

폴리메틸렌술폰

조의환·유홍

한국과학기술원 화학과

(1983년 1월 25일 접수, 1983년 2월 16일 심사완료)

요약: 본 연구에서는 이미 알려진 폴리티오메틸렌을 개미산 용매에서 30% 과산화수소를 사용하여 산화시켜 폴리메틸렌술폰(PMS)을 합성하였다. 이렇게 합성된 PMS는 황원자의 80% 이상이 술폰으로 산화된 상태였다. 예상한 바와 같이 PMS는 다른 폴리알킬렌술폰과 비교할 때 열안정성이 높았으나, PMS는 물에는 용해되지 않고 술포시화 디메틸(DMSO)에만 용해되었다. PMS는 광각 X-선 산란에 의한 분석 결과 결정성 중합체로 보였다. 그러나 분해 때문에 열분석 결과로서는 용융점이 관찰되지 않았다.

1. 서론

올레핀과 이산화황의 교대 공중합에 의해 합성되는 폴리알킬렌 술폰에 대한 연구는 많이 보고되어 있는데, 낮은 온도에서도 주로 모노머인 올레핀과 이산화황으로 쉽게 분해되기 때문에 열안정성이 좋지 않은 것으로 알려져 있다^{1,2,3}.

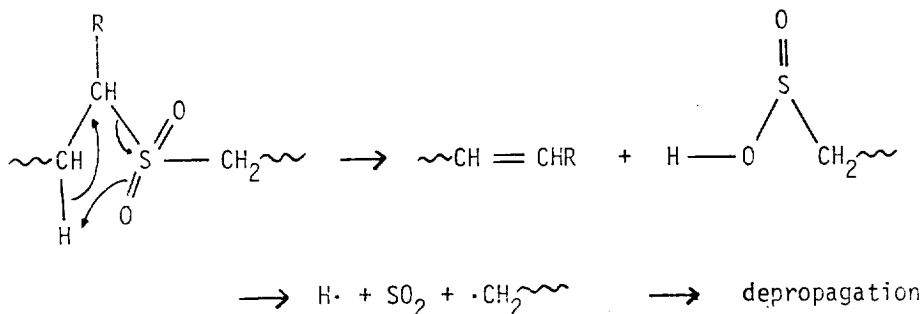
폴리프로필렌 술폰은 380—290°C에서 92%가 분해되고, 폴리-1-부텐 술폰의 경우에는 200°C에서 이미 분해가 시작되어 350°C 정도면 거의 완전히 분해되는데³ 대개의 올레핀-이산화황 공

중합체들은 190—290°C에서 80—90%의 분해가 일어난다고 보고되어 있다¹.

폴리알킬렌 술폰이 열에 의해 분해되는 반응기구는 아래와 같이 술폰에 대한 β 위치의 수소원자 제거반응으로 그 초기 단계가 진행된다³.

올레핀-이산화황 공중합체의 분해속도를 측정한 결과 분해속도와 술폰에 대한 β 위치에 있는 수소원자수와는 직접 관계가 있음이 밝혀져, 일반적으로 β 위치에 수소원자수가 많을수록 분해가 잘된다고 보고되어 있다¹.

폴리알킬렌 술폰중의 하나인 폴리메틸렌 술폰



(PMS)은 다른 폴리알킬렌 술폰과 같은 합성법으로 합성될 수 없으며, 합성된 바도 확실치 않고 그 열안정도 알려져 있지 않다.

PMS는 술폰기에 대한 β 위치에 수소원자가 없기 때문에 기존의 폴리알킬렌 술폰과 같은 분해 과정을 거치지 못하므로, 열안정성이 높을 것으로 예상된다. 또한 술폰기는 극성기로서 많은 술폰화합물이 수용성이라는데 착안하여 PMS도 수용성일 가능성이 크며, 또 하나의 비이온성의 수용성 중합체를 찾는데 PMS에 관한 연구는 또다른 의미가 있다고 할 수 있다.

1963년에 Gipstein⁷이 보고한 바에 의하면 S-트리티엔(S-trithiane)을 양이온 촉매를 사용하여 용매 속에서 개환중합하여 폴리티오메틸렌(PTM)을 얻었다. 이렇게 얻은 PTM을 개미산 용매에서 과산화수소로 산화시켜서 PMS를 얻을 수 있을 것으로 예상했으나, 실제로 PMS를 합성한 결과를 밝히지 않았다.

