

Carboxylic acid를 함유한 sulfonated polyamide의 제조

전종영 · 이기조*
상주대학교 섬유공학과

Sulfonation of Polyamide Containing Carboxylic Acid

Jong-young Jeon and Gi-jo Lee*

Dept. of Textile Eng., Sangju National University, Sangju 742-711, KOREA

ABSTRACT

Polyamide containing carboxylic acid was sulfonated with chlorosulfonic acid in dichloroethane under various conditions. The impact of the sulfonating agent concentration, the reaction temperature, and the reaction time on the ion exchange capacity was investigated. The mechanical and thermal properties, the contact angle, and the change of polydispersity were calculated for studying change of their properties. The reactions were effective, when the temperature was below 10°C and the concentration of chlorosulfonic acid was below 0.05 mol. The value of ion exchange capacity was increased with reaction time. Thermal and mechanical properties were nearly unchanged according to the degree of sulfonation, but the contact angle was increased with increasing the value of ion exchange capacity.

Key words : Sulfonation, Polyamide

서 론

Polyamide계 고분자 재료는 우수한 기계적 특성 및 화학적 안정성으로 섬유, molding compounds 및 표면 coating 등 다양한 분야에 응용되고 있다(Floyd, 1984). 그러나, 이들 고분자 재료는 뛰어난 특성에도 불구하고 소수성을 띠고 있어 응용에 제한을 받고 있다(Bessonov et al., 1987; Boutevin et al., 1990; Critchley et al., 1983; Jeon, 2002). 다양한 분야에 응용의 확대를 위하여 친수성을 가지는 단량체를 사용하여 새로운 중합체 및 공중합체의 합성, 친수성 및 소수성 고분자의 blend와 소수성 고분자의 화학적 개질에 관한 연구가 많이 진행되고 있다(Fisher & Eysel, 1994; Goethals, 1970; Jeon & Shin, 2002). 화학적 개질에 의한 친수화는 $-SO_3H$, $-R_3N^+$ 등과 같은 이온성의 친수성기를 치환반응을 통하여 고분자 주쇄에 도입시키는 방법이 일반적으로 이용되고 있다(Stevens, 1990; 김 등, 1996; 현 등, 1996).

본 연구에서는 전(Jeon, 2002)이 합성한 poly(amide-imide)의 전구체인 carboxylic acid를 함유한 polyamide에 sulfonate기를 치환반응으로 도입시켜 친수화된 polyamide를 제조하는 과정에 영향을 주는 요소들에 관하여 알아보았다.

재료 및 실험

1. 재료

본 연구에 사용된 carboxylic acid를 함유한 polyamide (CPA)는 전(Jeon, 2002)이 1,2,4-benzenetricarboxylic acid와 bis[4-(3-aminophenoxy) phenyl]sulfone를 사용하여 합성한 poly(amide-imide)의 전구체를 사용하였다. CAP는 N-methyl-2-pyrrolidone에 용해시켜 가압 filter를 이용하여 불순물을 제거한 후, 과량의 methanol에 침전, filter 후 120°C 진공오븐에서 6시간동안 건조 후 사용하였다.

Chlorosulfonic acid(CSA, Aldrich chemical Co.)는 특급 시약을 그대로 사용하였다. N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich chemical Co.)와 1,2-dichloroethane(DCE, Aldrich chemical Co.)는 CaH_2 를 사용하여 수분을 제거한 후, 감압증류하여 4Å molecular sieves를 첨가하여 보관 사용하였다. 기타 시약은 특급이상의 것을 정제 없이 사용하였다.

2. Sulfonation

밀폐형 teflon 교반기, dropping funnel, 질소 기류장치와 환류응축기가 장치된 4구 flask에 질소 기류 하에서 CPA

*Corresponding author. E-mail: gjlee@sangju.ac.kr

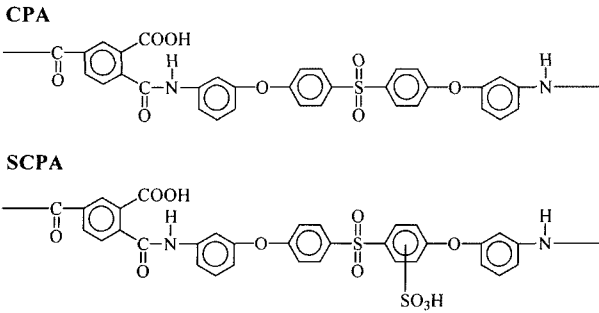


Fig. 1. The chemical structure of CPA and SCPA.

