

DSC 와 FTIR 을 이용한 상용성 (폴리부틸렌나프탈레이트/폴리비닐페놀) 블렌드의 연구

이준열[†] · 한지영

경희대학교 환경·응용 화학부, 고분자 및 섬유 재료공학
(2002년 7월 22일 접수, 2002년 10월 2일 채택)

DSC and FTIR Studies of Miscible Poly(butylene 2,6-naphthalate)/Poly(4-vinylphenol) Blends

Joon Youl Lee[†] and Ji Young Han

College of Environment and Applied Chemistry, Polymer and Fiber Materials Engineering,
Kyung Hee University, Kyungkido 449-701, Korea

[†]e-mail: jylee@khu.ac.kr

(Received July 22, 2002; accepted October 2, 2002)

요약 : 결정성 폴리부틸렌나프탈레이트 (PBN) 와 비결정성 폴리비닐페놀 (PVPh) 로 구성된 2 성분계 고분자 블렌드의 열역학적 상용성을 시차주사열분석 (DSC) 과 푸리에변환 적외선 (FTIR) 분광분석으로 조사하였다. PBN/PVPh 블렌드의 DSC 측정 결과로부터 블렌드 전 조성에서 단일 유리전이온도 (T_g) 가 확인되었으며, 블렌드 내의 PVPh 조성이 증가함에 따라 PBN 결정질의 용융점 (T_m) 강하가 관찰되었다. 고분자 블렌드의 단일 T_g 및 T_m 강하 현상은 PBN/PVPh 블렌드가 분자수준에서의 열역학적 상용성이 있음을 보여준다. PBN의 에스테르 카르보닐기와 PVPh의 히드록실기 사이에 강한 분자 간 수소결합이 형성됨을 FTIR 분석에 의하여 확인할 수 있었다.

ABSTRACT : Thermodynamic miscibility of the binary blends composed of semi-crystalline poly (butylene 2,6-naphthalate) (PBN) and amorphous poly(4-vinylphenol) (PVPh) was investigated using differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. DSC scan results showed that there was a single glass transition temperature (T_g) for each blend. Crystalline melting temperature (T_m) depression of the PBN in the blends was also observed with the increase of PVPh content. Both results of the single T_g and the depression of T_m for the PBN/PVPh blends indicate that the blends are thermodynamically miscible at the molecular level. FTIR spectroscopic analysis confirmed that strong intermolecular hydrogen bonding interactions between the ester carbonyl groups of the PBN and the hydroxyl groups of the PVPh are occurred.

Keywords : poly(butylene 2,6-naphthalate), poly(4-vinylphenol), binary blends, miscibility, hydrogen bonding interactions.

서 론

열가소성 방향족 폴리에스테르는 잘 알려진 공업용 플라스틱 (engineering plastics)으로서 보다 우수한 내열성, 고강도 및 내화학성과 같은 고성능이 요구되어지는 자동차 부품소재뿐만 아니라 각종 전기, 전자 제품의 정밀 부품 소재로도 활용된다. 고성능 공업용 플라스틱 소재의 개발 연구는 주로 고분자 주쇄 구조에 벤젠고리 구조를 갖는 고분자에 집중되어 왔으나 최근에는 보다 우수한 물리화학적, 기계적 특성이 기대되는 나프탈렌기를 주쇄에 함유하는 폴리알킬렌나프탈레이트 (polyalkylene naphthalates) 개발에 세계적 관심이 모아지고 있다.¹

폴리알킬렌나프탈레이트계 고분자 중 특히 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)와 poly(butylene 2,6-naphthalate) (PBN)는 유사 방향족 폴리에스테린 poly(ethylene terephthalate) (PET)나 poly(butylene terephthalate) (PBT)와 비교하여 보다 우수한 열적, 기계적 성질뿐만 아니라 가스 차단성 및 내화학성이 아주 우수한 것으로 알려져 있다.¹⁻⁴

PEN과 PBN이 PET나 PBT보다 우수한 성능을 나타내더라도 중합반응의 원료 변화에 따른 생산원가의 상승은 피할 수 없는 문제로 남아있다. 이의 해결 방안으로는 비교적 값싼 단량체와 공중합하는 방법이 외에도 기존의 다른 고분자와 블렌딩하는 방법을 들 수 있다. 고분자 블렌드 기술은 기존의 고분자 재료를 서로 혼합하여 짧은 연구개발 기간 동안에 적은 비용으로도 우수한 성능을 갖는 새로운 고분자 재료를 개발할 수 있으므로 관련 기업체의 관심을 끄는 연구분야이다.

