을 Table 1~2에 나타내었다. 적정법과 검량선법을 통해 얻어진 이온교환용량 값은 서로 유사한 값을 나타내는 것을 볼 수 있다. 검량선법을 통해 얻어진 결과를 보면 40 °C에서 1.07 meq/g으로 가장 낮은 값을 나타내며, 온도의 증가와 함께 이온교환용량이 증가하다가 150 °C에서 11.58 meq/g로 가장 높은 교환값을 나타낸다. 하지만 150 °C 이상에서는 이온교환용량 값이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 고온에서 술폰산기가 인접 페닐기의 수소와 탈

Table 1. Ion Exchange Capacity Change of SPSS with Reaction Temperature

reaction temperature (°C)	40	60	80	90	110	120	150	170
titration (meq/g)	1.27 (0.24)	2.04 (0.39)	2.72 (0.52)	4.11 (0.78)	-	-	-	8.97 (1.69)
baseline (meq/g)	1.07 (0.20)	2.12 (0.40)	2.41 (0.46)	4.03 (0.76)	4.85 (0.92)	7.96 (1.50)	11.58 (2.19)	8.82 (1.67)
curing (meq/g) (200 °C, 3 hr)	-	-	-	-	3.70 (0.70)	4.92 (0.93)	8.10 (1.53)	-

( ): Degree of sulfonation (DS).

Table 2. Ion Exchange Capacity Change of SPSS with Reaction Time

reaction time (hr)	6	9	12	15
titration (meq/g)	3.82 (0.72)	4.11 (0.79)	4.49 (0.85)	4.58 (0.87)
baseline (meq/g)	3.21 (0.61)	4.03 (0.76)	4.40 (0.83)	4.63 (0.88)

( ): Degree of sulfonation (DS).

수축함하여 가교가 일어나 나타나는 현상으로 예상된다. 예로 수용액에 용해되는 110, 120, 그리고 150 °C에서 반응시킨 SPPS는 200 °C에서 5시간동안 경화시켰을 경우 각각의 이온교환용량이 3.70, 4.92, 그리고 8.10로 경화전보다 많이 떨어졌음을 확인하였다.

반응시간에 따른 술폰화도의 변화를 살펴보면 시간이 증가함에 따라 술폰화도가 증가하지만 12시간 이후부터는 반응시간에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

이온교환능을 반복단위당 도입된 술폰산기의 수 (degree of sulfonation ; DS)로 환산하면, 150 °C에서 최고 2.19개의 술폰산기가 도입된 것으로 나타났으며, 40 °C에서는 0.2개의 술폰산기가 도입된 것으로 나타났다. 또한 170 °C에서는 가교에 따른 술폰산기의 감소로 술폰산기가 1.67개 도입된 것을 알 수 있다.

따라서 10%의 발연황산으로 PPST를 술폰화하였을 때, 술폰화의 최적 조건은 반응온도 150 °C, 반응시간 12시간임을 알 수 있다.

금속이온의 흡착능. 이온교환수지의 금속이온에 대한 흡착능은 일반적으로 묽은 농도에서 이온의 증가하는 원자수와 함께 그리고 일정한 이온원자에서 증가하는 원자번호와 함께 증가한다. 하지만 고농도, 온도, pH에 따라 어느 정도 변하게 된다. Table 3에 각각의 금속이온에 대한 SPPS의 흡착능을 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 각각의 금속이온에 대한 흡착능은 Li(I) < Na(I) < K(I) < Mg(II) < Ca(II)의 순으로 나타났으며 이는 일반적인 교환순서와 대체로 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉 1가 이온보다 2가 이온에 대한 흡착능이 더 컸고, 같은 원자에서 원자번호가 증가, 즉 원자의 크기가 증가함에 따라 증가하였다. 이같은 결과는 이온교환이 교환기와 교환이온 사이의 정전기적 인력에 의해 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

