

PC/PMMA계 블렌드의 기체투과성

민 경 은 · 서 원 영

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1992년 3월 20일 접수)

Gas Transport Properties in PC/PMMA Blends

K. E. Min and W. Y. Seo

Department of Polymer Science, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received March 20, 1992)

요 약 : 폴리카보네이트와 폴리메타크릴산메틸과의 블렌드를 제조하고 시차주사열량분석계, 구름점 및 기체투과도를 측정하여 상용성을 확인하였다. 블렌드는 테트라히드로푸란을 용매로 써서 용액주조하였고, 이들은 전 조성에 걸쳐 상용성을 보임을 알았다. 헬륨, 수소, 산소, 질소, 알곤 및 탄산가스에 대한 투과도는 35도, 1 내지 2 기압하에서 측정하였다. 투과계수들은 일반적인 블렌드계에서 볼 수 있는바와는 달리 반대수 함수에 의한 가감법칙으로부터 약간의 양(+)의 편차를 나타내었고, 이러한 결과들을 자유부피 모델로서 해석한 결과 비교적 잘 일치하였다.

Abstract : The miscibility of bisphenol-A type polycarbonate, PC, with poly (methyl methacrylate), PMMA, has been examined using differential scanning calorimeter(DSC), cloud point determination, and gas permeation. It was founded that PC/PMMA films casted from tetrahydrofuran solution exhibit single-phase structure over the entire range of blend composition. The permeability, solubility, and diffusivity for He, H₂, O₂, N₂, Ar and CO₂ were measured at 35°C under 1 to 2 atmosphere. Gas permeability coefficients were slightly higher than those calculated from the semi-logarithmic additivity rule. These results were rationalized in terms of free volume theory.

서 론

고분자 막(membrane)을 이용하는 물질의 분리기술은 원리 및 공정의 간편성, 省 energy 특성등으로 인하여 분리, 정제, 농축, 회수등과 관련된 모든 산업분야에 선택적으로 이용되므로써 품질관리 및 생산공정의 합리화에 직접적인 기여를 하고있다.¹ 이러한 막 분리기술은 막 자체의 재질, 상태, 구조등의

물리화학적 특성과 분리대상 물질의 상태, 선택성, 크기등의 물리적특성 또는 추진력(driving force)의 종류에 따라 정밀여과막, 한외여과막, 역삼투막, 투석막, 기체분리막, 투과증발막, 전기영동막등으로 분류된다.²

분리대상 물질이 기체인 경우에는 주로 균일계 고분자막이 이용되며, 이때 막재료의 특성은 분리특성과 직결되므로 선택성(분리도)이 큰 막재료를 선정

하기 위한 많은 연구결과가 발표되고 있다.^{3~22} 특히 최근에는 막재료로서 특수한 화학구조를 갖는 단독 중합체는 물론 고분자 복합체 또는 고분자 블렌드계를 이용한 연구까지 다양하게 수행되고 있으며, 이 중에서 블렌드는 경제적 이유외에도 투과막의 투과 특성을 예측할 수 있는 장점이 있어 많은 관심을 끌고 있다.^{8~15} 한편 폴리카보네이트(PC)와 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)를 구성성분으로 하는 PC/PMMA 블렌드는 평형에서 상용성을 나타내는 것으로 보고되고 있으며,^{23,24} 조성에 따라서는 기계적강도가 특히 우수한 영역이 나타나는 것으로 알려져 있는 매우 흥미로운 소재이다.

본 연구에서는 PC/PMMA의 조성을 변화시키면서 몇가지 블렌드를 제조하고 이들 다성분계 투과막에 대한 헬륨(He), 수소(H₂), 산소(O₂), 질소(N₂), 탄산가스(CO₂), 및 알곤(Ar)에 대한 기체투과특성을 조사하였다.

실 험

고분자화합물 및 용매

본 연구에서 사용한 PC, PMMA의 제반 물성치 및 공급원에 대한 자료를 Table 1에 나타내었다. 한편 투과장치의 보정을 위하여 사용한 PC sheet는 미국 General Electric사에서 압출성형하여 제조한 중량평균 분자량이 35,800인 Lexan[®]이었다.

블렌드 제조에는 염화메틸렌 (CH₂Cl₂, Merck, Germany)과 테트라히드로푸란(THF, Aldrich Chemical, USA)을 용매로 사용하였다.