폴리알킬렌나프탈레이트계 고분자 블렌드에 관한 연구는 대부분 유사한 폴리에스테르 구조를 갖는 고분자와 고온에서 용융 혼합함으로써 성분 고분자 간의 에스테르 교환반응에 의하여 성분 고분자들의 블록 공중합체나 랜덤 공중합체를 이루어 상용화되는 것이 대부분이다.^{5,6} 폴리알킬렌나프탈레이트와 분자 구조가 상이한 고분자와의 블렌드에 관한 연구 보고는 그다지 많지 않는데, 그 이유는 폴리알킬렌나프탈레이트의 분자구조에 강직한 나프탈렌기를 함유하여 일 반응매에 대한 용해도 및 다른 고분자와의 상용성이 낮기 때문이다. 최근 Lin과 Wang⁷ 및 Chen⁸ 이 각각

poly(etherimide) (PEI)/PEN 블렌드, PEI/PBN 블렌드가 상용성을 보이는 것으로 보고한 바 있는데 이들 블렌드의 열역학적 상용성을 유도하는 추진력 (driving force)이 무엇인가에 대하여는 확실하지 않다.

Poly(4-vinylphenol) (PVPh)은 에스테르 카르보닐기를 함유하는 대부분의 지방족 폴리에스테르나 폴리아크릴레이트와의 블렌드에서 에스테르 카르보닐기와 히드록실기 사이의 분자 간 수소결합을 형성하여 열역학적 상용성이 유도되는 것으로 알려져 있다.⁹

본 연구에서는 에스테르 카르보닐기와 분자 간 수소결합 능력을 갖는 비결정성 PVPh를 블렌드의 성분 고분자로 사용하여 분자구조의 강직성을 나타내는 나프탈렌 에스테르 카르보닐기를 함유하는 PBN과의 열역학적 상용성을 조사하였다. 본 연구의 목적은 비결정성 고분자인 PVPh와 결정성 고분자인 PBN과의 블렌드의 상 거동을 열 분석 및 적외선 분광 분석으로 조사하여 PBN/PVPh 블렌드의 열역학적 상용성 및 두 고분자 사이에 일어날 수 있는 분자 간 상호인력을 확인하는 것이다.

실 험

시 료. 본 연구에서 사용한 PVPh는 분자량, $M_w = 22000 \text{ g mol}^{-1}$ 인 Polysciences사 제품을 구입하여 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. Poly(butylene 2,6-naphthalate) (PBN, $IV = 0.65 \text{ dL/g}$)는 dimethyl-2,6-naphthalene dicarboxylate (DMN) (Amoco사)와 1,4-butanediol (BD) (Junsei Chemical사)의 에스테르 교환반응과 축합 중합반응에 의해서 합성하였다. 에스테르 교환반응 및 축합중합에 사용된 촉매는 각각 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 와 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 를 사용하였으며, Im 등¹² 및 Karayannidis 등이¹² 사용한 반응 과정 및 반응조건을 사용하였다.

블렌드 시료 제조. PBN과 PVPh를 각각 고분자 용액의 농도가 2% (weight/volume, w/v)가 되도록 혼합용매 phenol/tetrachloroethane (60/40, volume/volume)에 용해시켜 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 (w/w) 조성의 PBN/PVPh 블렌드 용액을 제조하여 24시간 이상 충분히 교반하여 혼합하였다. 적절한 건조과정을 거쳐 블렌드 시료 제조에 사용한 용매를 완전히 제거한 후

블렌드 측정 시료로 사용하였다.

적외선 분광분석. PBN, PVPh 및 PBN/PVPh 블렌드의 적외선 분광분석은 Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer (Bruker IFS66V)를 사용하였으며, scan수 64, resolution은 2 cm^{-1} 로 하여 측정하였다. 적외선 분광분석에 사용된 고분자 시료는 위에서 제조한 고분자 용액을 KBr window 위에 필름 캐스팅하여 대기 중에서 충분히 건조시킨 후 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 진공 오븐에서 20시간 이상 건조시키고 다시 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 3일간 충분히 진공 건조시킨 후 측정에 사용하였다.

