

Quaternary Ammonium Polysulfone막의 제조 및 투과 특성 (I) - Quaternary Ammonium Polysulfone의 제조 -

현진호·전종영·김종호*·탁태문†

서울대학교 천연섬유학과, *상주산업대학 견섬유공학과
(1995년 12월 8일 접수, 1996년 3월 19일 채택)

The Preparation of Quaternary Ammonium Polysulfone and its Permeation Behavior (I) - Preparation of Quaternary Ammonium Polysulfone -

Jin-ho Hyun, Jong-young Jeon, Jong-ho Kim, and Tae-moon Tak†

Dept. of Natural Fiber Sciences, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea
(Received December 8, 1995, Accepted March 19, 1996)

요약 : 양이온성의 quaternary ammonium polysulfone인 AMPS는 2단계 과정을 통하여 제조하였다. 먼저, 폴리스ulfone을 chloromethyl methyl ether와 촉매로 ZnO를 사용하여 chloromethylation반응으로 CMPS를 제조하는 단계와 준비된 CMPS에 triethylamine을 반응시켜 quaternary ammonium기를 도입시키는 amination 단계로 이루어진다.

Abstract: This paper was to investigate the preparation of quaternary ammonium polysulfone. The aminated polysulfone (AMPS) as quaternary ammonium polysulfone was synthesized by two-step process. The first step involves the preparation of chloromethylated polysulfone (CMPS) which was produced by the introduction of chloromethyl group into polysulfone using chloromethyl methyl ether as a chloromethylation agent and zinc oxide as a catalyst. The second step, amination of CMPS was to give rise to AMPS using triethylamine.

1. 서론

1952년 Jones에 의해 polystyrene을 chloromethylation 후, tertiary amine을 반응시켜 quaternary ammonium 이온교환수지가 개발되었고[1], 1953년에는 Paisley 등이[2] styrene의 chloromethylation에 관하여 광범위하게 연구를 하였으며, 특히 chloromethylation과 가교결합에 대하여 규명하였다. 1964년에는 Lloyd와 Durocher에 의하여 chloromethylated styrene quaternization의 속도론적인 연구가 최초로 시도되었다[3]. 1907년대에는 Kawabe

등이 2-aminobutanol과 chloromethylated polysulfone의 amination속도에 영향을 주는 요소들에 관하여 연구를 하였다[4-6]. 또한, Boucher는 poly(4-vinyl pyridine)의 quaternization동안 점도의 변화거동에 관하여 연구하였다[7].

Quaternary ammonium기를 가지고 있는 양이온성 고분자는 비닐 단량체의 축합반응으로 합성이 가능하나 충분한 분자량을 얻을 수 없으며, 공업적 응용에 사용되고 있는 응집반응이나 표면처리 등은 화학적으로 불안정 하여 기존의 고분자 재료의 개질에 대한 연구가 진행되었다. Oxy-phenylene 반복단위

를 가지고 있는 고분자는 친전자적인 개질이 용이하기 때문에 chloromethylation과 amidophthalation에 의하여 반응성 유도체를 얻을 수 있다[8]. Oxy-phenylene 반복단위를 가지고 있으며 물리 화학적 성능 및 내열성과 내유기 용매성이 우수한 polysulfone은 열가소성 수지로서 분리막 재료로 널리 이용되고 있다[9].

본 연구에서는 PSf를 이용하여 chloromethylation과 amination의 두단계 치환 과정을 거쳐 양이온성 PSf의 제조과정에 관하여 알아보았다.

2. 실험

2.1. 재 료

Polysulfone(PSf, Udel P-3500, Amico)은 110°C 진공 건조기에서 충분히 건조시킨 후 정제없이 사용하였다.

Chloromethyl methyl ether(CME, 동경이화학)와 triethylamine(TEA, 동경이화학)은 특급시약을 그대로 사용하였다. Zinc oxide(ZnO, HPCI)는 사용전에 120°C 진공 건조기에서 4시간 동안 건조하여 사용하였다.

