

PS/PMMA 블렌드의 구조제어를 이용한 기체 분리막 제조

문영찬 · 김창근[†]

중앙대학교 화학공학과
(1999년 3월 11일 접수)

Structure Control of PS/PMMA Blend for Gas Separation Membranes

Youngchan Moon and Chang Keun Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Chung Ang University,

221 Heuksuk-Dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

[†]e-mail : ckkim@cau.ac.kr

(Received March 11, 1999)

요약: Polystyrene (PS)과 polymethylmethacrylate (PMMA) 블렌드의 상호작용 에너지를 상태방정식 이론과 binary interaction model을 이용하여 정량화하였다. 또 PS/PMMA 블렌드에 상용화제를 첨가하여 상용성 조절에 따른 기체 투과 특성 변화를 S-MMA 랜덤공중합체와 비교 분석하였다. 두상을 형성하는 PS/PMMA 블렌드의 상호작용 에너지를 상분리 온도로부터 정량화 하기 위하여 단상을 형성하며 LCST 거동을 보이는 PS/polycyclohexylmethacrylate (PCHMA) 블렌드 및 PS/poly(cyclohexylmethacrylate-co-methylmethacrylate), (CHMA-MMA) 블렌드를 제조하고 이들의 상분리 온도를 측정하였다. 측정된 상분리 온도와 상태방정식 및 binary interaction model을 이용하여 정량화한 PS와 PMMA의 상호작용 에너지는 0.12 cal/cm^3 였다. PS/PMMA 블렌드의 분산상 크기를 PS-*b*-PMMA 블록공중합체로 조절하여 이때 나타나는 상용성의 변화가 기체투과 및 분리 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 또 블렌드와 같은 조성의 SMMA 랜덤 공중합체를 제조하여 열역학적 상태 변화가 기체 투과 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 상호작용 에너지가 0인 SMMA 랜덤 공중합체의 기체 투과도는 additive rule을 따랐고, 비상용성 블렌드의 상용성을 향상시킬수록 투과도는 SMMA 랜덤 공중합체의 투과도에 접근하였다.

ABSTRACT: Interaction energy between polystyrene (PS) and polymethylmethacrylate (PMMA) was calculated from the phase diagram using equation-of-state combined with a binary interaction model. Gas transport properties of PS/PMMA blends having controlled morphology were investigated and then compared with those of styrene-co-methylmethacrylate (SMMA) random copolymers. To characterize interaction energy density between PS and PMMA, LCST type phase behavior of miscible blends, i.e., PS/polycyclohexylmethacrylate (PCHMA) and PS/poly(cyclohexylmethacrylate-co-methylmethacrylate) (CHMA-MMA), was explored. Phase separation temperatures were applied to the equation of state theory combined with a binary interaction model. The obtained interaction energy between PS and PMMA (0.12 cal/cm^3) agreed with observed phase behavior. The changes in the gas transport properties of blends was investigated by controlling blend morphology with SMMA block copolymer. Gas permeability of SMMA random copolymers examined at various copolymer compositions showed the additive characteristics, while that of immiscible blend showed positive deviation from the additive characteristics. Gas permeation of PS/PMMA blend approached to that of SMMA random copolymer by enhancing compatibility with S-*b*-MMA block copolymer.

Keywords: PS/PMMA blend, interaction energy density, gas permeation, morphology control.

서 론

기체 분리를 위한 분리막의 소재로는 주로 고분자 재료가 많이 사용되고 있다. 고분자막이 가지는 일반적인 투과 성질은 투과도가 증가하면 선택도가 감소하거나, 선택도가 증가하면 투과도가 감소하는 trade-off 경향을 나타낸다.¹ 이러한 경향을 극복하기 위해 고분자 소재의 합성, 개질, 고분자 블렌드 등에 관한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 이 가운데 이미 상용화된 고분자를 이용하여 블렌드하는 방법은 각 고분자 소재가 가지는 장점들을 하나의 소재에 결합시킬 수 있고, 조성의 변화로 용도에 적합한 소재의 개발이 용이하다는 장점을 가지고 있기 때문에 기체 분리막 소재의 개발 방법으로 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{2,3}

일반적으로 고분자 블렌드의 기체 투과도는 용해도와 확산도에 의해 결정되는데 용해도는 고분자 소재의 고유 성질로써 블렌드를 할 고분자 소재가 결정되면 거의 일정한 값을 갖고 있으므로 블렌드의 기체 투과 특성은 블렌드 소재의 확산도에 의해 결정된다. 비상용성 고분자 블렌드 계에서 확산도를 좌우하는 인자인 블렌드의 모폴로지는 상호작용 에너지의 함수인 계면장력에 의해 주로 결정되어진다.³⁻⁶

PS/PMMA 블렌드는 각 고분자의 중량 평균 분자량이 500 이하인 경우 낮은 온도에서는 두 상을 형성하다 온도를 상승시키면 단상을 이루는 UCST (upper critical solution temperature) 거동을 보이지만 고분자량의 블렌드에서는 양의 상호작용 에너지로 인해 전 온도 영역에서 두 상을 갖는 블렌드를 형성한다.⁷ 따라서 상업적으로 이용되는 PS와 PMMA 블렌드의 기체 투과 특성은 블렌드의 모폴로지에 의해 결정된다.

본 연구에서는 두 상을 형성하는 고분자 블렌드에서 상호 작용 에너지 즉 계면장력의 변화가 블렌드의 미세 구조 변화 및 기체 투과도에 미치는 영향을 조사하기 위해 우선 PS와 PMMA 간의 상호 작용 에너지를 정량화하고 PS-PMMA 블록 공중합체를 이용하여 블렌드의 미세 구조를 조절하여 블렌드의 구조 변화가 기체 투과 특성에 미치는 영향을 연구하였다. PS와 PMMA 상호 작용 에너지를 정량화하기 위해 본 연구에서는 고분자 블렌드의 상호 작용 에너지를

정량화하는 여러 방법중 비교적 정확하게 상호 작용 에너지를 정량화할 수 있는 상 경계면과 이를 묘사하는 상태방정식을 이용하는 방법을 사용하였다. 상태방정식 이론으로부터 PS/PMMA 계의 상호작용 에너지를 정량화하기 위해서는 블렌드의 상분리 거동에 관한 정보가 요구되는데, PS/PMMA 계는 비상용성 블렌드로 상분리 거동에 관한 정보를 얻을 수 없기 때문에 본 연구에서는 적절한 제3의 단량체를 MMA와 공중합하여 PS와 블렌드하여 단상의 블렌드를 제조한 후 상분리 온도를 관찰하였다.⁸⁻¹⁰