투과막의 제조

PMMA의 경우에는 무정형(amorphous)상태의 투과막이 쉽게 얻어졌으나, PC의 경우에는 용매에 의한 결정화현상 (solvent-induced crystallization)이 관찰되었으므로 약 50℃까지 승온된 유리관상에서 용액주조하여 균일한 두께의 무정형 투과막을 제조하였다. PC/PMMA 블렌드에 의한 투과막은 THF로써 제조하였고, 모든 필름은 상온에서 24시간이상 자연건조시키고 다시 진공건조기내에서 블렌드의 예상 유리전이온도보다 10도가량 높은 온도에서 3일이상 진공건조시키고 열분석 장치로써 잔존용매가 없음을 확인한 뒤 기체투과 특성을 조사하였다.

열적특성 조사

유리전이온도는 data 처리장치가 장착된 Differential Scanning Calorimeter (DSC : Dupont 2000 Thermal Analyzer)를 사용하여 측정하였다. 시료는 0℃에서 200℃까지 20℃/min의 heating rate로 first heating 한후 열음을 사용하여 0℃로 quenching 하였다. 유리전이온도로는 second heating시 heat capacity 변화(ΔC_p)의 중간점(mid-point)을, 최저임계용액온도(Lower Critical Solution Temperature : LCST)현상에 의한 상분리온도(cloud point)의 측정은 전술한 방법²⁵에 따라 행하였다.

투과도 측정

헬륨, 수소, 산소, 질소, 알곤 및 탄산가스에 대한 기체투과특성은 D. R. Paul 교수의 협조를 얻어 본 실험실에서 조립제작한 투과장치를 사용하여 상압(5 Kg/cm² 이하)하, 35±0.3℃에서 측정하였다. 이때 pressure transducer를 통한 하류부의 압력은 IBM

Table 1. Polymers Used in This Study

Acronym	Polymer	Tg(°C) ^{a)}	MW ^{b)} Information	Source
PC	Polycarbonate	138	$\bar{M}_n = 13,300$ $\bar{M}_w = 34,200$	General Electric Lexan [®] 101-131
PMMA	Polymethyl- methacrylate	105	$\bar{M}_n = 52,900$ $\bar{M}_w = 105,400$	Rohm & Haas Co. Plexiglas [®] V-811

^{a)} Measured in our laboratory by DSC.

^{b)} Supplied by manufacturer.

AT급 personal computer에 자동입력시키고 모든 데이터는 Quattro Pro 3.0 software로써 처리하였다. 투과장치의 개략적인 형태는 Fig. 1과 같으며, 투과 실험에는 한국가스 및 유니온가스에서 공급한 초고 순도의 기체들을 사용하였다.

결과 및 고찰

상 평형성(Phase Behavior)

PC/PMMA 블렌드는 사용한 용매 종류에 따라 상용성이 달라지는 것으로 보고되어 있다. Chiou등은 CH_2Cl_2 또는 THF로부터 용액주조된 블렌드는 상용성을 갖지않으며, PC/PMMA혼합물의 THF용액을 헵탄에 침전시켜 제조한 블렌드는 전조성에 걸쳐 상용성을 나타낸다고 보고하였다.²⁴ 그러나 이러한 방법으로는 분말(fibrous powder)상태의 블렌드가 제조되므로 균일상의 투과막을 얻는 방법으로는 적절하지 않다. 반면 Kyu등은 THF를 용매로 사용하더라도 얇은($5\mu\text{m}$) 필름의 경우 주조(casting)온도를 적절히 조절하면 상용성을 갖는 블렌드가 얻어짐을 보였다.²⁶ 본 실험에서는 Kyu의 방법을 사용하되 용매의 휘발속도를 적절히 조절하므로써 두께 50~150 μm 의 투명한 필름을 얻었다.

