

에틸렌-비닐알코올 공중합체와 4-비닐피리딘-스티렌 공중합체의 상용성

안소봉 · 정한모[†]

울산대학교 화학과

(1999년 4월 28일 접수)

Miscibility of Poly(ethylene-co-vinylalcohol) with Poly(4-vinylpyridine-co-styrene)

So-Bong Ahn and Han Mo Jeong[†]

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

[†]e-mail : hmjeong@uou.ulsan.ac.kr

(Received April 28, 1999)

요약: 반복단위의 함량이 다양한 에틸렌-비닐알코올 공중합체 (EVOH)와 4-비닐피리딘-스티렌 공중합체 (PVPST) 사이의 상용거동을 시차주사열량계 분석, 적외선 분광분석으로 관찰하였다. 상용거동을 binary interaction model로 해석하여 4-비닐피리딘/스티렌, 비닐알코올/스티렌 반복단위 사이의 interaction energy parameter 값이 각각 53.7, 88.1 cal/cm³임을 계산하였다. 이 결과를 이용하여 다양한 EVOH와 PVPST 분자 사이의 상용거동을 예측할 수 있는 miscibility map을 얻었다.

ABSTRACT: The miscibility between two kinds of ethylene-vinylalcohol copolymers (EVOH) and three kinds of 4-vinylpyridine-styrene copolymers (PVPST) was studied by differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. The binary interaction model was used to interpret the observed miscibility behavior, and the calculated interaction energy parameter between 4-vinylpyridine/styrene and vinylalcohol/styrene units were 53.7 and 88.1 cal/cm³ respectively. These results were used to draw a miscibility map, which can be utilized to anticipate the miscibility between various kinds of EVOH and PVPST.

Keywords: miscibility, poly(ethylene-co-vinylalcohol), poly(4-vinylpyridine-co-styrene), FTIR, DSC.

서론

고분자를 블렌딩하는 경우 엔트로피의 증가가 크지 않으므로, 두 고분자가 상용성을 갖기 위해서는 고분자간 강한 상호작용에 의한 엔탈피의 감소가 필요하다. 따라서 구성 고분자 사이에 수소결합과 같은 강한 상호작용이 존재하는 경우 두 고분자의 용해도상수 값, 즉 극성의 차이가 크더라도 상용계를 형성할 수 있음이 잘 알려져 있다.¹ 강한 상호작용의 예로는 양성자 주계-받계 분자 사이의 수소결합,^{2,3} 이온기⁴ 혹은 산-염기 작용기 사이의^{5,6} 상호작용 등이 있다.

에틸렌-비닐알코올 공중합체 (EVOH)는 양성자 주계 작용기인 히드록실기를 가지고 있으므로, 양성자 받계 작용기를 가진 고분자들과 좋은 상용성을 가질 것으로 예측되나, EVOH의 상용성에 관한 연구는 나일론, 아크릴계, 전분 등 몇 가지 고분자에 한정되어 있다.⁷⁻⁹

Poly(4-vinylpyridine) (PVPR)은 양성자 주계기 혹은 산성기와 강한 상호작용을 할 수 있는 아민기를 가지고 있으므로 여러 가지 고분자와 상용성을 가짐이 보고되고 있으며,¹⁰⁻¹³ 몇 종류의 EVOH와도 상용성을 가진다.¹⁴

Table 1. Characteristics of the Polymers Used

designation	vinylalcohol content		styrene content		intrinsic viscosity (dL/g)	thermal properties			
	wt%	vol%	wt% ^a	vol%		T_g (°C)	T_{mc} (°C)	ΔH_{mc} (J/g)	T_m (°C)
EVOH 56	56	46	-	-	1.22 ^b	56.8	137.6	56.1	164.5
EVOH 68	68	59	-	-	1.45 ^b	63.0	154.7	52.7	182.4
PVPST 19	-	-	19	20	0.508 ^c	133.7	-	-	-
PVPST 24	-	-	24	25	0.737 ^c	130.8	-	-	-
PVPST 38	-	-	38	40	1.095 ^c	120.2	-	-	-

^a Measured by ¹H-NMR in *N,N*-dimethylformamide-*d*₇. ^b Measured at 30 °C in phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane(70/30(v/v)) mixture.

