

## PMMA 입체 복합체의 형성과 그 막의 물성

이봉근 · 김성철

한국과학기술원 화공과

(1984년 5월 25일 접수, 1984년 6월 8일 심사완료)

**요약 :** 이소택틱 PMMA와 신디오택틱 PMMA를 각각 합성한 다음, 극성용매를 사용하여 입체복합체로 형성된 고분자막을 제조하였다. 입체복합체에서 나타나는 졸-겔의 상변화 현상을 열분석기로 측정하였으며 PMMA 입체규칙도, 이소택틱/신디오택틱의 조성비, 용액중 고분자의 농도 및 분자량에 따른 영향을 고찰하였다. 또한 겔화속도의 온도의존성을 측정하였으며 겔화속도식을 Avrami식의 형태로 표시하였다. 제조된 막의 투과특성을 투석실험과 한의여과실험을 통하여 구하였으며 원액의 겔에 존재하는 입체복합체가 막의 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

### 1. 서 론

막을 제조하는데 있어서 적당한 투과성과 기계적 강도등을 갖게 하기 위하여 일반적으로 겔화 과정을 거치게 하는데 그 과정에서 고분자 사슬 사이에 공유 결합이나 이온 결합, 또는 수소 결합등에 의하여 막의 구조를 유지시키는 결합력이 부여된다<sup>1</sup>.

PMMA 막의 경우는 위의 예와는 달리 독특한 결합력으로 막의 구조를 유지한다. 서로 다른 입체 규칙성을 갖는 PMMA 사이에는 상호 입체 보완적 효과에 의한 독특한 결합력이 있어서 소위 입체복합체를 형성하는데 이것은 미세 결정구조를 가짐으로써 fringed-micelle 모델처럼 무정형상을 띄어주는 결합점 역할을 하여<sup>2</sup> PMMA가 침전되지 않고 세공의 구조를 유지할 수 있는 힘을

갖게한다. 즉, isotactic PMMA(이하 i-PMMA)와 syndiotactic PMMA(이하 s-PMMA)-를 적당한 극성 용매에 녹이면 규칙성 고분자 사이의 Van der Waals 힘에 의한 입체 복합체가 형성된다<sup>3,4</sup>.

i-PMMA와 s-PMMA의 혼합 용액은 Fig.1과 같이 열 가역적인 졸-겔 상 변화 현상을 보이는데, 졸 상태에서 캐스팅된 막을 겔화 온도 이하로 냉각시키면 입체 복합체를 형성하면서 겔이 되고, 겔화된 막을 물에 담그면 용매가 물로 치환되면서 용매가 있던 자리에 세공이 형성된다. 결과적으로 소수성 물질이 물을 포함하게 되는데 이러한 특성에 의해서 PMMA 막은 일반적인 친수성 물질의 막과는 다른 독특한 수투과성을 보인다. 이러한 PMMA 막의 투과 특성은 입체 복합체의 형성과 밀접한 관계를 가지고 있으며, 입체 복합체의 형성은 열의 출입이 수반되는 과정으로 이것은 입체 복합체의 크기와 수에 관계된다. 또한 입체 복합체의 형성은 고분자 물질의 농도, i-PMMA와 s-PMMA의 비, PMMA의 tacticity, 분자량, 겔화 온도 및 시간에 관계된다. 본 연구는 이러한 입체 복합체의 형성에 관련된 여러 인자의 영향과 이에 따른 고분자막의 물성 변화를 분석하였다.

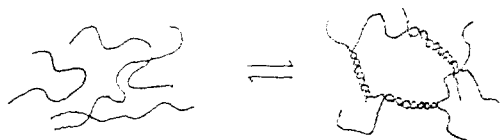


Fig. 1. Schematic representation of the thermoreversible sol-gel phase transition.

## 2. 실험

본 실험에 사용된 단량체 MMA는 다음과 같은 방법으로 정제하여 사용하였다. 먼저 5~7%의 수산화 나트륨 용액으로 세척하고 증류수로 2~3회 세척한 후 무수 황산나트륨을 적당량 넣고 12시간 정도 방치하여 수분을 대략 제거하였다. 이와 같은 방법으로 수분이 어느 정도 제거된 단량체를 38°C에서 감압 증류한 후 증류된 단량체에 Calcium hydride( $\text{CaH}_2$ )를 넣고 30°C에서 24시간 이상 교반시킨 다음 다시 감압 증류하여 사용하였다. 음이온 중합에 사용된 톨루엔은 Calcium hydride를 넣고 60~70°C에서 24시간 환류시킨 후 증류하여 반응기에 직접 받아 사용하였다.

### 2-1. 라디칼 중합

증류된 MMA에 개시제로 benzoyl peroxide를 넣고 80°C, 50°C에서 피상 중합하였다. 또한 benzoin을 광 감지제로 사용하여 25°C, 0°C, -50°C에서 자외선을 쬔어 피상 광중합하였다. 각각의 방법으로 합성된 PMMA는 점도 평균분자량이 대략 200,000~300,000사이의 값을 갖도

록 개시제의 양을 조절하여 중합하였다<sup>5</sup>.

### 2-2. 음이온 중합

Fig.2와 같은 증류 장치로부터 증류된 톨루엔 350 cc와 MMA 20 cc정도를 각각 (k)와 (j)부분에 받은 후 점선 BOX B부분을 빼내어 -30°C 정도로 유지시키고 정제된 질소를 약 2시간 동안 bubbling시켜 반응물 내의 용존 산소를 제거하였다. 이때 위생용 주사기로 phenylmagnesium iodide( $\text{PhMgI}$ )를 톨루엔에 주입하고 MMA를 톨루엔에 약 2시간 동안 낙하시키면서 반응을 진행시켰다. 단량체를 모두 낙하시킨 후 약 2시간 더 반응시킨 다음 methanol을 8cc 정도 주입시켜 반응을 중지시켰다<sup>6</sup>.

