

## 내열성 음이온교환수지로서 Aminated Poly(arylene ether sulfone)의 합성과 물성

손원근 · 유현지 · 황택성\* · 김동철\*\* · 김상현\*\*\* · 송해영†  
충남대학교 고분자공학과, \* 화학공학과, \*\* 섬유공학과, \*\*\* 한밭대학교 응용화학공학과  
(2001년 7월 11일 접수, 2001년 9월 28일 채택)

### Synthesis and Characteristics of Aminated Poly(arylene ether sulfone) as Thermostable Anion Exchanger

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

Dept. of Polym. Sci. and Eng., Chungnam National Univ., Taejon 305-764, Korea

\* Dept. of Chem. Eng., Chungnam National Univ., Taejon 305-764, Korea

\*\* Dept. of Textile Eng., Chungnam National Univ., Taejon 305-764, Korea

\*\*\* Division of Chem. Tech., Hanbat National Univ., Taejon 305-719, Korea

† e-mail : songhy@cuvic.cnu.ac.kr

(Received July 11, 2001; accepted September 28, 2001)

**요약**: 열 안정성과 우수한 기계적 성질을 갖는 poly(arylene ether sulfone) (PAES)을 음이온교환수지의 지지체로 이용하였다. 1°-Aminated poly(arylene ether sulfone) (1°-APAES)은 PAES을 리튬화한 후 환원 반응시켜 제조하였고, 3°-APAES은 1°-APAES의 아민기를 알킬화 반응시켜 제조하였다. PAES와 APAES들의 구조는 FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$ 으로 확인하였고, 열적 특성은 DSC와 TG 분석을 통하여 조사하였다. PAES에 아민기가 도입됨에 따라  $T_g$ 는 증가하였고, 초기 열분해 온도는 감소하였다. 1°-APAES과 3°-APAES의 이온교환용량은 각각 1.19와 1.45 meq/g 이었다.

**ABSTRACT**: In this study, poly(arylene ether sulfone) (PAES) having thermal stability and excellent mechanical properties was synthesized to be useful for the matrix of anion exchange resin. 1°-Aminated poly(arylene ether sulfone) (1°-APAES) was prepared by reduction reaction after lithiation of PAES. Then 3°-APAES was prepared by alkylation of the amine group of 1°-APAES. The structures of PAES and APAESs were confirmed with FT-IR and  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy. Also, thermal properties of the resins were characterized by DSC and TG analysis. The introduction of amine groups in PAES resulted in the increase of glass transition temperature and decrease of initial thermal degradation temperature. The ion exchange capacities of 1°-APAES and 3°-APAES were 1.19 and 1.45 meq/g, respectively.

**Keywords**: anion exchanger, thermostable ion exchanger, poly(arylene ether sulfone), amination.

## 서 론

급속하게 진행되는 산업화와 인구의 집중화로 인하여 환경·에너지 문제의 심각성이 날로 더해감에 따라, 세계 각국은 다가오는 미래가 환경과 에너지의 시대가 될 것임을 공통적으로 인식하고, 변화된 상황

에서도 지속적인 국가 발전을 도모할 수 있는 그린 정책 및 그린 경영전략 마련에 주력하고 있다. 최근에 Green, Bio, 혹은 ECO 등과 같은 소위 환경 및 생명 사상을 표현하는 용어들이 부쩍 자주 사용되고 있는 것은 삶의 질 혹은 환경의 질 확보 문제가 전 지구적인 관심사로 등장하고 있음을 반증하는 현상이라고 할

수 있다.

이와 같이 그린 소재의 개발이 절실히 요청되고 있는데, 이를 조금 더 세부적으로 살펴보면 다음의 두 가지 범주로 구분할 수가 있다.<sup>1,2</sup> 첫째, 사용 후 폐기되었을 때 환경의 신진대사 사이클에 따라 분해되어 없어짐으로써 결과적으로 환경 오염원으로 작용하지 않도록 고안된 환경 친화성 소재, 일명 환경 분해성 소재와, 두 번째로 환경 문제 해결의 현장에 직접 투입되어 환경 오염원을 감소시키고 오염된 환경을 정화하는 기능을 가지는 소재가 그것이다. 이 중에서 두 번째 범주의 소재의 대표적인 예로서는 자동차 혹은 각종 공장 배기가스의 정화와 폐수 및 음료수의 정수작용을 하는 이온교환 필터류를 들 수 있다.<sup>3</sup> 이러한 요구에 부합되는 그린 소재의 개발로서 이온교환수지에 대한 연구가 진행되고 있으며, 그 응용 범위는 순수(pure water)의 제조, 식품 공업의 분리 농축, 섬유 공업에서 염료와 이온의 분리 및 제지 공업의 폐수 처리 등에 이르기까지 매우 광범위해지고 있다.<sup>4,6</sup>

