

상용화제를 포함한 PMMA/PVME 블렌드의 열역학적 특성과 기체 투과 특성

최해욱 · 문유진 · 정병조 · 김창근[†]

중앙대학교 화학공학과

(2001년 6월 22일 접수, 2002년 1월 11일 채택)

Thermodynamic Characteristics of PMMA/PVME Blends Containing Compatibilizer and Their Gas Transport Properties

H. W. Choi, Y. J. Moon, B. J. Jung, and C. K. Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University,

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

[†]e-mail: cckim@cau.ac.kr

(Received June 22, 2001; accepted January 11, 2002)

요약: 상용화제로 poly(styrene-*b*-methylmethacrylate) [P(S-*b*-MMA)] 블록 공중합체를 포함한 polymethylmethacrylate (PMMA)와 polyvinylmethylether (PVME) 블렌드의 열역학적 특성과 이들의 기체 투과특성을 조사하였다. 블렌드에 포함된 여러 고분자들 간의 상호작용 에너지를 상분리 온도와 상태방정식 이론으로부터 구하기 위해 다양한 조성의 poly(styrene-*co*-methylmethacrylate) (SMMA) 랜덤 공중합체를 제조하고 이를 PVME와 블렌드하여 단상의 블렌드를 제조하였다. 공중합체 내의 스티렌 함량이 70 wt% 이상에서는 SMMA/PVME 블렌드는 단상을 형성할 뿐 아니라 LCST 거동을 나타내었다. 여기서 구한 상호작용 에너지를 기초로 PMMA/PVME 블렌드의 상용성을 향상시키기 위해 P(S-*b*-MMA) 블록 공중합체를 상용화제로 첨가하였다. 분산상으로 존재하는 PVME 고무 입자들의 평균 크기는 상용화제 첨가량이 5 phr 이하에서는 점차 감소하지만 더 이상의 상용화제를 첨가해도 분산상의 크기 변화는 관찰되지 않았다. 일침 블렌드 조성에서 기체 투과도도 상용화제의 양이 5 phr 일때까지는 증가하지만 그 이상의 상용화제 함량에서는 기체 투과도 변화가 관찰되지 않았다.

ABSTRACT: Thermodynamics and gas transport properties of polymethylmethacrylate (PMMA) blends with polyvinylmethylether (PVME) containing various amount of poly(styrene-*b*-methylmethacrylate) copolymer (P(S-*b*-MMA)) as a compatibilizer were studied. To extract interaction energies of binary pairs involved in the blends from the phase separation temperatures using an equation-of-state theory, PVME blends with methylmethacrylate copolymers containing various amount of styrene (SMMA) were prepared. PVME formed miscible blends with methylmethacrylate copolymers containing more than 70 wt% styrene and these miscible blends showed a LCST-type phase separation behavior. Based on the interaction information obtained here, P(S-*b*-MMA) copolymer was added to the PMMA/PVME blends to enhance their compatibility. The average diameter of the dispersed rubber particles was gradually decreased for the blends of containing P(S-*b*-MMA) from 0 to 5 phr and then leveled off at a fixed size. At a fixed blend composition, the gas permeation was also increased as the P(S-*b*-MMA) content increased from 0 to 5 phr and then leveled off when the P(S-*b*-MMA) content was higher than 5 phr.

Keywords: PMMA/PVME blends, interaction energy, domain size, compatibilization, gas permeation.

서 론

기체 분리막이 상용화되기 위해서는 혼합 기체에 대하여 높은 투과도와 선택도가 동시에 요구될 뿐만 아니라, 비교적 높은 압력에서도 견딜 수 있는 기계적 강도가 요구된다. 일반적으로 유리상태에 있는 고분자 막은 높은 선택도를 나타내는 반면 투과도에 문제점을 보이고, 고무상태에 있는 고분자 막은 이와 반대로 높은 투과도를 나타내는 반면 선택도가 떨어지는 결점을 나타낸다.^{1,2} 서로 상반된 장점과 단점을 갖고 있는 고분자 소재들을 블렌드하면 각 소재가 갖고 있는 장점을 하나의 소재에 포함시킬 수 있어 용도에 적합한 새로운 소재를 개발할 수 있다. 유리상태의 고분자가 연속상을 형성하는 고분자 블렌드는 기계적 성질이 유리상태의 고분자와 유사하여 기체 분리막이 사용되는 압력 범위에서 변형없이 견딜 수 있는 반면 고무상의 고분자가 연속상을 형성하는 블렌드는 기계적 특성이 고무상 고분자와 유사하여 사용 압력하에서 변형이 생기기 때문에 두 상을 형성하는 유리상의 고분자에 고무상의 고분자를 블렌드할 때, 유리상태의 고분자는 연속상을, 고무상의 고분자는 분산상을 형성하는 블렌드를 제조하여 주로 사용하고 있다.³⁻¹⁰