기체 투과 실험에 있어서는 PS/PMMA 블렌드의 분산상 크기를 PS-PMMA 블록 공중합체로 블렌드의 구조를 조절하여 이때 나타나는 기체투과 및 분리 특성 변화를 관찰하였다. 일반적으로 랜덤 공중합체의 가스 투과 특성은 additive rule을 따른다고 알려져왔다.^{6,11-15} 상호 작용 에너지가 0인 SMMA 랜덤 공중합체를 여러 조성에서 제조하여 기체투과 특성을 조사하고, 랜덤 공중합체와 같은 조성의 블렌드를 제조한 후 블렌드의 미세 구조를 PS-*b*-PMMA 블록공중합체로 조절하여 블렌드의 구조 변화가 즉 계면장력의 변화가 기체 투과 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

실 험

재료 및 공중합체 제조. 본 연구에 사용한 고분자들을 Table 1과 2에 나타내었다. PS와 PMMA는 각각 LG화학의 상업용 grade인 HF2770, IF870을 각각 사용하였으며 이들의 중량 평균 분자량은 각각 193000, 82000이었다. 중량 평균 분자량이 65000인 PCHMA와 고분자 제조를 위한 styrene, MMA, CHMA 등의 단량체들은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 랜덤 공중합체인 SMMA MMA-CHMA는 라디칼 공중합법에 의해 제조되었다. 단량체들을 진공 증류법으로 정제한 후 단량체의 반응비에^{16,17} 따라 적정량의 단량체와 반응개시제인 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) 0.5 wt%, 분자량 조절을 위해 20 wt% 에틸벤젠을 사슬이동제로 반응기에 투입한 후 80 °C, 질소 조건하에서 중합하였다. 단량체들의 반응비에 따른 랜덤 공중합체를 제조하기 위해 반응 시간을 약 30분으로 조절하여 고분자 전

Table 1. Polymer Used in This Study for Calculation of Interaction Energy Density

abbreviation	polymer	MW	MWD	source
PS	Polystyrene	193000	3.19	LG HF2770
PMMA	Polymethylmethacrylate	82000	2.00	LG IF870
PCHMA	Poly(cyclohexyl methacrylate)	65000	-	Aldrich
PiPMA	Poly(isopropyl methacrylate)	-	-	Polyscience
PBMA	Poly(n-butyl methacrylate)	180000	-	Polyscience
PtBMA	Poly(t-butyl methacrylate)	-	-	Polyscience
PPhMA	Poly(phenyl methacrylate)	-	-	Polyscience
MMA-CHMA 5	Poly(methylmethacrylate-co-cyclohexylmethacrylate) 5	173000	2.21	synthesized
MMA-CHMA 15	Poly(methylmethacrylate-co-cyclohexylmethacrylate) 15	232000	2.05	synthesized
MMA-CHMA 24	Poly(methylmethacrylate-co-cyclohexylmethacrylate) 24	197000	2.09	synthesized
MMA-CHMA 33	Poly(methylmethacrylate-co-cyclohexylmethacrylate) 33	191000	2.01	synthesized
MMA-CHMA 43	Poly(methylmethacrylate-co-cyclohexylmethacrylate) 43	186000	1.78	synthesized
MMA-CHMA 60	Poly(methylmethacrylate-co-cyclohexylmethacrylate) 60	167000	2.05	synthesized
MMA-CHMA 77	Poly(methylmethacrylate-co-cyclohexylmethacrylate) 77	-	-	synthesized

Table 2. Polymer Used in This Study for Gas Permeability Test

abbreviation	MMA contents ^a	MW	MWD	source
PS	-	193000	3.19	LG HF2770
PMMA	-	82000	2.00	LG IF870
SMMA 15	84.9	-	-	synthesized
SMMA 30	70.0	-	-	synthesized
SMMA 44	55.9	-	-	synthesized
SMMA 50	50.0	-	-	synthesized
SMMA 64	35.8	-	-	synthesized
SMMA 70	-	270000	-	Polyscience
SMMA 75	25.1	-	-	synthesized
S- <i>b</i> -MMA 18	82.0	192000	1.05	synthesized
S- <i>b</i> -MMA 44	56.1	104000	1.08	synthesized
S- <i>b</i> -MMA 63	37.0	144000	1.41	synthesized

^a MMA contents in polymer was obtained from element analysis.

환율을 약 10 wt%로 고정하였다. 제조된 고분자들의 분자량은 GPC (JASCO Model 2350)를 사용하여 구하였고 공중합체의 조성은 원소분석법(element analysis method)으로 탄소와 수소를 분석하여 측정하였다. 블렌드 시료는 용매 캐스팅법에 의해 제조하였다. 용매로 사용한 methylene chloride에 1 wt%의 고분자를 완전히 녹인 후 알루미늄 펜에 붓고 알루미늄 호일로 덮은 후 몇 개의 구멍을 내어 상온에서 천천히 대부분의 용매를 증발시킨 후 일주일간 80 °C 진공 오븐에서 잔류 용매를 완전히 제거하였

다. 기체 투과 특성을 측정하기 위한 분리막 역시 용매 캐스팅법으로 제조하였다. Methylene chloride에 5 wt%의 고분자를 완전히 녹인 용액을 glove box 내의 유리판과 스테인레스 링으로 구성된 분리막 제조 장치에 붓고 가능한 천천히 용매를 상온에서 증발시켰다. 제조된 필름의 잔류 용매를 완전히 증발시키기 위해 진공 오븐에서 온도를 상온에서 유리전이온도보다 10 °C 높은 온도까지 서서히 증가시킨 후 최종 온도에서 일주일간 건조하였다. 이렇게 제조된 분리막의 두께는 25-50 μm였다.

