

용해성 전구체를 통한 Sulfonated Poly(phenylene sulfide)의 합성과 암모니아가스 흡착

손 원 근[†] · 김 현 석 · 박 수 길*

충남대학교 고분자공학과, *충북대학교 공업화학과
(1998년 11월 26일 접수, 1999년 6월 14일 채택)

Synthesis of Sulfonated Poly(phenylene sulfide) via Soluble Precursor and its Ammonia Gas Adsorption

Won Keun Son[†], Hyun Suk Kim, and Soo Gil Park*

Department of Polymer Science & Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received November 26, 1998; accepted June 14, 1999)

요약: 본 연구에서 술폰화된 poly(phenylene sulfide)(SPPS)는 10%의 발연황산으로 PPST를 술폰화한 후 NaOH 수용액으로 demethylation하여 제조하였다. 유기용매에 용해되는 PPST는 methyl-(phenylthio)phenyl sulfoxide(MPPSO)의 자가축합 반응으로 합성되었다. SPPS는 1200 cm⁻¹에서 -SO₃H의 비대칭 O=S=O 신축진동에 의한 흡수피크와 621 cm⁻¹에서 S-O 신축진동에 의한 흡수피크가 관찰된 것으로 보아 술폰산기가 도입된 것을 알 수 있다. PPST의 술폰화를 150 °C에서 12시간 반응했을 때 반복단위당 1.48개의 술폰산기가 도입되었으며, 고온 GPC로 측정된 PPST와 SPPS의 중량평균분자량(Mw)은 각각 118323과 131204이었다. SPPS의 암모니아 가스 흡착능은 9.67 mmol NH₃/g이었고, 활성탄, 실리카겔보다 월등히 높았다.

Abstract: In this work, sulfonated poly(phenylene sulfide) (SPPS) was prepared by demethylation with aqueous NaOH solution after poly[methyl[4-(phenylthio)phenyl]sulfonium trifluoromethanesulfonate](PPST) was sulfonated with fuming sulfuric acid(10% SO₃-H₂SO₄). PPST soluble in organic solvents was synthesized by self-condensation polymerization of methyl-(phenylthio)phenyl sulfoxide(MPPSO). SPPS showed IR bands of asymmetric O=S=O stretching at 1200 cm⁻¹ and S-O stretching at 621 cm⁻¹ from -SO₃H group. From this result, it could be known that sulfonic acid groups were introduced to poly(phenylene sulfide). When PPST was sulfonated for 12hr at 150 °C, 1.48 sulfonic acid groups were introduced per repeat unit. The weight average molecular weight(Mw) of PPST and SPPS determined by high temperature GPC were 118323 and 131204, respectively. The SPPS exhibited adsorption capacity of ammonia gas 9.67 mmol NH₃/g and it was much higher than that of active carbon or silica gel.

Keywords: Ion exchanger, Sulfonated poly(phenylene sulfide), Gas adsorption, Ammonia adsorption

1. 서 론

최근에 Green, Vio, 혹은 ECO 등과 같은 소위 환경 및 생명사를 표현하는 용어들이 부쩍 자주 사용되고 있는 것은 삶의 질 혹은 환경의 질 확보 문제가 전 지구적인 관심사로 등장하고 있음을 반증하는 현상이라고 할 수 있다. 이를 위해 최근 환경친화성 소재의 개발이 절실히 요청되고 있는데 이를 조금 더 세부적으로 살펴보면 다음의 두 가지 범주로 구분할 수가 있다. 첫째, 사용 후 폐기되었을 때 환경의 신진대사 사이클에 따라 분해되어 없어짐으로써 결과적으로 환경오염원으로 작용하지 않도록 고안된 환경친화성 소재, 일명 환경 분해성 소재이다. 두 번째 범주에 드는 것은 환경문제 해결의 현장에 직접 투입되어 환경오염원을 감소시키고 오염된 환경을 정화하는 기능을 가지는 소재들로서 자동차 혹은 각종 공장 배기가스의 정화와 폐수 및 음료수의 정수작용을 할 수 있는 기능성 소재이다.

현재 사용되고 있는 흡착제는 물리적 흡착제와 화학적 흡착제

로 나눌 수 있다. 물리적 흡착제는 오래 전부터 사용되고 있는 일반적인 흡착제로서 활성탄[1-2]이나 제올라이트[3] 등과 같은 무기물이 주류이지만 암모니아 가스, 황화수소, 질소 산화물 등의 유해가스에 대한 흡착능력이 극히 낮을 뿐만 아니라, 입상이기 때문에 성형 가공 면에서 한계가 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하고 흡착능력이 우수한 재료를 개발하기 위하여 화학적 방법으로 고분자에 관능기를 도입한 이온교환수지나 chelating resin(CR)를 합성하여 중금속 및 공해물질을 제거하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다[4-7]. 이온교환수지나 CR는 회수 및 반복사용이 용이하고, 화학적으로 안정하며, 고분자 매트릭스에 대한 작용기들을 보호할 수 있는 장점을 가지고 있다.

