

폴리(4-비닐피리딘)/비닐아세테이트-비닐알코올 공중합체 블렌드 : 2. 상 거동

이준열[†] · 최동훈 · 이 혁*

경희대학교 환경·응용화학부, 재료과학기술연구소, *(주) 태평양 의약·건강과학연구소
(2001년 2월 19일 접수)

Poly(4-vinylpyridine)/Vinyl Acetate-Vinyl Alcohol Copolymer Blends : 2. Phase Behavior

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

College of Environment and Applied Chemistry, Institute of Materials Science and Technology,
Kyung Hee University, Yongin, Kyungki 449-701, Korea

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

[†]e-mail : jylee@khu.ac.kr

(Received February 19, 2001)

요 약 : 비닐아세테이트-비닐알코올 (VAc-VAL) 공중합체의 조성에 따른 폴리(4-비닐피리딘) (P4VP)/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 상용성을 조사하였다. 블렌드 시료의 시차 주사 열분석 (DSC) 및 광학현미경에 의한 상분리온도 조사 (TOM)를 통하여 P4VP는 VAL의 조성이 30 mole% 이상 함유된 VAc-VAL 공중합체들과 상용성이 있음이 확인되었다. 상용성 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 푸리에 변환 적외선 (FT-IR) 분광 분석 결과 비닐피리딘과 비닐알코올 히드록실기 사이에 강한 분자간 수소결합이 형성됨을 확인하였다. 성분 고분자 사이에 분자간 수소결합에 의해서 고분자 블렌드의 상용성이 유도되는 고분자 블렌드계의 열역학적 모델인 Association 모델을 이용하여 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 이론적인 상 그림을 구하였다. 이론적으로 계산된 binodal 곡선은 실험적으로 구한 흐림점 생성 곡선과 잘 일치하는 결과를 보였다.

ABSTRACT: Miscibility of poly(4-vinylpyridine) (P4VP) blends with poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol) (VAc-VAL copolymers) was investigated as a function of comonomer composition of VAc-VAL copolymers. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermo-optical microscopic (TOM) analysis confirmed that P4VP is miscible with VAc-VAL copolymers containing more than 30 mole% VAL. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic analysis revealed that the strong intermolecular hydrogen bonding interaction between the vinylpyridine and VAL hydroxyl group was formed. Theoretical phase diagram was constructed by the calculation using the Association model, a thermodynamic model for hydrogen-bonded polymer blend systems developed by Coleman *et al.* The calculated theoretical binodal phase diagrams were in good agreement with the experimentally determined cloud point curves.

Keywords: miscibility, poly(4-vinylpyridine), poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol), intermolecular hydrogen bonding interaction, Association model, binodal phase diagrams, cloud point curves.

서 론

일반적으로 고분자 블렌드의 열역학적 상용성을 증진시키기 위해서는 성분 고분자들 사이에 강한 분자간 상호인력을 갖도록 성분 고분자를 화학 개질하거나 공중합하여 상용성을 증진시키는 방법이 많이 사용되고 있다. 열역학적 상용성을 증진시키기 위하여 고분자 블렌드의 성분 고분자들 사이에 부여할 수 있는 분자간 상호작용으로는 수소결합,¹⁻³ 이온결합,^{4,5} 이온-쌍극자 상호작용,^{6,7} 전하이동 착물 형성^{8,9} 등을 들 수 있다.

또한 고분자 블렌드를 구성하는 성분 고분자간에 강한 분자간 상호작용이 없더라도 랜덤 공중합체를 블렌드의 성분 고분자로 함유하는 경우에는 랜덤 공중합체의 조성변화에 따른 분자내 반발력 (intramolecular repulsion)의 상호균형에 의해서 열역학적 상용성이 나타나는 고분자 블렌드계에 대한 보고가 많이 있다.¹⁰⁻¹² 이 경우 열역학적 상용성을 나타내는 랜덤 공중합체의 특정 조성 범위를 상용의 창 (miscibility window)이라고 한다.