### 2-3. PMMA 정제 및 특성 측정

라디칼 중합된 PMMA를 15배 정도의 methanol에 침전시켜 여과한 후 상온, 진공에서 48시간 건조시켰으며 음이온 중합된 PMMA는 20~30배의 methanol에 침전시켜 여과한 후 염산, methanol, 물의 혼합 용액으로 세척한 후 상온, 진공에서 48시간 건조시켰다. 건조된 PMMA를 클로로포름에 녹여 60MHz NMR(Varian T-60A)

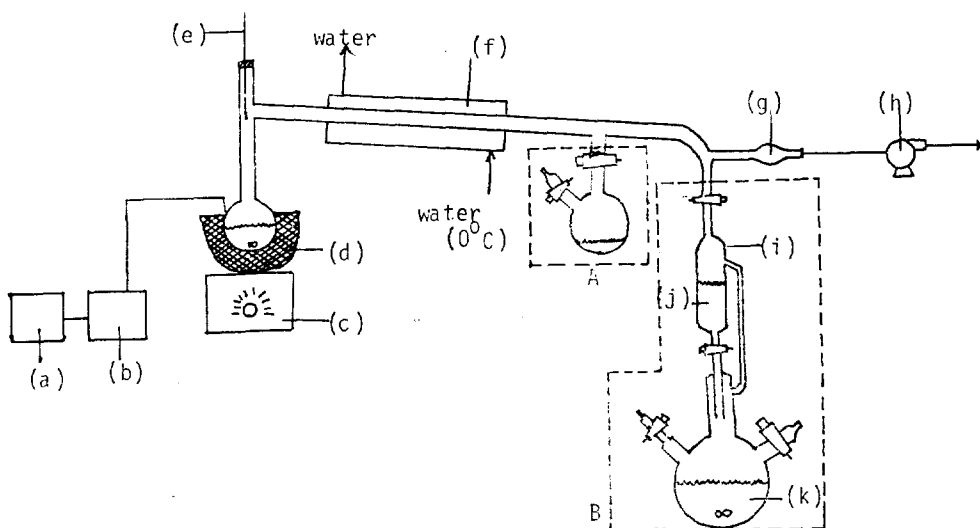


Fig. 2. Anionic polymerization apparatus.

- (a) transformer
- (b) temperature controller
- (c) magnetic stirrer
- (d) mantle
- (e) thermometer
- (f) condenser
- (g) drierite
- (h) vacuum pump
- (i) dropping funnel
- (j) MMA
- (k) toluene+Catalyst

- (b) temperature controller
- (d) mantle
- (f) condenser
- (h) vacuum pump
- (j) MMA

로 triad tacticity를 측정하였으며<sup>7</sup> 25°C 클로로포름 용액에 대한 점도 평균 분자량을 다음과 같은 식을 사용하여 구하였다<sup>8</sup>.

$$[\eta] = 4.8 \times 10^{-5} \bar{M}_v^{0.80}$$

#### 2-4. 막의 제조

중합된 i-PMMA와 s-PMMA를 dimethyl sulfoxide(DMSO)에 녹여 막을 제조하였다. 막 제조에 있어서 고려된 변수로는 s-PMMA의 triad tacticity, i-PMMA/s-PMMA의 비, s-PMMA의 분자량 등이다. i-PMMA와 s-PMMA 혼합 용액을 oven내에 넣고 겔화 온도(80~120°C) 이상에서 유리판에 붓고 막 제조기를 사용하여 10 mil의 두께로 막을 제조하였다. 제조된 막은 즉시 액체 질소에 넣어 급냉시킨 후 55°C에서 15분, 2시간 동안 각각 겔화시켰다. 겔화된 막은 손으로 만질 수 있을 정도의 강도를 가지는데 겔화된 막을 유리판에서 떼어내어 0~5°C의 물에 넣고 24시간 방치시켜 용매를 물로 치환시킨 뒤 투석 실험이나 한의 여과 실험에 사용하였다.

#### 2-5. 투석 및 한의 여과 실험

투석 실험은 37°C 항온조에서 dual-closed loop 장치(Fig.3)를 써서 행하였으며 2시간씩 투석 실험을 행하는 동안 매 30분마다 약 1cc정도씩 시료를 채취하여 differential refractometer(Waters

Associates R401)로 급송액의 농도를 측정하였다. 투석액은 증류수를 사용하였으며 급송액은 요소와 Poly(ethylene glycol)용액을 사용하였는데 Poly(ethylene glycol)은 분자량 400, 1,000, 4,000, 20,000의 네 종류를 사용하였다. 급송액과 투석액의 부피는 각각 300ml로 고정하였으며 급송액의 초기 농도는 0.01몰농도로 고정하였다. 이 계에 대한 조업식은 식(2-1)과 같으며 식(2-1)의 좌변을 우변의  $t$ 에 대하여 plot하여 그 기울기로부터 총괄 용질 투과 계수를 얻을 수 있었다.

여기서  $V_d$ ,  $V_f$ 는 각각 투석액과 급송액의 부

$$\frac{1}{V_d + V_f} \ln \frac{(V_d + V_f)C_f - m}{V_d(C_{fo} - C_{do})} = - \frac{P_o \cdot A_d \cdot t}{V_d \cdot V_f} \quad (2-1)$$

피이며,  $m$ 은 투석제에 존재하는 용질의 전체 질량,  $C_{do}$ ,  $C_{fo}$ 는 각각 투석액과 급송액의 초기 농도이다. 또한  $C_f$ 는 급송액의 농도이며  $A_d$ 는 유효 막 면적이고  $t$ 는 조업 시간  $P_o$ 는 총괄 용질 투과 계수를 나타낸다.

한의 여과 실험은 한의 여과 실험기구(Amicon 8050)에 수은 압력계를 연결하고 질소로 압력을 주어 압력에 따른 물 투과 속도, 용질 배제율을 측정하였다(Fig. 4). 조작 압력은 0.2~1기압 정도로 조절하였으며 급송액의 농도는 투석 실험에서의 그것과 같이 하여 한의 여과된 여과액의 농도를 측정하였다. 한의 여과 실험의 용질 배제율은 다음 식을 사용하여 구하였다.

$$\text{배제율}(\%) = \frac{\text{급송액 농도} - \text{투과액 농도}}{\text{급송액 농도}} \times 100 \quad (2-2)$$

#### 2-6. 흡수율 및 표면적 측정

흡수율은 다음과 같이 측정하였다. 표면에 묻어 있는 물을 여과지로 닦아낸 막의 무게를 젖은 무게로 하고 24시간 상온, 진공에서 건조한 막의 무게를 건조 무게로 하여 식(2-3)과 같이 흡수율을 측정하였다.

$$\text{흡수율}(\%) = \frac{\text{젖은무게} - \text{건조무게}}{\text{건조무게}} \times 100 \quad (2-3)$$

또한 막의 표면적은 BET 장치를 사용하여 측정하였다.