N,N-Dimethylformamide(DMF, Aldrich Chemical Co.)와 1,2-dichloroethane(DCE, Junsei)은 CaH₂를 사용하여 수분을 제거한 후, 감압증류하여 4Å molecular sieves에 보관 사용하였다. Tetrahydrofuran(THF, Aldrich Chemical Co.), methanol과 diethyl ether는 특급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. Chloromethylation

밀폐형 테프론 교반기, dropping funnel, 질소기류 장치 및 환류용축기가 장치된 4구 flask 내에서 PSf를 DCE에 용해시킨 후, 질소기류하에서 강렬한 교반과 함께 ZnO를 포함한 CME를 적하시켜 반응을 진행시켰다. 반응이 종결되면 반응물을 MeOH에 침전, 여과 세척 후, 2N HCl에 침지시켰다. 이어서 MeOH로 세척 후 진공 건조시켜 칩 또는 분말상태의 CMPS를 준비하였다. 준비된 CMPS는 THF와 메탄올을 이용하여 재침전법으로 정제하였다.

2.3. Amination

상기와 동일한 4구 flask에 CMPS를 DMF에 용해시킨 후, 질소기류하에서 교반과 함께 TEA를 적하

시켜 반응을 진행시켰다. 반응종결 후 diethyl ether에 침전시켜 AMPS를 준비하였다.

2.4. 특성 측정

이온교환용량은 Fisher의 역적정법[10] 이용하여 아래와 같은 식(1)을 이용하여 측정하였다.

$$\text{이온교환용량(meq/g)} = \frac{50 \times 0.1 N_{\text{NaOH}} - y \times 0.1 N_{\text{HCl}}}{\text{polymer wt.}} \quad (1)$$

여기에서 y는 소요된 HCl의 양 (ml), N_{NaOH}는 NaOH의 노르말 농도, 그리고 N_{HCl}은 HCl 노르말 농도를 나타낸다.

구조확인용 H-NMR(HITACHI NMR R-1200)과 적외선 분광기(IR, Digilab FTS-60)를 이용하였으며, 열적 성질은 열시차분석기(DSC, V4.0B DuPont 2000, heat flow rate 20°C/min)를 이용하여 측정하였다.

Chloromethylation과정에서 발생하는 분해와 가교에 의한 분자량 분포의 변화는 gel permeation chromatography(GPC, Water 150 C)를 이용하여 확인하였으며, 기계적 특성은 Instron(TT-C)을 이용하여 측정하였다. 이때 시료는 두께 35μm, 길이 50mm 그리고 폭 15mm인 필름을 사용하여 측정하였다.

용해도는 제조된 AMPS칩을 용매에 침지시켜 상온에서 7일간 방치한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 chloromethylation반응시 PSf와 CME의 몰비가 1:5이고 반응시간이 2시간, 반응온도가 30°C로 일정할 때, 촉매인 ZnO의 첨가량에 대한 이온교환용량의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 ZnO의 양이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가함을 알 수 있다. 이것은 촉매로 사용되는 ZnO의 양이 증가함에 따라 CME의 이온화가 촉진되어 PSf에 치환되는 양이 증가하기 때문이다. 그러나 ZnO의 첨가량이 PSf에 대하여 0.2몰비에서는 이온교환용량의 증가폭이 감소하였으며, 0.3몰비 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 촉매인 ZnO의 첨가량이 증가하면 반응중에 분해와 가교반응이 일어나며, 반응종결 후 생성된 CMPS에 잔존하는 ZnO는 분자간 alkylation반응을 일으키는 것으로 알려지고 있다[2].

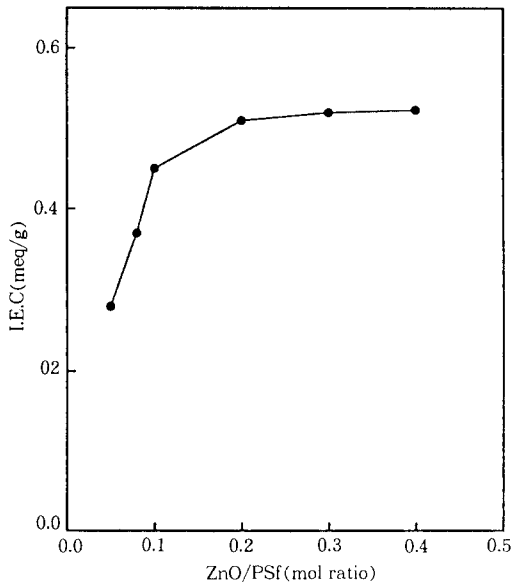


Fig. 1. Effect of ZnO contents on ion exchange capacity for CMPS.