열분석. PBN, PVPh 및 혼합조성을 달리하는 PBN/PVPh 블렌드 시료들의 유리전이온도 (T_g) 및 결정용융온도 (T_m)를 Perkin-Elmer사의 시차주사열분석기 (differential scanning calorimeter, DSC-4)를 사용하여 질소기류 하에서 측정하였다. DSC 시료는 위에서 제조한 고분자 블렌드 혼합용액을 과량의 *n*-hexane에 침전시킨 후 수 차례 *n*-hexane으로 수세한 후 적외선 분광분석 시료의 건조 조건과 동일한 조건에서 충분히 진공 건조시킨 후 측정에 사용하였다. 모든 열분석 시료는 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 가열한 후 시료건조과정에서 받은 열이력의 차이를 최소화하기 위하여 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 약 5분 간 유지시킨 후 상온으로 급랭시키고 다시 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 승온하면서 얻은 열곡선으로부터 전이온도를 결정하였다. T_g 는 DSC 열곡선의 열용량 변화가 일어나는 온도영역의 중간점을 T_g 로 결정하였으며, 결정용융에 기인한 흡열피크의 최고점을 보이는 온도를 T_m 으로 정하였다.

결과 및 고찰

블렌드의 상용성. Figure 1에 PBN 및 PBN/PVPh 블렌드의 조성 변화에 따른 DSC 열곡선을 나타내었다. PBN/PVPh 블렌드 전 조성에 대하여 단일 T_g 가 측정되었으며 PVPh 함량이 증가함에 따라 블렌드의 T_g 가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 두 고분자가 비결정영역에서 열역학적으로 단일상을 이루어 분자수준에서의 상용성이 있음을 의미한다. Table 1에 PBN/PVPh 블렌드의 조성 변화에 따른 T_g , T_m 및 결정 용융 엔탈피 (ΔH_m)를 나타내었다.

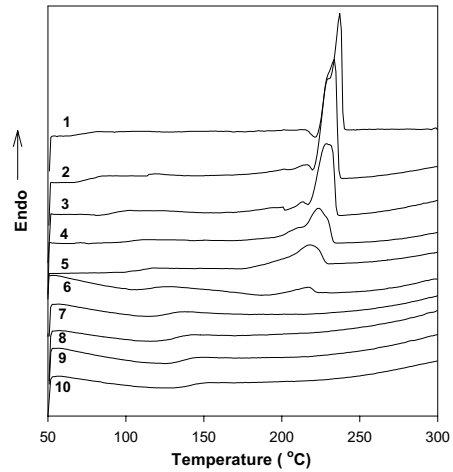


Figure 1. DSC thermograms of PBN/PVPh blends: (1) PBN, (2) 90 wt% PBN, (3) 80 wt% PBN, (4) 70 wt% PBN, (5) 60 wt% PBN, (6) 50 wt% PBN, (7) 40 wt% PBN, (8) 30 wt% PBN, (9) 20 wt% PBN, and (10) 10 wt% PBN blends.

Table 1. Thermal Transition Data for the PBN/PVPh Blends Measured by DSC

PBN wt%	T_g °C	T_m °C	ΔH_m kJ/mol	PBN wt%	T_g °C	T_m °C	ΔH_m kJ/mol
100	71	239	16.35	50	114.5	217	0.95
90	73	232	10.14	40	123		
80	88	229	5.84	20	135		
70	88	227	2.87	10	138		
60	108	220	2.38	0	147		

Figure 2에 PBN/PVPh 블렌드의 비결정영역에서의 블렌드 조성변화에 따른 블렌드의 T_g 변화를 플롯한 것이다. PBN/PVPh 블렌드의 비결정영역에서의 조성은 블렌드의 결정질의 분율로부터 산출하였다. PBN/PVPh 블렌드의 결정질 분율은 PBN 결정의 용융 엔탈피 ($\Delta H_{2u} = 32.98\text{ kJ/mol}$)^{10,13} 와 DSC 열분석으로부터 측정된 PBN/PVPh 블렌드 내에서의 PBN 결정질의 용융엔탈피, ΔH_m 과의 비율 ($\Delta H_m / \Delta H_{2u}$)에 의하여 계산하였다.

상용성 고분자 블렌드의 조성변화에 따른 블렌드 T_g 의 예측에 관한 여러 가지 식들이 제안되었으나¹¹ PBN/PVPh 블렌드의 경우에는 대부분의 혼합조성에서 놀랍게도 두 고분자의 혼합조성에 따른 단순합산

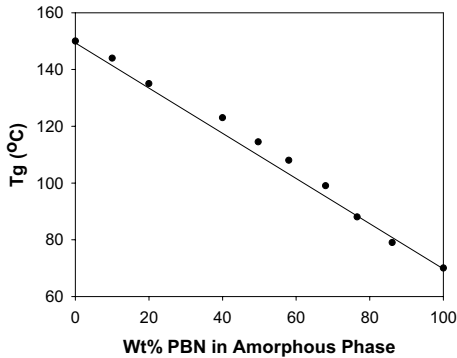


Figure 2. Thermal transition behavior of the PBN/PVPh blends: (●) T_g versus blend compositions in amorphous phase; (—) calculated T_g curve according to the simple linear average.