상분리 거동 및 오포로지 관찰. PS/PMMA 블렌드 시스템의 상호작용 에너지를 정량화하기 위해 단상을 형성하며 LCST 거동을 보이는 PS/PCHMA와 PS/MMA-CHMA 블렌드를 각 조성에서 제조한 후 온도 변화에 따른 상분리 온도를 측정하였다. 우선 상온에서 단상을 형성하는 블렌드 시료를 온도 조절기(Central processor, Linkam, TMS 92)에 연결된 hot stage(Linkam, THMS 600)에 넣고 온도를 2 °C/min의 속도로 상승시켜 이때 나타나는 상의 변화를 image analyzer로 관찰하여 대략적인 상분리 온도를 정한 후 정확한 상분리 온도를 결정하기 위하여 관찰된 대략적인 상분리 부근의 특정 온도에서 1시간 동안 열처리한 후 급냉시켜 시료의 투명성 및 블렌드의 상 구조 변화를 육안 혹은 광학 현미경에 연결된 image analyzer로 관찰하여 상분리 유무를 결정하였다. 또 PS, PMMA 블렌드에 PS-*b*-

PMMA 첨가에 따른 블렌드의 분산상 크기 변화를 관찰하여 상용화제 첨가에 의한 블렌드의 상용성 변화를 조사하였다.

기체 투과도 측정. 기체 투과도 측정 장치는 downstream 쪽의 부피를 일정하게 하고 cell에 올려진 막을 통해서 시간에 따라 투과되는 기체의 시간에 따른 압력 증가를 읽어서 투과도를 계산해내는 constant volume method로 측정하였다. 분리막의 한쪽면(upstream)에는 일정 압력의 기체가 공급되며 분리막의 다른 면(downstream)은 진공 상태를 유지하고 있다. 기체의 투과가 분리막을 통하여 진행됨에 따라 일정 부피의 downstream 쪽에서 나타나는 압력 변화로부터 기체 투과도를, 기체가 막을 통과할 때 나타나는 time-lag로부터 확산 계수를 측정하였다.¹⁸ 즉 분리막을 통한 기체 투과량 ΔQ 는 식 (1)로 표시된다.

$$\Delta Q = \frac{\Delta pVT_0}{760(T_0 + T)} \quad (1)$$

이 때, Δp 는 downstream의 압력 변화량이고, T_0 는 273.15 K이며, T 는 실험 할 때의 온도이고 단위는 섭씨(°C)이다. 이 때 투과도는 (2)식에 의해 계산된다.

$$P = \frac{\Delta QL}{\Delta t A p_0} \quad (2)$$

이 때, ΔQ 는 일정 흐름 상태에서 시간지연 Δt 동안 STP상태의 투과 기체의 양이고, L 은 분리막의 두께, A 는 유효 분리막 면적이며, p_0 는 upstream의 압력이다.

결과 및 고찰

PS/PMMA의 상호작용 에너지. PS와 PMMA 상호 작용 에너지를 정량화하기 위해 본 연구에서는 비교적 정확하게 상호작용 에너지를 정량화할 수 있는 상 경계면과 상태방정식을 이용하는 방법을 사용하였다. 상태방정식 이론으로부터 블렌드의 상호작용 에너지를 정량화하기 위해서는 블렌드의 상분리 거동에 관

한 정보가 요구되는데, PS/PMMA 블렌드는 전 조성 과 전체 온도 범위에서 두 상을 형성하기 때문에 상분리 거동에 관한 정보를 얻을 수 없다. 본 연구에서는 적절한 제3의 단량체를 MMA와 공중합하여 PS와 블렌드하여 단상의 블렌드를 제조한 후 상분리 온도를 관찰하였다. Binary interaction model에^{9,10,19,20} 의 하다면 단일중합체와 공중합체간의 상호작용 에너지는 (3)식으로 주어진다.

$$B = B_{13}\phi_1' + B_{23}\phi_2' - B_{12}\phi_1'\phi_2' \quad (3)$$

여기서 아래첨자는 블렌드를 이루는 성분이며 단량체 1과 3은 각각 MMA, styrene을 나타내며 단량체 2는 MMA와 공중합할 단량체를 나타낸다. 식 (3)에서 B 의 값이 음인 경우 대부분 단상의 블렌드를 형성한다. B 의 값이 음인 조건을 만족하기 위해 MMA와 공중합할 단량체는 MMA와는 가능한 상호작용 에너지 (B_{12})가 큰 양의 값을 갖고 있어 공중합체 내에서 MMA와 가능한 큰 척력을 기대할 수 있어야 하며 styrene과의 상호작용 에너지 (B_{23})는 음이거나 0에 가까운 값을 갖고 있어야 한다. 다양한 종류의 methacrylate들 중에 이와 같은 조건을 만족하는 단량체를 찾아내기 위해서 다음의 두 가지 실험을 진행하였다. 첫번째로 MMA와 반발력이 큰 단량체, 즉 PMMA와 블렌드시 상용성이 없어 두 상을 형성하며 분산상의 크기가 비교적 큰 methacrylate를 찾기위해 PMMA를 여러 종류의 polymethacrylate와 블렌딩하여 분산상의 평균 크기를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과 CHMA와 phenyl methacrylate(PhMA)가 선택이 되었고 이 두 고분자들 중에서 PS와 상용성 좋은 블렌드를 형성하는 고분자를 찾기 위해 PS와 각각 블렌딩한 결과 PPhMA는 두 상의 블렌드를, PCHMA는 단상의 블렌드를 형성하였다. 이와 같은 실험 결과를 바탕으로 최종적으로 CHMA를 공단량체로 선택하여 다양한 조성의 MMA-CHMA 랜덤 공중합체를 제조하여 PS와의 상 거동을 조사하였다.

PS/PCHMA 블렌드의 상호작용 에너지. PS/PCHMA 블렌드의 상호작용 에너지를 정량화하기 위해 여기에서는 상 경계면을 실험적으로 결정하고 이를 묘사하는 상태방정식을 이용하여 고분자간의 상

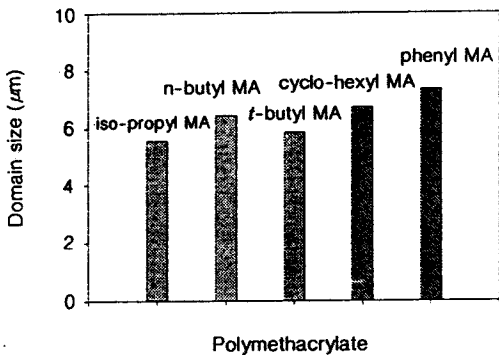


Figure 1. Changes in the domain size of PS blends containing various polymethylmethacrylates. Note that each blend contains 50 wt% PS.

