

폴리(4-비닐피리딘)/비닐아세테이트-비닐알코올 공중합체 블렌드:

1. 적외선 분광분석에 의한 수소결합 형성에 관한 연구

이준열[†] · 이 혁* · 최동훈

경희대학교 섬유공학과, 재료과학기술연구소, *(주)태평양, 의약·건강과학연구소

(1998년 2월 25일 접수)

Poly(4-vinyl pyridine)/Vinyl Acetate-Vinyl Alcohol Copolymer Blends:

1. Infrared Spectroscopic Studies of Hydrogen Bond Formation

Joon Youl Lee[†], Hyeok Lee*, and Dong Hoon Choi

Department of Textile Engineering, Institute of Materials Science and Technology,

Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea

*Pacific Corp., Pharmaceutical & Health Science Research Institute, Yongin 449-900, Korea

[†]e-mail: jylee@nms.kyunghee.ac.kr

(Received February 25, 1998)

요 약: 폴리(4-비닐피리딘) (P4VP)과 공중합체 조성이 다른 비닐아세테이트-비닐알코올 (VAc-VAL) 공중합체 블렌드의 상용성을 조사하였다. 블렌드 시료의 시차 주사 열분석 (DSC) 결과 P4VP는 VAL의 조성이 30 mole% 이상 함유된 VAc-VAL 공중합체들과 상용성이 있음이 확인되었다. 상용성 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 푸리에 변환 적외선 (FTIR) 분석 결과 히드록실기와 비닐피리딘 사이에 분자간 수소결합이 형성됨을 확인하였다. VAc-VAL 공중합체 및 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드에 대한 온도 변화에 따른 FTIR 분석결과 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드에는 히드록실기-히드록실기, 히드록실기-카르보닐기, 히드록실기-피리딘기 사이에 형성되는 수소결합 등 최소한 3종 이상의 다양한 수소결합이 경쟁적으로 형성됨이 확인되었다.

ABSTRACT: Miscibility of blends of poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) with vinyl acetate-vinyl alcohol (VAc-VAL) copolymers of different compositions has been investigated. Differential scanning calorimetry (DSC) results indicate that P4VP is miscible with VAc-VAL copolymers containing more than 30 mole% VAL. Fourier transform infrared (FTIR) analysis of the miscible blends of P4VP with VAc-VAL copolymers reveal the existence of intermolecular hydrogen bonding interactions between hydroxyl groups and vinyl pyridines. High temperature infrared spectroscopic analysis of VAc-VAL copolymers and P4VP/VAc-VAL blends indicate that there are at least three competing processes for hydrogen bonding to the hydroxyl groups in the blends: hydroxyl-hydroxyl, hydroxyl-carbonyl, and hydroxyl-pyridine associations.

Keywords: miscible blends, poly(4-vinyl pyridine), vinyl acetate-vinyl alcohol copolymers, hydrogen bonding.

서 론

고분자 블렌드 기술은 지난 수 십년 동안 학제 및 관련 기업체 연구소의 연구과제로서 많은 비중을 차

지하여 왔다. 이는 합성방법에 의한 새로운 고분자 재료를 개발하기 보다는 우수한 성능을 갖는 기존의 고분자 재료를 서로 혼합하여 짧은 연구개발 기간 동안에 적은 비용으로도 우수한 성능을 갖는 새로운 고

분자 재료를 개발할 수 있기 때문이라 하겠다.

일반적으로 고분자-고분자를 혼합하는 경우 저분자 물질을 혼합하는 경우와는 달리 혼합엔트로피의 변화(ΔS_m)가 무시될 수 있을 정도로 작기 때문에 혼합된 성분 고분자들은 각 성분 고분자로 이루어진 상으로 상분리가 일어나는 비상용성 고분자 블렌드를 이루게 되며, 분리된 상사이의 계면접착력을 향상시킬 수 있는 그래프트 공중합체나 블록 공중합체와 같은 상용화제를 첨가하지 않으면 비상용성 고분자 블렌드물은 낮은 기계적 성능을 나타내게 된다. 고분자 혼합물이 열역학적으로 상용성을 갖기 위해서는 혼합 자유에너지 변화(ΔG_m)가 음의 값을 가져야 하는데, 고분자-고분자 혼합물의 경우에는 혼합 자유에너지에 대한 혼합 엔트로피의 기여는 거의 무시되어지므로 혼합 엔탈피 변화(ΔH_m)의 부호에 의해서 고분자 혼합물의 열역학적 상용성이 결정된다.¹ 일반적으로 고분자 블렌드의 열역학적 상용성을 증진시키기 위해서는 성분 고분자들 사이에 강한 분자간 상호작용을 갖도록 성분 고분자를 개질하거나 공중합하여 상용성을 증진시키는 방법이 많이 사용되고 있으며, 상용성을 증진시키기 위하여 성분 고분자들 사이에 부여할 수 있는 분자간 상호작용으로는 수소결합,^{2,3} 이온결합,^{4,5} 쌍극자-쌍극자 상호작용^{6,7} 및 전이금속 착물 형성^{8,9} 등을 들 수 있다. 특히 성분 고분자 사이의 분자간 수소결합에 의한 상용성 고분자 블렌드들은 많이 보고되어진 바 있다.^{2,3,10}

본 연구에서는 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 부분적으로 산 가수분해하여 얻은 비닐아세테이트-비닐알코올(VAc-VAL) 랜덤공중합체와 폴리(4-비닐피리딘)(P4VP) 호호폴리머 블렌드의 상용성을 조사하였다. PVAc의 부분적인 산 가수분해 반응으로 PVAc에 수소결합 공여체(hydrogen-bonding donor)인 VAL 단위를 소량 도입하여 VAc-VAL 공중합체가 형성되면 VAL의 히드록실기는 VAc의 카르보닐기와 분자내 및 분자간 수소결합을 형성할 뿐만 아니라 히드록실기-히드록실기 사이에 분자내 및 분자간 수소결합도 형성하게 된다.