이러한 목적에 부합되는 이온교환수지를 개발하기 위해서 종래의 스티렌 디비닐벤젠 가교체에서<sup>7</sup> 벗어나 열적·화학적으로 우수한 물성을 갖는 poly(ether sulfone) (PES), poly(arylene ether sulfone) (PAES) 등의 폴리술폰계 고분자 수지를 모체로 하는 강산성 양이온교환수지의 연구가 진행되고 있다.<sup>8-10</sup> 이에 반해 아직 음이온교환수지로서의 응용에 대한 연구는 많이 이루어지고 있지 않다. 그러나 최근 특수한 수처리 기술 등에서 우수한 특성을 갖는 음이온교환수지 사용이 증가되므로 이들에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 PAES를 이용하여 내열성 음이온교환수지를 합성하고자 하였다. 리튬화 반응을 통해 아지드화된 PAES를 합성한 후 환원하여 1°-아민화된 PAES (1°-APAES)를 합성하였다. 또한 1°-APAES의 알킬화를 통한 3°-아민기가 도입된 PAES (3°-APAES)를 합성하였다. 그리고 이들의 합성 여부를 확인하기 위해 fourier transform infrared (FT-IR)와 proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR)를 이용하였으며, thermogravimetric (TG) 분석과 differential scanning calorimetry (DSC) 분석을 통해 열적 특성을 알아보았으며, 최종적으로 원소 분석과 적정을 통해 이온교환용량을 알아보았다.

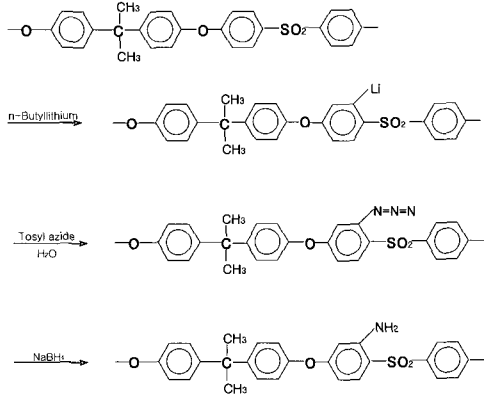
## 실 험

**시 약.** 본 연구에서 PAES 중합을 위해 사용된 4,4'-dichlorodiphenylsulfone (4,4'-DCDS)은 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였고, bisphenol-A는 Junsei사의 일급 시약을 사용하였다. 또한 용매인 dimethylacetamide (DMAc), toluene 및 potassium carbonate (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)는 일급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다. 일급 아민기의 도입을 위해서는 다음과 같은 시약이 사용되었다. *p*-Toluene sulfonyl chloride와 *n*-butyllithium, sodium borohydride는 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였고, sodium azide는 Junsei사의 일급 시약을 사용하였다. 또한 용매로 쓰인 tetrahydrofuran (THF)는 특급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다. 삼급 아민기로의 전환을 위해서는 triethyl phosphate와 acetic anhydrous 일급 시약이 사용되었다. 그 외에 isopropyl alcohol (IPA), magnesium sulfate anhydrous, chloroform, petroleum ether, charcoal, nitrobenzene, hydrochloric acid (HCl), ethanol, methanol, sodium hydroxide (NaOH) 등이 사용되었다.

**Poly(arylene ether sulfone) (PAES)의 합성.**<sup>10</sup> PAES를 합성하기 위하여 교반기, 온도계 및 냉각기를 부착한 4구 플라스크를 온도 조절이 가능한 기름 중탕기에 설치하고 DMAc 500 mL toluene 250 mL 및 과잉의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 40 g (0.289 mol)을 플라스크 안에 넣은 후, 질소 분위기 하에서 교반하였다. 일정량의 4,4'-DCDS 45 g (0.157 mol)을 넣고 155 °C의 온도에서 충분히 교반한 후, bisphenol-A 36 g (0.157 mol)을 첨가한 후, 다시 6시간 동안 교반시켰다. 반응 후 methanol에 침전시켜 중합체를 얻어낸 후 methanol과 증류수로 여러 번 세척한 뒤 70 °C에서 24시간 동안 진공 건조시켜 PAES 중합체를 얻었다.

***p*-Toluene sulfonyl chloride의 정제.**<sup>11</sup> Chloroform 250 mL에 *p*-toluene sulfonyl chloride 100 g을 용해시킨 후 1250 mL의 petroleum ether에 가하여 산 불순물을 침전시켜 여과한다. 그 후 charcoal을 가해 정제 여과한 후 회전증발기를 이용해 용매를 제거한다.