전보에서는 혼합 조성에 관계없이 열역학적 비상용성을 나타내는 블렌드계인 폴리비닐아세테이트 (PVAc)/폴리(4-비닐피리딘) (P4VP) 블렌드의 한 성분 고분자를 화학 개질하여 블렌드의 성분 고분자들 사이에 분자간 수소결합을 도입하면 열역학적 상용성이 유도될 수 있음을 확인하였다.¹³ 즉, PVAc를 부분적으로 산 가수분해하여 얻은 비닐아세테이트-비닐알코올 (VAc-VAL) 랜덤 공중합체와 P4VP 단일 중합체 블렌드의 유리전이온도를 조사한 결과 열역학적 상용성은 VAL의 조성이 30 mol% 이상인 VAc-VAL 공중합체에서 P4VP와 열역학적 상용성이 있었다.¹³ 한편 폴리비닐알코올 (PVAL)과 P4VP는 혼합 조성에 관계없이 열역학적 비상용성을 나타내는 것으로 알려져 있다.¹⁴ 따라서 PVAc의 부분적인 산 가수분해반응으로 PVAc에 소량의 VAL 단위를 도입하면 P4VP와의 블렌드에서 상용성을 나타내는 VAc-VAL 공중합체의 특정 조성 영역, 즉 상용의 창이 존재하게 될 것으로 예상된다.

고분자 블렌드의 열역학적 상용성과 상 거동을 예측할 수 있는 다양한 이론과 모델들이 제시된 바 있는데,¹⁵ 이 모델들은 대부분 Flory-Huggins 이론¹⁶

기초로 하고 있다. 본 연구의 경우와 같이 VAc-VAL 랜덤 공중합체/P4VP 단일 중합체 블렌드의 성분 고분자간에 강한 분자간 수소결합에 의하여 열역학적 상용성이 유도되는 경우에는 최근 Painter와 Coleman 등이 제안한 Association 모델이^{3,17} 블렌드의 열역학적 상용성을 예측하는데 적절할 것으로 판단된다. 따라서 이 모델을 사용하여 P4VP 단일 중합체와 VAc-VAL 랜덤 공중합체 블렌드에서의 상용의 창을 나타내는 공중합체의 조성에 관한 예측을 해보았다. 또한 Association 모델을 이용한 이론적 상 그림과 실험적으로 얻은 상 그림을 상호 비교하여 보았다.

실 험

시료 및 시약. 본 연구에서 사용한 PVAc ($M_w=167000$)는 Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였으며, P4VP ($M_w=200000$)는 Scientific Polymer Product사의 제품을 구입하여 사용하였다. PVAc의 가수분해 및 블렌드 용액제조에 사용된 메탄올은 Mallinckrodt사의 1급시약을 사용하였으며, PVAc의 가수분해반응의 촉매로 사용된 염산 (35 wt%)은 Matsuno Chemical사의 1급 시약을 사용하였다.

VAc-VAL 공중합체의 제조 및 가수분해도 측정. PVAc의 산 촉매 가수분해반응에 의해서 VAL의 조성이 다른 VAc-VAL 랜덤 공중합체를 얻었다. 본 연구에서 사용한 VAc-VAL 랜덤 공중합체의 제조를 위한 PVAc의 산 촉매 가수분해반응 및 ¹H-NMR 분석에 의한 공중합체의 조성 분석방법을 전보에 보고하였다.¹³

고분자 블렌드 시료의 제조. P4VP 및 공중합체 조성이 다른 VAc-VAL 공중합체를 각각 용액의 농도가 2% (weight/volume, w/v)가 되도록 메탄올에 용해시켜 원하는 조성의 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드 용액을 혼합하여 24시간 이상 충분히 교반하고, 대기 중에서 대부분의 용매를 증발시킨 후 진공오븐에서 가열 건조시켰다.

광학현미경 실험. 광학현미경에 의한 고분자 블렌드의 상분리 온도 측정은 블렌드의 성분 고분자들 사이에 현저한 굴절률의 차이가 있을 때 사용될 수 있는 방법이다.¹⁸ P4VP의 굴절률은 1.60이며,¹⁹ VAc-

VAL 공중합체의 굴절률은 공중합체의 조성에 따라서 1.46~1.50 정도이므로²⁰ 광학현미경에 의한 상분리 온도를 측정할 수 있었다. 고분자 블렌드의 상분리 거동을 관찰하기 위하여 각각의 고분자 블렌드 시료를 5% (w/v)의 용액으로 제조하여 slide glass 위에 약 50 μm 두께의 필름을 캐스팅하여 상온에서 건조시킨 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공오븐 내에서 건조시켰다. P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 상분리 온도의 측정은 Mettler FP80HT 가열장치가 부착된 Nikon사의 광학현미경을 사용하였으며, 가열장치에 놓인 시료의 온도 변화에 따른 투과광의 세기 변화를 측정하였다. 각 블렌드 시료는 가열장치 위에서 130 $^{\circ}\text{C}$ 로 3분간 열처리한 후 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열하면서 가열장치 상의 블렌드 시료를 통하여 감지기에 감지되는 빛의 세기가 감소되기 시작하는 온도를 블렌드의 상분리 온도로 결정하였다.¹⁸