본 연구의 목적은 비상용성 블렌드계인 PVAc/P4VP 블렌드에 열역학적 상용성을 유도하기 위하여 얼마나 많은 히드록실기를 도입하여야 하는지 조사하고, 분자내 및 분자간 상호인력의 세기 및 분포가 상

거동에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

P4VP/VAc-VAL 블렌드에서는 VAc-VAL 공중합체 내에서의 자체 분자 상호인력(self-association) 뿐만 아니라 강한 수소결합 수용체(hydrogen-bonding acceptor)인 비닐 피리딘기와 VAL의 히드록실기 사이에 분자간 수소결합(inter-molecular hydrogen bonds)을 형성하게 되는데, 비닐 피리딘기와 히드록실기 사이의 분자간 수소결합이 VAc-VAL 공중합체 내의 자체 분자 상호인력보다 우세할 때 열역학적 상용성이 유도된다. 따라서 P4VP/VAc-VAL 블렌드계의 열역학적 상용성은 성분 고분자들 사이에서 형성되는 각종 수소결합들의 미세한 변화에 의해서 결정되어지므로¹⁰ 본 연구에서는 P4VP/VAc-VAL 블렌드계의 상거동에 관한 연구에¹¹ 앞서 열역학적 상용성의 원인이 되는 분자내 및 분자간 수소결합의 결합력 및 그들의 분포를 적외선 분광분석을 이용하여 정성적으로 해석하였다.

실 험

시료 및 시약. 본 연구에서 사용된 PVAc($M_w=167000$)는 Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였다. PVAc 내에 잔류해 있을 수 있는 미반응 비닐아세테이트의 제거를 위해 PVAc/아세톤 용액을 제조하여 침전법으로 수회 수세하였다.

P4VP($M_w=200000$)는 Scientific Polymer Product사의 제품을 구입하여 정제없이 블렌드 시료 제조에 사용하였다. PVAc의 가수분해 반응에서 용제로 사용된 메탄올은 Mallinckrodt사의 1급시약을 사용하였다. 이 때 가수분해 반응의 촉매로 사용된 염산(35 wt%)은 Matsuno Chemical사의 1급시약을 사용하였으며, 또한 고분자의 ¹H-NMR 분석에서 시료 용액 제조에 사용된 중수산화 dimethyl sulfoxide(DMSO-d₆)는 Aldrich사의 것을 구입하여 사용하였다.

VAc-VAL 공중합체의 제조 및 가수분해도 측정. PVAc의 가수분해 반응은 가수분해 반응속도가 현저하게 낮아서 반응시간 경과별로 가수분해도를 조절하기에 용이한 산 가수분해 반응법을 이용하였다.^{12,13}

먼저 PVAc를 10 g으로 평량하여 물과 메탄올의 용적비를 1 : 9로 한 혼합용매 200 mL에 용해시킨 다

음 이 용액 내의 염산 농도가 0.2 M이 되도록 진한 염산을 약 3.4 mL 넣은 후 환류 냉각장치가 부착된 3구 플라스크 안에서 교반시켜 주면서 반응조 내의 온도를 약 50 °C로 유지시키면서 가수분해 반응시켰다.¹⁴ 이 반응을 통하여 생성되는 VAc-VAL 공중합체의 VAL의 조성을 가수분해도(mol%)로 표시하였으며, 가수분해 정도는 반응시간에 의해 조절이 가능하였다.

일정 반응시간이 경과된 VAc-VAL 공중합체 용액은 물을 비용매로 하여 침전법으로 수세하여 VAc-VAL 공중합체를 회수하였다. 공중합체의 제조시 사용되었던 반응촉매인 염산이 완전히 제거될 때까지 반복 수세하여 정제하였으며, 정제된 공중합체 시료는 약 80 °C의 진공 오븐에서 24시간 이상 충분히 건조하였다.

VAc-VAL 공중합체의 VAL 함량을 알기 위하여 공중합체를 DMSO-d₆에 약 3% (w/v) 농도로 용해시켜 Jeol사의 400 MHz ¹H-NMR spectrometer를 이용하여 얻은 스펙트럼으로부터 면적비 계산법으로 PVAc의 가수분해도를 구하였다.¹⁵

고분자 블렌드 시료의 제조. PVAc, P4VP 및 VAL 단위의 조성이 다른 VAc-VAL 공중합체를 각각 용액의 농도가 약 2% (w/v)가 되도록 메탄올에 용해시킨 후 이를 VAc-VAL 공중합체와 P4VP의 혼합 조성이 무게 조성비로 10 : 90, 30 : 70, 50 : 50, 70 : 30, 90 : 10의 비율이 되도록 용액 혼합하여 24시간이상 충분히 교반하였다. 고체상의 블렌드 시료를 얻기 위하여 상온에서 건조시킨 후 다시 80 °C의 진공오븐 내에서 24시간이상 건조시켜 블렌드 시료 내에 잔류되어 있는 용제를 제거하였다.

열분석. 시차주사 열분석(DSC)은 Perkin-Elmer사의 DSC-4를 사용하여 질소기류 하에서 측정하였으며 표준시료로서 indium을 사용하여 시차주사 열분석기의 온도보정을 하였다. 유리전이온도(T_g)의 측정은 시료 10~15 mg의 무게를 평량하여 알루미늄 시료편에 넣고 DSC 상에서 20 °C/min의 승온속도로 -20 °C에서 180 °C까지 승온시킨 후 급냉하여 다시 20 °C/min의 승온속도로 -20 °C에서 180 °C까지 재승온하여 열 분석 곡선 상에 나타나는 열 용량(heat capacity, C_p)의 변화가 시작되는 점과 끝나는 점 사이의 중앙점을 시료의 T_g 로 결정하였다.

