

## 고분자 블렌드의 상용성 연구를 위한 분광학적 기법

하 창 식 · 조 원 제

부산대학교 고분자공학과  
(1992년 12월 3일 접수)

### Polymer-Polymer Miscibility by Spectroscopies

Chang-Sik Ha and Won-Jei Cho

Dept. of Polymer Science and Engineering,  
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
(Received December 3, 1992)

#### 1. 서 론

고분자 블렌드에서 상용성에 대한 연구는 대단히 중요한 연구 과제의 하나로 인식되고 있다. 고분자 블렌드의 상용성을 판별하는 실험적 방법에 대해서는 Olabishi 등[1]의 "Polymer-Polymer Miscibility"를 비롯하여 최근에 발간된 몇 편의 단행본들[2-5] 등에 잘 요약되어 있다. 그 중 몇 가지 방법만 간단히 요약하면, 필름 형태로 제조된 블렌드 필름의 투명성 여부, differential scanning calorimeter(DSC) 등과 같은 열분석법에 의한 단일 유리전이온도 여부, 저각 neutron 산란, 광산란 및 X-선 산란법과 같은 각종 산란 측정장치에 의한 블렌드 내의 미세상 구조(microstructure) 및 NMR, FTIR 및 Fluorescence Spectroscopy 같은 분광학적 기법이 있다.

어떠한 방법으로 고분자 블렌드의 상용성을 측정 하든지 간에 그 측정방법의 해상능력(resolution)과 블렌드의 제조 history는 최종 판별 결과에 중요한 영향을 미치는 것은 주지의 사실이다. 이를테면, 고분자 블렌드를 용액 casting 방법으로 제조하였는지 용융 혼합(melt mixing) 방법으로 제조하였는지에 따라 다른 상용성 결과를 보인 예가 많고, 특히 용액 casting 방법으로 블렌드를 제조할 경우, 어떤 용

매를 사용하여 블렌드를 얻었는가가 대단히 중요할 때가 많다[6-8]. polystyrene(PS)과 poly(vinylmethylether) (PVME) 블렌드는 toluene 용액으로 casting 될 경우는 상용성을 보이지만 chloroform 용액으로 casting 될 경우는 비상용성을 보이는 것이 그 대표적인 예이다[9]. 또한, 얻어진 필름의 광학적 투명성으로 블렌드의 상용성을 판별할 경우 이 방법은 오래전부터 간편하기 때문에 널리 응용되고 있지만, 본래 상용성이 없는 블렌드도 두 성분 고분자의 굴절률이 비슷하거나, 굴절률이 모두 가시 광선 내일 때는 투명한 필름을 얻게 되어 상용성이 있는 것처럼 잘못된 결과를 낼 수가 있어 상당한 주의를 요한다.

열적 방법에 의한 단일 유리전이온도에 의한 방법은 간편하긴 하지만 두 성분 고분자의 유리전이온도가 20°C 이내일 경우 실험 오차범위에서 상용성을 판별하기가 곤란하고 더구나 열분석기기의 해상 능력이 떨어질 경우나 결정성이 높은 고분자일 경우 유리전이온도를 쉽게 측정할 수 없는 경우는 이 방법도 결코 상용성 판별에 좋은 방법이라고는 할 수 없다. 광산란법(light scattering)에 이어 가장 많이 응용되고 있는 X-선 산란법, 더 최근에는 저각 neutron 산란법(SANS) 등은 정교한 측정으로 고체 상태에서의 chain dimension에 대한 정보를 직접 얻을 수 있어

매우 정확한 측정방법을 제공해 주지만[10, 11] 문제는 이들 장비가 상당히 고가이고 더구나 측정시 고순도, 고진공 등의 특수요건들을 요구하고 있어 시료 제조가 그렇게 간단하지 않다는 점 등에 있어서 그 이용이 제한적이다.

따라서, 본 총설에서는 경제적이기도 하지만 고분자 상용성, 특히 상용성이 있는 고분자 성분들간의 화학적 상호작용에 대해 정보를 제공하는 FTIR, Fluorescence 및 NMR 분광학적 기법들을 최근 문헌들을 중심으로 소개하고자 한다. 참고로 Fig. 1은 고분자 블렌드의 상용성 판별에 사용되는 몇 가지 측정법과 측정가능한 블렌드의 분리상(domain) 크기와의 관계를 도시한 것이다[12].

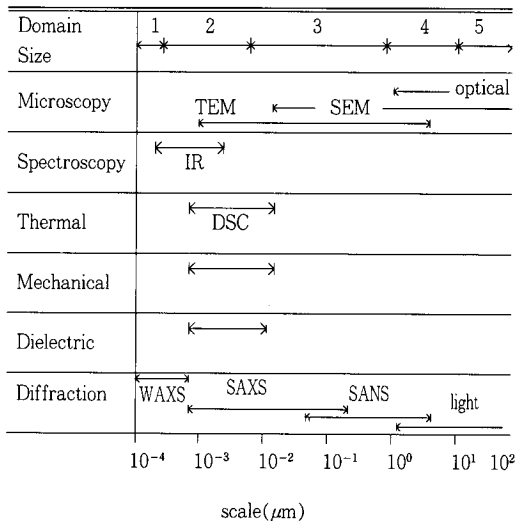


Fig. 1. Approximate range of experimental techniques to study blend morphology; 1. interatomic 2. molecular 3. compatibilized 4. incompatible 5. voids[12].