^c Measured at 30 °C in isopropylalcohol.

공중합체/공중합체 블렌드계의 상용성은 공중합체 중 반복단위의 조성이 변화함에 따라 순차적으로 변화하며, 이러한 상용성의 변화는 binary interaction model 등 여러 가지 이론으로 설명된다.^{15,16} 본 연구에서는 스티렌 반복단위의 함량이 19, 24, 혹은 38 wt%인 세 종류의 4-비닐피리딘-스티렌 공중합체 (PVPST)를 비닐알코올 반복단위의 함량이 56 혹은 68 wt%인 EVOH와 블렌드하여 이들 공중합체들 사이의 상용성의 변화를 조사하고, 얻어진 결과를 binary interaction model로 설명하였다.

실험

고분자와 시약. 사용한 고분자의 성질들을 Table 1에 나타내었다. EVOH는 Polysciences사의 제품을 그대로 사용하였으며, PVPST는 0.1 wt%의 α, α' -azobis(isobutyronitrile) (AIBN)을 개시제로 사용하여, 4-비닐피리딘과 스티렌을 60 °C에서 과상중합하여 합성하였다. 중합시 고분자의 수율을 10% 미만으로 하여 공중합체 내 반복단위의 조성을 균일하게 하였다. Table 1에서 반복단위의 부피분율은 스티렌 단량체 (0.90 g/cm³), 4-비닐피리딘 단량체 (0.975 g/cm³), 비결정성 폴리에틸렌 (0.85 g/cm³),¹⁷ 비결정성 폴리비닐알코올 (1.26 g/cm³)의¹⁷ 밀도를 해당 반복단위의 밀도로 가정하고 중량분율로부터 환산한 값이다.

4-비닐피리딘 (Aldrich), 스티렌 (동부화학), AIBN (Junsei), 에틸알코올 (Junsei)은 공급받은 시약을 그대로 사용하였다.

블렌딩. 해당 조성의 EVOH와 PVPST를 에틸알코올/물 (부피 비 3/1) 혼합 용매에 녹인 후, 55 °C

를 유지한 진공건조기에서 하루 동안 건조하여 블렌드물을 얻었다.

측정. 열적 성질들은 시차주사열량계 (TA Instruments DSC-2100)로 측정하였다. 약 5 mg의 시료를 DSC 내에서 10분간 200 °C를 유지하여 녹인 후, 20 °C/min로 -20 °C까지 강온하면서 결정화온도 (T_{mc})와 결정화온도에서의 결정열 (ΔH_{mc})을 측정하고, 이어서 다시 20 °C/min로 승온하면서 유리전이온도 (T_g), 녹는점 (T_m)을 측정하였다.

적외선 분광분석 (IR)에는 Nicolet사의 FTIR (Model 730)을 사용하였다. 4 cm⁻¹의 분해도로 64 회 주사하여 스펙트럼을 얻었다. 앞에서 기술한 방법으로 블렌딩한 시료들을 KBr과 섞어 압착한 후 200 °C에서 10분간 열처리하고 상온으로 식힌 뒤 측정에 사용하였다.

결과 및 고찰

열적 성질. 반복 단위의 조성 변화에 따른 EVOH와 PVPST의 상용성 변화를 조사하기 위하여 EVOH/PVPST (중량비 50/50) 블렌드의 열적 성질을 DSC로 측정한 결과를 Fig. 1, Fig. 2 그리고 Table 2에 나타내었다.

