

Poly(styrene-co-vinylphenol)과 Poly(butylene adipate)의 상용성

안 태 완[†] · 엄 회 숙 · 정 한 모*

서울대학교 공업화학과, *울산대학교 화학과

(1994년 2월 21일 접수)

Miscibility of Poly(styrene-co-vinylphenol) with Poly(butylene adipate)

Tae Oan Ahn[†], Hee Sook Eum, and Han Mo Jeong*

Department of Chemical Technology, Seoul National University,
Seoul 151-742, Korea

*Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received February 21, 1994)

요 약 : Poly(butylene adipate) (PBA)와 Poly(styrene-co-vinylphenol) (STVPh)의 상용 거동을 조사하였다. PBA는 STVPh 중 vinylphenol(VPh)의 함량이 12wt% 이상인 경우 STVPh와 전 조성에서 상용성을 가졌다. STVPh중 VPh의 함량이 10 혹은 12wt%인 경우 PBA/STVPh 블렌드는 일부 조성에서 lower critical solution temperature를 가졌다. 두 구성 고분자간의 수소결합과 같은 강한 상호 작용 뿐 아니라 STVPh분자의 자체회합(self-association)의 해리에 의한 엔트로피의 증가도 PBA와 STVPh의 상용성의 중요 원인으로 생각되었다. 녹음과 결정화 거동으로부터 STVPh중 VPh의 함량이 증가할수록 두 고분자간의 상호 작용 정도가 증가함을 알 수 있었다.

Abstract : The miscibility of poly(butylene adipate)(PBA) with poly(styrene-co-vinylphenol)(STVPh) was studied. PBA was miscible with STVPh when the vinylphenol (VPh) content in STVPh was more than 12wt%. When the VPh content in STVPh was 10 or 12wt%, PBA/STVPh blends had lower critical solution temperature(LCST) at some compositions. The entropy increases largely by blending because the dissociation of hydrogen bond between STVPh molecules enlarges the number of possible conformation. This entropy increase as well as the strong intermolecular interactions such as hydrogen bond between PBA and STVPh molecules seems an important driving force for the miscibility. The melting and crystallization behaviors showed the intermolecular interaction between PBA and STVPh molecules increased as the VPh content in STVPh was increased.

서 론

고분자의 블렌딩에 의한 물성 개질 방법은 기존의 고분자를 사용할 수 있으므로 개발 비용이 많지 않으며 적절한 조합에 의해 기존 물성의 약점을 보

완하여 새로운 특성을 얻을 수 있는 장점이 있으므로, 고분자 블렌드에 관한 학문적, 실용적 연구는 고분자 과학의 중요한 분야로 성장하여 왔다. 예를 들면 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)와 polystyrene(PS)는 상용성이 좋기 때문

에 블렌딩하여 서로의 약점을 보완할 수 있다. 즉 내열성, 내충격성이 뛰어난 PPO는 가격이 비싸고 가공하기가 어려운데 이를 값이 저렴하고 가공이 용이한 PS와 적절한 함량비로 블렌딩하면 사용 목적에 적합한 물성과, 가공성, 경제성을 얻을 수 있다.^{1~5}

고분자 블렌드물은 화학적 구조가 다른 고분자의 혼합상태로 정의되며 구성 고분자들은 수소결합, 이온-이온 결합, 쌍극자-쌍극자 결합 등 다양한 이차적인 결합력에 의해 상용성을 갖는다. Kwei는 Novolac/poly(methyl methacrylate)(PMMA), Coleman은 poly(vinylphenol)(PVPh)/poly(caprolactone)(PCL), poly(vinyl chloride)(PVC)/PCL 등 상용성이 있는 고분자 블렌드 계에서의 분자간 수소결합의 역할에 대해서 조사하였으며, Paul 등은 poly(vinylidene fluoride)와 카르보닐기를 포함하는 여러 고분자 사이의 쌍극자-쌍극자 결합의 상용성에 미치는 영향을 조사하였다.^{6~8}

Specific interaction을 할 수 있는 관능기를 소량 도입하여 상용성이 없는 것으로 알려진 고분자 사이의 상용성을 크게 증진시킬 수 있다. 예를 들면 PS에 5% 미만의 vinylphenol(VPh)이나 hexafluoro-2-hydroxyisopropyl unit를 도입하여 poly(butyl methacrylate)와의 상용성을 크게 증가시킬 수 있다.^{9,10} STVPh과 poly(alkyl methacrylate), PVPh과 aliphatic polyester의 블렌드에서 STVPh 중 OH group과 polyester 중의 C=O group 사이에 수소결합이 존재하여 구성 고분자 간의 상용성에 크게 기여함이 보고된 바 있다.¹¹ 본 연구에서는 PBA와 상용성이 없는 PS에 수소 결합을 할 수 있는 VPh 반복단위를 도입하여 STVPh내의 OH group과 PBA의 C=O group 사이의 수소결합에 의한 상용성 증대 효과를 조사하였다.