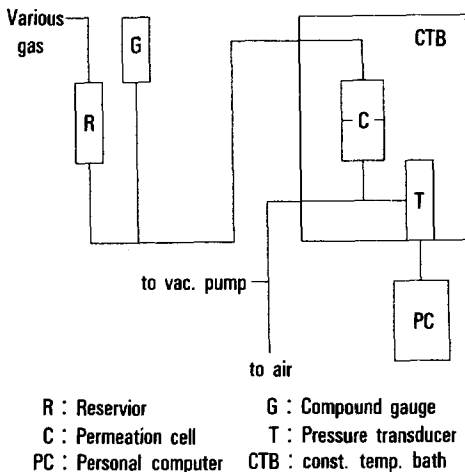


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

Fig. 2에는 용매를 변화시켜 제조한 몇가지 투과막의 DSC 열분석결과를 나타내었다. 염화메틸렌으로부터 용액주조된 블렌드는 조성과 관계없이 1차 scan시 두개의 Tg를 갖고있음을 볼 수 있으며, 이것은 PC 및 PMMA가 별개의 domain을 형성함을 의미한다. 한편 Fig. 3의 열분석 결과에 의하면, THF 용매의 건조속도를 조절하여 제조한 용액주조 블렌드 투과막은 하나의 Tg만 보일뿐아니라 용융흡열 peak 또한 나타나지 않는다. 이로써 무정형의 균일상 다성분계 투과막이 제조되었음을 알 수 있다.

Fig. 4에는 PC와 PMMA의 조성을 변화시키면서 THF 용매를 사용하여 제조한 블렌드들의 Tg 결과를

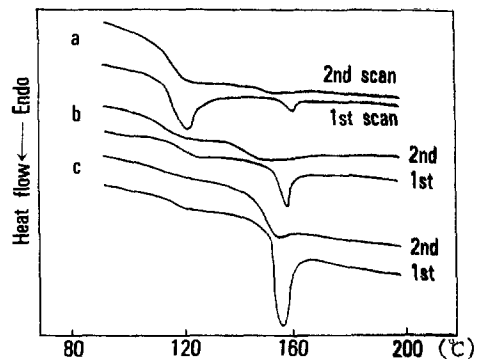


Fig. 2. DSC thermograms for PC/PMMA blends. (a) 90wt% PC/10wt% PMMA ; (b) 50wt% PC/50wt% PMMA ; (c) 10wt% PC/90wt% PMMA.

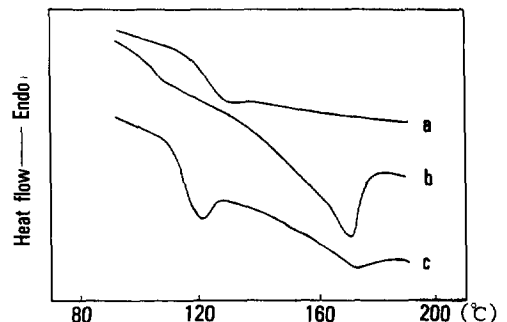


Fig. 3. First heat DSC thermograms for PC/PMMA (50 : 50) blends casted from THF solvent. (a) casted at 50°C ; (b), (c) casted at room temperature.

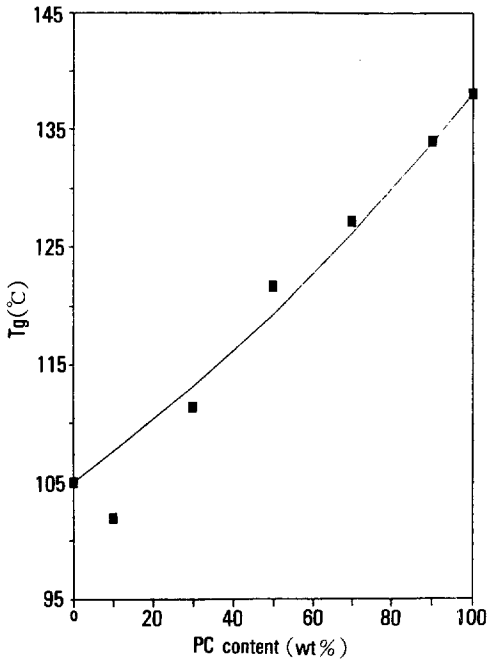


Fig. 4. Glass transition temperatures by DSC for PC/PMMA blends casted from THF.

나타내었다. PC/PMMA계 투과막은 전 조성에 걸쳐 단 하나만의 Tg를 가지고 있으며, 흡열 peak가 관찰되지 않았으므로 본 실험에서 제조한 PC/PMMA 투과막은 조성에 무관하게 완전히 균일한 무정형임을 알았다.