(simple additivity)에 의해 예측되는 평균값에 잘 일치하는 경향을 보여 두 고분자 사이의 분자 간 인력은 상당히 강한 것으로 판단된다.

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad (1)$$

여기서 w_i 는 블렌드 성분고분자의 무게분율이고, T_{gi} 는 각 성분고분자의 유리전이온도이다.

블렌드의 용점강하 현상. PBN은 다른 방향족 폴리에스테르에 비하여 결정화 속도가 매우 빠른 것으로 알려져 있다.^{12,13} 이는 PBN의 주쇄를 이루는 methylene기의 수(m)가 4이므로 강직한 특성의 나프탈렌 에스테르기 사이의 methylene (-CH₂-) 주쇄는 충분한 유동성을 갖게 되어 나프탈렌 평면고리들 사이의 반데르발스력(van der Waals force)과 같은 분자 간 인력에 의해서 결정 핵 생성속도 및 결정 성장속도가 매우 빠르기 때문이다. 또한 PBN 결정질의 용융은 PBN의 용융상태로부터 어떻게 결정화시키느냐에 따라 여러 개의 결정 용융 피크가 DSC 열곡선에 나타나는 것으로 알려져 있다.^{14,15} 예상한 바와 같이 Figure 1에서 순수 PBN 및 70 wt% 이상의 PBN을 함유하는 블렌드는 PBN 결정질의 다중 용융(multiple melting) 거동을 보이고 있다.^{14,15} 또한 블렌드 내의 PVPh 조성이 50 wt%까지 PBN의 결정용융에 기인한 흡열피크가 나타나고 있으며, PVPh 조성이 증가함에 따라 PBN의 용점강하 현상이 일어나

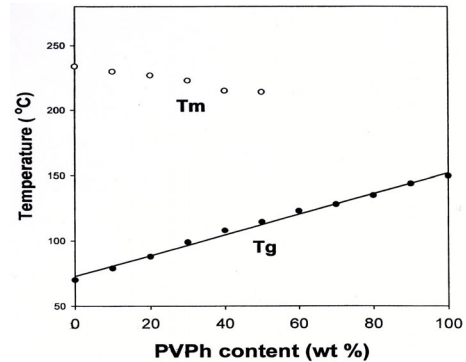


Figure 3. Thermal transition behavior of the PBN/PVPh blends: (●) T_g versus overall blend composition; (○) variation of melting points.

고 있음을 볼 수 있다. 본 연구에서는 흡열피크의 최고 점을 보이는 온도를 PBN의 T_m 으로 정하였다. Figure 3에 PBN/PVPh 블렌드의 PVPh 조성변화에 따른 블렌드의 T_m 및 T_g 변화를 나타내었다. 블렌드의 T_g 및 T_m 모두 블렌드의 조성변화에 따라 직선적으로 단순 변화하는 것을 볼 수 있다.

결정성 고분자를 성분고분자로 함유하는 고분자 블렌드에서 두 고분자 사이에 열역학적 상용성이 있으면 일반적으로 결정성 성분고분자의 용점이 낮아지는 것으로 알려져 있으며, 이 용점강하 현상으로부터 두 고분자의 상호작용 파라미터(Flory interaction parameter, χ_{12})를 정량적으로 평가할 수 있다.¹⁶ 일반적으로 고분자의 용점은 측정 방법과 조건에 따라 결과가 다양하게 변화하기 때문에 용점강하 현상을 정확히 분석하기 위해서는 평형용점을 사용하여야 한다. 본 연구에서의 PBN 및 PBN/PVPh 블렌드의 평형용점 측정을 위한 열 처리 조건은 다음과 같다. 질소 기류 하에서 5~10 mg의 시료를 300 °C에서 약 10분간 유지시켜 PBN 결정질을 완전히 용융시킨 후 180~210 °C 사이의 온도영역에 5 °C 간격으로 미리 설정한 등온 결정화 온도(T_c)까지 급랭시킨 후 30분간 등온 결정화시키고 다시 상온으로 급랭시킨 후 20 °C/min의 승온속도로 가열하면서 열곡선을 얻었다. 이상의 실험으로부터 얻어진 T_c 의 변화에 따른 용융점 변화를 이용하여 Hoffman-Weeks 플롯으로부터 PBN 및 PBN/PVPh 블렌드의 평형용점을 구하였다.¹⁷

$$T_m - T'_m = \beta(T_m - T_c) \quad (2)$$

식(2)에서 T'_m 는 PBN/PVPh 블렌드의 실측 용점, T_m 은 블렌드의 평형용점, T_c 는 결정화 온도이고, β 는 결정질의 모폴로지에 의존하는 결정질의 stability 파라미터이다.

