

PC/PMMA 블렌드의 상거동과 기체투과 특성

김 명 호 · 김 창 근[†] · 강 용 수* · 박 현 채* · 원 중 옥*

중앙대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원

(1997년 5월 27일 접수)

Phase Behavior and Gas Permeability of PC/PMMA Blends

Myung Ho Kim, Chang Keun Kim[†], Yong Soo Kang*, Hyun Chae Park*, and Jong Ok Won*

Department of Chemical Eng., Chung Ang University, 221 Heuksuk-Dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

*Division of Polymer Research, Korea Institute of Science & Technology,

P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

(Received May 27, 1997)

요약: 폴리카보네이트(PC)와 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 블렌드의 상거동과 기체투과 특성을 조사하였다. 높은 분자량을 갖는 PC와 PMMA로 구성된 블렌드는 평형상태에서 두 상의 블렌드를 형성하는 반면 PC와 비교적 낮은 분자량의 PMMA와의 블렌드는 단상의 블렌드를 형성하였고 LCST 형태의 상분리 거동을 보였다. 상분리 온도와 상대방정식 이론으로부터 유도한 상호작용 에너지는 0.05 cal/cm^3 로 블렌드의 관찰된 상분리 거동을 잘 묘사하였다. 비록 블렌드가 같은 화학적 조성과 구성비를 갖고 있어도 기체투과 특성은 블렌드의 구조에 따라 달라지는 특징을 나타내었다. 단상의 블렌드의 기체 투과도는 additive 특성 값보다 작은 값을 갖고 있는(negative deviation) 반면, 두 상의 블렌드는 additive 특성 값보다 큰 값을 갖고 있었다(positive deviation). 기체 투과도의 차이는 블렌드가 단상 혹은 두 상을 형성하는데 따른 자유부피와 블렌드 구조 차이로부터 기인한 확산계수의 차에 의한 것임을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Phase behavior and gas transport properties of polycarbonate, PC, blend with polymethylmethacrylate, PMMA, were investigated. Blend of PC and PMMA having relatively high molecular weight did not form miscible blend at the equilibrium state, while blend composed of PC and relatively low molecular weight PMMA formed miscible blend at the equilibrium state. Miscible blends showed LCST type phase behavior. Interaction energy density between PC and PMMA obtained from the phase boundaries and equation of state theory was 0.05 cal/cm^3 . The value of interaction energy density explained well the phase behavior of blend. Even though the blends were composed of the same chemical components and composition gas transport properties were varied with blend morphology. Gas permeability of miscible blend showed negative deviation from the additive characteristics, while that of immiscible blend showed positive deviation. The difference of gas permeation stemmed from the diffusivity, i.e., difference in the free volume and morphology.

Keywords: PC, PMMA, blend, interaction energy, gas transport.

서 론

고분자 블렌드의 상분리 거동은 각 구성 성분의 분자량에 의해서 결정되어지는 combinatorial entropy, 자유부피 혹은 상태방정식 효과라고 불리는 압축성, 고분자-고분자간의 상호작용 에너지에 의해서 결정된다. 상호작용 에너지가 충분한 음의 값을 갖고 있어 상용성에 좋은 방향으로 작용하면 상태방정식 효과가 상용성에 좋지 않은 방향으로 작용해도 전 분자량 범위에서 단상의 블렌드를 형성한다.^{1,2} 비록 상호작용 에너지가 양의 방향으로 아주 클 경우에는 항상 두 상의 블렌드를 형성하지만 상호작용 에너지가 0 혹은 0에 아주 가까운 양의 값을 갖고 있으면 블렌드의 상거동을 나타내는 lower critical solution temperature (LCST), upper critical solution temperature (UCST)는 분자량 혹은 고분자 구조의 약간의 변화에 아주 민감하다.^{1,3} Zero에 가까운 상호작용 에너지값을 갖고 있는 블렌드는 약간의 구조 변화 혹은 공중합체를 만들어 블렌드하는 기법 등으로 유용한 블렌드를 제조할 수 있기 때문에 이런 특징을 갖고 있는 블렌드에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.⁴ 최근의 연구에 의하면 폴리카보네이트(PC)와 폴리메틸메타크릴레이트의 (PMMA) 블렌드는 하나의 유리전이온도를 갖는 단상의 블렌드를 형성하고⁵ 상분리가 유리전이온도와 용융가공온도(약 250 °C) 사이에서 LCST 형태의 상분리가 나타난다.^{3,6} 한편 최근의 다른 연구에서는 PC와 PMMA의 블렌드를 용매를 사용하는 hot casting법 혹은 침전법으로 제조하여 얻은 단상의 블렌드는 단지 용매를 빨리 블렌드로부터 제거하여 만든 비평형 상태의 블렌드로 장시간 유리전이온도 부근에서 열처리를 하면 상분리가 일어난다고 보고하였다.⁷ 이들의 연구 결과를 종합하면 PC와 PMMA 블렌드의 상호작용 에너지가 0에 가까운 상호작용 에너지를 갖고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 PC와 PMMA 블렌드의 상호작용 에너지를 정량화하여 블렌드의 상거동을 명확히 이해하고 LCST 형태의 상도를 이용해 열유도 상분리법(thermally induced phase separation method)으로 두 상의 블렌드를 제조하여 단상을 이루는 블렌드와의 기체투과 특성을 비교하였다. PC와 PMMA 블렌드에 대한 이전의 연구에서는 분자량이 높은 상업

