

PU/PS 기체 분리막의 투과 선택성에 대한 PDMS의 영향

이두성[†] · 김원택^{*} · 안정호 · 김성철^{**} · 김진환

성균관 대학교 고분자공학과, ^{*} 두산 기술원, ^{**} 한국과학기술원 화공과

(1994년 6월 15일 접수)

The effect of PDMS on Permselectivity of PU/PS Gas Separation Membranes

Doo Sung Lee[†], Won Taek Kim^{*}, Jeong Ho An, Sung Chul Kim^{**}, Jinhwan Kim

Dept. of Polymer Sci. and Eng., Sung Kyun Kwan Univ., Suwon, 440-746, Korea.

^{*}Doosan Technology Center, 39-3, Sungbok-Ri, Suji-Myun, Yongin-Kun, Kyunggi-Do, Korea.

^{**}Department of Chemical Engineering, KAIST, Guseongdong 373-1

Yusung ku, Daejeon, 130-650, Korea.

(Received June 15, 1994)

요 약 : PDMS가 첨가된 PU/PS IPN, semi-IPN, linear blend를 조성을 변화하며 제조하여 PDMS가 포함되지 않은 PU/PS 막 과의 기체투과 특성의 차이를 조사하였다. PDMS는 PU 조성에 대하여 5wt%로 일정하게 하였으며 PU와 PDMS를 먼저 열중합 시킨후 PS를 0℃에서 광중합시켰다. Annealing 했을때의 효과를 관찰하기 위하여 0℃에서 제조된 시편들을 다시 80℃에서 12시간 동안 열처리하여 기체투과 특성을 조사하였다. 순수한 PU/PS 막에 비하여 PDMS가 첨가된 PU/PS막에서 투과도는 증가하나 분리도의 변화는 나타나지 않았다. 이는 기체 분자들이 PU/PS 막에 부분적으로 형성되어있는 PDMS상을 통하여 주로 투과속도의 증가가 이루어지고 있으나 작은 양의 PDMS가 첨가되기 때문에 일정 구간에서는 PU/PS상을 통과해야하므로 선택도가 유지된다고 생각된다. 시편들을 annealing한 경우 0℃에서 합성한 시편들에 비해 투과도는 증가하고 선택도는 감소하였으며 밀도 또한 감소하였다. 이러한 결과는 열에 의해 유도되어진 상분리가 자유 부피의 증가와 혼화도의 감소를 야기시키기 때문이다. 투과도는 가교구조를 갖는 IPN, semi-IPN 막이 linear blend 막보다 더 감소함을 나타냈다. PS 50~75wt% 조성에서 투과도는 최소값을, 선택도는 최대값을 나타냈으며, 밀도값 또한 동일한 경향을 보였다.

Abstract : A series of PDMS contained PU/PS IPN, semi-IPN(only PU component crosslinked) and linear blend membranes were prepared. The gas permeation characteristics was tested and was compared with PDMS excluded membranes. The 5wt% of PDMS were added in PU compositions. PU and PDMS were polymerized thermally first, followed by the photopolymerization of PS at 0℃ with various compositions. In order to study annealing effects, the specimens synthesized at 0℃ were annealed at 80℃ for 12 hours. As compared with PDMS excluded PU/PS membranes, PDMS contained PU-PS membranes showed even more increased permeability coefficient without change in ideal separation factors. This results can be illustrated that permeability increases mainly from the PDMS phases which were partially formed in membranes. But a gas molecules must permeate PU/PS regions due to the small amount of PDMS phase, therefore the selectivity maintains constant. After annealing, the permeability increased and the selectivity decreased than those of specimens synthesized at 0℃. The density decreased also after annealing. These results indicate that the thermal induced phase separation give rise to increasing the free volume and decreasing the

miscibility. The permeability in IPN, semi-IPN membranes decreased than the linear blend membranes. The permeability of reached minimum values and the selectivity showed maximum values at 50~75 wt% of PS and density measurements also represented corresponding trends.

Keywords : permeability, selectivity, photopolymerization, free volume, miscibility.

서 론

일반적으로 합성막(synthetic membrane)이라 함은 한가지 또는 두가지 이상의 상(phase)을 분리하거나 매우 독특한 방법으로 여러가지 화학적 물질의 이동을 선택적으로 제한하는 경계상(interphase)으로 정의하며¹, 그곳을 통하여 압력차, 농도차 등이 추진력이 되어 물질이 투과하는 것으로 각 성분의 투과속도의 차이에 의해 분리가 일어난다. 따라서 어떤 상태의 어떤 물질도 분리막으로 사용될 수 있으나, 실제적으로 실용화되기 위해서는 몇가지 재료의 특성, 즉 물질의 선택적 투과성, 열적, 기계적, 화학적 안정성, 제조의 용이성 및 제조 가격 등이 함께 고려되어야 한다.

이러한 관점에서 고분자막이 많이 사용되어왔다. 새로운 분리공정으로 각광을 받고있는 막분리 공정(membrane separation process)의 장점으로는 분리에 따른 상변화가 없기 때문에 분리시 적은 에너지의 소비, 선택성이 좋음, 막 재료가 풍부하고 가공이 용이함, 열에 불안정한 물질의 분리 가능성, 설비투자 및 운전비용이 적게 든다는 것이다. 그러나 막을 사용하기 때문에 막의 안정성과 막 자체의 투과도에 큰 영향을 받는다. 따라서 공정의 개발과 더불어 막 제조기술 및 고분자 물질의 개발이 막분리 공정의 최대 관심사가 되고있다. 일반적으로 분리막 공정에서의 투과량은 투과계수에 비례하고 분리막의 두께에 반비례한다.² 그런데 투과계수는 분리막 소재의 특성을 나타내므로 분리막의 제조방법에 따라 변하지 않는다. 이러한 이유로 고분자 막을 제조할때, 대부분의 노력은 가능한 한 막을 얇

게 만드는데 집중 되었는데, 분리막의 두께를 얇게 하면 투과량은 증가하나 분리막이 약하기 때문에 압력 등에 견딜 수 없어 분리공정에 응용할 수 없다. 그러므로 가장 우수한 분리막은 두께가 얇으면서 기계적 강도가 높은 것이어야 한다.