Figure 4에 PBN/PVPh 블렌드의 용점측정이 가능한 블렌드 조성 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 블렌드 시료의 Hoffman-Weeks 플롯을 나타내었으며, 그 결과로부터 계산된 PBN/PVPh 블렌드의 평형용점을 Table 2에 나타내었다. PBN/PVPh 블렌드 내의 PVPh 함량이 증가함에 따라 PBN/PVPh 블렌드의 평형용점, T_m 이 감소됨을 볼 수 있다. 이러한 평형용점 강하 현상은 열역학적 상용성을 갖는 결정성 고분자/비결정성 고분자 블렌드에서 일반적으로 나타나는 현상으로 평형용점 강하로부터 두 고분자 간의 χ_{12} 를

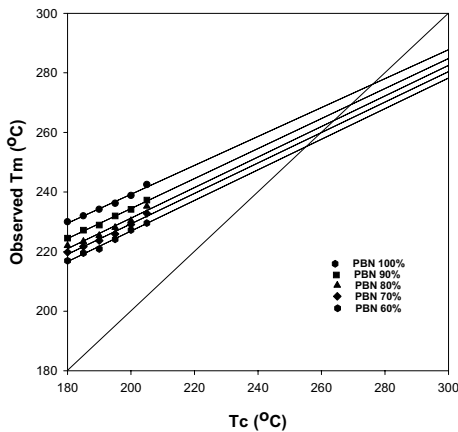


Figure 4. Hoffman-Weeks plots of the melting peak temperature as a function of T_c for PBN and PBN/PVPh blends. Equilibrium melting points were obtained by extrapolation of the data to $T_c = T_m$ line.

Table 2. Equilibrium Melting Points for the PBN/PVPh Blends

PBN (wt%)	equilibrium melting point (°C)
100	276
90	269.4
80	264.1
70	260
60	255.3

구할 수 있다. PBN과 PVPh와의 상호작용을 정량적으로 평가하기 위하여 다음의 Nishi-Wang 식을 이용하였다.¹⁶

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}}\chi_{12}\phi_1^2 \quad (3)$$

여기서 T_m 은 블렌드 내에서의 PBN의 평형용점, T_m^o 는 순수 PBN의 평형용점, R 은 기체상수 (8.314 J/Kmol), V_{2u} 는 PBN의 반복단위의 몰부피 (192 cm³/mole), V_{1u} 는 PVPh의 반복단위의 몰부피 (82.3 cm³/mole), ΔH_{2u} 는 PBN의 반복단위의 용융열 (32.98 KJ/mole), ϕ_1 은 PVPh의 부피분율이다.

본 연구에서 사용한 PBN과 PVPh의 분자량은 충분히 높기 때문에 χ_{12} 에 대한 혼합 엔트로피의 기여를 무시하였다. 또한 (3)식의 $(1/T_m - 1/T_m^o)$ vs ϕ_1^2 의 플롯으로부터 직선관계가 성립되지 않음을 알았으며, 이는 두 고분자 간의 χ_{12} 가 블렌드의 혼합 조성에 의존하기 때문이다. 블렌드의 조성변화에 따른 χ_{12} 의 산출결과를 Figure 5에 나타내었다. 용점강하를 보이는 모든 블렌드 조성의 PBN/PVPh 블렌드에서 χ_{12} 가 음의 값을 가지는 것을 알 수 있다. 음의 값의 χ_{12} 로부터 PBN/PVPh 블렌드는 열역학적 상용성이 있음을 알 수 있으며, 이 블렌드의 상용성은 PBN의 C=O기와 PVPh의 O-H기 사이에 형성된 분자 간 수소결합에 기인한 것으로서 FTIR 분석에 의해서 확

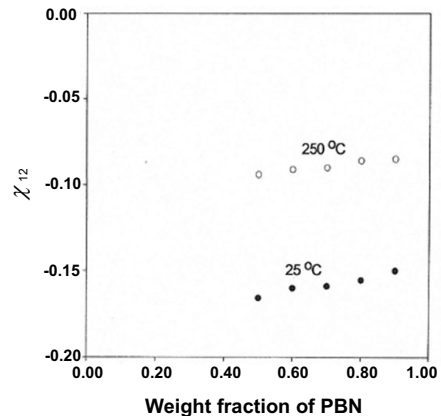


Figure 5. Interaction parameters for PBN/PVPh blends calculated from melting point depression data and equation (2).

