

## Poly(ether ether sulfone)의 합성과 술폰화의 최적조건

손 원 근 · 박 수 길\*

충남대학교 고분자공학과, 충북대학교 공업화학과\*  
(1997년 12월 5일 접수, 1998년 1월 8일 채택)

### The Synthesis of Poly(ether ether sulfone) and Optimum Condition of Sulfonation

Won-Keun Son and Soo-Gil Park\*

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

\*Dept. of Ind. Chem. Eng., Chungbuk National Univ., Cheongju 360-763, Korea

(Received December 5, 1997, Accepted January 8, 1998)

**요 약 :** 본 연구에서는 열안정성 양이온 교환수지로 sulfonated poly(ether ether sulfone) (SPEES)을 합성하였고, SPEES는 hydroquinone과 dichlorophenyl sulfone으로 poly(ether ether sulfone) (PEES)을 합성한 후 술폰화 되었다. FT-IR 스펙트럼 분석으로부터  $1140\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{SO}_2$ 의 비대칭 신축진동에 의한 흡수피크가 나타나고,  $621\text{ cm}^{-1}$ 에서 S-C 진동에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 술폰화가 되었음을 알 수 있다. IR 흡광도에 의해 얻어진 술폰화의 최적조건은 반응시간 3시간, 반응온도  $30^\circ\text{C}$ , chlorosulfonic acid의 농도가 150 mol%이었다. 최적조건으로 술폰화된 PEES의 IR 흡광도에 의해 계산된 이온교환용량은 6.2 meq/g이었고, 적정에 의해 얻어진 이온교환용량값과 유사하였다. 또한 금속이온이 흡착되었을 때 SPEES의 morphology는 작은 뇌, 후, 좁쌀같은 형태가 나타나며, 표면의 조직은 더욱 조밀해진다.

**Abstract :** To synthesize cation exchange resin which has thermal stability, the sulfonated poly(ether ether sulfone) (SPEES) was obtained by sulfonation after synthesis of poly(ether ether sulfone) (PEES). It was prepared from hydroquinone and dichlorophenyl sulfone. From FT-IR results, the sulfonation was confirmed by the bands of asymmetric O=S=O stretching of  $\text{SO}_2\text{Na}$  group at  $1140\text{ cm}^{-1}$  and S-C stretching at  $621\text{ cm}^{-1}$ . The optimum condition of the sulfonation of PEES, based on IR absorbance, was 3 hr of reaction time,  $30^\circ\text{C}$  of reaction temperature, and chlorosulfonic acid of 150 mol%. Ion exchange capacities calculated by the IR absorbance of PEES sulfonated in optimum condition was 6.2 meq/g, which was nearly similar to the ion exchange capacity calculated by titration. When the metal ion was adsorbed, small brain, lump, hulled millet shape and compact surface, were observed in the morphology of SPEES.

## 1. 서 론

19세기 중반 영국인 H. S. Thompson과 J. T. Way가 토양에서 이온교환 현상이 일어남을 처음으로 발견한 이후[1] 20세기 초반까지는 그 중요성이 인식되지 못했으며, 단지 zeolite와 점토 같은 광물들이 이온교환체로서 주로 물을 처리하는데 이용되었다. 그러나 현재 이온교환수지로 사용되고 있는 것은 대부분 천연고분자체가 아닌 합성고분자체이다.

이온교환수지는 물질의 분리, 농축수송, 에너지 변환, 정보전달, 방출조절, 반응조절 등 그 기능이 아주 다양하며 특히 분리공정에서 보다 간단한 장치와 작은 에너지로 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문에 활발히 개발되고 있다. 종래의 화학공업에서 반응 생성물로부터 특정 물질의 분리, 정제하는 조작은 증류 및 재결정으로 조작함으로써 대량의 열에너지를 필요로 하였으나, 오늘날에는 보다 간단한 공정으로 기계적 압력을 사용하여 운전제어가 가능하여 졌으며, 상변화를 수반하지 않기 때문에 자원 및 에너지 절약 면에서 유용하다. 또한 연속분리가 가능하기 때문에 많은 종류의 이온교환수지들이 공업적인 분야에서 널리 연구되고 있으며, 여러 분야에서 이용되고 있다.

초기 양이온교환수지는 페놀수지에 술폰산 또는 카르복실산과 같은 산성기를 도입하여 제조하였다[2]. 그러나 이들 고분자들은 화학적, 물리적으로 안정하지 못하여 현재에는 대부분이 디비닐벤

젠(DVB)과 스티렌을 이용하여 현탁중합 또는 구상(bead)중합으로 제조하고 있다[3, 4]. 그러나 이들 수지 또한 화학적으로는 안정하나  $150^\circ\text{C}$  이상에서는 사용할 수 없다.

현재에 이르러서는 환경오염 방지뿐만 아니라 의약, 식품공업에도 쓰일 수 있는 이온교환수지의 개발이 요구되고 있으며, 다양한 목적으로 사용되기 위해 내열성, 내약품성, 내알칼리성 등의 특별한 물성을 갖는 수지의 제조가 요구되고 있다.