Fig. 1에서 EVOH 56은 PVPST 19 혹은 PVPST 24와는 50/50 블렌드에서 한 개의 T_g 를 갖는 상용 거동율, PVPST 38과는 50/50 블렌드에서 두 개의 T_g 를 갖는 상분리 거동을 보임을 알 수 있다. 또 Table 2에서 상용계인 EVOH 56/PVPST 19 혹은 EVOH 56/PVPST 24 블렌드에서 EVOH 56의 T_m , T_{mc} , ΔH_{mc} 가 순수한 EVOH 56에 비해 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 상용계에서 EVOH 56의

Table 2. Thermal Properties and IR Peak of EVOH/PVPST (50/50 by weight) Blends

blend	thermal properties				IR peak of pyridine ring mode (cm ⁻¹)
	T_g (°C)	T_{mc} (°C)	ΔH_{mc} (J/g-EVOH)	T_m (°C)	
EVOH 56/PVPST 19	74.1	125.3	53.9	160.6	1600
EVOH 56/PVPST 24	80.2	129.5	18.7	160.4	1600
EVOH 56/PVPST 38	62.7 120.8	134.1	63.9	162.5	1597
EVOH 68/PVPST 19	85.3	127.9	30.6	177.0	1600
EVOH 68/PVPST 24	85.4 131.2	136.7	46.4	178.7	1599
EVOH 68/PVPST 38	63.9 127.8	151.6	63.3	182.4	1597

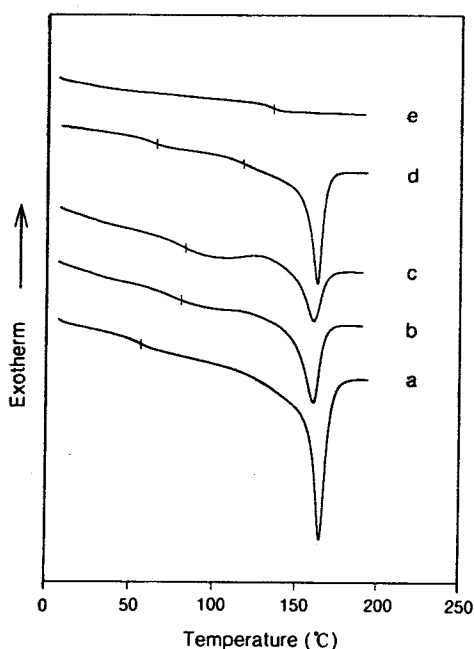


Figure 1. DSC thermograms obtained on heating of EVOH 56, EVOH/PVPST (50/50 by weight) blends, and PVPST 19: (a) EVOH 56, (b) EVOH 56/PVPST 19, (c) EVOH 56/PVPST 24, (d) EVOH 56/PVPST 38, and (e) PVPST 19.

결정화가 PVPST 분자에 의해 방해받음을 보여준다.¹⁸⁻²⁰ 또 Fig. 1(b)와 (c)에서 T_g 보다 조금 높은 온도에서 EVOH의 결정화에 의한 작은 발열 피크를 볼 수 있는데, 이는 상용계에서 강한 중 EVOH가 충분히 결정화하지 못하여 승온 시 추가의 결정화가 일어나기 때문이다. 이에 반해 상분리 계인 Fig. 1(d)에서는 승온 시 발열 피크가 관찰되지 않는데 이는 강한 시 충분한 결정화가 일어날 수 있기 때문으로

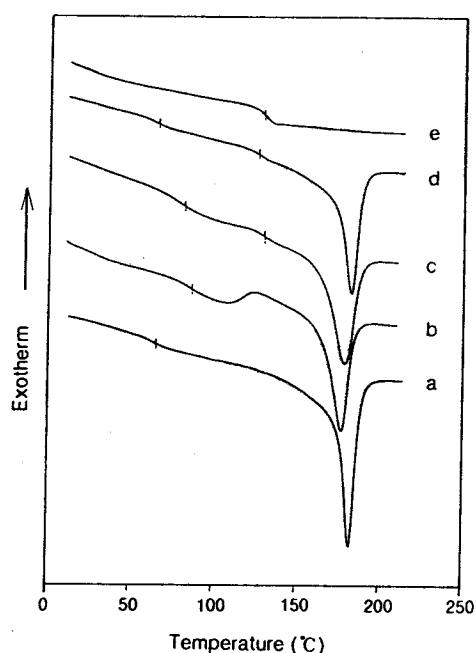


Figure 2. DSC thermograms obtained on heating of EVOH 68, EVOH/PVPST (50/50 by weight) blends, and PVPST 24: (a) EVOH 68, (b) EVOH 68/PVPST 19, (c) EVOH 68/PVPST 24, (d) EVOH 68/PVPST 38, and (e) PVPST 24.