적외선 분광분석. PVAc, P4VP, VAc/VAL 공

중합체 및 고분자 블렌드 시료들의 적외선 분광분석은 Mattson사의 FTIR spectrometer를 사용하여 scan수는 64, resolution은 2 cm⁻¹로 하여 측정하였다. Spectrometer 상에서의 시료의 가열은 Spectra-Tech사의 high temperature cell(model HT-32)을 사용하였다. 이에 사용된 PVAc, P4VP, VAc-VAL 공중합체 및 고분자 블렌드 시료는 각각 메탄올에 2 (w/v)%로 용해시켜 KBr window 상에 film casting하여 대기 중에서 건조시킨 후 다시 80 °C의 진공상태의 오븐에서 20시간 이상 충분히 건조하여 주었다. KBr window 상의 고분자 시료의 두께는 Beer-Lambert 법칙의 정량적 관계식을 만족시키는 정도의 두께를 갖도록 제조하였다.

결과 및 고찰

VAc-VAL 공중합체의 조성분석. PVAc의 산 가수분해 반응시간을 4시간에서 18시간까지 반응시간을 변화하여 조성이 다른 VAc-VAL 공중합체를 얻었다. Fig. 1에 산 가수분해 반응시간을 변화시켜 얻은 VAc-VAL 공중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. VAc의 α , β , γ 탄소에 결합되어 있는 수소들에 기인한 피이크가 5.0, 1.7, 1.9 ppm에서 나타나고 있으며, VAL의 α , β 탄소에 결합되어 있는 수소들에 기인한 피이크가 3.8, 1.4 ppm에서 나타나고 히드록실기의 수소에 기인한 피이크가 4.65, 4.45, 4.2 ppm에서 나타나고 있다. 입체 규칙성에 관한 분석결과 PVAc의 산 가수분해 반응에 의해서 얻어진 VAc-VAL 공중합체는 랜덤 공중합체로 판단되었으며, 특성 피이크의 상대적 면적계산으로부터 VAc-VAL 공중합체의 조성을 산출할 수 있었다. 5.2~4.2 ppm의 면적을 B 로 놓으면 이 영역에는 VAc의 α 탄소의 수소와 VAL 히드록실기의 수소농도에 기인된 면적이라 볼 수 있다. 또한 2.3~1.0 ppm의 면적을 A 라 놓으면 이 영역에는 VAc의 β , γ 탄소들에 결합된 5개의 수소와 VAL의 β 탄소에 결합된 2개의 수소농도에 기인된 면적이라 할 수 있다. 따라서 VAc, VAL의 몰 분율을 각각 x , y 라 하면 아래와 같은 식이 성립된다.¹⁵

$$x + y = B \quad (1)$$

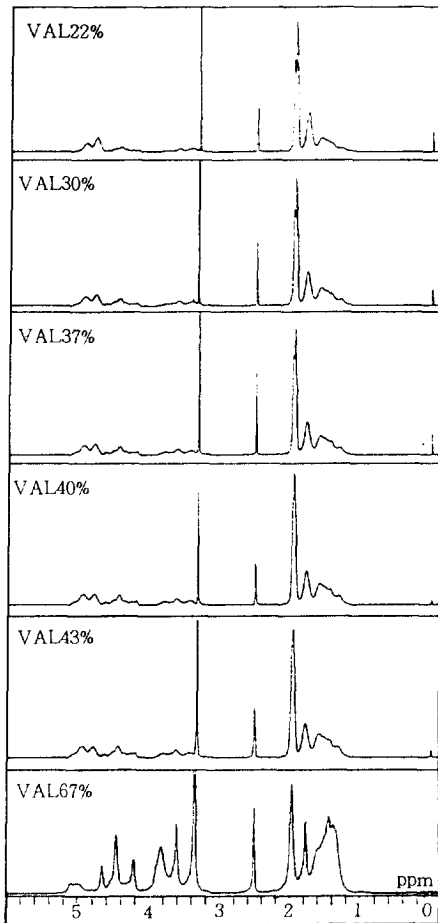


Figure 1. Proton NMR spectra of VAc-VAL copolymers containing different amount of VAL units.

$$5x + 2y = A \quad (2)$$

위의 두 식으로부터 산출된 VAc-VAL 공중합체의 조성분석 결과를 Table 1에 나타내었다. PVAc의 가수분해도는 산 촉매 가수분해 반응시간에 비례하여 증가하였으며, 얻어진 VAc-VAL 공중합체의 조성표시방법을 Table 1에 나타내었다.

VAc-VAL 공중합체의 적외선 분광분석. Fig. 2에 PVAc 및 조성을 달리하는 VAc-VAL 공중합체들의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 산 가수분해도가 증가할수록 도입된 VAL 단위의 O-H 신축진동에 의한 적외선 흡광도가 증가됨을 볼 수 있다. VAL의

Table 1. Degree of Hydrolysis for the Vinyl Acetate-Vinyl Alcohol Copolymers Obtained by Different Acid-Hydrolysis Reaction Time

copolymer	reaction time (hrs)	degree of hydrolysis (mol%)
VAc-VAL[22]	4	22.9
VAc-VAL[30]	9	30.0
VAc-VAL[37]	10	37.0
VAc-VAL[40]	11	40.2
VAc-VAL[43]	14	42.9
VAc-VAL[67]	18	67.0

함량이 증가할수록 O-H 신축진동에 기인한 적외선 흡수피이크 (3500 cm^{-1} 부근)의 폭은 넓어졌으며 흡수피이크의 중심위치는 낮은 진동수 쪽으로 (3350 cm^{-1}) 이동됨을 볼 수 있다. 이는 VAc-VAL 공중합체의 VAL 조성이 증가됨에 따라 히드록실기의 수소결합상태가 변화하는 것을 의미한다. 즉 히드록실기의 농도가 증가함에 따라 히드록실기-히드록실기 사이의 분자간 및 분자내 수소결합이 증가되어 낮은 진동수 쪽으로 흡수피이크의 중심위치가 이동되며 히드록실기-히드록실기 사이의 수소결합보다 결합력이 약한 카르보닐기에 수소결합된 히드록실기의 흡수피이크는 3450 cm^{-1} 에서 나타나고 있다. 또한 Fig. 2에 PVAc 및 VAc-VAL 공중합체의 조성변화에 따른 $1800\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 영역의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 주목할만한 흡수피이크는 1740 cm^{-1} 에서 나타나는 PVAc의 C=O 신축진동에 기인한 흡수피이크로서 공중합체내의 VAL 조성이 증가함에 따라 VAc의 카르보닐기와 VAL의 히드록실기간에 형성되는 수소결합에 의해서 카르보닐기의 흡수피이크가 낮은 진동수 쪽으로 (1715 cm^{-1}) 이동되는 것을 볼 수 있다. 또한 1250 cm^{-1} 에서 나타나는 C-O-C 신축진동에 기인한 흡수피이크의 상대적 흡광도는 가수분해도가 증가할수록 감소하여 PVAc의 스펙트럼 (Fig. 2)에서는 흡광도가 거의 나타나지 않음을 볼 수 있다.