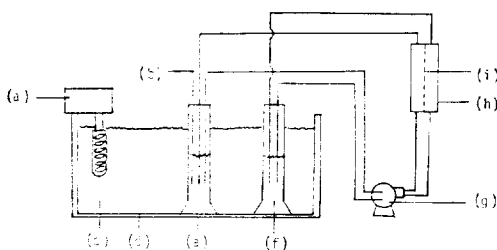
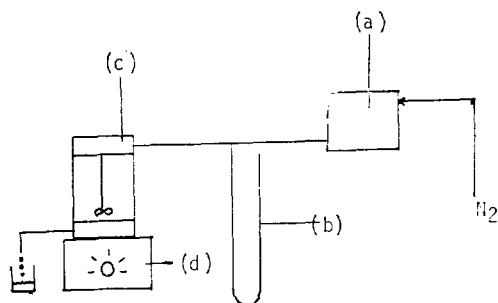


Fig. 3. Dialysis test apparatus

- (a) Stirrer and heat controller("TU-15 Tem-punit")
- (b) thermometer
- (c) water
- (d) constant temperature bath
- (e) solution
- (f) dialyzate
- (g) 2-head variable speed pump
- (h) dialysis test cell
- (i) membrane



(a) solution storage tank  
(b) manometer  
(c) ultrafiltration test cell  
(d) magnetic stirrer

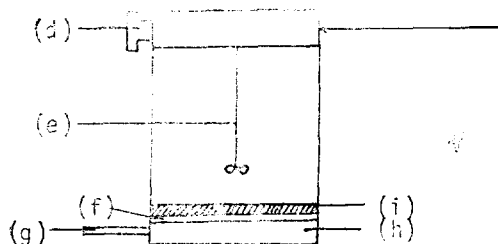


Fig. 4. Ultrafiltration test apparatus and ultrafiltration cell.

- (d) safety valve  
(e) magnetic spin bar  
(f) packing  
(g) filtrate outlet  
(h) membrane supportor  
(i) membrane

## 2-7. 열 분석

i-PMMA와 s-PMMA 혼합 용액의 겔 형성 과정을 DSC(Du Pont 910)로 측정하였다. 130°C 이상에서 5분이상 두었다가 5°C/min의 속도로 상온까지 냉각하고 다시 같은 속도로 130°C까지 가열할 때 나타난 흡열 곡선에서 겔의 용점 및 흡열 면적을 측정하였다. 또한 130°C 이상에서 5분 이상 두었던 DSC 시료를 Dry Ice에 넣어 급냉시킨 후 35°C, 45°C, 55°C, 70°C 등에서 5분, 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간 동안 겔화시켜 각각의 흡열곡선을 조사하였다. 또한 Dynamic DSC 방법을 이용하여 겔 형성 속도식을 얻었다.

Table 1. Characterization of the Tactic PMMA

| polymer | Polymerization Condition |           |         | Triad Tacticity (%) |      |      | $M_p \times 10^{-3}$ |
|---------|--------------------------|-----------|---------|---------------------|------|------|----------------------|
|         | temp (°C)                | initiator | medium  | I                   | H    | S    |                      |
| i-PMMA  | -30                      | PhMgI     | Toluene | 96.8                | 2.2  | 1.0  | 453                  |
| s-PMMA  | 80                       | BPO       | Bulk    | 17.2                | 36.9 | 45.9 | 205                  |
|         |                          |           |         | 12.3                | 35.9 | 51.8 | 1,104                |
|         | 50                       |           |         | 13.0                | 36.1 | 50.9 | 384                  |
|         |                          |           |         | 14.0                | 37.2 | 48.8 | 267                  |
|         |                          | Benzoin   | Bulk    | 13.6                | 35.1 | 51.3 | 191                  |
|         |                          |           |         | 14.8                | 34.6 | 50.6 | 86                   |
|         |                          |           |         | 14.1                | 34.7 | 51.2 | 48                   |
|         | 25                       |           |         | 17.5                | 27.5 | 55.0 | 470                  |
|         |                          |           |         | 18.1                | 28.2 | 53.7 | 289                  |
|         | 0                        |           |         | 13.5                | 21.9 | 64.6 | 236                  |
|         | -50                      |           |         | 7.0                 | 19.0 | 74.0 | 92                   |
|         |                          |           |         | 8.1                 | 19.3 | 72.6 | 234                  |

## 3. 결과 및 검토

i-PMMA와 s-PMMA를 DMSO에 녹인 혼합 용액은 열 가역적 졸-겔 상변화현상을 보이는데 이것은 두 tactic PMMA가 입체 복합체를 형성하는 성질에 기인하는 것으로 이러한 특성을 이용하여 투석막을 제조하였다. 제조된 막의 투과 특성은 입체 복합체의 형성 정도와 관계가 있으며 또한 그 정도는 막 제조 원액중의 고분자의 농도, i-PMMA/s-PMMA의 비, s-PMMA의 중합 온도, 겔화 시간 및 온도, s-PMMA의 분자량등에 의해 영향을 받는다. 본 실험에서는 여러 가지 PMMA의 isotactic-syndiotactic 혼합 용액을 사용하여 위의 입체 복합체 형성 인자에 대하여 조사하였다. 여러 종류의 PMMA의 혼합 용액으로부터 제조된 막은 투명하였으며 BET 실험 결과 표면적은 약 2.6 m<sup>2</sup>/g이었다. 본 실험에 사용된 PMMA의 특성을 Table 1에 나타내었다.

### 3-1. 제조 원액의 열 특성

#### 3-1-1. 제조 원액 농도의 영향

Fig. 5는 i-PMMA와 0°C에서 중합된 s-PMMA의 비가 1/2인 제조 원액의 농도에 따른 열 분석 data이다. Fig. 5를 살펴보면 농도가 증가함에 따라 겔의 비 흡열 면적(Sp.Ar=endotherm area/1 mg of gel)은 증가하였으나 겔에 포함된 고분

자 양에 대한 비 흡열 면적( $\langle \text{Sp. Ar.} \rangle = \text{endotherm Area}/1 \text{ mg of polymer}$ )은 감소하였다. 이 결과는 농도가 증가할수록 겔 속에 생성되는 입체 복합체 전체의 양은 증가하였으나 고분자 사슬의 이동도가 떨어져서 그 효율이 감소하고 있음을 보여준다.