본 연구에서는 S-트리티엔을 모노머로 고체상 상태에서 양이온 개환 중합시켜 PTM을 합성한 후 이것을 $H_2O_2/HCOOH$ 조건하에서 가열하거나 또는 조음파를 쪼이는 방법으로 산화시켜서 PMS를 합성하였고, 이것의 열안정성, 용해도 등 물리적 성질에 관해 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

S-트리티엔은 Eastman Kodak사의 것을 재결정, 승화 또는 재결정만 하여 사용하였고 $BF_3 \cdot OEt_2$ 는 Aldrich Chemical사의 것을 감압 증류하여 사용하였다. DMSO는 Wako Wako Chemical사 일급 시약을 증류하여 사용하였고, 과산화수소는 Juncei Chemical사 일급 시약을 그대로 사용했다. 그밖의 용매는 Kanto, Hayashi, Wako Chemical사 일급시약을 그대로 사용했다.

2.2 고체상에서의 PTM의 합성

톨루엔에서 재결정시킨 S-트리티엔을 pyrex

중합관에 넣고 질소 가스하에서 정제된 $BF_3 \cdot Et_2O$ 1—1.5mole를 투입하였다. 다음 질소를 차단하고 드라이아이스—아세톤 용기에 담근 후, 중합관을 감압시켰다. 몇번의 산소제거 조작을 시행한 후 진공상태에서 중합관을 봉한 다음 실리콘 유항온조에 넣고, 서서히 온도를 올려 $205^\circ C$ 로 한 다음 그 온도에서 30분내지 60분 동안 반응을 진행시켰다. 반응이 끝난 후 생성된 중합물을 가루로 만들어 톨루엔과 끓인 다음 고체만 걸러내어 무게를 달았다. 이러한 방법으로 고체의 무게가 일정해질 때까지 반복했다. 정제된 PTM의 용융점, 열안정성 등 물성을 조사하고 다음 반응을 진행시켰다.

2.3 PMS의 합성

PTM분말 1g을 80ml의 개미산(88—90%)이 담긴 250ml의 둥근 플라스크에 넣고, PTM이 용매에 완전히 분산되도록 심하게 저어주는 상태에서 30% 과산화수소 30ml를 상온에서 천천히 떨어뜨렸다. 과산화수소의 첨가가 끝난 후 온도를 약 $60^\circ C$ 로 올려 6시간 동안 반응시킨 후 $80-90^\circ C$ 로 온도를 올려 2시간 더 반응시켰다. 온도를 상온으로 낮춘 후, 과산화수소 30ml를 다시 넣고 같은 방법으로 반응시켰다. 위와 같은 과정을 3번 반복한 후 용매를 제거하고 진공오븐에서 건조시킨 다음 가루로 만들어 아세톤으로 세척하여 다시 $50^\circ C$ 의 진공오븐에서 건조시켰다. 이와 같은 산화방법을 10번 반복하여 PMS를 얻었다. 온도를 올리는 대신 조음파를 쪼이면서 반응을 진행시키는 방법도 이용했는데, 반응시간은 6시간이고, 이 때 반응물의 온도는 상온으로부터 $45^\circ C$ 정도까지 상승했다. 이렇게 합성된 PMS 시료에 대하여 용해도, 열안정성, 고유점도 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PTM과 PMS의 합성

다음과 같이 S-트리티엔을 모노머로 PTM을

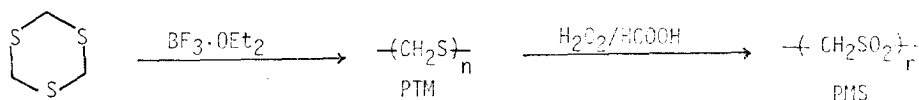


Table 1. Solid-State Polymerization of S-Trithiane Initiated by Boron Trifluoride Etherate

Exp. No.	Conc. of Borno Trifluoride Etherate (mole%)	Temp. (°C)	Time. (min.)	Yield (%)	Color of the Product
1	1.0	60	200~205	74	white to brown
2	1.2	60	200~205	70	white to brown
3	1.2	40	200~205	47	white
4	1.5	60	200~205	68	deep brown
5	1.5	40	200~205	65	brown
6	2.0	60	205	—	—

합성하였고, 이것을 산화시켜 PMS를 얻었다.