적외선 분광분석. PVAc, P4VP, VAc-VAL 공중합체 및 고분자 블렌드 시료들의 적외선 분광분석은 Mattson사의 Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer를 사용하였으며, scan수는 64, resolution은 2 cm^{-1} 로 하여 측정하였다. 적외선 분광분석에 사용된 PVAc, P4VP, VAc-VAL 공중합체 및 고분자 블렌드 시료는 각각 메탄올에 2% (w/v)의 농도가 되도록 용해시켜 KBr window 상에 film casting하여 대기 중에서 건조시킨 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공에서 20시간 이상 충분히 건조하여 측정에 사용하였다. KBr window 상의 고분자 시료의 두께는 Beer-Lambert 법칙의 정량적 관계식을 만족시키는 정도의 두께를 갖도록 제조하였다.

시차주사 열분석. 블렌드의 성분 고분자 및 조성을 달리하는 블렌드 시료들의 유리전이온도를 Perkin-Elmer사의 시차주사열분석기 (differential scanning calorimeter, DSC-4)를 사용하여 질소기류 하에서 측정하였다.

결과 및 고찰

시차 주사 열 분석 (DSC). P4VP와 VAL의 조성이 다른 VAc-VAL 랜덤 공중합체와의 블렌드의 상용성에 대한 결과를 전보에 보고한 바 있다.¹³ P4VP

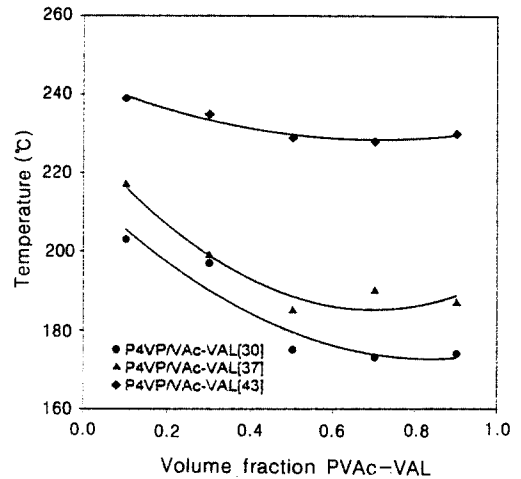


Figure 1. Cloud point data for the P4VP blends with VAc-VAL copolymers containing various VAL compositions.

는 VAL의 조성이 30, 37, 40, 43 mol% 함유된 VAc-VAL 공중합체들과의 블렌드 전 조성에서 단일 유리전이온도를 나타냄으로써 상용성이 있음이 확인되었으며, 적외선 분광분석 결과로부터 VAc-VAL 공중합체의 히드록실기와 P4VP의 피리딘기 사이에 강한 분자간 수소결합이 형성됨을 확인하였다.¹³

광학현미경에 의한 상분리 거동. Figure 1은 VAL의 조성이 다른 VAc-VAL 공중합체와 P4VP와의 블렌드에 대하여 광학현미경에 의한 흐림점 측정¹⁸ 의해 결정된 상분리 온도를 P4VP의 부피 조성에 대하여 도시한 것이다. 각 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드에서 하한임계용액온도 (lower critical solution temperature, LCST)가 나타남을 관찰할 수 있었으며, VAc-VAL 공중합체의 VAL 함량이 증가할수록 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 상분리 온도가 증가하고 있음을 볼 수 있다. LCST 형태의 상 거동은 블렌드의 성분 고분자 사이에 분자간 상호작용에 의한 열역학적 상용성이 있음을 의미하며, P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 성분 고분자간의 수소결합은 적외선 분광 분석에 의해서 확인 할 수 있었다.