주체에 페닐기를 갖는 열안정성 양이온교환수지를 합성하고자 많은 노력이 있었으며, 술폰화된 poly(2,6-dimethylphenylene oxide)를 비롯하여 술폰화된 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리이미드 등이 그 동안 연구 보고되었을 뿐이다[5~8].

내열성고분자로서 poly(ether ether sulfone) (PEES)[9~11]은 좋은 열적, 기계적 성질을 가지고 있으며, 우수한 화학안정성을 갖고 있는 엔지니어링 플라스틱으로서 의료용 기구, 자동차 부품, 전기 전자재료, 복합재료의 매트릭스, 코팅재료 등에 널리 이용되고 있다. 특히 우수한 화학안정성과 pore 크기 조절의 용이성 때문에 필터재료로도 널리 이용되고 있다.

본 연구에서는 열적 및 기계적성질이 우수한 PEES를 이용하여 sulfonated poly(ether ether sulfone) (SPEES)을 합성하였고, 이의 술폰화 최적조건을 알아보았으며, 합성된 이온교환수지의 이온교환용량, 금속이온흡착능 및 열적특성 등을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기구

poly(ether ether sulfone)을 합성하기 위한 단량체로 Aldrich사의 4,4'-dichlorophenyl sulfone과 hydroquinone을 정제한 후 사용하였고, potassium carbonate, chlorosulfonic acid 및 sodium methoxide는 Janssen사의 특급시약을 사용하였다. 이 밖의 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), toluene, methanol, potassium chromate, sodium bicarbonate 등 기타 시약은 특급 내지 일급시약을 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. Poly(ether ether sulfone)의 합성

교반기, 온도계, Dean-Stark trap, 그리고 냉각기가 장착된 4구 플라스크안에 NMP를 일정량 넣고 질소분위기 하에서 교반한다. 온도를 210°C로 일정하게 유지하면서 플라스크안에 정제된 4,4'-dichlorophenyl sulfone과 hydroquinone을 정확히 1:1의 몰비로 넣고 공비용매인 톨루엔을 넣은 후 촉매인 potassium carbonate ( $K_2CO_3$ )를 30-40% 과량 넣는다. 반응은 트랩내에 모인 용액의 증가가 생기지 않을 때까지 6시간 동안 계속한다. 이후 생성물을 여과하고 NMP, 메탄올, 물로 각각 세척한 후 다시 여과하여 40°C 진공하에서 24시간 건조시켜 연한 갈색을 띠는 poly(ether ether sulfone)의 합성하였다.

#### 2.2.2. poly(ether ether sulfone)의 sulfonation

술포화반응은 500 ml 삼구 플라스크내에 일정량의 NMP를 넣고 교반과 함께 질소분위기 하에서 PEES 1g을 넣는다. 그리고 플라스크내에 chlorosulfonic acid 100 mol%를 dropping funnel을 사용하여 천천히 주입한 후 5시간 반응을 시켰다. 이후 Na-form으로 만들기 위해 충분히 과량의 sodium methoxide/methanol을 사용하여 실험하였다. 각각의 생성물은 여과한 후 NMP, 메탄올, 증류수로 세척하고 다시 soxhlet 장치를 이용하여 메탄올로 추출하고 여과한 후 70°C 진공하에서 24시간 동안 건조하였다.

또한 SPEES 합성의 최적조건을 규명하기 위하여 chlorosulfonic acid의 농도, 반응온도, 그리고 반응시간을 다르게 하면서 실험하였다. 각각의 반응조건들로 얻어진 생성물들에 대한 최적반응조건 규명은 FT-IR 흡광도를 이용하여 확인하였다.

#### 2.2.3. 검량선 작성

정량분석을 위한 실험방법중 FT-IR 스펙트럼의 흡광도를 이용한 기준선법 (baseline method)은 관심대상인 밴드양쪽의 최소점에 접선을 그어 기준선을 삼은 후 피크의 최대점까지의 거리를 측정하여 흡수도의 크기로 정량분석에 이용하는 방법이다. 이온교환수지의 술포화도를 측정하기 위하여 기준물질로 benzenesulfonic acid sodium salt를 사용하고 PEES와 benzenesulfonic acid sodium salt의 혼합물에서 benzenesulfonic acid sodium salt의 농도에 따른 FT-IR 흡광도를 측정하였고, 이를 이용하여 작성한 검량선을 Fig. 1에 나타내었다. benzenesulfonic acid sodium salt의 술포산기에 의해 나타난  $621\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수피크와 benzen의 2중 결합에 의해 나타난  $1485\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수피크를 기준 흡수피크로 하여 각각 P621과 P1485로 나타내었다. 작성한 검량선을 이용하여 합성된 이온교환수지의 이온교환용량을 계산하였으며, 또한 이를 적정을 통하여 얻은 이온교환용량값과 비교하였다.