두 상을 형성하는 블렌드에서 상용화제가 첨가되면 계면 장력이 감소되어 분산상으로 존재하는 고무상의 입자 크기가 감소하게 되어 분산상의 표면적이 증가된다. 블렌드가 같은 함량의 고무상 고분자를 포함해도 분산상의 크기가 감소하면 표면적이 증가하고 이로 인한 분산상의 연결(percolation)이 기대되기 때문에 기체 분리막의 기계적 강도를 유지하면서 높은 기체 투과도를 기대할 수 있다. 두 상을 형성하는 블렌드의 상용성을 향상시키기 위해 첨가하는 상용화제로는 블렌드의 각 고분자들의 극성기와 반응이 가능한 반응성기를 포함한 반응성 상용화제 (reactive compatibilizer)와 두 상의 계면에 분포하여 두 상간의 표면 장력을 감소시키는 블록 공중합체 형태의 상용화제를 주로 사용하고 있다. 반응성 상용화제는 블렌드에 소량 첨가할 경우 상용화제의 반응성기가 블렌드의 고분자에 포함된 극성기와 반응할 확률이 낮은 문제점으로 인해 다량의 첨가가 요구되는 반면 적절 구조를 갖는 블록 공중합체는 소량의 첨가로 상용

화제의 효과가 크기 때문에 상업적으로 주로 이용되고 있다.¹¹

본 연구에서는 유리상태의 고분자 소재로는 PMMA를, 고무상태의 고분자 소재로는 PVME를 선택하였다. PMMA/PVME 블렌드는 상용성 문제로 전 온도 범위와 조성에서 항상 두 상을 형성하고 비교적 큰 분산상을 갖고 있기 때문에 블렌드의 상용성 향상을 위해 상용화제로 블록 공중합체인 P(S-*b*-MMA)를 첨가하였다. 상용화제로써 요구되는 블록 공중합체의 열역학적 특성은 블렌드의 계면에서 PMMA 상으로 확산될 블록은 PMMA와는 단상을 PVME와는 두 상을 형성해야 하며, PVME 상으로 확산될 블록은 PVME와는 단상을 PMMA와는 두 상을 형성해야 한다. 블록 공중합체 P(S-*b*-MMA)는 위의 조건을 모두 만족시킨다. 본 연구에서는 블렌드 내의 PVME 함량 변화에 따른 기체 투과 특성을 조사하고 일정 블렌드 조성에서 상용화제 첨가에 따른 기체 분리막의 구조 및 기체 투과 특성 변화를 실험하였다. 기체 투과 실험은 산소, 질소, 이산화탄소에 대하여 행해졌으며, 산소/질소 혼합기체 분리는 주로 산소 부하 및 질소 농축에 이용되며, 이산화탄소/질소 혼합기체 분리는 배기 가스 중 이산화탄소의 분리 및 회수에 주로 이용된다. 또 본 연구에서는 두 상을 형성하는 고분자 블렌드계에서 분산상의 크기와 이를 결정하는 주요 요소인 계면 장력간의 상호 관계를 구하기 위한 기본 자료로써 블렌드에 포함되어 있는 각 구성 요소간의 상호 작용 에너지를 정량화하였다.