와 DCE를 넣고, 강렬한 교반과 함께 DCE에 용해시킨 다양한 농도의 CSA를 dropping funnel을 통하여 아주 느린 속도로 적하시켜 반응을 진행시켰다. 반응이 종결되면 반응물을 과량의 methanol에 침전, 여과 세척 후, 진공 건조시켜 칩 또는 과립 상태의 sulfonated polyamide(SCPA)를 얻었다. CPA와 SCPA의 화학구조는 Fig. 1에 나타내었다.

3. 특성측정

이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)은 Fisher의 식 (1)을 이용하였다(Fisher & Kumin, 1955).

$$\text{Ion Exchange Capacity (meq/g)} = \frac{50 \times N_{\text{NaOH}} - Y \times N_{\text{HCl}}}{\text{polymer Weight}} \quad (1)$$

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

구조확인인 필름상태로 적외선 분광기(IR, BOMEM DA 8.16)를 이용하였으며, 열적특성은 시차 주사열량기(DSC, DuPont 2100)와 열 중량분석기(tga, Perkin-Elmer TGA7)를 이용하여 측정하였다. Sulfonation과정에서 발생하는 분해와 가교에 의한 분자량 분포의 변화는 gel permeation chromatography(GPC, Water 150C)를 이용하여 확인하였으며, 기계적 특성은 Instron(TT-C)을 이용하여 측정하였다. 이때 시료는 두께 150 μm , 길이 50 mm 그리고 폭 10 mm의 필름을 사용하였다. 또한, 친수화 개질에 따른 젖음성은 접촉각 측정기(G-1, Enama)를 이용하여 200 μm 두께 필름의 접촉각을 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 CPA 및 SCPA의 IR spectrum을 각각 보여 주고 있다. CPA spectrum에서 1650, 1520, 1300 cm^{-1} 부근에서 amide I, II, III의 특성을 나타내는 peaks를 볼 수 있다(Jeon, 2002; Robert. et al., 1985). 2400~3200 cm^{-1} 와 1660 cm^{-1} 부근의 peaks는 carboxylic acid의 -O-H stretching

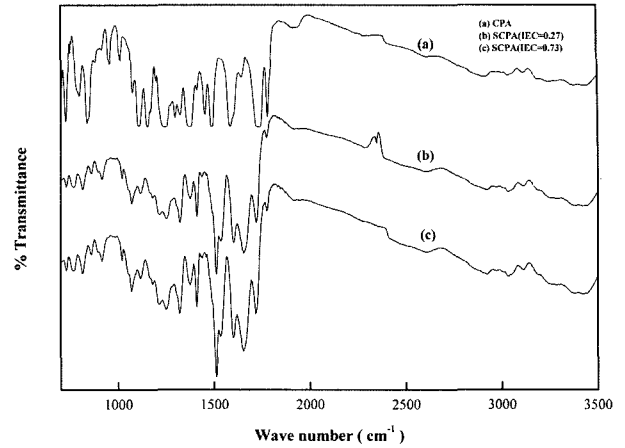


Fig. 2. FT-IR spectra of CPA and SCPA.

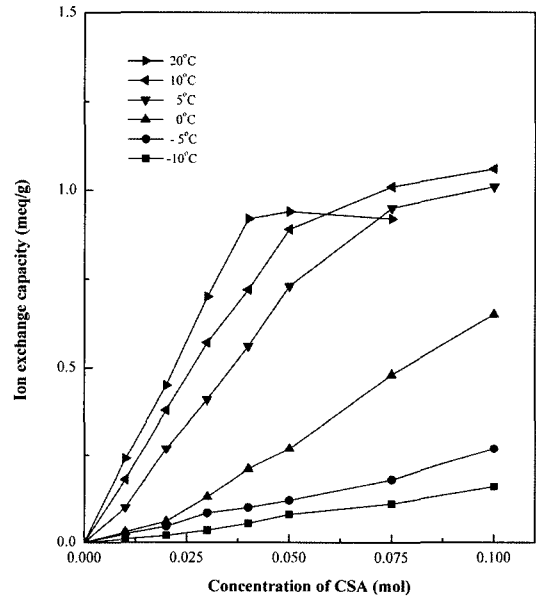


Fig. 3. IEC. as the functions of CSA concentration and reaction temperature. Reaction was carried out for 5 h under N_2 . The accuracy of IEC was less than 5%.