### 3-1-2. i-PMMA/s-PMMA의 비의 영향

Fig. 6은 제조 원액 중의 고분자의 농도가 20 wt%로 일정할 때 0°C에서 중합된 s-PMMA가 사용된 제조 원액의 tactic 고분자의 조성비에 따른 열 분석 data이다. Fig. 6을 보면 겔화 시간이 짧을 때에는 비 흡열 열량이 i-PMMA/s-PMMA의 비가 1/1인 점에서 최대점을 지나 시간이 지날수록 1/2인 점으로 이동함을 알 수 있다. 이 결과는 입체 복합체의 조성이 1/2라는 것을 의미하는데 짧은 겔화 시간 내에서 최대점이 1/1인 점에 나타나는 것은 i-PMMA( $T_g=43^\circ\text{C}$ )가 s-PMMA( $T_g=115^\circ\text{C}$ )보다 훨씬 이동도가 좋으므로 i-PMMA의 잉여 사슬이 입체 복합체의 형성에 참여하고 있기 때문이라고 생각된다<sup>9</sup>. 또한

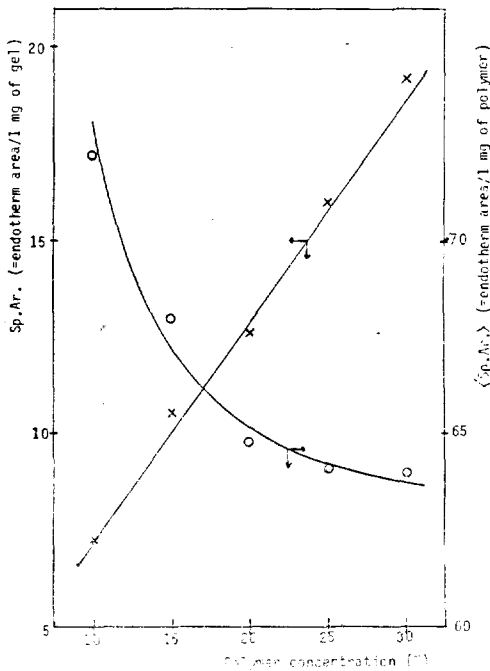


Fig. 5. Dependence of specific area of the gel melting endotherm on polymer concentration.

Fig. 7에 보인 바와 같이 겔 용점의 변화가 없는 것으로 보아 형성되는 입체 복합체는 제조 원액의 조성비에 무관하다는 것을 알 수 있다.

### 3-1-3. s-PMMA 중합 온도에 의한 영향

Fig. 8에 s-PMMA의 중합온도에 따른 tacticity

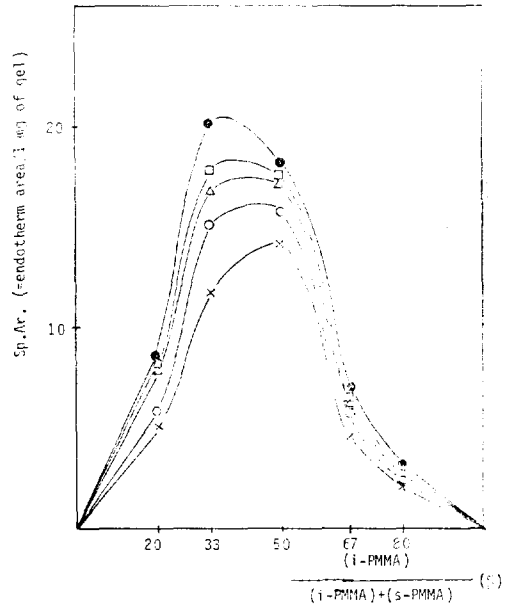


Fig. 6. Dependence of specific area of the gel melting endotherms on (i-PMMA)/(s-PMMA) ratio and gelation times;  $\times$  15 min,  $\circ$  30 min,  $\triangle$  2h,  $\square$  8h,  $\bullet$  16h at  $55^\circ\text{C}$ .

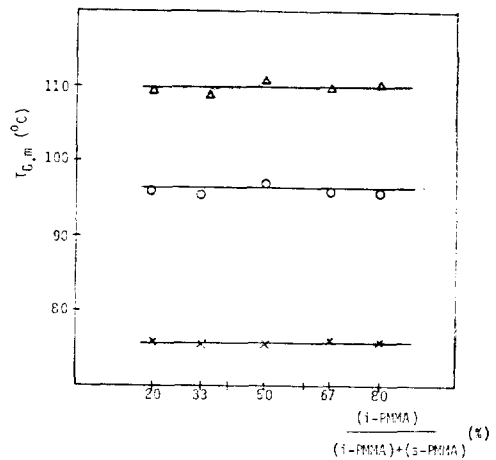


Fig. 7. Dependence of gel melting temperature on the fraction of i-PMMA in the i- and s-PMMA mixture after 15min gelation time at  $55^\circ\text{C}$ .  $\times$  onset point  $\circ$  peak point  $\triangle$  end point

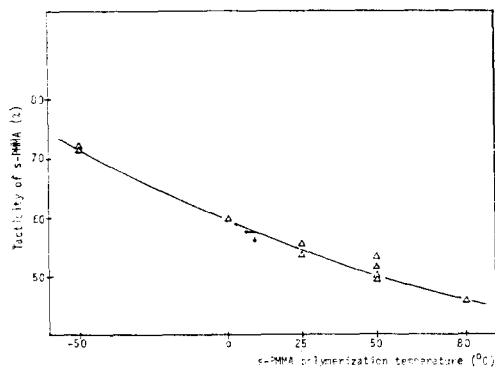


Fig. 8. Dependence of tacticity of s-PMMA on the s-PMMA polymerization temperature

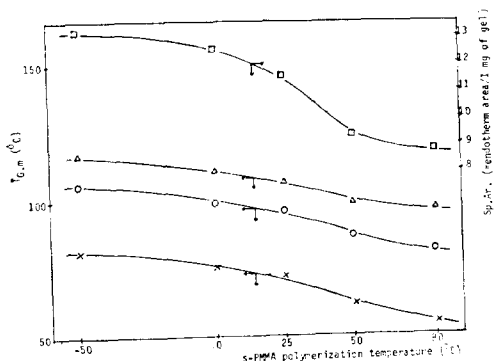


Fig. 9. Dependence of gel melting temperature ( $T_{g,m}$ ) and specific area on the s-PMMA polymerization temperature.  $\times$  onset point  $\circ$  peak point  $\Delta$  end point of gel melting temperature  $\square$  specific endotherm area

의 변화를 나타내었다.