실 험

재 료 본 실험에 사용한 재료들의 특성을 Table 1에 나타내었다. PMMA로는 LG화학의 상업용 제품인 HF2770을 사용하였으며, 이의 중량 평균 분자량은 82000이며 분자량 분포도는 2.00이었다. 중량 평균 분자량이 96000인 PVME는 Aldrich사로부터 구입해 사용하였다. 상호 작용 에너지 정량화를 위한 랜덤 공중합체 SMMA는 라디칼 공중합법으로 제조하였다. 단량체들을 진공 증류법으로 정제한 후 단량체의 반응비에 따라 적정량의 단량체와 반응개시제인 2,2'-azo-*bis*-isobutyrylnitrile (AIBN) 0.5 wt%, 분자량조절을 위해 20 wt% 에틸벤젠을 사슬 이동제로

Table 1. Polymers Used in This Study

abbreviation	polymer	(M_n)	styrene content' (wt%)	source
PVME	Polymethylmethacrylate	82000 (2.00)	-	LG Chemical LG HF2770
PVME	polyvinylmethylether	96000 (2.12)	-	Aldrich
P(S-MMA)95	poly(styrene- <i>co</i> -methylnmethacrylate)	150000 (1.92)	95.2	synthesized
P(S-MMA)85	"	134000 (2.32)	84.5	"
P(S-MMA)80	"	178500 (2.55)	79.6	"
P(S-MMA)75	"	146000 (2.41)	74.9	"
P(S-MMA)70	"	137000 (2.81)	69.1	"
P(S-MMA)65	"	146500 (2.34)	64.2	"
P(S-MMA)50	"	176000 (2.55)	5.6	"
P(S- <i>b</i> -MMA)	poly(styrene- <i>b</i> -methylnmethacrylate)	192000 (1.05)	18	Aldrich

* Styrene content in copolymer was determined from the element analysis.

반응기에 투입한 후 80 °C, 질소 조건하에서 중합하였다. 단량체들의 반응비에 따른 랜덤 공중합체를 제조하기 위해 반응 시간을 약 30 분으로 조절하여 고분자 전환율을 약 10 wt%로 고정하였다. 제조된 고분자들의 분자량은 GPC (JASCO Model 2350)를 사용하여 구하였고 공중합체의 조성은 원소분석법으로 탄소와 수소를 분석하여 측정하였다. 가스 투과를 위해 사용된 가스인 N₂, O₂, CO₂는 모두 동아가스(주)의 순도 99.99%의 제품을 사용하였으며, 수분 및 오일 제거관(RGF 12-400, Labclear Inc.)을 통과시켜 정제하여 사용하였다.

실험 방법. 고분자 블렌드는 용매 캐스팅법에 의해 제조되었다. 조성비에 따라 5 wt%의 고분자를 용매인 톨루엔에 완전히 녹인 후 60 °C의 공기 순환 오븐에서 대부분의 용매를 제거하고, 60 °C 진공 오븐에서 일주일 동안 건조하여 잔류 용매를 완전히 제거하였다. 분리막은 조성비에 따라 PMMA와 PVME 2 wt%를 용매인 톨루엔에 완전히 녹여 수평이 맞추어진 평판 유리 위에 준비된 고분자 용액으로 도포한

후 이물질이 들어가지 않도록 알루미늄 포일로 덮어서 60 °C에서 용매를 가능한 천천히 증발시켰다. 이렇게 제조된 블렌드 내의 용매를 완전히 제거하기 위해 진공 오븐에서 60 °C로 일주일간 건조하여 분리막을 제조하였다. PVME가 수분을 흡수하는 성질이 있으므로 만들어진 막은 진공 상태로 보관하였다. 제조된 분리막의 두께는 약 50 µm였다.

상온에서 단상을 형성하는 PS/PVME, SMMA/PVME 블렌드의 LCST 거동에 의한 상분리 온도는 hot stage [Linkam, THMS 600]에 연결된 central processor [Linkam, TMS92]와 image analyzer [Bummi universe]를 사용하여 열처리 기법으로 측정하였다. 블렌드를 hot stage에 넣고, central processor로 온도를 분당 2 °C 상승시키면서 나타나는 상분리 현상을 관찰하여 대략의 상분리 온도를 결정한 후 정확한 상분리 온도를 측정하기 위해 상분리 온도 부근의 여러 온도에서 각각 온도당 1시간 동안 열처리하여 나타나는 morphology 변화를 image analyzer로 관찰하여 상분리 온도를 결정하였다.^{12,13} 상분리된 블렌드의 분산상 크기는 image analyzer로 관찰한 10개의 사진으로부터 분산상의 평균을 구하여 결정하였다.

기체 투과도 측정 장치는 downstream 쪽의 부피를 일정하게 하고 셀에 올려진 막을 통해서 시간에 따라 투과되는 기체의 시간에 따른 압력 증가를 읽어서 투과도를 계산해내는 constant volume method로 측정하였다. 분리막의 한쪽 면(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. 즉 분리막을 통한 기체 투과량 ΔQ 는 식 (1)로 표시된다.