Fig. 5에는 optical method로 투과막의 cloud point를 측정하고 이미 보고된 보문들의 결과와 비교하였다. 본 실험에서 제조된 투과막은 Kyu등이 수행한 연구에서와같이 동일한 THF 용매를 사용하였음에도 불구하고, 구름점은 전반적으로 약 60°C가량 낮았으며, 오히려 THF 용매 heptane 비용매를 사용한 Chiou등의 결과와 유사하였다. 이것은 레이저를 이용한 Kyu등의 결과와는 측정방법의 차이가 있을뿐만 아니라 Chiou등 및 본 실험에서 사용한 PMMA의 분자량($\bar{M}_w=105400$) Kyu가 사용한 것($\bar{M}_w=85000$)보다 높기때문인 것으로 해석된다.

이상의 결과로서 THF를 용매로 사용하는 경우 PC/PMMA 블렌드는 용매의 건조속도등을 조절하면, 평형에서 전조성에 걸친 상용성(equilibrium

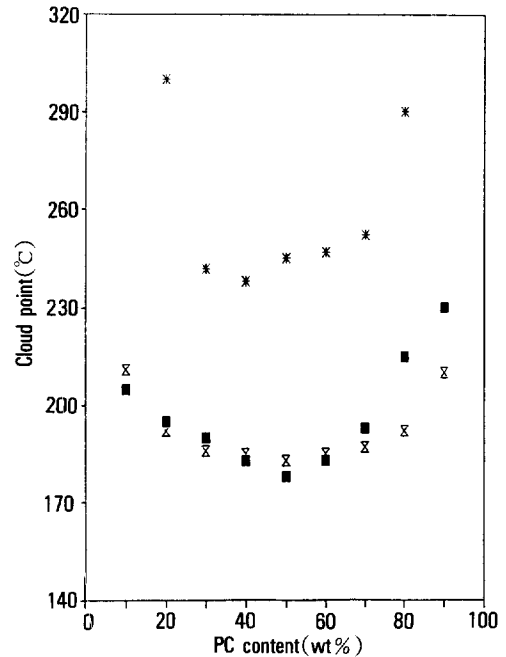


Fig. 5. Cloud points for PC/PMMA blends(■). Data from Chiou²⁴(⊗), and Kyu²⁶(×).

miscibility)을 나타내며, 170°C까지는 열적으로 안정한 상평형성을 가짐을 알 수 있었다.

투과장치의 보정

본 실험에 사용한 투과장치는 새로이 제작된 것이므로 투과도 측정의 관건이되는 하류부의 부피를 정확히 보정할 필요가 있었다. 이를 위해서 투과도를 정확히 알고있는 재료의 투과도를 새로운 장치로써 수차례 측정하고, 이들값을 토대로 하류부의 부피를 보정하는 방법을 택하였다. 본 실험에서 사용한 PC 및 PMMA의 투과특성에 관해서는 상세히 연구되어 있으므로 이들을 표준시료로 사용하였다.

Table 2에는 본 실험에서 사용한 고분자물질의 투과특성을 기체의 종류와 관련시켜 나타내었다. Koros등은⁷ He에 대한 겉보기(apparent) 확산계수 및 용해계수를 구하기 위하여 매우 두꺼운 투과막을 사용하고 몇몇 기체에 대해서는 흡착실험을 통하여 D, S를 결정하였으나, 본 실험에서는 상대적으로 얇은 막을 써서 time lag법으로 이 값들을 결정하였기에 모든 결과가 Koros의 결과와 완전히 일치하지는 않

Table 2. Gas Sorption and Transport Properties for PC at 35°C⁷

		He	O ₂	N ₂	CO ₂
$P \times 10^{10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}} \right)$	Koros	13.6	1.484	0.289	6.0
	This work	—	1.387	0.274	6.38
$D \times 10^8 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$	Koros	645	5.61	1.81	3.09
	This work	—	5.7	2.1	—
$S \times 10^2 \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^3 \text{ atm}} \right)$	Koros	1.6	20.1	12.0	147.5
	This work	—	18.5	9.9	—

왔다. 그러나 수차례 반복실험을 통하여 거의 실험 오차 범위내의 값을 얻고 이것을 토대로 투과장치를 보정하였다.