기체혼합물은 고분자막내에서의 각 기체의 투과도 차이에 따라 분리되며 분리막은 보통 투과성과 선택성으로 이들의 투과성능을 평가한다. 기체 분리막으로서의 최근에 크게 관심의 대상이 되는것은 공기중의 산소와 질소를 분리하는 것으로 그 응용이 크게 기대되고 있으며 Oxygen Enrichment사에서는 poly(dimethylsiloxane)과 polycarbonate 공중합체로 의료용 산소부화막을 제조하고 OECD Oxygen Enricher라는 상품명으로 시판하여 호흡질환 환자용으로 이용되고 있다.³ 또한 Dow Chemical사는 poly(4-methyl pentene-1)을 사용하여 선택성이 우수한 공기분리용 Generon을 개발 시판하고 있다.

산소 부하막으로서의 요건은 산소에 대한 투과도와 분리도가 커야 하고 열역학적 안정성 및 내구성과 막제조의 용이성이 있어야 한다. 산소분리막 재료로 분리성능은 작지만 투과도가 큰 고무상의 고분자 재료와 분리성능은 좋지만 투과도가 작은 유리상의 고분자 재료를 혼합하여 투과도와 선택도가 모두 좋은 선택적 분리막을 제조하려는 연구가 최근에 많이 시도되고있다. 이러한 고분자 블렌드 분리막을 통한 기체의 투과 및 확산기구는 두 성분 고분자의 상용성, 분자간 상호작용 및 극성의 영향을 받기 때문에 균질 고분자계보다 매우 복잡하며 해석하기 힘들다. 이러한 불균질 고분자 블렌드 분

리막을 통한 기체의 투과특성을 블렌드의 상 물폴로지, 모양 및 크기 등을 인자로 하여 모델링하는 연구가 많이 진행되고있다.^{4~10} IPN(Inter-penetrating Polymer Networks) 분리막은 고분자의 물폴로지와 투과특성의 상관관계를 밝히는데 좋은 수단이 될수 있다. 즉 IPN의 경우는 두성분의 상들이 완전히 분리되어 있는 통상의 블렌드와는 다른 투과특성을 보여 준다. Lee등은 IPN 제조시의 중합조건(중합압력, 중합온도)이나 성분 고분자의 조성을 변화 시킴에 의해서 matrix나 dispersion의 상전환(phase inversion)이나 상의 크기 및 모양을 조절하였고 이에 따른 투과 및 확산특성을 고찰하였다.^{11~14} 이에 대한 결과중 특정 조성에서의 선택도가 크게 증가함을 관찰하였고, IPN의 경우 블렌드와는 달리 annealing 실험에 의하여 물폴로지의 안정성을 확인하여 기체분리막으로 사용시 장기간 선택투과성을 보이는 가능성을 보였다.

본 연구는 polyurethane/polystyrene IPN, semi-IPN, linear blend막을 제조할때, 분리도는 작지만 우수한 투과도를 갖고있는 polydimethyl siloxane을 첨가하여 이것의 기체투과 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 제조된 시편에 대하여 annealing에 의한 물폴로지 및 혼화도의 변화가 기체 투과 및 분리 특성에 미치는 영향을 조사하여, PU/PS IPN 기체 분리막에 대한 PDMS 첨가의 영향을 알아보았다.

실 험

재료. 시료 내의 수분을 제거하기 위하여 1,4-BD, TMP의 혼합물과 PTMG 1000은 60℃ 진공에서 약 6시간 동안 감압 탈수시킨 후에 사용하였으나 Petarch사 제품인 말단기에 OH기를 가진 polydimethylsiloxane(PDMS, m. w=340)과 triacetoxysilane은 그냥 사용하였다. 스티렌 단량체는 10wt% 수산화나트륨 용액으로 4~5회 세척하여 중합금지제(inhibitor)를 제거한 후 증류수로 4~5회 세척하여 단량체에 남아있는 수산화나트륨

Table 1. Materials

Designation	Description	Source
PTMG 1000	Poly (tetramethylene ether)	DuPont Nemour & Co.
MDI	4' 4 - Diphenyl-methylene diisocyanate	Mitsui Nisso Urethane
1, 4-BD	1, 4-Butanediol	Tokyo Kasei
TMP	Trimethylol propane	Celanese Chem. Co.
T-12	Dibutyltin dilaurate	M & T Chem. Co.
PDMS	Polydimethyl siloxane M. W.=340	Hüls America Inc.
TAS	Triacetoxysilane	
SM	Styrene monomer	Junsei Chem. Co.
DVB	Divinyl benzene	Wako Pure Chem.
BZ	Benzoin	Tokyo Kasei

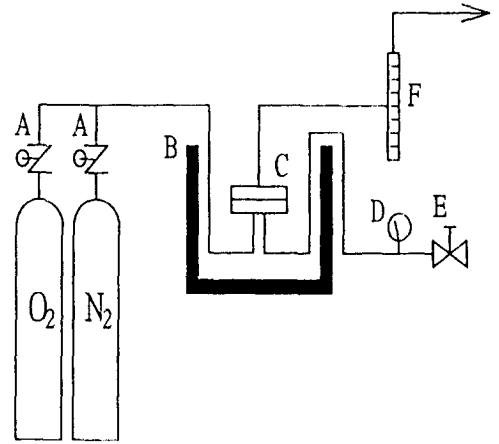
을 추출한 다음 무수황산나트륨(Na_2SO_4 , anhydrous)를 적당량 넣고 약 24시간 동안 방치하여 남아있는 수분을 제거한 뒤 30℃에서 감압증류하였다. 증류된 단량체는 0℃ 이하에서 보관하며 사용하였다. 다른 시약들은 정제없이 그대로 사용하였으며 실험에 사용된 중요시약은 표 1에 정리하였다.

