

Poly(phenylene thioether sulfonate) Derivatives에 관한 연구

송 해 영

충남대학교 고분자공학과

(1994년 1월 4일 접수)

Studies on the Poly(phenylene thioether sulfonate) Derivatives

Hae Young Song

Dept. of Polymer Engineering Chungnam National University Taejeon 305-764 Korea

(Received January 4, 1994)

요 약 : Polyphenylene thioether sulfonate(PPTS) 유도체는 poly[methyl(4-phenylthio)phenylsulfonium]trifluoromethane sulfonate를 발연황산으로 술폰화하여 합성하였으며 술폰화는 1190 cm^{-1} 에서 방향족 술폰산의 술폰기에 의한 강한 흡수대에 의하여 확인되었다. 수용성 PPTS(K-form)과 340°C 에서 경화된 PPTS(K-form)의 이온교환용량은 각각 3.71 meq/g 및 2.31 meq/g 이었다. PPTS는 경화온도가 증가할수록 이온교환용량과 술폰산기의 IR흡광도는 감소하고 TGA분석에서 10% 중량감소의 온도($T_{d10\%}$)는 증가하였다. 이외에 PPTS의 인접페닐기간의 가교 형성에 관하여 논의하였다.

Abstract : Polyphenylene thioether sulfonate(PPTS) derivatives were prepared by sulfonating poly[methyl(4-phenylthio)phenylsulfonium]trifluoromethane sulfonate with fuming sulfuric acid. The sulfonation was confirmed by the presense of a high intensity band at 1190 cm^{-1} due to the SO_3H group in arylene sulfonic acid. The ion exchange capacity of soluble PPTS(K-form) and PPTS(K-form) cured at 340°C was 3.71 meq/g and 2.31 meq/g , respectively. The ion exchange capacity and IR absorbance at 1190 cm^{-1} of PPTS derivatives were decreased as the curing temperature was increased. The temperature for weight loss of 10 percentage($T_{d10\%}$) by the TGA was also increased. In addition, the formation of crosslinkage between neighbouring phenyl rings of PPTS was discussed.

서 론

Grabill^{1~5} 등은 arylsulfonic acid와 aromatic hydrocarbon을 가열하여 arylsulfones을 합성하였다. Montoneri^{6~8} 등은 polyphenylene thioether(PPT)을 dichloroethane- SO_2 혼합용액에서 액체 SO_3 와 반응시켜 술폰화된 PPT를 합성하여 고체상의 이온전도체 및 복합이온 교환막의 피복재료로서의 활용성에 관하여 연구하였다. 그 연구 내용중에 PPT의 술폰화 과정에서 술폰기에 의하여 가교결합이 형성됨을 보고하였다.

Giuffre⁹ 등은 SO_3 을 도입한 asbestos-PPT 격막이 전기전도성 및 양극과 음극간 격실 간의 격리에 우

수함을 보고하였다. 또한 Schoch^{10~12} 등은 SO_3 로 도핑된 PPT는 SO_3 의 도입과정중 SO_2 기에 의하여 가교결합이 형성되며, 전기전도도가 $10^{-4} \sim 10^{-5}\text{ S/cm}$ 의 가짐을 보고하였다. 그리고 Kazama^{13~15} 등은 SO_3 로 도핑된 PPT의 구조에 관한 연구에서 술폰기에 의한 가교결합이 형성됨을 알아본 바 있다. 그러나 polyphenylene thioether(PPT) 및 poly[methyl(4-phenylthio)phenylsulfonium]trifluoromethane sulfonate를 발연황산으로 술폰화하면 가교결합이 형성되지 않아 이온교환수지로 이용될 수 없다.

따라서 본 연구에서는 poly[methyl(4-phenylthio)phenylsulfonium]trifluoromethane sulfonate를 발연황산으로 술폰화하여 polyphenylene thioether

sulfonate(PPTS) 유도체를 합성한 후 술폰산기의 도입여부를 확인하였으며, 수용성 PPTS가 경화되면 생성된 SO_2 에 의하여 가교결합이 형성되어 불용성이 됨을 알아보았다. 그리고 적정에 의한 이온교환용량을 IR흡광도의 검량선에 의하여 확인하였으며 PPTS 유도체를 경화한 온도가 이온교환용량, IR흡광도 및 열분해 온도에 미치는 영향을 알아보았다.