#### 2.2.4. 분포계수 측정

SPEES수지 0.1g을 칭량하여, 100 ml들이 폴리에틸렌병에 넣고,

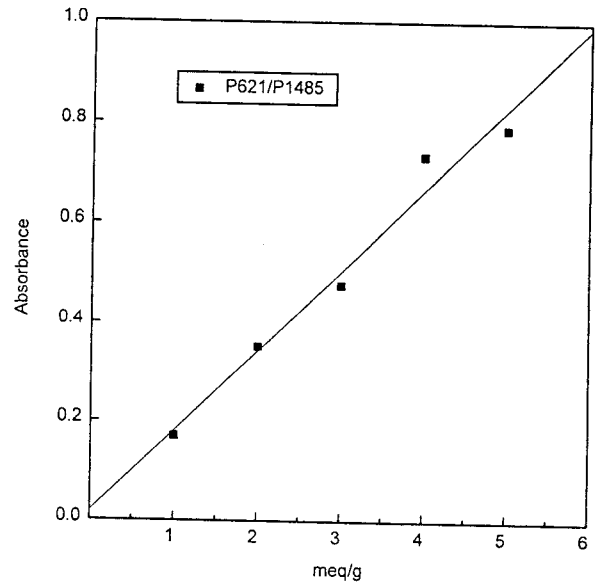


Fig. 1. Absorbance vs. concentration of  $C_6H_5SO_3Na$  in mixture of  $C_6H_5SO_3Na$  and PEES.

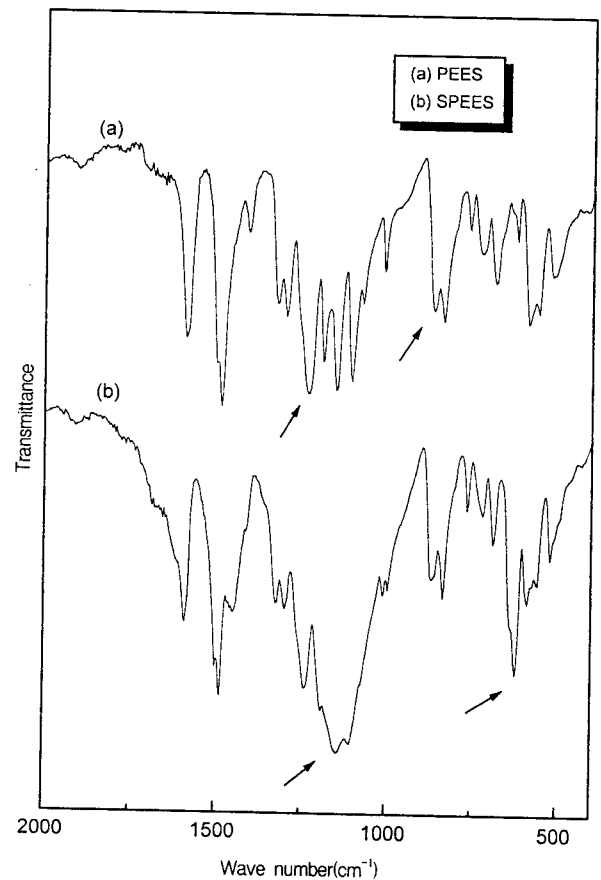


Fig. 2. FT-IR Spectra: (a) PEES; (b) SPEES.

여기에 0.01 M의 금속염화물용액 2ml를 가하였다. 그런 다음 여기에 증류수 98 ml를 가한 다음, 하루 동안 흔들여 주어 평형에 도달하게 한 후, 상등액을 취하여 원자흡수분광계 Thermo Jarrall Ash Co.(U.S.A.)의 Smith Hieftje 8000을 사용하여 각 금속원소들의 함

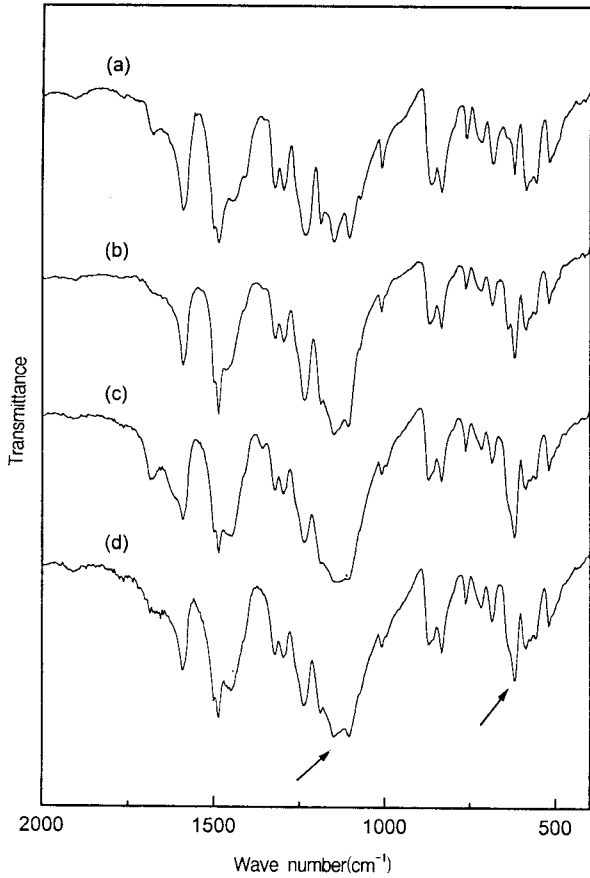


Fig. 3. FT-IR Spectra of different sulfonation time of PEES : (a) 30min; (b) 1 hr; (c) 3 hr; (d) 5 hr.