대기오염원인 유해가스는 그 성질에 의해 염기성, 중성, 산성으로 나누어진다. 유해가스 성분을 화학결합으로 흡착 제거하기 위해서 사용되는 이온교환체는 유해가스 성질에 따라 각각 다른 것을 사용해야 한다. 즉 염기성가스 성분에는 양이온교환체, 산성가스 성분에는 음이온교환체가 각각 유효하다[8-10].

Hirai[11,12] 등은 divinylbenzene과 styrene 공중합체에 imino-diacetic acid의 작용기를 가진 chelating resin-Fe(II)착물을 이용하여 일산화질소의 흡착에 대해 연구한 바 있으며, 이온교환수지로서

[†] 주 저자 (e-mail: wkson@hanbat.chungnam.ac.kr)

polyacrylic acid와 술폰화된 polystyrene에 Fe(II)이온을 고정시켜 일산화질소의 흡착특성에 대해 연구한 바 있다. 또한 Nho[13-16] 등은 폴리프로필렌 부직포에 styrene을 방사선 그라프트 중합하여 음이온 교환체를 합성한 후 황화수소 및 산화질소의 흡착특성을 연구한 바 있으며, 폴리프로필렌 부직포에 styrene을 방사선 그라프트 중합하여 강산성 양이온교환체를 합성한 후 암모니아 가스의 흡착특성을 연구한 바 있다.

염기성 가스성분 발생원은 축산농업, 사료 및 비료제조공장, 식품제조공장, 하수처리, 분뇨처리 및 이동발생원으로 자동차 등이 있다. 이들 염기성 가스성분은 암모니아와 트리메틸아민이며, 양이온교환수지에 의해서 처리될 수 있다.

또한 최근 이온교환수지로 주쇄에 페닐기를 갖고 있어 열적, 기계적 성질이 우수한 polysulfone계 수지를 이용하여 흡착제를 합성하고자 많은 연구자들이 노력하고 있다[17-19]. 내열성 이온교환성 흡착제의 지지체로 이용가능한 poly(phenylene sulfide)(PPS) 수지는 열적, 기계적 및 내약품성이 우수하지만 기존의 합성법으로는 분자량이 낮은 단점을 가지고 있다. 그러나 최근 Tsuchida[20] 등은 중합반응시 용해성이 있는 전구체를 이용하여 초고분자량(Mw 200000 이상)의 PPS를 합성한 바 있으며, 이들 합성 고분자체는 sulfonium cation을 포함하고 있어 술폰화 반응이 용이하다고 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 중합반응시 용해성 전구체인 methyl 4-(phenylthio)phenyl sulfoxide(MPPSO)를 합성하고 이들 전구체로부터 poly[methyl[4-(phenylthio)phenyl]sulfonium trifluoromethanesulfonate](PPST)를 합성하였다. 그리고 PPST를 술폰화한 후 demethylation하여 sulfonated poly(phenylene sulfide)(SPPS)를 합성하였다. 이들 합성된 수지의 구조를 확인하기 위해 FT-IR spectrometer를 분석하였고, 술폰화 정도를 알아보기 위해 원소 분석을 하였다. 그리고 분자량 측정 및 암모니아 가스의 흡착특성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

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 일급 내지 특급시약을 사용하였다.

2.2. Methyl phenyl sulfoxide (MPSO)의 합성

500 mL의 둥근바닥플라스크에 dichloromethane 100 mL, 10% KHCO₃ 200 mL와 thioanisole 12.48 g을 넣고, dichloromethane 50 mL에 16 g의 bromine을 녹인 용액을 첨가한후 40분 동안 반응시킨다. 반응물에 KCl 포화용액과 dichloromethane을 100 mL씩 첨가한 후 약 10분 동안 충분히 교반하면 유기상 물질이 dichloromethane에 의해 추출된다. 추출된 유기상을 anhydrous sodium sulfate로 수분을 제거하고 회전증발기로 농축한 후 상온에서 20시간 동안 진공 건조시킨다.

