

실리콘 고무와 폴리스티렌을 이용한 True-IPN's의 제조 및 산소투과 특성

김 준 현 · 변 홍 식[†]

계명대학교 공과대학 공업화학과, 대구시 달서구 신당동 1000번지
(1999년 4월 29일 접수, 2000년 12월 22일 채택)

Preparation and Oxygen Permeability of True-IPN's based on Silicone Rubber and Polystyrene

Jun-Hyun Kim and Hong-Sik Byun

Department of Industrial Chemistry College of Engineering, Keimyung University
(Received April 29, 1999, Accepted December 22, 2000)

요 약 : 실리콘 고무(고부상고분자)와 폴리스티렌(유리상고분자)을 이용하여 true-IPN을 합성하였다. 합성방법은 단계(sequential) IPN(interpenetrating polymer network) 제조방법이며, 이때 IPN 내의 폴리스티렌 함량을 10-70 wt%로 변화시켜 폴리스티렌의 함량에 따른 산소/질소의 투과특성을 조사하였다. FTIR과 NMR의 결과 단계IPN 합성법으로 실리콘고무-폴리스티렌의 IPN분리막이 제조되었음을 확인하였으며, 열분석 결과 폴리스티렌의 함량이 증가할수록 실리콘고무와 폴리스티렌의 혼합도(degree of mixing)가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 기체투과특성 조사에서는 폴리스티렌의 함량이 증가할수록 산소투과도는 감소하는 경향이 있었으나, 50 wt% 폴리스티렌이 함유된 분리막에서 일시적인 증가를 보여주었다. 또한 선택도는 폴리스티렌의 함량이 증가하면서 약간 증가하나, 50 wt% 폴리스티렌이 함유된 분리막에서 20.6% 향상된 최대 값을 얻을 수 있었다. 이것은 폴리스티렌이 50 wt%인 분리막에서 IPN의 상호보완적인 성질이 가장 잘 나타난 결과라고 할 수 있다.

Abstract : The true-IPN's based on silicone rubber(SR)(rubbery polymer) and polystyrene(PS)(glass polymer) were prepared by using the sequential IPN method. The characteristic of permeability of oxygen/nitrogen was investigated with the control of the amount of PS(10-70 wt%) in the true-IPN. As a results of FTIR and NMR, the SR/PS membrane was synthesised successfully with the IPN synthetic method. Thermal analysis results indicated that the degree of mixing of IPN increased with increase of the amount of PS in the IPN. Regarding the characteristic of gas permeability, the membrane showed a trend of decrease in oxygen permeability as the PS content increased. The oxygen permeability of membranc having 50 wt% of PS, however, increased momentarily. Selcctivity, meanwhile, increased slightly as the contents of PS increased. However, the maximum value of oxygen selectivity, which is 20.6% enhanced value, was obtained with the membrane containing 50 wt% of PS. This can be explained that the behavior of IPN, i.e. mutual assistance, is pronounced in the membranc having 50 wt% of PS.

1. 서 론

최근 고분자에 의한 기체 분리막은 장치의 간편함

과 에너지 절약, 낮은 유지비등과 같은 장점으로 많은 연구가 진행되고 있다[1-5]. 특히 중공사막모듈을 이용한 기체분리는 모듈에서 흐름의 형태 및 모듈형태

에 따라 단위부피당 투과변적을 극대화 할 수 있어 실용화 단계에 있으나, 그 활용범위를 다양화하기 위해서는 높은 투과도(permeability)와 높은 선택도(selectivity)가 동시에 요구되어 진다[6]. 그러나 일반적으로 투과도와 선택도는 거의 반비례의 관계이기 때문에 동시에 둘 다를 향상시키는 것은 상당히 어렵다. 최근에는 일정한 선택도를 유지하면서 투과도만을 향상시키기 위하여 얇은 막으로 분리막을 제조하거나, 투과도나 선택도중 한 부분에만 장점이 있는 서로 다른 물질을 이용하여 중합체를 제조하기도 한다.