과 -C=O linkage의 stretching vibration의 특징을 각각 나타내고 있다. 또한 3300 cm^{-1} 부근에서 amide의 -N-H 흡수peak을 볼 수 있다. SCPA의 spectrum에서는 주쇄에 도입된 - SO_3H group의 symmetric stretching과 asymmetric stretching의 특성을 나타내는 1020와 1170 cm^{-1} 부근의 새로운 peaks를 볼 수 있다(Johnson et al., 1984; Lee & Marvel, 1984). 1200 cm^{-1} 부근의 peak은 도입된 - SO_3H group에서 형성되는 강한 수소결합에 의하여 chemical shift가 일어났음을 보여주고 있다(김 등, 1996). 결과에서와 같이 CPA 고분자 주쇄에 - SO_3H group이 도입되었음을 알 수 있다.

Fig. 3은 반응온도와 CSA농도의 변화에 따른 이온교환

용량을 보여주고 있다. 치환반응에 반응온도와 CSA 농도의 영향을 알 보기 위하여 반응계 온도는 -10°C 에서 20°C 에서 CSA의 한계농도는 0.10 mol 로 설정하였다. 반응계 최고 온도와 CSA 한계농도는 반응진행중에 반응물의 외관상 서로 뭉쳐지는 온도와 농도로 설정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 SCPA의 이온교환용량은 CSA의 농도와 반응온도와 함께 서서히 증가하였다. CSA의 농도가 0.075 mol 이상에서는 이온교환용량은 증가하였으나, 반응물이 서서히 서로 뭉쳐지는 현상을 관찰 할 수 있었다. 또한 반응계 온도가 10°C 이상에서는 반응물간 서로 뭉쳐지는 속도가 온도의 증가와 함께 급증하여 균일한 반응을 기대할 수 없었다. CSA를 사용하여 고분자의 친수화 반응시 반응계 온도가 10°C 이상에서 degradation이 일어난다고 알려져 있으며(Lee & Marvel, 1984; Jeon & Shin, 2002), 본 연구에서도 분자량 분포의 변화를 통하여 degradation이 일어났음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 CSA의 농도와 반응계 온도에 의한 CSA와 사용 고분자간의 반응성과 반응진행에 따른 고분자 표면의 용해성으로 설명이 가능하다(Odian, 1981; Solomones, 1982). 일반적으로 반응온도의 증가와 함께 반응물들의 운동성이 증가하여 상호 충돌할 수 있는 확률이 증가하게 된다. 또한 반응물의 농도가 증가할수록 반응계내의 밀도가 증가하게 되어 상호 접촉할 수 있는 기회가 증가하게 된다(Solomones, 1982). 따라서 반응계 온도와 CSA의 농도의 증가와 함께 고분자 주쇄에 도입되는 $-\text{SO}_3\text{H}$ group의 양이 증가하게 된다. 핵치환 반응은 강렬한 발열반응이므로 반응계 온도와 CSA의 농도가 증가와 함께 반응속도는 증가하나, 생성되는 열에 의하여 정반응이 방해 받게된다(Solomones, 1982; Jeon & Shin, 2002). 반응이 진행되면서 용매에 대한 고분자 표면의 용해성 증가와 이온교환용량의 증가로 인한 분자간 및 분자내 인력의 증가로 고분자간 서로 뭉쳐지는 현상이 용이하게 일어나는 것으로 사료된다. 친핵 치환 반응은 강렬한 발열반응이므로 반응중에 생성되는 반응열의 효율적인 분산을 위하여 적절한 반응온도와 반응물의 농도 조절이 필요하다.