2.3. Methylphenyl[4-(methylthio)phenyl]sulfonium perchlorate (MSP)의 합성

500 mL의 3구 플라스크에 환류냉각기, 온도계, 그리고 질소주입구를 설치하고 MSP 25 g과 thioanisole 22.1 g을 넣는다. 반응온도를 0 °C로 낮추고, methanesulfonic acid 200 mL를 반응물에 첨

가한다. 온도를 서서히 상온으로 올리고 20시간 동안 반응시킨다. 반응물을 60% perchloric acid 200 mL에 넣고 1시간 동안 교반한다. 증류수와 dichloromethane을 각각 200 mL씩을 첨가한 후 충분히 교반하면 유기상이 dichloromethane에 추출되게 된다. 유기상을 anhydrous sodium sulfate로 건조하고, 이를 ether로 재결정하여 상온에서 20시간 동안 진공 건조시킨다.

2.4. 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 동안 반응시킨 뒤, 온도를 서서히 올려 20시간 동안 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 동안 진공 건조시킨다.

2.5. Methyl 4-(phenylthio)phenyl sulfoxide (MPPSO)의 합성

1000 mL 용량의 둥근바닥 플라스크에 dichloromethane 300 mL, 10% KHCO₃ 250 mL와 MPS 30 g을 넣고 교반하여 잘 혼합한다. 격렬히 교반하면서 이 혼합물에 dichloromethane 200 mL에 bromine 20.7 g을 녹인 용액을 첨가하고 1시간 동안 반응시킨다. 반응혼합물에 KCl 포화용액과 dichloromethane을 이용해 유기상을 추출하고, 이를 ether로 재결정하여 얻는다.

2.6. 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 동안 반응시킨 반응물은 얼음물에 넣어 침전시키고, 물로 세척하여 40 °C에서 20시간 동안 진공건조시킨다.

2.7. Sulfonated poly(phenylene sulfide) (SPPS)의 합성

온도계와 자력교반기가 장치된 100 mL의 3구플라스크에 PPST 3 g을 30 mL의 10% SO₃-H₂SO₄에 녹인 후 질소분위기 하에서 반응온도를 150 °C로 하여 12시간 동안 반응시켰다. 그리고 에탄올에 넣어 침전 여과한 후 0.5 M NaCl/0.1 M NaOH 수용액 500 mL에 녹인 뒤 10시간 동안 환류시킨다. 이를 2일 동안 3차 증류수로 투석한 뒤 40 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. 이들 반응의 메카니즘을 Figure 1에 나타내었다.

2.8. 기기분석

합성된 수지의 구조를 확인하기 위해 MIDAC FT-IR Spectrophotometer를 사용하여 주사회수 32로 하고 분해능을 4 cm⁻¹로 하여 분석하였다. 모든 시료는 KBr pellet법으로 시료와 KBr의 비를 1:100으로 측정하고, H-NMR은 DMSO를 용매로 하여 Bruker사의 Model DRX300 FT-NMR로 측정하였다. 그리고 분자량은 RI, UV 검출기가 부착된 Waters Model 600의 고온 GPC를 사용하였으며, 용리액으로 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 사용하고, 80 °C에서 유속 1.0 mL/min로 하였으며, 0.3 wt % 농도의 시료를 200 µL 주입하여 공중합체의 분자량을 측정하였다. 합성시료의 조성을 알아보기 위해 이탈리아 CE사의 EA-1110 원소분석기를 사용하였으며, 이때 He 기체와 산소를 각각 180 mL/min와 150 mL/min 유속으로 하여 측정하였다.

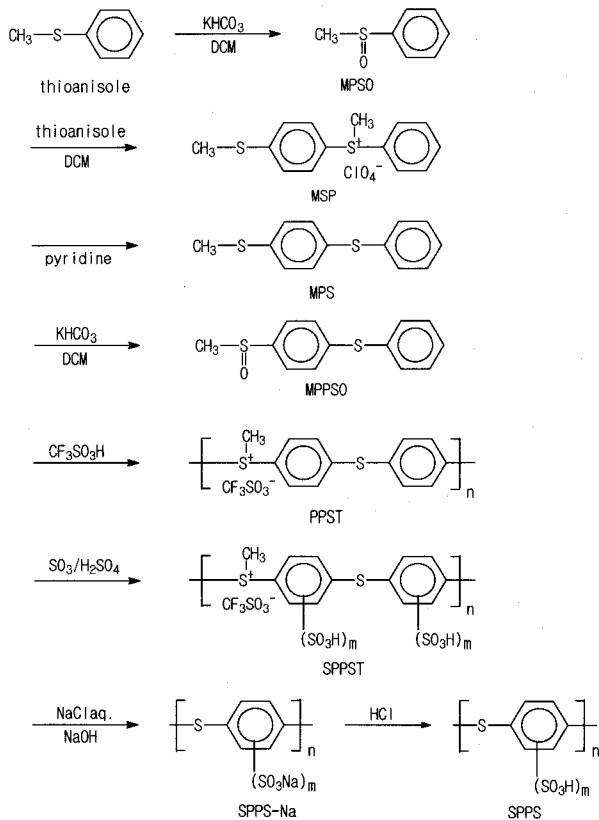


Figure 1. Synthetic mechanism of sulfonated poly(phenylene sulfide).