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

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

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

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

P(S-MMA)/PVME 블렌드의 상거동. 스티렌과 MMA의 공중합체인 SMMA를 Table 1에 나타낸 것과 같이 다양한 조성에서 제조하여 PVME와 단상 혹은 두 상의 블렌드 형성 여부를 측정된 결과 공중합체 내의 스티렌 함량이 70 wt% 이상일 때에는 단상의 블렌드를 형성하였고, 70 wt% 이하에서는 PVME와 두 상의 블렌드를 형성하였다. 단상을 형성하는 PVME/SMMA 블렌드는 Figure 1에 나타낸 것과 같이 LCST 형태의 상분리 거동을 나타내었다. 단상을 형성하는 PVME/SMMA 블렌드는 공중합체의 조성에 상관없이 블렌드 내의 PVME 함량이 약 70~80 wt%일 때 최소의 상분리 온도를 나타내었다. 공중합체 조성에 따른 상분리 온도 변화를 조사하기 위해 Figure 2에는 블렌드의 조성을 일정하게 하고 공중합체 내의 MMA 함량 변화에 따른 PVME/SMMA 블렌드의 상분리 온도를 나타내었다. PVME/SMMA 블렌드의 상분리 온도는 공중합체 내에 MMA 함량이 증가할수록 증가하다가 MMA 함량이 25 wt%일 때 최대의 상분리 온도를 나타낸 후 MMA 함량이 증가하면 점차 상분리 온도가 낮아져 MMA 함량이 약 30 wt% 이상에서는 전 온도 범위에서 두 상을 형성하였다.

상호 작용 에너지. PVME/SMMA 블렌드에 포함되어 있는 단량체간의 상호 작용 에너지는 관찰한 블렌드의 상분리 온도로부터 상태방정식 이론과 binary interaction model이 결합된 식으로부터 구하였다.¹⁴⁻¹⁹ 본 연구에서는 여러 상태방정식 이론들 중에서 lattice-fluid theory를 이용하였으며 이와 binary interaction model에 대한 이론은 이전의 연구에 자세히 설명되어 있다.¹⁴⁻¹⁹ 블렌드의 상분리 온도, 각 고분자 분자량, 상분리 온도에서의 밀도, 블렌드의 구성비에 관련된 값들과 이론으로부터 유도된 상분리 온도에 관련된 식을 이용하여 PVME/SMMA 블렌드 계에 포함된 상호 작용 에너지, 즉 ΔP^*_{VME-S} , $\Delta P^*_{VME-MMA}$, ΔP^*_{S-MMA} 를 구하였다. 또 상태방정식 이론에 포함된 각 고분자의 특성상수는 이전의 연구에 의한 문헌상의 값을

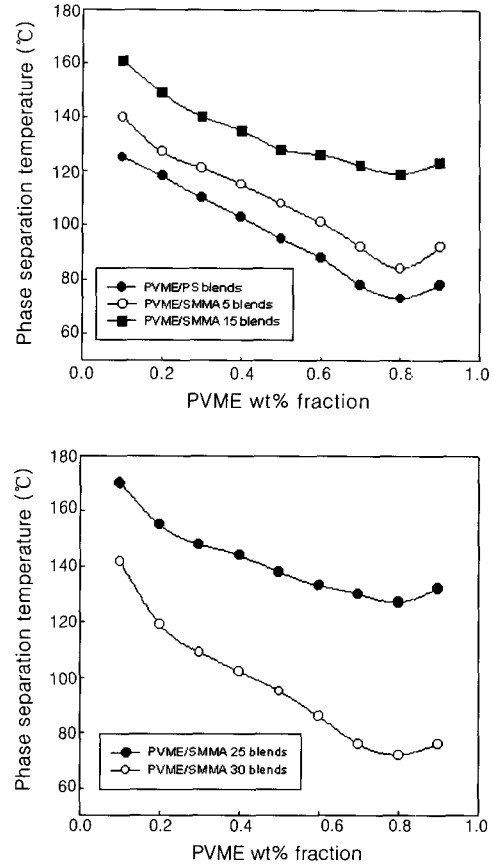


Figure 1. Phase separation temperatures of PVME blends with styrenic copolymers containing various amount of MMA.