고분자의 용해도 특성. 여러 가지 용매에 대한 PPST와 SPPS의 용해특성을 Table 4에 나타내었다. PPST는 DMAc, NMP, DMF 등의 아미드계열의 용매 및 acetone, chloroform 등에 용해된다. 또한 메탄올에 용해되지만 에탄올에는 팽윤되는 것으로 보아 메틸기가 증가함에 따라 용해되지 않을

Table 3. Adsorption of SPPS for Metal Ions

metal ions	Li(I)	Na(I)	K(II)	Mg(II)	Ca(II)
adsorption (mmol/g)	2.95	3.40	3.50	3.78	3.87

Table 4. Solubilities of PPST and SPPS with Sulfonation Temperature

solvent	PPST	SPPS					
		sulfonation temperature (°C)					
		80	90	110	120	150	170
DMAc	○	×	△	△	△	△	×
NMP	○	×	△	○	○	○	×
DMF	○	×	△	○	○	○	×
CHCl <sub>3</sub>	○	×	×	×	×	×	×
MeOH	○	×	×	△	○	○	×
EtOH	△	×	×	×	△	△	×
H <sub>2</sub> O	×	×	×	△	○	○	×
acetone	○	×	×	×	×	×	×
THF	△	×	×	△	△	△	×
toluene	×	×	×	×	×	×	×
benzene	×	×	×	×	×	×	×

Soluble : ○. Swelling : △. Insoluble : ×.

것으로 예상된다.

한편 PPS는 고온의  $\alpha$ -chloronaphthalene에만 녹는 것으로 보고되어 있으나 술폰산기의 도입 정도에 따라 일부 용매에 용해성을 보이는 것으로 나타나고 있다.<sup>17</sup> 아미드계 용매 중 NMP와 DMF에 DS=0.8 일 경우 팽윤현상을 보이고, DS=1.0 이상일 경우 용해되는 것을 알 수 있었으며, DMAc에서는 팽윤현상만 나타내었다. 또한 술폰산기가 도입됨에 따라 친수성의 성질을 가지게 됨으로 물과 메탄올에서 DS=0.9는 팽윤되고, DS=1.5 이상은 용해됨을 알 수 있었으며 에탄올과 THF에서는 단지 팽윤되는 것을 알 수 있다. 그러나 170 °C의 반응에서 얻어진 시료는 모든 용매에 불용성인 것으로 보아 술폰산기와 인접 페닐기간의 탈수축합에 의한 가교결합이 형성되었기 때문에 용해되지 않는 것으로 생각된다.

DSC 분석. Fig. 8에 PPS와 술폰화의 반응온도를 90, 110, 150, 그리고 170 °C로 한 SPPS의 DSC 곡선을 나타내었다. 술폰화를 시키지 않았을 경우  $T_g$ 가 88 °C인 반면 반응온도가 증가할수록 각각 123, 151, 그리고 165 °C의  $T_g$  값으로 증가하였다. 이러한  $T_g$ 의 증가는 반응온도에 따른 술폰화 정도의 증가에 의해 나타나는 것으로 보인다. A. Noshay 등

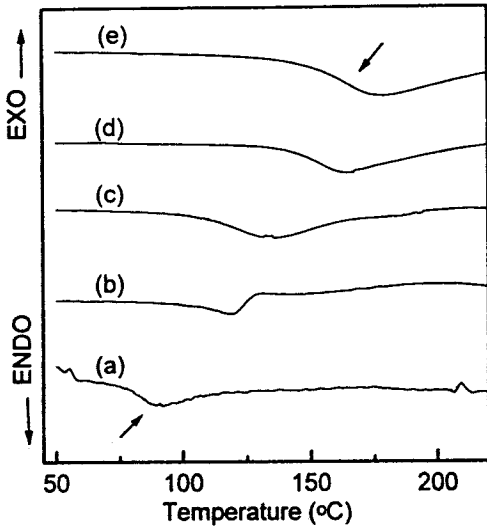


Figure 8. DSC curves of PPS and SPPSs. (a) PPS, (b) 90 °C, (c) 110 °C, (d) 150 °C, and (e) 170 °C.

