

일반강연 I-6

## Polydimethylsiloxane(PDMS)과 Styrene을 이용한 True-IPN's (Interpenetrating Polymer Networks)의 합성 및 산소투과 특성

김 준 현 · 변 홍 식  
계명대학교 공과대학 공업화학과

### Preparation and Oxygen Permeability of True-IPN's based on Polydimethylsiloxane (PDMS) and Styrene

Kim, Jun Hyun · Byun, Hong Sik

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Keimyung University

#### I. 서 론

새로운 물성을 지닌 고분자와 구조나 물성이 다른 고분자들을 서로 물리적, 화학적으로 결합하여 기체분리에 응용하려는 방법이 많이 제시되고 있으며 본 연구에서는 IPN's(Interpenetrating Polymer Networks)의 제법을 활용하여 분리막을 제조하고자 한다. IPN은 적어도 한 성분 이상이 가교구조를 갖고 있는 고분자 블렌드의 일종으로서 가교구조 때문에 고분자 사슬 사이에 얽힘(interlocking) 정도가 커 고분자 블렌드에서 흔히 일어나는 거대 상분리(macrophase separation)가 억제되고 두 성분이 연속상을 이루는 2중 연속상(dual phase continuity) 구조를 갖기 쉬운 특징이 있다.[1-4]

Polydimethylsiloxane(PDMS, silicone rubber)은 고온에서의 우수한 열적 안정성과 높은 동적유연성, 그리고 우수한 산화 안정성과 내유성, 낮은 유리전이온도 등의 특성을 지니며, styrene은 탁월한 내충격성, 내열성, 내마모성, 난연성 등의 장점[5]을 가진다. 최근의 연구에 의하면 PDMS는 높은 산소투과성능이 있어서 기체분리막으로 주목을 받기 시작하였다.[6] 산소부화공기를 만들기 위한 기체분리막으로 널리 활용되고 있는 합성 고분자들은 산소와 질소의 분리 계수가 우수하나 산소의 투과 성능이 낮아서 상업적으로 활용되기에는 많은 문제점이 노출되었다. 그러나 산소투과성능이

우수한 PDMS가 분리막에 활용되면서 PDMS합성에 관한 응용 연구가 집중되었다.

본 연구에서는 PDMS와 styrene의 2개의 고분자가 화학적 결합없이 서로 침투하여 결합하는 상호침투 중합법을 이용한 IPN's을 형성하고, 그에 따른 구조를 분석하였다. 그리고 sequential IPN의 제법[8]을 활용하여 true-IPN을 최종적으로 합성하여 구조 및 기체투과 실험을 하였다.

## II. 실험 및 방법

IPN's의 주된 구조를 구성하는 silicone rubber는 공업용으로 이용되고 있는 막의 두께가 0.85cm인 것을 사용하였고, styrene(Aldrich Chemical Co.)과 가교제인 divinylbenzene(DVB)를 Fluka Chemica의 제품을 공급받아 inhibitor를 제거 후 실험에 사용하였다. 또한 중합개시제인 Benzoyl peroxide(BP)를 Fluka Chemica에서 공급받아 정제없이 사용하였다. Sequential IPN의 제조방법은 다음과 같다.

Silicon rubber를 BP 0.5wt%, DVB 5wt%가 함유된 styrene용액에 함침시킨다. 이 때 함침 시간의 조절로써 styrene의 wt%를 각각 20, 30, 40, 50으로 조절한다. 팽윤된 silicon rubber는 80℃에 24시간, 100℃에서 1시간 중합시킨다. 최종적으로 생성된 true-IPN은 FTIR과 FTNMR로써 확인하고 SEM을 이용하여 구조 분석을 하였다. 또한 Gas Permeability Tester를 이용하여 산소 투과도와 분리계수를 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3-1. 팽윤시간에 따른 styrene의 조성비

BP(0.5%), DVB(5%) 녹아있는 styrene의 모노머에 silicone rubber를 함침하여 팽윤시킬 때 IPN's에 styrene 조성비가 팽윤시간에 따라 달라지는 것을 Table 1에서 보여준다.

Table 1. 팽윤시간에 따른 styrene의 조성비 조절.

Sample code	A	B	A	B
팽윤시간(min)	3	4	7	25
Styrene의 조성비(wt %)	20	30	40	50

### 3-2. FT-IR spectrometer, FT-NMR spectrometer

제조된 IPN's에 styrene의 존재여부를 확인하기 위해서 FT-IR(ATI Mattson, Research Series 1<sup>TM</sup>), FT-NMR(Varian Unity Inova 300)을 이용하여 측정을 하였다. FT-IR은 ATR(Attenuated Total Reflectance) 방법으로 측정하였으며, NMR은 <sup>13</sup>C-NMR 방법으로 측정하였다.