실 험

정제된 단량체인 styrene과 p-acetoxystyrene

에 2,2'-azobisisobutyronitrile를 개시제로 넣고 반응의 전화율이 15% 정도되도록 60°C에서 2~3 시간동안 반응시켜 poly(styrene-co-p-acetoxystyrene)을 합성하였다. 이 공중합체를 dioxane과 hydrazine hydrate의 9:1(부피비) 용액에 넣어 아세틸기를 가수분해시켜 STVPh를 얻었다. IR 스펙트럼으로부터 공중합체에 존재하던 1753cm⁻¹의 C=O 피크가 가수분해 후 완전히 소멸되었고 대신 3532cm⁻¹와 3400cm⁻¹에서 free OH group과 self associated OH group의 피크가 나타남을 관찰하였다. ¹H-NMR로부터는 가수분해 후 2.3ppm의 메틸기의 수소 피크 대신 3.4ppm에서 넓게 나타나는 히드록시기의 수소 피크를 관찰할 수 있었다. 공중합체의 조성은 가수분해 이전의 NMR 스펙트럼에서 2.3ppm의 아세틸기의 수소 피크와 6.6~7.1ppm의 방향족 수소 피크의 면적을 비교하여 계산하였다. 이렇게 합성한 STVPh와 라디칼 중합한 PS의 특성을 Table 1에 나타내었다. PBA는 Mn=6500, 밀도가 1.02g/cm³인 Aldrich사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다.

블렌드물은 THF를 용매로 사용하여 casting하여 얻었다. 용매에 구성 고분자가 쉽게 녹지 않는 경우 40~50°C 정도로 약간 가열하였으며 상온에서 하루동안 방치 한후 약 3일 동안 진공 건조하여 용매를 제거하였다.

Table 1. Characteristics of Poly(styrene-co-vinylphenol)

Designation	Content of vinylphenol ^a (wt %)	M _n ^b	M _w ^b	T _g (°C)
PS	0.0	10,000	28,000	105
STVPh 4	3.9	30,000	90,000	108
STVPh 10	9.8	15,000	50,000	113
STVPh 12	12.1	16,000	40,000	116
STVPh 20	19.8	11,000	23,000	119
STVPh 47	47.1	21,000	40,000	149
STVPh 72	72.0	50,000	110,000	175
PVPh	100.0	26,000	50,000	185

a determined by NMR

b determined relative to PS standards by GPC

Mettler TA 3000 시차 주사 열량계(DSC)로 열분석을 행하였다. 즉, 150℃에서 3분간 유지시킨 후 액체 질소로 급냉시키고 다시 -150℃에서 170℃까지 20℃/min로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 녹는점(T_m), 저온 결정화 온도(T_{cc})를 관찰하였다. Cloud point는 cover glass 사이에 blend film을 끼우고 확대경이 있는 용점 측정기에서 5℃/min로 승온하면서 측정하였다. 가열시 최초 turbidity가 나타나는 온도를 cloud point로 하였으며 이 점을 지나 10℃ 이상되면 완전히 시료가 불투명해진다. 블렌드물의 morphology를 고온 광학 현미경(Leitz LABOR-LUX12 POLS)으로 2℃/min로 승온시키면서 100배의 배율로 관찰하였고 COLOR CAMERA(HITACHI CCD, KP-C550)로 촬영하였다.

블렌드물의 FT-IR 분석을 위한 시료는 클로로포름에 2wt%로 녹인 후 KBr cell 위에서 casting 하여 박막을 만들고 건조시킨 후 16 scan하여 스펙트럼을 얻었다.

결과 및 고찰

STVPh 공중합체와 PBA의 상용성. 일반적으로 고분자 블렌드의 상용성은 투명도, 유리전이온도, 녹는점 내림, 기계적 성질의 변화, 미세구조 관찰 등을 이용하여 살펴볼 수 있으며, 그 중에서 가장 널리 쓰이고 있는 것이 유리전이온도의 측정에 의한 방법이다. 상용성이 없거나 부분적인 상용성을 가지는 블렌드계에서는 각 구성 성분의 T_g 로부터 조금씩 이동된 위치에서 두개의 독립된 T_g 가 관찰되나 상용성이 있는 블렌드계에서는 각 순수한 성분의 T_g 사이에서 블렌드 조성에 의존하는 한 개의 T_g 가 관찰되며 이런 계의 T_g 와 조성사이의 관계는 다양한 식들에 의해 기술된다.¹²⁻¹⁴