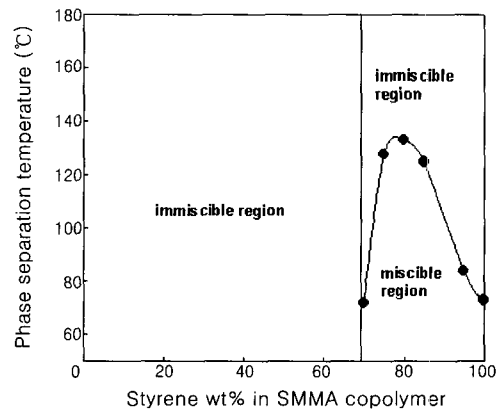


Figure 2. Miscibility windows of PVME/SMMA=8/2 blends.

그대로 사용하였다.¹⁵ 이와 같이 구한 상호 작용 에너지는 $\Delta P^*_{VME-S} = -0.28 \text{ cal/cm}^3$, $\Delta P^*_{VME-MMA} = 1.81 \text{ cal/cm}^3$, $\Delta P^*_{S-MMA} = 0.21 \text{ cal/cm}^3$ 이었다. 스티렌과 VME간의 상호 작용 에너지는 $\Delta P^*_{VME-S} = -0.28 \text{ cal/cm}^3$ 로 폴리스티렌과 PVME 블렌드가 단상의 블렌드를 형성함을 의미한다. $\Delta P^*_{VME-MMA} = 1.81 \text{ cal/cm}^3$ 와 $\Delta P^*_{S-MMA} = 0.21 \text{ cal/cm}^3$ 는 PVME/PMMA 블렌드와 PS/PMMA 블렌드가 두 상의 블렌드를 형성하고 특히 PVME/PMMA 블렌드의 상호 작용 에너지가 비교적 큰 값으로 상용성에 문제가 있어 우수한 기계적 성질과 기체 투과 특성을 갖춘 블렌드를 제조하기 위해서는 상용화제 첨가로 계면 특성의 향상이 필요하다. 또 여기서 구한 상호작용 에너지 값들은 P(S-*b*-MMA)가 PMMA/PVME 블렌드의 우수한 상용화제로 작용할 수 있음을 나타낸다.

본산상의 크기 변화 및 기체 투과 특성. PMMA/PVME 블렌드에서 PVME 함량이 20 wt% 이상에서는 기계

적 강도 저하로 기체 분리막으로 적용이 불가능하여 모든 실험을 PVME 함량이 20 wt% 미만에서 행하였다. Figure 3에 나타낸 것처럼 PMMA/PVME 블렌드의 기체 투과도는 블렌드내의 PVME 함량이 증가할수록 급격히 증가하였지만 선택도는 감소하였다. 본 연구에서는 블렌드 내의 PVME 함량을 10 wt%

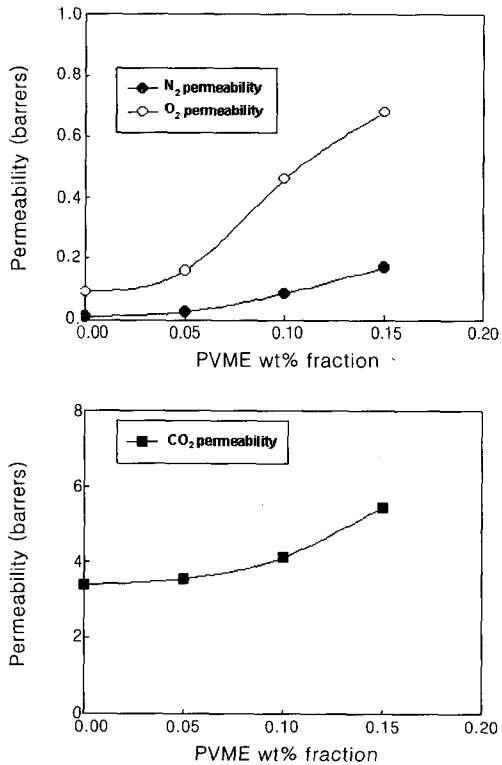
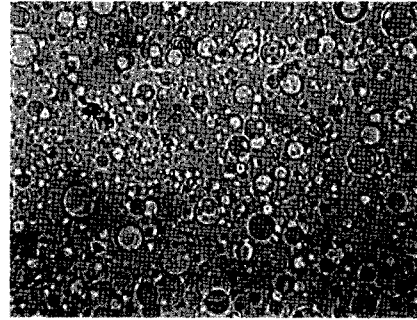
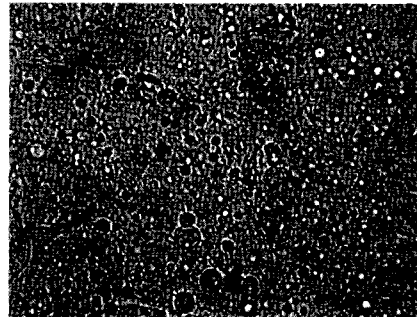