은 술폰화된 polysulfone에서 극성인 술폰산기가 ionomer처럼 분자간의 인력을 증가시키거나 bulky한 분자들의 증가에 의해  $T_g$ 가 증가되는 것으로 보고한 바 있다.<sup>19</sup> 이들의 결과와 마찬가지로 술폰산기가 분자간의 인력을 증가시키거나 선형의 구조를 갖는 PPS에 비해 bulky한 술폰산기가 도입되어 고분자 주쇄의 움직임이 제한을 받아  $T_g$ 가 증가하는 것으로 보인다. 따라서 수지의  $T_g$ 는 도입된 술폰산기에 의해 직접적인 영향을 받는 것을 알 수 있다. 하지만 170 °C에서는 술폰화도가 낮음에도 불구하고 176 °C의 높은  $T_g$ 를 보이는 것은 높은 반응온도에서 술폰산기와 인접 페닐기간의 탈수축합으로 가교결합에 의해  $T_g$  값이 증가하는 것으로 생각된다.

TG 분석. Fig. 9에 PPS와 술폰화 온도가 90, 110, 그리고 150 °C인 SPPS의 TGA 곡선을 나타내었다. 술폰화되지 않은 PPS의 경우 초기 열분해 온도가 약 400 °C 근처에서 나타나고 있다. 이에 반해 SPPS는 약 280 °C에서 초기 열분해 온도를 보이기 시작한다. 이는 술폰산기가 270~360 °C에서 탈술폰화 반응을 일으킨다는 보고와 잘 일치하고 있다.<sup>18</sup> 하지만 술폰화 정도에 따라 약간 다른 거동을 보이는데 술폰산기가 적게 도입된 (b)의 경우 술폰산기가 약 420 °C까지 모두 떨어지고, 그 이후는 PPS의 주쇄가 분해되는 거동과 같게 된다. 하지만 술폰화도가

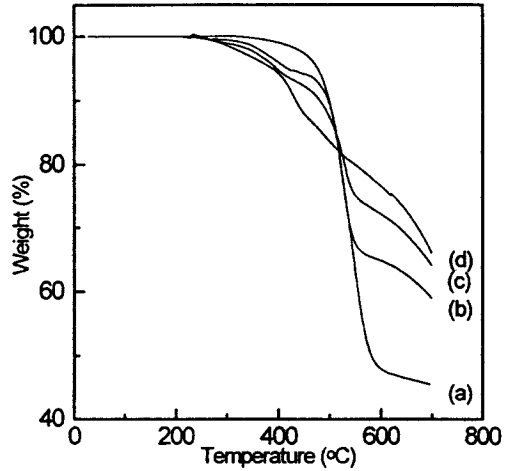


Figure 9. TG curves of PPS and SPPSs. (a) PPS, (b) 90 °C, (c) 110 °C, and (d) 150 °C.

증가함에 따라 PPS 주쇄의 분해에 따른 중량감소의 기울기가 완만해지는데 이는 술폰산기가 인접 페닐기와 가교되어 선형주쇄의 분해에 따른 중량감소가 작아지기 때문이라고 예상된다. 그리고 600 °C 이상에서 술폰화도가 높을수록 중량감소가 적은 것도 경화에 따른 열안정성 증가에 기인하는 것으로 예상된다.