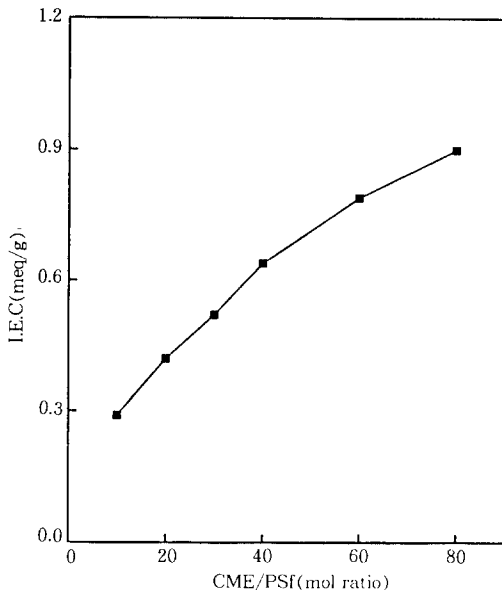


Fig. 2. Effect of CME amount on ion exchange capacity for CMPS.

따라서 반응중 일어나는 부반응을 최소화 하고 건조 및 저장시 분자간 alkylation 반응을 억제하기 위해서는 최적량의 ZnO의 설정과 세척이 반드시 필요하다.

Fig. 2는 PSf에 대한 CME의 첨가량에 따른

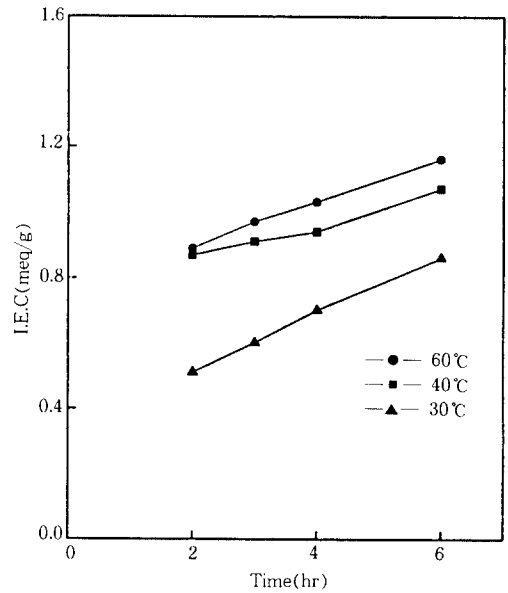


Fig. 3. Effect of reaction temperature and reaction time on ion exchange capacity for CMPS.

chloromethylation 진행 정도를 보여주고 있다. 치환 반응 중에 촉매인 ZnO에 의해 일어나는 부반응을 최소화하고, CME가 치환반응에 미치는 영향을 명확하게 알아보기 위하여 CME/ZnO의 몰비는 10/0.1로 일정하게 하고 반응온도와 반응시간은 30°C, 2시간으로 고정하였다. 그림에서와 같이 PSf에 대한 CME의 몰비가 증가함에 따라 이온교환용량이 직선적으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 일반적으로 CME/PSf의 몰비가 20/1인 경우에는 치환반응이 99% 이상 진행될 때 까지는 가교반응이 일어나지 않으며, PSf의 몰비가 상대적으로 증가하는 10/1몰비의 경우에는 치환반응이 약 75% 진행되면 가교반응에 의한 gel-point가 형성되는 것으로 알려져 있다[11]. 따라서 본 실험에서는 부반응을 최소화하고 적절한 이온교환용량을 가지는 CMPS를 준비 하기 위하여 CME/PSf의 몰비를 30/1로 고정하였다.

Fig. 3은 PSf/CME/ZnO의 몰비를 1/30/0.3으로 고정을 하여 실험을 하였을 때, 반응시간 및 온도에 의한 이온교환용량의 변화를 보여주고 있다. 그림에서와 같이 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가함을 알 수 있다. 그러나 40°C 이상의 반응온도에서 제조된 CMPS는 이온교환용량에 관계없이 안정된 형태의 필름제도가 불가능 하였다.