실 험

시 약. Amberite 200C는 동경유기화학제를 사용하였고, polyphenylene thioether sulfonate는 합성하여 사용하였으며 trifluoromethane sulfonic acid, 발열황산, 황산, K_2CO_3 , NaOH 및 HCl 등은 일본제 일급시약을 사용하였다. 투석막(size 24/32)은 삼광순약제를 사용하였다.

Polyphenylene Thioether Sulfonate(PPTS) 유도체의 합성. 환류냉각기 및 교반기가 장치된 1 L 삼구플라스크에 poly[methyl(4-phenylthio)phenylsulfonium]trifluoromethane sulfonate¹⁶ 10.8 g과 발열황산 106 g를 넣고 교반하면서 100°C 에서 5시간 동안 반응시켜 냉각 후 1 N- K_2CO_3 용액 0.5 L로 중화하였다. 불용성 PPTS(K-form)은 증류수로 세척하고 진공건조하였다. 그리고 수용성 PPTS(K-form)는 투석막에 넣어 BaCl_2 용액에 의하여 백색침전물이 생기지 않을 때까지 증류수내에서 투석을 하고 감압증류한 후 진공건조하였다.

FT-IR 스펙트럼 분석. PPTS의 구조 및 IR흡광도를 알아보기 위하여 Japan Spectrometer Co의 FT-IR spectrometer(JASCO FT-IR 5300)를 사용하여 KBr법(시료와 KBr의 비: 1/100)으로 측정하였다.

이온교환용량 측정. 수용성 PPTS(K-form)를 증류수에 녹여 Amberite 200C로 충전된 컬럼에 통과시켜 H-form으로 만든 다음 감압증류하여 진공건조하였다. 불용성 PPTS는 2N-HCl용액으로 처리하여 H-form으로 만든 다음 증류수로 중성이 될 때까지 씻어낸 후 진공건조 시켰다. 수용성 PPTS(H-form)의 이온교환용량 측정은 이 수지 0.5 g를 적량하여

폴리에틸렌병에 넣고, 10meq의 NaCl을 포함하는 증류수 50ml를 취하여 넣은 후 24시간 방치한 다음 상등액 40 ml를 취하여 0.1 N-NaOH용액으로 적정하여 계산하였다. 불용성 PPTS(H-form)는 이 수지 0.5 g을 적량하여 5% NaCl을 포함하는 100 ml의 0.1 N-NaOH 용액에 넣은 후 24시간 방치한 다음 50 ml를 취하여 과량의 NaOH을 0.1 N-HCl표준용액으로 적정하고 다음식에 의하여 이온교환용량을 계산하였다.

이온 교환량(meq/g)¹⁷=

$$\frac{(100 \times C_{\text{NaOH}}) - 2(C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})}{\text{수지의 무게} \times \% \text{ 건조수지} / 100}$$

여기서 C_{NaOH} 는 NaOH용액의 노르말농도이고, C_{HCl} 및 V_{HCl} 은 각각 염산용액의 노르말 농도와 소비된 ml수를 나타낸다.

열분석. 열분해에 의한 중량감소는 TGA220 (Seiko Instrument)을 사용하여 측정하였다. 분석 조건은 $30 \sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 승온속도를 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로하여 측정하였다.

검량선 작성. PPT와 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 의 혼합물에서 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 농도에 따른 IR스펙트럼의 흡광도는 Base Line법¹⁸에 의하여 구하였다. 여기서 P_{1170} 은