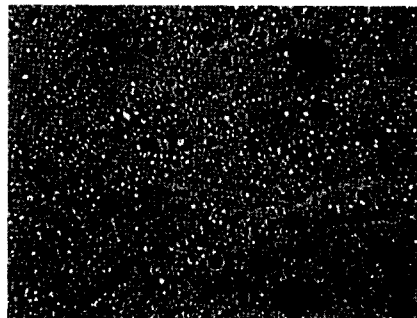
Figure 3. Changes in gas permeability of PVME/PMMA blends with PVME content.



(a)



(b)



(c)

Figure 4. Morphology of PMMA/PVME=9/1 blends controlled by P(S-*b*-MMA) copolymer. (a) without block copolymer, (b) with 2 phr block copolymer, and (c) with 5 phr block copolymer.

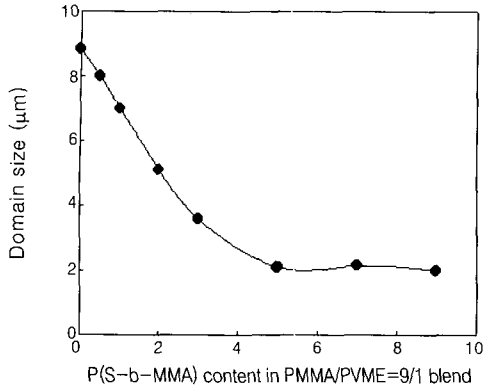


Figure 5. The effects of compatibilizer content on the average size of dispersed particles in the PMMA/PVME=9/1 blends.

로 고정하고 상용화제를 첨가함에 따라 나타나는 morphology 및 기체 투과 특성 변화를 실험하였다. Figure 4에 나타난 image analyzer 사진처럼 상용화제를 포함하지 않은 블렌드에서 여러 크기의 분산상을 갖고 있어 분산상의 분포도가 클 뿐 아니라 평균 크기도 비교적 큰 약 8.8 μm였다. 상용화제인 P(S-b-MMA) 공중합체를 첨가함에 따라 분산상의 분포도 및 평균 크기는 감소하였다. Figure 5에 나타난 것처럼 분산상의 평균 크기는 블렌드 내의 상용화제의 양을 증가 시킴에 따라 분산상의 크기는 감소하다가 5 phr 이상에서는 거의 변화가 없었다. 분산상의 크기 변화에 따른 산소, 질소, 이산화탄소에 대한 기체 투과도 변화 및 산소/질소, 이산화탄소/질소 선택도 변화를 실험하였다. 블렌드 내의 PVME 함량을 일정하게 하고 상용화제인 P(S-b-MMA) 공중합체 함량을 증가 시킴에 따라 나타나는 기체 투과도 변화를 Figure 6에 나타내었다. 상용화제 첨가가 분산상의 평균 크기를 감소시키는 범위(0-5 phr)까지는 분리막의 기체 투과도는 증가하지만 5 phr 이상 상용화제를 첨가할 경우에는 기체 투과도에 거의 변화가 없었다. 산소/질소, 이산화탄소/질소 선택도는 블렌드 조성이 일정할 때 상용화제 함량에 상관없이 거의 일정하였다. 또 적용 압력을 1 bar로부터 0.5 bar 간격으로 3 bar까지 증가시키면서 기체 투과도 변화를 관찰한 결과 기체 투과도는 작용 압력에 비례하였다. 이때 time lag method로 결정한 확산계수는 작용 압력에 상관없이