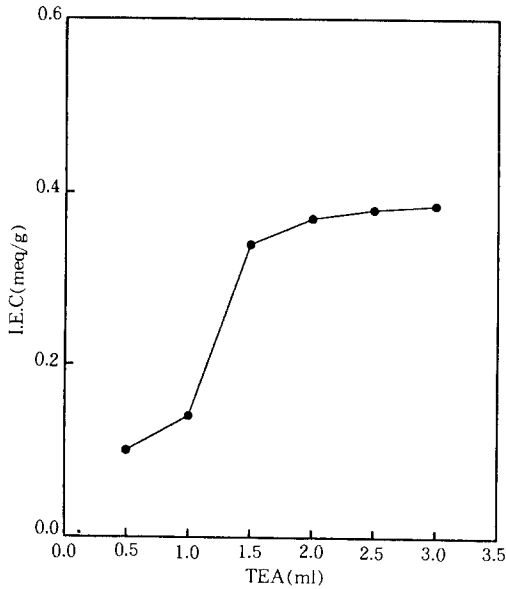


Fig. 4. Effect of TEA amount on ion exchange capacity for AMPS.

일반적으로 반응온도가 증가하면 초기 반응속도는 증가 하나 부반응인 고분자의 분해와 고분자간 가교가 형성되고, 특히, 45°C 이상에서는 분해반응이 우세하여 기계적인 성질이 떨어진다고 알려져 있다[12]. 따라서 본 연구에서 PSf/CME/ZnO의 물비를 1/30/0.3으로 하고, 30°C에서 2시간 동안 반응시켜 제조된 CMPS를 선택하여 amination에 이용하였다.

Fig. 4는 amination반응시 준비된 단위무게의 CMPS에대한 TEA의 첨가량에 따른 양이온 교환용량의 변화를 보여 주고 있다. 이때 반응시간과 반응온도는 2시간 30°C로 일정하게 하였다. 결과와 같이 TEA의 양이 증가함에 따라 이온교환용량이 초기에는 증가하였으나, 첨가량이 1.5ml 이상에서는 이온교환용량의 증가폭이 급감하였다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명이 가능하다. Amination 반응은 가역적 치환반응이면서 TEA가 CMPS에 치환할 수 있는 최대 이온교환용량은 CMPS의 이온교환 용량에 의해 고정되어 있어 화학적 평형상태에 도달하였거나 TEA가 포화상태로 CMPS에 치환될 경우 다른 조건에 관계없이 일정한 양이온 교환용량을 가지게 될 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 CMPS의 1g에 대한 TEA의 양을 1.5ml로 고정하여 실험을 하였다.

Fig. 5는 TEA/CMPS가 1.5ml/g 일정할 때 반응

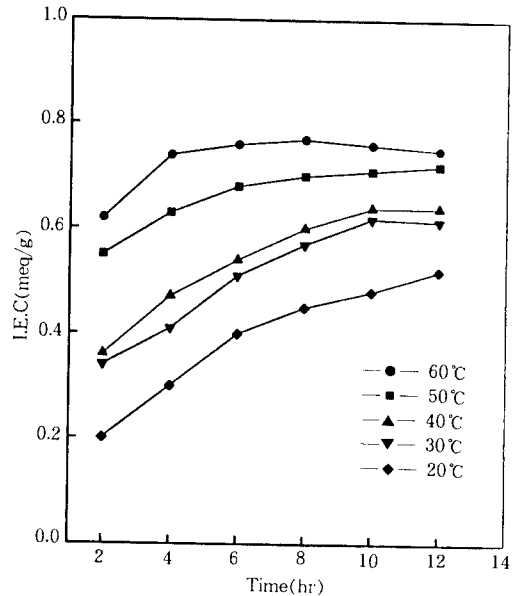


Fig. 5. Effect of reaction temperature and reaction time on ion exchange capacity for AMPS.