본 연구에서는 STVPh와 PBA의 블렌드물이 같은 열적 이력을 갖도록 하기 위해 STVPh의 T_g 위에서 일정 시간 유지시킨 다음, 액체 질소 속에서 급냉시켜 비결정성 시료를 만든 후 DSC에서

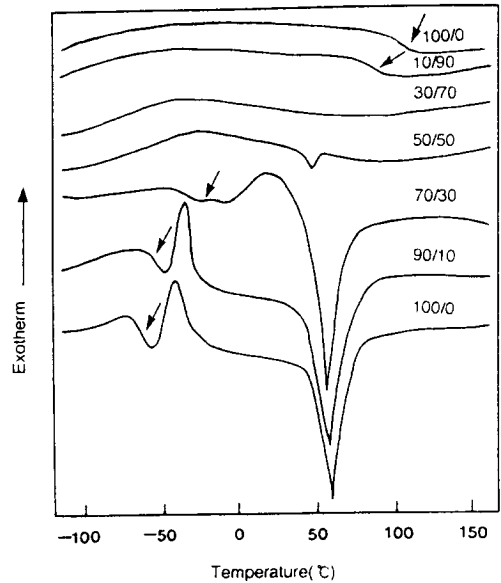


Fig. 1. DSC thermogram of PBA/STVPh12 blends.

20℃/min로 승온하면서 T_g , T_{cc} , T_m 을 측정하였다.

Fig. 1은 PBA/STVPh12 블렌드의 승온시의 DSC thermogram으로 상용성이 있는 결정성-비결정성 고분자 블렌드의 전형적인 거동이며 전 조성에서 1개의 T_g 가 관찰되고 있다. 50/50 조성에서는 T_g 의 관찰이 어려운 데 이것은 PBA의 저온 결정화 거동, 용융 거동 등으로 인해 블렌드의 유리전이거동이 숨겨져 thermogram 상에 뚜렷이 나타나지 않기 때문으로 여겨진다.¹⁵ 또한 STVPh12의 조성이 50wt%를 넘는 경우는 PBA의 T_m 과 T_{cc} 가 관찰되지 않는데 이는 상용성이 있는 STVPh12에 의해 PBA의 결정화가 방해받기 때문으로 생각된다.

Table 2에 PBA/STVPh 블렌드의 유리전이온도 측정 결과를 요약해 나타내었다.

Table 2에서 보면 PS 혹은 STVPh4와 PBA 블렌드는 전 조성에서 거의 이동되지 않는 2개의 독립된 T_g 를 보여 상용성이 없는 것으로 나타나고 있다. PBA/STVPh10 블렌드는 PBA의 조성이 큰 영역에서는 PBA의 T_g 이동이 거의 없으나

Table 2. T_g of PBA/STVPh Blends

Composition (PBA/ STVPh)	T_g (°C)				
	PS	PBA blends with			
		STVPh4	STVPh10	STVPh12	STVPh20
0/100	105	108	113	116	119
10/90	-61,105	nc,106	88	89	95
30/70	-61,105	-61,107	nc	50	51
50/50	-61,105	-60,106	-51,nc	nc	nc
70/30	-61,105	-60,107	-55,nc	-43	-35
90/10	-62, nc	-60, nc	-59,nc	-56	-56
100/0	-62	-62	-62	-62	-62

nc ; not clearly observed

10/90 조성인 경우 STVPh10의 T_g 에 비해 크게 감소된 T_g 를 보인다. 이는 STVPh10이 PBA상으로 녹아 들어가는 정도보다 PBA가 STVPh 10상으로 녹아 들어 가는 정도가 큼을 보여 준다. 이러한 경향은 부분적 상용성을 보이는 PC/SAN 블렌드 계에서도 관찰된 바 있다.¹⁶ 한편 VPh의 함량이 12wt% 이상인 경우는 PBA와의 블렌드에서 전 조성에서 1개의 T_g 를 보여 상용성이 있음을 알 수 있다.

블렌드물의 투명성을 관찰하여 상용성 여부를 판단할 수 있으며 이는 T_g 측정 의한 상용성 결과를 보완해준다. 즉 블렌드물이 투명할 경우는 상용성이 있으나, 불투명할 경우는 상용성이 없는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 구성 고분자의 굴절률 차이가 0.01 보다 작은 경우는 상분리가 있는 경우도 투명성이 유지된다.¹⁷ 본 연구에 사용한 STVPh의 굴절률은 PS, PVPh의 굴절률의 중량 평균값으로부터 유추할 수 있다.

상온에서 PS의 굴절률은 1.572이며 PVPh의 굴절률은 1.595로서 STVPh의 굴절률은 이 두 값 사이에 존재하며 PBA의 굴절률은 1.468로서 STVPh 공중합체와 PBA 간의 굴절률 차이가 0.01 보다 훨씬 큰 값을 보여 이 블렌드물들의 투명성 여부는 상용성에 대한 충분한 근거가 될 수 있다.