**Tosyl azide의 합성.** IPA 600 mL와 *p*-toluene sulfonyl chloride 100 g (0.52 mol)을 혼합한 혼합물을 교반하면서 신속히 sodium azide 40.56 g (0.624 mol)와 증류수 117 mL 혼합 용액을 가한 후 1시간

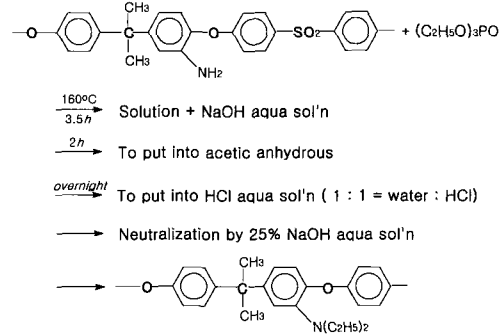


**Scheme 1.** Reaction scheme of the synthesis of 1°-APAES.

동안 반응시켰다. 반응물을 3 L의 증류수에 부은 후 1 시간 동안 교반하게 되면 tosyl azide가 oil층으로 분리되며, 이를 증류수로 3회 세척한 뒤 분별깔때기로 분리해 진공 하에서 magnesium sulfate anhydrous로 건조시킨다.

**Azidated PAES의 합성.** 교반기, 온도계, 질소 주입기가 부착된 500 mL 4구 플라스크에 THF 200 mL와 PAES 10 g (0.0225 mol)을 넣은 후 질소 분위기 하에서 교반하여 용해시킨다. 그 후 반응기를 cold bath (dry ice/alcohol)에 담가  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨다. 반응기에 계속적인 교반과 질소 분위기를 유지시키며 *n*-butyl lithium 4.338 mL (0.0444 mol)를 주사기를 이용해 천천히 부가한 후 30분 동안 교반한다. THF 15 mL와 tosyl azide 13.275 g (0.0675 mol)을 혼합하여  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 냉각한 후 반응기내에 신속히 부가한다. 15분 동안  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 교반한 후 cold bath의 온도를 서서히  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 올린 후 15분간 더 교반한다. 그 후 반응물을 ethanol/물(2:3) 혼합 용액에 부어 교반 후 과량의 물을 빠르게 첨가하면 노란색의 azidated poly(arylene ether sulfone)이 용액으로부터 천천히 침전된다. 상등액을 제거한 후 따뜻한 ethanol/물(4:1) 혼합 용액으로 여러 번 세척·여과 후  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 진공 건조하였다.

**1°-APAES의 합성.** 교반기, 온도계, 질소주입기가 부착된 250 mL 4구 플라스크에 THF 60 mL와 순수한 ethanol 6 mL 혼합 용액에 azidated PAES 3 g (0.0057 mol)을 용해시킨 뒤 반응기를  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 냉



**Scheme 2.** Reaction scheme of the synthesis of 3°-APAES.

각시킨다. 반응 혼합물에 sodium borohydride powder 1.0773 g (0.0285 mol)을 빠르게 첨가한 후 가스의 증발이 관찰될 때까지 반응기의 온도를 천천히 실온까지 상승시켜 24시간 동안 교반한다. 이를 1 L의 methanol에 침전·분리한 후  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 물에서 2시간 동안 교반하면서 3회 반복 세척·여과하여  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 진공 건조하였다. 반응식을 Scheme 1에 나타내었다.

**3°-APAES의 합성.** 환류 냉각기, 온도계, 교반기가 설치된 4구 플라스크 내에 1°-APAES 3 g (0.0069 mol)을 triethylphosphate 100 mL에 용해시킨 후  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 30분 동안 반응시킨다. 증류수 180 mL에 NaOH 45 g을 용해시켜, 반응기의 온도를  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 냉각한 후 가하여 2시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 결과물을 과량의 증류수에 부어 침전·여과한다. 침전물을 소량의 acetic anhydrous에 하루 동안 방치한다. 염산/증류수(1:1) 혼합 용액에 부어 3시간 방치 후 25% NaOH 용액으로 중화세척 한 뒤 세척수가 중성을 띠 때까지 증류수로 여러 번 세척·여과하여  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 진공 건조하였다. 반응식을 Scheme 2에 나타내었다.

**FT-IR Spectrophotometer.** 중합체의 구조 및 반응 여부를 확인하기 위해서 Nicolet사의 MAGNA-IR 560 FT-IR 분광광도기를 사용하여 주사횟수를 32로 하고 분해능은  $9\text{ cm}^{-1}$ 로 고정하여 KBr법으로 측정하였다.

**NMR Spectrophotometer.** 중합체의 구조 확인을 위해 Bruker AC-300 분광광도기를 사용하여 프로톤 진동수  $300\text{ MHz}$ 에서 측정하였다. 스펙트럼은 실온에서

dehydrated methyl sulfoxide를 용매로 하여 얻었으며 내부의 tetramethylsilane 표준을 기준으로 하였다.

**GPC(Gel Permeation Chromatography) 분석.** 합성된 PAES, 1°-APAES과 3°-APAES의 분자량을 측정하기 위해 UV 검출기가 부착된 Waters Model 600 GPC를 사용하였으면 용리액으로 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하고, 유속 1.0 mL/min로 하였으며, 0.3 wt% 농도의 시료를 200  $\mu$ L 주입하여 중합체의 분자량을 측정하였다.