Fig. 4는 반응시간이 이온교환용량에 미치는 영향을 보여주고 있다. 결과에서와 같이 이온교환용량은 반응시간과 함께 증가하였다. 반응계 온도가 5°C 이상에서는 6시간 이후에는 증가폭이 서서히 감소하였다. 특히, 8시간 이후에는 반응시간에 따른 이온교환용량의 변화는 거의 없음을 보여주고 있다. Sulfonation 반응은 가역치환반응이므로 화학적 평형상태에 도달하면 반응시간과 관계없이 일정한 값의 이온교환용량을 가지게 된다(Odian, 1981; Solomones, 1982). 치환반응은 반응시간과 함께 순차적으로 진행되며, 정반응과 역반응의 속도가 같은 화학평형상

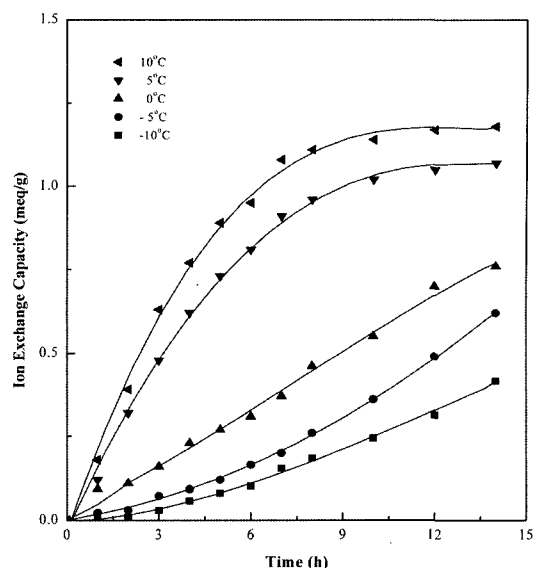


Fig. 4. IEC as the function of reaction time. Reaction was carried out with 0.05 mol of CSA content in DCE under N_2 . The accuracy of IEC was less than 5%.

Table 1. Thermal behavior of CPA and SCPA in TGA traces^{a)}

No.	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)
CPA	300	430	560	650
SCPA (IEC = 0.12)	180	430	560	650
SCPA (IEC = 0.48)	150	400	540	670
SCPA (IEC = 0.73)	120	385	540	670

^{a)} Measured at a heating rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in nitrogen. T_i : initial decomposition temperature, T_{10} : 10% weight loss temperature, T_{max} : temperature of maximum rate of weight loss, and T_f : final decomposition temperature. The accuracy of measured temperatures was less than 10°C .

태에 도달하면 외관상 반응이 더 이상 진행되지 않아 일정한 값의 이온교환용량을 가지게 된다.

Table 1은 이온교환용량에 따른 열 안정성을 보여주고 있다. 열 안정성을 비교하기 위하여 열 중량분석기를 사용하여 온도에 따른 중량 감소를 측정하였다. T_i 는 초기 분해온도, T_{10} 은 10% 중량 감소온도 그리고 T_{max} 는 최대 중량감소 속도를 나타내고 있다. T_{max} 는 DTG를 이용하여 측정된 값이다. 결과에서와 같이 200°C 이하에서 나타나는 T_i 는 반응중에 분해반응으로 생성된 저분자와 흡수된 잔존 수분 및 잔류 용매에 의한 것으로 사료된다. 최대중량 감소 온도는 이온교환용량에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 그러나 이온교환용량의 증가와 함께 10% 중량 감소온도는 낮아지는 경향을 보여주고 있다. 이는 치환 반응과정에서 발생하는 주쇄의 degradation 때문으로 사료된다. 이는 GPC를 통하여 간접적으로 확인 할

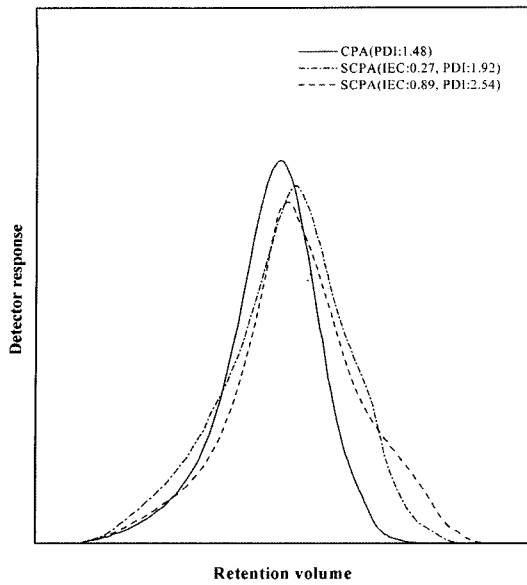


Fig. 5. GPC of CPA and SCPA.