시편 제조. 이소시아네이트(NCO) 말단기를 갖는 PU-prepolymer는 폴리올인 PTMG 1000과 디이소시아네이트인 MDI를 1:2의 당량비로 65℃에서 반응시켜 얻었다. 가교된 PU/PDMS 막은 1, 4-BD와 TMP를 1:4 당량비로 혼합하여 PU의 chain extender로 사용하였고 이소시아네이트 말단기를 갖는 PU-prepolymer와 chain extender를 1:1의 당량비로 혼합하였다. 이때 촉매로 T-12를 사용하였으며 함량은 PU-prepolymer에 대하여 0.001wt% 였다. 이 혼합물에 대하여 PDMS와 그의 가교제인 triacetoxysilane을 PDMS와 10:3

의 비율로 혼합하였고 PU와 PDMS의 조성은 각각의 혼합물을 무게비로 넣어 조절하였다. 이 혼합물을 완전히 섞어 교반한 뒤 감압하에서 혼합시 생긴 기포를 제거한 후 유리판으로 된 mold에 주입하여 40°C로 유지된 강제통풍 오븐에서 약 6시간 동안 열중합시켰다. Linear PU 막은 chain extender로 1,4-BD 만을 사용하여 합성하였으며 합성방법은 위와 동일하게 하였다.

IPN막은 PU-prepolymer, chain extender(1,4-BD/TMP), T-12가 혼합된 혼합물에 PDMS와 그의 가교제인 triacethoxysilane을 정해진 무게분율로 섞은 후 이 혼합물과 styrene 단량체, 가교제(DVB) 및 광개시제(benzoin)가 섞인 혼합물을 각각 75/25, 50/50, 37/63, 25/75의 무게분율로 혼합하였다. 이때 스티렌에 대하여 그의 가교제인 DVB를 5wt%, 그리고 개시제 BZ는 0.5wt%로 혼합하였다. 혼합시 생긴 기포를 감압하에서 제거하여 두장의 유리판으로된 몰드에 주입하였다. 유리판 내부에는 이형지(DN-TP-AMP, 덕성화학)를 사용하여 반응물이 쉽게 이형되도록 하였고 두께가 100m인 PET[poly (ethylene terephthalate)] 필름을 spacer로 사용하여 막 두께를 일정하게 조절하였다. 반응은 40°C로 유지된 오븐에서 PU를 6시간 동안 미리 반응시킨 후 냉동고에서 UV lamp를 이용하여 반응온도 0°C에서 약 48시간 동안 광중합하였다. 또한 semi-IPN 막은 PU 성분만 가교제를 사용하여 가교시켰고, PS는 가교제없이 benzoin만 사용하였으며, linear blend의 경우 PU는 1,4-BD 만으로, PS는 가교제없이 benzoin만으로 반응시켰다. 합성방법은 IPN의 합성방법과 동일하게 하였다.

실험장치 및 방법. 기체 투과 실험장치를 그림 1에 나타내었다. 고압의 가스 실린더로부터 나온 주입 가스는 레귤레이터로 조절된 압력으로 test cell로 들어가게 된다. Test cell속의 막을 통과한 기체의 투과도는 bubble flowmeter로 측정했다. 조업 변수는 막 양단의 압력비와 test cell의 온도였다. 압력비는 레귤레이터와 압력게이지로 조절하였으



A : Pressure regulator
B : Constant temperature water bath
C : Test cell
D : Pressure gauge
E : Micro valve
F : Bubble flowmeter

Fig. 1. Membrane test apparatus for the gas permeability.

며 투과 실험온도는 30°C였다. 분리도를 나타내는 이상분리계수는 P_{O_2}/P_{N_2} 의 비로 계산하였다.

밀도 측정. 밀도 구배관(density gradient column)을 사용하여 25°C에서 밀도를 측정하였는데 이때 컬럼 매체는 NaBr 수용액을 사용하였다.

몰폴로지 확인. 합성막의 몰폴로지를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(Transmission Electron Micrograph, JEOL 100CX)을 사용하였다. 가속전압은 100KV 였으며 시편은 상온에서 15분동안 RuO_4 로 vapour staining 하여 사용하였다.

막재료의 열적 성질. 유리전이온도(T_g)는 열시차분석기(DSC, DuPont 910, 9900 Thermal Analyzer System)로 측정하였다. 모든 시편에 동일한 열적이력(thermal history)을 주고 7°C/min.의 속도로 가열하면서 열곡선을 얻었다. 이 열곡선을 통하여 각 시편의 T_g 를 얻을 수 있었다. 사용된 온도 범위는 -120°C ~ 130°C 였다.

결과 및 검토

Polydimethylsiloxane(PDMS)의 영향. 그림

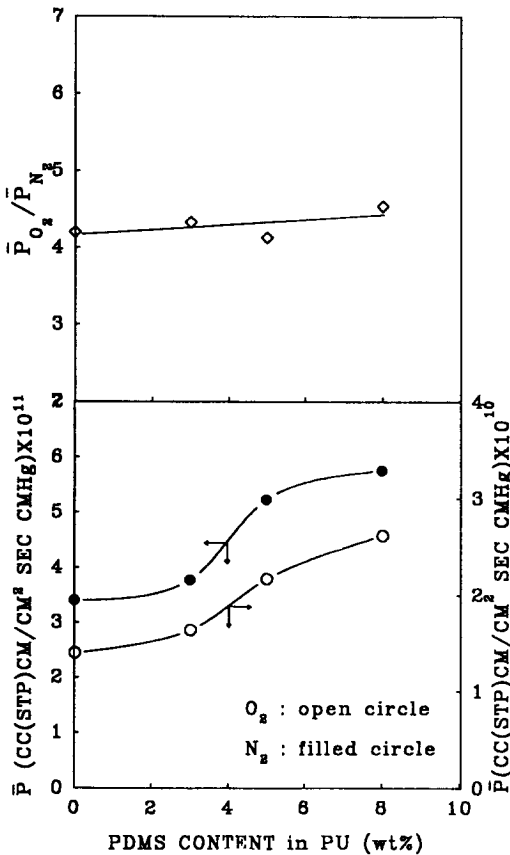


Fig. 2. Change of permeability coefficient and ideal separation factor with various PDMS content in PU composition for PU/PS 50/50 IPN membranes synthesized at 0°C.