적외선 분광분석. 전보에서¹³ P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 상용성을 유도하는 비닐피리딘기

와 히드록실기 사이의 분자간 수소결합을 FT-IR 분석에 의해서 확인하였다. 또한 수소결합 공여체인 VAc-VAL 공중합체의 VAL 히드록실기는 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드에서 다양한 수소결합을 형성할 수 있음을 확인하였으며, 이를 요약하면 다음과 같다. 히드록실기-히드록실기 사이의 이합체(dimer) 및 다량체(multimer) 형성, 히드록실기-카르보닐기 사이의 분자내 수소결합 형성, 히드록실기-비닐피리딘기 사이의 분자간 수소결합들이 경쟁적으로 형성된다. 따라서 블렌드의 혼합 조성 및 공중합체의 조성뿐만 아니라 수소결합의 세기에 따른 평형이동에 따라 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 상용성은 크게 영향을 받는다.

Figure 2에 폴리비닐알코올(PVAL) 단일 중합체, VAL 단위를 43 mol% 함유하는 VAc-VAL 공중합체(VAc-VAL[43]) 및 50:50 wt% 조성의 P4VP/VAc-VAL[43] 블렌드의 2500에서 4000 cm^{-1} 영역의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. O-H 신축진동에 기인한 적외선 흡수피크의 폭이 매우 넓은 것을 볼 수 있으며, 공중합체 내의 VAL의 농도 및 블렌드의 조성에 따라 O-H 흡수피크의 위치도 변하는 것을 볼 수 있다. O-H 흡수피크의 폭은 수소결합된 히드록실기의 분포를 의미하며, 히드록실기 흡수피크의 위치변화는 히드록실기가 관여된 수소결합의 결합력을 의미한다. PVAL의 히드록실기 대부분은 이합체를 이루거나 다량체를 이루어 수소결합된 O-H 신축진동에 의한 흡수밴드가 3360 cm^{-1} 에서 나타나고 있으며(Figure 2(a)), VAc-VAL[43] 공중합체의 히드록실기는 이합체 및 다량체의 형성뿐만 아니라 VAc의 카르보닐기와 수소결합에 의해서 수소결합 분포가 변하는 것을 볼 수 있다(Figure 2(b)). 즉 흡수피크의 중심위치가 높은 진동수 쪽으로(3450 cm^{-1}) 이동하는 것으로 보아 VAc-VAL[43] 공중합체 내의 VAc 카르보닐기와 VAL 히드록실기 사이의 수소결합력이 히드록실기-히드록실기 사이의 수소결합력보다 약하다는 것을 알 수 있다. 한편 P4VP/VAc-VAL[43] 블렌드의 스펙트럼(Figure 2(c))을 보면 P4VP의 블렌드 조성이 증가할수록 비닐피리딘-히드록실기 사이의 수소결합에 기인한 새로운 흡수밴드가 3270 cm^{-1} 에서 나타나고 있으므로 VAc-VAL 공중합체 내의 자체회합(self-

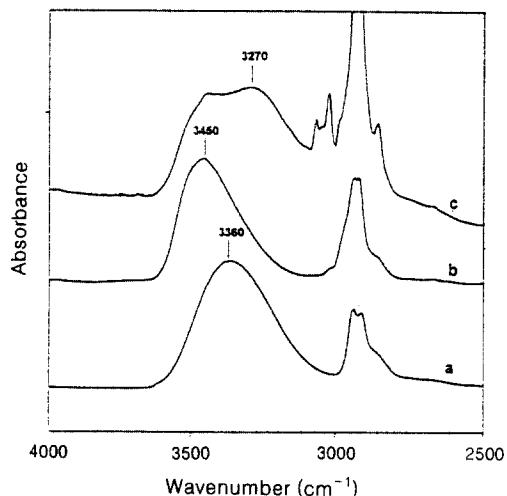


Figure 2. Infrared spectra of (a) PVAL, (b) VAc-VAL[43], and (c) 50:50 blend of P4VP/VAc-VAL[43] in the region from 2500 to 4000 cm^{-1} .

association)보다 강한 분자간 수소결합(inter-molecular hydrogen bonds)이 비닐피리딘-히드록실기 사이에 형성되었음을 알 수 있다.

Association Model을 이용한 P4VP/VAc-VAL 블렌드의 상 거동. P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 상 거동을 예측하기 위하여 Painter와 Coleman 그룹이 제안한 Association 모델을^{3,15} 이용하였다.