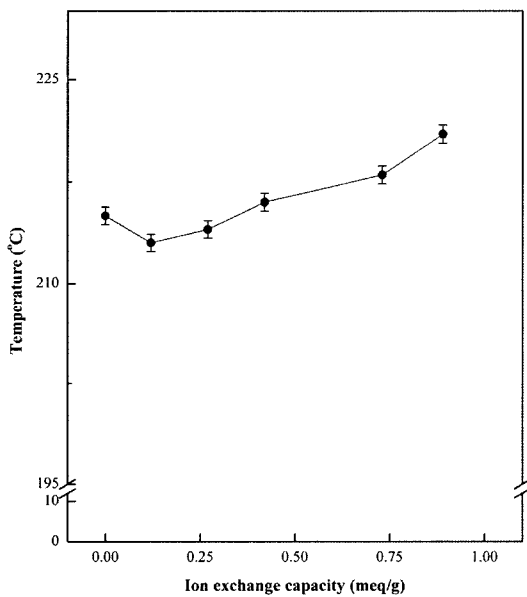


Fig. 6. Evaluation of the Tg versus IEC in the SCPA.

수 있었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 SCPA에서는 저분자 쪽으로 약한 shoulder가 형성되었으며, 이온교환용량이 증가할수록 다분산지수(polydispersity index)가 증가됨을 알 수 있다. 주쇄에 도입된 $-SO_3H$ group의 극성효과에 의한 분자간 인력의 증가로 고분자 쪽의 shoulder가 형성되며, 반응중 주쇄의 degradation으로 저분자 부분의 shoulder가 형성되어 이온교환용량의 증가와 함께 다분산지수가 증가하는 것으로 사료된다(Hinke & Staude, 1991; Stevens, 1990).

Fig. 6은 이온교환용량에 따른 Tg의 변화를 보여주고 있다. Tg는 회전 자유도의 함수로서 고분자 주쇄의 치환

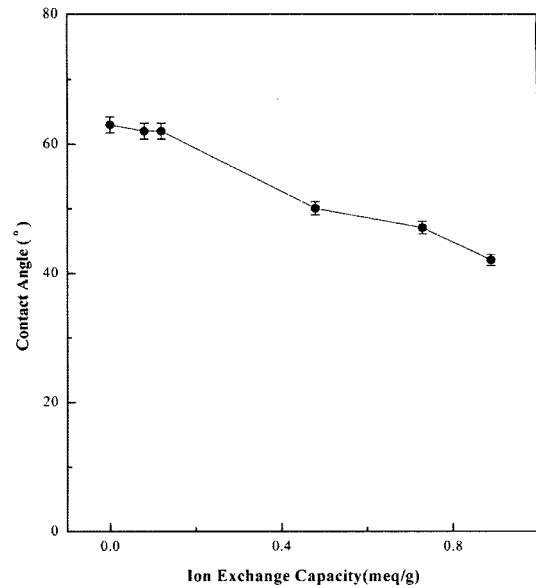


Fig. 7. Effect of the IEC value on the contact angle of water.

Table 2. Tensile Strength and Elongation of CPA and SCPA according to IEC^{a)}

IEC (meq/g)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
0	5.8	9.6
0.12	5.8	9.6
0.27	5.8	9.4
0.48	5.5	9.5
0.73	5.6	9.3

^{a)} Measured at room temperature. The accuracy of tensile strength and elongation was less than 0.2 (kg/mm²) and 0.5 (%), respectively.

체가 클수록, 분자간의 2차 결합력이 증가할수록 자유회전 운동이 억제되어 증가하게 된다(Stevens, 1990). 그림에서와 같이 Tg는 이온교환용량의 증가와 함께 소폭 증가하는 경향을 나타내었다. 낮은 값의 이온교환용량을 가진 SCPA의 Tg가 CPA의 Tg보다 낮은 이유는 치환반응으로 도입된 소량의 $-SO_3H$ group이 bulky한 구조를 가지므로 분자간 인력을 저하시키기 때문이다. 그러나 이온교환용량이 증가하면서 주쇄에 도입된 다량의 $-SO_3H$ group에 의하여 분자간 및 분자내부의 2차 결합력의 증가와 주쇄의 부피가 증가하게 되어 Tg가 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 이온교환용량에 따른 SCPA의 친수화 정도를 알아보기 위하여 SCPA film 표면에서 물과의 접촉각을 측정된 결과이다. 그림에서와 같이 SCPA의 이온교환용량이 증가할수록 접촉각은 감소하였다. CPA에 극성- $-SO_3H$ group의 도입으로 물분자와의 분자간 인력이 증가되어 물

분자를 SCPA film 내부로 끌어당기기 때문이다(Stevens, 1990; Othmer, 1984; Kricheldorf, 1992).

