

Sulfonated Polyetherimide 합성 및 특성

김 완 주 · 최 남 석 · 최 중 구 · 김 인 철 · 김 종 호* · 탁 태 문

서울대학교 생물자원공학부

*상주대학교 섬유공학과

(1998년 8월 15일 접수, 1999년 2월 22일 채택)

Synthesis and Characterization of Sulfonated Polyetherimide

Wan-Ju Kim, Nam-Seok Choi, Jung-Goo Choi, In-Cheol Kim, Jong-Ho Kim*, and Tae-Moon Tak

Division of Biological Resources and Materials Eng., College of Agriculture and Life Sciences,
Seoul National University, Suwon, Korea

*Dept. of Fiber Eng., Sangju Univ., Sangju, Korea

(Received August 15, 1998, Accepted February 22, 1999)

요 약 : 본 연구에서는 pellet상태의 polyetherimide (PEI)를 carbon tetrachloride (CCl_4)와 1,2-dichloroethane (DCE)의 부피비 5:1 하에서 PEI를 불균일한 상태로 유지시키고, chlorosulfonic acid (CSA)를 이용하여 PEI의 표면을 sulfonation시킴으로써, 음이온성을 띠며 친수성이 향상된 sulfonated polyetherimide (SPEI)를 제조하였다. 불균일한 상태가 유지되면서 가장 적합한 sulfonation 반응조건은 PEI:CSA의 1:1 mole ratio, 온도 10°C, 3 시간이었다. 이온교환용량이 0.2~1.2meq/g을 갖는 SPEI를 합성할 수 있었고, FT-IR 측정을 통하여 sulfonic acid peak가 1020cm^{-1} 과 1170cm^{-1} 부근에서 관찰되었다. 분자량 분포는 sulfonation을 시킴으로서 좀 더 넓게 나타났고, 접촉각 측정을 통하여 친수성이 향상되었음을 확인하였다.

Abstract : In this study, polyetherimide with pellet state was sulfonated with a chlorosulfonic acid. The volume ratio of carbon tetrachloride (CCl_4)/1,2-dichloroethane (DCE) was 5/1. Therefore, sulfonated polyetherimide of anionic charge and more hydrophilicity were produced. The optimum reaction conditions of sulfonation were that PES/CSA mole ratio was 1/1, temperature were 10°C and reaction time were 3hr. SPEIs having ion capacity in the range of 0.2~1.2meq/mg were synthesized. Through FT-IR, sulfonic acid peak was shown at 1020cm^{-1} and 1170cm^{-1} . Polymer dispersity index was broad and we confirmed that PEI was hydrophilized in the measure of contact angle.

1. 서 론

우수한 물성의 막 소재들은 그 재질의 소수성으로 인하여 fouling이라는 큰 문제점을 가지고 있다. 한외 여과 혹은 정밀여과에서 두드러진 fouling 현상은 막의 성능저하와 수명단축의 가장 큰 원인이 된다. 따라서 fouling 억제를 위해 물성이 뛰어난 소수성 막에 화학적 개질을 통한 친수성 부여가 많은 연구의 초점

이 되어왔다. 화학적 개질 방법 중 하나인 Sulfonation은 반응 도중 고분자 사슬의 절단, 가교 등의 부반응을 포함하는 단점에도 불구하고, 강한 극 성기인 sulfonic acid group의 도입에 의한 하전성 또는 친수성 고분자 소재의 개발에 매우 유용한 방법으로 연구되어져 왔다[1-2].

Polyetherimide (PEI)는 열적, 화학적으로 매우 안정하고 막 제조가 용이한 소재이지만, 소수성이기 때문에 fouling발생이 보다 용이한 문제점이 있다.

본 연구에서는 PEI를 sulfonation화 시키는 방법의 하나로서 CSA를 사용하였다. 이것은 SO_3 , H_2SO_4 등의 agent에 비하여 반응성이 좋고, 반응과정이 복잡하지 않은 장점이 있으나, 반응 중의 분해를 억제시키기 위해서 반응온도를 낮추어야 한다. Polysulfone의 경우 CSA에 의해 bisphenol A부분의 isopropyl group이나 ether linkage에서 주쇄가 끊어진다고 보고되었다[2]. PEI의 경우에도 degradation이 일부분 진행될 것을 예상하며, polymer의 형태를 유지할 수 있고 물성 저하가 크지 않는 범위의 최적 조건을 찾기 위해 농도, 온도, 시간 등을 변화시키며 반응을 시켰다.