2.9. 암모니아 흡착

술폰화된 PPS시료에 대한 암모니아 가스의 정적인 흡착시험은 Figure 2에 도시한 BET 표면적 측정장치를 사용하여 실온에서 측정하였으며, 흡착량에 미치는 암모니아 가스농도 효과를 알아보기 위하여 50, 100, 150, 200 mmHg 등의 각각 다른 압력으로 측정하였다. 암모니아는 고순도 가스를 사용하였으며, 50 °C에서 진공 건조된 흡착용 시료의 무게를 측정 한 후 시간에 따른 흡착량을 측정하였다. 또한 물리적, 화학적 흡착량을 측정하기 위해 200 mmHg에서 2시간 동안 충분히 흡착시킨 후 무게를 측정하고, 30 °C에서 더 이상 무게변화가 없을 때까지 감압 건조한 다음 무게를 측정하였다. 흡착 전후의 무게차로 화학적 흡착량을 계산하였으며, 다시 흡착조작을 반복한 후 무게 변화량을 물리적 흡착량으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SPPS의 합성

Figure 3은 SPPS의 합성과정 중에 나타나는 여러 가지 합성물질들을 확인하기 위해 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. (a)에서 보는 바와 같이 1049 cm⁻¹에서 sulfoxide기에 의한 신축진동이 나타나는 것으로 보아 thioanisole이 산화되어 MPSO가 합성되었음을 확인하였다. (b)에서 나타나는 1084와 623 cm⁻¹의 강한 흡수피크는 perchlorate 음이온(ClO₄⁻)에 의해 나타나는 것으로 이들이 S⁺와 이온결합되어 있음을 알 수 있다[16]. 또한 813 cm⁻¹의 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 합

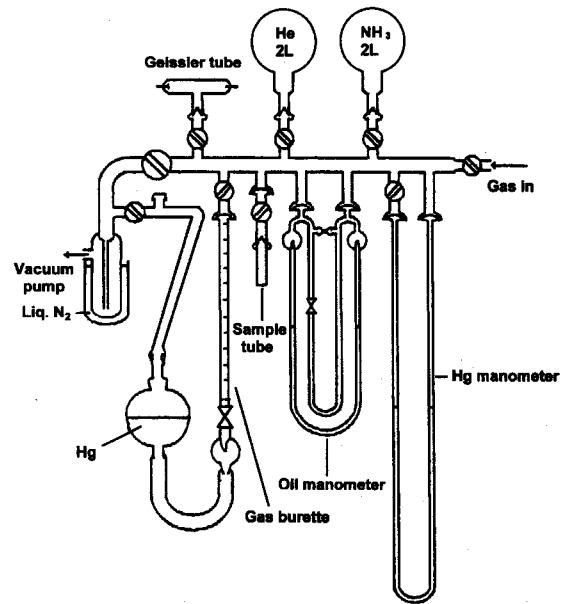


Figure 2. Apparatus for gas adsorption.

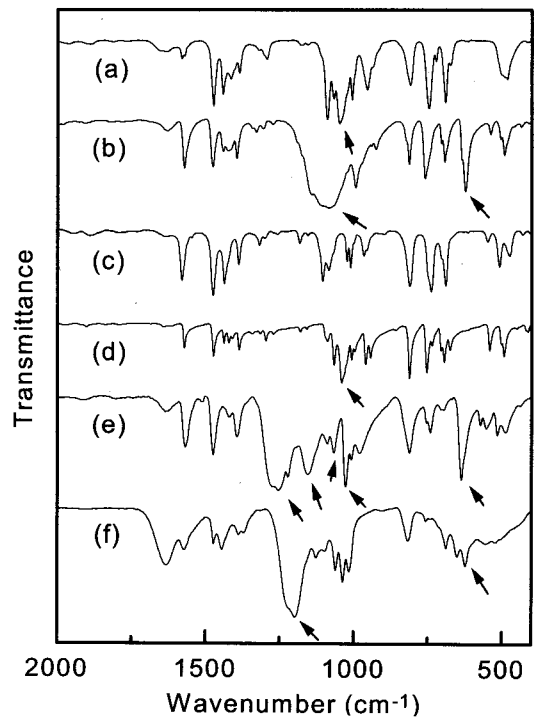


Figure 3. FT-IR spectra of monomer and polymer; (a) MPSO, (b) MSP, (c) MPS, (d) MPPSO, (e) PPST and (f) SPPS.