Painter, Coleman 등은 Association 모델에서^{3,15} 혼합자유에너지 변화(ΔG_M)에 관한 식을 ΔG_M 에 음의 기여를 하는 항(favorable contribution to ΔG_M)과 양의 기여를 하는 항(unfavorable contribution to ΔG_M)으로 분리하여 표현되는 Scott-Hildebrand의 접근방법을 사용하고 있으며, ΔG_M 을 아래와 같은 식으로 표현하였다.

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi + \frac{\Delta G_H}{RT} \quad (1)$$

여기서 ϕ_1 과 ϕ_2 는 블렌드 성분 고분자 1, 2의 부피 분율이며, N_1 과 N_2 는 성분 고분자 1, 2의 중합도이다. 이 식은 기본적으로 Flory-Huggins식과 유사한 형태를 취하고 있는데, 상호작용 파라미터, χ 를 성분 고분자간의 van der Waals력이나 분산력과 같은 약한 분자간 인력에 의한 물리적인 상호인력

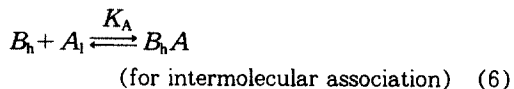
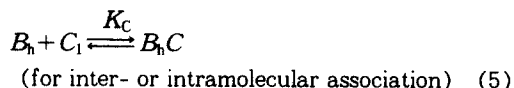
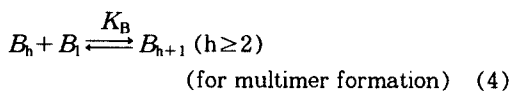
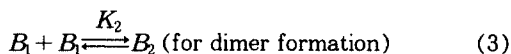
(physical forces)에 기인한 열역학적 상호작용 파라미터로 나타내고 있으며 다음과 같이 정의된다.

$$\chi = V_B (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \quad (2)$$

여기서 δ_1 과 δ_2 는 블렌드 성분 고분자 1, 2의 용해도 파라미터이고, V_B 는 격자이론에서의 표준부피 (reference volume)이며, 따라서 χ 는 항상 양의 값을 갖게 된다.

한편 (1)식의 처음 두 항은 혼합엔트로피 변화에 관한 항으로서 고분자/고분자 혼합의 경우 무시될 수 있을 정도로 작은 값을 가지며, 마지막 항인 ΔG_H 항은 수소결합과 같은 강한 분자간 인력 (chemical forces)에 기인한 자유에너지 변화를 나타내어 항상 음의 값을 갖게 된다. 따라서 ΔG_M 의 부호는 물리적인 상호인력에 기인한 열역학적 상호작용 파라미터, χ 와 분자간 인력에 기인한 ΔG_H 의 상대적인 값에 의해서 결정된다고 볼 수 있다.^{3,17}

P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드계의 ΔG_H 는 수소결합을 형성할 수 있는 각종 작용기들 사이의 상호인력의 균형에 의해서 얻어지며, 각종 작용기들 사이의 수소결합 형성 반응은 VAL 단위의 히드록실기와 VAL 수소결합 형성에 관한 4개의 수소결합 형성 경쟁반응으로 나타낼 수 있다.¹³ P4VP의 비닐피리딘 단위를 A로 놓고, VAc-VAL 공중합체의 VAc 및 VAL 단위를 각각 C, B로 놓으면, VAc-VAL 공중합체의 자체분자회합에 관한 수소결합 형성반응을 이합체 (dimer, B_2) 형성, 다량체 (h -mer, B_h) 형성 및 카르보닐기-히드록실기 사이의 분자 내 수소결합 (B_hC) 형성에 관한 평형식으로 보아 각각 (3), (4), (5)식으로 표현할 수 있으며, 비닐피리딘기-히드록실기 사이의 분자간 수소결합 (B_hA) 형성을 나타내는 평형식 (6)식으로 표현할 수 있다.