본 연구에서는 CSA를 이용하여 PEI를 sulfonation 시킴으로써, 극성기의 도입으로 인해 친수성이 향상된 sulfonated PEI에 대한 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 실험에서는 pellet상태의 polyetherimide (PEI, Ultem 1000)를 100°C 건조기에서 완전 건조 후 정제 없이 사용하였다. Sulfonating agent로는 99% chlorosulfonic acid (CSA)를 이용하였고, 반응과정에서 carbon tetrachloride (CCl_4), 1,2-dichloro-ethane (DCE) 등의 용매와 세척 과정에서 methanol, deionized water를 사용하였다.

2.2. Sulfonation

Sulfonation은 건조된 PEI 11.84g (0.02mol/repeating unit)을 CCl_4 40ml가 채워진 500ml 3구 flask에 넣어 격렬히 교반시킨 후, DCE 8ml를 고정시키고 CSA/PEI를 0.5~2.0으로 변화시키면서, 또한 온도를 0~25°C로 변화시키면서 혼합된 용액을 dropping funnel을 이용해 적하시키면서 반응시켰다.

이러한 반응과정은 Fig. 1에 나타내었다. 이에 대한 반응 기구와 PEI와 합성된 SPEI의 구조를 Fig. 2에서 나타내었다.

2.3. SPEI의 특성 조사

합성된 SPEI의 이온교환용량을 측정하기 위하여 Fisher의 역적정법을 사용하였다. 즉, SPEI를 일정량 (50ml)의 0.1N NaOH에 침지시켜서 $-\text{SO}_3\text{H}$ group을 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 형태로 치환시킨 후, 다시 0.1N HCl을 이용하여 치환에 소모된 NaOH의 양을 적정한다. 그리고 적정에 소모된 HCl 양을 아래 식에 대입하여,

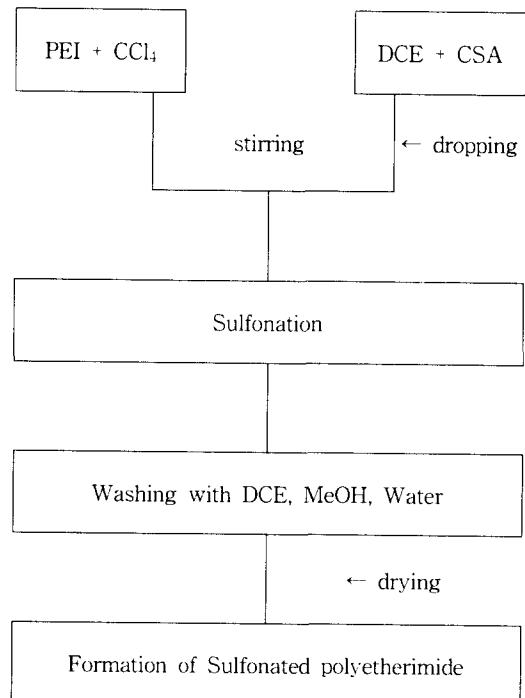


Fig. 1. Preparation of sulfonated polyetherimide.

polymer에 치환된 $-\text{SO}_3\text{H}$ 의 양을 구하였다.

$$\text{Ion Exchange Capacity} = \frac{50 \times N_{\text{NaOH}} - Y \times N_{\text{HCl}}}{\text{polymer weight(g)}}$$

where, Y : mL of HCl consumed,
 N_{NaOH} : Normal conc. of NaOH ,
 N_{HCl} : Normal conc. of HCl .

용해도는 SPEI를 상온에서 각종 용매에 24시간 동안 침지시킨 후 육안으로 관찰하여 용해도를 알아보았다. 또한 Hoftyzer와 Van Krevelen에 의해 제안된 방법에 의해 PEI와 SPEI의 용해도 상수를 구하여 비교하였다[3-5].

Sulfonation에 의한 sulfonic acid group의 치환 여부는 film 상태로 FT-IR (BOMEM DA 8.16) spectrometer와 원소 분석 (PE 2400)을 통하여 알아보았다.

SPEI와 PEI의 분자량 분포와 열적 특성은 GPC (MAXIMA 820, solvent : chloroform), DSC (DuPont 1090, heating rate 10°C/min)를 이용하여 측정하였으며, 접촉각 측정기 (G-1 Enema)를 이용하여 SPEI와 PEI film의 물과 glycerol에 대한 접촉각을 측정하여 친수性 정도 및 표면성질을 측정하였으며 그 결과는 다음 절에서 설명하기로 하겠다.