Fig. 8을 보면 중합 온도가 낮을수록 s-PMMA의 triad syndiotacticity가 증가함을 알 수 있다. Fig. 9는 농도가 20wt%이며 i-PMMA/s-PMMA의 비가 1/2인 막 제조 원액의 s-PMMA 중합온도에 따른 겔의 용점( $T_{g,m}$ )과 비 흡열 열량 변화를 나타내었다. Fig. 8과 Fig. 9를 비교하면 s-PMMA의 중합 온도가 낮을수록 tactic block의 길이가 증가하므로 형성되는 입체복합체가 커짐을 알 수 있다.

### 3-1-4. s-PMMA의 분자량의 영향

Fig. 10은 i-PMMA와 50°C에서 중합된 s-PMMA의 비가 1/2이고 농도가 20 wt%인 경우 s-PMMA의 분자량이 입체 복합체에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 10을 살펴보면 분자량이

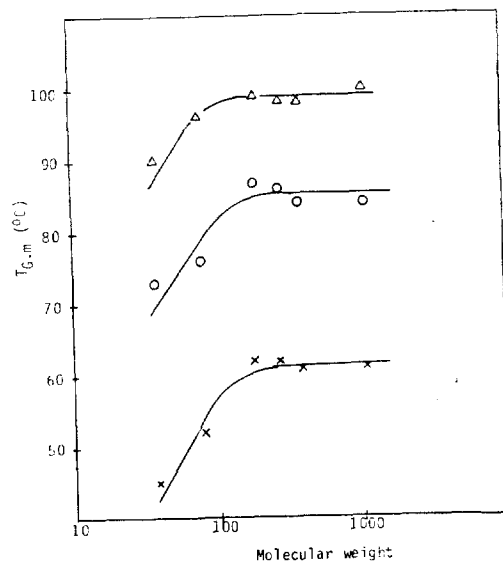


Fig. 10. Dependence of gel melting point on molecular weight of s-PMMA.

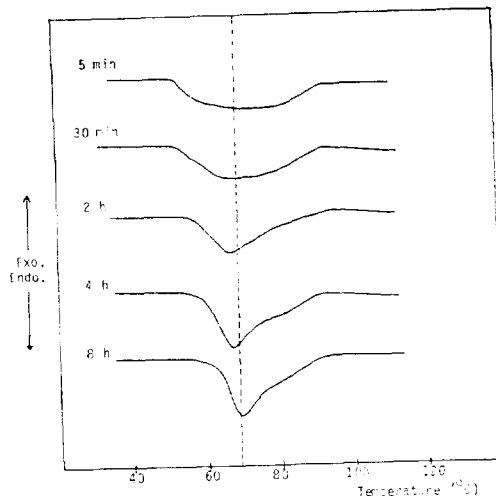


Fig. 11. DSC thermogram of gel melting endotherm of different gelation times at 45°C.

100,000정도 이상되면 입체 복합체의 형성에 큰 영향을 미치지 않았다.

### 3-1-5. 겔화 시간 및 온도의 영향

Fig. 11은 i-PMMA와 80°C에서 중합된 s-PMMA로 제조된 원액이 시간에 따라 입체 복합체를 형성하는 과정의 DSC 열 곡선이다. 이 그림에서 시간에 따라 흡열 면적이 증가함을 볼 수

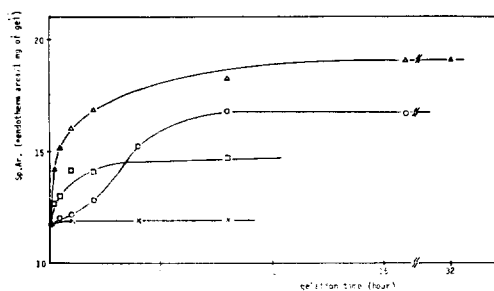


Fig. 12. Dependence of specific area on time at different gelation temperatures ;  $\times$  35°C  $\circ$  45°C  $\Delta$  55°C  $\square$  70°C.

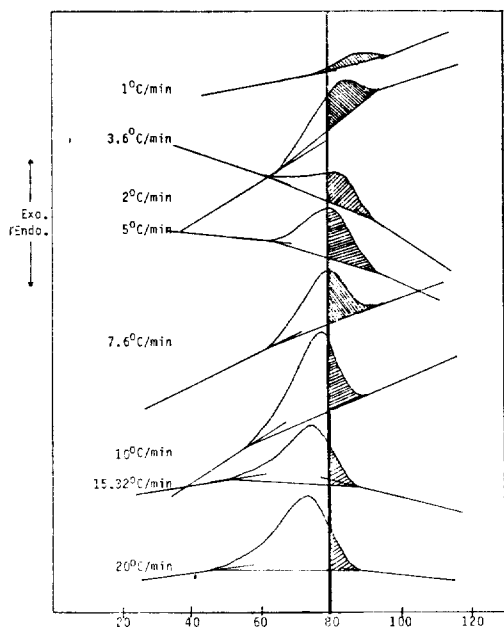


Fig. 13. DSC thermograms of gelation process at different scan rate.

있어 입체 복합체 형성 정도가 시간에 따라 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 12는 각 온도에서 시간에 따른 복합체 형성 정도를 나타내고 있다. 35°C이하에서는 고분자 사슬의 이동도가 떨어져서 입체 복합체가 형성되지 않았으며 온도가 올라갈수록 형성 속도가 빨라지는데 어느 온도이상이 되면 열 에너지에 의해 복합체의 형성이 방해받는다. 따라서 최대 젤 형성속도가 존재하게 되며 이같은 현상은 일반적인 결정성 고분자의 결정화 과정과 거의 유사하다. 따라서 이러한 젤화 속도를 Avrami식 형태로 나타낼 수 있는데 80°C에서의 젤화 속도