용 고분자들을 이용하였기 때문에 평형상태의 상분리 거동을 측정하는데 문제점이 있었다.⁷⁻¹⁴ 그러나 본 연구에서는 블렌드를 형성하는 두 고분자들 중 PMMA의 분자량을 조절하여 평형상태의 LCST 형태의 상분리 온도를 측정하고 상태방정식을 이용하여 상호작용 에너지를 정량화하였다.¹⁵ 블렌드의 일정 조성에서 단상을 이루는 블렌드와 열유도 상분리법으로 제조되어 두 상을 이루는 블렌드를 제조하여 같은 구성 성분과 조성을 갖는 블렌드의 구조가 기체투과 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 실험

본 연구에 사용한 고분자들을 Table 1에 나타내었다. PC는 미국 Dow사의 grade였으며 이의 중량 및 수평균 분자량은 각각 24700, 16700이었다. PMMA의 분자량 분포도가 상분리 온도에 미치는 영향을 최소화하기 위해 일부의 시료는 단분산 PMMA를 사용하였다. 블렌드는 용매인 THF(tetrahydrofuran)를 사용하여 hot casting법으로 제조하였다.⁷⁻¹⁴ 고분자 1 wt%를 용매에 완전히 녹인 후, 70 °C의 오븐에서 대부분의 용매를 증발시키고 나서, 90 °C의 진공 오븐에 일주일간 넣어 용매를 완전히 제거하여 단상의 투명한 필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 단상의 블렌드 필름을 상분리가 일어나는 온도에서 약 12시간 열처리하여 상분리된 필름을 제조하였다.

제조된 블렌드의 상용성을 조사하기 위해 시차열분석기 [DSC, Perkin-Elmer, DSC-7]로 유리전이온도(T_g) 거동을 측정하였다. 1차 승온은 20 °C/min의 속도로 170 °C까지 가열하여 열이력을 제거한 후 25 °C로 급냉하여 2차 승온하였다.⁵ 시차 열분석의

Table 1. Polymers Used in This Study

abbreviation	polymer	PI	M_w	T_g (°C)	source
PC	bisphenolA polycarbonate	1.48	24700	150	Dow Chemical Co. calibre 300-5
PMMA-12k		1.04	12900	82	Polyscience
PMMA-15k		1.53	14800	90	Aldrich
PMMA-24k	poly methyl methacrylate	1.07	23800	110	Polyscience
PMMA-130k		2.46	130000	110	Rhom & Hass Co. V-811

열용량 곡선에서의 전이 시작온도를 T_g 로 정의하였다.⁵ 단상을 형성하는 블렌드의 각 조성에서의 상분리 온도는 열처리 방법 (annealing technique)을 이용하여 측정하였다. 시료를 온도 조절기 [central processor, Linkam, TMS 92]에 연결된 hot stage [Linkam, THMS 600]에 넣고 특정온도에서 48시간 열처리한 후 급냉하였다. 제조된 시료의 투명성을 육안 혹은 광학 현미경에 연결된 image analyzer를 이용하여 구조를 관찰하여 상분리 유무를 결정하였다.

제조된 블렌드 필름의 산소 및 질소투과 특성은 35 °C의 일정 온도하에서 constant volume method로 측정하였다.^{16,17} 이는 비교적 정확한 기체투과도 및 확산계수를 동시에 결정할 수 있어 기체투과 특성 분석에 가장 널리 사용되는 방법으로 분리막의 한쪽 면에는 일정 압력의 기체가 공급되며 (upstream) 분리막의 다른 면(downstream)은 진공상태를 유지하고 있다. 기체투과가 진행됨에 따라 일정 부피의 downstream쪽에서는 분리막을 투과한 기체에 의한 시간에 따른 압력 변화를 측정하고 이로부터 기체투과도와 확산계수를 결정하였다.^{16,17}