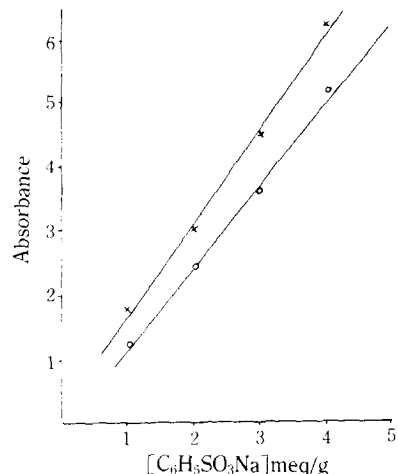


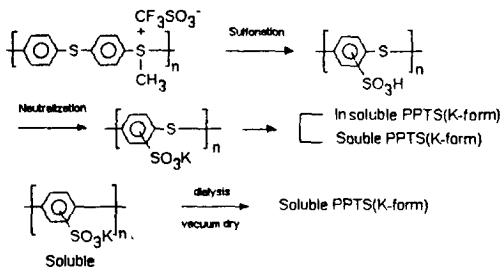
Fig. 1. Absorbance of $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ in mixture of $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ and PPT : O : $\frac{P_{1170}}{P_{810}}$, X : $\frac{P_{1210}}{P_{810}}$.

1170 cm^{-1} 의 흡수대를 나타낸다. 그리고 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 농도에 따른 IR흡광도를 도시하면 Fig. 1과 같다. 이 검량선으로부터 적정에 의하여 얻은 이온교환용량 값을 검량하였다.

결과 및 고찰

IR 스펙트럼 분석

Scheme. 1과 같이 합성한 PPTS(K-form)의 구조는 Fig. 2의 IR스펙트럼에 의해 확인하였다. Fig. 2의 (a)에서 보는 바와 같이 술폰산기가 도입되지 않은 PPT는 1140~1280 cm^{-1} 영역, 1060 cm^{-1} , 910 cm^{-1} 및 650 cm^{-1} 에서 흡수대가 관측되지 않는다. 그러나 Fig. 2의 (b) 불용성 PPTS(K-form)와 (c) 수용성 PPTS(K-form)에서 보는 바와 같이 모두 페닐기에 결합한 술폰산기에 의한 흡수대가 1140~1280 cm^{-1} 영역에서 나타났으며 $-\text{SO}_2(\text{OK})$ 의 SO_2 에 의한 흡수대가 1060 cm^{-1} 에서 나타났으며^{9,10} 술폰기의 S-O의 신축진동에 의한 흡수대가 910 cm^{-1} 에서 생긴 것으로 보아 술폰산기가 도입된 PPTS의 구조임을 확인할 수 있었다.



Scheme 1. Synthetic process of PPTS(K-form).

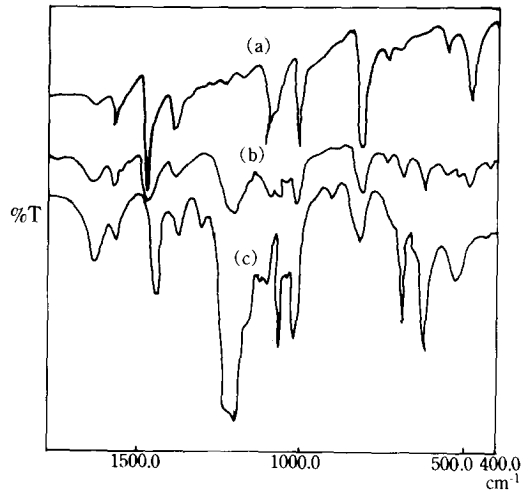


Fig. 2. IR spectrum of synthetic polymer : (a) PPT, (b) insoluble PPTS(K-form), (c) soluble PPTS(K-form).

수용성 PPTS(K-form). 수용성 PPTS(K-form)의 이온교환용량은 3.71 meq/g이었으며, 이를 340℃에서 2시간 동안 경화한 PPTS(K-form)는 2.32 meq/g이었다. 200℃, 250℃, 300℃에서 2시간 동안 경화한 PPTS(K-form)는 물에 용해하나, 340℃에서 경화한 PPTS(K-form)는 불용성이었다. 이는 경화에 의하여 가교결합이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.