대부분의 상용 고분자막(polysulfone, polycarbonate, cellulose acetate 등)들은 기계적 강도가 크고, 높은 선택도를 나타내지만 투과도는 그리 우수하지 못하며 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 비대칭막(asymmetric membrane)이나 복합막(composite membrane) 연구가 진행되고 있다[7, 8]. 비대칭막이나 복합막은 지지막 위에 아주 얇은 분리막을 만듦으로써 일정한 선택도를 유지하면서 투과도를 향상시키는 방법이다. 실제 cellulose acetate나 polyamide를 이용하여 Loeb-Sourirajan과 같은 방법으로 아주 얇은 막(thin layer)을 가진 비대칭막을 제조한바 있다[9, 10]. 그러나 이러한 분리막들은 투과도는 향상되었으나 분리막제조 중에 발생할 수 있는 pinhole이나 흠집(defect)을 방지하기가 상당히 어려워 상업적으로 활용되기에 많은 어려움이 있었다. 따라서 pinhole이나 흠집을 방지하기 위한 노력이 진행되어왔으며 그 결과 polysulfone 비대칭 분리막에 실리콘 고무(SR)를 코팅하여 분리막을 제조하는 "caulked" 복합막이 탄생하였다[11]. 이와 같이 SR은 기체투과도가 우수하며 특히 산소에 대한 투과도는 현존하는 고분자 분리막 중에서 가장 뛰어난 물질로 알려져 있다. 그러나 선택도가 너무 낮아서 우수한 열 안정성에도 불구하고 SR 기체분리막으로 활용되기보다는 위와 같이 pinhole이나 흠집제거, 또는 다른 고분자와의 복합막으로써 활용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 산소투과도가 우수한 SR의 활용도를 더욱 다양하게 하기 위하여 선택도의 향상을 시도하였다. SR의 선택도를 높이기 위하여 본 연구에서는 styrene을 단계IPN 합성법으로써 합성시켜 SR/PS true-IPN 분리막을 제조하였다.

IPN은 두 개의 고분자가 화학적 결합 없이 서로 침투하여 결합되어 있는 형태으로써 적어도 한 성분 이상이 가교구조를 갖는 고분자 blend의 일종이다[12, 13]. 그러나 가교구조 때문에 고분자 사슬 사이에 얽힘(interlocking) 정도가 커 고분자 blend에서 흔히 일어나는 거대 상분리(macrophase separation)가 억

제되고 두 성분이 연속상을 이루는 2중 연속상(dual phase continuity) 구조를 갖기 쉬운 특징이 있다 [14-16]. 따라서 두 개의 서로 다른 고분자의 장점이 잘 나타나므로 분리막의 제조방법으로 응용되고 있다 [17, 18]. 특히 ethanol-water의 투과증발을 위한 분리막의 제조에 활발히 활용되었으며, 대부분의 연구결과 어느 정도의 투과도를 유지하면서 선택도가 향상되는 분리막이 제조되었다[19-23]. 그러나 이러한 장점을 제공하는 IPN분리막이 산소/질소분리에 활용되는 연구는 활발하지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 SR을 제1고분자로, PS를 제2고분자로 하는 SR/PS true-IPN분리막을 합성하고, 이때 IPN내의 PS함량을 변화(10-70wt%)시켜 이에 따른 산소/질소투과특성을 조사하였다. 또한 열분석을 통하여 PS함량에 대한 IPN의 열안정성 및 열특성을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

IPN's의 주된 구조를 구성하는 SR은 공업용으로 이용되고 있는 막의 두께가 0.8-1.0 mm인 것을 사용하였고, styrene monomer(Aldrich Chemical Co.)와 가교제인 divinylbenzene (DVB)을 Fluka Chemica의 제품을 공급받아 inhibitor를 제거 한 후 실험에 사용하였다. 또한 중합개시제인 benzoyl peroxide(BP)를 Fluka Chemica에서 공급받아 정제 없이 사용하였다.

2.2. True-IPN's의 제조방법

실험에서 사용한 단계IPN의 제조방법은 다음과 같다. SR(10×10cm)을 BP 0.5 wt%, DVB 5 wt%, styrene monomer가 함유된 표준용액에 합침, 팽윤시키며, 이 때 팽윤시간의 조절로써 PS의 wt%를 각각 10, 30, 40, 50, 70으로 조절하였다. 팽윤된 SR을 80℃에 24시간, 100℃에서 1시간, 연속적으로 중합시키면 true-IPN's가 생성한다.