VAc-VAL 공중합체내의 히드록실기의 수소결합에 대한 보다 자세한 정보를 얻기위하여 VAc-VAL[43]의 온도변화에 따른 수소결합 분포의 변화를 조사하였다. Fig. 3에 VAc-VAL[43] 공중합체의 O-H 신축진동에 기인한 적외선 흡수영역에서 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 간격으로 승온/냉각시키면서

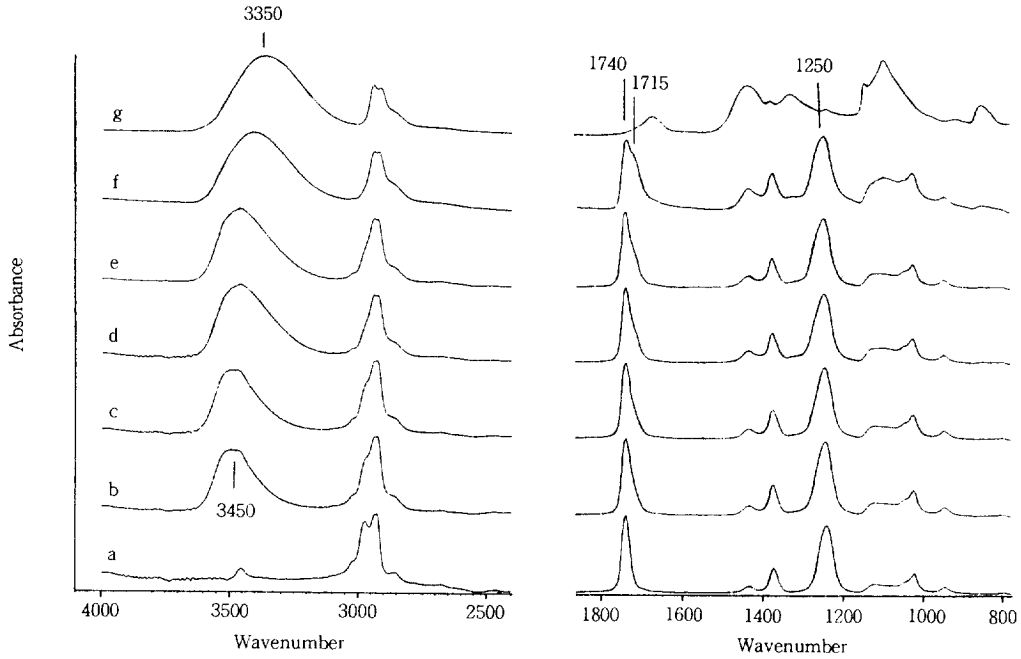


Figure 2. FTIR spectra of (a) PVAc; (b) VAc-VAL[22]; (c) VAc-VAL[30]; (d) VAc-VAL[37]; (e) VAc-VAL[43]; (f) VAc-VAL[67]; and (g) PVA.

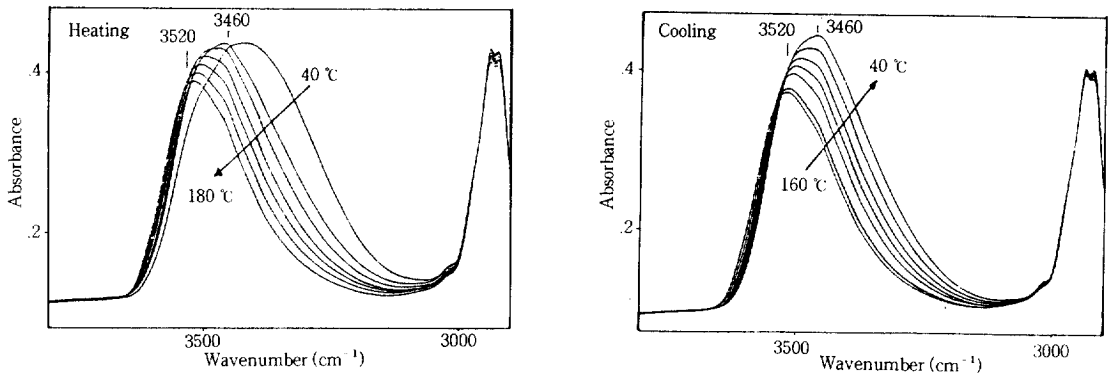


Figure 3. FTIR spectra in the $2900\sim3800\text{ cm}^{-1}$ region for VAc-VAL[43] copolymer recorded as a function of temperature.