시간 및 반응온도에 따른 양이온 교환용량의 변화를 각각 보여주고 있다. 그림에서와 같이 반응시간 및 온도와 함께 양이온 교환용량이 증가하였으나, 반응시간이 6시간 이상에서는 증가폭이 감소하였다. 이러한 결과는 앞서 언급한 것과 같이 가역적 치환반응이 평형상태에 도달하였거나, CMPS에 TEA가 포화상태로 치환된 경우 시간에 관계없이 더 이상의 치환반응이 진행되지 않을 것으로 생각된다.

Fig. 6은 CMPS 및 AMPS의 IR spectra를 보여 주고 있다. CMPS spectrum에서 -CCl의 특성 peak인 780cm⁻¹부근에서의 흡수 peak의 강도가 PSf에 비하여 상대적으로 증가 하였음을 보여주고 있다. AMPS spectrum에서는 780cm⁻¹부근의 흡수 peak의 강도가 CMPS에 비하여 감소하였으며, 특히, 1640cm⁻¹ 부근에서 -N⁺R₃의 흡수 peak를 명확하게 확인할 수 있었다[13].

Fig. 7은 PSf, CMPS와 AMPS의 NMR spectra이다. CMPS의 spectrum에서 -CH₂Cl의 특성 peak를 4.5ppm 부근에서 볼 수 있다. PSf의 chloromethylation은 반복 단위당 최대 2개의 치환이 생길 수 있다. 그러나 sulfone기의 강력한 활성 감소 영향으로 인하여 aryl sulfone고리에서는 치환이 일어나지 않으며, bisphenol A 부분의 방향족 고리에서

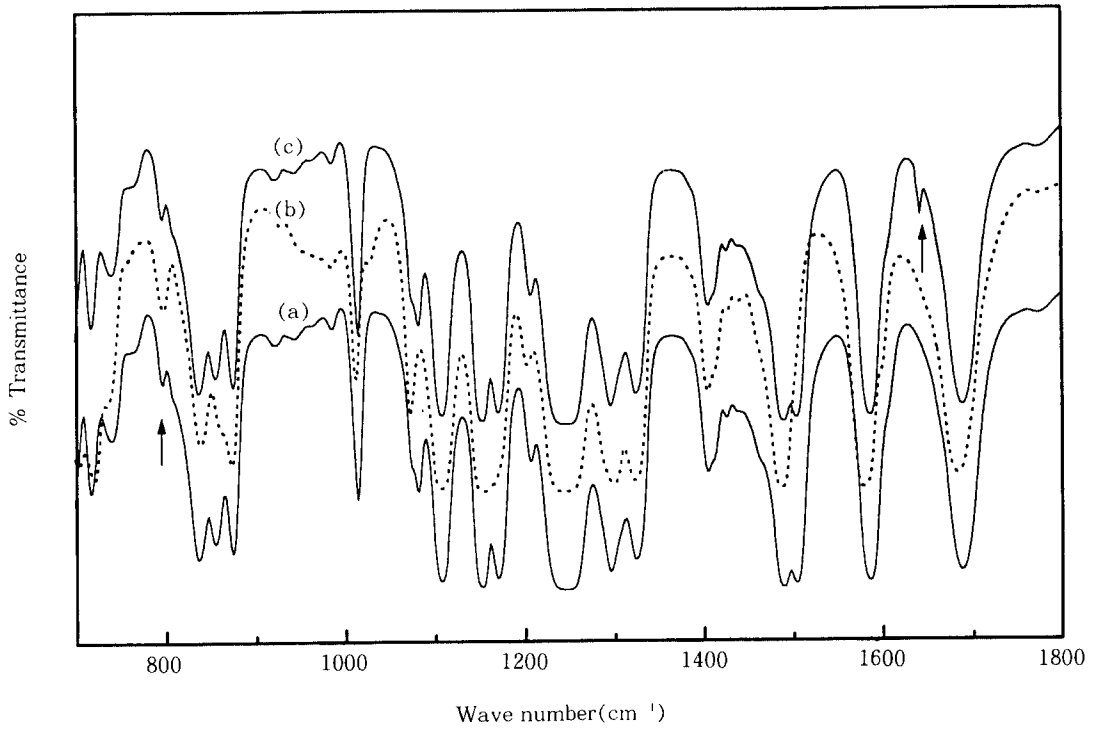


Fig. 6. FTIR spectra of (a) PSf, (b) CMPS (0.51 meq/g), and (c) AMPS (0.34 meq/g).