Table 2는 이온교환용량에 따른 기계적 특성의 변화를 측정 한 결과이다. 일반적으로 친핵 치환반응에서 부반응으로 가교결합과 주쇄의 분해가 일어나며, 도입된 극성기에 의하여 분자간 및 분자내 2차 결합력이 증가하게 된다(Stevens, 1990). 표에서와 같이 부반응과 주쇄에 도입된 $-SO_3H$ group에 의한 기계적 특성의 변화는 거의 없었다.

적 요

본 연구에서는 뛰어난 물리, 화학적 특성을 가진 CPA에 CSA를 이용하여 $-SO_3H$ group이 도입된 SCPA를 제조하였다. SCPA의 제조과정에서 반응계의 온도가 $10^{\circ}C$ 이상, CSA의 농도가 0.05 mol 이상에서는 정상적인 반응이 진행되지 않았다. SCPA의 이온교환 용량에 따라 Tg가 소폭 증가하는 경향을 나타내었다. 치환 반응중 분자간 가교결합이나 주쇄의 분해가 일어났음을 GPC를 통하여 간접적으로 확인 할 수 있었으나, 이들 부반응에 의한 열적 및 기계적 특성 변화는 거의 없었다.

인용문헌

Besonov, M. I., M. M. Koton, V. V. Kudryatsev, and L. A. Laius (1987) Thermally stable polymers, Consultants Bureau, New York.

Boutevin, B., Y. Ikada, M. Irie, Y. Tabata, and T. Takekoshi (1990) New polymer materials, L Deritz & Bauer, Berlin.

Critchley, J. P., G. J. Knight, and W. W. Wright (1983) Heat resistant polymers, Plenum Press, New York.

Goethals, E. J. (1970) Encyclopedia of polymer science and technology, John Wiley and Sons, New York.

Fisher, S. and R. Kunin (1955) Routine exchange capacity determinations of ion exchange resins, Anal. Chem., **27**, 1191.

Fisher, D. and H. H. Eysel (1994) Analysis of polyethylene surface sulfonation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 545.

Floyd, Don E. (1984) Polyamide resins, Chapman and Hall, New York.

Hinke, E. and E. Staude (1991) Streaming potential of microporous membranes made from homogeneously functionalized polysulfone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2951.

현진호, 전중영, 김종호, 탁태문 (1996) Quaternary ammonium polysulfone 막의 제조 및 투과특성, *멤브레인*, **6**, 72.

Jeon, J-Y (2002) Preparation of soluble poly(amide imide) derivatives with metal salts and phosphorous compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1399.

Jeon, J-Y and B-S Shin (2002) Preparation of sulfonated novel poly (bis[4-(3-aminophenoxy) phenyl] sulfone pyromellite) imide derivatives by heterogeneous sulfonation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1881.

Johnson, B. C. , I. Yilgr, C. Tran, M. Iqbal, J. P. Wightman, D. R. Lloyd, and J. E. Mcgrath (1984) Synthesis and characterization of sulfonated poly(acrylene ether sulfones), *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 721.

김윤조, 전중영, 구성희 탁태문 (1996) Sulfonated polysulfone막의 제조 및 투과특성, *멤브레인*, **6**, 10.

Kricheldorf, H. R. (1992) Handbook of polymer synthesis, marcel Dekker, New York.

Lee, J. and C. S. Marvel (1984) Polyaronatic ether-ketone sulfonamides prepared from polydiphenyl ether-ketones by chlorosulfonation and treatment with secondary amines, *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 295.

Odian, G. (1981) Principle of polymerization, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York.

Othmer, K. (1984) Encyclopedia of chemical technology, 3rd Ed., John Wiley and Sons, New York.

Roberts, R. M., J. C. Gilbert, L. B. Rodewald, and A. S. Wingrove (1985) Modern experimental organic chemistry, Saunders College Publishing, New York.

Solomones, T. W. (1982) Fundamentals organic chemistry, John Wiley and Sons, New York.

Stevens, Malcolm P. (1990) Polymer chemistry, Oxford Press, New York.