결과 및 고찰

상분리 거동. 상업적으로 이용되는 높은 분자량의 PC와 PMMA의 블렌드는 이전의 연구에서 밝혀진 바와 같이 약 일주일간 유리전이온도 부근에서 열처리를 하면 상분리가 진행되어 정확한 평형상태의 상분리 온도의 측정 및 LCST 형태의 상분리의 존재 여부의 판단이 어렵다. PMMA의 중량평균 분자량을 12000, 15000, 24000 등으로 증가시켜 제조한 블렌드의 필름은 투명하였으며 시차 열분석기로 블렌드의 유리전이온도를 관찰한 결과 Figs. 1~3에 나타낸 것처럼 전 조성에서 하나의 유리전이온도를 갖고 있는 블렌드를 형성하였다. 낮은 분자량의 PMMA의 블렌드가 유리전이온도 이상에서도 단상을 이루는 즉, 평형상태에서 단상을 이루는지의 여부를 판단하기 위하여 블렌드의 유리전이온도 보다 10 °C 높은 온도에서 일주일간 열처리하여 상분리 여부를 관찰한 결과 블렌드는 전 조성에서 하나의 유리전이온도를 갖고 있었으며 투명하였다. 이상의 결과로 볼 때 분자량이 각각 12000, 15000, 24000인 PMMA와 상

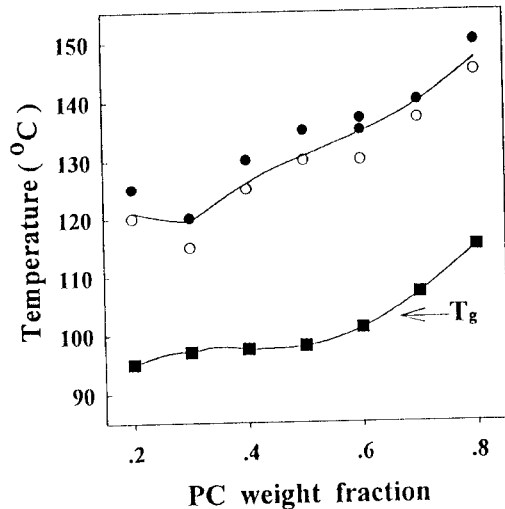


Figure 1. Phase separation temperature and T_g behavior of PC (39k)/PMMA-12k blends (filled circles: immiscible at indicated temperature, open circles: miscible at indicated temperature).

업용 폴리카보네이트의 블렌드는 항상 평형상태에서 단상의 블렌드를 형성함을 확인할 수 있었다. 단상 블렌드의 정확한 상분리온도를 결정하기 위해 우선 시료를 hot stage에 넣고 2 °C/min으로 가열하면서 대략적인 LCST 형태의 상분리온도를 관찰하였다.¹⁸⁻²⁰ 정확한 상분리온도를 측정하기 위하여 대략적으로 측정된 상분리온도 부근의 여러 온도에서 48시간 동안 열처리하여 상분리 유무를 판단하였다.

Figs. 1~3에는 PMMA의 분자량 변화에 따른 LCST 형태의 상분리온도 변화를 나타내었다. 저분자량의 PMMA를 사용한 블렌드의 LCST 형태의 상도에서 고분자들의 구성비에 따른 최저 상분리온도 즉, 임계온도는 PMMA의 함량이 약 30 wt%에서 관찰되었다. 고분자 블렌드의 상분리온도는 블렌드를 형성하는 각 고분자의 구조, 압축성, 분자량 및 분자량 분포도의 영향을 주로 받지만 고분자의 분자량이 낮아지면 고분자 사슬 말단기의 구조 및 반복 단위로 구성된 사슬과 말단기의 부피분율, 말단기에 의해 생성되는 자유부피의 영향을 받는다. 특히, PMMA의 경우 라디칼 중합으로 만들어지는 경우에는 atactic 구조의 고분자가 형성되지만 anionic 중합법으로 만들어지는 단분산의 PMMA의 경우에는 약 77-80%의 syndiotactic 구조를 갖는 고분자가 제조된다. 상

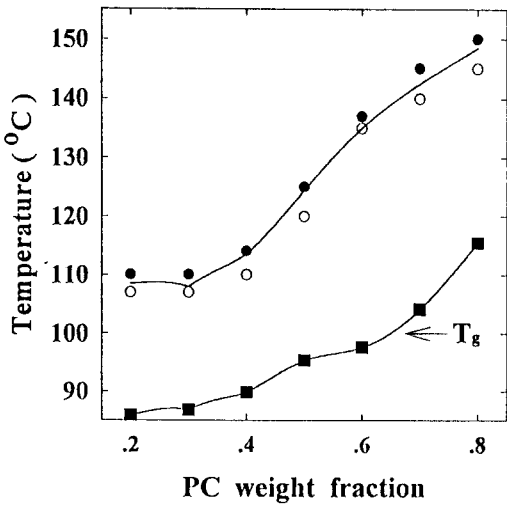


Figure 2. Phase separation temperature and T_g behavior of PC (39k)/PMMA-15k blends (filled circles: immiscible at indicated temperature, open circles: miscible at indicated temperature).