합성한 PTM에 대한 결과와 중합조건을 Table 1에 정리하였다.

촉매의 양을 1-1.5 mole% 사용했을 때 흰색 또는 갈색을 띠는 생성물을 얻었으나 2mole%를 사용하여 205°C에서 반응시킨 경우에는 PTM이 아닌 탈(tar)상의 부산물이 생겼다. 이 부산물에서는 황화합물 특유의 냄새가 몹시 났는데 반응중 분해가 일어나는 것으로 보인다. PTM시료들은

어떤 용매에도 녹지 않기 때문에 분자량을 측정할 수 없었다.

PTM을 산화시켜서 얻은 산화물들은 적외선 스펙트럼을 이용해서 산화된 정도를 확인했는데 PTM과 PTM을 한 번과 네 번 산화시켜 얻은 생성물의 적외선 스펙트럼을 Fig. 1에 보였다.

Fig. 1에서 (a)와 (b)를 비교해 보면, (b)의 1130, 1220, 1330의 1045cm^{-1} 에서 보이는 흡수 띠는 술폰이나 술폰화물에 의해 나타나는 것

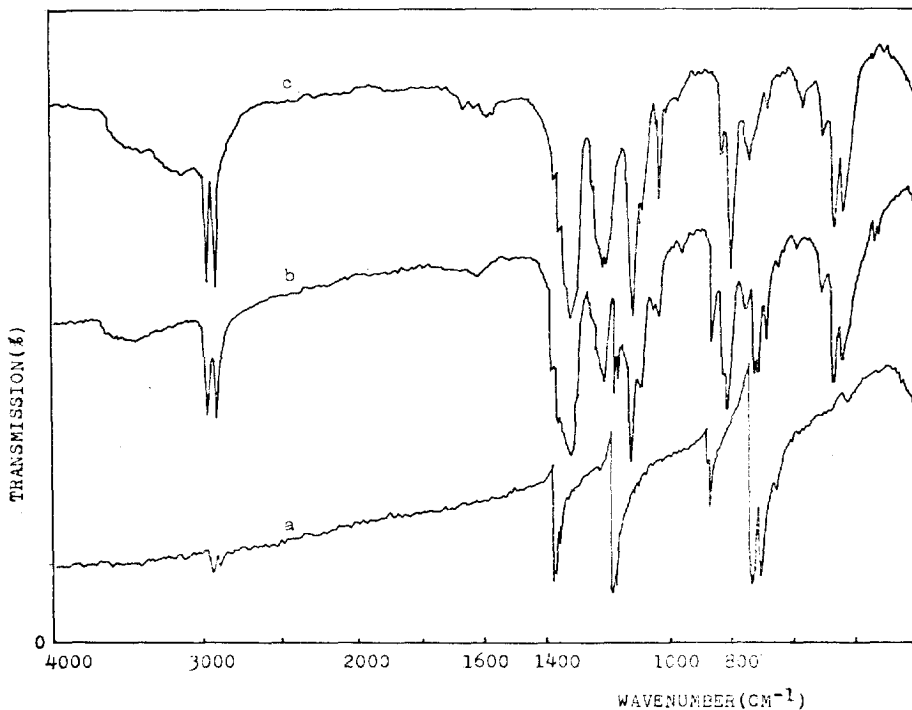


Fig. 1. Infrared spectra of oxidized PTM, (a); PTM, (b); the product of one-time oxidation, (c) the product of fourtime oxidation.