2는 PDMS가 PU/PS 막의 기체투과특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 PU50/PS50 IPN에 대하여 PDMS 함량을 점차로 증가시켰을때의 산소와 질소에 대한 투과도와 분리도의 변화를 나타낸것이다. 이때 PDMS의 함량은 PU 조성에 대하여 각각 0, 3, 5, 8wt% 였다. PDMS의 함량이 증가함에 따라서 PU/PS 50/50 IPN의 산소와 질소에 대한 투과계수는 증가하고 있으나 분리성능은 거의 변화가 없음을 보여주고 있다. 일반적으로 같은 재료를 사용하는 경우 투과도와 선택도는 다른 한쪽이 증가하면 다른 한쪽이 감소하는 즉, 서로 역의 관계에 있다. 그러므로 적은 양의 PDMS가

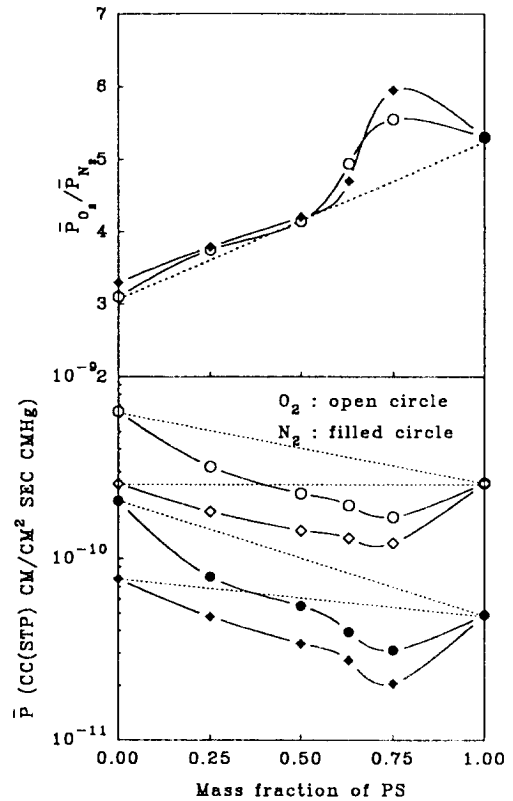


Fig. 3. Permeability coefficient and separation factor vs. PS content of PU/PS IPN membranes synthesized at 0°C (○, ●) : PDMS included(5wt% in PU content) (◇, ◆) : PDMS excluded.

들어감에 따라 투과도는 증가하나 분리도는 거의 변하지 않는것은 매우 흥미있는 결과라 하겠다. 이는 기체분자들이 막을 투과할 때 대부분은 PU와 PS로된 영역을 투과하지만 일부 구간에서는 PDMS상을 투과하기 때문에 분리도는 유지되면서 투과도는 증가하는 것으로 생각되며 PDMS가 3wt%~5wt% 조성에서 투과도가 비선형적으로 증가하는 것으로 보아 이 부근에서 PDMS에 의한 투과도 증가효과가 크게 나타나는 것으로 생각된다. 이로써 PDMS의 첨가가 PU-PS 막의 분리성능은 거의 그대로 유지시켜 주면서 투과성능을 향상시켜 준다는것을 알 수 있었다. PDMS의 함량이 8wt%인 경우 상분리가 많이 일어나 시편이 불투

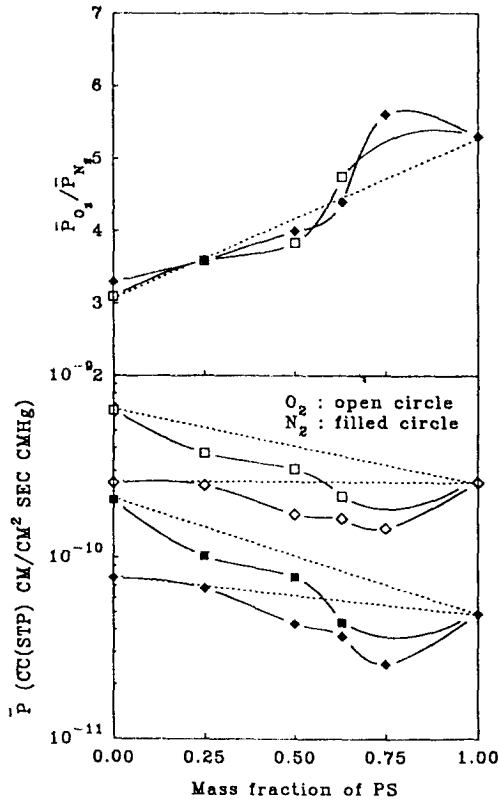


Fig. 4. Permeability coefficient and separation factor vs. PS content of PU/PS IPN membranes synthesized at 0°C (□, ■) : PDMS included(5wt% in PU content) (◇, ◆) : PDMS excluded.

명하고 표면이 불규칙하여 막제조가 어려움이 예상되기 때문에 이후 제조된 분리막에서 PDMS의 함량은 PU조성에 대하여 5wt%로 고정하였다.

그림 3, 4, 5는 0°C에서 합성한 순수한 PU-PS IPN, semi-IPN, linear blend 막과 PDMS가 혼합된 PU-PS IPN, semi-IPN, linear blend 막의 산소와 질소에 대한 투과도와 분리도를 조성변화에 따라 각각 나타낸 것이다. 여기서 PDMS가 포함되지 않은 PU/PS에 대한 막의 자료는 이미 발표한 자료를 이용하였다.¹⁵ 이때 PDMS가 5wt% 혼합된 경우가 순수한 PU/PS IPN, semi-IPN, linear blend 막의 투과도 보다 최대 3배까지 투과 계수가 증가하고 있다. 이는 PS와 상용성이 좋지 않

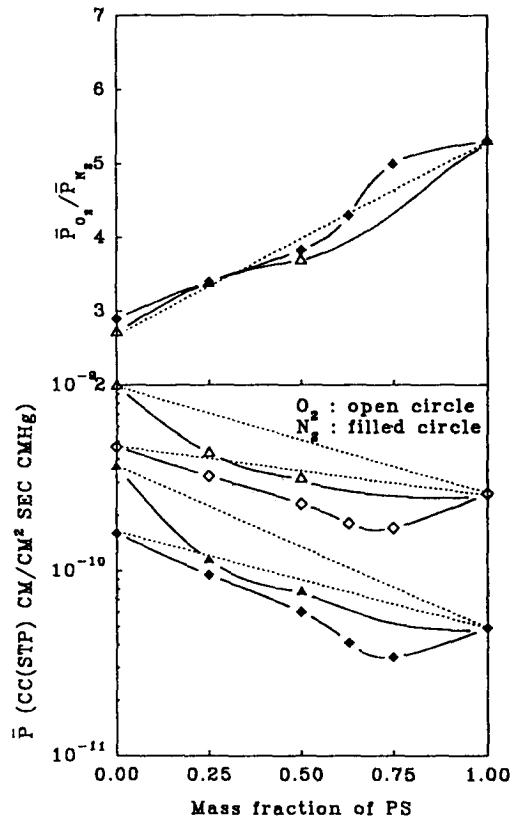


Fig. 5. Permeability coefficient and separation factor vs. PS content of PU/PS IPN membranes synthesized at 0°C (△, ▲) : PDMS included(5wt% in PU content) (◇, ◆) : PDMS excluded.