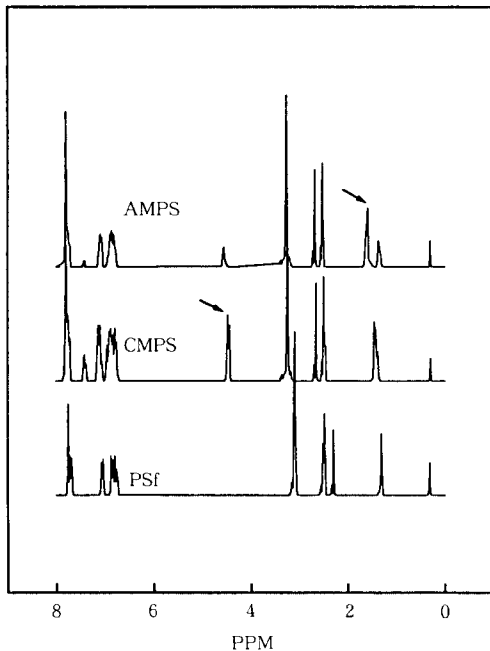


Fig. 7. H-NMR spectra of PSf, CMPS (0.51 meq/g), and AMPS (0.34 meq/g).

-CH₂Cl 치환이 일어난다. 일단 -CH₂Cl의 치환이 일어나면 이 치환기의 활성 감소 영향으로 인하여 반대편의 방향족 고리에 두 번째의 치환이 일어난다. NMR을 이용하면 치환도와 치환 위치를 확인할 수 있지만, 막의 성능에 있어서 이온교환용량의 의미가 크기 때문에 본 실험에서는 치환여부만을 확인하였다 [14]. AMPS인 경우, 4.5ppm 부근의 -CH₂Cl peak은 TEA의 치환에 의하여 감소하였으며, 새로이 1.5~2.0ppm 부근에서 -N⁺(CH₂CH₃)₃의 특성 peak를 확인할 수 있었다.

Table 1은 반응조건 및 이온교환용량에 따른 AMPS의 용해도를 측정한 결과이다. 친수화된 고분자의 용해도는 반응조건 및 이온교환용량에 따라 변한다. 이는 치환반응 과정에서 고분자간의 가교결합이나 분해 등과 같은 부반응과 [12] 치환반응에 의한 고분자내에 극성기가 도입되면 고분자 사슬간의 결합력의 변화로 용해도 파라미터(δ)를 변화시키기 때문이다. 표에서 보는 바와 같이, chloromethylation과정에서 반응시간이 13시간 이상일 때와 50°C 이상에서

Table 1. Solubility of AMPS

I.E.C ¹⁾ (meq/g)	Time ²⁾ (hr)	Temp. ³⁾ (°C)	TEA ³⁾ (ml)	DMF	NMP	DMAc	Remarks ⁴⁾
0.14	2	30	1	○	○	○	
0.34	2	30	1.5	○	○	○	
0.38	2	30	2.5	×	○	○	
0.30	4	30	1	○	○	○	
0.35	6	30	1	○	○	○	
0.59	13	30	1	×	○	○	
0.54	6	40	1.5	×	○	○	brittle
0.69	6	50	1.5	×	×	×	brittle
0.77	6	60	1.5	×	×	×	brittle

- 1) Ion exchange capacity of AMPS.
- 2) Chloromethylation was carried out PSf/CME/ZnO = 1/30/0.3 by mole.
- 3) The added amount to unit CMPS.
- 4) The behavior at film formation.