여기서 K_2 와 K_B 는 VAc-VAL 공중합체에서 VAL 히드록실기-히드록실기 사이에 형성되는 이합체 (B_2) 형성과 다량체 (B_h) 형성에 관한 평형상수들이고, K_C 와 K_A 는 VAL의 히드록실기와 VAc의 카르보닐기 사이의 수소결합 (B_hC)형성에 관한 평형상수 및 히드록실기와 비닐피리딘 사이의 분자간 수소결합 (B_hA) 형성에 관한 평형상수들이다. 평형상수 K_2 , K_B , K_C , K_A 는 아래와 같이 정의된다.

$$K_2 = \frac{\phi_{B_2}}{\phi_{B_1}^2} \left(\frac{1}{2} \right)$$

$$K_B = \frac{\phi_{B_{h+1}}}{\phi_{B_h} \phi_{B_1}} \left(\frac{h}{h+1} \right)$$

$$K_C = \frac{\phi_{B_hC}}{\phi_{B_h} \phi_{A_1}} \left(\frac{hs}{h+s} \right)$$

$$K_A = \frac{\phi_{B_hA}}{\phi_{B_h} \phi_{A_1}} \left(\frac{hr}{h+r} \right)$$

여기서 r 과 s 는 A, B, C 반복단위들의 몰 부피비 (ratio of molar volume)를 나타내는 것으로서 본 연구의 경우 r 과 s 는 $r = \frac{V_A}{V_B} = 3.613$ 이며 $s = \frac{V_C}{V_B} = 2.970$ 이다.

이와 같이 고분자 블렌드의 한 성분 고분자 (VAc-VAL 공중합체)의 자체분자회합에 관한 반응식을 표현하는데 있어서 3개의 평형상수 (K_2 , K_B , K_C)와 분자간 상호인력에 관한 반응식을 표현하는데 필요한 평형상수 (K_A)들이 요구되는 블렌드계에 대하여 Association 모델을 이용한 연구가 Coleman 등에 의해서 이루어졌다.²¹ 그들의 이론식에 따르면 (1)식에서

의 ΔG_H 는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_H}{RT} = & \phi_B \ln \left(\frac{\phi_{B1}}{\phi_{B1}^0} \right) + \frac{\phi_C}{s} \ln \left(\frac{\phi_{C1}}{\phi_{C1}^0} \right) + \frac{\phi_A}{r} \\ & \ln \phi_{A1} + \phi_B \left[\left(\frac{\Gamma_1^0}{\Gamma_2^0} - \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \right) + \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \left(\frac{X_1 + X_2}{1 + X_1 + X_2} \right) \right. \\ & \left. - \frac{\Gamma_1^0}{\Gamma_2^0} \left(\frac{X_1^0}{1 + X_1^0} \right) \right] - \left[\frac{\phi_B}{n_{Bh}^0} \ln \phi_B + \frac{\phi_A}{r} \ln \phi_A \right] \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{이식에서 } \Gamma_1 = & \left(1 - \frac{K_2}{K_B} \right) + \frac{K_2}{K_B} \left(\frac{1}{1 - K_B \phi_{B1}} \right), \\ \Gamma_2 = & \left(1 - \frac{K_2}{K_B} \right) + \frac{K_2}{K_B} \left(\frac{1}{(1 - K_B \phi_{B1})^2} \right) \text{이고,} \\ X_1 = & \frac{K_C \phi_{C1}}{s}, \quad X_2 = \frac{K_A \phi_{A1}}{r} \text{이다.} \end{aligned}$$

여기서 ϕ_A , ϕ_B 및 ϕ_C 는 블렌드를 구성하는 각 성분 고분자들의 반복단위 (A , B , C)의 부피분율을 나타내고, ϕ_{A1} , ϕ_{B1} 및 ϕ_{C1} 은 블렌드에서 수소결합되지 않고 남아있는 각 단위들의 부피분율을 나타낸다. 위 첨자 "o"는 블렌드를 구성하는 각 순수 성분 고분자, B - C 공중합체의 회합상태를 나타내는 파라미터를 의미하며, n_{Bh}^0 는 순수 성분 고분자 B - C 공중합체에 존재하는 B 성분으로 구성된 h -mer 분자의 수이다.

Association 모델에 의한 블렌드의 상 그림을 계산하는데 필요한 파라미터들은 식 (3)~(6)의 4 개의 평형상수, K_2 , K_B , K_C , K_A 와 각 반응에서의 수소결합 형성 엔탈피, h_2 , h_B , h_C , h_A 이다. PVAL의 평형상수 K_2 와 K_B 는 2-propanol을 모델화합물로 이용한 적외선 분광분석법으로부터 산출된 값으로부터 아래의 관계식을 통하여 단위 없는 평형상수 (dimensionless equilibrium constants)로 산출될 수 있음이 확인되었다.²¹

$$K_2 = K_2^{\text{model}} \left(\frac{1000}{V_B} \right), \quad K_B = K_B^{\text{model}} \left(\frac{1000}{V_B} \right) \quad (8)$$

여기서 K^{model} 는 모델화합물, 2-propanol의 이합체 및 다량체 형성에 관한 평형상수 ($K_2=2.56$ L/mol, $K_B^{\text{model}}=4.64$ L/mol)이고,²¹ V_B 는 VAL 반복단위의 몰 부피 ($23.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$)이다.