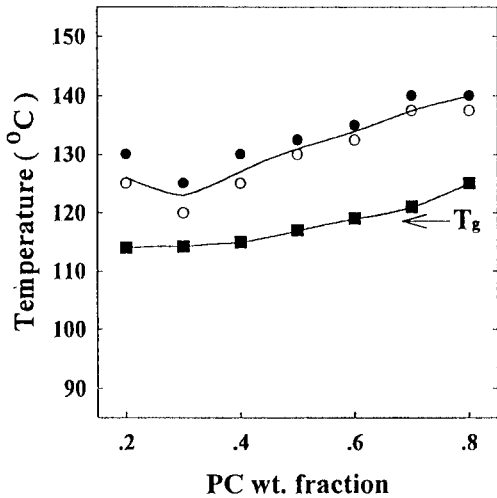


Figure 3. Phase separation temperature and T_g behavior of PC (39k)/PMMA-24k blends (filled circles: immiscible at indicated temperature, open circles: immiscible at indicated temperature).

분리온도 및 고분자간의 상호작용 에너지에 대한 정확한 해석을 위해서는 위에서 언급한 모든 요소들이 상분리온도에 미치는 영향을 조사해야하지만, 본 연구에서는 상분리온도 변화 및 상호작용 에너지에 큰

영향을 주는 고분자의 구조, 압축성, 분자량만을 고려하고 나머지 요소들의 영향은 무시하였다.

블렌드 상호작용 에너지. 고분자 블렌드의 상분리 거동은 계가 갖고 있는 자유 에너지에 의해서 결정된다. 고분자 블렌드의 LCST 혹은 UCST 형태의 상분리온도로부터 상호작용 에너지를 구하기 위해서는 고분자 블렌드의 자유 에너지를 정확히 묘사할 수 있는 모델이 필요하다. 현재 가장 널리 사용되는 모델로는 격자 (lattice model)를 기본으로 한 Flory-Huggins 식과²¹ 이식의 단점을 보완하기 위한 상태방정식 이론 (equation of state theory)이 있다.² Flory-Huggins 식은 lattice model을 기본으로 하고 고분자 사슬의 단량체 혹은 저분자 용매 한 분자가 lattice 한 개를 차지하며 전체 lattice는 모두 분자들로 차 있다는 가정으로부터 출발하였다.²¹ 이런 가정하에서는 압력, 온도 혹은 혼합에 의한 부피변화가 전혀 없어지게 된다.

즉, 고분자 용액의 비압축성 (incompressibility)을 가정하였기 때문에 고분자 용액의 압력-부피-온도 거동 및 상분리 거동을 설명하는데 여러가지 모순점이 발견된다.

이 모델이 갖고 있는 문제점을 해결하기 위해 고분자 용액의 부피변화 특성을 model에 넣어 나온 이론이 상태방정식 이론이다. 고분자 용액의 거동을 묘사하는 상태방정식 이론의 특징은 압축성을 도입한 것인데 압축성 즉, 압력, 온도변화에 따른 부피변화를 model에 도입하는 방법에 따라 크게 cell model과²²⁻²⁷ lattice fluid model의²⁷⁻³⁰ 두 가지로 나뉜다. Cell model에서는 부피변화가 없는 lattice 대신에 부피가 변할 수 있는 cell을 도입한 model로 Prigogine에 의해 처음 발표되었고, 현재에는 Flory model이 널리 사용되고 있다. Lattice fluid model은 Flory-Huggins model과 같이, 부피가 변하지 않는 lattice를 기본으로 하고 lattice 중에는 분자가 들어 있지 않는 빈 lattice가 존재하게 되고 압력, 온도 등의 변화에 의해 빈 lattice 개수가 변해 부피변화의 원인이 된다는 model로 Sanchez와 Lacombe에 의해 발표되었다. 상태방정식 이론의 유용성은 다음의 두 가지 측면을 고려해서 판단하고 있다. 첫째가 고분자 용액의 압력-부피-온도 거동을 정확하게 묘사하는지 여부이며, 다른 하나는 모델로부터 유도된 자유 에너지로

고분자 용액의 상거동을 얼마나 정확하게 묘사하는지의 여부이다. Flory model과 lattice fluid model은 약 50 MPa 이하의 압력에서는 매우 정확하게 압력-부피-온도 거동을 묘사하지만, 그 이상의 압력에서는 약간의 편차를 보인다. 그러나 실제 응용되는 압력의 범위가 50 MPa보다는 훨씬 낮기 때문에 사용에는 Flory model과 lattice fluid model도 문제가 없다. 고분자 용액의 상거동은 lattice fluid model이 가장 정확하게 묘사한다. Lattice fluid model의 경우에는 발전을 거듭하여 specific interactions이나 hydrogen bonding이 고분자 용액내에 존재하는 경우에도 적용할 수 있는 모델들이 개발되었다.