성되었음을 확인하였다. (d)에서는 (a)에서와 같이 1041 cm⁻¹ 흡수 피크가 나타나는 것으로 보아 sulfoxide가 생성된 것을 알 수 있으며, MPPSO가 합성되었음을 확인할 수 있다.

또한 (e)에서 보는 바와 같이 trifluoromethane sulfonium anion (CF₃SO₃⁻)의 SO₂에 의한 특성 흡수피크가 1254, 1027과 637 cm⁻¹에서 나타나고, 1155 cm⁻¹에서 C-F에 의한 흡수피크와 1067 cm⁻¹에서 S=O에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 양이온의 고분자전구체인 PPST가 합성되었음을 알 수 있다. (f)에서는 CF₃SO₃⁻의 C-F에 의한 흡수피크가 1155 cm⁻¹에서 나타나지 않는

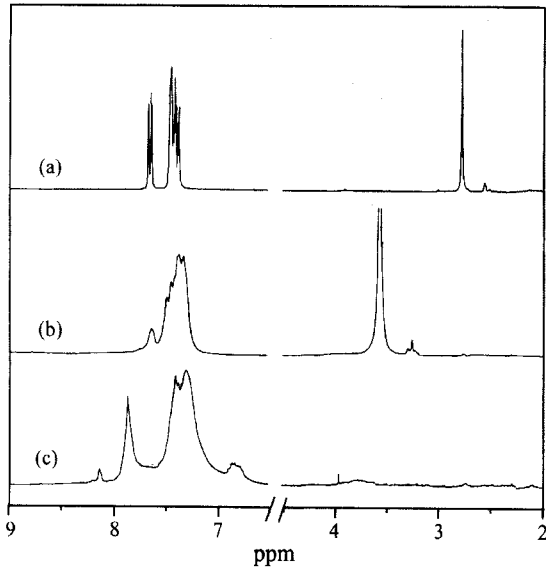


Figure 4. H-NMR spectra of (a) MPPSO, (b) PPST, and (c) SPPS in DMSO.

것으로 보아 demethylation시 $CF_3SO_3^-$ 도 제거되는 것을 알 수 있다. 또한 1200 cm^{-1} 에서 술폰산기에 의한 비대칭 $O=S=O$ 신축진동이 강하게 나타나고, 622 cm^{-1} 에서 C-S 신축진동에 의한 흡수피크 등으로 보아 PPS에 술폰기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 MPSO, PPST와 SPPS의 H-NMR을 나타낸 것이다. (a)는 MPPSO의 H-NMR 피크로 2.711 ppm에서 methyl proton에 의한 피크가 나타나 있으며, 7.351~7.638 ppm에서 phenyl에 붙어 있는 proton에 의한 peak가 나타나는 것을 알 수 있다. (b)는 7.338~7.645 ppm에서 phenyl에 붙어 있는 proton에 의한 피크가 나타나고 있으며, methyl proton에 의한 피크는 lower field로 shift되어 3.529 ppm에서 나타나는 것을 알 수 있다. (c)는 2~3.5 사이의 methyl proton에 의해서 나타나는 피크가 사라진 것을 알 수 있으며, phenyl에 붙어있는 proton중 술폰산기와 인접한 수소는 7.806 ppm에서 나타나고, 인접하지 않은 두 수소에 의한 피크가 6.847~7.675에서 나타나는 것으로 보아 술폰산기가 도입되었음을 확인할 수 있었다[18,20].