2.3. IPN's 성분 및 구조분석

제조된 IPN's내에 PS의 존재여부를 확인하기 위해서 FT-IR(ATI Mattson, Research Series 1TM), FT-NMR(Varian Unity Inova 300)을 이용하여 측정을 하였다. FT-IR은 ATR(Attenuated Total Reflectance)방법으로 측정하였으며 400~4000 cm⁻¹범위의 파장에 걸쳐 spectra를 관찰하였다. 그리고 NMR은 solid-state ¹³C-NMR(75.4MHz)를 이용하여 600-700

회의 scan number로 측정하였으며 ¹³C-NMR의 기준 물질은 HMB(hexa methyl benzene, 17.3 ppm)를 이용하였다.

SR-PS IPN분리막내에 함유된 PS의 wt%에 따른 분리막의 표면 및 단면 구조를 관찰하기 위하여 SEM(Jeol, JSM5410)을 이용하였다. 측정에 사용된 샘플들은 25°C vacuum oven에서 24시간 이상 건조시킨 후 촬영되었고 표면은 샘플의 fracture 자체를, 분리막의 두께를 나타내는 단면(cross section)은 액체 질소를 이용하여 얼린 후 fracture를 만들어 촬영하였다. 여기서 사용된 샘플들은 표면과 단면을 ion coater로 금 코팅 한 후 구조를 관찰을 하였다.

2.4. 열분석

제조된 SR-PS IPN분리막의 열적성질 및 열안정성을 관찰하기 위하여 PS의 함량에 따른 DSC와 TGA 결과를 분석하였다. 열분석 기기로는 TA-50(Thermal Analysis Instruments, SHIMADZU, DT-50)이 사용되었으며, TGA분석에서 사용된 시료의 양은 8.0 mg, 승온 속도는 10°C/min으로 하였고 상온에서 800°C까지의 온도범위로 하였다. DSC분석에서 측정 시 cell은 1000°C까지 측정 가능한 platinum(Pt) cell을 이용하였으며, 시료의 양은 8.0 mg, 승온속도는 10°C/min으로 하였고 상온에서 800°C까지의 온도범위로 하였다. 이때 purge gas는 질소를 이용하였으며, reference 물질로는 aluminum oxide(Al₂O₃)를 이용하였다. 모든 샘플들은 24시간 이상 진공건조 시켜 준비하여 사용하였다.

2.5. 기체 투과도 측정

PS의 조성비에 따른 SR-PS IPN분리막의 산소 및 질소 투과성능은 Yanaco Gas Permeability Analyzer (Yanaco Co.)를 이용하여 측정하였으며, 투과는 가압식이며 압력은 50kPa, 실험 온도는 26°C로 하였다. 사용된 샘플들은 제작 후 약 2주일이 경과하였으며 측정되는 샘플들의 직경은 약 4.4 cm, 투과면적은 15.2 cm²의 원형으로 하였다. 투과도 측정은 질소 투과도를 측정 후 분리막내의 질소가스를 제거하기 위하여 진공 오븐에서 12시간 처리한 후 산소투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 팽윤시간에 따른 PS의 조성비 변화

BP(0.5%), DVB(5%)가 녹아있는 styrene monomer에 SR을 함침하여 팽윤시킬 때 IPN's의 PS 조성비가

Table 1. The changes of composition of PS in SR/PS true-IPN's due to the swelling time.

Sample code	S10	S30	S40	S50	S70
Swelling time(min)	≈2	5-7	≈15	25-30	>120
Composition of PS (wt%)	10	30	40	50	70

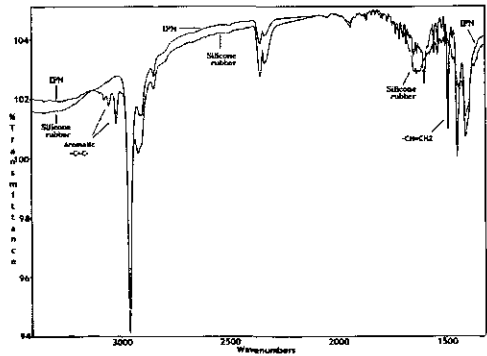


Fig. 1. FT-IR spectra of SR and SR/PS true-IPN(30 wt% PS).