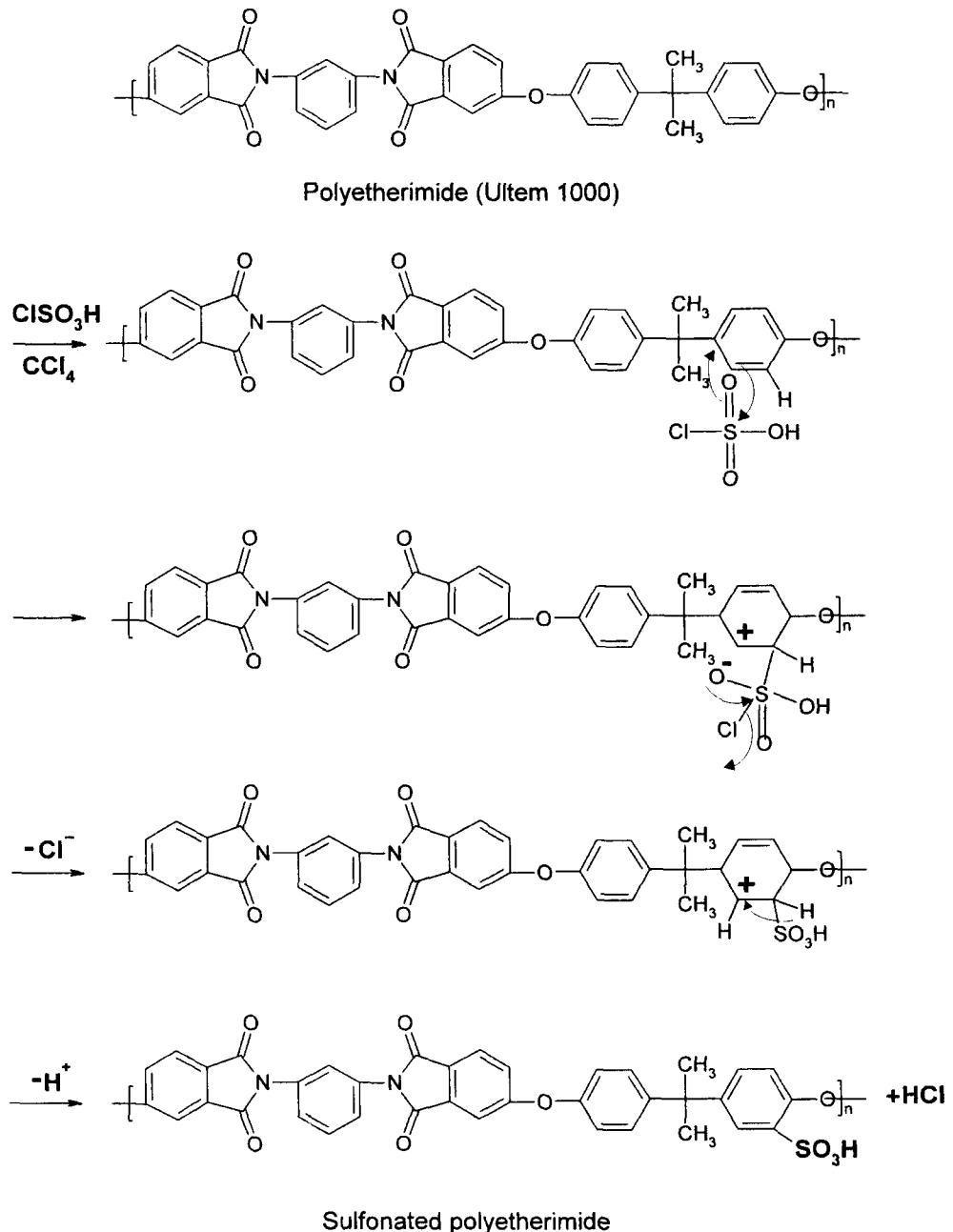


Fig. 2. Sulfonation mechanism of PEI and structures of PEI and SPEI.