생각된다.

Fig. 2에서 EVOH 68의 경우는 PVPST 19와는 한 개의 T_g 를 갖는 상용거동을, PVPST 24 혹은 PVPST 38과는 두 개의 분리된 T_g 를 갖는 상분리 거동을 보임을 알 수 있다. 또 EVOH 56 블렌드계에서와 같이, 상용계에서는 EVOH 68의 T_m , T_{mc} , ΔH_{mc} 의 감소, 승온 시 EVOH 68의 결정화 피크가 나타남을 Table 2와 Fig. 2(b)에서 관찰할 수 있다.

Table 3. Thermal Properties and IR Peak of EVOH 56 Blends with PVPST 24 or PVPST 38

compositions (by weight)	thermal properties				IR peak of pyridine ring mode (cm ⁻¹)
	<i>T</i> _g (°C)	<i>T</i> _{mc} (°C)	ΔH_{mc} (J/g-EVOH)	<i>T</i> _m (°C)	
EVOH 56/PVPST 24 blends					
90/10	56.9	132.3	58.2	163.0	1602
70/30	55.4	132.1	56.5	162.1	1600
50/50	80.2	129.5	18.7	160.4	1600
30/70	93.1	136.0	12.6	158.4	1599
10/90	107.0	-	-	-	1597
EVOH 56/PVPST 38 blends					
90/20	56.2	137.8	54.8	164.2	1600
70/30	61.1	133.8	57.2	164.9	1598
50/50	62.7 120.8	134.1	63.9	162.5	1597
30/70	62.5 120.5	128.1	63.7	161.1	1597
10/90	71.4 120.4	120.4	15.0	155.4	1597

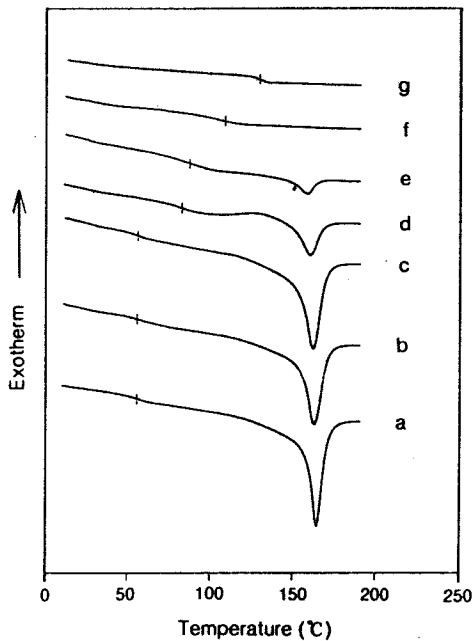


Figure 3. DSC thermograms obtained on heating of EVOH 56/PVPST 24 blends: (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 70/30, (d) 50/50, (e) 30/70, (f) 10/90, and (g) 0/100 by weight.

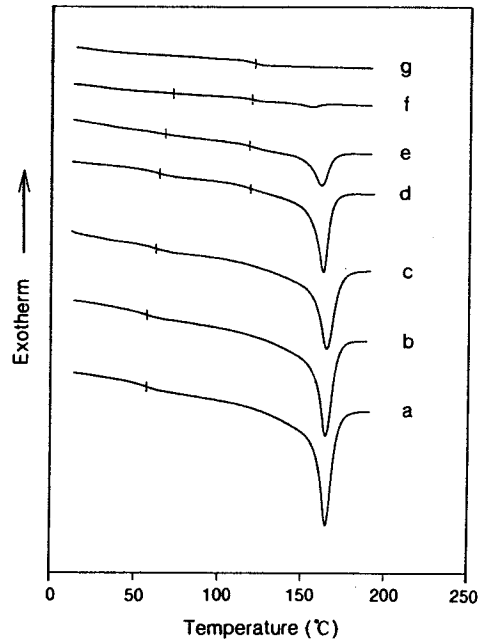


Figure 4. DSC thermograms obtained on heating of EVOH 56/PVPST 38 blends: (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 70/30, (d) 50/50, (e) 30/70, (f) 10/90, and (g) 0/100 by weight.