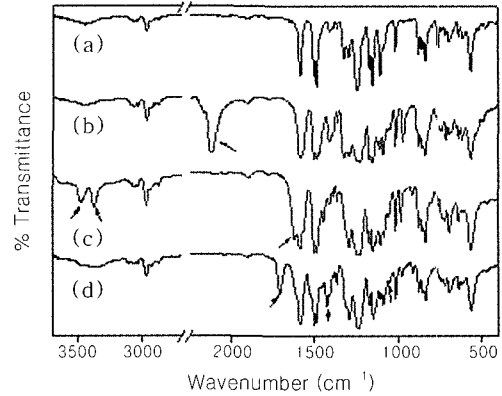
**열 분석.** 중합체의 온도 변화에 따른 열적인 성질을 관찰하기 위하여 DuPont사의 TA Model 2100 DSC를 사용하여 승온 속도 10  $^{\circ}$ C/min으로 25~250  $^{\circ}$ C까지 측정하였다. 중합체의 온도에 따른 무게변화를 관찰하기 위하여 DuPont사의 Model 2100 TG를 사용하여 질소 기류 하에서 승온 속도 10  $^{\circ}$ C/min으로 25~800  $^{\circ}$ C까지 측정하였다.

**원소 분석.** 중합체의 C, H, S, N의 함량을 알아보기 위하여 Fisons 원소분석기를 사용하였으며, 이때 He 기체와 산소를 각각 180과 150 mL/min 유속으로 하여 측정하였다. 또한 O의 함량을 측정하기 위하여 Heraeus 원소분석기를 사용하였다.

**이온교환용량 측정.** 1°-APAES와 3°-APAES의 이온교환용량을 알아보기 위하여 1 N HCl과 1 N NaOH 용액으로 번갈아 가며 3회 정도 세척한다. -OH 형으로 만들기 위하여 세척 시 최종 단계를 1 N NaOH로 처리하며, 증류수로 여과액이 중성을 나타낼 때까지 여러 번 세척하여 80  $^{\circ}$ C에서 하루 동안 진공 건조한다. 건조된 1°-APAES와 3°-APAES을 0.5 g 취해 1 N KCl 전해질이 포함된 0.0998 N HCl 용액 50 mL에 넣고 격렬하게 교반한 뒤 48시간 평형에 이르게 한 후 상등액 10 mL를 취해 Metrom사의 Titrimo 716 전위차적정장치로 0.1 N NaOH 표준 용액을 사용하여 적정하였다.

### 결과 및 고찰

**FT-IR 스펙트럼 분석.** 음이온교환수지를 합성하기 위해 PAES를 리튬화하여 아지드기를 도입한 후 환원하여 1°-APAES를 합성하였다. 그리고 아민기의 알킬화를 통해 3°-APAES를 합성하였다. 이들의 구조 확인을 위한 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(b)의 스펙트럼에서 2118



**Figure 1.** FT-IR spectra of (a) PAES, (b) PAES modified with azide, (c) 1°-APAES, and (d) 3°-APAES.

$\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ 에 의한 비대칭신축 진동에 의한 흡수 피크가 매우 강하게 나타난 것으로 보아 PAES의 방향족고리 내에 아지드기가 도입되었음이 확인되었다. 또한 Figure 1(c)에서 보는 바와 같이 (b)에 나타난 아지드기의 흡수 피크가 사라지고  $3374 \text{ cm}^{-1}$ 에서 아민의 N-H 대칭신축진동에 의한 흡수 피크가,  $3474 \text{ cm}^{-1}$ 에서 아민의 N-H 비대칭신축진동에 의한 흡수 피크가 나타났으며  $1619 \text{ cm}^{-1}$ 에서 아민의 N-H 굽힘진동에 의한 흡수 피크가 나타난 것으로 보아 아지드기가 모두 아민기로 환원되었음을 확인할 수 있었다. Figure 1(d)에서는  $\text{NH}_2$ 에 의한 특성 피크가 모두 사라지고  $1425 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{Ar}-\text{N}-\text{CH}_2$ 의 C-H 면외 진동에 의한 흡수 피크가 나타나며, 또한  $1650 \text{ cm}^{-1}$ 에서 3급 아민의 C-N에 의한 신축진동에 의한 흡수 피크가 나타나는 것으로 보아 1급 아민기의 알킬화가 진행되었음을 확인할 수 있었다.

**$^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 분석.** Figure 2에 PAES의 방향족고리 내에 아지드기를 도입한 후 환원과 알킬화반응을 통해 합성된 1°-APAES과 3°-APAES의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 나타내었다. Figure 2(b)에 PAES 주쇄의 벤젠고리 내에 리튬화를 통해 아지드기를 도입시킨 구조의 스펙트럼을 나타내었다. Figure 2(b)의 스펙트럼이 복잡한 것은 치환기가 도입된 반복 단위와 도입되지 않은 반복 단위가 공존하기 때문이다. 이러한 반복 단위의 형태는 비차폐된 수소,  $\text{H}_d$ 에 의해서 구별된다. 미치환 반복 단위의  $\text{H}_d(\text{U})$ 의 시그널이  $\delta 7.85$