얻은 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 온도가 상승함에 따라 흡수피크의 폭은 감소하였으며 흡수피크의 중심위치도 3500 cm^{-1} 로 점차 이동되고 있음을 볼 수 있으며, 냉각시킴에 따라 흡수피크의 폭은 다시 넓어졌으며 흡수피크의 중심위치도 낮은 진동수 쪽으로 이동되었다. Fig. 4에 VAc-VAL[43] 공중합체의 C=O 신축진동에 기인한 흡수영역에서 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

에서 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 승온/냉각시키면서 얻은 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. VAc-VAL[43] 공중합체내에서 형성되는 카르보닐기-히드록실기 사이의 수소결합은 일반적으로 예상되는 온도변화에 따른 거동과는 다른 거동을 보이는데, 즉 온도가 상승함에 따라 카르보닐기-히드록실기 사이에 형성된 수소결합 (1715 cm^{-1})은 절단되어 수소결합되지 않은 카르보

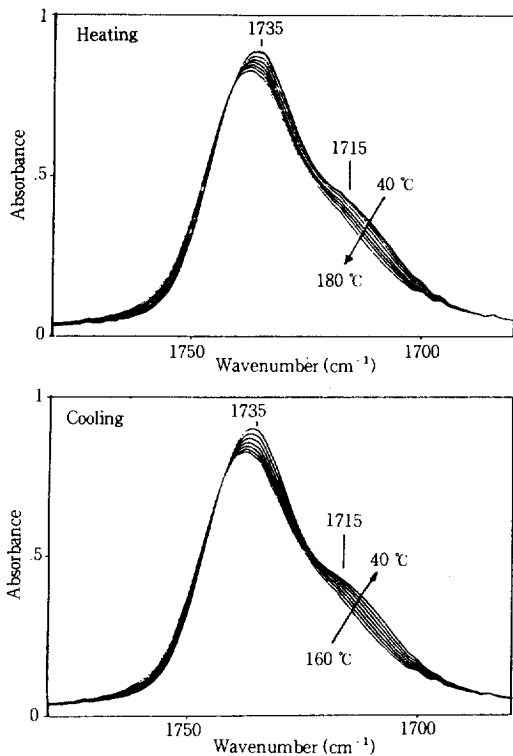


Figure 4. FTIR spectra in the 1680~1780 cm^{-1} region for VAc-VAL[43] copolymer recorded as a function of temperature.

널기 (1735 cm^{-1})의 분율이 증가되어야 하겠으나 180 °C까지의 온도 상승에도 수소결합된 카르보닐기의 분율을 그대로 유지하고 있음을 볼 수 있다. 이는 VAc-VAL 공중합체내의 히드록실기의 수소결합 분포 및 수소결합의 열적 안정성을 보여주는 것으로서 VAc 카르보닐기와 이에 인접한 VAL의 히드록실기 사이에 형성된 분자내 수소결합이¹⁶ 히드록실기-히드록실기 사이에 형성된 수소결합보다 열적 안정성이 높다는 것을 의미한다. 즉 Fig. 3에서 보인 온도상승에 따른 히드록실기의 흡광도(면적) 감소는 히드록실기-히드록실기 사이에 형성된 수소결합의 감소에 기인한 것으로 볼 수 있다. 이상의 정성적 결과로부터 다음과 같은 사실을 유추할 수 있다. VAc-VAL 공중합체내의 카르보닐기-히드록실기 사이에 형성된 수소결합은 히드록실기-히드록실기 사이에 형성된 수소결합보다 열적 안정성을 가지며, 공중합체내의 카르보닐기와 히드록실기의 농도 변화에 따라 수소

Table 2. Glass Transition Temperature for the Blends of Poly(4-vinyl pyridine)/Vinyl Acetate-Vinyl Alcohol Copolymers

polymer	P4VP (wt%)	T_g (K)	
PVAc	0	296.2	
	20	319.1,	-
	40	319.4,	424.0
	60	320.3,	427.3
	80	-	428.0
	100		428.8
VAc-VAL[22]	0	309.0	
	10	325.8,	-
	30	325.0,	-
	50	324.8,	415.0
	70	321.0,	425.0
	90	318.4,	431.9
VAc-VAL[30]	0		323.0
	10		327.4
	30		355.9
	50		353.4
	70		380.3
	90		416.5
VAc-VAL[37]	0		327.6
	10		334.0
	30		345.6
	50		362.5
	70		388.0
	90		415.0
VAc-VAL[40]	0		330.0
	10		331.9
	30		350.3
	50		369.7
	70		390.0
	90		413.9
VAc-VAL[43]	0		331.8
	10		333.1
	30		356.6
	50		365.0
	70		397.9
	90		413.3

결합 상태 및 분포가 변하는 다소 복잡한 동적 평형 상태에 있음을 알 수 있다.

P4VP/VAc-VAL 블렌드의 열분석. 블렌드를 구성하는 성분고분자의 T_g 가 상이한 경우에는 고분자 블렌드의 단일 T_g 의 유무로써 블렌드의 상용성을 판단할 수 있다. 본 연구의 경우 PVAc의 T_g 는 296 K이고 P4VP의 T_g 는 429 K이므로 블렌드의 단일 T_g 로써 상용성을 판단할 수 있다. Table 2에 P4VP/