3.2. 분자량측정

PPS의 공업적인 생산은 Hill[21]에 의해 dichlorobenzene과 sodium sulfide를 극성용매 내에서 고온 고압법으로 가능하게 되었지만 분자량이 낮은 선형고분자 물질로서 coating 용도로 사용되었다. Tsuchida[20]는 diphenyl disulfide 및 유도체를 이용하여 산화중합 방법으로 비교적 높은 중합도(Mw 28000)의 PPS를 합성하는데 성공하였다. 그 후 많은 연구에도 불구하고 높은 분자량의 PPS를 얻지 못하였다. 이와 같이 기존의 합성법에 의해 제조된 PPS 경우 용매에 대한 용해성이 저하됨에 따라 분자쇄 성장이 증진되어 분자량이 낮은 단점을 가지고 있다. 그러나 중합반응시 용해성이 있는 전구체를 이용하면 초고분자량(Mw 200000 이상) PPS를 합성할 수 있다. 또한 이들 합성 고분자체는 용매에 대한 용해특성을 갖고 있으며, sulfonium cation을 포함하고 있어 술폰화 반응이 용이하다. 본 실험에서도 용해성 전구체인 MPPSO를 이용해서 합성한 PPST와 SPPS의 분자량을 알아보기 위해서 GPC측정 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 PPST의 분자량은 대략 수평균분자량(Mn)이 71436이고 중량평균분자량(Mw)이 118323이었으며, SPPS의 수평균분자량(Mn)은 78331이고 중량평균

Table 1. The Molecular Weight of PPST and SPPS

Sample	Ret. Time (min)	Mn (Daltons)	Mp (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)
PPST	26.450	71,436	129,311	118,323	182,981
SPPS	26.350	78,331	138,222	131,204	185,899

Table 2. The Elemental Analysis of PPST, Undemethylated SPPS and SPPS

Samples	Elements			Water Content (%)	
	C	H	S		
PPST	wt %	42.932	3.360	24.925	
	wt %/A.W.	3.578	3.360	0.779	
	N.A./R.U.	14.001 (14.000)	13.148 (11.000)	3.048 (3.000)	4.85
Un-SPPS	wt %	26.133	3.054	29.664	
	wt %/A.W.	2.178	3.054	0.927	
	N.A./R.U.	14.000 (14.000)	19.631 (11.000)	5.959 (3.000)	11.18
SPPS	wt %	29.236	3.094	32.279	
	wt %/A.W.	2.436	3.094	1.009	
	N.A./R.U.	6.000 (6.000)	7.621 (4.000)	2.484 (1.000)	12.57

* Un-SPPS ; undemethylated SPPS, wt % ; weight percentage, A.W. ; atomic weight, N.A. ; number of atoms, R.U. ; repeating unit

분자량(Mw)은 131204 정도로써 기존의 합성법에 의해 합성된 것보다 높은 분자량의 PPST와 SPPS가 합성되었음을 알 수 있다.

3.3. 원소분석

합성한 PPST, undemethylated SPPS, SPPS의 조성을 알아보기 위해 원소분석결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 원소분석결과를 100 wt %로 보고, 각 원소의 원자량으로 나누어주게 되면 시료 100 g에 대한 원소의 원자수의 비를 계산할 수 있다. 또한 각 시료의 반복단위당 탄소의 수는 변화가 없으므로 계산된 탄소수를 반복단위의 탄소수로 일치시키고, 나머지 원소에 똑같은 비로 곱하여 각 원소의 원자수를 계산하였다. Table 2에서 ()로 표시된 것은 이론적으로 계산된 원소의 수를 말하며, 수소의 경우 이론적인 값보다 큰 것을 알 수 있다. 이들 수소로부터 수분의 함량을 계산한 결과, PPST, undemethylated SPPS 및 SPPS은 각각 4.85, 11.18과 12.57%인 것을 알 수 있었다. 여기서 술폰화됨에 따라 수분의 함량이 증가되는 것은 황산이 수분을 잘 흡수하는 것과 마찬가지로 술폰산기에 의해 수분이 잘 흡수되기 때문에 증가되는 것으로 생각된다. 또한 undemethylated SPPS은 2개의 PPS 반복단위당 S의 원자수가 5.959개로 2.959개의 술폰산기가 도입되었음을 의미하고, SPPS의 경우 1개의 PPS 반복단위당 S의 원자수가 2.484개로 1.484개의 술폰산기가 도입된 것을 의미하므로 이들 결과가 상호 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 이들의 결과로부터 undemethylated SPPS를 demethylation 반응후의 SPPS 원소분석결과와 잘 일치하는 것으로 보아 demethylation시 $CF_3SO_3^-$ 가 모두 제거되었음을 알 수 있었으며, FT-IR분석 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