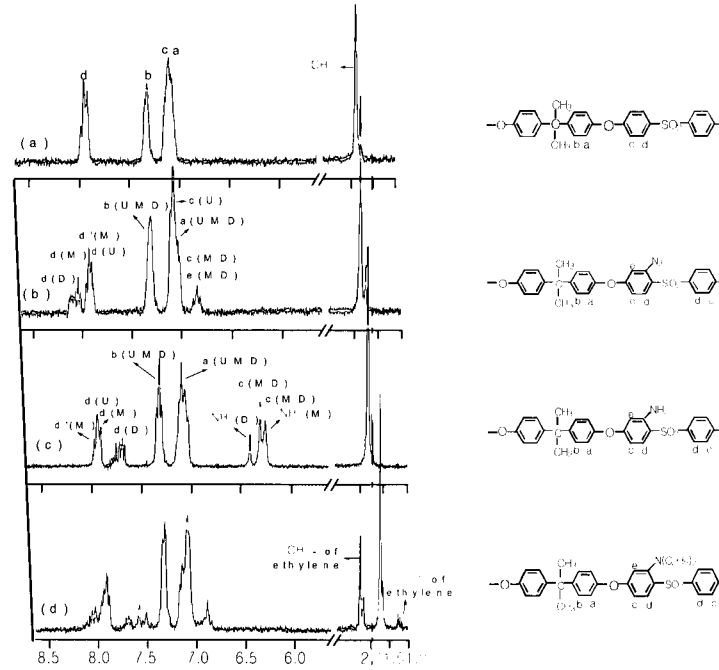


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra of (a) PAES, (b) PAES modified with azide, (c) 1°-APAES, and (d) 3°-APAES.

에서 나타났으며, 일치환 반복 단위에서 아지드기가 도입된 페닐기의 오르소 술폰 위치의 수소, H<sub>d</sub>(M)의 시그널이 δ 8.04에서 보이며, 아지드기가 도입되지 않은 페닐기의 오르소 술폰 위치의 수소, H<sub>d'</sub>(M)의 시그널이 δ 7.95 위치에서 나타났다. 그 외 δ 6.95~7.1 위치에서 미치환된 H<sub>c</sub>(U)와 미치환·일치환·이치환된 H<sub>b</sub>(U,M,D)의 수소들에 의한 시그널이 다중 피크로 나타났다. 또한 δ 6.76~6.86 위치에서 일치환·이치환된 반복 단위의 H<sub>c</sub>(M,D)와 H<sub>e</sub>(M,D)에 의한 시그널이 다중 피크로 나타난 것으로 보아 아지드기의 도입되었음이 확인되었다.<sup>12</sup>

Figure 2(c)는 1°-APAES의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것으로 복잡한 시그널을 보이고 있다. 미치환 반복단위의 오르소 술폰 위치의 수소, H<sub>d</sub>(U)의 시그널이 δ 7.89에서 나타났으며, 이치환 반복 단위의 H<sub>d</sub>(D)는 δ 7.69에서 보였다. 일치환 반복 단위에서 아민기가 도입된 페닐기의 오르소 술폰 위치의 수소, H<sub>d</sub>(M)으로부터 δ 7.85 위치의 시그널을 보이며, 아민기가 도입되지 않은 페닐기의 오르소 술폰 수소, H<sub>d'</sub>(M)으로부터 δ 7.95에서의 시그널이 나타났다. 그

Table 1. Molecular Weight of PAES, 1°-APAES and 3°-APAES

samples	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PAES	39631	64528	1.628
1°-APAES	40935	66455	1.623
3°-APAES	44013	71841	1.632

외 δ 7.23~7.35 위치에서 미치환·일치환·이치환된 반복 단위의 H<sub>b</sub>(U,M,D)에 의한 시그널이 다중 피크로 나타났다. 또한 δ 6.98~7.1 위치에서 미치환·일치환·이치환된 반복 단위의 H<sub>b</sub>(U,M,D)에 의한 시그널이 다중 피크로 나타났다. δ 6.27에서 일치환·이치환된 반복 단위의 H<sub>c</sub>(M,D)에 의한 시그널이 넓게 나타났으며, δ 6.19에서 일치환·이치환된 반복 단위의 H<sub>c</sub>(M,D)에 의한 시그널과 일치환된 1급 아민기의 수소에 의한 시그널이 넓게 나타났다. 마지막으로 δ 6.32에서 이치환된 1급 아민기의 수소에 의한 시그널이 단일 피크로 나타났다.<sup>13</sup> 이로써 Figure 2(b)의 아지드기가 모두 아민기로 환원되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 2(d)는 3°-APAES의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼으로 Figure 2(c)에서 보인 일치한 1급 아민기의 수소에 의한 δ6.19에서의 시그널과 이치환된 1급 아민기의 수소에 의한 δ6.32에서의 시그널이 사라지고, 알킬화를 통해 아민기내로 도입된 에틸기의 -CH<sub>2</sub>-에 의한 수소에 의한 시그널이 δ 2.07에서, 에틸기의 -CH<sub>3</sub>에 의한 시그널이 δ 1.25에서 나타난 것으로 보아 일급 아민기가 알킬화에 의해서 모두 3급 아민기로 전환되었음을 확인할 수 있었다.