팽윤시간에 따라 달라지는 것을 Table 1에서 보여준다. 팽윤비의 계산은 제조 전, 후의 무게 비로 조성비를 결정하였으며, 다음 식(1)로 나타낼 수 있다.

$$\text{팽윤비}(\%) = \frac{\text{팽윤시료의무게} - \text{건조시료의무게}}{\text{건조시료의무게}} * 100 \tag{1}$$

그러나 팽윤시간에 따른 대략적인 조성비를 나타내는 것이며, 실험실의 온도 및 압착 정도에 따른 약간의 오차(2%)는 무시하였다. 팽윤시간이 증가할수록 PS의 함량이 증가하며, 70 wt%가 최대의 팽윤비인 것을 알 수 있었다. IPN은 두 개의 고분자가 결합할 때 발생하는 각각의 가교결합, 또는 가지결합(grafting) 중에서 가교결합이 대부분을 차지할 경우 그 구조는 상호친투의 구조로서 IPN이 형성되지만, 가지결합이 더 많을 경우에는 고분자blend의 성질을 가지게된다. 따라서 SR-PS IPN분리막을 형성하기 위해서는 가교결합이 대부분을 차지할 수 있도록 PS의 함량을 조절하여야 한다. 팽윤시간에 따른 팽윤비의 결과 최대가 되는 70 wt%에서는 가지결합을 피할 수 없으리라 생각되며, 결과적으로 산소투과특성에 많은 영향이 있을 것으로 예상된다.

3.2. SR/PS true-IPN's의 성분 및 구조 분석

Fig. 1에서 순수 SR과 PS가 팽윤된 IPN's의 FT-

IR spectra를 보면 $2800-2950\text{ cm}^{-1}$, $1250-1350\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 실리콘의 특징적인 피크인 Si-CH₃를 보여주고 있으며, 3000 cm^{-1} 이상에서 aromatic ring(PS)의 특징인 C=C peak와 $1450-1500\text{ cm}^{-1}$ 에서 보여주는 -CH=CH- 피크가 나타난다. 또한 순수 SR spectrum에서 현저하게 나타나는 피크가 true-IPN's에서는 크게 줄어든 것을 볼 수 있는데 이는 SR내에 PS가 함유됨으로 PS rich phase로 나타나는 현상으로 보여진다.

Fig. 2와 Fig. 3에서 보여주는 FT-NMR의 경우 ¹³C은 순수 SR은 1 ppm부근에서 CH₃-Si 를 보여주며, true-IPN's에서의 ¹³C는 120-140 ppm에서 aromatic ring (PS)의 carbon을 보여주고 있다. 또한 40-50 ppm부근에서 aromatic ring과 결합되어 있는 vinyl기의 carbon의 peak를 보여주며 1 ppm부근서 가늘게 단일 피크로 나타나는 것은 Si-CH₃의 피크로서 SR의 특징적인 피크이다. 따라서 SR내에 PS가 성공적으로 팽윤되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 SR과 PS 조성비에 따른 IPN's의 표면 구조

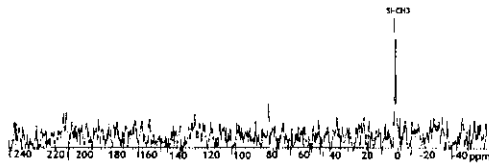


Fig. 2. ¹³C-NMR spectrum of SR.