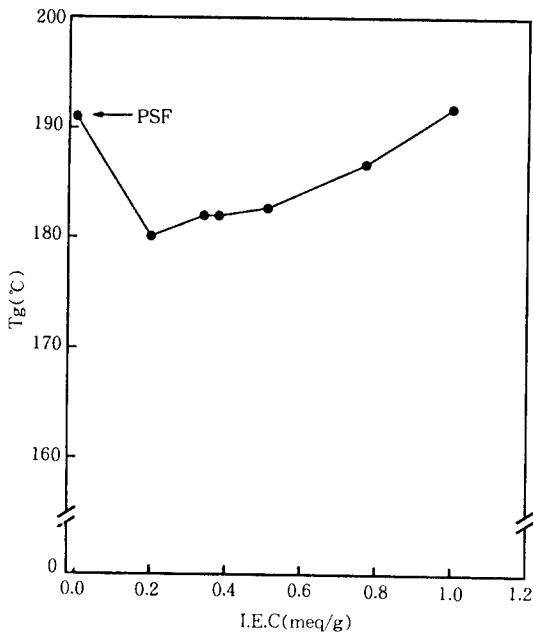


Fig. 8. Evaluation of the T_g of the AMPS versus ion exchange capacity.

반응을 시킬 경우 극성용매에 대한 용해성이 상당히 저하되었다. 또한 이온교환용량이 증가 할수록 용해도는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 친수화 치환 반응에서 부반응을 최소화 하기 위하여 활성적인 반응조건을 피하여야 하고, 용해도 파라미터의 변

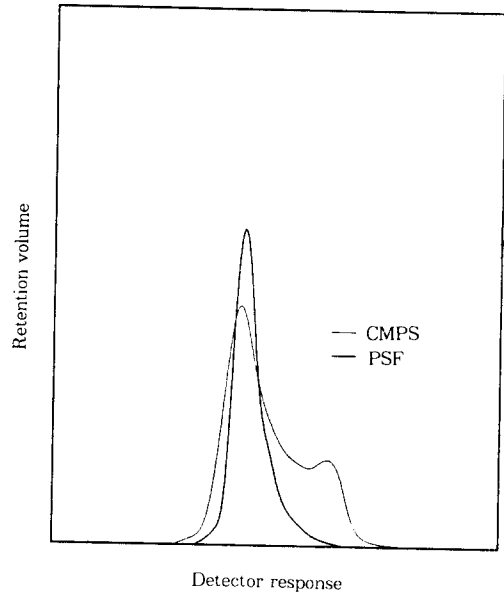


Fig. 9. GPC chromatograms of (a) PSf and (b) CMPS (0.51 meq/g).

화로 극성용매에 대한 용해성이 변화되었음을 시사해 주고 있다.

Fig. 8은 이온교환용량에 따른 유리전이온도(T_g)를 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 이온교환용량이 증가함에 따라 T_g가 증가하는 것을 알 수 있다. PSf에 비하여 T_g가 낮은 이유는 chloromethylation시 촉매인 ZnO에 의하여 고분자 사슬의 절단이 일어나기 때문으로 생각된다. 그리고 이온교환용량이 증가함에 따라 T_g가 증가하는 것은 고분자 주쇄에 치환된 극성기가 많아지기 때문에 이로 인한 분자간의 결합력이 증가하게 되고 alkylation에 의한 가교결합이 형성되어 T_g가 상대적으로 높아지는 것으로 생각된다[15, 16]. 이들의 결과는 Table 1의 이온교환용량에 따른 용해도 측정과 Fig. 9의 PSf와 CMPS의 GPC를 통하여 간접적으로 확인할 수 있다. Fig. 9의 GPC 그림에서 보는 바와 같이 CMPS에서는 고분자쪽의 예리한 shoulder와 저분자쪽에서 넓은 분포의 shoulder가 형성 되었음을 보여주고 있다. Chloromethylation시 치환된 -CH₂Cl과 고분자간에 self alkylation에 의한 가교반응이 일어나고, 촉매인 ZnO에 의하여 분해반응이 일어난다고 알려져 있다 [2]. GPC결과 고분자영역의 예리한 shoulder는 가교결합에 의해 형성되었고 저분자 영역의 넓

Table 2. Mechanical properties of PSf, CMPS and AMPS

Polymer	Displacement	Strain (%)	Force (Kg)	Stress (Kg/mm ²)
PSf	1.57	3.13	3.11	6.06
CMPS ¹⁾	1.58	3.16	3.48	6.26
AMPS ²⁾	1.51	3.01	3.08	5.92

1) CMPS (0.51 meq/g) was prepared from PSf/CME /ZnO = 1/30/0.3 by mol at 30 °C for 2hrs.