**분자량 측정.** 합성된 PAES, 1°-APAES과 3°-APAES의 분자량을 측정하기 위해 GPC 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 PAES보다 1°-APAES과 3°-APAES의 분자량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 작용기의 도입에 따른 분자량의 증가로 사료된다.

**DSC 분석.** Figure 3에는 합성된 PAES, 1°-APAES과 3°-APAES의 DSC 곡선을 나타내었다. PAES의 경우 133 °C에서 T<sub>g</sub>를 나타낸 반면에, 1°-APAES의 경우 147 °C에서 T<sub>g</sub>가 나타났으며, 3°-APAES의 경우 135 °C에서 T<sub>g</sub>를 보였다. 이러한 T<sub>g</sub>의 상승은 작용기의 도입으로 인해 발생하는 두 가지 이유 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. 첫째로 선형의 구조를 갖는 PAES에 비하여 벌키한 아민기의 도입으로 인한 입체장애효과 때문에 고분자 주쇄의 움직임이 제한을 받아 T<sub>g</sub>가 증가하게 된다. 또한 고분자 주쇄에 도입된 아민기의 수소 원자가 고분자사슬간 또는 고분자사슬 내의 에테르기나 술폰기의 산

소원자의 고립전자쌍과 수소결합을 형성해 분자들의 움직임을 제한하기 때문에 T<sub>g</sub>가 상승하는 주 요인으로 작용한다. 1°-APAES보다 3°-APAES의 T<sub>g</sub>가 저하되는 경향을 보이는데, 이는 1급 아민기의 수소결합력이 3급 아민기로의 전환으로 인해서 약해졌고, 그 결과 고분자사슬의 움직임이 보다 자유로워 졌기 때문으로 생각된다. 그러나 3°-APAES는 아민기내 알킬기의 도입으로 보다 벌키한 펜던트 그룹을 갖게 되어 1급 아민기의 경우보다 큰 입체장애효과가 발생되어 PAES보다 높은 T<sub>g</sub>를 갖는 것으로 사료된다.

**TG 분석.** Figure 4에 PAES 주쇄의 방향족고리 내에 아민기의 도입으로 인해 형성된 1°-APAES와 3°-APAES의 열적인 성질의 변화를 알아보기 위하여 TG 분석의 결과를 나타내었다. 초기 10% 무게감량 온도(T<sub>d10%</sub>)는 PAES의 경우 510 °C이었고, 1°-APAES와 3°-APAES의 경우 모두 440 °C 부근으로 열안정성의 저하를 나타내었다.

이러한 경향은 DSC의 결과와 완전히 상반되는 경향을 보이고 있다. 이는 고분자에 도입된 아민기는 수소결합을 통해서 분자간 유동성을 저하시키므로 T<sub>g</sub>를 상승시키지만, 보다 고온으로 계속적으로 열을 가하게 되면 수소원자의 탈수소화 반응보다 낮은 온도에서 탈아민화 반응이 발생하기 때문으로 생각된다. 이러한 사실은 열역학적으로도 쉽게 고찰할 수 있다. C-N의 결합에너지는 305 KJ/mol로, C-H의 결합에너지 411 KJ/mol보다 약하다. 또한 PAES의 주된

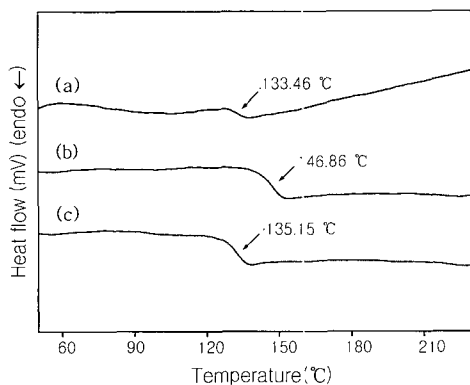


Figure 3. DSC thermograms of (a) PAES, (b) 1°-APAES, and (c) 3°-APAES.

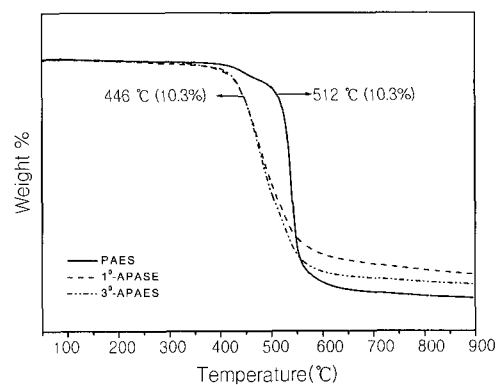


Figure 4. TGA curves of PAES, 1°-APAES, and 3°-APAES.