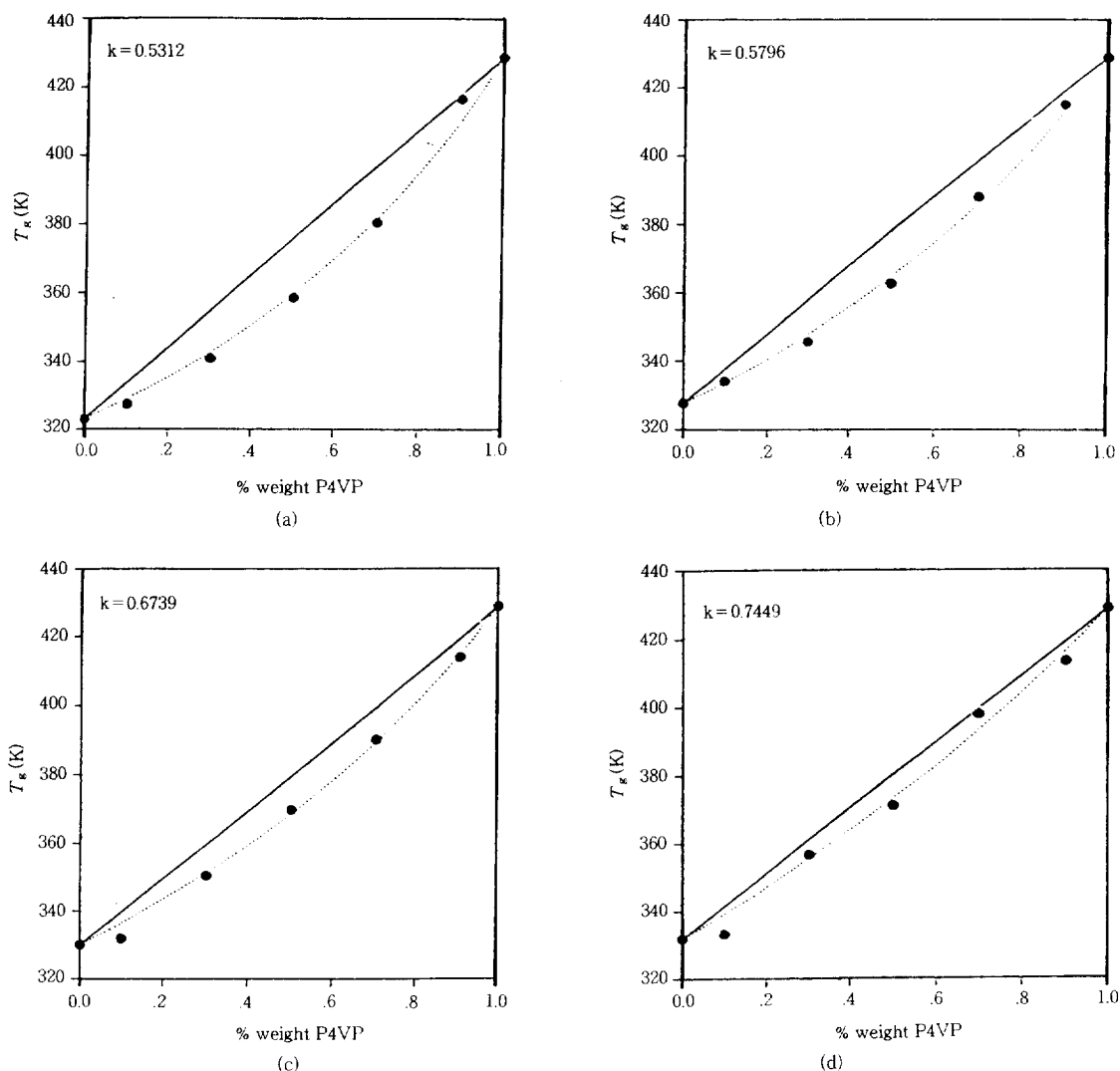


Figure 5. Plots of T_g versus P4VP content for miscible blends: (a) P4VP/VAc-VAL[30]; (b) P4VP/VAc-VAL[37]; (c) P4VP/VAc-VAL[40]; and (d) P4VP/VAc-VAL[43]. Dotted lines indicate the Gordon-Taylor fit.

PVAc 블렌드 및 VAc-VAL 공중합체와 P4VP 블렌드의 열 분석 결과를 나타내었다. P4VP/PVAc 블렌드는 블렌드의 전조성에서 각 성분고분자에 해당되는 두 개의 T_g 를 나타냄으로써 비상용성임을 알 수 있다. P4VP/VAc-VAL[22] 블렌드는 P4VP가 30 wt% 이하의 블렌드 조성에서만 상용성을 보이고 있으며, PVAc의 가수분해도가 30 mol% 이상인 VAc-VAL 공중합체와 P4VP 블렌드는 전

조성에서 단일 T_g 를 나타내어 상용성임을 알 수 있다.

상용성 고분자 블렌드의 조성변화에 따른 T_g 의 예측에 관한 여러 가지 식들이 제안되었으나 본 연구에서는 아래와 같은 Gordon-Taylor 식을¹⁷ 이용하여 P4VP/VAc-VAL 블렌드의 T_g 와 블렌드 조성과의 상관관계를 조사하였다. 상용성 2성분 고분자 블렌드의 T_g 는 다음과 같이 표현된다.

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2}}{w_1 + kw_2} \quad (3)$$

여기서 w_1 과 w_2 는 블렌드 성분고분자의 무게분율이며, T_{g1} 과 T_{g2} 는 성분고분자의 유리전이온도이다. k 는 성분고분자의 고무상과 유리상 사이의 열팽창계수의 비로서, 성분고분자 사이에 일어나는 분자간 상호인력의 척도로 사용되는 Godon-Taylor식의 adjustable parameter이다. 즉 k 값이 클수록 성분고분자 사이의 상호인력의 정도가 큰 것을 의미한다. Fig. 5에 DSC 열분석 실험에 의해 얻은 블렌드의 T_g 와 최적의 data fit을 이루는 k 값을 사용하여 얻은 Gordon-Taylor 곡선(점선)을 나타내었다. 상용성 P4VP/VAc-VAL 블렌드의 단일 T_g data를 만족시키는 Gordon-Taylor 식의 k 값은 VAL 조성이 30, 37, 40, 43 mol%인 VAc-VAL 공중합체와 P4VP 블렌드에 대하여 각각 0.53, 0.58, 0.67, 0.74로 나타났다. 공중합체내의 VAL 함량이 증가할수록 블렌드의 조성에 따라 예측되는 단순 평균 T_g (실선)에서 벗어나는 정도는 점차 감소하였으며 따라서 P4VP와의 분자간 상호작용도 높은 것으로 나타났다.

P4VP/VAc-VAL 블렌드의 적외선 분광분석.