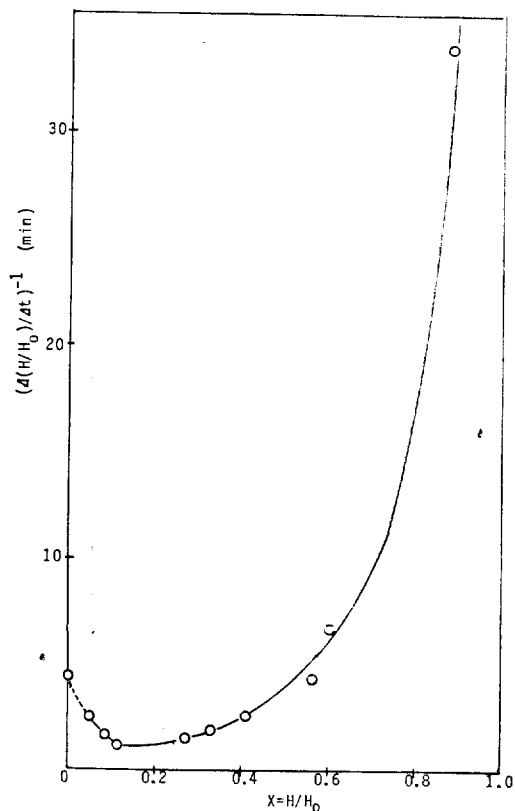


Fig. 14. Plot of  $H/H_0$  vs.  $\Delta(H/H_0)/\Delta t$  for finding the gelation time.

식을 조사하여 보았다. Avrami식은,

$$\ln(-\ln(1-\phi/\phi_\infty)) = \ln Z + n \ln t \quad (3-1)$$

로 표시되는데 여기서  $\phi$ 는 시간  $t$ 에서의 젤 형성도,  $\phi_\infty$ 는 무한 시간이 지났을 때의 젤 형성도를 나타내며  $t$ 는 젤화 시간,  $n$ 은 Avrami지수,  $Z$ 는 젤화 속도 상수이다. 위의 각 parameter는 다음과 같이 구하였다.

i-PMMA와 0°C에서 중합된 s-PMMA로 제조된 20wt% 제조 원액의 경우 냉각 곡선을 Fig.13에 나타내었는데 냉각 속도는 1~20°C/min이었다.

Fig. 13의 발열 곡선으로부터 전체 발열량( $H_0$ )과 80°C까지의 발열량( $H$ )(Fig.13)을 계산하여 젤전환율( $H/H_0$ )을 구하였으며 80°C에서 작은 구간을 잡아 각 scan rate로부터  $\Delta t$ 를 계산하였고 또한  $\Delta t$ 사이의 젤전환율  $\Delta(H/H_0)$ 를 계산하였다. 이때  $\Delta t$ 가 작으면  $\Delta(H/H_0)/\Delta t \approx dx/dt$

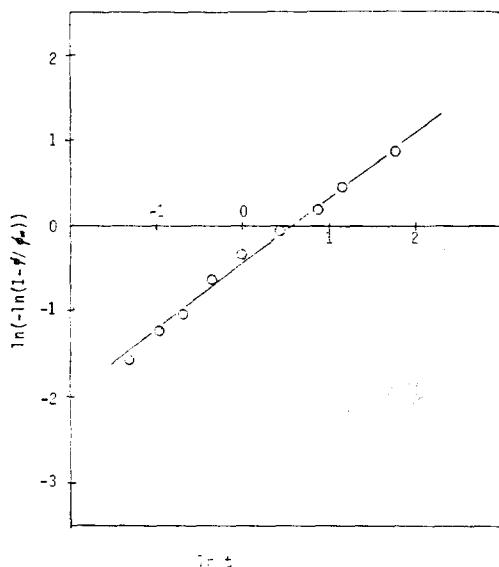


Fig. 15. Plot of  $\ln t$  vs.  $\ln[-\ln(1-\phi/\phi_\infty)]$ .

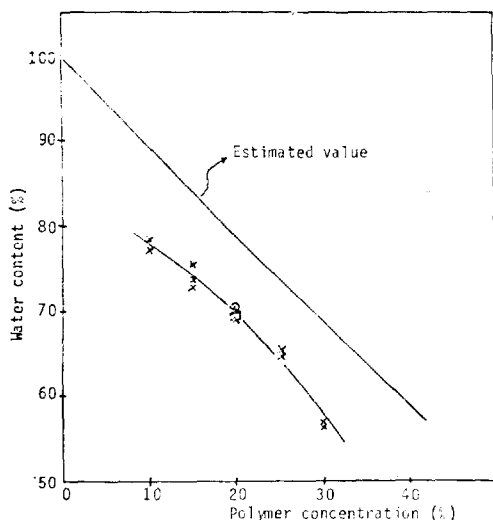


Fig. 16. Dependence of water content on polymer concentration.  
(i-PMMA)/(s-PMMA) ;  $\Delta$  1/4  $\times$  1/2  
 $\square$  1/1  $\circ$  2/1

므로 겔화 속도가 된다. 여기서  $x$ 는 겔전환율을 나타낸다. Fig. 14에 보이듯이  $(H/H_0)$ 와  $(\Delta(H/H_0)/\Delta t)^{-1}$ 을 plot하면 그 밀접적이 전환율에 따른 시간이 된다. 따라서  $\int_0^x (\Delta(H/H_0)/t)^{-1} dx$ 와  $\ln[-\ln(1-(H/H_0))]$ 를 plot(Fig. 15)하면 최소

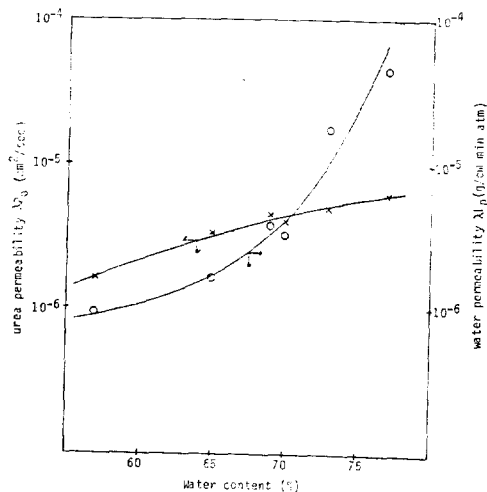


Fig. 17. Dependence of urea permeability and water permeability on water content.

자승법에 의해 Avrami 지수와 겔화 속도 상수를 구할 수 있다. 실험 결과  $n=0.76$ 이고  $Z=0.64$  이어서  $\phi/\phi_\infty=1-\exp(-0.64t^{0.76})$ 의 식을 얻었으며 상관 계수는 0.9951이었다.