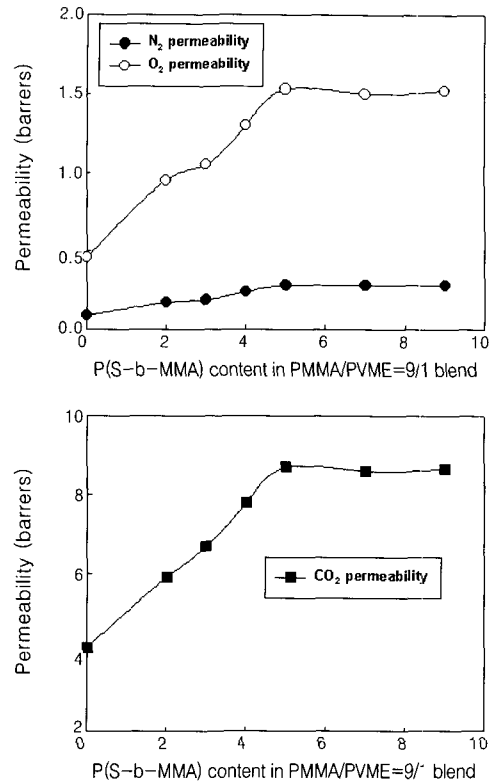


Figure 6. Gas permeability of PMMA/PVME=9/1 blends with P(S-b-MMA) content.

일정한 값을 유지하였다. 기체 투과도는 확산계수와 용해도의 곱으로 표시되는데 상용화제 첨가에 따른 기체 투과 특성 변화가 나타나는 중요 요소를 확인하기 위하여 time lag method로 결정한 확산계수와 투과도로부터 용해도를 계산하였다. Figure 7에 나타난 것과 같이 확산계수는 기체 투과도와 유사한 경향을 나타낸다. 즉 블렌드의 조성이 일정할 때 상용화제의 함량이 5 phr 일때까지는 확산계수가 증가하지만 그 이상의 상용화제 함량에서는 확산계수의 변화가 거의 없었다. 측정된 기체 투과도와 확산계수로부터 용해도를 계산한 결과, 기체의 용해도는 블렌드의 조성이 일정할 때 상용화제 함량에 상관없이 거의 일정하였다. 즉 상용화제 함량에 따른 기체 투과도 변화는 확산계수 차이에 의해 결정된다. 상용화제의 양이 증가함에 따라 블렌드 내에 분산상으로 존재하는 고무상의 입자 크기가 감소하고, 이에 따라 고무 입자의 표

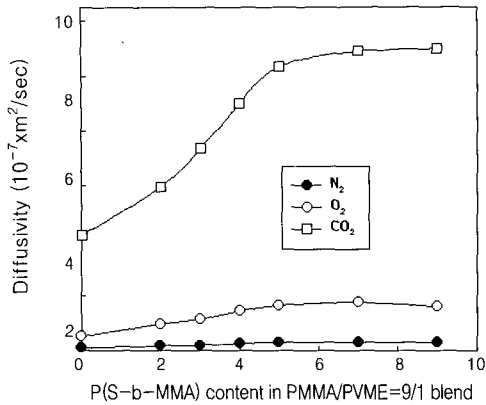


Figure 7. Changes in the diffusivity of PMMA/PVME=9/1 blends with P(S-b-MMA) content.

면적이 증가하여 기체가 쉽게 통과할 수 있는 통로가 생성되었기 때문으로 사료된다. 이상의 결과로부터 유리 상태의 고분자와 고무상태의 고분자 블렌드에서 블렌드 상용성을 조절하면 우수한 기체 투과 특성과 기계적 강도를 갖는 기체 분리막의 제조가 가능함을 알 수 있다.

결론

상용화제로 P(S-b-MMA) 블록 공중합체를 포함한 PMMA/PVME 블렌드의 열역학적 특성과 이들의 기체 투과 특성을 조사하였다. PMMA는 혼합기체에 대해 높은 선택도를 갖는 반면 낮은 투과도 및 충격 강도로 인하여 사용에 제한을 받아오고 있다. 본 연구에서는 PMMA의 단점을 보완하여 기체 분리막으로 적절한 소재를 개발하기 위하여 이를 높은 기체 투과도와 충격강도를 갖고 있는 PVME와 블렌드한 후 블렌드의 상용성을 상용화제로 조절하여 기체 투과도와 선택도의 변화를 실험하였다. PMMA와 PVME 블렌드는 전 조성과 전 온도 범위에서 항상 두 상을 형성하며, 블렌드 내의 PVME 분산상은 평균 크기는 약 8.8 μm로 비교적 큰 분산상을 형성한다. 블렌드 구조 변화 즉 계면장력의 변화에 따른 기체 투과도 변화를 조사하기 위한 기초 자료로 본 연구에서는 블렌드에 포함된 반복 단위간의 상호 작용 에너지를 정량화하였다. 상분리 온도와 상태방정식 이론으로부터 구하기 위해서는 블렌드가 단상을 형성함과 동시에