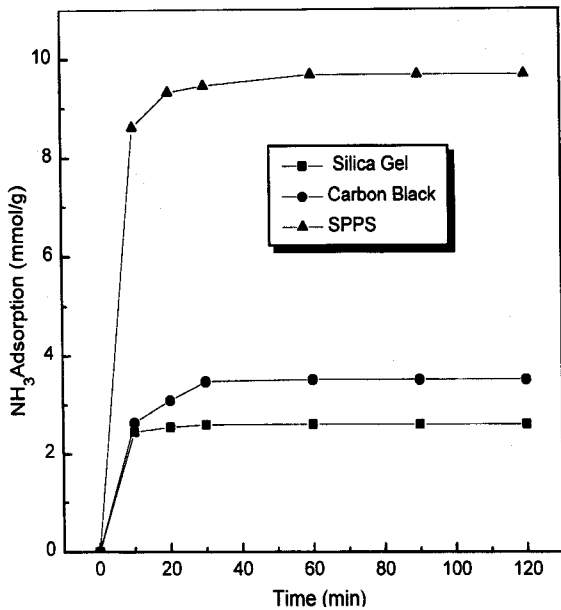


Figure 5. The comparison of ammonia adsorption capacity of SPPS, carbon black and silica gel at 200 mmHg.

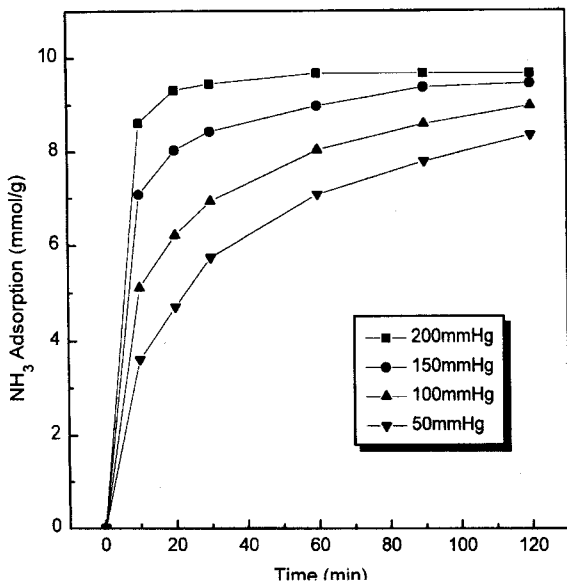


Figure 6. The ammonia adsorption capacity of SPPS under different ammonia gas pressure.

3.4. 암모니아 흡착

강산성 양이온교환수지인 SPPS에 대한 암모니아 가스 흡착량을 기존의 흡착제인 활성탄, 실리카겔 및 탄소섬유 등과 비교하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 암모니아 가스에 대한 흡착속도는 실리카겔이나 활성탄처럼 빠른 속도로 흡착되는 것을 알 수 있으며, 이들보다 흡착능이 우수한 것을 알 수 있다. 또한 암모니아 가스의 압력에 따른 흡착량의 변화를 Figure 5에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 암모니아 가스의 압력이 증가함에 따라 단위시간당 흡착량은 증가하였으며, 빠르게 포화 흡착량에 도달하는 것을 알 수 있다. 또한 암모니아 가스압력이 낮을 경우 흡착속도는 느리지만 흡착시간이 늘어날수록 흡착거동이 계속 지속되는 것을 알 수 있다. Figure 7은 시간의 변화에 따

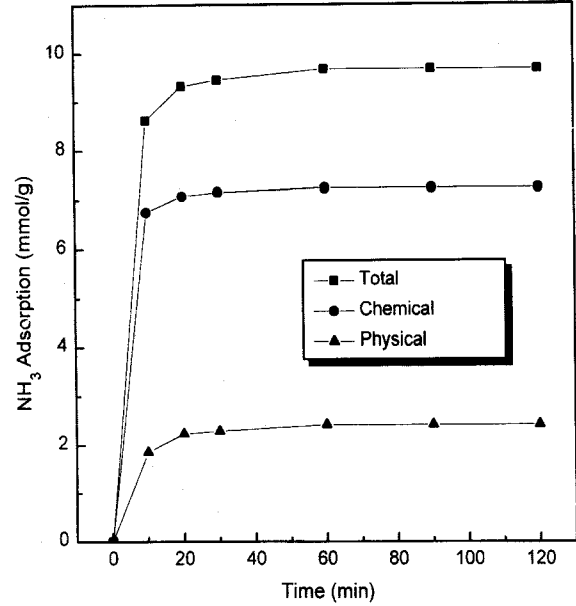


Figure 7. The comparison of physical and chemical adsorption of ammonia gas on SPPS at 200 mmHg.