Table 3에 투명성 조사 결과를 나타내었는데 PBA/STVPh4의 경우 상온에서 전 조성에서 불투

Table 3. Turbidity of PBA/STVPh Blends

STVPh	PBA/STVPh									
	90/10		70/30		50/50		30/70		10/90	
	T_1	T_2	T_1	T_2	T_1	T_2	T_1	T_2	T_1	T_2
PS	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
STVPh 4	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
STVPh 10	×	×	×	×	×	×	○	●	○	●
STVPh 12	×	●	×	●	×	●	○	○	○	○
STVPh 20	×	○	×	○	×	○	○	○	○	○
STVPh 47	×	○	×	○	×	○	○	○	○	○
STVPh 72	×	○	×	○	×	○	○	○	○	○

 T_1 ; room temperature T_2 ; above T_m or T_g

× ; opaque

○ ; transparent

● ; cloud point appear

명하며 T_m , T_g 를 지나서도 불투명한 것으로 보아 두 고분자는 상용성을 갖지 못함을 알 수 있었으며 이는 T_g 측정 결과와 일치한다. PBA/STVPh10 블렌드는 STVPh10의 조성이 50wt% 이하인 경우는 상온과 T_m 이상에서 모두 불투명하였으나 STVPh의 함량이 50wt% 보다 큰 경우는 상온과 T_m 이상에서 모두 투명하였다. 그러나 STVPh의 함량이 70wt%인 경우는 160°C에서, 90wt%에서는 227°C에서 cloud point를 관찰할 수 있었다. PBA/STVPh12 블렌드는 STVPh12의 조성이 10wt%, 30wt%, 50wt%인 경우는 상온에서 불투명하였으나 T_m 이상에서 투명하였으며 127°C, 167°C, 220°C에서 각각 cloud point가 관찰되었다. 이들 시료들을 강온시킬 경우 다시 투명해지는 것으로 보아 상분리 거동은 가역적이며,¹⁸ 수소결합이 관여된 경우 상거동은 온도에 민감함을 보여 준다. 이와같이 수소결합이 있는 경우 고온에서의 상분리 거동은 온도가 증가함에 따른 구성 고분자의 free volume의 차이가 커짐에 의한 효과보다는 수소결합이 깨어짐에 의한 것으로 설명된다.¹⁹ STVPh 중 VPh의 함량이 12wt% 보다 큰 경우는 250°C까지는 cloud point를 관찰할 수 없었다.

Fig. 2에 고온에서의 상분리 거동을 광학현미경으로 조사하여 나타내었다. 이 블렌드물은 구성 성분의 유리전이 현상, 결정화에 의한 전이 현상, 상

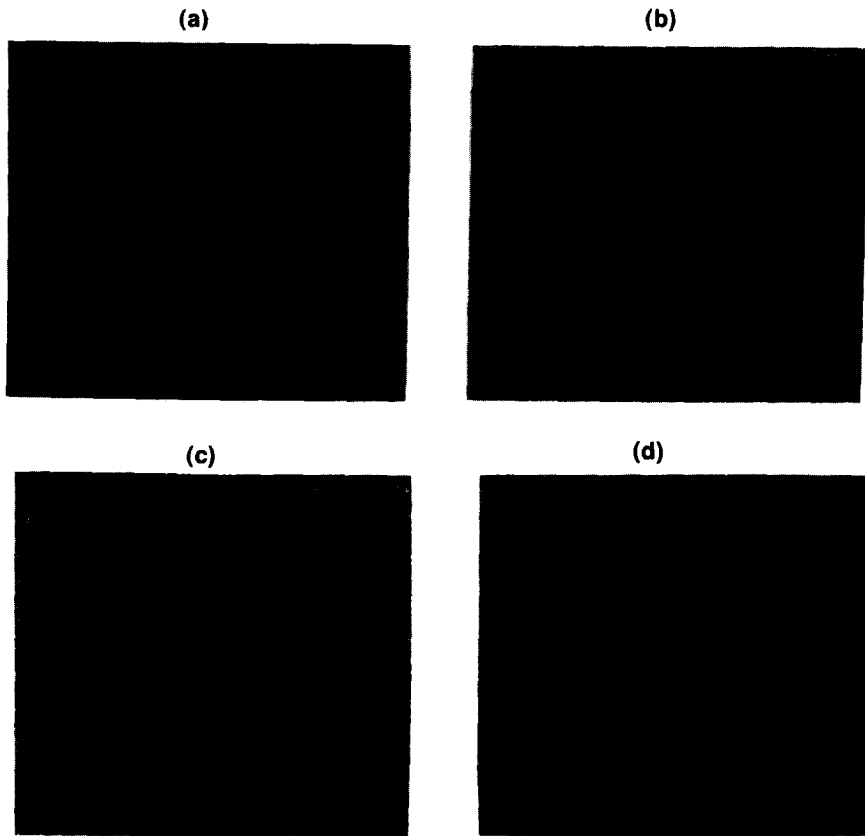


Fig. 2. Optical micrographs of the PBA/STVPh12 (70/30 by weight) blends ($\times 65$) at (a) 100°C, (b) 160°C, (c) 175°C, and (d) 200°C.