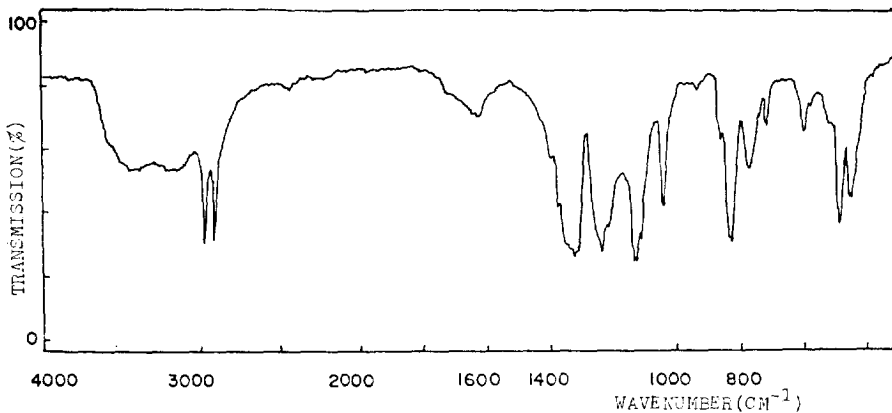


Fig. 2. Infrared spectrum of PMS prepared by oxidation of PTM.

이고, 705, 735, 875, 1775, 1185 cm^{-1} 에서 보이는 흡수띠는 (a)에서 나타난 바와 같이 PTM의 특성흡수띠가 그대로 남아서 나타나는 것이다. 따라서 PTM이 불완전하게 산화되었음을 알 수 있었다. 이것을 계속 산화시켜서 얻은 화합물의 적외선 스펙트럼(Fig. 1(c))을 보면, 술폰 및 술폰시화물에 의해 나타나는 흡수띠의 크기는 증가하고, 산화되지 않아서 나타났던 705, 735, 1175, 118 cm^{-1} 의 흡수띠는 크게 감소하고 875 cm^{-1} 에 보이는 흡수띠는 조금 작아진다. 스펙트럼 (b)와 (c)를 비교할 때 산화반응이 상당히 진전되고 있음을 알 수 있다. 이후 계속 산화시키기에 따라 875 cm^{-1} 에 나타나는 흡수띠의 크기가 감소하는 것으로서, 산화되는 정도를 확인하였는데, 8번 산화시킨 때부터는 이 흡수띠의 크기가 거의 감소하지 않는 것으로 보아, 산화반응이 더 이상 진행되지 않는 것을 알 수 있었다. 마지막으로 산화시켜 얻은 PMS의 적외선 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었는데, 이러한 적외선 스펙트럼의 결과로는 완전히 산화된 것을 확인할 수 없었다.

PMS의 NMR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다 δ 값이 5.1—6.1 ppm에서 보이는 공명 피크가 양쪽이 모두 술폰으로 산화된 상태의 메틸렌 수소에 의해서 나타나는 것이고, δ 값 3.7—4.8 ppm에서 작게 보이는 피크는 양쪽이 완전히 산화되지 못한 메틸렌 수소에 의해 나타나는 것이다. 이 NMR 스펙트럼으로부터 PTM을 산화시켜 얻

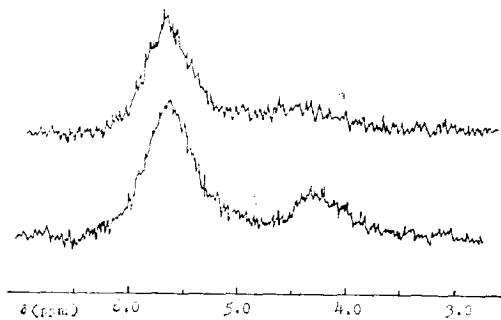


Fig. 3. a) NMR-spectrum of PMS prepared by oxidation of PTM, b) NMR-spectrum of PMS prepared by oxidation of TPM with sonication

은 PMS의 전체 황원자에 대한 술폰 단위의 비를 알 수 있는데, 열에 의해 산화시킨 경우(Fig. 3(a))는 0.81, 초음파를 이용해 산화시킨 경우(Fig. 3(b))는 0.73이라는 결과를 얻었다. 결국 PTM을 산화시켜서 얻은 PMS는 적어도 80% 이상의 술폰 단위를 포함한 것으로 볼 수 있다. 이 PMS는 흡습성이 컸고, 흰색 또는 옅은 갈색을 띠는 분말형태로서 광각 X-선 산란에 의한 결과로부터 비교적 결정성이 큰 것으로 나타났는데 모세관에 의한 용융점 측정이나, 시차 열분석에 의한 방법으론 용융점을 관찰하지 못했다. PTM이 완전히 산화되지 않는 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. S-트리티엔을 고체상에서 중합하여 얻은 PTM은 적당한 용매가 없어 불균일제에