3. 결과 및 고찰

3.1. Sulfonation

3.1.1. 반응 조건에 따른 변화

반응온도와 첨가된 CSA의 농도변화에 따른 이온교환용량의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, CSA 양이 증가함에 따라서 거의 직선적인 이온교환용량의 증가를 보여주고 있으며, 반응온도 또한 높아질수록 더욱 증가함을 볼 수 있었다. 그러나 반응온도가 높고 (10°C 이상), CSA의 양이 증가 (mol ratio of CSA/PEI = 1/1 이상)할수록 polymer의 표면이 일부 녹아, 반응기 내의 polymer가 전제적으로 뭉쳐지므로 균일한 반응을 기대할 수 없었고 합성된 SPEI를 회수하기도 어려웠다. 따라서 적당한 반응온도와 CSA농도, solvent 부피 등이 고려되어야만 균일한 SPEI를 얻을 수 있었으며 최적조건을 구하기 위하여 아래의 실험을 하였다.

CSA농도를 0.01mole로 고정한 후 반응시간 변화에 따른 이온교환용량을 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 3시간 정도 경과 후에 이온교환용량은 거의 변함이 없음을 알 수 있었다. 이러한 결과에서, polymer 표면 혹은 내부로 침투된 CSA는 일정 온도 및 농도에 따라서 반응에 참여하는 양이 일정함을 알 수 있었다. 이러한 결과로 부터 PEI의 sulfonation은 PEI:CSA의 1:1 mole ratio, 온도 10°C, 3시간의 반응 조건이 가장 적합함을 알았다.

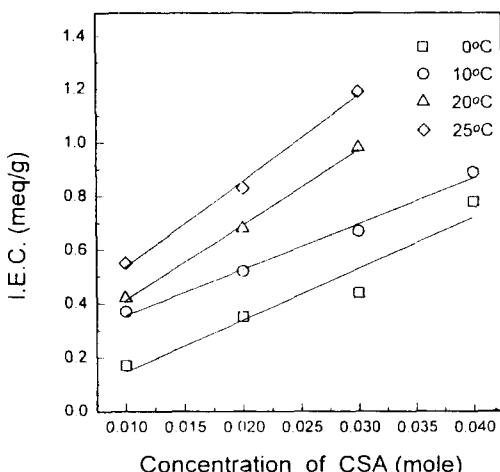


Fig. 3. Effect of concentration of CSA and temperature on Ion Exchange Capacity (Reaction time : 3hr)

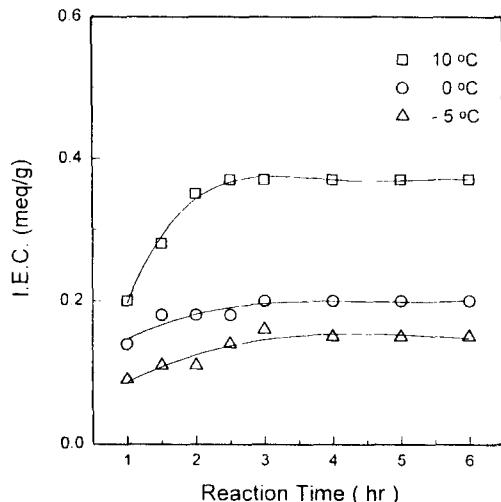


Fig. 4. Effect of reaction time and temperature on Ion Exchange Capacity.
(The molar ratio of PEI vs CSA was 1 : 1 and dropping rate was 25ml/min.)

3.1.2. 용해도 측정

PEI와 SPEI의 용해도 및 용해도 상수를 Table 1에 요약하였다. SPEI의 경우에는 NMP, DMF, DMAc 등의 high polar aprotic solvent에 대해서만 용해성을 나타내었고, 대부분의 유기용매에 용해되지 않았다. 즉, 친수성기의 도입에 의해 고분자의 극성변화가 용해도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

PEI와 SPEI의 용해도 상수는 Hoftyzer와 Van Krevelen에 의해 제안된 group contribution data를 이용하여 계산되었다[3-5].

PEI와 SPEI의 solubility parameter component를 비교하면, SPEI의 δ_h 값이 PEI에 비하여 상승된 것을 알 수 있다. 이것은 극성기의 도입으로 고분자의 수소 결합력의 증가가 고분자의 용해도 변화의 요인임을 추측할 수 있었다.

3.1.3. FT-IR 측정

Fig. 5는 SPEI와 PEI의 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. 1020cm^{-1} 와 1170cm^{-1} 부근에서 sulfonation에 의해 도입된 $-\text{SO}_3\text{H}$ group의 symmetric stretching과 asymmetric stretching에 의한 peak가 이온교환용량이 증가함에 따라서 강하게 나타남을 확인할 수 있었다.