인할 수 있었다.

분자 간 수소결합. PBN의 적외선 분광분석에 대한 연구는 유사한 방향족 폴리에스테르에 비교하여 연구 보고가 그다지 많지 않으나, Ouchi,¹⁸ Asai¹⁹ 및 Chang 등이²⁰ PBN의 결정 구조변화에 따른 적외선 스펙트럼의 변화를 연구한 바 있다. PBN은 전형적인 semi-crystalline polyester로서 결정화 조건에 따라 다양한 결정상을 나타내는 것으로 알려져 있으며,¹⁹⁻²² 결정상의 종류에 따라 이에 상응하는 적외선 스펙트럼의 흡수피크도 여러 흡수영역에서 다양한 변화를 한다.^{19,20} 본 연구에서는 PBN의 C=O 신축진동에 기인한 흡수영역(1650~1770 cm⁻¹)과 PVPh의 O-H 신축진동에 기인한 흡수영역(3000~3800 cm⁻¹)에서의 블렌드 조성변화에 따른 스펙트럼의 변화를 조사하였다.

Figure 6에 PBN/PVPh 블렌드의 조성변화에 따른 C=O 흡수피크의 변화를 나타내었다. 순수 PBN의 C=O 흡수피크는 최소한 두 개 이상의 C=O 흡수피크가 혼재된 비대칭형의 C=O 흡수피크임을 볼 수 있다. 이는 결정성 폴리에스테르의 적외선 흡수스펙트럼에서 흔히 볼 수 있는 현상으로서²³ PBN의 결정질 내에 함유된 에스테르 C=O기에 기인한 흡수피크는 1710 cm⁻¹에서 나타나고, PBN의 비결정질 내에 함유된 에스테르 C=O기의 흡수피크는 1718 cm⁻¹에서 나타나고 있으며, PBN의 결정질/비결정질의 함량은 시료의 열처리 조건 및 블렌드의 조성에 따라 변할 수 있다. Figure 6에서 보는 바와 같이 PBN/

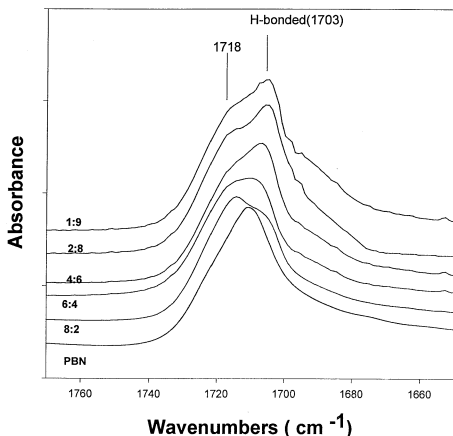


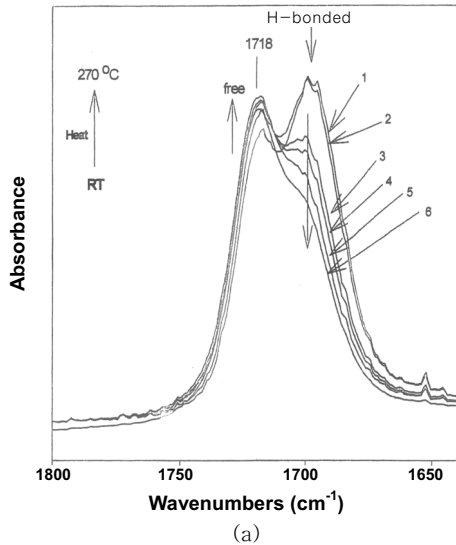
Figure 6. FTIR spectra in the C=O stretching vibration absorption region of the PBN/PVPh blends.

PVPh 블렌드의 PVPh 함량이 증가함에 따라 1703 cm⁻¹에서 shoulder 형태의 새로운 피크가 나타나고 있는데, 본 연구에서는 이 흡수피크를 PBN의 C=O기와 PVPh의 O-H기 사이에 형성된 분자 간 수소결합에 기인한 C=O 흡수피크로 생각하였다. 따라서 결정질을 함유하는 PBN/PVPh 블렌드의 C=O 흡수영역은 결정성 C=O 흡수피크, 비결정성 C=O 흡수피크 및 PVPh의 O-H기와 수소결합된 비결정질 내의 C=O 흡수피크가 중첩된 복잡한 흡수피크로 구성되어 있다고 볼 수 있다.