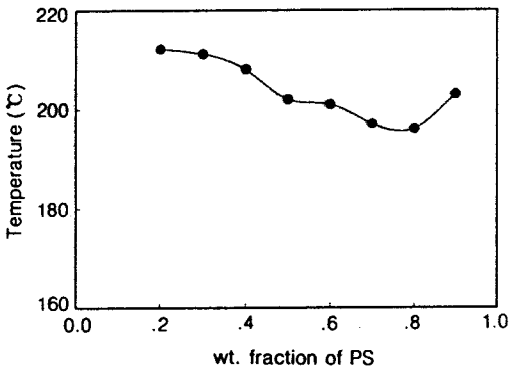


Figure 2. Phase separation temperature of PS/PCHMA blends.

호작용 에너지를 구하였다. 낮은 온도에서 단상을 형성하는 PS/PCHMA 블렌드는 일반적인 고분자-고분자 블렌드와 마찬가지로 LCST 거동을 보였다. Fig. 2에는 조성에 따른 PS/PCHMA 블렌드의 상분리 거동을 나타내었다. 이전의 연구에서와 같이 열처리 기법으로 관찰된 상분리 온도를 스피노달 온도로 가정하였으며 이를 묘사하는 상태방정식 이론으로는 고분자-고분자 계의 상거동을 비교적 정확하게 묘사한다고 알려진 Sanchez-Lacombe의 상태방정식 이론을 이용하였다.²¹⁻²⁵ Sanchez-Lacombe의 lattice fluid theory에 의하면, 단위 부피당 자유에너지는 Flory-Huggins theory에서와 같이 non-combinatorial 항과 combinatorial 항으로 이루어지는데 이들 각각은 식 (4), (5)와 같이 주어진다.

$$g_{nc} = -\tilde{\rho}P^* + P\tilde{\nu} + RT\tilde{\nu}[1 - \tilde{\rho}] \ln(1 - \tilde{\rho})/\nu_0 + \tilde{\rho} \ln \tilde{\rho}/\nu^* \quad (4)$$

$$g_c = RT \sum_i \frac{\phi_i \ln \phi_i}{\tilde{v}_i} \quad (5)$$

여기에서 $\tilde{P} = P/P^*$, $\tilde{T} = T/T^*$, $\tilde{\rho} = 1/\tilde{\nu} = \rho/\rho^*$ 는 reduced properties를 나타내고 P^* , T^* , ρ^* , ν^* 는 characteristic properties를 나타내고, ϕ_i 와 ν_0 는 각 각 부피 분율과 vacant site의 부피를 나타낸다. ρ^* 는 0 K에서의 밀도 즉 자유부피가 0인 경우를 나타내어 $\tilde{\rho}$ 는 특정 온도, 압력 하에서의 밀도의 비를 나타내어 고분자 용액의 압축성을 나타낸다. 순수 성분에 대해서는 P^* 는 cohesive energy density를 나타내고 혼합물에서의 P^* 는 다음과 같이 표시된다.

$$P^* = \sum_i P_i^* \phi_i - \sum_{i,j} \Delta P_{ij}^* \phi_i \phi_j \quad (6)$$

위의 식에서 혼합물의 P^* 에서 혼합전 순수 성분의 P_i^* 를 빼면 혼합에 의한 characteristic pressure 변화 즉 순수한 상호작용 에너지의 변화를 구할 수 있고 이는 (6)식의 두 번째 항으로 나타나며 ΔP_{ij} 를 bare interaction energy density라 부른다. 상태방정식은 평형상태에서의 압력-부피-온도의 거동을 나타내는 식으로 자유에너지가 최소에 해당하는 조건 즉, $\delta g_p = 0$ 을 만족시키는 경우로 lattice fluid model의 상태방정식은 식 (7)로 표시된다.

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T}[\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}] = 0 \quad (7)$$

여기에서 r 은 고분자 사슬 길이와 관련된 항으로 분자량과는 $r = M P^*/RT^* \rho^*$ 의 관계가 있다. 식 (4), (5)로부터 스피노달 조건은 식 (8)과 같이 주어지며 각각의 항은 식 (9)~(11)에 나타내었다.

$$\frac{d^2 g}{d\phi^2} = g_{\phi\phi} - \frac{g_{\phi\phi}^2}{g_{\rho\rho}} = 0$$

$$g_{\phi\phi} = -2\tilde{\rho}\Delta P^* + RT \left(\frac{1}{r_1 \nu_1^* \phi_1} + \frac{1}{r_2 \nu_2^* \phi_2} \right) \quad (9)$$

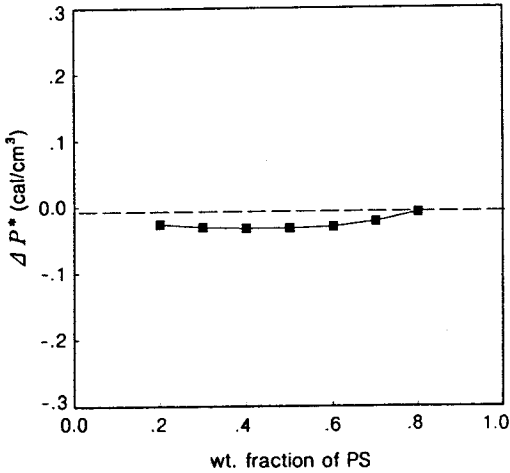


Figure 3. Interaction energy densities between PS and PCHMA.

$$g_{\phi\phi} = - \left[\epsilon_{11} - \epsilon_{22} - (1 - 2\phi_{21}) \Delta \epsilon_{12}^* \right] + \frac{kT}{\bar{\rho}} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (10)$$

$$g_{\phi\phi} = KT \left[\frac{2 \ln(1 - \bar{\rho})}{\bar{\rho}^3} + \frac{1}{\bar{\rho}^2(1 - \bar{\rho})} + \frac{(1 - 1/r)}{\bar{\rho}^2} \right] \quad (11)$$