량을 정량분석하였다. 분포계수는 다음 식을 사용하여 구하였다.

$$K_d = \frac{(C_{st} - C_{eq}) \times V_{soln}}{C_{eq} \times M_p}$$

여기서  $K_d$ 는 분포계수이고,  $C_{st}$ 와  $C_{eq}$ 는 각각 표준용액과 평형 후의 금속이온들의 농도이다. 그리고  $M_p$ 와  $V_{soln}$ 는 각각 이온교환수지의 무게와 전체 용액의 부피(ml)이다.

2.2.5. TGA

수지의 온도에 따른 무게변화를 관찰하기 위하여 DuPont Model 2100을 사용하여 질소기류하에서 승온속도 10°C/min으로 100~600°C까지 측정하였다.

2.2.6. 전자주사현미경(SEM) 관찰

전자주사현미경은 모델명 Hitachi S-2350 Kevex Quantum Super Dry를 사용하여 진공하에서 gold coating한 후 2000배의 배율로 합성한 수지와 금속이온을 흡착한 수지의 표면 및 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 스펙트럼 분석

합성한 PEES와 SPEES의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR을 스펙트럼을 분석하였다. Fig. 2의 (a)에서 나타난 바와 같이 1230

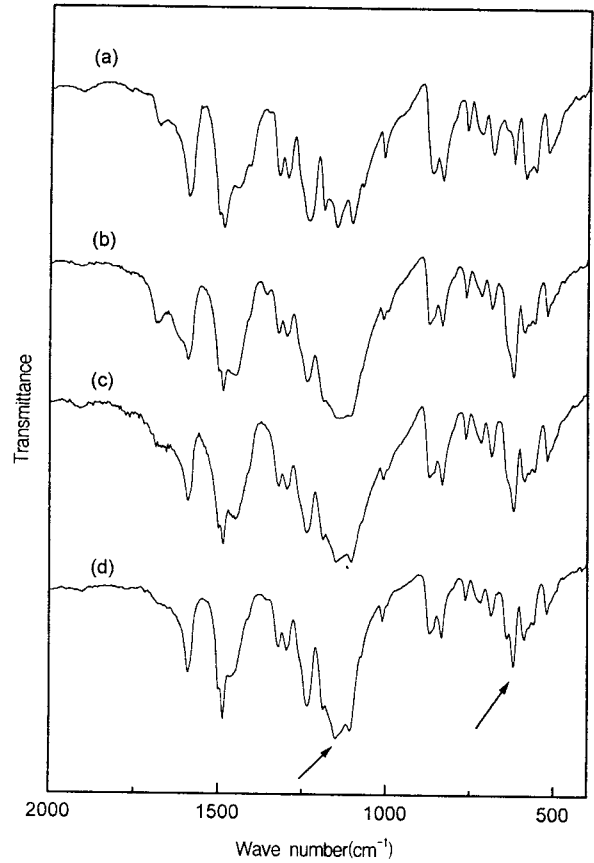


Fig. 4. FT-IR Spectra of different sulfonation Temperature of PEES : (a) 0°C; (b) 30°C; (c) 60°C; (d) 90°C.

cm<sup>-1</sup>에서 aromatic ether band에 의한 흡수 피크가 강하게 나타났고, 833 cm<sup>-1</sup>에서 이치환된 벤젠(1,4-disubstituted benzene)의 C-H 면의 진동에 의한 흡수피크가 나타난 것으로 보아 선형의 구조를 갖는 PEES가 합성되었음을 확인하였다.

Fig. 2의 (b)는 최적조건으로 술폰화한 SPEES의 FT-IR 스펙트럼이다. (b)의 스펙트럼에서는 1140 cm<sup>-1</sup>에서 술폰산기에 의한 O=S=O 비대칭 신축진동에 의한 흡수피크가 매우 강하게 나타났고, 621 cm<sup>-1</sup>에서 S-C 신축진동에 의한 흡수피크가 강하게 나타난 것으로 보아 술폰산기가 도입되었음을 확인하였다[12]. 또한 이러한 흡수피크는 술폰화제로 사용된 chlorosulfonic acid의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