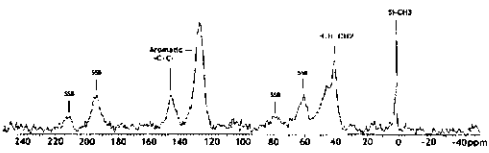
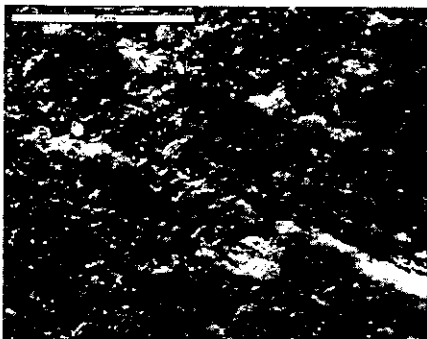


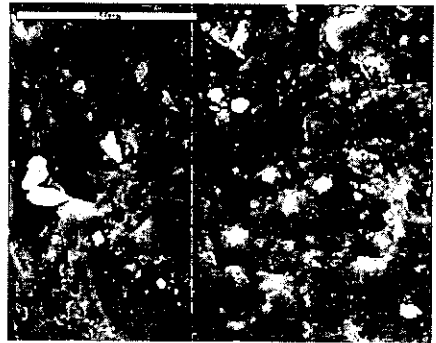
Fig. 3. ¹³C-NMR spectrum of SR/PS true-IPN (30 wt% PS).



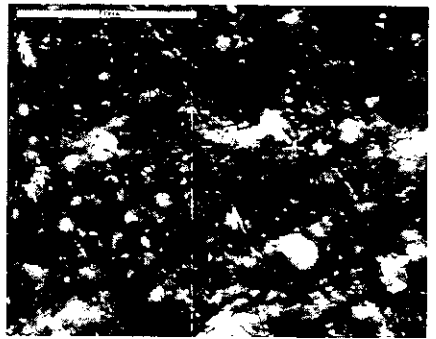
(a) SR



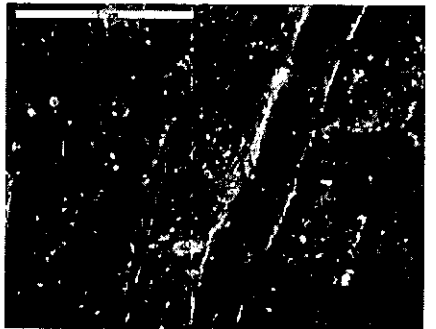
(b) SR/PS true-IPN(10 wt% PS)



(c) SR/PS true-IPN(30 wt% PS)

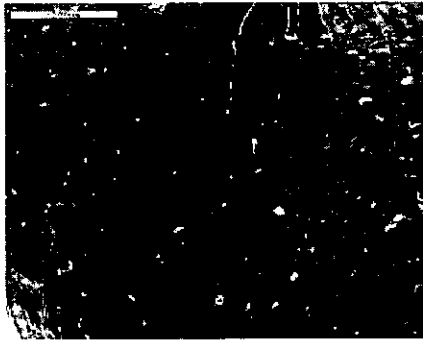


(d) SR/PS true-IPN(50 wt% PS)

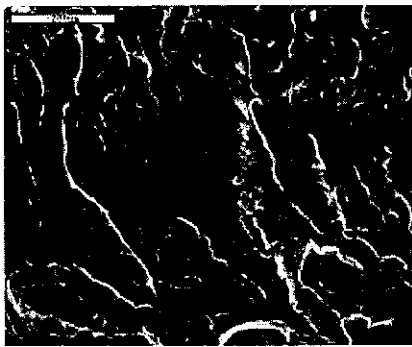


(e) SR/PS true-IPN(70 wt% PS)

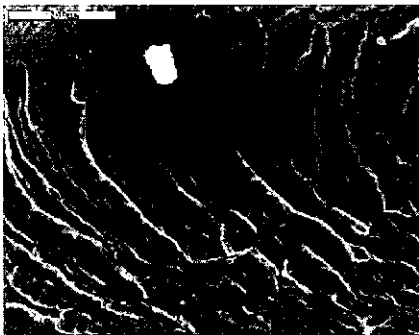
Fig. 4. SEM micrographs of the surface of SR and SR/PS true-IPN's with various PS content.