른 물리적 화학적 흡착량의 변화를 나타낸 그림이다. Figure 7에서 보는 바와 같이 물리적 흡착과 화학적 흡착은 60분 이전에 흡착이 종결되는 것을 알 수 있으며, 화학적 흡착량이 물리적 흡착량보다 높은 것을 알 수 있다. 또한 SPPS의 흡착제에 2시간 동안 200 mmHg의 암모니아 가스압력으로 흡착시켰을 때 물리적 흡착량은 2.42 mmol NH₃/g이고 화학적 흡착량은 7.24 mmol NH₃/g으로 화학적 흡착량이 물리적 흡착량보다 2.99배나 높은 것을 알 수 있다. 이들 결과로부터 SPPS가 암모니아 가스에 대한 우수한 흡착능을 갖고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

용해성 전구체인 MPPSO로부터 PPST를 합성하고 술폰화한 후 demethylation하여 SPPS를 합성하였다. 이들 합성된 수지의 구조를 확인, 원소 분석, 분자량 측정 및 암모니아 가스의 흡착특성을 알아보았다. 용해성 전구체인 MPPSO로부터 합성된 PPST의 경우 trifluoromethane sulfonium anion (CF₃SO₃⁻)의 SO₃에 의한 특성 흡수피크가 1254, 1027와 637 cm⁻¹에서 나타나고, 1155cm⁻¹에서 C-F에 의한 흡수피크와 1067 cm⁻¹에서 S=O에 의해 나타나는 흡수피크로 보아 PPST가 합성되었음을 알 수 있었으며, 술폰화하여 demethylation하였을 때 CF₃SO₃의 C-F에 의한 흡수피크가 1155 cm⁻¹가 나타나지 않고 1200과 622 cm⁻¹에서 술폰산기에 의한 비대칭 O=S=O 신축진동과 C-S 신축진동에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 PPS에 술폰기가 도입되었음을 알 수 있다. GPC측정 결과 PPST와 SPPS의 분자량(Mw)은 각각 118000과 131000로써 높은 분자량의 PPST와 SPPS가 합성되었음을 알 수 있었다. 원소분석 결과 이론적 계산 값과 잘 일치되었고 반복단위당 1.48개의 술폰산기가 도입되었다. SPPS에 대한 암모니아 가스가 빠른 속도로 흡착되고 기존의 흡착제보다 우수한 흡착능을 갖고 있으며, 가스의 압력이 증가함에 따라 단위시간당 흡착량은 증가하고 빠르게 포화 흡착량에 도달하는 것을 알 수 있었다. 또한 암모니아 가스를 포화흡착시켰을 때 물리적 흡착량은 2.42 mmol/g이고 화학적 흡착량은 7.24 mmol/g으로 높은 것을 알 수 있었다. 이들 결과로부터 SPPS가 암모니아 가스에 대한 우수한 흡착능을 갖고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 金子克美, 尾關壽美男, 井上勝也, *Chem. Soc. Japan*, **12**, 2315 (1985).
2. K. Kaneko, S. Ozeki, and K. Inouye, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1351(1985).
3. J. M. Goupil, J. F. Hemidy, and D. Cornet, *Zeolites*, **2**, 47 (1982).
4. N. Toshima, H. Asanuma, K. Yamaguchi, and H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 563(1989).
5. G. Tuentner, W. F. van Leeuwen, and J. M. Leo, *Ind. Eng. Chem. Prod. Rev. Dev.*, **25**, 633(1986).
6. S. Yoshkado et al., *Solid State Ionics*, **9/10**, 1305(1983).
7. S. Yoshkado et al., *Solid State Ionics*, **40/41**, 142(1992).
8. T. Hori, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Chem. Soc. Japan*, **12**, 1792(1986).
9. S. Tsuneda, K. Saito, and S. Furusaki, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221(1991).
10. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967(1985).
11. H. Asanuma, A. Takemura, N. Toshima, and H. Hirai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 11, 2267(1990).
12. N. Toshima, H. Asanuma, and H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 893(1989).
13. J. S. Park, Y. C. Nho, and J. H. Jin, *Polymer(Korea)*, **22**, 1, 39(1998).
14. J. S. Park, O. H. Kwon, and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **21**, 5, 718(1997).
15. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **21**, 2, 325(1997).
16. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **22**, 1, 47(1998).
17. M. Ueda et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 853(1993).
18. K. Miyataka, H. Iyotani, K. Yamamoto, and E. Tsuchida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 6969(1996).
19. J. C. Robin Turner, P. Meares, and K. A. Weldon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2817(1996).
20. E. Tsuchida, E. Shouji, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **26**, 7144(1993).
21. J. T. Edmonde and H. W. Hill, *U.S. Patent* 3354129 (1967).