P4VP와 VAc-VAL 공중합체 사이에 일어날 수 있는 분자간 상호작용은 VAL 단위의 히드록실기와 P4VP의 비닐피리딘기 사이의 분자간 수소결합이다.¹⁸ Fig. 6에 P4VP 및 블렌드 조성을 달리하는 P4VP/VAc-VAL[43] 블렌드의 1630~1530 cm^{-1} 영역의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. P4VP 피리딘 ring의 breathing 진동에 기인한 흡수피크(1595 cm^{-1})는 블렌드내의 VAc-VAL[43] 공중합체의 조성이 증가함에 따라 피크의 폭이 증가되었으며 피크의 중심위치도 높은 진동수(1600 cm^{-1}) 쪽으로 이동되었음을 볼 수 있다. 이는 피리딘기가 VAc-VAL의 히드록실기와 수소결합을 형성함에 따라 피리딘 ring의 breathing 진동에 관련된 힘 상수(force constant)가 증가되어 피크의 중심위치가 높은 진동수 쪽으로 이동된 것이다.¹⁸

Fig. 7은 블렌드 조성이 50 : 50인 P4VP/VAc-VAL[43] 블렌드의 피리딘 ring breathing 진동에 기인한 적외선 흡수피크를 상온에서 180 $^{\circ}\text{C}$ 까지

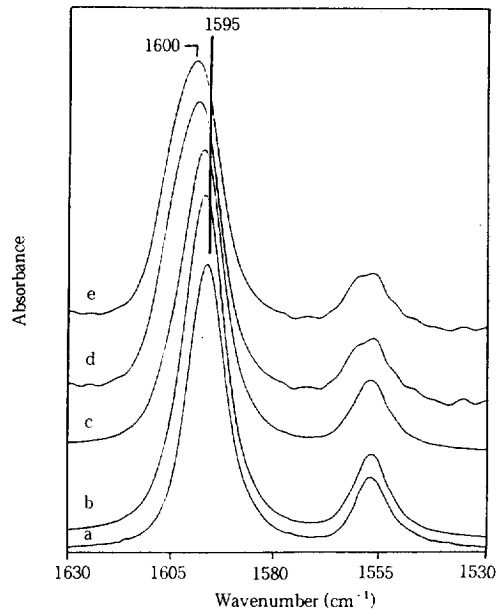


Figure 6. FTIR spectra in the 1530~1630 cm^{-1} region for (a) pure P4VP; (b) 80 : 20; (c) 60 : 40; (d) 40 : 60; (e) 20 : 80 weight% P4VP/VAc-VAL[40] blends.

승온/냉각하면서 측정한 FTIR 스펙트럼이다. VAc-VAL[43] 공중합체의 히드록실기에 수소결합된 피리딘기의 ring breathing 진동에 기인한 흡수피크가 1600 cm^{-1} 에서 나타나고 있으며, 온도가 상승함에 따라 수소결합이 절단되어 1595 cm^{-1} (free pyridine ring breathing vibration)쪽으로 흡수피크의 중심이 이동되었으며 수소결합된 피리딘기의 농도가 감소함에 따라 흡광도의 감소를 보이고 있다. 이러한 온도상승에 따른 피리딘 ring breathing 진동에 기인한 흡수피크의 위치이동 및 흡광도 감소는 상온으로의 냉각에 의해서 다시 회복되었다. Fig. 8에 50 : 50 P4VP/VAc-VAL[43] 블렌드에서 수소결합된 히드록실기의 온도변화에 따른 수소결합 상태변화를 조사하기 위하여 상온으로부터 180 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온/냉각시키면서 얻은 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 3300 cm^{-1} 에서 피리딘기에 수소결합된 히드록실기의 흡수피크가 VAc-VAL[43] 공중합체내의 히드록실기-히드록실기 사이의 분자내 수소결합에 기인한 흡수피크(3350 cm^{-1})에 중첩되어 나타나는 것을 볼 수 있다. P4VP의 피리딘기에 수소결합된

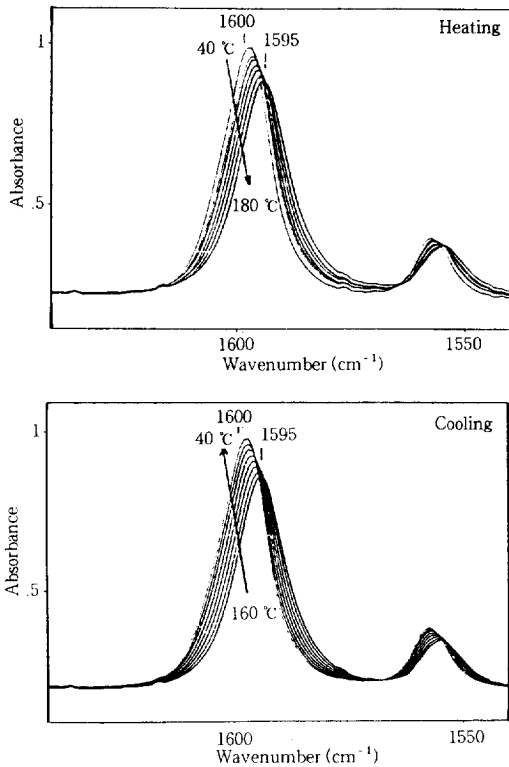


Figure 7. FTIR spectra in the 1540~1640 cm^{-1} region for 50:50 weight% P4VP/VAc-VAL[43] blend recorded as a function of temperature.

히드록실기의 흡수피크 (3300 cm^{-1}) 및 히드록실기-히드록실기 사이에 형성된 분자간 및 분자내 수소 결합된 히드록실기의 흡수피크 (3350 cm^{-1})의 흡광도가 온도변화에 따라 감소/회복되는 것을 확인할 수 있다.

이상의 P4VP/VAc-VAL[43] 블렌드의 FTIR 분석 (Figs. 6, 7, & 8)에 의해서 P4VP/VAc-VAL 블렌드의 열역학적 상용성은 피리딘기와 공중합체의 히드록실기 사이에 분자간 수소결합이 형성되어 상용성이 유도되는 것으로 판단되며, 블렌드내에서 히드록실기-히드록실기 사이의 수소결합 및 히드록실기-카르보닐기 사이의 수소결합 뿐만 아니라 히드록실기-비닐피리딘기 사이의 분자간 수소결합 등 히드록실기에 대한 경쟁적 수소결합 형성이 가능할 것으로 예상된다. VAc-VAL[43] 공중합체 및 P4VP/VAc-VAL[43] 블렌드의 온도 변화에 따른