Table. 1에 나타낸 바와 같이 이들의 IR흡광도를 Fig. 1의 검량선에 의하여 구한 결과 적정에 의하여 구한 이온교환용량과 거의 비슷한 값을 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 경화하기 전과 후 PPTS(K-form)의 이온교환용량이 3.50 meq/g에서 2.05 meq/g으로 감소한 이유는 Table 2에 나타난 바와 같이 술폰산기의 IR흡광도(1190 cm^{-1})가 0.3284에서 0.1110으로

Table 1. Ion Exchange Capacity of Soluble PPTS

Sample	Absorbance			Capacity by absorbance(meq/g)			Capacity by titration(meq/g)
	P ₁₁₉₀	P ₈₁₀	P ₁₁₉₀ /P ₈₁₀	P ₁₁₇₀	P ₁₂₁₀	P ₁₁₉₀	
K-form	0.3284	0.0703	4.6714	3.80	3.20	3.50	3.71
K-form(curing temp : 340℃)	0.1110	0.0426	2.6056	2.20	1.90	2.05	2.32
H-form	0.2783	0.0603	4.6515	3.90	3.10	3.50	3.71

Table 2. Absorbance and TGA of Soluble PPTS(K-form) Cured for 2 hours at 340°C

Curing temp.	Blank	340°C
Absorbance(P ₁₁₉₀ : SO ₂)	0.3284	0.1110
Absorbance(P ₁₀₆₀ : SO ₂)	0.0299	0.1113
Td _{10%} (°C)	482.1	513.0

* Blank : Room temperature

Table 3. Ion Exchange Capacity, Absorbance and TGA of Insoluble PPTS(H-form) Cured for 2 hours at Each Temperature.

Curing temp.	Blank	200°C	250°C	300°C
Capacity(meq/g)	2.19	1.43	0.74	0.46
Absorbance (P ₁₁₉₀ : SO ₂ OH)	0.1950	0.1158	0.0467	0.0286
Td _{10%} (°C)	359.8	392.0	448.5	467.0

감소하였기 때문인 것으로 생각된다. 한편 SO₂(1060 cm⁻¹)의 IR흡광도는 0.0299에서 0.1113으로 증가하였으며, TGA결과 경화전과 후 PPTS(K-form)의 중량감소가 10% 되었을 때 온도(Td_{10%})는 482.1°C에서 513.0°C로 증가하였다. 이는 술폰산기가 축합반응으로 SO₂가 생성되어 SO₂에 의하여 PPTS의 페닐기간에 가교결합이^{12~14} 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.

불용성 PPTS(H-form)

Table. 3에 나타난 바와 같이 불용성 PPTS(H-form)는 경화한 온도가 높아짐에 따라 술폰기의 IR흡광도와 이온교환용량 값이 감소하였다. 반면 Td_{10%}는 증가 현상을 나타내었다. 또한 이들 Td_{10%} 값은 술폰산기를 갖는 폴리스티렌-디비닐벤젠수지, 즉 강산성 양이온 교환 수지인 Amberite 200C(H-form)의 Td_{10%} 값(119.5°C)과 비교하여 불 때 불용성 PPTS(H-form)는 열안정성이 우수한 이온교환 수지임을 확인할 수 있었다.

수용성 PPTS(H-form)

Table. 4에 나타난 바와 같이 수용성 PPTS(H-form)는 경화 온도가 높아짐에 따라 술폰산기의 IR흡광도와 이온교환용량 값이 감소하였으며, 반면 Td_{10%}는 경화 온도가 높아짐에 따라 증가하였다.

Table 4. Ion Exchange Capacity, Absorbance and TGA of Soluble PPTS(H-form) Cured for 2 hours at Each Temperature

Curing temp.	Blank	200°C	250°C	300°C
Capacity(meq/g)	3.17	2.15	1.78	1.15
Absorbance (P ₁₁₉₀ : SO ₃ H)	0.2783	0.0807	0.0414	0.0260
Absorbance (P ₁₃₂₀ : SO ₂)	0	0.0144	0.0169	0.0170
Td _{10%} (°C)	77.9	239.6	282.1	366.7

또한 수용성 PPTS(H-form)를 경화하면 불용성 PPTS(H-form)가 되어 이온교환체로 이용될 수 있음을 확인하였다. 한편 320 cm⁻¹에서 경화한 온도가 높아짐에 따라 SO₂의 흡수대는 증가하였다. 이러한 실험결과들은 Kazama^{7~14} 등이 보고한 바와 같이 황산기와 페닐기의 proton이 축합(탈수)반응을 하여 SO₂에 의하여 인접페닐기간에 가교결합이 형성되기 때문에 나타나는 현상이라 여겨진다. 또한 Table. 3와 Table. 4에 나타난 바와 같이 불용성 PPTS의 Td_{10%}는 수용성 PPTS보다 높은 값을 갖는 것은 보다 적은 술폰기가 도입되었기 때문인 것으로 생각된다. PPT에 술폰기가 도입되면 열 안정성이 감소한다고 보고한 Giuffrè⁹ 등의 연구내용과 일치하고 있음을 알 수 있다.