여기에는 여러 모델들 중에서 널리 사용되고 비교적 상거동을 정확히 예측할 수 있는 lattice fluid model을 이용하여 상분리 온도로부터 상호작용 에너지를 계산하였다. Lattice fluid model에서 나타나는 자유 에너지는 식 (1)과 같이 주어진다.

$$g = g_{nc} + g_c \quad (1)$$

여기에서 g_{nc} 와 g_c 는 식 (2)와 식 (3)으로 주어진다.

$$g_{nc} = -\tilde{\rho} P^* + \tilde{P}\tilde{v} + RT\tilde{v} \left[(1-\tilde{\rho}) \ln(1-\tilde{\rho})/v_0 + \tilde{\rho} \ln \tilde{\rho}/v^* \right] \quad (2)$$

$$g_c = RT \phi_1 \ln \phi_1/v_1^* \quad (3)$$

여기에서 $\tilde{P} = P/P^*$, $\tilde{T} = T/T^*$, $\tilde{\rho} = 1/\tilde{v} = \rho/\rho^*$ 는 reduced properties를 나타내고 P^* , T^* , ρ^* 는 characteristic properties를 나타낸다. ϕ_1 와 v_0 는 부피분율과 vacant site 부피를 나타낸다. Characteristic properties 중 ρ^* 는 0 K에서의 밀도 즉, 자유부피가 zero인 경우를 나타내어 $\tilde{\rho}$ 는 특정온도, 압력 하에서의 밀도와 0 K에서의 밀도의 비를 나타내어 고분자 용액의 압축성을 나타낸다. 순수 성분에 대해서는 P^* 는 cohesive energy density를 나타내고 혼합물에서의 P^* 는 (4)식으로 표시된다.

$$P^* = \sum_i P_i^* \phi_i - \sum_i \sum_{j \neq i} \Delta P_{ij}^* \phi_i \phi_j \quad (4)$$

(4) 식의 혼합물의 P^* 에서 혼합전 순수 성분의 P^* 를 빼면 혼합에 의한 characteristic pressure변화 즉 순수한 상호작용 에너지의 변화를 구할 수 있고 이는 (4)식의 두번째 항으로 나타나며 ΔP_{ij}^* 를 bare interaction energy density라 부른다.²¹ 상태 방정식은 평형상태에서의 압력-부피-온도의 거동을 나타내는 식으로 자유 에너지가 최소에 해당하는 조건을 즉, $\delta g = 0$ 을 만족시키는 경우로 lattice fluid model의 상태방정식은 식 (5)로 표시된다.

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} [\ln(1-\tilde{\rho}) + (1-1/r)\tilde{\rho}] = 0 \quad (5)$$

여기에서 r 은 고분자 사슬길이와 관련된 항으로 분자량과는 $r = M/r^* v^*$ 의 관계가 있다.

상분리온도로부터 상호작용 에너지를 구하기 위해 관찰된 LCST 형태의 상분리온도가 spinodal phase separation temperature에 해당한다고 가정을 하였다. Lattice fluid theory에서 spinodal 조건은 식 (6)과 같이 주어진다.

$$\delta^2 g = g_{\phi\phi} - (g_{\phi\rho})^2/g_{\rho\rho} = 0 \quad (6)$$

여기에서 $g_{\phi\phi}$ 는 Flory-Huggins 이론에 나타나 있는 항과 같이 분자간의 순수한 상호작용 에너지와 combinatorial entropy의 항으로 구성되어 있다. 또 $g_{\phi\rho}$ 는 블렌드를 형성하는 두 고분자간의 solubility parameter 차와 관련된 항이며 $g_{\rho\rho}$ 는 블렌드의 압축성과 관련된 항이다. 식 (6)에는 characteristic properties 즉 P^* , T^* , ρ^* 와 분자량과 관련된 항, 블렌드의 밀도와 관련된 항, 상분리온도, 상호작용 에너지 항을 포함하고 있다.³¹⁻³⁴