여기에서 $g_{\phi\phi}$ 는 Flory-Huggins 이론에서와 같이 분자간의 순수한 상호작용 에너지와 combinatorial entropy 항으로 구성되어 있다. $g_{\phi\phi}$ 는 블렌드를 형성하는 고분자-고분자간의 용해도 파라메타 차와 관련된 항이며 $g_{\phi\phi}$ 는 블렌드의 압축성과 관련된 항이다. 식 (9)에는 characteristic properties 즉 P^* , T^* , r^* 와 분자량과 관련된 항, 블렌드의 밀도와 관련된 항, 상분리 온도, 상호작용 에너지 항을 포함하고 있다. 결국 블렌드를 구성하는 성분 사이의 상호작용 에너지는 블렌드의 상분리 온도, 각 고분자의 분자량, 블렌드의 조성 및 상분리 온도에서의 밀도 등을 식 (9)에 대입하면 구할 수가 있다.^{9,10,20,25} PS와 PCHMA의 characteristic properties (Table 3),^{9,27} 상분리 온도, 각 고분자의 중량 평균 분자량, 상태방정식으로부터 구한 상분리 온도에서의 밀도, 블렌드의 구성비에 관련된 값들을 식 (9)에 대입하여 구한 각 조성에서의 상호작용 에너지를 Fig. 3에 나타내었다. 상태방정식 이론에 의하면 상호작용 에너지는 각 고분자의 분자량과 블렌드의 조성에 상관없이 항상 일정해야 하지만 상태방정식 이론에서 고려하지 않은 분자 사슬 말

Table 3. Characteristic Parameters (210°C) & MW of Polymers

polymer	P^* (MPa)	T^* (K)	ρ^* (g/cm ³)	MW
PS	384.8	780.5	1.05565	193000
PMMA	506	735	1.25825	82000
PCHMA	442.9	735	1.1624	65000
MMA-CHMA 5	445.8	735	1.1668	173000
MMA-CHMA 15	451.7	735	1.1758	232000
MMA-CHMA 24	457.2	735	1.1840	197000
MMA-CHMA 33	462.6	735	1.1924	191000
MMA-CHMA 43	468.8	735	1.2018	186000
MMA-CHMA 60	479.6	735	1.2181	166000

단기의 구조, 말단기에 의해 생성되는 자유부피, 고분자간의 specific interactions 등의 인자들의 영향으로 고분자의 구성비에 따라 약간씩 차이가 있었다. 상태방정식 이론으로부터 구해진 PS와 PCHMA의 상호작용 에너지의 평균값은 -0.03 cal/cm³으로 0에 가까운 음의 값을 갖고 있다. 이렇게 구한 상호작용 에너지 값은 비교적 낮은 온도에서는 단상의 블렌드를 형성하다 온도가 증가하며 블렌드의 압축성의 증가 즉 excess entropy의 증가로 상분리가 일어나는 PS/PCHMA 블렌드의 상거동을 잘 묘사한다.

PS/MMA-CHMA 블렌드의 상호작용 에너지. MMA-CHMA 랜덤 공중합체의 CHMA 함량 변화에 따른 PS와의 상용성 변화를 관찰하기 위하여 다양한 조성의 MMA-CHMA 랜덤 공중합체를 제조한 후 이를 PS와 블렌드하여 상거동을 조사하였다. PS를 MMA-CHMA 랜덤 공중합체와 블렌드한 경우 MMA-CHMA 랜덤 공중합체내의 MMA 함량이 60 wt% 이하에서는 단상의 블렌드를 형성하였으나 MMA 함량이 60 wt% 이상에서는 두 상을 형성하였다. Fig. 4에 나타난 것처럼 PS/MMA-CHMA 블렌드도 역시 일반적인 고분자 블렌드가 나타내는 LCST 거동에 의한 상분리 거동을 보였다. PS/MMA-CHMA 블렌드 조성을 5/5로 고정시키고 상분리 거동을 관찰한 결과 (Fig. 5) 랜덤 공중합체내의 CHMA 함량이 약 20 wt% 부근에서 가장 높은 상분리 온도를 나타내었다. 이는 binary interaction model이 묘사하는 것과 같이 상용성이 가장 좋은 공중합체내의 공단량체내의 함량이 존재하는 것을 나타낸다. PS/MMA-CHMA 블렌드의 경우 최적의 상