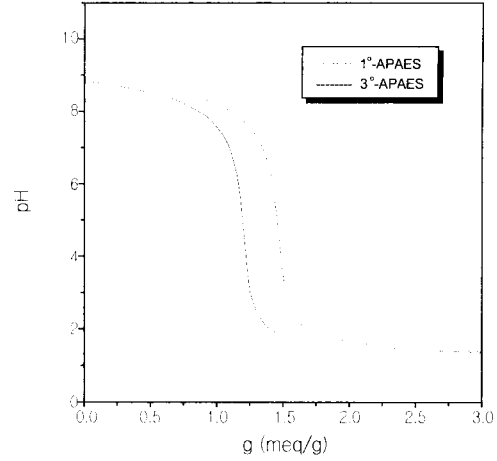
**Table 2. Elementary Analysis of 1°-APAES and 3°-APAES**

	element (%)	an approximate number of elements per repeating unites	ion exchange capacity (meq/g)	
1°-APAES	N	2.978	0.959	
	C	66.828	25.117	
	H	4.722	21.149	2.0
	S	7.103	1	
	O	13.815	3.898	
3°-APAES	N	2.491	0.969	
	C	65.223	29.588	
	H	5.68	30.705	1.8
	S	5.885	1	
	O	15.828	5.390	

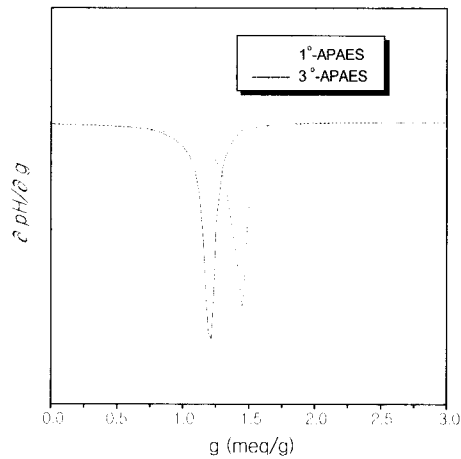
분해반응의 발생 지점이 되는 C-O의 결합에너지 358 KJ/mol 보다도 낮다.<sup>12</sup> 그러므로 PAES보다 낮은 온도에서 분해 반응이 발생하기 시작되는 것으로 사료된다. 측쇄인 C-N 결합의 절단으로 인해서 생성된 벤젠고리의 라디칼이 PAES 주쇄를 보다 빠른 분해를 유발시키는 것으로 생각된다.

**원소분석(EA).** Table 2에 아민화된 APAES의 원소 분석 결과를 나타내었으며, 이들 결과를 토대로 황 원자를 기준으로 반복단위당 도입된 아민기의 양을 계산하여 이론적인 이온교환용량을 알아보았다. 그 결과 1°-APAES와 3°-APAES의 경우 반복단위당 약 0.96개의 아민기가 도입되었음을 알 수 있었다. 대립 이온의 교환반응이 정량적으로 1 : 1 반응을 한다는 가설 하에서, 이 결과로부터 얻어진 반복단위당 아민기의 함량을 이용하여 이온교환용량을 계산하였을 경우 1°-APAES와 3°-APAES는 각각 2.0, 1.8 meq/g의 이론적인 이온교환용량 값을 갖음을 알 수 있었다. 3°-APAES이 1°-APAES보다 이론적 이온교환용량 값이 작은 것은 작용기 내 알킬화가 진행됨으로 인해서 전체 원소 중 아민기의 비율이 상대적으로 감소하였기 때문이다.

**이온교환용량.** 이온교환용량을 결정하기 위해 1 M의 KCl이 포함된 0.1 N HCl 용액 내에서 APAES의 전위차 적정을 하였다. 1°-APAES와 3°-APAES의 전위차 적정 곡선을 들어간 NaOH 용액 부피의 환산 값 g(meq/g)으로 Figure 5에 나타내었다. 이때 그



**Figure 5.** Curves of pH versus ion exchange capacity of 1°-APAES and 3°-APAES.



**Figure 6.** Curve fittings of a  $\partial pH/\partial g$  versus  $g$  by Lorenzian distribution for 1°-APAES and 3°-APAES.

변곡점에서의 값이 이온교환용량이 되므로  $g$ 과 도함수  $\partial pH/\partial g$ 와의 관계를 Lorenz 함수로서 Figure 6에 나타내었으며,  $\partial pH/\partial g$ 의 최저 값에서의  $g$  값이 전위차 적정 곡선의 변곡점에 해당하는 것으로 이온교환수지의 정확한 이온교환용량이 된다. 1°-APAES와 3°-APAES은 각각 1.19와 1.45 meq/g의 이온교환용량을 갖음을 확인할 수 있었다. 또한 3°-APAES가 1°-APAES에 비하여 큰 이온교환용량 값을 갖는데, 이는 1급 아민기의 알킬화를 통해 3급 아민기로