PMMA와 PC의 characteristic properties는 이전의 연구에서 각 고분자의 압력-부피-온도의 값을 상태방정식에 넣어 비선형 회기 분석법으로부터 구한 값을 이용하였다.^{1,35} 상분리온도, 각 고분자의 분자량, 상태방정식으로부터 구한 상분리 온도에서의 밀도, 블렌드의 구성비에 관련된 값들을 식 (6)에 넣으면 상호작용 에너지를 구할 수 있다. Fig. 4에는 PMMA의 분자량이 12000, 15000, 24000일 때의 상호작용 에너지를 구하여 나타내었다. 상태방정식 이론에 의하면 상호작용 에너지는 각 고분자의 분자

량과 블렌드의 구성비와 상관없이 항상 일정해야 하지만 상태방정식 이론에서 무시된 분자 사슬 말단기의 구조, 반복 단위로 구성된 사슬과 말단기의 부피 분율, 말단기에 의해 생성되는 자유부피, PMMA의 tacticity 등의 인자들의 영향으로 고분자의 분자량과 블렌드의 구성비에 따라 약간씩 차이가 있었다. 상태방정식의 이론으로부터 구한 PMMA와 PC의 상호작용 에너지는 항상 zero에 가까운 양의 값을 갖고 있었으며 평균값은 약 0.05 cal/cm^3 였다. 즉 PC와 PMMA 블렌드는 zero에 가까운 양의 값의 상호작용 에너지를 갖고 있어 블렌드를 구성하는 각 고분자의 분자량이 높을 경우는 평형상태에서 단상을 형성하지 않지만 본 연구에서처럼 고분자의 분자량이 낮아지면 평형상태에서 단상의 블렌드를 형성한다.

기체투과 특성. 고분자 소재로 제조된 기체분리막의 투과도와 선택도는 고분자 소재의 분자구조 및 자유부피에 의해 결정된다.^{36,37} 고분자 블렌드로 제조된 기체분리막의 투과 및 선택 특성은 블렌드가 단상을 이룰 때는 각 고분자들의 성질과 구성비의 관계적인 additive 특성에서 negative deviation을 보이며 두 상을 형성하는 블렌드 경우에는 additive 특성에서 positive deviation을 보인다고 알려져 있다.^{36,38-41} 본 연구에서는 PC와 PMMA 블렌드의 일정 조성에서 단상을 이루는 블렌드와 열유도 상분리법으로 제조되어 두 상을 이루는 블렌드를 제조하여 같은 구성 성분과 조성을 갖는 블렌드의 구조가 기체투과 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 4에는 PC와 PMMA 블렌드가 단상을 이룰 때 산소와 질소의 기체투과도와 단상을 이루는 블렌드를 160°C 에서 24시간 동안 열처리를 하여 상분리를 시킨 분리막의 산소와 질소의 투과도를 나타내었다. 블렌드가 단상을 이룰 때에는 additive rule에서 negative deviation을 보였다. 단상의 블렌드를 160°C 에서 24시간 동안 열처리하면 상분리가 진행되고 Fig. 5의 사진에서처럼 실험한 PC/PMMA=3/7, 5/5, 7/3 조성에서 상분리된 두 상이 연속상의 구조를 (co-continuous structure) 나타내었다. 이 때의 산소와 질소의 투과도는 additive rule에서 positive deviation을 나타내었다. 즉, 블렌드의 구성 성분과 조성이 일정해도 두 상을 이루는 블렌드의 기체투과도가 단상을 이루는 블렌드보다 높다. 단상과 두 상을 형성하는 블렌드에