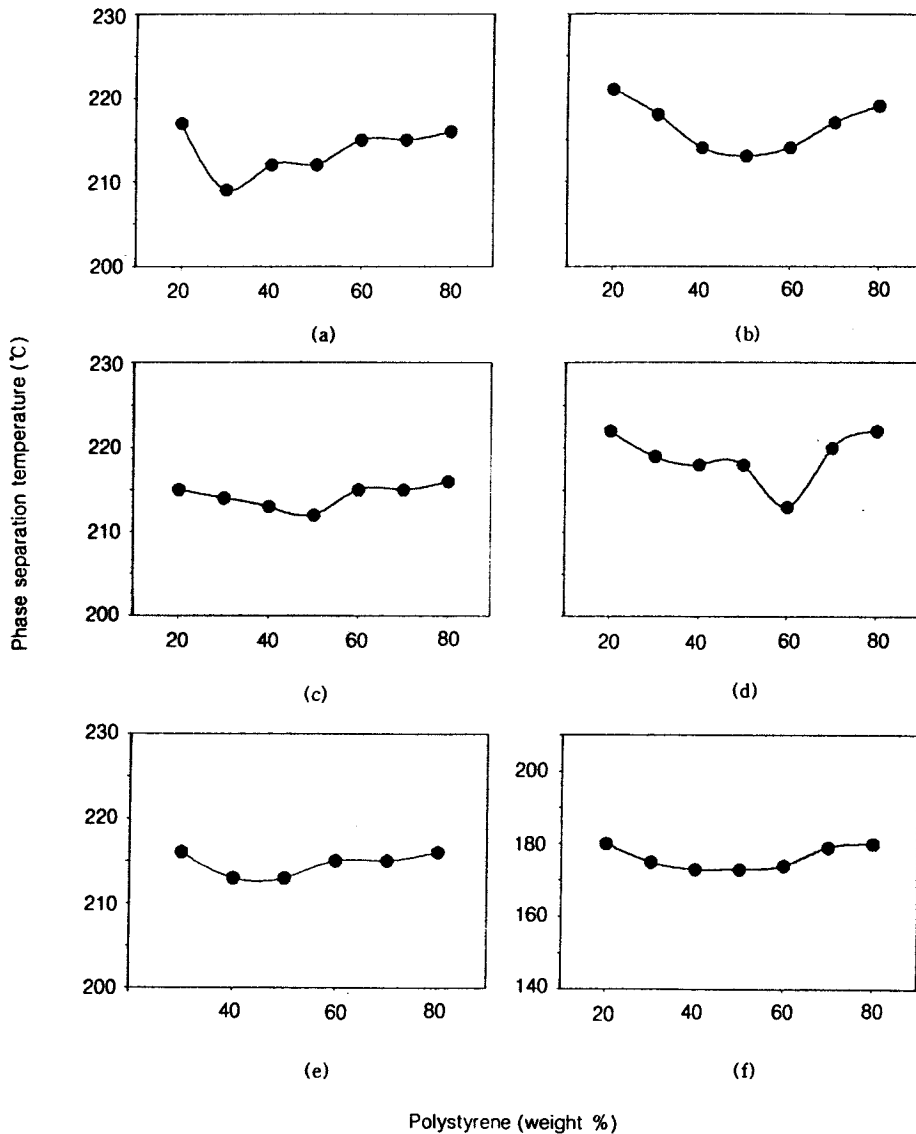


Figure 4. Phase separation temperature of PS blends with various MMA-CHMA random copolymers; (a) PS/MMA-CHMA(5/95); (b) PS/MMA-CHMA(15/85); (c) PS/MMA-CHMA(24/76); (d) PS/MMA-CHMA(33/67); (e) PS/MMA-CHMA(43/57); (f) PS/MMA-CHMA(60/40).

용성은 MMA-CHMA 공중합체내의 CHMA 함량이 약 15 wt%일 때 나타난다. 일정 조성의 MMA-CHMA 공중합체와 PS의 상분리 온도를 앞서 PS/PCHMA 블렌드에서와 같은 방법으로 각 조성에서 블렌드 상호작용 에너지를 구한 후 이를 평균하는 방법으로 여러 가지 MMA-CHMA 공중합체들과 PS

간의 평균 상호작용 에너지를 구하여 Fig. 6에 나타내었다.

PS/PMMA 블렌드의 상호작용 에너지. PS와 MMA-CHMA 랜덤 공중합체 사이의 상호작용 에너지에 관한 식을 조성에 관한 2차식으로 나타내면 다음과 같다.

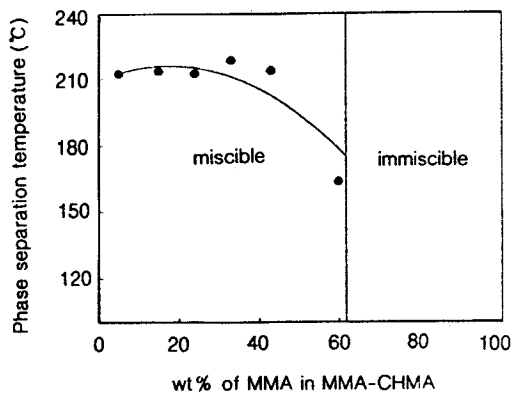


Figure 5. Miscibility windows of PS/MMA-CHMA blends.

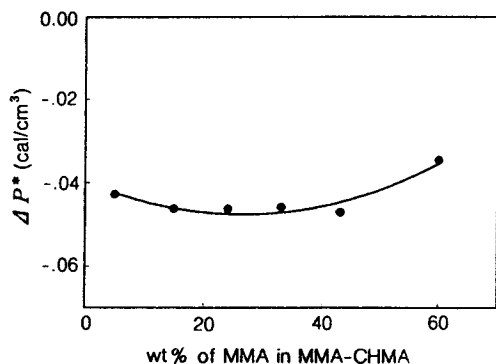


Figure 6. Interaction energy density between PS and MMA-CHMA random copolymers.

$$\begin{aligned} \Delta P^* &= \Delta P^*_{\text{MMA-CHMA}} \phi^2 + \\ & (\Delta P^*_{\text{CHMA-S}} - \Delta P^*_{\text{MMA-CHMA}} - \Delta P^*_{\text{CHMA-S}}) \phi \\ & + \Delta P^*_{\text{CHMA-S}} \end{aligned} \quad (12)$$

위의 식과 이미 구한 $\Delta P^*_{\text{CHMA-S}}$, 여러 조성의 $\Delta P^*_{\text{S-(MMA-CHMA)}}$, 값으로부터 Fig. 7과 같이 비선형 회기 분석법 (nonlinear regression analysis)을^{20,21} 이용하여 $\Delta P^*_{\text{MMA-CHMA}}$, $\Delta P^*_{\text{S-MMA}}$ 를 구하였다. 그 결과 MMA와 CHMA간의 상호작용 에너지는 0.2 cal/cm², styrene과 MMA간의 상호작용 에너지는 0.12 cal/cm³으로써 양의 값을 얻었고, 이를 통해서 PS/PMMA 블렌드와 PMMA/PCHMA 계는 전 온도 영역에서 두 상을 형성하는 비상용성 블렌드임을

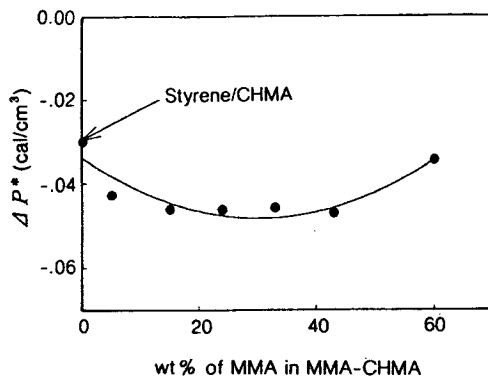


Figure 7. Total interaction energy density between PS and MMA-CHMA random copolymer.

정량적으로 알 수 있다.