전환시킴으로써 관능기 내 염기도를 증가시키기 때문으로 사료된다. 그러나 이러한 걱정 곡선으로부터 얻은 이온교환용량은 원소분석으로부터 계산된 이론적 이온교환용량 값보다 작은 값을 갖는데, 이는 숄폰계 고분자의 특성상 단단한 주쇄의 응집력으로 인해 이온교환작용의 중요 조건이 되는 물의 침투가 떨어져 이온교환의 효율이 저하되는 것으로 볼 수 있다.<sup>14,15</sup> 또한 원소분석의 경우 단순히 분자의 구조적 관점에서 고분자 내 도입된 아민기의 양을 분석한 것으로 실제 이온교환용량 값과 차이를 보이는 것은 이온교환특성에 영향을 미치는 함수도, 팽윤성, 정전기적인력 등의 여러 복합적인 조건들에 의해 발생하는 것으로 사료된다.

### 결 론

PAES를 이용하여 APAES를 합성한 후 FT-IR과 NMR로 합성 여부를 확인하였고, DSC와 TG를 이용하여 열적 특성에 대해 알아보았으며, 원소 분석법을 이용하여 이론적 이온교환용량 값을, 적정법을 이용하여 실험적 이온교환용량 값을 계산하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

FT-IR 분석 결과 아지드기가 도입된 PAES는 2118  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{-N=N=N}$ 에 의한 비대칭신축진동에 의한 흡수 피크가 매우 강하게 나타났으며, 1°-APAES는 아지드기의 흡수 피크가 사라지고 3374와 3474  $\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H의 대칭과 비대칭신축진동에 의한 흡수 피크와 1619  $\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H 굽힘 진동에 의한 흡수 피크가 나타난 것으로 아민화 되었음을 확인할 수 있었다. 3°-APAES에서는  $\text{NH}_2$ 에 의한 특성 피크가 모두 사라지고 1425  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{Ar-N-CH}_2\text{-}$ 의 C-H 면외진동에 의한 흡수 피크가, 1650  $\text{cm}^{-1}$ 에서 3급 아민의 C-N에 의한 신축진동에 의한 흡수 피크가 나타나는 것으로 보아 알킬화가 진행되었음을 확인할 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$  분석 결과 아지드기를 도입한 후 환원과 알킬화반응을 통해 합성된 1°-APAES와 3°-APAES는 아민기가 도입되었음을 확인할 수 있었으며, 페닐숄폰쪽 벤젠고리의 오르소 숄폰 위치에 도입되었음을 확인할 수 있었다. 열 분석 결과 PAES의  $T_g$ 는 133 °C에서 나타났으며, 1°-APES의 경우 147 °C, 3°-APAES의 경우는 135 °C에서  $T_g$ 를 나타내었다. 초기 10% 증량감소 시의 분해온도를 비교하였을 때

PAES보다 1°-APAES의 분해온도가 감소하였으며, 1°-APAES와 3°-APAES의 열안정성은 유사하게 나타내었다. 원소분석 결과 1°-APAES와 3°-APAES의 경우 반복단위당 0.96개의 아민기가 도입되었음을 알 수 있었으며, 실제 이온교환용량 값은 1°-APAES와 3°-APAES의 경우 각각 1.19와 1.45 meq/g을 나타내었다.

### 참 고 문 헌

1. N. S. Cho and K. P. Lim, *Polym. Sci. and Tech.(Korea)*, **8**, 596(1997).
2. Y. Mizutani, *J. Membr. Sci.*, **49**, 121(1990).
3. B. A. Adams and E. L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind.*, **54**, 1 (1935).
4. H. F. Walton and R. D. Rocklin, "Ion Exchange in Analytical Chemistry", chap. 1, CRC Press, Inc., Florida, 1990.
5. O. Samuelson, "Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry", chaps. 2-4, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
6. F. Helfferich, "Ion Exchange," chaps. 1, 4-6, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1990.
7. W. Koch and W. Heitz, *Macromol. Chem.*, **184**, 779 (1983).
8. M. Ueda, H. Toyota, T. Ouchi, J. I. Sugiyama, K. Yonetake, T. Masuko, and T. Teramoto, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **31**, 853 (1993).
9. K. Miyataka, H. Iyotani, K. Yamamoto, and E. Tsuchida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 6969 (1996).
10. Y. U. Kang, T. S. Hwang, H. Y. Song, W. K. Son, and J. K. Park, *Polymer(Korea)*, **23**, 1, 1 (1999).
11. B. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd, Pergamon Press, Oxford, U.K., 1988.
12. Michael D. Guiver and Gilles P. Robertston, *Macromolecules*, **28**, 294 (1995).
13. Michael D. Guiver, P. Robertston, and Stephen Floey, *Macromolecules*, **28**, 7612 (1995).
14. V. S. Soldatov, "Simple Ion Exchange Equilibria", ed. by H. B. Malaova, p. 162, Nauka I Technika, Minsk, 1972.
15. V. S. Soldatov, *Reactive Polym.*, **19**, 105 (1993).