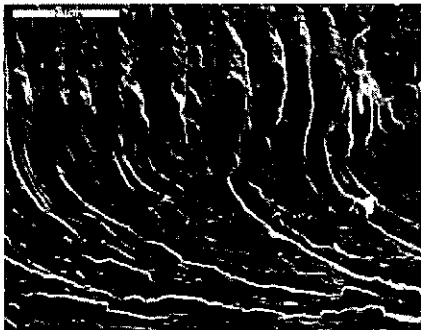
(a) SR



(b) SR/PS true-IPN(10 wt% PS)



(c) SR/PS true-IPN(30 wt% PS)



(d) SR/PS true-IPN(50 wt% PS)



(e) SR/PS true-IPN(70 wt% PS)

Fig. 5. SEM micrographs of the cross section of SR and SR/PS true-IPN's with various PS content.

를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 것과 같이 PS의 함량이 증가할수록 표면에서의 응집현상이 뚜렷해지는 것을 알 수 있다. 그러나 PS가 70 wt% 함유된 IPN의 경우에는 PS의 응집이 연속상으로 변하여 더욱 조밀하고(dense) 부드러운(soft)표면을 보여주고 있다. 이러한 현상은 단면구조에서 더욱 뚜렷하게 볼 수 있다.

각 샘플의 단면 구조인 Fig. 5에서 기공이 없는 조밀한(dense)구조의 SR/PS IPN분리막이 형성되었음을 알 수 있다. 또한 PS가 SR내에서 상분리를 유발하지 않고 잘 혼합되어있음을 보여준다. 그러나 PS의 함량이 증가할수록 SR의 구조와는 달리 층을 이루면서 거친(rough) 구조를 보여주고 있다. 이것은 IPN's 내에 가교결합된 PS의 brittle한 성질 때문이라 생각된다[24, 25]. 특히 PS가 70 wt%의 경우에는 이러한 층이 더욱 조밀한 구조를 보여주고 있다.

3.3. SR/PS true-IPN's의 PS조성비에 따른 열적성질 변화

SR/PS IPN's내의 PS의 조성비가 증가할수록 발열량이 증가하며, 피크의 온도는 대체로 비슷한 경향을 Table 2에서 보여준다. 이것은 PS의 함량이 증가함에 따라 IPN내에서 혼합도(degree of mixing)가 증가한다는 것을 의미하고 있으며, 따라서 상분리가 잘 일어나지 않는다는 것을 말한다[26,27]. 그러나 열안정성을 관찰하기 위한 TGA의 비교(Table 3)에서 PS의 조성이 증가할수록 열안정성은 감소하다 PS가 50 wt% 일 때 더 이상 감소하지 않게 된다. 이러한 결과로 IPN의 상호보완적인 거동은 PS의 함량이 50 wt% 이상 되어야만 얻어질 수 있다는 것을 알 수 있었다.

Table 2. The changes of Height, Heat and Peak temperature depending on the composition of PS in SR/PS true-IPN's.

Composition of PS(wt%)	Height(mW)	Heat[J(J/g)]	Peak temp.(°C)
10	-1.373	-0.42(-52.37)	420.71
30	-3.817	-0.90(-113.06)	424.13
40	-5.194	-1.22(-152.00)	423.24
50	-5.579	-1.33(-152.00)	425.43
70	-6.074	-1.58(-197.75)	422.76

Table 3. Temperatures at certain weight loss with various composition of PS in the SR/PS true-IPN's.

Composition of PS(wt%)	0	10	30	40	50	70
Temp.(°C) at 10% weight loss	495	420	414	394	410	410
Temp.(°C) at 20% weight loss	530	489	431	417	423	423
Temp.(°C) at 30% weight loss	550	532	481	433	434	434
Temp.(°C) at 40% weight loss	565	555	533	489	484	466
Temp.(°C) at 50% weight loss	579	571	556	530	533	534
Temp.(°C) at 60% weight loss	596	587	573	556	558	561
Temp.(°C) at 70% weight loss	-	613	594	581	579	582

Table 4. Permeability and selectivity of SR/PS true-IPN's with various composition of PS.