은 PDMS가 들어감에 따라 상분리가 일어나서 부분적인 PDMS 상이 형성되는데 이때 기체분자들이 투과도가 좋은 PDMS 상을 통하여 주로 투과가 이루어지기 때문이다. 그러나 소량의 PDMS를 첨가하기 때문에 이러한 PDMS 상들은 막을 통하여 완전히 연결되어 있지않고 막전체를 통하여 부분적으로 분산되어있다. 따라서 일부 구간은 기존의 PU와 PS막을 통과하여야 되기 때문에 투과도는 좋아지며 분리도는 원래의 수준을 유지하게 된다. 또한 PU보다 약 100배 정도의 투과성능을 갖고있는 PDMS를 첨가 했을때 additivity rule에 따르면 5배의 투과도 증가가 나타나야 되는데 실제로는 최대 3배 정도의 투과도 증가가 나타나고

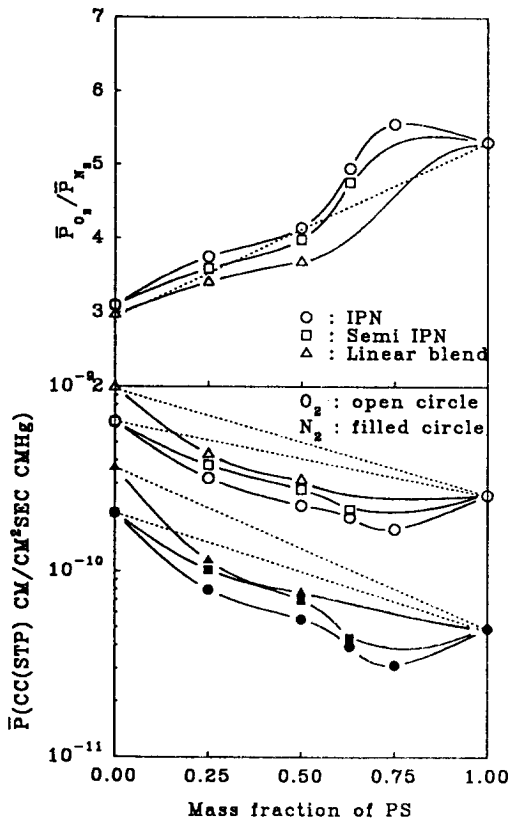


Fig. 6. Permeability coefficient and separation factor vs. PS content of PU-PS IPN, semi-IPN and linear blend membranes synthesized at 0°C, including 5wt% of PDMS in PU content.

있는 것도 위의 설명을 뒷받침하고 있다. 한편 PDMS가 첨가된 PU/PS막과 순수한 PU/PS막과의 투과도 차이가 PU조성이 클수록 크고 PS조성이 클수록 작은 것을 알 수 있는데, 이는 PDMS를 PU에 대하여 5wt%로 혼합하였기 때문에 PU조성이 클수록 상대적인 PDMS의 양이 증가하고 이로 인하여 투과도가 증가하였기 때문으로 생각된다. 또한 PU/PS 25/75 조성에서 투과도가 가장 작고 분리도가 크게 나타나고 있는데 이는 그림 7의 밀도값의 변화에서도 알 수 있듯이 이 조성비 부근에서 혼화도가 증가하기 때문이다. 그런데 PU/PS IPN 25/75 조성에서의 선택도의 증가가 PDMS가 첨가되지 않은 순수한 PU/PS IPN에 비

하여 PDMS를 첨가한 시편에서 그 효과가 감소함을 알 수 있는데 이는 PS와 상용성이 좋지않은 PDMS의 첨가로 PU/PS막의 상분리가 상대적으로 많이 진행되었기 때문이다. 그림 6은 0°C에서 합성한 PDMS가 혼합된 시편들의 산소와 질소에 대한 투과도와 그에 따른 분리도를 각각 나타낸 것인데 IPN < semi-IPN < linear blend 순으로 투과도는 증가하고 분리도는 감소하고 있다. 이는 합성시 가교상태와 사슬의 운동성(chain mobility)에 의한 제조후의 조성 고분자와 혼화도 차이 때문으로 생각할 수 있다. 즉, IPN, semi-IPN의 경우는 PU가 가교되어 얽힘구조를 가지기 때문에 합성시에 수반되는 상분리를 억제 또는 중지시키는 효과로 인하여 혼화도가 증가하게 되고 따라서 free volume이 감소한 때문이다. Linear blend의 경우 PU와 PS가 모두 선형구조이기 때문에 사슬의 운동성이 좋아지며 가교구조에 의한 상분리 억제효과가 없기 때문에 상분리가 충분히 진행되어 혼화도가 감소된 결과이다. 조성변화에 따라 중간조성으로 갈수록 투과계수가 감소하고 있는데 이러한 현상은 polyurethane/polystyrene 블렌드^{16,17}에서 보여진 바 있고 두 성분을 혼합할 때 부피가 감소하는 계에서 나타난다.¹⁸ 분리도는 PDMS가 혼합된 PU/PS IPN의 경우 PS가 75wt%인 조성비 부근에서 순수한 PU/PS IPN과 마찬가지로 순수한 성분고분자들 보다 분리도가 더 큰 상승효과를 보여주고 있으나 그 효과는 순수한 PU/PS IPN에 비하여 감소하였다. 이는 PDMS가 첨가되면서 PDMS와 PS의 비상용성으로 인하여 상분리에 따른 혼화도의 감소정도가 상대적으로 이 조성비 부근에서 크기 때문으로 생각된다.