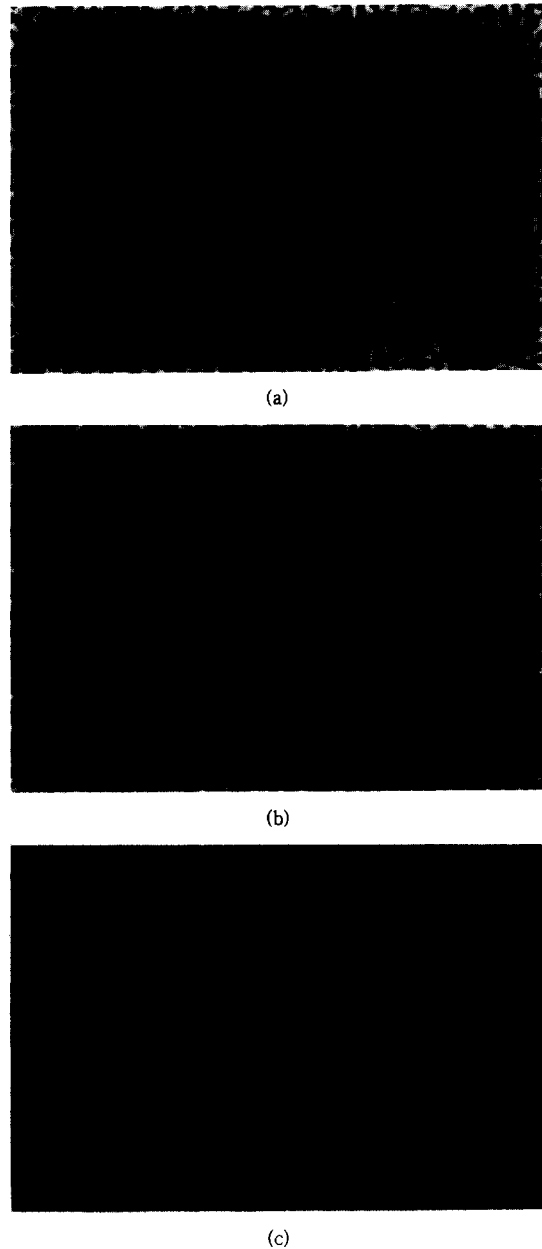


Figure 4. Morphology of PC/PMMA blends developed as a result of annealing at 160°C for 1 day; (a) PC/PMMA=0.3, (b) PC/PMMA=0.5, and (c) PC/PMMA=0.7.

서의 확산계수는 Fig. 6에서처럼 두 상을 형성하는 경우가 전 조성에서 큰 값을 갖고 있다. 이상의 결과로 볼 때, 두 상을 형성하는 블렌드의 높은 투과도는

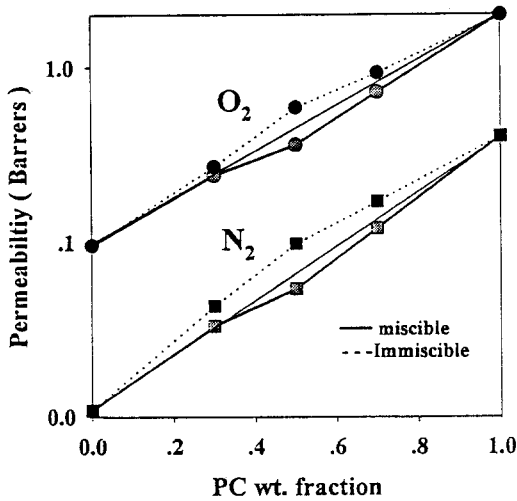


Figure 5. O_2 and N_2 permeability for miscible and immiscible blends of PC/PMMA.

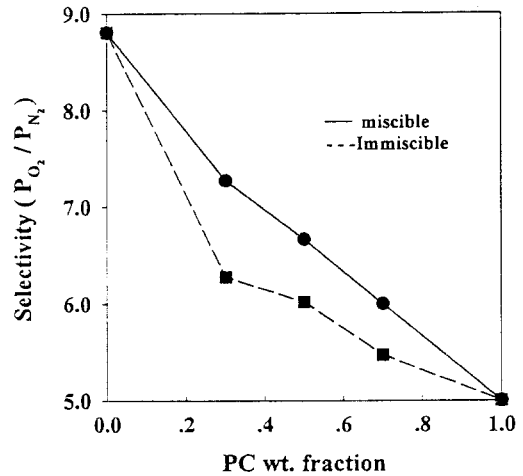


Figure 7. Separation factors for the PO_2/PN_2 at 35 °C for miscible and immiscible blends of PC/PMMA.

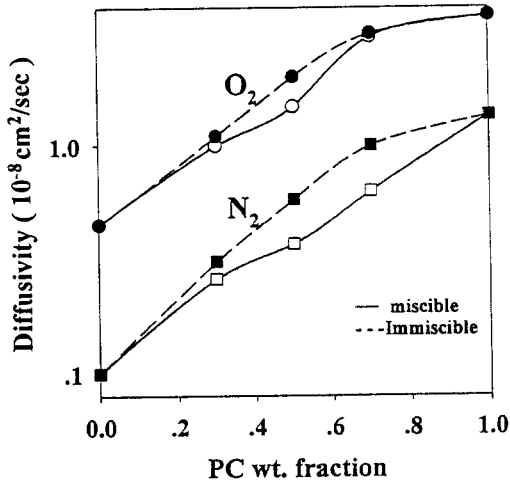


Figure 6. O_2 and N_2 diffusivity for miscible and immiscible blends of PC/PMMA.

단상 블렌드와의 용해도의 차이보다는 자유부피의 증가에 의한 확산계수의 증가와 분리막의 구조적 특성에 기인한 것임을 알 수 있다. 한편, 산소/질소 선택도는 Fig. 7에 나타난 것처럼 전 조성에서 두 상의 블렌드에서 감소하는 전형적인 trade-off의 경향을 나타내었다.