상용화제를 이용한 블렌드의 상용성 제어. 두 상을 형성하는 고분자 블렌드에서 평형 상태에서의 분산상의 크기는 두 상을 이루는 계면장력에 의해서 결정되어진다. 고분자-고분자간의 상호작용 계수, 분자량, 평형 상태의 온도 등에 의해 결정되어지는 계면장력과 최종 블렌드의 구조 즉 분산상의 크기 및 분산도의 관계 규명을 위해서 본 실험에서는 우선 평형 상태의 분산상의 크기를 image analyzer를 이용하여 측정하였다. 일반적으로 블렌드에 적절한 상용화제를 첨가하면 상용화제의 첨가량이 증가함에 따라 분산상의 크기가 감소하지만 일정량 이상에서는 분산상의 크기 변화가 관찰되지 않는다. Fig. 8에 PS/PMMA = 18/82인 블렌드에 0.1 phr에서 0.2 phr 간격으로 0.9 phr까지 S-*b*-MMA18의 상용화제를 첨가하여 분산상의 변화를 image analyzer로 관찰한 사진을 나타내었다. Fig. 9에서는 수평균 분산상의 크기 변화를 나타내었다. PS/PMMA 블렌드의 경우 상용화제 함량이 0.1 phr까지는 급격히 감소하다 이후 상용화제의 함량을 증가시키면 분산상의 크기가 일정한 값으로 수렴하였다. 여러 조성에서 PS/PMMA 블렌드를 제조하여 분산상의 크기 변화를 관찰한 결과도 PS/PMMA = 18/82 조성에서의 블렌드와 유사한 결과를 나타내었다.

기체 투과 특성. SMMA 랜덤 공중합체의 가스 투과도는 Fig. 10에 나타난 것처럼 각 구성 성분의 투과 특성을 선형적으로 연결한 additive 특성을 따르는 경향을 보인 반면 두 상을 형성하는 PS/PMMA

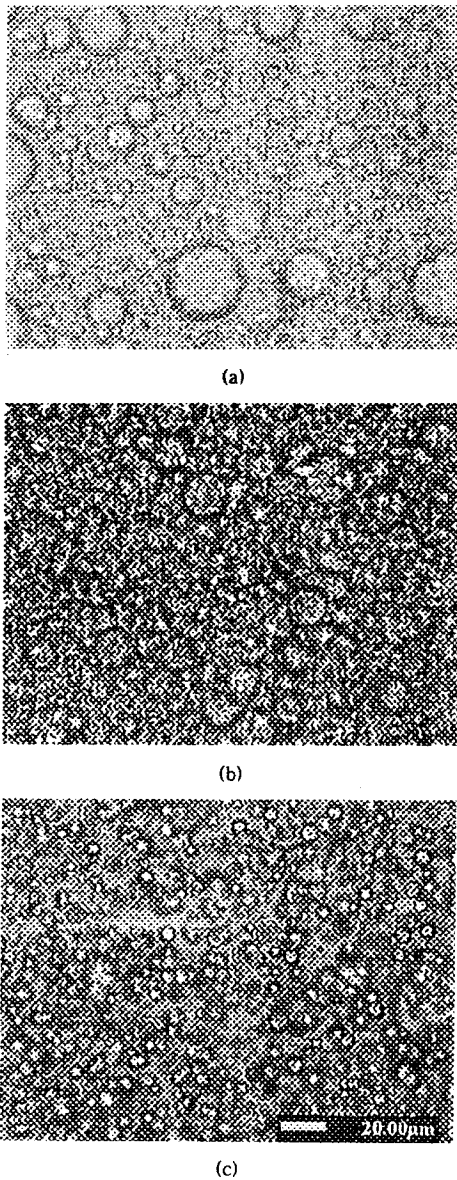


Figure 8. Morphology control of PS/PMMA=18/82 blend using S-*b*-MMA18 copolymer; (a) without block copolymer, (b) 0.1 phr, and (c) 0.7 phr.

블렌드는 직선에서 positive deviation을 나타내었다. 분리막의 기체 투과도는 용해도와 확산도의 곱으로 표시된다. 공중합체와 블렌드의 확산도를 time-lag 방법으로 각각 결정하고 용해도를 구한 결과 같은 조성의 공중합체와 블렌드의 용해도는 동일한 반

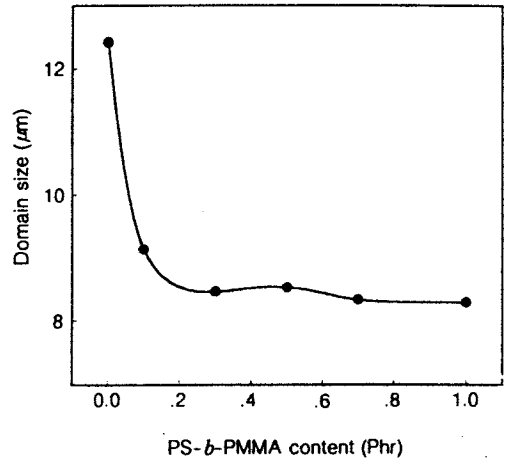


Figure 9. The change of domain size of PS/PMMA = 18/82 as a function of S-*b*-MMA18 copolymer content.

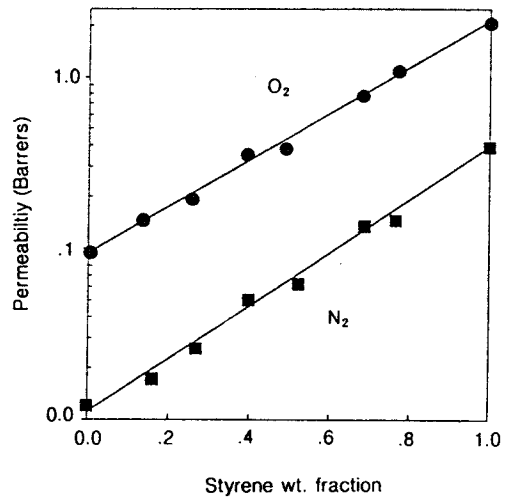


Figure 10. Permeation behavior of SMMA random copolymer.

면 확산도에서 차이를 보였다, 즉 공중합체와 블렌드의 투과도 차는 용해도보다는 상호작용 에너지 변화에 의한 자유부피 차에 기인한 확산 계수의 차에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 11과 Fig. 12에는 PS/PMMA 블렌드에 상용화제를 첨가해 블렌드의 상용성을 변화시킬 때 나타나는 산소와 질소의 기체투과도 변화를 같은 조성의 공중합체와 비교하여 나타내었다. 블렌드의 분산

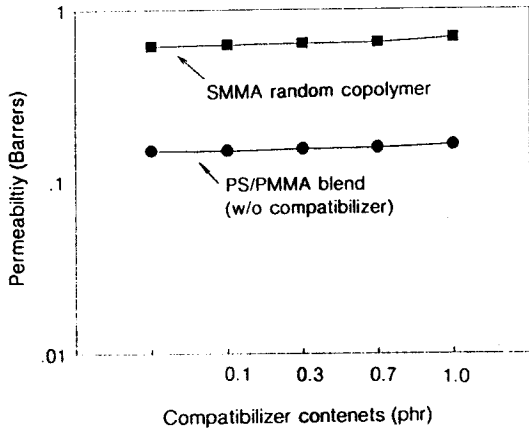


Figure 11. O₂ gas permeation behavior of SMMA and PS/PMMA blends with S-*b*-MMA(—■—: 63/37, —●—: 18/82).