그림 7은 PDMS를 첨가하여 0°C에서 합성한 시편들의 밀도값을 나타내었는데 각각의 linear additivity 법칙에 의한 값과 비교하여 IPN > semi-IPN > linear blend 순으로 밀도가 높은 것을 알 수 있으며 이는 이미 설명한 가교구조에 따라 혼화도가 증가하여 free volume이 감소한 때문으로 생각된다. PDMS가 첨가되어 있어서 PU-PS 상분

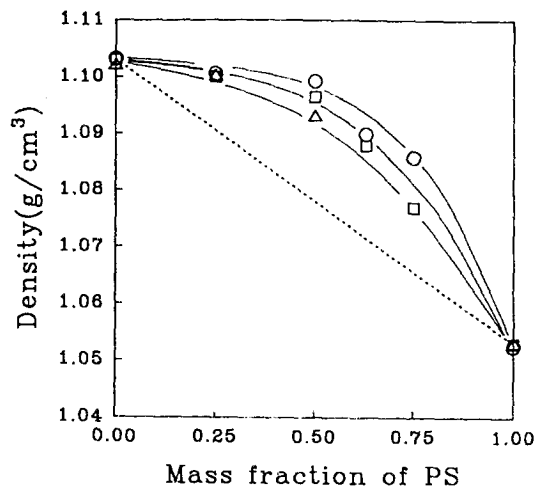


Fig. 7. Density vs. PS content of PDMS contained PU-PS IPN, semi-IPN and linear blend membranes synthesized at 0°C, including 5wt% of PDMS in PU content. (○) : IPN, (□) : semi-IPN, (△) : linear blend.

의 밀도 변화를 알기는 어려우나 PS의 조성이 50 ~ 75 wt% 사이에서 linear additivity 법칙에 의한 값과의 밀도값 차이가 매우 증가하고 있는데 이는 이 조성비 부근에서 혼화도가 좋아 PS 함량증가에 따라 빠르게 분리도가 증가하는 것을 알 수 있으며 분리도의 상승효과와 잘 일치하고 있다. 이 밀도에 대한 결과는 IPN의 경우가 혼화도가 가장 좋다는 것을 나타내고 있으며, 투과도와 선택도에 대한 결과와 일치하고 있다.

막 재료의 열적 성질. 본 실험에서는 유리전이온도(T_g)를 DSC를 이용하여 측정하였다. 고분자 블렌드에서 T_g 의 변화는 혼합도(degree of mixing)를 알 수 있는 척도로 이용될 수 있다. 즉 상호침투가 거의 일어나지 않은 혼합도가 낮은 IPN의 경우는 조성 고분자의 T_g 가 각각 나타나며 혼합도가 좋아지는 정도에 따라 각 조성물의 T_g 사이의 값으로 이동하거나 중간에 하나의 넓은 T_g 가 나타나며 혼합도가 아주 좋은 경우는 하나의 뾰족한 T_g 가 나타나게 된다. 표 2는 PU, PS와 PU/PS 50/50 IPN, semi-IPN, linear blend막의 T_g 값

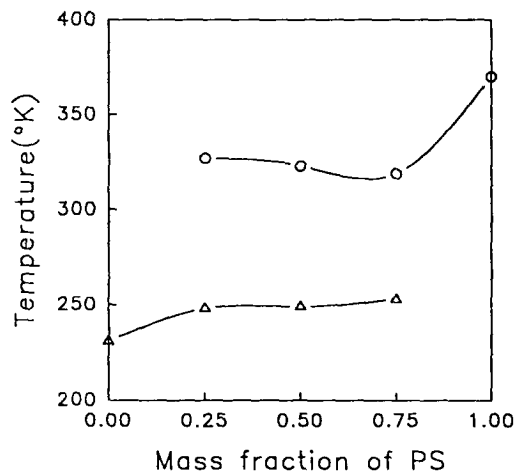


Fig. 8. Change of T_g vs. PS content in PU/PS IPN membranes. (○) : T_g of PS parts in IPN, (△) : T_g of PS parts in IPN (●) : T_g of crosslinked PS, (▲) : T_g crosslinked PS.

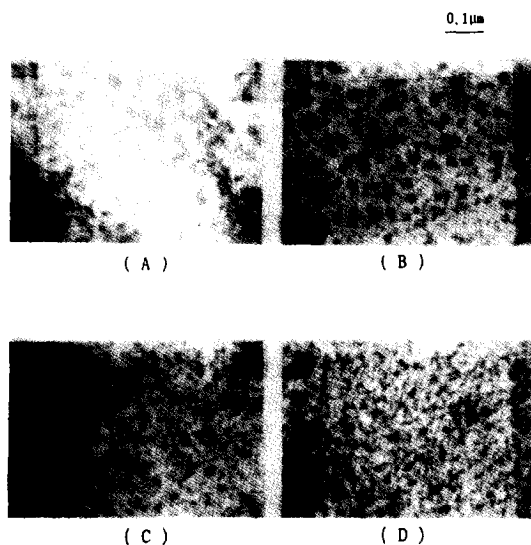


Fig. 9. TEM micrographs of the PDMS contained PU/PS IPN membrane synthesized at 0°C. (A) PU/PS 75/25 (B) PU/PS 50/50 (C) PU/PS 37/63 (D) PU/PS 75/25.

을 나타내었다.

그림 8은 위의 T_g 변화를 그림으로 나타낸 것이다. 순수한 가교된 PU와 PS의 T_g 는 각각 231 (K), 370(K)였다. IPN의 경우에는 혼화성이

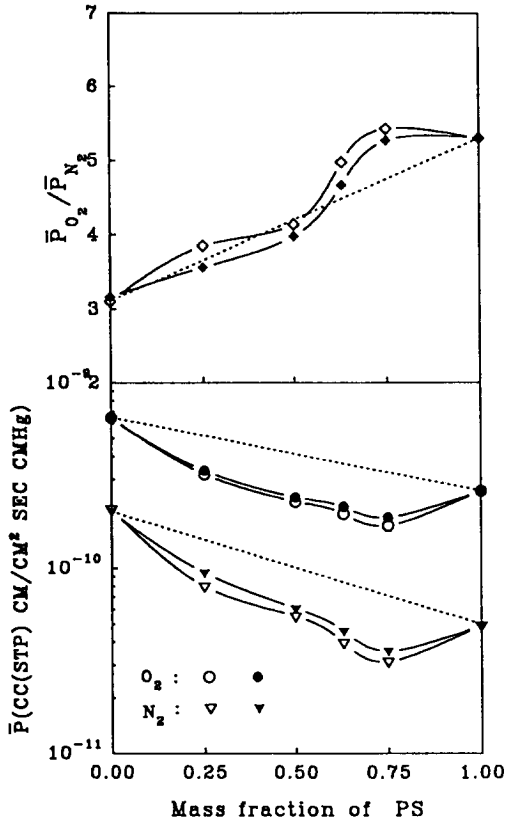


Fig. 10. Permeability coefficient and separation factor vs. PS content of PU/PS IPN membranes (○, ◇, ▽) : synthesized at 0°C (●, ◆, ▼) : thermally annealed at 80°C for 12hrs.