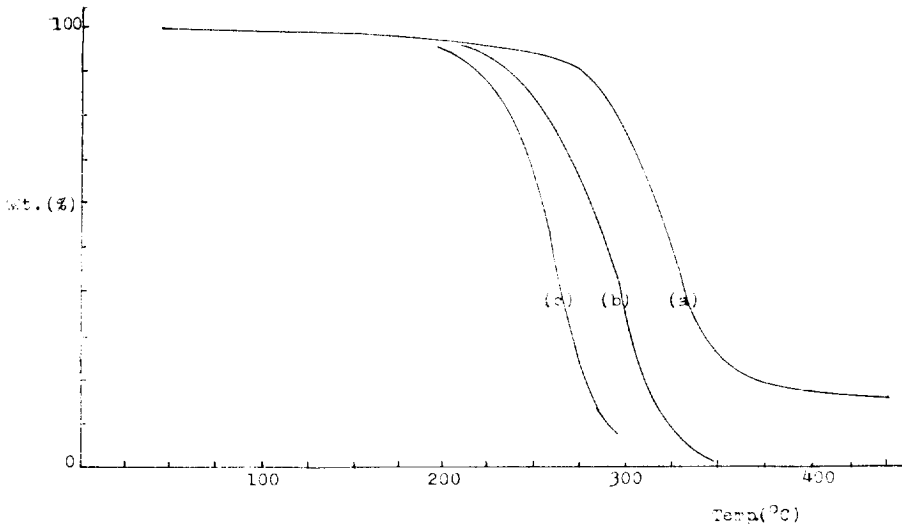


Fig. 4. Thermograms of PMS(a), poly (1-butene sulfone)³ (b) and poly (propylene sulfone)².

서 반응시켰고, 더군다나 PTM의 결정성이 크기 때문에 산화반응이 쉽게 진행되지 않을 것이다. 또 이 산화반응은 황원자의 친핵성 반응인데, 산화됨에 따라 술폰, 술폰화물에 의해 그 친핵성이 감소되어 반응성이 감소하게 된다. 고분자의 구조상 술폰의 쌍극자 상호작용으로 인한 전자적 장애와 입체장애가 생기게 되어 완전산화가 어려울 것이다. 또 다른 이유로는 PMS가 결정성이기 때문에 산화가 진행되면서 결정화가 진행되어 반응은 더욱 어려워질 것으로 추측된다.

3.2 용해도 및 고유점도

PTM의 적당한 용매는 찾을 수 없었고, PMS는 DMSO에는 녹으나 물에는 녹지 않았다. PMS를 DMSO에 녹여 항온조에서 고유점도를 측정하였다. 이렇게 하여 얻은 고유점도(η_{inh})는 0.092 (Conc., 0.5g in 100ml of DMSO at 34.2°C)였다. 초음파를 쪼이면서 산화반응을 진행시킬 경우, 고분자 사슬이 잘 끊어져 분자량이 감소될 것으로 예상했으나, 열에 의한 산화법으로 얻은 PMS의 분자량과 거의 같은 값을 얻었다.

3.3 PMS의 열안정성

PMS의 TGA 결과와 이미 알려진 바 있는^{2,3} 폴리알킬렌 술폰들의 TGA 결과를 Fig. 4에 나타내어 PMS의 열안정성을 비교하였다.