### 3-2. 막의 투과 특성

#### 3-2-1. 고분자 농도에 의한 영향

막 제조 원액중의 고분자 농도는 제조되는 투석막의 함수율과 세공의 크기를 결정하는 주요한 변수이다. Fig. 16은 제조 원액의 농도에 따른 투석막의 함수율의 관계를 나타낸다. Fig. 16에서 계산치는 물의 비중을  $1.0 \text{ g/cm}^3$ , DMSO의 비중을  $1.1 \text{ g/cm}^3$ 로 하였을 때 막 제조 원액중의 DMSO가 모두 물로 치환되었을 때의 계산값이다. 실험치는 계산치로부터 10~15% 오차를 보이지만 이것은 겔이 형성될 때 용매를 배제하는 현상과 DMSO가 물로 치환될 때 생기는 수축 현상에 기인된다. 20 wt% 고형분의 원액의 경우 i-PMMA/s-PMMA의 비가 1/4부터 4/1에 이르기까지 조성비에 대한 함수율의 차이는 거의 보이지 않았다. Fig. 17은 i-PMMA와 0°C에서 중합된 s-PMMA의 비가 1/2인 막 제조 원액으로부터 제조된 투석막의 함수율과 요소 및 물의 투과율의 관계를 보이고 있다. Fig. 17을 살펴보면 용질의 투과율은 함수율에 약간 영향을 받으나 수 투과율은 함수율에 크게 영향을 받고 있음을 알 수

## PMMA 입체 복합체의 형성과 그 막의 물성

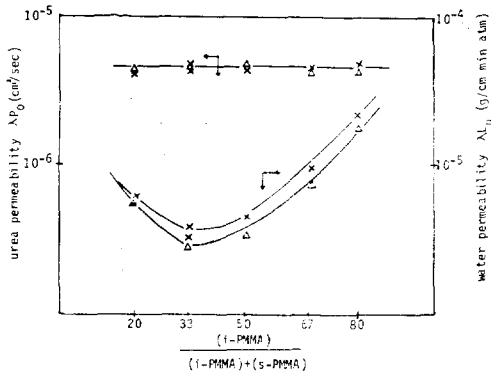


Fig. 18. Dependence of urea permeability and water permeability on the fraction of i-PMMA in i- and s-PMMA mixture and gelation times;  $\times$  15 min  $\Delta$  2 h

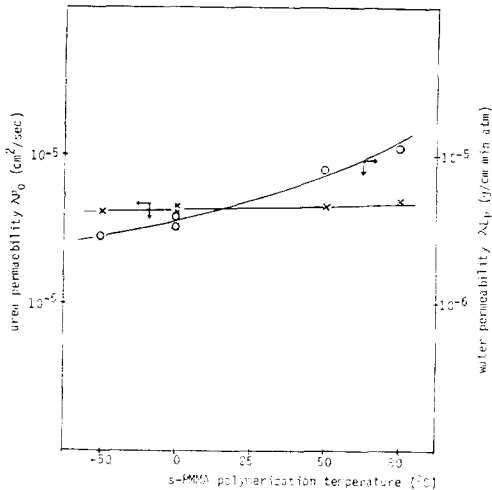


Fig. 19. Dependence of urea permeability and water permeability on the s-PMMA polymerization temperature.

있다. 상품화된 구리 암모니아 셀룰로오스 막인 Cuprophane(요소 투과율 =  $1.06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , 수 투과율 =  $3.96 \times 10^{-7} \text{ ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ )과 비교하면 용질 투과율은 비슷하나 수 투과율은 PMMA 투석막의 경우가 훨씬 크다는 것을 알 수 있는데 이것은 Cuprophane이 친수성인데 반하여 PMMA 막은 구성 물질이 소수성이므로 막과 물과의 상호 작용이 없기 때문이라고 생각된다.

### 3-2-2. i-PMMA/s-PMMA 비의 영향

Fig. 18은 고휘분이 20 wt%로 일정하고 0°C에

서 중합된 s-PMMA가 사용된 막 제조 원액으로부터 제조된 투석막의 tactic 고분자 조성비에 따른 요소 투과율과 수 투과율의 변화를 나타낸다.

Fig. 18을 살펴보면 요소 투과율은 조성에 대하여 거의 변화가 없으나 수 투과율은 변화가 크다는 것을 알 수 있으며 또한 조성(i-PMMA/s-PMMA)이 1/2인 점에서 수 투과율이 최소값을 보이는 데 이것은 입체 복합체의 형성과 밀접한 관계가 있다. 열 분석 실험에서 설명하였듯이 조성이 1/2인 점에서 입체 복합체가 가장 잘 형성되므로 이 조성에서 만들어진 PMMA막은 가장 미세한 세공 구조를 가지게 된다. 또한 Fig. 18은 같은 농도의 제조 원액으로부터 용질 투과율은 같으나 수 투과율이 다른 막을 제조할 수 있다는 것을 의미하는데 이것은 일반적인 투석막에서는 볼 수 없는 PMMA 막의 독특한 특성이다.

### 3-2-3. s-PMMA 중합 온도에 의한 영향

Fig. 19는 농도가 20 wt%이며 i-PMMA/s-PMMA의 비가 1/2인 막 제조 원액으로부터 제조된 투석막의 s-PMMA 중합 온도에 따른 요소 투과율과 수 투과율의 변화를 나타낸다. Fig. 19에서 알 수 있듯이 중합 온도가 내려감에 따라 입체 복합체가 많아 지기 때문에 중합 온도가 내려감에 따라 수 투과율이 감소하리라고 예상되는데 Fig. 19는 예상된 결과를 보여주고 있다. 또한 요소 투과율의 경우 Fig. 18에서와 같이 입체 복합체의 형성에 무관함을 보여주고 있다.

### 3-2-4. 겔화 시간의 영향

Fig. 18은 막 제조 원액의 겔화 시간에 따른 투석막의 요소 투과율과 수 투과율을 나타내고 있다. Fig. 6에서 예상되는 바와같이 겔화 시간이 길어질수록 입체 복합체의 양은 증가하므로 수 투과율은 감소하였으며 또한 용질 투과율은 겔화 시간에 무관함을 보였다.