3.2. PEES의 술폰화 최적조건

PEES 술폰화의 최적조건을 규명하기 위하여 반응시간, 반응온도, chlorosulfonic acid의 농도를 변화시켜가며 실험을 한 후 FT-IR 스펙트럼을 분석한 것을 Fig. 3, 4 및 5에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 1140 cm<sup>-1</sup>와 621 cm<sup>-1</sup>의 흡수피크를 통하여 반응시간이 3시간까지는 술폰화가 증가되지만, 그 이후에서는 거의 일정함을 알 수 있었다. Fig. 4를 통하여 반응온도가 0°C와 30°C였을 때는 술폰화도가 큰 차이를 보이지만, 30°C 이상의 온도에서는 증가가 나타나지 않음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 5를 통하여 chlorosulfonic acid의 농도가 증가하면서 술폰화는 거의 비례관계를 보이며 증가하지만, 150 mol% 이상에서는 더 이상의 증가가 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 술폰화된 수지의 용해도의 한계에 기인한 것으로 생각된다[13].

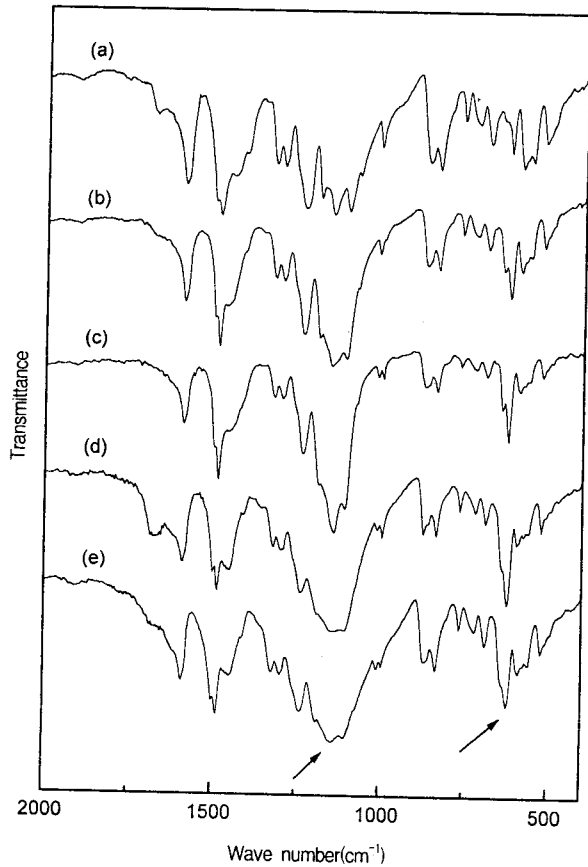


Fig. 5. FT-IR Spectra of different sulfonation concentration of PEES: (a) 60 mol%; (b) 90 mol%; (c) 120 mol%; (d) 150 mol%; (e) 180 mol%.

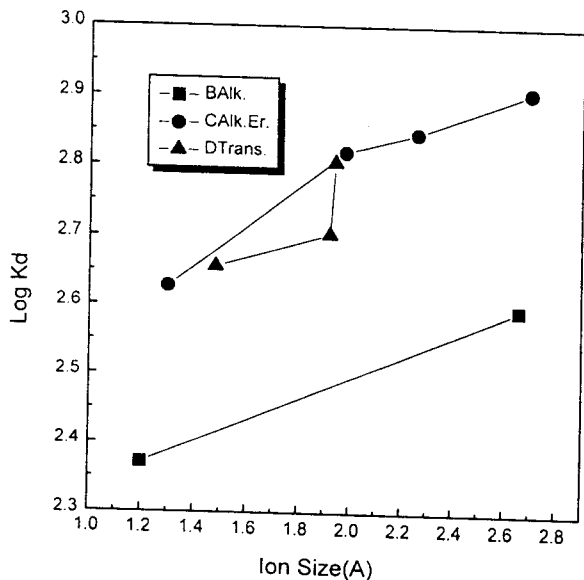


Fig. 6. Plot of Log Kd vs. metal ion diameter (Ionic exchanger; SPEES: Sovent; H<sub>2</sub>O; Temp.; 25°C).

또한 IR 기준선법을 이용하여 반응시간, 반응온도 및 chlorosulfonic acid의 농도에 따라 얻어진 이온교환용량 값을 Table 1, 2, 3

Table 1. Ion Exchange Capacity of Sulfonated PEES with Reaction Time by IR Absorbance

Reaction time (hr)	0.5	1	2	3	4	5
Capacity (meq/g)	1.5	4.1	5.0	5.5	5.3	5.2

Table 2. Ion Exchange Capacity of Sulfonated PEES with Reaction Temperature by IR Absorbance

Reaction temperature (°C)	0	30	60	90
Capacity (meq/g)	2.2	5.1	4.6	4.9

Table 3. Ion Exchange Capacity of Sulfonated PEES with Chlorosulfonic Acid Concentration by IR Absorbance

Chlorosulfonic acid concentration (mol%)	30	60	90	120	150	180
Capacity (meq/g)	1.7	3.0	4.1	5.2	5.5	5.3

Table 4. Ion Exchange Capacity of SPEES Calculated by Titration and IR Absorbance

Method	Titration	IR Absorbance
Capacity (meq/g)	6.1	6.2

에 각각 나타내었다. 이들의 이온교환용량 값은 반응시간이 3시간이었을 때 5.5 meq/g이었으며, 반응온도가 30°C이었을 때는 5.1 meq/g이었다. 또한 chlorosulfonic acid의 농도가 150 mol%였을 때의 이온교환용량 값은 5.5 meq/g로 가장 큰 값을 갖음을 알 수 있었다.