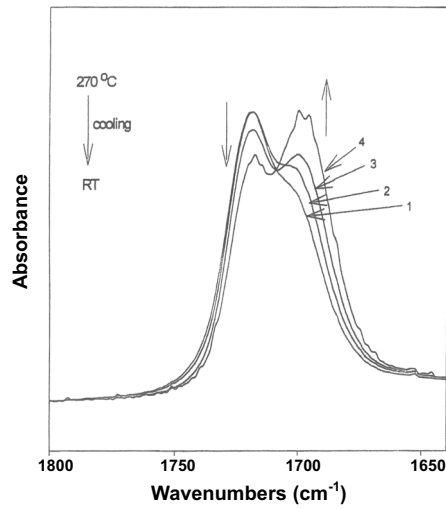
Figure 7에 PBN/PVPh (50/50) 블렌드의 C=O 흡수영역의 스펙트럼을 상온에서 270 °C까지 가열하고 다시 상온으로 냉각시키면서 얻은 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 온도가 상승함에 따라 수소결합된 C=O기의 흡광도 (1703 cm⁻¹)가 감소되는 반면, 1718 cm⁻¹의 비결정질 내의 free C=O기의 흡광도는 증가하는 것을 볼 수 있다 (Figure 7(a)). 또한 270 °C에서 상온으로 냉각시키기에 따라 수소결합된 C=O기의 흡광도는 복원되었다 (Figure 7(b)). 이러한 결과는 PBN/PVPh 블렌드의 열역학적 상용성을 유도하는 추진력인 PBN의 C=O기와 PVPh의 O-H기 사이에 형성되는 분자 간 수소결합이 상당히 강하며, 두 고분자 간의 상분리가 일어나지 않을 정도로 충분히 강하다는 것을 의미한다.

Figure 8에 PBN/PVPh 블렌드의 조성변화에 따른 PVPh의 O-H기의 신축진동에 기인한 흡수피크를 나타내는 2800~3800 cm⁻¹ 영역에서의 FTIR 스펙트럼 변화를 나타내었다. 순수 PVPh의 O-H기는 O-H기들 사이의 수소결합에 의해서 이합체 혹은 다량체로 존재하며, free O-H기의 흡수피크는 3530 cm⁻¹에서 나타나고, 이합체 또는 다량체로 존재하는 O-H기의 흡수피크는 수소결합력의 분포에 따라 3350 cm⁻¹를 중심으로 broad한 흡수피크를 나타내고 있다. PBN/PVPh 블렌드의 PBN 함량이 증가함에 따라 PVPh의 수소결합된 O-H기의 흡수피크는 3400 cm⁻¹의 다소 높은 진동수 쪽으로 이동하는 것으로 보아 PBN의 C=O기와 PVPh의 O-H기 사이의 분자 간 수소결합력은 PVPh의 O-H기들 사이의 수소결합력보다 다소 약하다는 것을 알 수 있다.

이상의 PBN/PVPh 블렌드의 적외선 분광분석 결과로부터 PBN의 C=O기와 PVPh의 O-H기 사이에



(a)



(b)

Figure 7. *In-situ* FTIR spectra in the 1600~1800 cm^{-1} region for 50/50 wt% PBN/PVPh blend re-recorded as a function of temperature: (a) heating cycle and (b) cooling cycle.

분자 간 수소결합이 형성됨을 확인할 수 있었다.

결론

PBN/PVPh 블렌드의 열분석으로부터 블렌드의 조성에서 단일 T_g 가 측정되었다. PBN/PVPh 블렌드

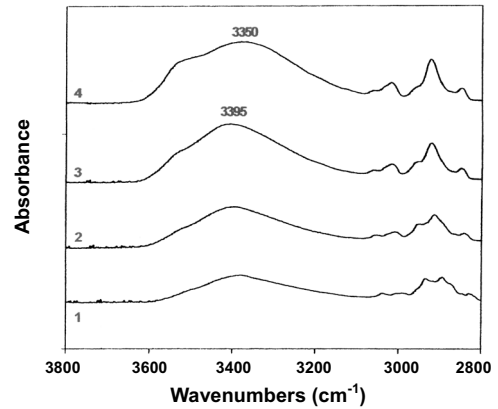


Figure 8. FTIR spectra in the 2800~3800 cm^{-1} region for (1) 70/30, (2) 50/50, (3) 10/90, and (4) 0/100 PBN/PVPh blends.