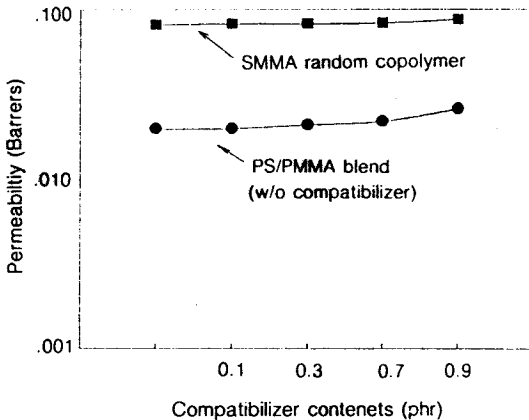


Figure 12. N₂ gas permeation behavior of SMMA and PS/PMMA blends with S-*b*-MMA(—■—: 63/37, —●—: 18/82).

상의 크기가 감소할수록 즉 상용성이 증가할수록 기체 투과 특성이 공중합체에 접근해 감을 알 수 있다.

PS/PMMA 블렌드의 상호작용 에너지가 0.12 cal/cm³에서 상용화제 첨가에 따라 감소함으로 인해 자유부피가 감소하고 이에 따라 고분자 사슬의 미세 운동이 제한되어 기체 투과도가 감소되어 공중합체의 기체 투과도로 접근해간다. 이후의 연구에서는 상용화제의 첨가에 따른 고분자간의 계면장력 변화를 IFR법 (imbedded fiber retraction method) 등으로 측정하여 분산상의 크기, 기체 확산도, 계면장력,

상호작용 에너지의 정량적 상관 관계를 규명할 예정이다.

결론

PS와 PMMA 블렌드의 상호작용 에너지를 상분리 온도 및 binary interaction model과 결합된 상태방정식 이론을 이용하여 정량화한 후 블렌드에 상용화제를 첨가하여 상용성 조절에 따른 기체 투과 특성 변화를 S-MMA 공중합체와 비교 분석하였다. Binary interaction model을 기초로하여 PS와 MMA 단량체로 포함한 공중합체를 이용하여 단상의 블렌드를 제조하였다. 분산상 크기 분석을 통하여 공단량체로 CHMA를 선택하여 PS와 PMMA 간의 상호작용 에너지는 계산한 결과 0.12 cal/cm²으로 정량화 되었다. 두 상을 형성하는 PS/PMMA 블렌드의 상용성을 PS-*b*-PMMA 블록 공중합체로 조절할 때 분산상의 크기는 상용화제의 함량이 0.1 phr일 때까지는 급격히 감소하다 그 이상 첨가하며 일정한 크기로 수렴하였다. PS/PMMA 블렌드의 상용성을 조절할 때 나타나는 기체 투과 특성 변화를 같은 구성 성분을 갖는 SMMA 랜덤 공중합체와 비교하였다. SMMA 공중합체의 기체 투과 특성은 각 구성 고분자의 기체 투과 특성을 선형으로 연결한 additive 특성을 따르는 반면 PS/PMMA 블렌드는 additive 특성에서 positive deviation을 보였다. 이는 기체의 고분자에 대한 용해도 차이보다는 상호작용 에너지 변화에 따른 확산도 차이에 기인한 것임을 알 수 있었다. PS-*b*-PMMA 블록 공중합체를 상용화제로 사용하여 상용성을 향상시킨 결과 블렌드의 기체 투과도가 점차 감소하여 SMMA 랜덤 공중합체의 기체 투과 특성에 근접해감이 관찰되었으며 이는 상용성이 향상됨에 따라 상호작용 에너지가 감소하여 블렌드의 자유부피와 고분자 사슬의 미세 운동이 랜덤 공중합체와 비슷해짐을 알 수 있었다

감사의 글: 본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비(신소재)에 의하여 연구되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. I. L. M. Robeson, *J. Memb. Sci.*, **62**, 165 (1991).
2. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 2 (1995).
3. J. Sax and J. M. Ottino, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 165 (1983).
4. J. M. Ottino and N. Shah, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 153 (1984).
5. J. Sax and J. M. Ottino, *Polymer*, **26**, 1073 (1985).
6. D. R. Paul, J. W. Barlow, and H. Keskkular, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 12, p. 399, John Wiley & Sons, NY, 1988.
7. T. A. Callaghan and D. R. Paul, *Macromolecules*, **26**, 2439 (1993).
8. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer* **25**, 487 (1984).
9. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 2089 (1992).
10. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 4941 (1992).
11. D. R. Paul, *J. Membrane Sci.*, **18**, 75 (1984).
12. H. B. Hopfenberg and D. R. Paul, "Polymer Blends", vol. I, chap. 10, eds. by D. R. Paul and S. Newman, Academic, New York, 1978.
13. B. G. Ranby, *J. Polym. Sci. Symp.*, **51**, 89 (1975).
14. J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1173 (1985).
15. J. S. Chiou and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2935 (1987).
16. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", 2nd Ed., Oxford, New York, 1990.
17. J. B. Kinsinger, J. S. Bartlett, and N. H. Rauscher, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 529 (1962).
18. J. Comyn, "Polymer Permeability", Elsevier Appl. Sci. Pub., New York, NY, 1980.
19. D. R. Paul, *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 977 (1995).
20. C. K. Kim D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 1630 (1992).
21. I. C. Sanchez, "Polymer Blends", vol. 1, chapter 3-4, eds. by D. R. Paul and S. Newman, Academic Press, New York, 1978.
22. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 71 (1977).
23. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *Macromolecules*, **11**, 1145 (1978).
24. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976).
24. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2568 (1976).
25. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 4929 (1992).
26. P. A. Rodgers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1061 (1993).