분리에 의한 전이 등이 모두 나타나 열역학적으로 복잡한 구조를 가지므로 상분리 현상을 명확히 관찰하기 위해 T_g 와 T_m 이상에서, 열역학적으로 평형에 도달할 수 있도록 측정 온도에서 10분간 유지시킨 다음 관찰하였다. PBA/STVPh12의 조성이 70/30인 경우 100°C에서 균일 상거동을 보이다가 160°C에서는 미세 상분리가 관찰되며 175°C 이상에서는 spinodal decomposition에 의한 완전한 상분리를 관찰할 수 있다.²⁰⁻²¹ 투명성에 의한 상용성 조사 결과는 T_g 조사 결과와 일치하였으므로 VPh의 함량이 많은 곳에서는 투명성에 의해서만 상용성을 조사하였다. T_g 와 투명성 등으로 조사한 PBA/STVPh 블렌드의 상용 거동을 Fig. 3

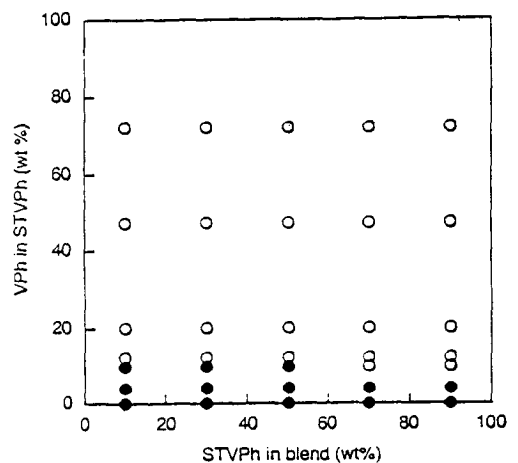


Fig. 3. Miscibility of PBA/STVPh blends: ●, two phase; ○, one phase.

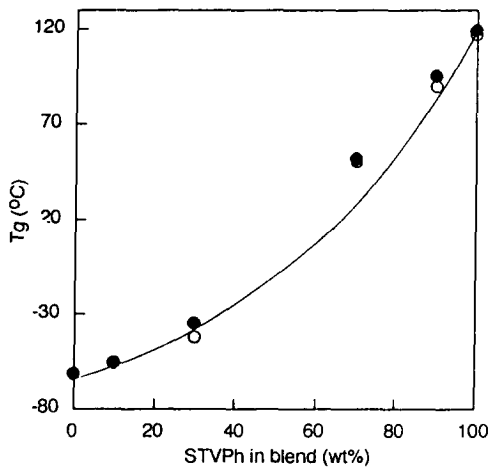


Fig. 4. T_g of PBA/STVPh blends: ○, STVPh12; ●, STVPh20; —, Fox equation.

에 요약하여 나타내었다.

앞에서 PBA/STVPh 공중합체 블렌드의 T_g 거동에서 STVPh가 PBA 상으로 녹아 들어가는 정도 보다 PBA가 STVPh 상으로 녹아 들어가는 정도가 커서 PTVPh의 조성이 많은 경우 상대적으로 좋은 상용성을 관찰할 수 있었다. 전 조성에서 상용성이 있는 경우의 조성에 따른 T_g 변화를 Fig. 4에 나타내었는데 블렌드 중 STVPh의 조성이 큰 경우 Fox 식²² 보다는 약간의 양의 편차를 보임을 알 수 있으며, 이는 STVPh의 조성이 많은 경우 상대적인 분자간 상호 작용이 큼을 볼 수 있다.

Specific interaction이 존재할 때의 T_g 거동에 대한 Kwei 등^{11,23,24}의 설명에 의하면 중량 평균값 보다 양의 편차가 관찰되어야 하는데 Fig. 4의 결과들은 음의 편차를 보이므로 다음식 (1)에서 specific interaction을 나타내는 파라미터,

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} + q W_1 W_2 \quad (1)$$

q값이 '0'보다 작게 되어 상용성에 엔탈피항 이외의 기여도 있음을 시사한다. 즉 STVPh가 수소결합으로 자체회합(self-association) 할 수 있는 고분자^{25,26}이므로 PBA와 STVPh 분자간 인력에

의한 상용성 증진 외에 블렌딩에 의한 엔트로피의 증가도 상용성의 한 요인임을 보여 준다.