의 평형용점 측정 결과 블렌드 내의 PVPh 함량이 증가할수록 결정성 성분고분자인 PBN의 평형용점은 감소하였다. 이 평형용점 강하 현상으로부터 PBN/PVPh 두 고분자 간의 상용성을 정량적으로 평가해본 결과 χ_{12} 의 값이 음의 값을 나타내어 두 고분자의 열역학적 상용성이 확인되었다. PBN/PVPh 블렌드의 열역학적 상용성은 PBN과 PVPh의 분자 간 상호인력에 기인하는 것이며, PBN의 카르보닐기와 PVPh의 히드록실기 사이에 분자 간 수소결합이 형성됨이 FTIR 분석에 의하여 확인되었다.

감사의 글 : 본 연구는 1999년도 경희대학교 교비(자유공모과제) 연구비 지원에 의하여 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. S. Wang and Y. M. Sun, "Poly(alkylene naphthalate)", in "Polymeric Materials Encyclopedia", ed. by J. C. Salamone, vol. 7, p. 5355, CRC Press, New York, 1996.
2. J. B. Barber and J. A. Siddiqui, *ACS Polymer Preprint, Div. Polym. Chem.*, **39**(1), 648 (1998).
3. J. Jager, J. A. Juijin, C. J. M. Van Den Heuvel, and R. A. Huijts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1429 (1995).
4. J. K. Money, *J. Coated Fabrics*, **25**, 24 (1995).

5. S. Fakirov Ed., "Transreactions in Condensation Polymers", Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
6. (a) G. Wu and J. A. Cuculo, *Polymer*, **40**, 1011 (1998). (b) Y. Aoki, L. Li, T. Amari, K. Nishimura, and Y. Arashiro, *Macromolecules*, **32**, 1923 (1999). (c) M. Guo and H. G. Zachmann, *Polymer*, **34**, 2503 (1993). (d) M. E. Stewart, A. J. Cox, and M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993). (e) J. K. Park, B. J. Jeong, and S. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 113 (2000).
7. C. H. Lin and C. S. Wang, *Polym. Bull.*, **46**, 191 (2001).
8. H. L. Chen, *Polymer*, **38**, 2747 (1997).
9. (a) E. J. Moskala, S. E. Howe, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **17**, 1671 (1984). (b) L. A. Belfiore, C. Qin, E. Ueda, and A. T. N. Pires, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 409 (1993). (c) C. J. Serman, Y. Xu, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **22**, 2015 (1989). (d) C. J. T. Landry and D. M. Teegarden, *Macromolecules*, **24**, 4310 (1991). (e) M. R. Landry, D. J. Massa, C. J. T. Landry, D. M. Teegarden, R. H. Colby, T. E. Long, and P. M. Henrichs, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 991 (1994).
10. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier Scientific, Amsterdam, 1990.
11. (a) J. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956). (b) M. Gordon and J. S. Taylor, *Appl. Chem.*, **2**, 493 (1952). (c) P. R. Couchman, *Macromolecules*, **11**, 1156 (1978). (d) T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 307 (1984).
12. (a) G. Z. Papageorgiou and G. P. Karayannidis, *Polymer*, **42**, 2637 (2001). (b) G. P. Karayannidis, G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, and E. V. Tourasanidis, *Polymer*, **39**, 4129 (1998). (c) S. S. Park, I. K. Kim, and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **18**, 150 (1994).
13. S. C. Lee, K. H. Yoon, and J. H. Kim, *Polym. J.*, **29**, 1 (1997).
14. C. Zhou and S. B. Clough, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 65 (1988).
15. M. Y. Ju and F. C. Chang, *Polymer*, **42**, 5037 (2001).
16. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
17. J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **66**, 13 (1962).
18. I. Ouchi, M. Hosoi, and S. Shimotsuma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3445 (1977).
19. T. Chiba, S. Asai, W. Xu, and M. Sumita, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 561 (1999).
20. M. Y. Ju, J. M. Huang, and F. C. Chang, *Polymer*, **43**, 2065 (2002).
21. G. Z. Papageorgiou and G. P. Karayannidis, *Polymer*, **42**, 2637 (2001).
22. H. Koyano, Y. Yamamoto, Y. Saito, T. Yamanobe, and T. Komoto, *Polymer*, **39**, 4385 (1997).
23. E. J. Moskala, D. F. Varnell, and M. M. Coleman, *Polymer*, **26**, 228 (1985).