투과도-투과 및 확산계수

Paul²⁷은 실험결과들을 토대로 균일상 다성분고분자막을 통한 기체투과성은,

$$\ln P = V_1 \ln P_1 + V_2 \ln P_2 \quad (1)$$

단 V_1, V_2 : volume fraction

P_1, P_2 : permeability

로 나타낼 수 있음을 보였다. 상용성을 갖는 고분자 블렌드에 있어서 기체투과도는 식(1)과 거의 일치하는 선형관계(linear relationship)를 나타내며, $\ln P$ 와 V 와의 관계가 S자 형태의 관계를 가지게 될 때에는 비상용성(immiscible) 블렌드계를 형성하는 것으로 알려져 있다.⁹

본 실험에서 사용한 모든 기체들의 기체투과도를 semi-logarithm으로 plot하여 Fig. 6부터 8까지에 나타내었다. Fig. 6~8에서의 투과도는 식(1)로 예측되는 값에 대해 모두가 양(positive)의 편차를 보였다. 또한 time lag법을 이용하여 측정된 몇가지 기체들에 대한 길보기 확산계수(Da)를 Fig. 9에 나타내었다. 확산계수 또한 투과계수의 경우와 같이 직선관계로부터 거의 양(+)의 편차를 나타냄을 볼 수 있다. 이러한 경우는 혼하지는 않으나, 이러한 경향은 자유부피에 관한 이론식으로써 설명이 가능하다.

즉 Lee²⁸가 보고한 자유부피모델에 의한 투과도는 (2)식과 같으며,

$$P = A e^{-B/(V-V_0)} \quad (2)$$

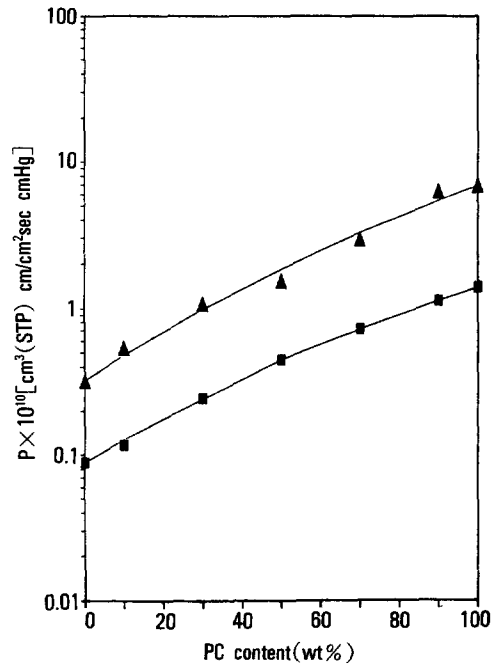


Fig. 6. Semi-logarithmic plot of CO₂(▲) and O₂(■) permeabilities at 35°C vs. volume fraction of PC/PMMA blends.

여기서 A, B : 특정 기체에 대한 상수

V : 고분자의 고유부피(specific volume)

V_0 : 고분자 주쇄에 의해 점유된(occupied)부피

다성분계 균일상 고분자막의 경우, 총괄 자유부피는 (3)식으로 표시되고,

$$(V-V_0) = \phi_1(V-V_0)_1 + \phi_2(V-V_0)_2 + \Delta V_{\text{mix}}(\phi_1) \quad (3)$$

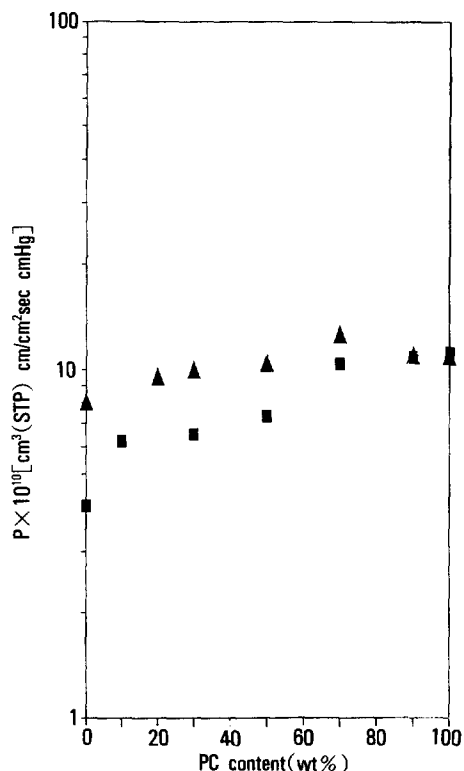


Fig. 7. Semi-logarithmic plot of He(▲) and H₂(■) permeabilities at 35°C vs. volume fraction of PC/PMMA blends.