Table 3과 Fig. 3, 4에는 EVOH 56/PVPST 24 블렌드계와 EVOH 56/PVPST 38 블렌드계의 조성 변화에 따른 열적 성질의 변화를 나타내었다. EVOH 56/PVPST 24 블렌드계는 전 조성에서 한개의 T_g

를 갖는 상용성을 보이며, 블렌드 중 PVPST 24의 함량이 많은 경우 EVOH 56의 T_m , T_{mc} , ΔH_{mc} 의 감소가 뚜렷이 나타남을 볼 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 설명한 바와 같이 상용계에서 EVOH 56의

결정화가 PVPST 24에 의해 방해받음을 보여준다. 이에 반해 EVOH 56/PVPST 38 블렌드계는 PVPST 38의 조성이 많은 경우 두 개의 분리된 T_g 를 갖는 상분리 거동을 보이며, 이 상분리계에서는 PVPST 38의 함량 증가에 따른 EVOH 56의 T_m 과 T_{mc} 의 감소가 앞의 상용계인 EVOH 56/PVPST 24 블렌드계에 비해 덜 뚜렷함을 볼 수 있다.

적외선 분광분석. 비닐피리딘 반복단위를 갖는 고분자가 양성자 주계기 혹은 산성기와 강한 상호작용을 하는 경우, 피리딘 ring의 1600, 1050, 993, 625 cm^{-1} 부근에서 나타나는 흡수띠가 높은 파수 쪽으로 이동함이 알려져 있다.²¹⁻²³ 본 EVOH/PVPST 블렌드계에서는 1600 cm^{-1} 부근의 흡수띠가 EVOH의 특성띠들과 겹치지 않아 분자간 상호작용의 변화에 따른 차이를 잘 관찰할 수 있었으며, 그 결과를 Fig. 5, Table 2, Table 3에 나타내었다.

순수한 PVPST 24와 PVPST 38은 피크가 1597 cm^{-1} 에서 나타나는 데 비해, 상용계인 EVOH 56/PVPST 24 블렌드계에서 피크의 위치가 EVOH 56의 함량이 증가함에 따라 점차 높은 파수 쪽으로 이동함을 볼 수 있으며 (Fig. 5와 Table 3), 상분리계인 EVOH 56/PVPST 38 블렌드에서는 이러한 이동 정도가 작게 나타남을 볼 수 있다 (Table 3). 또 Table 2에서 상용계에서는 피크가 1600 cm^{-1} 에서 나타나는 데 비해, 상분리계에서는 이보다 낮은 파수에서 피크가 나타남을 볼 수 있다.

이론적 해석. Mean field approximation에 의한 binary interaction model을 이용하면 다음 두 랜덤 공중합체 사이의 net interaction energy parameter, B_{blend} 는 다음 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$-A_x - B_{1-x} - C_y - D_{1-y} - \text{에틸렌 비닐알코올 4-비닐피리딘 스티렌}$$

$$B_{\text{blend}} = xy B_{AC} + (1-x)y B_{BC} + x(1-y) B_{AD} + (1-x)(1-y) B_{BD} - x(1-x) B_{AB} - y(1-y) B_{CD} \quad (1)$$

여기서 B_{ij} 는 반복 단위 i, j 사이의 interaction energy parameter이며, x, y 는 각 공중합체 중 해당 반복 단위의 부피분율이다.^{24,25} 상용계-상분리계