이들의 결과로부터 PEES 술폰화의 최적조건은 반응시간 3시간, 반응온도 30°C 그리고 술폰화제로 쓰인 chlorosulfonic acid의 농도가 150 mol%임을 확인하였다.

또한 이들의 최적조건으로 합성한 SPEES의 이온교환용량값을 산-염기 적정법과 IR 기준선법으로 측정하여 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 이온교환용량값이 각각 6.1 meq/g과 6.2 meq/g으로 상호 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

### 3.3. 분포계수

이온의 선택성은 금속이온의 흡착뿐만 아니라 이온 분리의 가능성에 대한 정보를 준다. 이온교환 크로마토그래피에 대한 이온의 거동을 예측하는데 선택성 계수의 실제적인 적용이 매우 중요하다. 이러한 선택성 계수로 분포계수를 측정하여 이온이 칼럼 속에서의 거동을 예측하는데 이용하고 있다[14].

Fig. 6에는 알칼리, 알칼리토금속 및 전이금속 이온들의 SPEES 이온교환체에 대한 분포계수를 금속이온들의 이온반경에 대하여 나타내었다.

일반적으로 금속이온의 분포계수는 이온의 산화수나 용매의 종류 및 농도, 이온교환체의 종류, 그리고 금속이온의 이온반경 등의 영향을 받는다. 용매의 농도가 묽을수록, 금속이온의 반경과 전하량이 클수록, 같은 조건하에서는 일반적으로 금속이온의 분포계수가 크다. 알칼리금속인 Li(I), K(I)의 Pauling 이온반경은 각각 0.6, 1.33 Å이고, 알칼리토금속인 Mg(II), Ca(II), Sr(II), 및 Ba(II)은

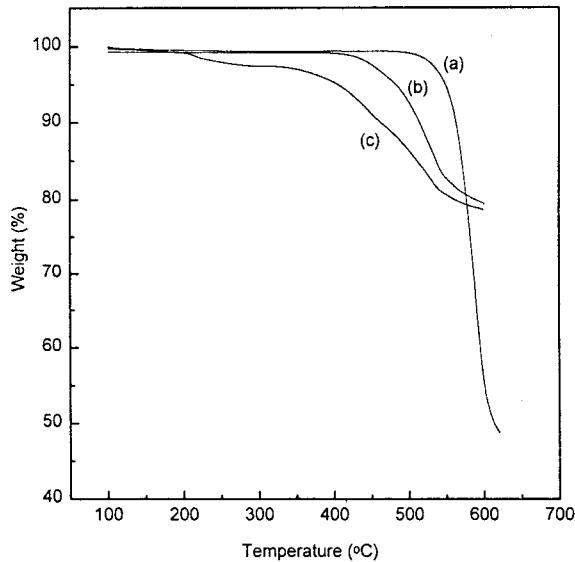


Fig. 7. TGA curves of (a) PEES, (b) SPEES, (60 mol%), and (c) SPEES (180 mol%).

0.65, 0.99, 1.13, 및 1.35 Å 이며, 전이금속인 Zn(II), Cu(II), Cd(II) 은 0.74, 0.96, 0.97 Å이다[15].

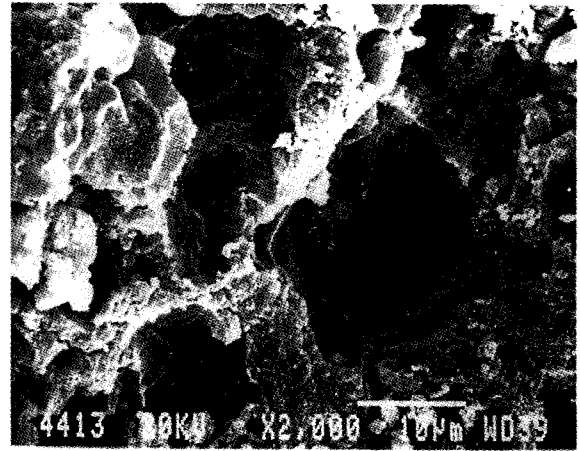
Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이, 분포계수는 금속이온의 크기가 증가함에 따라 증가하였다. 이와 같은 사실은 SPEES 이온교환체에 대한 알칼리, 알칼리토금속 및 전이금속 이온들의 흡착이 주로 교환기와 교환금속이온간의 정전기적 인력에 의하여 나타나는 것으로 이온의 크기와 밀접한 관계를 갖는다. 알칼리금속의 경우는  $\text{Li(I)} < \text{K(I)}$  순으로, 알칼리토금속과 전이금속의 경우,  $\text{Mg(II)} < \text{Ca(II)} < \text{Sr(II)} < \text{Ba(II)}$ ,  $\text{Zn(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Cd(II)}$ 의 순으로 분포계수가 증가하는데 이것은 이들 이온들의 크기 순서와 일치하는 것이다.