이온교환용량이 높아지면서 $1660\text{--}1670\text{cm}^{-1}$ 와 1200cm^{-1} 부근에서 새로운 peak이 형성되고 있는 것

Table 1. Solubility and solubility parameter of PEI and SPEI^a

Material	δ_d (J ^{1/2} /cm ^{3/2})	δ_p (J ^{1/2} /cm ^{3/2})	δ_h (J ^{1/2} /cm ^{3/2})	δ_t (J ^{1/2} /cm ^{3/2})	Solubility ^b PEI SPEI
NMP	17.9	12.3	7.2	22.9	S S
DMF	7.4	13.7	11.3	24.9	S S
DMAc	16.8	11.5	10.2	22.8	S S
DCE	18.1	5.3	4.1	20.1	S IS
DCM	17.8	6.4	6.1	19.9	S IS
Nitrobenzene	12.3	12.3	4.1	21.2	S IS
m-Cresol	18.7	5.1	12.9	22.7	S IS
Pyridine	19.5	8.8	5.9	21.8	S PS
Chloroform	17.9	3.1	5.7	19.0	S PS
DMSO	18.8	16.4	10.2	26.6	PS PS
CCl ₄	16.9	0.0	0.0	17.7	IS IS
Benzene	18.0	1.0	2.0	18.7	IS IS
PEI	19.0	7.7	7.2	21.8	
SPEI	18.7	7.1	10.6	22.6	

^aSolubility parameter was caculated by the method of Hoftyzer and Van Krevelen.

^bSymbolism : S=soluble, PS=patially soluble, IS=insoluble.

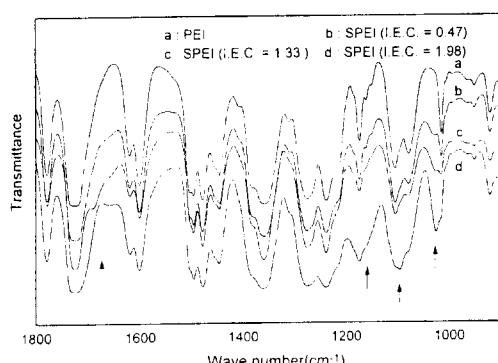


Fig. 5. FT-IR Spectra of PEI and SPEI.

이 관찰되었다. 전자의 경우에는 고농도의 CSA에 의한 imide ring의 degradation으로 인한 amide peak으로 생각되며, 후자의 경우 이온교환용량이 큰 sample에서 -SO₃H group에 강하게 결합된 수분에 의해 asymmetric peak의 shift가 발생된 것으로 생각되었다[6-8].

3.1.4. 원소분석

Table 2는 이온교환용량의 변화에 따른 SPEI와 PEI의 원소분석 결과이다. Polymer에 -SO₃H group

이 치환되면 S와 O의 함량이 증가하고, N, C, H의 무게비율은 상대적으로 감소하게 된다[9]. 그러나 실제로 이온교환용량에 의해 계산된 S의 함량은 분석결과보다 더 큰 값을 갖는데 계산치와 측정치의 비율을 %S/%S_{cal} 값으로 표시하였다. 계산치와 측정치의 차이는 sulfonation과정과 이온교환용량의 측정방법에서 기인한다. 즉, 본 실험에서는 pellet상태의 polymer 표면만 반응이 되어 heterogeneous한 product가 얻어졌다. 그리고 이온교환용량은 polymer 표면에서 측정된 값이므로 전체 polymer에서 -SO₃H 치환기가 갖는 비율은 이온교환용량에 근거해 계산된 값보다 낮아졌다. %S/%S_{cal} 값은 이온교환용량이 증가하면서 증가하는데, 이것은 CSA의 농도가 줄어지면서 polymer 내부로 침투되는 경향이 증가하므로, 전체 polymer에서 반응되는 부분이 상대적으로 증가하기 때문이다.

3.1.5. 분자량 분포

Fig. 6은 PEI와 SPEI의 GPC측정 결과를 나타내었다. SPEI (I.E.C = 0.37 meq/g)의 오른쪽 저분자량 부분에 약한 shoulder가 발생하였고, 최대 peak가 오른쪽으로 미소하게 shift하였다. 즉 CSA에 의한 고분자체의 degradation이 일어났음을 알 수 있었다[10].