종기 때문에 모든 조성에서 서로의 T_g 가 안쪽으로 이동하였는데 특히 다른 조성에 비하여 PS가 75wt%인 조성비에서 성분 고분자의 T_g 가 가장 안쪽으로 이동하여 이 조성에서의 혼화도가 가장 좋은것을 알 수 있으며, 이는 기체투과실험 및 밀도측정실험 결과와 잘 일치하고 있다.

물폴로지. IPN의 물폴로지는 조성고분자의 상용성, 제조방법 등에 의하여 영향을 받는데 지금까지 합성된 IPN은 그 분산상의 크기가 수 마이크로(μ)의 경우에서부터 완전히 균일한 상태까지 보고되고 있으며¹⁹ 이에 따라 상호침투되는 성질이 다르다. 대부분의 IPN은 일부 상분리가 일어나 불균일하기 때문에 그 물폴로지가 물성에 미치는 영향

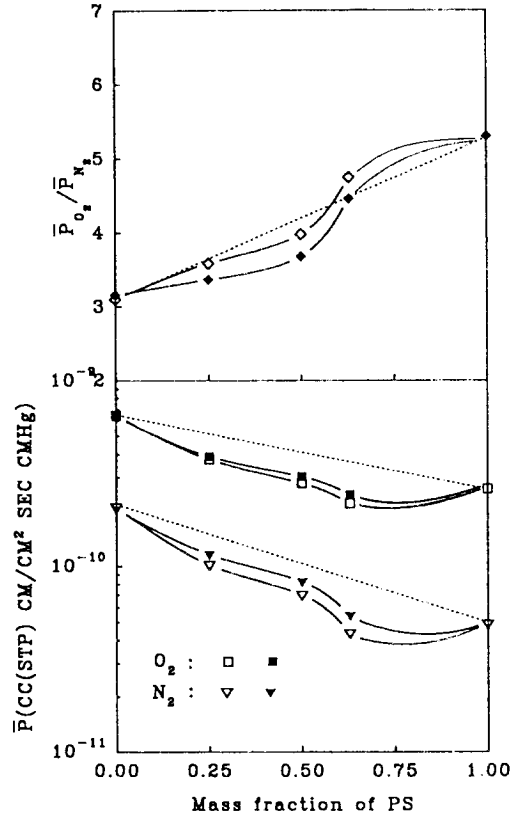


Fig. 11. Permeability coefficient and separation factor vs. PS content of PU/PS semi-IPN membranes (□, ◇, ▽) : synthesized at 0°C (■, ◆, ▼) : thermally annealed at 80°C for 12hrs.

이 크다. 그림 9는 PDMS가 혼합된 PU/PS IPN의 조성에 따른 투과전자현미경 사진을 나타내었다. PU/PS 25/75 조성에서의 domain의 크기가 가장 작아 이 조성에서 혼화도가 가장 좋은것을 알 수 있으며 밀도 측정이나 기체투과실험 결과와 일치하고 있다. PDMS는 RuO_4 에 의하여 staining되지 않기 때문에 PS와 같이 하얗게 보이며 PU는 검게 보이게 된다. 따라서 PU와 PS의 상물폴로지를 정확하게 관찰할 수는 없으나, PDMS의 함량이 적기 때문에 유사한 것으로 간주하고 검토하였다.

Annealing의 영향. 그림 10, 11, 12는 PDMS가 PU 조성에 대하여 5wt%의 무게분율로 첨가된 PU-PS IPN, semi-IPN, linear blend 막의 0

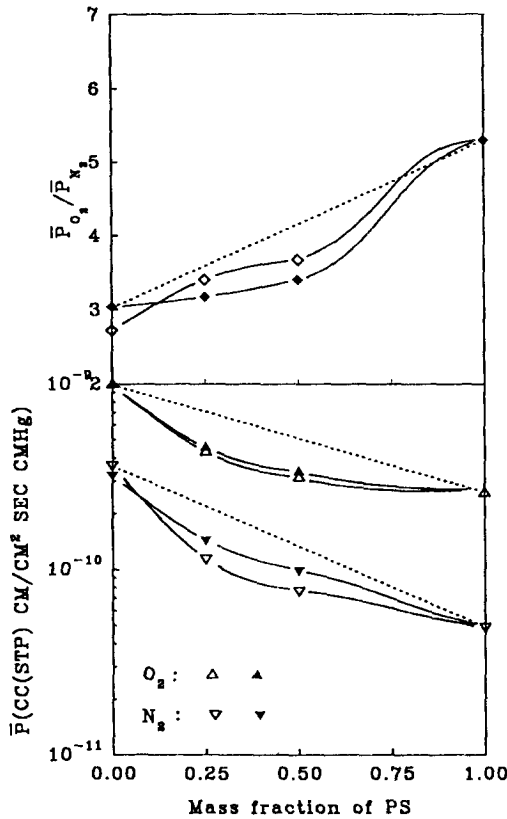


Fig. 12. Permeability coefficient and separation factor vs. PS content of PU/PS linear blend membranes (Δ , $\diamond$, ∇) : synthesized at 0°C ($\blacktriangle$, $\blacklozenge$, $\blacktriangledown$) : thermally annealed at 80°C for 12hrs.