온도 변화에 따라 LCST 혹은 UCST에 의한 상분리 거동의 관찰이 가능해야 한다. 그러나 PMMA/PVME 블렌드는 단상의 블렌드를 형성하지 않기 때문에 다양한 조성의 SMMA 공중합체를 제조하여 PVME와 블렌드하여 단상의 블렌드를 제조하였다. 공중합체 내의 스티렌 함량이 70 wt% 이상에서는 SMMA/PVME 블렌드는 단상을 형성할 뿐 아니라 LCST 거동을 나타내었다. SMMA/PVME 블렌드로부터 구한 상호작용 에너지는 $\Delta P^*_{VME-S} = -0.28 \text{ cal/cm}^3$, $\Delta P^*_{VME-MMA} = 1.81 \text{ cal/cm}^3$, $\Delta P^*_{S-MMA} = 0.21 \text{ cal/cm}^3$ 이었다. 스티렌-VME간의 상호 작용 에너지는 PS/PVME 블렌드는 단상을 형성함을 말한다. VME-MMA와 S-MMA간의 상호 작용 에너지는 PVME/PMMA 블렌드와 PS/PMMA 블렌드가 두 상의 블렌드를 형성함을 말하고, 특히 PVME/PMMA 블렌드의 상호 작용 에너지가 비교적 큰 값으로 상용성에 문제가 있어 우수한 기계적 성질과 기체 투과 특성을 갖춘 블렌드를 제조하기 위해서는 상용화제 첨가로 계면 특성의 향상이 필요함을 알 수 있다. 블렌드 내의 상용화제의 양이 5 phr 까지 증가함에 따라 분산상의 크기는 점차 감소하였지만 그 이상의 상용화제 함량에서는 분산상의 크기 변화가 관찰되지 않았다. 상용화제의 양이 증가함에 따라 기체 투과도는 증가하다 상용화제의 양이 5 phr 이상에서는 거의 변화가 없었고 기체 선택도는 일정 블렌드 조성하에서 상용화제의 양에 상관없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 상용화제의 양이 증가하면 분산상의 크기가 줄어들고, 따라서 분산상의 개수가 증가하여 분리막의 표면과 바닥을 연결하는 고무상의 연결 통로가 형성되었기 때문으로 사료된다.

감사의 글 : 본 연구는 2000년 에너지학술진흥사업 (청정에너지) 연구비와 한국과학재단이 지원하는 ARC의 (Applied Rheology Center) 연구비에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. L. M. Robeson, *J. Memb. Sci.*, **62**, 165 (1991).
2. W. J. Koros and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B*, **14**, 675 (1976).
3. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Pub., Dordrecht.

- Netherlands, 1996.
4. J. Csernica, R. F. Baddour, and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **22**, 1492 (1989).
 5. J. Csernica, R. F. Baddour, and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **23**, 1429 (1990).
 6. Y. J. Shur and B. G. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1337 (1975).
 7. C. H. M. Jacques and H. B. Hopfenberg, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 499 (1974).
 8. J. Sax and J. M. Ottino, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 165 (1983).
 9. J. M. Ottino and N. Shah, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 153 (1984).
 10. J. Sax and J. M. Ottino, *Polymer*, **26**, 1073 (1985).
 11. R. P. Wool, "Polymer Interfaces, Structure and Strength", p. 336, Hanser Publishers, Cincinnati, 1989.
 12. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 4929 (1992).
 13. J. H. Kim, D. S. Park, and C. Kim, *J. Polym. Sci.: Part B*, **38**, 2666 (2000).
 14. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 437 (1984).
 15. P. A. Rodgers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1061 (1993).
 16. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976).
 17. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2568 (1976).
 18. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *Macromolecules*, **11**, 1145 (1978).
 19. I. C. Sanchez and A. C. Balazs, *Macromolecules*, **22**, 2325 (1989).