고분자를 블렌딩하는 경우 엔트로피의 변화, ΔS_m 은 combinational entropy의 변화, ΔS_{comb} 과 각 구성 고분자의 무질서도의 변화에 의한 엔트로피의 변화, ΔS_{dis} 의 합이다. 구성 고분자의 분자량이 큰 경우 ΔS_{comb} 은 0에 가까운 값을 가지나 수소결합 등으로 자체회합할 수 있는 고분자의 경우는 블렌딩에 따라 자체회합이 끊어지면서 구성 고분자 사슬의 가능한 conformation 수가 증가하므로 ΔS_{dis} 가 큰 양의 값을 갖는다. 따라서 자체회합할 수 있는 고분자를 구성 성분으로 하는 고분자 블렌드의 경우 상용성은 ΔH_m 과 ΔS_{dis} 항 모두가 큰 인자로 작용하게 된다. 예를들면, Coleman은 PVPh와 poly(vinylpyridine)(PVPy)의 블렌드에서는 PVPh와 PVPy 사이의 N-OH의 수소결합 세기가 PVPh분자 사이의 OH-OH의 수소결합 세기보다 크므로 "enthalpy effect"가 상용성의 주요 원인이며, PVPh와 poly(butyl methacrylate) 블렌드에서는 OH-OH의 자체회합 세기가 이종 분자간 수소결합의 세기보다 훨씬 크므로 자체회합의 해리에 의한 "entropy effect"가 상용성의 주요 원인인 것으로 설명하였다.

Fig. 5에 PBA/STVPh20 블렌드에서 히드록시기의 IR 흡수 피크의 차이를 나타내었다. Fig. 5(a)의 STVPh20의 스펙트럼을 보면 3542cm^{-1} 의 수소결합하지않은 히드록시기의 피크와 3392cm^{-1} 의 자체회합한 히드록시기의 피크가 분리되어 나타남을 볼 수 있다. 그러나 PBA의 함량이 커짐에 따라 이 두 피크의 크기는 감소하면서 $3420\text{--}3441\text{cm}^{-1}$ 에서 PBA의 카르보닐기와 수소 결합한 히드록시기의 IR 흡수 피크가 점차 커짐을 볼 수 있다. 자체회합한 히드록시기의 IR 흡수 피크가 카르보닐기와 수소 결합한 히드록시기의 IR 피크보다 낮은 파수에서 나타나는 것은 히드록시기의 수소 결합 세기가 카르보닐기와 결합한 경우보다 자체회합한 경우 더 큼을 보여준다. 그러나 STVPh20이 PBA와 분자 수준으로 섞이는 경우 자체

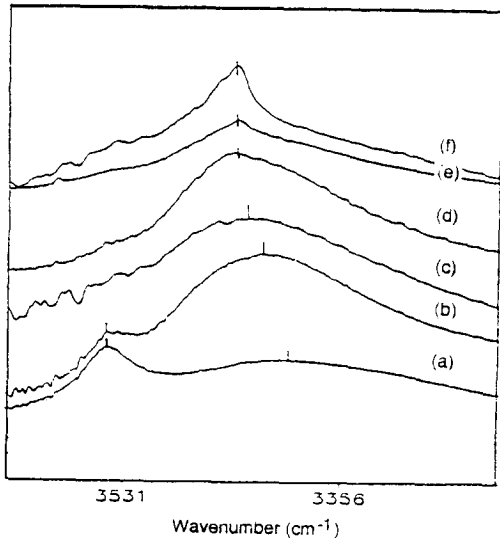


Fig. 5. FT IR spectra recorded at room temperature in the 3700~3000cm⁻¹ region for STVPh 20/PBA blends; (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 70/30, (d) 50/50, (e) 30/70, (5) 10/90 by weight.

회합하는 수소 결합 대신 카르보닐기와 상대적으로 약한 수소 결합을 이루어 엔탈피 향이 손실되지만 자체회합의 해리에 의한 엔트로피 향이 엔탈피 향의 손실을 보상하게 되는 것으로 생각된다.

PBA/STVPh 블렌드의 녹음과 결정화 거동.

고분자 블렌드에서 구성 고분자의 결정화 거동은 상용성의 정도, 성분비 등에 의해 크게 달라지는데 특히 상용성이 좋아 균일상을 형성하는 블렌드물에서와 상용성이 나빠 독립된 상을 형성하는 계에서의 결정화 거동은 현저히 차이를 보이며 상용 정도와 상호 작용의 크기는 녹음과 결정화 거동으로 조사할 수 있다. 일반적으로 상용 정도 혹은 상호 작용 정도가 클수록 녹는점 내림, 결정화에 필요한 과냉각 및 과열 정도가 증가하는 양상을 보인다. 본 연구에 사용한 PBA는 결정성 고분자로 비결정성 고분자인 STVPh와의 블렌드에서 상용 정도의 차이에 따른 녹음과 결정화 거동의 변화를 보일 것으로 예측되어 녹음 거동, 저온 결정화 거동으로부터 이를 조사하여 보았다.