ϕ_i : i 성분 고분자의 부피분율
 ΔV_{mix} : 혼합시의 부피변화

(3)식에서의 마지막항을 무시할수 있는 경우에는 투과도는 (4)식이 된다.

$$\ln(P/A) = \left[\frac{\phi_1}{\ln(P_1/A)} + \frac{\phi_2}{\ln(P_2/A)} \right]^{-1} \quad (4)$$

블랜드 구성성분간의 인력이 거의없어 혼합시의 부피변화 즉 $\Delta V_{mix}(\phi_1)$ 항을 무시한 (4)식으로부터는 단순혼합법칙에 의한 (1)식과는 달리 양(+)의 편차가 나타난다. 만일 $\Delta V_{mix}(\phi_1)$ 항을 무시할수 없는 경우, 즉 혼합시의 부피변화가 비교적 큰 계의 경우에는,

$$\zeta(\phi_1) = \exp [B \Delta V_{mix}(\phi_1) / (V - V_0)^2] \quad (5)$$

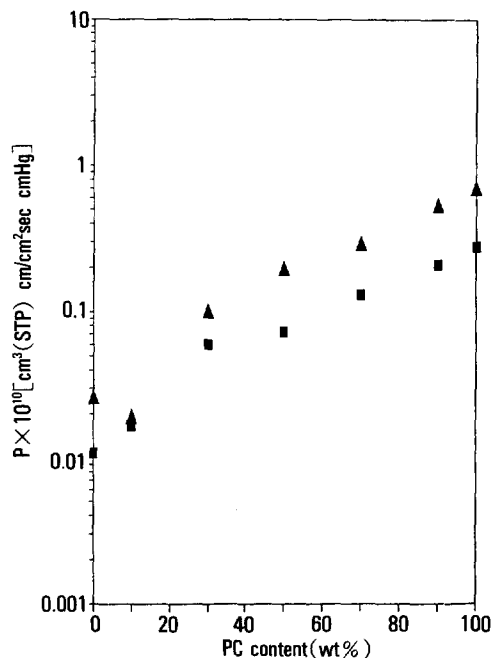


Fig. 8. Semi-logarithmic plot of Ar(▲) N₂(■) permeabilities at 35°C vs. volume fraction of PC/PMMA blends.

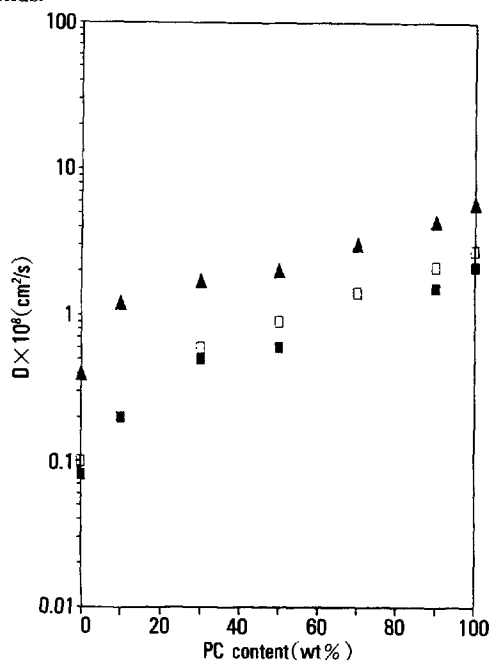


Fig. 9. Semi-logarithmic plot of O₂(▲), Ar(□) and N₂(■) apparent diffusion coefficients at 35°C vs. volume fraction of PC/PMMA blends.