결론

폴리카보네이트와 PMMA 블렌드의 상거동과 상분리에 의한 블렌드의 구조 변화에 따른 기체투과 특성을 연구하였다. 폴리카보네이트와 PMMA의 상호작용 에너지를 상분리온도 값과 상태방정식으로부터 산출한 결과 zero에 가까운 0.05 cal/cm^3 의 값을 갖고 있었다. 즉, 폴리카보네이트와 PMMA 블렌드는 본 연구의 결과처럼 블렌드를 형성하는 두 고분자가 높은 분자량을 갖고 있으면 평형상태에서는 단상의 블렌드를 형성하지 못하지만 블렌드를 형성하는 고분자의 분자량을 낮추면 combinatorial entropy의 증가에 의해 평형상태에서 단상의 블렌드를 형성하고 높은 온도에서는 블렌드의 압축성의 증가로 상분리가 나타나는 LCST 형태의 상분리 거동을 보인다. 단상을 이루는 블렌드와 이를 16 °C에서 상분리시켜 두 상이 연속상을 이루는 블렌드의 기체투과 특성을 관찰한 결과, 단상을 형성할 경우에는 투과도는 additive rule에서 negative deviation을, 두 상을 형성할 경우에는 additive rule에서 positive deviation을 보였다. 동일 구성 성분과 조성에서 단상과 두 상을 형성하는 블렌드의 확산계수의 값을 비교하면, 기체투과도 차이는 확산계수의 차에 의해서 나타남을 알 수 있었다. 즉 블렌드를 형성하는 구성 성분과 조성이 동일해도 블렌드가 갖고 있는 상의 특성

즉, 자유부피와 구조 차이로 기체투과 특성의 조절이 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 교육부 학술 연구 조성비 (신소재)에 의해서 연구되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. I. C. Sanchez, "Polymer Blends", D. R. Paul and S. Newman Eds., vol. 1, chapter 3-4, Academic Press, New York, 1978.
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic, New York, 1979.
3. M. E. Fowler, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 1177 (1987).
4. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487(1984).
5. J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1459 (1987).
6. Gardlund, Z. G. *ACS Symp. Ser.*, **206**, 129 (1984).
7. M. Nishimoto, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 272 (1991).
8. T. Kyu and D. S. Lim, *Polym. Prepr.*, **V29**, N2, 354 (1988).
9. T. Kyu and J. M. Saldanha, *ACS Polym. Prepr.*, **28**, 124 (1987).
10. T. Kyu, J. M. Saldanha, and D. S. Lim, *Polym. Prepr.*, **V29**, N1, 454 (1988).
11. T. Kyu and J. M. Saldanha, *Polym. Sci., Polym. Lett.*, **26**, 33 (1988).
12. T. Kyu and J. M. Saldanha, *Macromolecules*, **20**, 2840 (1987).
13. T. Kyu and J. M. Saldanha, *Macromolecules*, **21**, 1021 (1988).
14. C. J. Landry and P. M. Henrichs, *Macromolecules*, **22**, 2157 (1989).
15. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
16. W. J. Koros, D. R. Paul, and A. A. Rocha, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 687 (1976).
17. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1903 (1976).
18. T. Nishi and T. K. Kwei, *Polymer*, **16**, 285 (1975).
19. P. Alexandrovich, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polymer*, **18**, 1022 (1977).
20. D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C18**, 109 (1980).
21. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY., 1955.
22. I. Prigogine, N. Trappeniers, and V. Mathot, *Disc. Faraday Soc.*, **15**, 93 (1953).
23. I. Prigogine, N. Trappeniers, and V. Mathot, *J. Chem. Phys.*, **26**, 751 (1957).
24. I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", North-Holland, Amsterdam, 1957.
25. P. J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 7 (1970).
26. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965).
27. P. A. Rodgers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1061 (1993).
28. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976).
29. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2568 (1976).
30. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *Macromolecules*, **11**, 1145 (1978).
31. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 1630 (1992).
32. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 2089 (1992).
33. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 4941 (1992).
34. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 4929 (1992).
35. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 71 (1977).
36. D. R. Paul, *J. Membrane Sci.*, **18**, 75 (1984).
37. W. M. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 65 (1980).
38. H. B. Hopfenberg and D. R. Paul, "Polymer Blends", D. R. Paul and S. Newman, Eds., vol. 1, cap. 10, Academic, New York, 1978.
39. B. G. Ranby, *J. Polym. Sci. Symp.*, **51**, 89 (1975).
40. J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1173 (1985).
41. J. S. Chiou and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2935 (1987).