Fig. 4의 (b), (c)에 나타난 바와 같이 폴리-1-부텐 술폰은 200°C에서 분해되기 시작하여 350°C

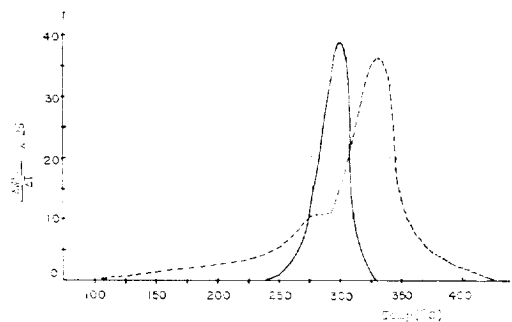


Fig. 5. DTGA thermograms of PTM (a) and PTM (b) prepared by oxidation of PTM,

에서 거의 100% 분해되고, 폴리프로필렌 술폰은 290°C에서 92% 정도가 분해된다. 이들은 술폰에 대한 β -위치에 수소원자가 존재하여 이미 알려진 β -제거반응에 의해 각 고분자의 단량체들로 쉽게 분해된다. 그러나 PMS의 경우는 Fig. 4 (a)에서 보는 바와 같이 200°C 정도부터 분해되기 시작하여 약 380°C에 이르러 86% 정도가 분해되어 다른 폴리알킬렌 술폰보다 열안정성이 높은 결과를 보여준다. 이것은 PMS가 기존의 폴리알킬렌술폰과 같은 분해과정을 거치지 않기 때문이다. PMS의 분해과정은 Fig. 5의 DTGA결과로부터 2단계 과정을 거쳐 분해됨을 알 수 있다.

PMS가 분해되는 첫단계는, PMS의 말단부분이 산화되지 못한 채로 존재하여 PTM이 분해되는 반응기구와 같이 unzipping 과정을 거쳐 분해

되기 때문에 나타나는 것이다. 이러한 결과는 PTM이 분해되는 과정(Fig. 5(b))과 비교할 때 알 수 있다. Fig. 4와 5를 보면 PMS가 100°C 정도부터 분해되는 것을 알 수 있는데, 이것은 용매로 사용했던 개미산, 물 등을 PMS로부터 완전히 제거하지 못해서 나타나는 현상과 반응중 생성된 불순물들을 완전히 제거하지 못해서 나타나는 현상으로 보인다.

PMS의 DSC 결과로부터 약 287°C 정도부터 분해가 일어나는 것을 알 수 있었다. 약 337°C 부근에서 작은 흡열피크를 보였는데, 이것을 용융전이에 의한 피크라고 보기는 어렵다. 이후 곡선의 기울기가 급격히 변하는 것으로 보아 분해가 심하게 일어남을 알 수 있다. 이러한 DSC 결과로는 용융점을 알 수 없었고 단지 분해 결과만을 알 수 있었다. 광각 X-선 산란법에 의해 PMS가 결정성인 것을 확인했으나, 분해현상 때문에 용융점을 관찰할 수 없었다.

4. 결 론

S-트리디엔을 고체상에서 양이온 개환중합하여 PTM을 합성하였고, PTM을 산화시켜서 전체

황에 대한 sulfone 단위가 80% 이상인 PMS를 얻었다. 이 PMS는 광각 X-선 산란법의 결과로부터 결정성 중합체임을 알 수 있었으나 분해가 되기 때문에 시차 열분석 결과로도 용융점을 관찰할 수 없었다.

PMS는 기존의 폴리알킬렌 sulfone보다 열안정성이 높았고, 2단계의 분해과정을 거쳐 분해되는 것을 알 수 있었다. PMS는 극성기를 많이 포함하고 있으나 물에는 용해되지 않고 솔록시화 디메틸(DMSO)에 녹았는데 이 때 측정된 고유점도는 0.092였다.

References

1. F.S. Dainxon and K.J. Ivin, *Nature*, **162**, 705 (1948).
2. M.A. Naylor and A.D. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3962 (1954).
3. M.J. Bowden, L.F. Thompson and W. Robinson, *Macromol.*, **15**, 1417 (1982).
4. E. Gipstein and E. Wellisch, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **1** 237 (1963).

Poly (methylene sulfone)

Iwhan Cho and Hong Ryu

Department of Chemistry Korea Advanced Institute of Science and Technology Seoul 131, Korea

Abstract: Among poly(alkylene sulfones) the simplest poly(methylene sulfone) (PMS), $\{CH_2-SO_2\}_n$, is of particular interest because of the expected high thermal stability and its high polar character. In the present work, PMS was prepared by oxidation of the known poly(thiomethylene) with 30% hydrogen peroxide in formic acid. Sonication was applied for the oxidation reaction. Thus prepared PMS contained more than 80% of the sulfur in sulfone form. As expected, PMS was found to be thermally stable compared with other poly(alkylene sulfones). PMS was not soluble in water but soluble in dimethyl sulfoxide. PMS appears to be crystalline. However, the melting point was not observed on the differential thermal analysis due to the decomposition.