Li(I)과 K(I)의 이온직경은 각각 1.20, 1.90 및 2.66 Å인데, 그들의 물속에서의 분포계수는 각각 187과 288이다. 또한 알칼리토금속과 전이금속 이온들의 경우도 마찬가지이다. Mg(II), Ca(II), Sr(II) 및 Ba(II)의 경우 이온직경이 각각 1.30, 1.98, 2.26 및 2.70 Å이고, 분포계수는 404, 429, 531, 814이었다. Zn(II), Cu(II)와 Cd(II)의 경우 이온직경은 각각 1.48, 1.92, 1.94 Å이고, 분포계수는 312, 336, 355로 이온의 크기에 비례하여 분포계수가 증가함을 알 수 있다. 그러나 이온반경이 같을 때에는 전하가 큰 양이온일수록 분포계수가 클 것이다.

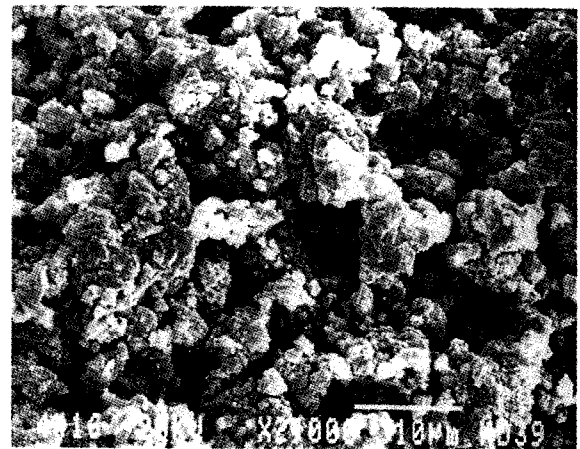
Fig. 6에서 볼 수 있는 것처럼 Li(I)과 Mg(II), K(I)과 Ba(II)의 이온 크기는 거의 같으나, 분포계수값은 2가 이온의 경우가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 사실로부터 양이온의 크기의 비가 같은 경우 2가 이온이 1가 이온에 비하여 결합상수의 값이 크다는 것을 알 수 있다. 즉 2가 이온이 1가 이온에 비하여 더 선택적으로 흡착할 수 있다는 것이다. 이는 교환기와 이온간에 전하에 의한 흡착반응을 하기 때문에 엔탈피의 변화에 있어 더 큰 음의 값을 갖게 될 것이고 안정한 결합을 이룬다는 것을 의미한다.

#### 3.4. TGA분석

열분석은 고분자를 포함하는 유기물질 등에 대한 온도 변화에 따른 무게 변화와 엔탈피 및 열용량의 변화를 측정하여 고분자물질의 열안정 및 경화반응 등을 조사하는데 이용되며, 특히 TGA는 온도에 따른 무게 변화를 관찰하여 고체의 열분해반응을 간편하게 조사할 수 있다.



(a) PEES



(b) SPEES-Na

Fig. 8. SEM microphotographs of (a) PEES and (b) Na adsorbed SPEES.

Fig. 7에 PEES와 chlorosulfonic acid로 60 mol%, 150 mol%로 반응시킨 SPEES에 대한 TGA곡선을 나타내었다. 술폰화가 되지 않은 PEES의 경우 초기열분해가 520°C에서 나타나 매우 안정한 고분자임을 알 수 있다. 150 mol%의 chlorosulfonic acid로 반응시킨 SPEES의 경우는 230°C에서 초기열분해를 시작함을 알 수 있다. Hall[16]과 久山[17] 등에 의하면 술폰산기가 270~360°C에서 대기 중의 수증기와 반응하여 탈술폰산화 반응을 일으킨다고 보고한 바 있다. 그러므로 온도가 증가함에 따라 술폰산기들에 의한 초기열분해온도가 낮아진 것으로 생각된다. 또한 초기열분해온도는 술폰화도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 3.5. 전자주사현미경 사진 관찰

합성된 수지에 금속이온이 흡착되었을 때의 표면의 Morphology를 관찰하기 위하여 전자주사현미경 사진을 관찰하였다. Fig. 8는 합성한 PEES와 금속이온이 흡착된 SPEES를 전자주사현미경으로 2000배 확대한 사진을 나타낸 것이다. Engelken은[18] 수지에 금속이온이 흡착되면 금속이온들이 서로 모여서 domain이나 cluster 현상이 나타나 표면이 보다 조밀해지며, 금속이온들이 쌀알조직과 같이 작은 결정으로 미세하게 분포되어 있어 작은 혹이나 쏘팔과 같은 형태가 나타난다고 보고한 바 있다. 사진을 관찰하여보면 금

속이온이 흡착되지 않은 PEES에 비해 금속이온이 흡착되었을 경우 작은 혹이나 좁쌀과 같은 형태가 나타나며, 표면이 더욱 조밀해짐을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

내열성 이온교환수지로서 SPEES를 합성하였고, FT-IR 스펙트럼의 흡광도를 이용하여 술폰화의 최적조건을 알아보았으며, 검량선법을 통한 이온교환용량 값을 측정하였다. 또한 합성된 수지에 대한 금속이온의 분포계수, 열적특성 및 전자주사현미경 사진분석 등을 통하여 알아본 결과는 다음과 같다.