조성이 다른 VAc-VAL 공중합체들의 자체분자화에 관계되는 식 (3), (4)의 평형상수 K^* (VAc-VAL 공중합체의 K_2 및 K_B)는 아래와 같은 관계식을 통하여 계산하였다.²¹

$$K^* = K^{\text{PVAL}} (V_B/V^*) \quad (9)$$

여기서 V^* 는 VAc-VAL 공중합체의 평균 반복단위의 몰 부피이다.

VAc-VAL 공중합체의 평균 반복단위는 공중합체의 조성에 따라 평균적으로 VAL 단위 한 개를 포함하는 고분자 세그먼트, $[(\text{VAc})_x-(\text{VAL})_1]$ 를 의미하며, group contribution method를 이용하여^{3,19} 계산된 각 조성의 VAc-VAL 공중합체의 평균 반복단위의 몰 부피, 용해도 파라미터 및 분자량을 Table 1에 나타내었다.

식 (5)의 분자내 수소결합 형성에 관한 평형상수, K_C 및 식 (6)의 분자간 수소결합 형성에 관한 평형상수, K_A 는 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드 스펙트럼의 카르보닐 영역을 spectral curve fitting하여 수소결합되지 않은 VAc 카르보닐의 분율 ($f_{\text{free}}^{c=0}$)

Table 1. Molar Volume, Solubility Parameters, and Molecular Weight of Average Specific Repeat Units

segment polymer	molar volume (cm^3/mol)	solubility parameter, δ (cal/cm^3) ^{0.5}	molecular weight (repeat unit)
PVAc	69.8	9.61	86.10
VAc-VAL[22]	271.0	9.68	349.31
VAc-VAL[30]	186.4	9.74	244.95
VAc-VAL[37]	142.3	9.78	190.65
VAc-VAL[43]	116.0	9.82	158.18
VAc-VAL[65]	61.1	10.01	90.41
VAc-VAL[80]	41.0	10.16	65.58
PVAL	23.5	10.64	44.05
P4VP	84.9	10.85	105.15

Table 2. Equilibrium Constants and Enthalpy of Hydrogen Bond Formation for P4VP/VAc-VAL Copolymer Blends

polymer	self-association equilibrium constant			intermolecular association equilibrium constant	degree of polymerization
	K_2	K_B	K_C	K_A	DP
VAc-VAL[22]	9.45	17.08	7.9	25	43
VAc-VAL[30]	13.74	24.84	7.9	40	63
VAc-VAL[37]	18.0	32.53	7.9	50	83
VAc-VAL[43]	22.08	39.91	7.9	60	102
VAc-VAL[65]	41.92	75.77	7.9	70	192
VAc-VAL[80]	62.48	112.91	7.9	-	287
PVAL	109	197	-	-	500
P4VP					500

$h_2 = -3.6$ Kcal/mol. $h_B = -3.9$ Kcal/mol. $h_C = -3.5$ Kcal/mol. $h_A = -6.1$ Kcal/mol.

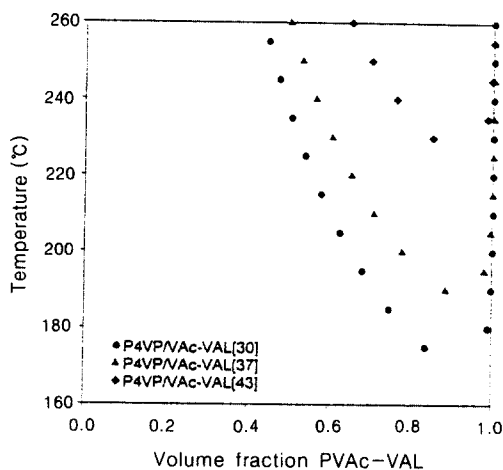


Figure 3. Theoretically calculated binodal phase diagrams for P4VP blends with VAc-VAL[30, 37, 43] copolymers.