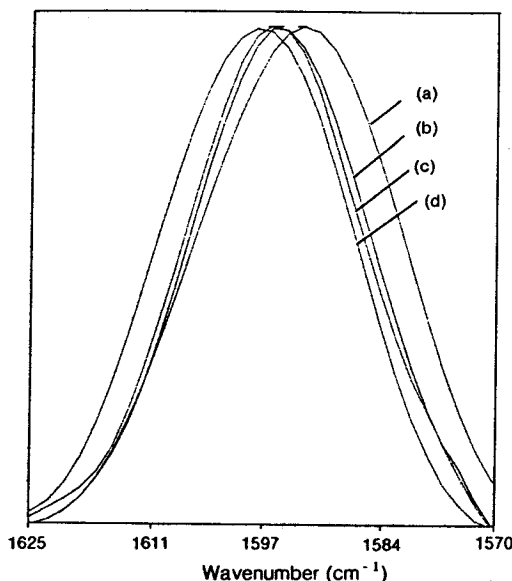


Figure 5. Scale-expanded infrared spectra corresponding to pyridine ring modes for EVOH 56/PVPST 24 blends: (a) 0/100, (b) 30/70, (c) 70/30, and (d) 90/10 by weight.

경계에서는 다음 식 (2)가 만족되며, 여기서 B_{crit} 은 conformational entropy 항의 기여이다.

$$B_{\text{blend}} - B_{\text{crit}} = 0 \quad (2)$$

이러한 binary interaction model은 구성 반복 단위 사이에 강한 수소결합이 존재하는 경우도 상용거동을 잘 묘사할 수 있음이 보고된 바 있으므로,¹⁶ 본 실험 결과를 식 (1)과 (2)로 해석하여 보았다.

즉, 본 실험의 결과 (Table 2)로부터 상용거동과 상분리 거동의 중간 조성, 즉 EVOH 56/PVPST 31, EVOH 68/PVPST 22 블렌드계가 상용계-상분리계의 경계 ($B_{\text{blend}}=0$)인 것으로 가정하면:

1) $x=0.54, y=0.67$ 혹은 $x=0.41, y=0.77$ 인 경우 $B_{\text{blend}}=0$ 이 된다.

2) B_{crit} 값의 크기가 작으므로,²⁶ $B_{\text{crit}}=0$ 으로 생각한다.

3) $B_{AB}=33.4 \text{ cal/cm}^3, B_{AC}=15.7 \text{ cal/cm}^3, B_{AD}=5.7 \text{ cal/cm}^3, B_{BC}=0.29 \text{ cal/cm}^3$ 은 다른 연구결과에서 보고된 값을 사용한다.^{14,22,27}

식 (1)과 (2)를 풀면 $B_{CD}=53.7 \text{ cal/cm}^3, B_{BD}=$

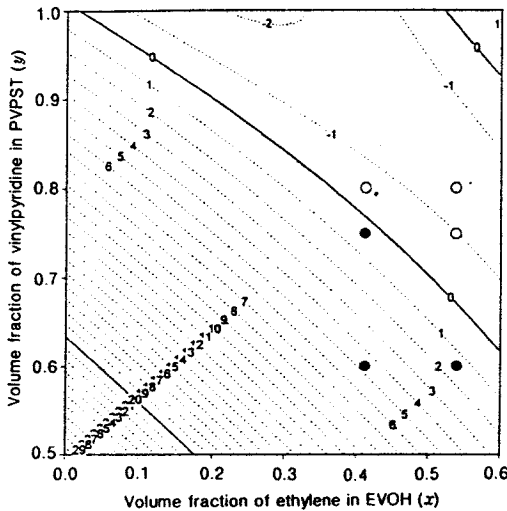


Figure 6. Contour map of interaction parameter B_{blend} in EVOH/PVPST blends.