1) 합성된 PEES의 FT-IR 스펙트럼에서  $1230\text{ cm}^{-1}$ 에서의 aromatic ether band에 의한 흡수 피크가 강하게 나타났고,  $833\text{ cm}^{-1}$ 에서의 이치환된 벤젠(1,4-disubstituted benzene)의 C-H 면의 진동에 의한 흡수피크가 나타난 것으로 보아 선형의 구조를 갖는 PEES가 합성되었음을 확인하였다.

2) SPEES의 FT-IR 스펙트럼에서 나타난  $1140\text{ cm}^{-1}$ 에서의 술폰산기에 의한 O=S=O 비대칭 신축진동에 의한 흡수피크와  $621\text{ cm}^{-1}$ 에서의 S-C 신축진동에 의한 흡수피크가 강하게 나타난 것으로 보아 술폰산기가 도입되었음을 확인하였다.

3) IR 기준선법을 통하여 얻어진 SPEES의 이온교환용량 값은  $6.2\text{ meq/g}$ 이었으며, 적정법에 의해 얻어진 이온교환용량값과 잘 일치함을 알았다.

4) PEES 술폰화의 최적조건은 반응시간 3시간, 반응온도  $30^\circ\text{C}$ , 그리고 chlorosulfonic acid의 농도 150 mol%였다.

5) SPEES에 대한 금속이온의 분포계수를 측정한 결과 알카리금속은  $\text{Li(I)} < \text{K(I)}$ 이고, 알카리토금속은  $\text{Mg(II)} < \text{Ca(II)} < \text{Sr(II)} < \text{Ba(II)}$  순으로, 전이금속은  $\text{Zn(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Cd(II)}$  순으로 증가하였다.

6) TG 분석한 결과 초기열분해 온도가 PEES는  $520^\circ\text{C}$ 이고, SPEES는  $230^\circ\text{C}$ 로 술폰화 정도가 증가함에 따라 낮아진다. 그러나 초기열분해 온도가  $200^\circ\text{C}$  이상이므로 열적으로 안정한 이온교환수지가 될 수 있다.

7) 전자주사현미경 사진을 통한 수지의 표면을 관찰한 결과 금속이온을 흡착하였을 때 작은 혹이나 좁쌀과 같은 형태가 나타났으며, 표면은 전체적으로 더욱 조밀해졌다.

#### 참 고 문 헌

1. H. F. Walton and Roy D. Rocklin, *Ion Exchange in Analy. Chem.*, 1(1990).
2. F. Nagasawa, T. Sato and Y. Masuhara, JP Patent, 186179 ; 186180(1951).
3. G.F.D'Alelio, U.S.Patent, 236600(1944).
4. W. P. Hochenstein and H. Mark, *J. Polym. Sci.*, 1, 126(1946).
5. D. K. Hale and D. Reichenberg, *Discussions Faraday Soc.*, 7, 79(1949).
6. R. F. Boyer, U.S.Patent, 2500149(1950).
7. P. J. Chludzinski, A. P. Fickett, and A. B. Lacanti, *Polym. Prepr.*, 12, 276(1971).
8. A. Noshay and L. M. Robenson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1885(1976).
9. J. L. Hedrick, D. K. Mohanty, B. C. Johnson, R. Viswanathan, J. A. Hinkley, and J. E. McGrath., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23, 287(1986).
10. I. K. Ahmed, N. Walker, I. W. Parsons, and R. N. Haward, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 821(1980).
11. J. B. Rose., *Polymer*, 15, 456(1974).
12. K. F. Schoch, Jr. J. F. Chance and K. E. Pfeiffer, *Macromolecules*, 18, 2389(1985).
13. W. J. Ward and R. M. Salemme., U. S. Patent, 3,780,496 (1973).
14. D. W. Kim, K. S. Kim and N. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 29, 164(1985).
15. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons (3rd ed.), 52(1972).
16. G. R. Hall, J. T. Klaschka, A. Nellestyn and M. Streat, *Ion Exchange in the Process*, 62(1970).
17. 久山 宏, 高見澤行雄, 肥後崎信行, 日化誌, 10, 1350(1974).
18. R. D. Engelken and H. E. McCloud, *J. Electrochem. Soc.*, 32, 568(1985).