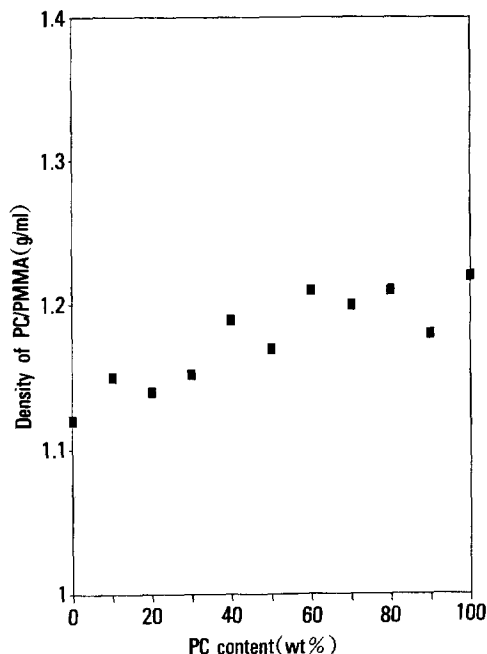


Fig. 10. Densities of PC/PMMA blends at 23°C.

(5)식의 관계로부터 고분자화합물의 혼합시 부피가 늘어날 때는 $\zeta > 1$ 이, 부피가 줄어든 경우에는 $\zeta < 1$ 이 됨을 알 수 있다.

이러한 두가지 형태의 편차에 대한 적용여부를 확인하기 위하여, 양의 편차를 나타내는 것으로 알려진 산소 및 탄산가스에 대하여 투과도를 계산하고 이들 결과를 Fig. 6에 실선으로 표시하였다. Fig. 6에서 실험적으로 실측된 결과와 계산치가 거의 일치하는 것은 본 실험에 사용한 PC/PMMA 블렌드의 투과도는 자유부피 이론을 따른다는 사실과, 이들 블렌드계는 혼합시에 부피변화를 거의 무시할수 있음을 의미한다. 또한 이것은 식 (5)의 관계에서 $\zeta=1$ 이 되며, 두가지 구성성분간의 인력효과가 거의없는 계임을 알 수 있다. 이러한 사실을 보다 명확히 확인하기 위해서 조성변화에 따른 블렌드의 밀도를 측정하고 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 실험데이터가 일부 흩어져 있으나 실험오차등을 감안할때 거의 직선상에 위치하는 것으로 볼 수 있으며, 이는 PC/PMMA 블렌드계에서는 식 (3)의 마지막 항 $\Delta V_{\text{mix}}(\phi_1)$ 을 무시한 상기 고찰이 무리가 없음을 보여준다.

이 연구는 1990년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 지방대육성 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Cabasso in H. F. Mark et al. ed., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., Vol. 9, pp. 509-579, Wiley-Interscience, New York, 1987.
2. D. R. Paul and G. Morel in M. Grayson, ed., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd. Ed., Vol. 15, pp. 92-131, Wiley-Interscience, New York, 1981.
3. K. E. Min and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1021 (1988).
4. W. J. Koros, D. R. Paul, and A. A. Rocha, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 687 (1976).
5. W. J. Koros, A. H. Chan, and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **2**, 165 (1977).
6. T. A. Barbari, W. J. Koros, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 709 (1988).
7. N. Muruganandam, W. J. Koros, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1399 (1987).
8. J. S. Chiou and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2935 (1987).
9. J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1173 (1985).
10. P. Masi, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **20**, 15 (1982).
11. J. S. Chiou and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4793 (1986).
12. Y. J. Shur and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2143 (1975).
13. Y. J. Shur and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3105 (1976).
14. Y. J. Shur and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3121 (1976).

15. W. E. Preston, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 845 (1984).
16. L. Jia and J. Xu, *Polym. J.*, **23**, 417 (1991).
17. Y. Maeda and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1005 (1987).
18. R. T. Chern and N. F. Brown, *Macromolecules*, **23**, 2370 (1990).
19. A. C. Puleo, N. Muruganandam, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **27**, 2385 (1989).
20. W. J. Koros and D. R. B. Walker, *Polym. J.*, **23**, 481 (1991).
21. Z. Yan and Y. K. Kao, *J. Membr. Sci.*, **42**, 147 (1989).
22. P. C. Raymond and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2097 (1990).
23. K. E. Min, D. H. Lee, and H. M. Jung, *Polym. Bull.*, **24**, 221 (1990).
24. J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1459 (1987).
25. K. E. Min and D. R. Paul, *Macromolecules*, **20**, 28 (1987).
26. T. Kyu and J. M. Saldanha, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **26**, 33 (1988).
27. D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **18**, 75 (1984).
28. W. M. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 65 (1980).