## 결론

내열성 이온교환막으로서 일반 유기용매에 용해되는 PPS 전구체를 이용하여 술폰화된 PPS를 합성하였고, FT-IR로 합성여부를 확인하였다. 적정법과 검량선법을 이용하여 반응온도와 반응시간에 따른 술폰화의 최적조건을 알아보았으며, 금속이온의 흡착능에 대해 조사하였다. 또한 술폰화에 따른 용해특성과 열적특성에 대해 알아보았으며 그 결론은 다음과 같다. 합성된 PPS는 이치환된 벤젠(para 위치)의 C-H 면의 진동에 의한 흡수피크가 810  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고, 860과 880  $\text{cm}^{-1}$ 에서 삼- 또는 사-치환된 벤젠에 기인하는 흡수피크가 없는 것으로 보아 선형의 구조를 갖는 PPS가 합성되었음을 확인하였다. SPPS는 1200  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 O=S=O 비대칭 신축진동에 의한 흡수피크와 621  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 S-C 신축진동에 의한 흡수피크가 강하게 나타난 것으로 보아 술폰산기가 도입되었음을 확인하였다. PPS를 10%의 발



연황산으로 술폰화하였을 때 술폰화의 최적조건은 반응온도 150 ℃, 반응시간 12시간이었다. 검량선법을 통해 얻어진 최대 이온교환용량 값은 11.58 meq/g 이며 술폰화도로 환산하면 반복단위당 2.19개의 술폰산기가 도입되었다. 금속이온의 흡착능은 원자가가 높을수록, 같은 원자에서는 원자번호가 클수록 증가하였다. 술폰화도가 DS=0.9 이상에서 아미드계 용매, 물 및 메탄올에 팽윤 또는 용해되었다. 합성된 PPS의  $T_g$ 는 88 ℃이며 술폰화도가 커짐에 따라 증가하여 150 ℃에서 반응시켰을 때 165 ℃까지 증가하였으며 술폰산기가 도입됨에 따라 초기 열분해 온도는 감소하지만 고온에서는 경화에 의해 열안정성이 증가하였다. 기존 합성법으로 술폰화된 PPS는 용해 특성이 낮아 공업적 응용의 한계가 있었다 그러나 용해특성을 갖는 술폰화된 PPS의 합성은 분리막 뿐만 아니라 다양한 용도로 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 이온교환막 특성에 대한 내용은 추후에 보고할 예정이다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었습니다.

### 참 고 문 헌

1. B. A. Adams and E. L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind.*, **54**, 1 (1935).
2. W. P. Hochenstein and H. Mark, *J. Polym. Sci.*, **1**, 126 (1946).
3. W. Koch and W. Heitz, *Macromol. Chem.*, **184**, 779 (1983).
4. R. T. Hawkins, *Macromolecules*, **9**, 189 (1976).
5. H. W. Hill Jr. and D. G. Brady, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 832 (1976).
6. J. N. Short and H. W. Hill Jr., *Chem. Technol.*, **2**, 481 (1972).
7. H. W. Hill Jr. and D. G. Brady, *J. Coating Technol.*, **49**, 627 (1977).
8. H. W. Hill, Jr. and J. T. Edmonds, *Adv. Chem. Ser.*, **60**, 129 (1973).
9. K. Idel and J. Merten, U.S. Patent 4303781 (1979).
10. T. Asakura, Y. Noguchi, and H. Kobayashi, U.S. Patent 4286018 (1990).
11. E. Tsuchida, K. Yamamoto, M. Jikei, and H. Nishide, *Macromolecules*, **23**, 2101 (1990).
12. D. G. Gagnon, J. D. Capistran, F. E. Karasz, and R. W. Lenz, *Polym. Bull.*, **12**, 293 (1984).
13. D. G. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, and S. C. Taylor, *Macromolecules*, **21**, 294 (1988).
14. D. R. Kelsey, L. M. Robeson, R. A. Clendinning, and S. C. Blackwell, *Macromolecules*, **20**, 1204 (1987).
15. K. R. Lyon, J. E. McGrath, and J. F. Geibel, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **65**, 249 (1995).
16. E. Tsuchida, E. Shouji, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **26**, 7144 (1993).
17. K. Miyatake, H. Iyotani, K. Yamamoto, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **29**, 6969 (1996).
18. H. Hisayama, Y. Takamizawa, and T. Higouzaki, *The Chemical Society of Japan*, **10**, 1350 (1974).
19. A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).