본 실험에서 PEI와 SPEI의 분자량은, PEI의 경우 $\overline{M_n} = 39,000$, $\overline{M_w} = 66,000$ 이었고, SPEI의 경우 $\overline{M_n} = 25,000$, $\overline{M_w} = 54,000$ 으로 측정되었다. 한편 polydispersity index (PDI)는 PEI의 경우 1.67, SPEI의 경우 2.08로 증가하였다.

Table 2. Elemental analyses of PEI and SPEIs

I.E.C. of polymer	Elemental analyses of product				%S _{cal} ^a	%S/%S _{cal}
	%N	%C	%H	%S		
0	4.23	69.29	4.08	0	0	-
0.37	4.06	68.52	4.03	0.76	1.15	0.66
0.52	3.81	67.34	4.01	1.13	1.60	0.70
1.44	3.40	67.01	3.78	2.98	4.13	0.73

^aCalculated S contents from the I.E.C values.

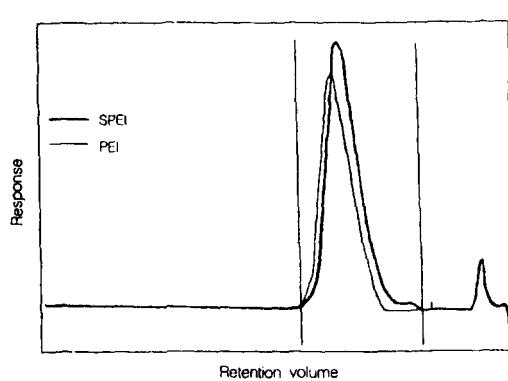


Fig. 6. GPC curve of PEI and SPEI.

3.1.6. 시차열 분석

SPEI의 열적특성을 알아보기 위하여 DSC 분석을 실시하여 이온교환용량에 따른 Tg의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 본 실험에서 PEI의 Tg는 약 207°C 정도에서 측정되었고, SPEI의 Tg는 이온교환용량의 증가와 함께 서서히 증가함을 알 수 있었다[11]. 이러한 결과는, 도입된 -SO₃H group이 p-phenylene group의 rotation을 더욱 억제하고 수소 결합 등 분자간 결합력을 증가시키기 때문이다.

한편, 앞의 GPC 결과와 함께 고려해보면 고분자체에 치환된 -SO₃H group의 영향은 degradation에 의한 Tg의 감소 경향보다 우세한 것으로 보여졌다.

3.1.7. Contact angle

Water를 이용한 접촉각 측정은 시료의 wettability 및 hydrophilicity를 나타낸다. SPEI의 이온 교환 용량에 따른 친수화 정도를 알아보기 위해 접촉각을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그럼에서 보여지는 바와 같이 이온교환용량의 증가에 따라서 접촉각은 감소하여 친수화 정도가 커짐을 알 수 있었다. Fig. 9에서는 water와 glycerol의 시

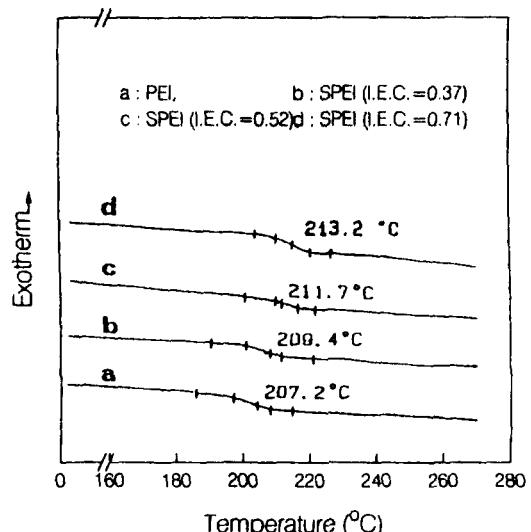


Fig. 7. DSC curve of PEI and SPEI.

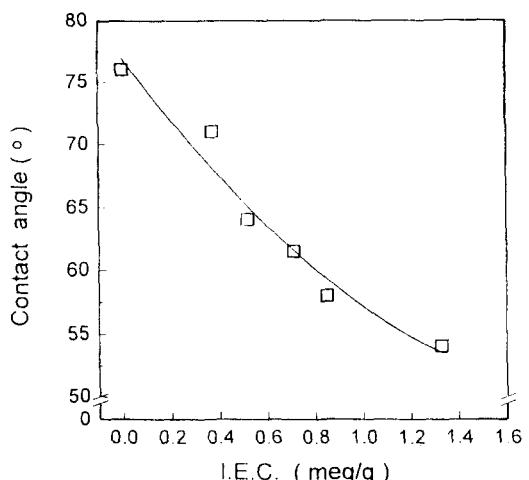


Fig. 8. Effect of Ion Exchange Capacity on the contact angle of water.