### 3-2-5. 용질의 크기에 따른 영향

Fig. 20 및 Fig. 21은 농도가 20 wt%이고 i-PMMA와 0°C에서 중합된 s-PMMA의 비가 1/2인 막 제조 원액으로부터 만들어진 PMMA 막의 총괄 막 저항과 용질 배제율을 각각 나타내고 있다. Cuprophane과 비교할 때 중간 분자량(400~4,000)물질의 투과율이 좋다는 것을 알 수 있는

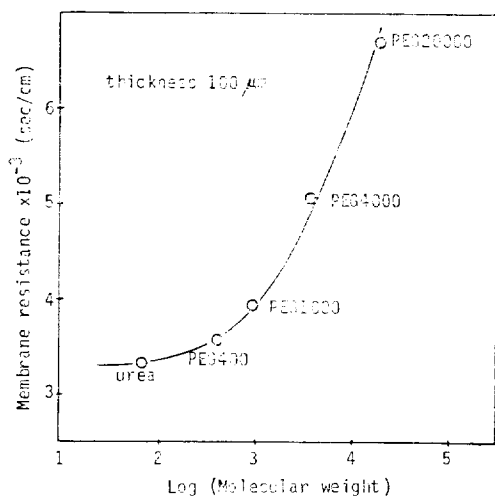


Fig. 20. Dependence of membrane resistance on the solute molecular weight.

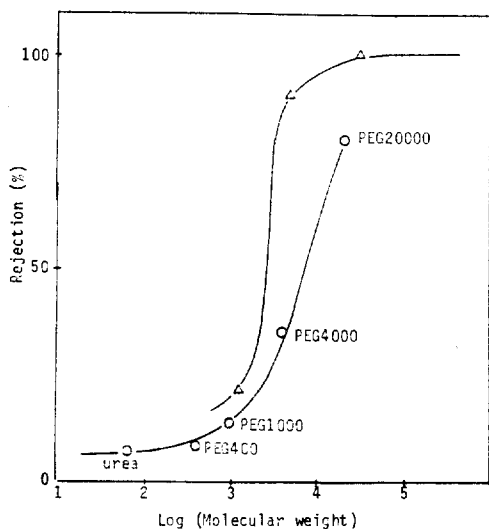


Fig. 21. Sieving characteristics of PMMA membrane and Cuprophane; ○ PMMA membrane △ Cuprophane

데 이것은 셀룰로오스 막과 비교할 때 PMMA의 화학적 구조가 간단하여 용질과 막의 상호 작용이 작기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

i-PMMA와 s-PMMA를 Dimethyl Sulfoxide에 녹인 혼합 용액에 대한 열 분석 실험과 그 막

의 투석 및 한의 여과 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PMMA 입체 복합체의 형성 정도가 증가하면 그 막의 세공의 크기를 감소시켜 결과적으로 수 투과율을 감소시킨다. 그러나 요소의 투과율에는 큰 영향이 없었다.

2) Tactic PMMA의 비를 변화시키거나 s-PMMA의 중합 온도를 변화시키면 흡수율과 용질의 투과율이 같으면서 수 투과율이 다른 막을 제조할 수 있다.

3) 겔화 온도에 따라 입체 복합체 형성 속도가 달라지며 최대 겔화 속도를 갖는 온도가 존재한다. 또한 이러한 겔화 과정은 Avrami식으로 나타낼 수 있다.

4) 겔화 시간이 많아질수록 입체 복합체의 형성 정도가 증가하여 투석막의 수 투과율을 감소시킨다.

5) s-PMMA 분자량이 어느 정도 이상이 되면 입체 복합체의 형성에 큰 영향을 미치지 않는다.

6) PMMA가 소수성 물질이어서 막과 물의 상호 작용이 없으므로 친수성 막보다 큰 수 투과율을 보였으며 또한 PMMA의 화학적 구조가 단순하기 때문에 용질과의 상호 작용이 작아서 Cuprophane 막보다 중간 분자량 물질의 투과율이 좋다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Sakai and H. Tanzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1805 (1978).
2. J. Biros, Z. Mosa and J. Pouchly, *Eur. Polym. J.*, **10**, 629 (1974).
3. H. Z. Liu and K. J. Liu, *Macromolecules*, **1**, 157 (1968).
4. F. Bosscher, G. T. Brike and G. Challa, *Macromolecules*, **15**, 1442. (1982).
5. C. G. Overberger, "Macromolecular Synthesis", Vol.1, Wiley-Interscience, N.Y. (1981).
6. W. F. Goode, F. H. Owens, R. P. Fellman, W. H. Snyder and J. E. Moore, *J. Polym. Sci.*, **46**, 317 (1960).

7. F. A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules", Chap 3 and 4, Academic Press, N.Y. (1972).
8. W. E. Goode, F. H. Owens and W. L. Myers, *J. Polym. Sci.*, **47**, 75 (1960).
9. E. J. Vorenkamp, F. Bosscher and G. Challa, *Polymer*, **20**, 59 (1979).

## Formation of Stereocomplex of Tactic PMMA and its Membranological Properties

Bong Guen Yi and Sung Chul Kim

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology*

(Received May 25, 1984 : Accepted June 8, 1984)

**Abstract:** A stereocomplex membrane of isotactic and syndiotactic PMMA was prepared by mixing isotactic and syndiotactic resins synthesized separately at different conditions. The isotactic PMMA was polymerized anionically with Grignard reagent at  $-30^{\circ}\text{C}$  and the syndiotactic PMMA was polymerized radically in bulk by thermal and photochemical initiation at  $-50$ ,  $0$ ,  $25$ ,  $50$  and  $80^{\circ}\text{C}$ . The tacticity was measured by 60MHz NMR and the molecular weight was measured by viscometry in chloroform solution at  $25^{\circ}\text{C}$ . Dope solution was formed by dissolving the two tactic PMMA resins in dimethyl sulfoxide, and the solution showed the thermoreversible sol-gel phase transition phenomena. The gel melting behavior was observed by DSC to see the effect of the tacticity, polymer concentration in the dope, the tactic polymer ratio (isotactic/syndiotactic), and the molecular weight. The time and temperature dependence of the gelation process was also observed and the gelation kinetic equation was obtained in Avrami from.

The effect of the same process parameters on the membranological properties was also observed from the dialysis and ultrafiltration tests. The water permeability decreased as the degree of stereocomplexity was increased but the solute permeability did not show any dependence on the stereocomplex formation. Therefore, PMMA membranes which had the same solute permeability could be made to have different water permeabilities. The PMMA membranes showed higher water permeabilities than the cuprammonium cellulose membranes because of its hydrophobicity, although both membranes showed similar urea permeability. They showed higher solute permeabilities of the middle molecular weight substances, which is a good advantage in the biomedical application.