Composition of PS(wt%)	PO_2 (Barrer)	PN_2 (Barrer)	Selectivity (PO_2/PN_2)
0	600.91	289.34	2.08
10	449.04	211.16	2.13
30	373.23	178.04	2.10
40	320.01	153.05	2.09
50	419.06	159.75	2.62
70	289.11	148.52	1.95

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

3.4. SR/PS true-IPN's의 산소/질소(O_2/N_2) 투과측정

순수 SR과 PS 조성비에 따른 산소 및 질소의 투과도 그리고 선택도를 Table 4에 나타내었다. PS의 조성비가 증가할수록 산소투과도는 감소하며 선택도는 증가하는 경향을 보여주고 있으며 산소투과도의 경우 PS의 조성이 10 wt%일 경우 가장 우수하였으며, 선택도의 경우 PS의 함량이 50 wt%일 때 가장 높은 값을 나타내었다. 일반적으로 두 가지 다른 물질을 혼합하여 제작된 기체분리막의 성능은 선택도, 투과도중 어느 한쪽만의 최대 점을 보여주거나, 각각 다른 두 물질의 성능을 평균한 값을 나타낸다. 이와 같은 현상은 고분자 blend 또는 composite 분리막에서 많이 볼 수 있으나 본 실험에서는 IPN의 상호보완적인 특성으로 인하여 50 wt%의 PS가 함유된 IPN분리막에서 가장 우수한 성능을 보여 주고 있다. 이러한 현상은 열분석의 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 PS가 70 wt% 함유된 경우에는 투과도와 선택도의 감소를 보여주고 있다. 이것은 PS가 과다하게 함유됨

으로써 가교결합된 PS외에 남아있는 PS의 가지결합의 가능성으로 인하여 free volume의 감소효과가 나타난 결과라고 생각된다[28]. IPN은 한 개 이상의 가교결합된 두 개의 고분자가 화학적 결합 없이 상호 침투한 구조로써 이때 가지결합은 피할 수 없는 반응이다. 물론 가지결합보다 가교결합이 더 많은 경우 IPN의 성질을 가장 잘 나타내는 물질이 합성되게 된다. 따라서 본 실험에서는 PS의 함량이 50 wt%일 때 산소/질소 투과특성면에서 IPN의 성질이 가장 잘 나타난다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

SR의 선택도를 향상시키기 위하여 단계IPN 합성법으로 PS가 함유된 true-IPN분리막을 제조하였다. 이때 분리막내의 PS함량은 팽윤시간의 조절로써 10-70 wt%까지의 분포를 갖도록 하였으며, 70 wt%가 최대의 팽윤비인 것을 알았다. 제조된 분리막들의 성분 분석 결과 FT-IR, FT-NMR spectra에서 PS가