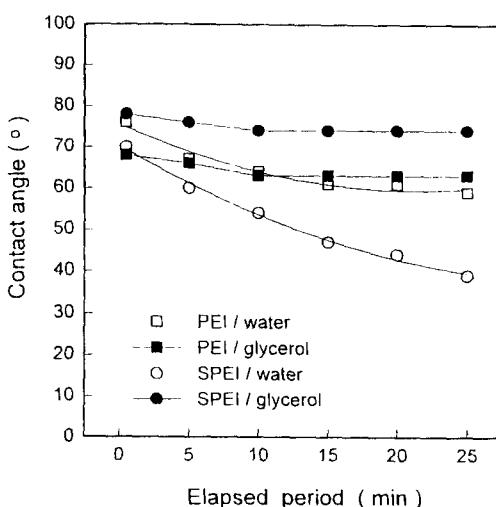


Fig. 9. Contact angle changes of water and glycerol on PEI and SPEI surfaces.

간에 따른 접촉각 변화를 보여주고 있다. 결과에서는 시간에 따른 water의 접촉각 감소가 SPEI에서 뚜렷함을 알 수 있었다. 또한 water와 glycerol의 접촉각을 비교하였을 때, PEI는 glycerol의 접촉각이 water보다 낮게 나타나는데 이것은 glycerol의 표면장력이 더 작기 때문이다. 그러나 SPEI는 glycerol의 접촉각이 더욱 크게 나타나는데 이것은 glycerol의 경우 표면장력을 구성하는 두 가지 분자 결합력(분산력과 극성결합력) 중 water에 비해서 분산력의 비율이 더욱 크기 때문이다. 따라서, 극성기가 도입된 SPEI의 표면에서 water보다 낮은 표면장력에도 불구하고 더욱 높은 접촉각을 보여주었다.

4. 결 론

본 실험에서는 PEI를 소재로 하여 친수성이 향상된 SPEI를 제조하였고, 제조된 SPEI에 대하여 이온교환 용량, 구조 및 열적 특성, 분자량 분포, 친수성 향상 등의 변화를 살펴보았다.

- (1) CSA를 이용한 sulfonation에 있어서 반응 온도는 10°C, 반응 시간은 3시간, CSA의 농도는 PEI:CSA의 mole ratio가 1:1에서 최적조건이다.

- (2) SPEI에 도입된 $-SO_3H$ 은 FT-IR spectrum의 변화를 통해 확인할 수 있으며, 원소분석을 통하여 이온 교환 용량 증가에 따른 S원소 함량의 증가를 알 수 있다.
- (3) CSA에 의한 고분자 사슬의 degradation은 다소의 분자량 감소를 유발시키지만, 분자 내부에 도입된 극성기에 의해 SPEI의 Tg가 상승된다.
- (4) SPEI는 이온 교환 용량이 증가함에 따라 친수성이 향상되어, 물에 대한 접촉각이 작아진다.

후 기

본 연구는 과학재단 기능성 고분자 신소재 연구센터의 지원에 의해 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

1. C. Blicke, K. V. Peinemann, and S. P. Nunes, *J. Membrane Sci.*, **79**, 83 (1993).
2. A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
3. L. F. Charbonneau, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed.*, **16**, 197 (1978).
4. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3rd ed., Chapter 7, Elsevier Science Publishers (1990).
5. Takeshi Matsuura, *Synthetic Membranes and Membrane Separation Process*, Chapter 1, CRC press (1994).
6. B. C. Johnson, C. Tran, and D. R. Lloyd, *J. Polym. Sci.*, **22**, 721 (1984).
7. J. J. Kozakiewics, S. Y. Huang, and J. I. Villamizar, *Chemical Reaction of Polymer*, chapter 21, American Chemical Society (1988).
8. W. Kujawski, Q. T. Nguten, and J. Neel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 951 (1992).
9. J. Lee and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 295 (1984).
10. E. Hinke and E. Stude, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2951 (1991).
11. T. E. Attwod, M. B. Cindererry, and J. B. Roser, *Polymer*, **34**, 1322 (1993).