을 구하고, 이것을 이론적으로 계산된 $\frac{\phi_{B1}}{\phi_C}$ 값과 비교하여 최적의 K_C , K_A 를 결정하였다.

Association model을 이용한 다양한 상용성 고분자 블렌드계의 상 그림 및 상용의 창 계산에 관한 전반적인 계산방법이 보고된 바 있으며,^{3,21} 본 연구의 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드계의 이론적 상 그림을 계산하는데 필요한 파라미터들을 Table 2에 나타내었다. Figure 3에 Table 1, 2의 파라미터들을 이용하여 160 °C에서 260 °C의 온도 영역에서 이론적으로 계산된 P4VP/VAc-VAL[30, 37, 43] 공중합체 블렌드의 상 그림(binodal curves)을 나타내었다. 이론적

상 그림은 실험적으로 구한 상 그림(Figure 1)과 완전히 일치하지 않음을 볼 수 있다. 그러나 Association 모델을 적용하는데 있어서 필요한 파라미터들, 즉 평형상수 (K), 수소결합 형성 엔탈피 (h) 및 용해도 파라미터 (δ)들을 결정하는데 있어서 도입될 수 있는 필연적인 오차들을 감안한다면 Association 모델을 이용하여 구한 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 이론적 상 그림은 실측 상 그림과 비교적 잘 일치한다고 볼 수 있다.²² 특히 이론적 상 그림은 광학현미경을 이용하여 실험적으로 구한 호림점 생성 곡선으로부터 구한 하한임계용액 온도(LCST)를 대체로 잘 예측하는 결과를 보였다.

결론

블렌드를 구성하는 성분 고분자간 및 성분 공중합체의 분자내 수소결합 형성에 관한 평형 반응식을 표현하는데 있어서 4개의 평형상수 (K_2 , K_B , K_C 및 K_A)가 요구되는 고분자 블렌드계인 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 상 거동을 Association 모델에 의해서 예측할 수 있었으며, 상용성 P4VP/VAc-VAL 공중합체 블렌드의 호림점 측정 데이터로부터 얻은 LCST와 잘 일치하는 결과를 보였다.

감사의글: 본 연구는 1999년도 경희대학교 교비연구(자유공모과제)지원에 의하여 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. M. Pearce, T. K. Kwei, and B. Y. Min, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1181 (1984).
2. J. Y. Lee, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **21**, 346 (1988).
3. M. M. Coleman, J. Graf, and P. C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing, Inc., Lancaster, PA, 1991.
4. Z. L. Zhou and Eisenberg, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.*, **21**, 595 (1983).
5. M. Rutkowska and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **17**, 821 (1984).
6. R. E. Prud'homme, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 90 (1982).
7. G. Belogey, M. Aubin, and R. E. Prud'homme, *Polymer*, **23**, 1051 (1982).
8. R. A. Register, A. Sen, R. A. Weiss, and S. Cooper, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.*, **27**, 1911 (1989).
9. P. K. Agarwal, I. Duvdevani, D. G. Peiffer, and R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci., Part B: Phys. Ed.*, **25**, 839 (1987).
10. R. P. Kambour, J. T. Bendler, and R. C. Boop, *Macromolecules*, **16**, 753 (1983).
11. ten Brinke, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **16**, 1827 (1983).
12. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
13. J. Y. Lee, H. Lee, and D. H. Choi, *Polymer(Korea)*, **22**, 501 (1998).
14. D. Dibbern-Brunelli and D. Z. Atvars, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 779 (1995).
15. F. H. Case and J. D. Honeycutt, *TRIP*, **2**(8), 259 (1994).
16. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca & London, 1971.
17. M. M. Coleman and P. C. Painter, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 1 (1995).
18. W. Guo and J. S. Higgins, *Polymer*, **31**, 699 (1990).
19. D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, NY, 1990.
20. J. Brandrup and E. H. Immergut, Ed., "Polymer Handbook", 3rd Edition, John Wiley & Sons, NY, 1989.
21. M. M. Coleman, X. Yang, P. C. Painter, and J. F. Graf, *Macromolecules*, **25**, 4414 (1992).
22. M. M. Vaidya, K. Levon, and E. L. Pearce, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.*, **33**, 2093 (1995).