2) Ion exchange capacity was 0.34 meq/g.

은 분포는 분해에 의한 shoulder라고 생각할 수 있다 [12]. 또한 self alkylation에 의한 가교반응보다는 분해반응이 상대적으로 우세함을 시사해 주고 있다.

Table 2는 친수화에 따른 기계적 특성을 측정된 결과이다. PSf를 개질 하는 과정에서 부반응으로 가교결합과 주쇄의 분해가 발생한다. 이러한 반응은 고분자의 기계적 성질에 영향을 미치게 된다. 특히, 본 연구에서 40°C 이상의 반응온도에서 제조된 CMPS와 이를 이용하여 준비한 AMPS는 안정된 필름의 제조가 불가능하였다. 따라서 본 연구에서는 30°C에서 제조된 CMPS, AMPS의 기계적 강도를 측정하였다. 결과에서 보여주는 바와 같이 개질된 CMPS, AMPS는 PSf에 비하여 기계적 강도에서 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. Chloromethylation과정에서 CME와 촉매로 사용된 ZnO의 양이 증가 할수록 이온교환용량은 증가하였다. 그러나 ZnO의 양이 증가함에 따라 부반응인 가교와 분해가 발생하므로 적정량의 사용이 요구된다. 반응시간과 반응온도와 함께 이온교환용량이 증가 하였으나, 40°C 이상의 고온에서 제조된 CMPS와 이를 이용하여 준비한 AMPS는 이온교환용량과 관계없이 안정된 형태의 필름이 형성되지 않았다.

2. Amination시 TEA의 양과 반응시간, 반응온도가 증가함에 따라 이온교환용량이 증가하였으며, AMPS는 이온교환용량이 증가 할수록 극성용매에 대한 용해도가 감소하였다.

3. AMPS는 이온교환용량이 증가함에 따라, Tg가 증가하였다. 이것은 고분자내 극성기의 도입으로 인하여 고분자 사슬간의 결합력이 증가하였기 때문이다. 반면 부반응인 분해에 의한 분자량의 감소로 PSf

에 비하여 낮은 Tg 값이 나타내었다. 이는 GPC를 통한 분자량분포의 변화로 확인할 수 있으며, 기계적 강도는 PSf, CMPS, AMPS에 있어 큰 차이가 없었다.

감사의 글

본 연구는 '92년도 한국과학재단 협력연구과제 지원에 의해 이루어진 것입니다.

참고문헌

1. G. W. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2688 (1952).
2. H. W. Paisley and M. A. Young, *J. Chem. Soc.*, 4097 (1953)
3. W. G. Lloyd and T. E. Durocher, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 2025 (1963).
4. H. Kawabe and M. Yanagita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1518 (1968); **46**, 38 (1973).
5. H. Kawabe, *Ibid.*, **47**, 2936 (1974).
6. H. Kawabe, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, **76**, 43 (1982).
7. E. A. Boucher and C. C. Mollett, *ibid.*, **15**, 283 (1977).
8. W. H. Daly, S. Chotiwan, and Y-C. Liou, *Polymeric amines and ammonium salts*, E. J. Goethals Ed., pp.37, Pergamon Press, Elmsford, N. Y. (1980).
9. A. Warshawsky, N. Kahana, A. Deshe, H. E. Gottlieb, and R. Arad-Yellin, *J. Polym. Sci.*, **28**, 2885 (1990).
10. S. Fisher and R. Kumin, *Anal. Chem.*, **7**, 27 (1955).
11. W. H. Daly, *J. Macro. Sci. Chem.*, **A22**, 713 (1985).
12. E. Hinke and E. Staude, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2951 (1991).
13. Higuchi, *Polym. (Japan)*, 昭62-121602 (1987).
14. A. Warshawsky and O. Kedem, *J. Memb. Sci.*, **53**, 37 (1990).
15. A. Bunn and J. B. Rose, *Polymer*, **34**, 1114 (1993).
16. T. E. Attwood, M. B. Cinderery, and J. B. Rose, *Polymer*, **34**, 1322 (1993).