결 론

PPTS 유도체를 합성하여 적정과 IR흡광도의 검량선에 의한 이온교환용량을 알아 보았고 경화한 PPTS유도체의 이온교환용량, IR흡광도 및 TGA 실험결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. PPTS유도체의 IR분석 결과 술폰산기에 의한 1140~1280 cm⁻¹영역의 흡수대, 술폰기에 의한 1060 cm⁻¹의 흡수대 및 S-O 신축진동에 의한 910 cm⁻¹의 흡수대가 생긴 것으로 보아 술폰산기가 도입된 PPTS유도체 구조임을 확인하였다.

2. 수용성 PPTS(K-form)의 이온교환용량은 3.71 meq/g이며 이 값은 IR흡광도의 검량선에 의한 이온

교환용량 값과 비슷함을 알았다. PPTS(K-form)를 경화하면 이온교환용량과 술폰산기의 IR흡광도는 감소하였으나 술폰기의 IR흡광도와 $Td_{10\%}$ 는 증가한 실험결과로 보아 가교결합이 형성 되었음을 알 수 있었다.

3. 불용성 PPTS(H-form)는 경화한 온도가 높아짐에 따라 이온교환용량과 IR흡광도(술폰산기)가 감소하였으나 $Td_{10\%}$ 는 증가하였다.

4. 수용성 PPTS(H-form)는 경화하면 불용성이 되며 경화한 온도가 높아짐에 따라 이온교환용량과 술폰산기의 흡광도는 감소하나 SO_2 의 흡광도와 $Td_{10\%}$ 는 증가하였다. 이러한 사실을 미루어 보아 PPTS(H-form)는 술폰기에 의하여 가교결합이 형성 되었음을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구 수행에 지원해 준 교육부와 와세다대학교 E. Tsuchida교수, 고분자화학연구실의 K. Yamamoto, E. Shouji, K. Oyaizu, K. Miyatake에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. Marvell and B. Graybill, *J. Org. Chem.*, **30**, 4014 (1965).
2. B. M. Graybill, *J. Org. Chem.*, **32**, 2931 (1967).
3. P. E. Cassidy, C. S. Marvel, and S. Ray, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 1553 (1965).

4. H. H. Roth, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1820 (1957).
5. A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
6. E. Montoneri, G. Modica, and S. Maffi, *Int. J. Polym. Mat.*, **11**, 263 (1987).
7. E. Montoneri, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 280 (1988).
8. E. Montoneri, *J. Polym. Sci., Part A*, **27**, 3043 (1989).
9. L. Giuffre, G. Modica, B. M. Ho and E. Tempesti, *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 179 (1984).
10. K. F. Schoch, Jr. J. F. Chance and K. E. Pfeiffer, *Macromolecules*, **18**, 2389 (1985).
11. P. Hruszka, J. Jurga and B. Brycki, *Polym.*, **33**, 2242 (1992).
12. J. F. Rabolt, T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, J. R. Reynolds and G. B. Street, *J. Chem. Soc., Commun.*, 347 (1980).
13. S. Kazama, K. Arai, and E. Muekawa, *Synthetic Metals*, **15**(4), 299 (1986).
14. S. Kazama, *Synthetic Metals*, **16**, 77 (1986).
15. H. Shimizu, Y. Tanabe and H. Kanetsuna, *Polym. J.*, **18**, 367 (1986).
16. K. Yamamoto, E. Shouji, H. Nishide and E. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5819 (1993).
17. D. W. Kim, K. S. Kim, and H. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 60 (1986).
18. J. Heigl, M. Bell and J. White, *Anal. Chem.*, **19**, 293 (1947).