성공적으로 SR내에 팽윤되어 있음을 알 수 있었다. SEM의 구조분석 결과 true-IPN's 내의 PS함량이 증가할수록 가교결합된 PS의 brittle한 성질이 더욱 뚜렷해지는 것을 볼 수 있었으나 상분리현상은 나타나지 않았다. 특히 70 wt%의 PS를 함유한 IPN분리막의 경우 단면에서 상대적으로 조밀한 구조를 볼 수 있었으며, 이것은 산소/질소투과도에 심각한 영향을 줄 것으로 예상할 수 있었다. 열분석 결과 PS의 함량이 증가할수록 발열량의 증가를 확인하여 IPN분리막 내에서 PS가 잘 혼합되어있음을 알 수 있었고 PS의 함량이 50 wt% 이상에서 열안정성의 감소가 사라지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 PS의 함량이 50 wt% 일 때 SR/PS IPN분리막이 상호보완적인 IPN의 거동을 나타낼 수 있다는 것을 알았다. 이것은 산소/질소 투과특성의 결과와 잘 일치하고 있다. 산소/질소 투과도 측정결과 PS의 함량이 증가할수록 산소투과도는 감소하나 PS가 50 wt%일 때 일시적인 증가를 보여주었다. 따라서 이때 IPN의 거동이 가장 잘 나타났음을 알 수 있으며, 선택도의 경우에는 PS 함량이 50 wt%일 때 약 21% 향상된 값을 보여주었다. PS 함량이 70 wt%일 때 나타난 산소/질소투과도 및 선택도의 감소는 IPN내의 PS가 가교결합이외에도 가지 결합을 함으로써 자유부피의 감소를 가져와 나타난 결과로 사료되어 추가의 T_g 분석과 x-ray diffraction 분석이 필요한 부분이다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 1999년도 연구기금으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. W. J. Koros, "Gas Separation" Chap.3 in *Membrane Separation Systems: Recent Development and Future Directions*, R. W. Baker et.al.(Eds.), Noyes Data Corporation, N. J., 189 (1981).
2. W. J. Koros and R. T. Chern, "Separation of Gaseous Mixtures Using Polymer Membranes", Chap. 20, in *Handbook of Separation Process Technology*, R. W. Rousseau(Ed.), John Wiley and Sons, N. Y. (1987).
3. 오상열, 최기석, *Membrane J.(Korea)*, 4(2), 63 (1994).
4. K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1685 (1957)
5. S. L. Matson, J. Lopez, and J. A. Quinn, *Chem. Eng. Sci.*, 38, 503 (1983).
6. 박영규 · 이영무, "*Membrane J.(Korea)*", 6(2), 59 (1996).
7. Yu. P. Yampolskii, "Permeability and Sorption of Hydrocarbons in Polyvinyltrimethylsilane" in *Synthetic Polymeric Membranes*, B. Sedlacek and J. Kahoves(Eds.), de Gruyter, N. Y. (1987).
8. Jun Seo Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 453 (1989).
9. P. K. Gantzel and U. Merten, *I&EC Proc. Des. Dev.* 8, 84 (1969).
10. H. H. Hoehn, "Aromatic Polyamide Membranes" in *Material Science of Synthetic Membranes*, D. R. Lloyd(Ed.), ACS Symposium Series 269, 81 (1985).
11. J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, *Separation Sci. and Tech.*, 15, 1059 (1980).
12. D. Klemperer, L. H. Sperling, and L. A. Utracki, eds., "Interpenetrating Polymer Networks", *Advances in Chemistry Series 239* (1993).
13. H. S. Byun, R. P. Burford, and Y. W. Mai, *Materials Forum*, 13, 26 (1989)
14. A. A. Donatelli, L. H. Sperling & D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 1189 (1977).
15. J. Michel, S. C. Hargest, and L. H. Sperling, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 743 (1981).
16. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, N. Y. (1976).
17. 황명윤, "SR/PMMA Semi-IPN's의 제조 및 산소투과특성", 계명대학교 석사학위 논문 (1998).
18. J. S. Tuner and Y. L. Cheng, *Macromolecules*, 33, 3714 (2000).
19. P. Billard, Q. T. Nguyen, C. Leger, and R. Clement, *Sep. Pur. Tech.*, 14, 221 (1998).
20. 전은진, 김성철, *Polymer(Korea)*, 14, 575 (1990).
21. L. Liang and E. Ruckenstein, *J. Membrane. Sci.*, 114, 227 (1996).
22. Q. T. Nguyen, C. Leger, P. Billard, and P. Lochon, *Polym. for Advanced Technol.*, 8, 487 (1997).
23. L. Liang and E. Ruckenstein, *J. Membrane. Sci.*, 110, 99 (1995).

24. R. Greco, M.F. Astarita, A. Fiedlerova, and E. Borsig, *Adv. Polym. Tech.*, **13**(1), 65 (1994).
25. L. Rosik, "Toughness modification" *Chap. 4 in Styrene-Based Plastics and Their Modification*, P. Svec, L. Rosik, R.Ndr. Horak and F. Vecerka (Eds.) Ellis Horwood (1991).
26. T.A. Feldman and S.J. Huang, "Semi-interpenetrating Networks based on Triazine Thermoset and N-Alkylamide Thermoplastics", *Chap. 18 in Crosslinked Polymers*, R. A. Dickie, S. S. Labana and R. S. Baner(Eds.) (1988).
27. M. Song, D. J. Hourston, F. U. Schafer, H. M. Pollock, and A. Hammiche, *Thermochimica Acta*, **315**, 25 (1998).
28. W. M. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 65 (1980).