Fig. 6에서 STVPh중 VPh의 함량이 많을수록

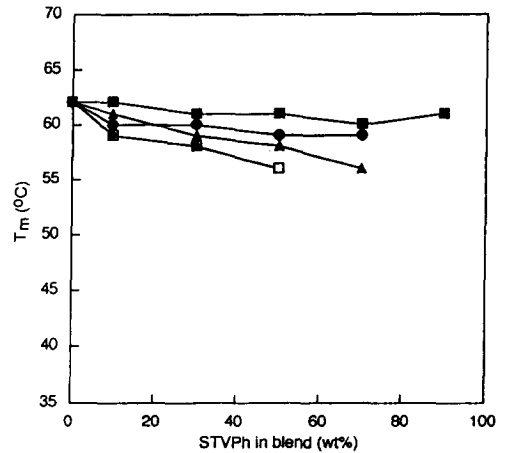


Fig. 6. T_m of PBA in PBA/STVPh blends: ■, PBA; ●, STVPh7; ▲, STVPh10; □, STVPh12, ◆, STVPh20.

녹는점 내림의 정도가 크게 관찰되므로 PBA와의 상용 정도가 큼을 정성적으로 보여준다. 상용성이 있는 고분자 블렌드에서 녹는점 내림의 정도는 구성 고분자간 상호 작용이 크지 않는 경우는 1~3°C 정도, 수소 결합과 같은 큰 상호 작용이 있는 경우는 5~10°C 수준으로 보고되고 있는데, Fig. 6에서 STVPh 중 비닐 페놀의 함량이 큰 경우는 녹는점 내림의 정도가 5°C 정도에 이르는 것으로 보아 PBA와 STVPh 사이에 비교적 큰 상호작용이 있음을 보여준다. 또한, STVPh 중 VPh의 함량이 큰 경우는 비교적 STVPh의 조성이 적은 경우에도 PBA의 T_m 을 관찰할 수 없는 것이 이러한 사실을 뒷받침해 준다.²⁵

고분자의 결정화에 관한 동역학 이론으로부터 고분자 블렌드에서 결정의 성장 속도 상수(overall kinetic rate constant), K_n 은 다음식 (2)에 의하여 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{n} \log K_n = \log A_0 + \log V_2 - \frac{\Delta F^*}{2.3RT_c} - \frac{\Delta \phi^*}{2.3kT_c} \quad (2)$$

여기서 ΔF^* 는 혼합물 중의 고분자쇄가 성장하

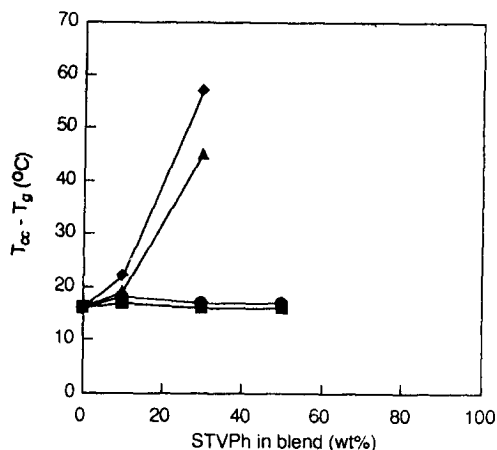


Fig. 7. Overheating necessary for the crystallization of PBA in PBA/STVPh blends: ■, PS; ●, STVPh10; ▲, STVPh12; ◆, STVPh20.

고 있는 결정 표면으로 확산 이동하는데 필요한 활성화 에너지이고 ΔF^* 는 임계 크기(critical size)의 결정핵인 형성되는데 필요한 활성화 에너지이며, V_2 는 결정화하는 고분자의 부피 분율이고 T_c 는 결정화 온도이다.

또, K , R 과 n 은 각각 볼츠만 상수, 기체상수, Avrami index이며 A_0 는 녹는점 가까운 온도에서 결정화 할 경우 온도와 무관한 상수로 생각할 수 있다. 이 중 ΔF^* 는 보통 WLF time-temperature superposition principle로부터 아래식 (3)으로 표현될 수 있다.

$$\Delta F^* = \frac{4120T_c}{51.6 + T_c - T_g} \quad (3)$$

그런데 T_m 부근에서 결정화할 경우는 고분자쇄가 확산 이동할 수 있는 충분한 에너지를 갖고 있는데 반해 과냉각 정도가 작아 결정핵의 형성이 어려우나, T_g 부근에서는 과냉각 정도가 크기 때문에 결정핵의 형성은 용이한데 비해 확산 이동이 어렵다. 따라서 T_m 부근에서 결정화할 경우는 ΔF^* 의 변화가 전체 결정화 속도에 큰 영향을 주는데 반해 T_g 부근에서 결정화 할 경우는 ΔF^* 의 변화가 전체 결정화 속도에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.²⁷⁻³¹