$^\circ\text{C}$ 에서 합성한 시편들과 이 시편들을 다시 PS의 T_g 이하인 80°C 에서 12시간 동안 annealing한 시편들의 투과도와 분리도를 나타낸 것이다. 각 시편들을 annealing함에 따라 투과도와 분리도가 변화하는데 0°C 에서 합성한 시편들보다 80°C 에서 annealing한 시편들이 전체적으로 투과도는 증가하고 분리도는 감소하고 있다. 이는 온도상승에 따라 상분리가 더 진행되어 혼화도가 감소하고 막내의 free volume이 증가한 때문이다. 그림 10의 PU linear 막의 경우, annealing 했을때 오히려 투과도가 감소하고 분리도가 증가하는 것을 보여주고 있다. 이는 저온에서 중합하여 부분적으로 미반응된 부분들이 반응한 결과라고 생각된다. 하지만

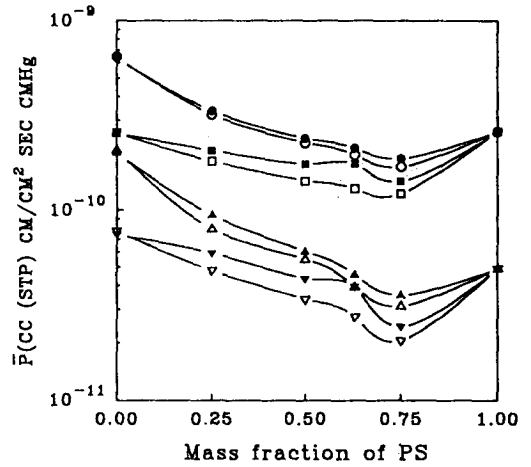


Fig. 13. Permeability coefficient vs. PS content of PU/PS IPN membranes. open symbols : synthesized at 0°C filled symbols : thermally annealed at 80°C for 12hrs ($\circ$, $\bullet$, $\triangle$, $\blacktriangle$) : PDMS included (5wt% in PU content) ($\square$, $\blacksquare$, $\triangle$, $\blacktriangle$) : PDMS excluded. ($\circ$, $\bullet$, $\square$, $\blacksquare$) : O_2 ($\triangle$, $\blacktriangle$, ∇ , $\blacktriangledown$) : N_2 .

스티렌이 첨가되면서 스티렌 단량체에 의해 PU의 운동성은 증가하고 따라서 저온에서도 거의 반응하여 이후 조성에서는 이러한 현상을 찾아볼 수 없다.

한편, 순수한 PU-PS IPN, semi-IPN, linear blend 막을 annealing 시킨 경우보다 PDMS가 첨가된 시편들을 annealing 시켰을때 투과도의 증가 폭이 더 작게 나타나고 있다. 즉, PDMS가 첨가된 시편들에서 annealing 효과가 감소함을 보여주고 있으며 이를 그림 13에 나타내었다. 이는 PS와 상용성이 좋지않은 PDMS의 첨가가 annealing 되기 전의 시편들의 상분리를 증가시켜서 annealing 했을때 상분리에 따른 free volume의 증가하는 정도가 감소했기 때문으로 생각된다.

결론

PDMS가 첨가된 0°C 에서 합성한 시편들의 기체 투과특성은 순수한 시편들에 비하여 전체적으로 투과도는 증가하였으나 분리도의 변화는 거의 없었

다. 이는 PS와 상용성이 좋지 않은 PDMS가 들어 감에 따라 상분리가 일어나서 막 내에 부분적인 PDMS상을 형성하고 따라서 기체분자들이 막 내의 일부 구간에서 투과도가 좋은 PDMS 상을 통하여 투과가 이루어지기 때문이다. 또한 이 시편들의 산소와 질소에 대한 투과특성은 IPN<semi-IPN<linear blend 순으로 투과도는 증가하고 분리도는 감소하였다. 분리도의 경우 PU/PS 25/75 IPN에서 상승효과가 순수한 시편에 비해 감소하였다. PDMS가 첨가된 시편들을 annealing 하였을 때 각 시편들에서 상분리가 일어나 혼화도의 감소로 인한 free volume 증가로 투과도는 증가하고 분리도는 감소함을 알 수 있었다. 한편 순수한 시편들을 annealing한 경우보다 PDMS가 첨가된 시편들을 annealing 하였을때 투과도의 증가 정도가 감소함을 알 수 있었다.

밀도를 측정한 결과 50~75wt% PS조성에서 linear additivity 법칙에 의한 값과의 밀도값의 차가 크게 증가하여 이 부근에서 혼화도가 가장 좋은 것을 알 수 있었으며 선형 구조를 가질수록 그리고 annealing 할수록 혼화도는 감소하여 낮은 밀도값을 나타내었다. 이는 DSC로 측정한 T_g 의 변화로도 확인할 수 있었다.

투과전자현미경(TEM)을 통하여 PDMS가 첨가된 PU-PS IPN의 morphology를 관찰하였는데 PU/PS 25/75에서 domain size가 가장 작아 이 부근에서 혼화도가 좋아짐을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 1990년도 한국과학재단(특정목적기초: 90-03-00-07)의 연구비 지원에 의해 수행되었기에 해당 연구기관에 감사하는 바이다.

참 고 문 헌

1. H. Strathmann, in "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", 1-37. P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, and M. N. de Pinho, Eds., D. Reidel Publishing Company, Holland, 1986.
2. S. T. Hwang & K. Kammermeyer, "Membrane in Separations", Wiley-Interscience, N. Y., (1975).
3. H. A. Vaughn, Jr., U. S. Pat. 3, 189, 662(June 15, 1965)
4. L. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1579 (1977).
5. A. Higuchi, J. Komiyama & T. Iijima, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **80**, 2647 (1984).
6. J. E. Sax & J. M. Ottino, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 165 (1983).
7. D. J. Kinning, E. L. Thomas & J. M. Ottino, *Macromolecules*, **20**, 1129 (1987).
8. J. E. Sax & J. M. Ottino, *Polym.*, **26**, 1073 (1985).
9. N. Shah, J. E. Sax & J. M. Ottino, *Polym.*, **26**, 1239 (1985).
10. J. S. Han, M. S. Thesis, KAIST (1985).
11. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 268 (1984).
12. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 2193 (1984).
13. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 2222 (1984).
14. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **18**, 2173 (1985).
15. D. S. Lee, W. K. Kang, J. H. An, and S. C. Kim, *J. Mem. Sci.*, **75** (1992).
16. D. S. Lee, T. M. Tak, G. S. Kim, and S. C. Kim, *Polymers for Advanced Technologies*, **1**, 231 (1990).
17. D. S. Lee and T. S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 481 (1991).
18. Y. Maeda and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1005 (1987).