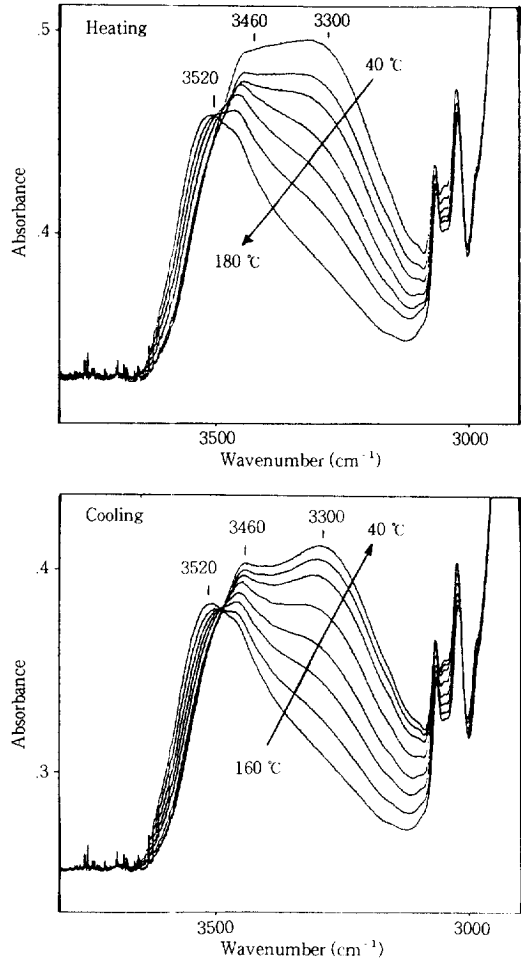


Figure 8. FTIR spectra in the 2900~3700 cm^{-1} region for 50:50 weight% P4VP/VAc-VAL[43] blend recorded as a function of temperature.

히드록실기의 수소결합 분포의 변화 (Figs. 3 & 8)로부터 P4VP/VAc-VAL 블렌드에서의 히드록실기는 Fig. 9에 나타난 분자내 및 분자간 수소결합, 즉 히드록실기 사이의 이합체 (dimer, B₂), 다량체 (multimer, B_{n+1}) 형성, 히드록실기-카르보닐기 사이의 분자내 수소결합 (intramolecular association, B_nC) 형성 및 히드록실기-비닐피리딘기 사이의 분자간 수소결합 (intermolecular association, B_nA)을 형성하는 것으로 판단된다. Fig. 9에 P4VP/VAc-VAL 블렌드에서 히드록실기의 수소결합 형성에 관한 경쟁적 평형반응을 4개의 평형상수로 표현되는

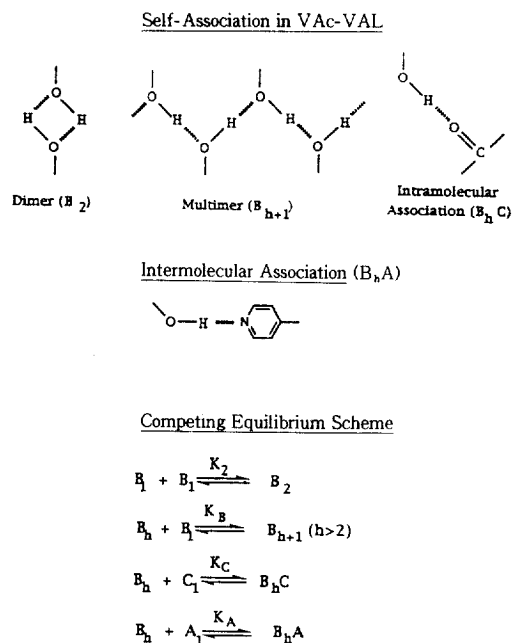


Figure 9. Schematic illustrations for the possible intramolecular and intermolecular hydrogen bonding associations in the P4VP/VAc-VAL blends and the corresponding competing equilibria. K_2 , K_B , K_C , and K_A are the corresponding equilibrium constants.

평형식으로 나타내었다.

결 론

PVAc를 산 가수분해하여 얻은 VAc-VAL 랜덤 공중합체는 VAL의 조성이 30 mol% 이상인 VAc-VAL 공중합체에서 P4VP와 상용성이 있음을 블렌드의 단일 T_g 의 확인으로써 알 수 있었다. 열역학적 상용성의 원인이 되는 공중합체의 VAL 히드록실기와 P4VP의 비닐피리딘기 사이의 분자간 수소결합이 FTIR 분석에 의해서 확인되었으며, P4VP/VAc-VAL 블렌드내에서 히드록실기에 대한 분자내 및 분자간 수소결합 형성은 다소 복잡한 경쟁적 평형상태

를 이루는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
- E. M. Pearce, T. K. Kwei, and B. Y. Min, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1181 (1984).
- J. Y. Lee, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **21**, 346 (1988).
- Z. L. Zhou and Eisenberg, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.*, **21**, 595 (1983).
- M. Rutkowska and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **17**, 821 (1984).
- R. E. Prud'homme, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 90 (1982).
- G. Belogey, M. Aubin, and R. E. Prud'homme, *Polymer*, **23**, 1051 (1982).
- R. A. Register, A. Sen, R. A. Weiss, and S. Cooper, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.*, **27**, 1911 (1989).
- P. K. Agarwal, I. Duvdevani, D. G. Peiffer, and R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci., Part B: Phys. Ed.*, **25**, 839 (1987).
- M. M. Coleman, J. Graf, and P. C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing, Inc., Lancaster, PA, 1991.
- manuscripts in preparation.
- C. A. Finch (ed.), "Polyvinyl Alcohol", 2nd edn., John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.
- I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", Marcel Dekker, New York, 1985.
- I. Ahmed and J. G. Pritchard, *Polymer*, **20**, 1492 (1979).
- S. Toppet, P. J. Lamstra, and G. V. der Velden, *Polymer*, **24**, 507 (1983).
- E. Nagai and N. Sagane, *Kobunshi Kagaku*, **12**, 195 (1955).
- M. Gordon and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **2**, 493 (1952).
- H. Takahashi, K. Mamola, and E. K. Pyler, *J. Mol. Spectrosc.*, **21**, 217 (1966).