Fig. 7에 PBA/STVPh 블렌드에서 PBA의 결정화에 필요한 과열 정도 ($T_{cc} - T_g$)를 도시하였는데, 앞 식(2)의 설명에서 T_g 부근에서 결정화하는 경우 ΔF^* 가 결정화에 중요한 인자가 됨을 설명하였다. 따라서 Fig. 7의 결과는 블렌드계에서 상용에 따른 상호 작용의 증가로 V_2 등 다른 인자들의 변화에 의한 결정화 속도의 감소를 보상하기 위해 ΔF^* 가 감소, 즉 $T_{cc} - T_g$ 값이 증가함에 따른 것(식(3))으로 생각된다. 즉 동일한 과열 조건인 경우 $T_{cc} - T_g$ 값이 큰 고분자 블렌드계는 상대적으로 결정화 속도가 느릴 것임을 알 수 있다. 그러므로 Fig. 7의 결과는 PBA와 STVPh가 섞이는 경우 분자간 상호 작용에 의해 PBA의 결정화 속도가 늦어지는 정도를 나타내며 그 정도가 STVPh 중 VPh의 함량이 커서 PBA와의 상호 작용이 클수록 크게 나타남을 보여 준다.

결 론

PBA와 STVPh의 상거동을 조사한 결과,

1. STVPh 중 VPh의 함량이 12wt% 이상인 경우 두 고분자는 전 조성에서 상용성을 가졌다.
2. STVPh 중 VPh의 함량이 10 혹은 12wt%인 경우 블렌드는 일부 조성에서 LCST 거동을 보였다.
3. 두 구성 고분자간의 수소결합과 같은 강한 상호 작용 뿐만 아니라 STVPh분자의 자체회합해리에 의한 엔트로피 증가도 상용성의 중요한 원인으로 생각되었다.
4. 녹음과 결정화 거동으로부터 STVPh 중 VPh의 함량이 증가할수록 두 고분자 간 상호 작용의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Oxford Univ. Press, New York, 1970.
2. K. Solc, "Polymer Compatibility and Incompatibility", MMI Press, New York, 1982.

3. O. Olabisi, *Macromolecules*, **8**, 316 (1975).
4. F. Kokufuta, H. Shimizu, and J. Nakamura, *Macromolecules*, **14**, 1178 (1981).
5. D. Allard and R. E. Prud'homme, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 559 (1982).
6. L. M. Robeson and J. E. McGrath, *Polym., Eng. Sci.*, **17**, 300 (1977).
7. A. R. Shultz and B. M. Gendron, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 461 (1972).
8. A. R. Shultz and B. M. Beach, *Macromolecules*, **7**, 902 (1974).
9. C. J. Serman, Y. Xu, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **22**, 2015 (1989).
10. S. P. Ting, B. J. Bulkin, and E. M. Pearce, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **19**, 1451 (1981).
11. M. M. Coleman, J. F. Graft, and P. C. Painter, "Specific Interaction and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing Co., Lancaster, 1991.
12. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
13. E. A. Di Marzio, *Polymer*, **31**, 2294 (1990).
14. X. Lu and R. A. Weiss, *Macromolecules*, **25**, 3242 (1992).
15. 이석민, 서울공대 공학박사 논문 1992.
16. W. N. Kim and C. M. Burns, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1115 (1988).
17. L. Bohn, in "Polymer Handbook", ed. by J. Brandup and E. H. Immergut, Vol. III, pp. 241. Wiley-International, New York, 1975.
18. R. E. Bernstein, C. A. Cruz, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *Macromolecules*, **10**, 681 (1977).
19. J. F. Graf, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Polym. Prepr.*, **31(1)**, 537 (1990).
20. C. D. Han, "Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems", American Chemical Society, Washington, D. C., 1984.
21. D. E. Bhagwagar, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **25**, 1361 (1992).
22. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
23. Y. Xu, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **25**, 7076 (1992).
24. T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 307 (1984).
25. P. C. Painter, J. F. Graf, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **24**, 5630 (1991).
26. E. Martuscelli, C. Silvestre, and G. Abate, *Polymer*, **23**, 229 (1982).
27. D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949).
28. M. L. William, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
29. J. D. Hoffmann, *SPE Trans.*, **4**, 315 (1964).
30. W. Przygocki, *Acta Polymerica*, **33**, 729 (1982).
31. E. Martuscelli, M. Pracella, and L. Crispino, *Polymer*, **24**, 693 (1983).