88.1 cal/cm³임을 구할 수 있으며, 이러한 B_{ij} 값들을 사용하여 식 (1)을 x, y 를 변수로 도시하면 Fig. 6을 얻을 수 있다. Fig. 6에서 EVOH 56/PVPST 19($x=0.54, y=0.80$), EVOH 56/PVPST 24($x=0.54, y=0.75$), EVOH 68/PVPST 19($x=0.41, y=0.80$) 블렌드는 상용영역, 즉 $B_{blend} < 0$ 인 영역에 놓이며, EVOH 56/PVPST 38($x=0.54, y=0.60$), EVOH 68/PVPST 24($x=0.41, y=0.75$), EVOH 68/PVPST 38($x=0.41, y=0.60$) 블렌드는 상분리 영역, 즉 $B_{blend} > 0$ 인 영역에 놓임을 볼 수 있다.

결론

반복 단위의 함량이 다른 두 종류의 EVOH와 세 종류의 PVPST를 블렌드하여 두 랜덤 공중합체들 사이의 상용성을 조사하고, 이를 binary interaction model로 해석한 결과;

1) 4-비닐피리딘/스티렌, 비닐알코올/스티렌 반복 단위 사이의 interaction energy parameter 값이 각각 53.7 cal/cm³, 88.1 cal/cm³임을 알 수 있었다.

2) 여러 종류의 EVOH와 PVPST 사이의 상용성을 예측할 수 있는 miscibility map (Fig. 6)을 얻을 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재 특성 평가 연구센터의 지원 (1999년)에 의한 것입니다.

참고문헌

1. M. M. Coleman, J. F. Graf, and P. C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, Pennsylvania, 1991.
2. J. Dai, S. H. Goh, S. Y. Lee, and K. S. Siow, *Polym. J.*, **27**, 558 (1995).
3. X. Qiu and M. Jiang, *Polymer*, **35**, 5084 (1994).
4. J. N. Clark, J. S. Higgins, and D. G. Peiffer, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 49 (1992).
5. W. H. Jo, S. C. Lee, and M. S. Lee, *Polym. Bull.*, **21**, 183 (1989).
6. J. Y. Lee, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **21**, 954 (1988).
7. T. O. Ahn, C. K. Kim, B. K. Kim, H. M. Jeong, and J. D. Huh, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 341 (1990).
8. M. M. Coleman, X. Yang, H. Zhang, and P. C. Painter, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **32**, 295 (1993).
9. S. Simmons and E. L. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2259 (1995).
10. J.-F. Masson and R. St. J. Manley, *Macromolecules*, **24**, 5914 (1991).
11. S. H. Goh, W. W. Y. Lau, and C. S. Lee, *Polym. Bull.*, **29**, 521 (1992).
12. J. R. Isasi, L. C. Cesteros, and I. Katime, *Polymer*, **36**, 1235 (1995).
13. M. L. Franzen, J. R. Elliott, Jr., and T. Kyu, *Macromolecules*, **28**, 5147 (1995).
14. J. R. Isasi, L. C. Cesteros, and I. Katime, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 903 (1994).
15. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
16. R. N. French, J. M. Walsh, and J. M. Machado, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 42 (1994).
17. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", p. 59, Elsevier, Amsterdam, 1976.
18. C. J. Ong and F. P. Price, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **63**, 59 (1978).
19. T. O. Ahn and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **10**, 245 (1986).
20. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563 (1984).
21. J. Dai, S. H. Goh, S. Y. Lee, and K. S. Siow, *Polym. J.*,

- 26, 905 (1994).
22. L. C. Cesteros, J. R. Isasi, and I. Katime, *Macromolecules*, **27**, 7887 (1994).
23. L. C. Cesteros, E. Meaurio, and I. Katime, *Macromolecules*, **26**, 2323 (1993).
24. J. M. G. Cowie, E. M. Elexpuru, and I. J. McEwen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **29**, 407 (1991).
25. R. H. Bott, J. A. Kuphal, L. M. Robeson, and D. Sagl, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1593 (1995).
26. S. C. Jeong, H. M. Jeong, M.-H. Oh, and B. K. Kim, *Polym. Bull.*, **33**, 237 (1994).
27. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5357 (1986).