순수 silicone rubber와 styrene이 팽윤된 IPN's의 FT-IR spectra를 보면 3000, 1250-1350, 700-850부근에서 silicone의 특징적인 peak Si-CH<sub>3</sub>를 보여주고 있으며, 3000이상에서 aromatic ring의 특징인 C=C peak와 690-900에서 보여주는 =C-H peak가 나타난다.

FT-NMR의 경우 <sup>13</sup>C은 순수 silicon rubber는 1ppm부근에서 CH<sub>3</sub>-Si를 보여주며, IPN에서의 <sup>13</sup>C는 120-140ppm에서 aromatic ring의 carbon을 보여주고 있다. 또한 40-50ppm부근에서 aromatic ring과 결합되어 있는 carbon의 peak를 보여주며 1ppm부근서 가늘게 단일 피크로 나타나는 것은 Si-CH<sub>3</sub>의 피크로서 silicone rubber의 특징적인 피크이다. 따라서 Silicone rubber-styrene true-IPN's의 제조 방법은 Sequential IPN's로서 styrene이 성공적으로 팽윤(swelling)되어 있음을 알 수 있다.

### 3-3. S E M(Scanning Electronic Microscope)

팽윤시간에 따른 IPN's의 구조 관찰을 위하여 SEM(Jeol, JSM5410) 촬영을 하였다. 표면 구조에서 각 샘플은 상이한 구조를 가지고 있었으며, 표면에서는 styrene함량이 증가할수록 응집(agglomeration) 구조를 보이며 단면에서는 silicone rubber는 무른 형태의 단면 구조를 나타내어 주고 있는 반면에, silicone rubber-styrene true-IPN's는 cross-linking된 styrene의 견고함이 강하게 함유되어있음을 관찰할 수 있다.

### 3.4 산소 및 질소 투과측정

Styrene의 조성비에 따른 산소 및 질소 투과성능은 Film Gas Permeability Tester(K-315-N-02, Rikaseikz Kougyo Co.)이용하여 측정하였으며, 투과는 감압식이며 실험 온도는 25℃로 하였다.

<Table. Permeability and separation factor of IPN membranes with various composition of styrene >

Compositon of styrene(wt%) in IPN	PO <sub>2</sub> (barrer)	PN <sub>2</sub> (barrer)	Separation factor (PO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
0%	605.0	341.0	1.77
20%	397.3	197.8	2.01
30%	371.6	197.4	1.88
40%	253.6	156.3	1.62
50%	451.9	172.8	2.62

1 Barrer :  $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

측정결과 투과도는 styrene의 조성이 증가함에 따라 감소하다 50wt%에 다시 증가하는 것을 알수 있다. 특히 분리계수의 경우에는 50wt%의 styrene이 있는 경우 증가폭이 큰 것을 알수 있다. 이것은 silicone-styrene IPN의 경우 styrene의 함량이 equilibrium swelling(약 60-70wt%)에 가까이 가야만 IPN의 특징을 나타낼 수 있으며, 따라서 투과도와 분리계수의 향상을 기대할 수 있다는 것을 보여준다.

#### IV. 결 론

본 연구로 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. Silicone rubber, styrene을 이용하여 true-IPN's을 제조하였다. 팽윤 (swelling)시간에 따라 IPN's에서 styrene의 조성비가 변화되는 것을 관찰할 수 있다.

2. FT-IR, FT-NMR spectra의 결과 styrene이 성공적으로 silicone rubber 내에 팽윤되어 있음을 확인할 수 있었으며, 구조분석으로 SEM 촬영의 결과 silicone rubber-styrene IPN's의 표면과 단면에서 silicone 내부에 styrene이 팽윤되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

3. 산소 및 질소 투과에 있어서도 styrene의 특징인 높은 분리계수로 인하여 순수한 silicone보다 증가된 분리계수를 보여준다.

현재 styrene의 함유량을 증가시켜(60-80wt%), 높은 투과계수와 분리계수를 얻을 수 있는 IPN의 최적 조성에 관한 연구를 진행하고 있다.

#### VI. 참고 문헌

1. D. R. Paul and S. Newman, eds., "Polymer Blends", Academic

- Press(1978).
2. E. A. Utracki, "*Polymer Alloys and Blends*", Hanser Publishers(1990).
  3. O. Olabis, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "*Polymer-Polymer Miscibility*", Academic Press(1979).
  4. J. A. Manson and L. H. Sperling, "*Polymer Blends and Composites*", Plenum Press(1976).
  5. Philip J. Chenier, "*Survey of Industrial Chemistry*" 2th edition(1992)
  6. Yoshihito Osada, Tautomu Nakagawa. "*Membrane Science and Technology*"(1992).
  7. D. Klemperer, L. H. Sperling and L. A. Utracki, eds., "*Interpenetrating Polymer Networks*", pv. 3, ACS 239(1991).