## 2. FT-IR Spectroscopy

FT-IR 분광기(Fourier Transform-Infrared spectroscopy)는 적외선(IR) 분광기 측정시 간섭계(interferometer)를 사용하여 기존의 IR분광기보다 우수한 해상능력을 갖는다[13]. 블렌드 열역학에 의하면 고분자 블렌드의 상거동(phase behavior)은 혼합시의 자유 에너지변화에 대한 엔트로피의 기여도가 대단히 작기 때문에 혼합열에 의해 주로 좌우된다. 따

라서 고분자 내에 존재하는 관능기 사이에 분자간 인력이 존재할 경우 이는 발열 혼합열을 나타내고 따라서 상용성을 나타내게 된다. 분자간 인력은 분자 내 인력에 비해 비교적 약하기 때문에 IR분광기술엔 어느정도 어려움이 따른다. 고분자 블렌드에 대해 얻은 진동스펙트럼은 각 성분에서 얻은 결과의 합과 거의 다른 바가 없다. 따라서 보통의 IR분광기로 고분자 블렌드의 특수상호작용의 차이에 따른 스펙트럼상의 차이를 직접 파악하기는 매우 힘들다. 그러나, 보통 IR분광학법의 이러한 어려움은 FTIR분광기를 사용하면 쉽게 극복할 수 있어 고분자 블렌드의 상용성을 비롯한 미세구조 연구에 크게 유익한 것이 알려지고 있다[14-20].

FTIR 스펙트럼상의 진동 band의 위치, 강도 및 모양은 고분자들의 입체형태 및 환경변화를 분자적 수준에서 밝히는데 매우 유용하다[15]. 두 고분자가 완전히 상용성이 있을 경우 두 성분 고분자들간의 화학적 상호작용에 의해 블렌드에서의 고분자의 스펙트럼과 순수성분의 스펙트럼 사이에는 상당한 차이가 생기게 된다. 블렌드된 고분자의 스펙트럼으로부터 각 성분 고분자들의 기여를 빼면 이러한 분광스펙트럼의 차이는 쉽게 파악이 된다.

Coleman 등은 poly( $\epsilon$ -caprolacton) (PCL)과 poly(vinyl chloride) (PVC)블렌드의 FTIR연구를 행한 결과 무정형 상태에서 PVC의 농도함수로서 PCL의 carbonyl기가 shift와 함께 넓어지는 것을 관찰하고 이 결과를 두 성분간의 특수 상호작용으로 해석하였다[15]. Hsu 그룹[16]과 Garcia[17]는 각각 polystyrene(PS)과 poly(vinyl methyl ether) (PVME) 블렌드를 FTIR로 연구한 결과 1132cm<sup>-1</sup>에서 약간의 shoulder를 가진 PVME의 C=O bond의 1085cm<sup>-1</sup>와 1107cm<sup>-1</sup>에서의 강한 doublet peak의 상대적 세기가 이 blend sample을 가열하고 냉각할 때 상당히 변화하는 것을 발견하고 이 doublet peak의 상대적인 크기가 PS/PVME 블렌드의 상용성에 민감함을 알게 되었다. 특히 Hsu 그룹에 의하면[16] 상용성이 있는 PS/PVME 블렌드의 FTIR Spectrum에는 1085cm<sup>-1</sup> peak가 1107cm<sup>-1</sup> peak보다 큰 결과를 보였고 반면에 상용성이 없는 PS/PVME 블렌드의 경우는 1085cm<sup>-1</sup> peak가 1107cm<sup>-1</sup> peak보다 작은 것을 발견하였다.

그들은 이 peak와 함께 PS의 phenyl ring의 C-H out-of-plane bending vibration에 기인한 698cm<sup>-1</sup>

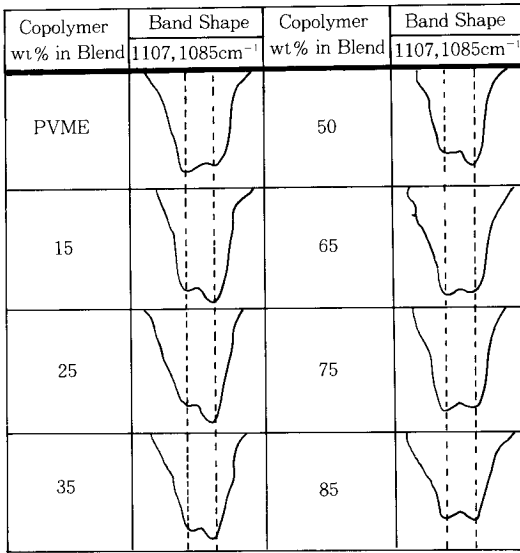


Fig. 2. Relative intensity of the doublet of the 1100cm<sup>-1</sup> region for P(S-co-1VN)/PVME blends. The composition of styrene in the copolymer is 80 wt.% [21].

peak 또한 PS/PVME블렌드의 상용성에 민감하다고 보고하였다. Hsu 등의 PS/PVME에 대한 FTIR결과는 styrene을 포함한 공중합체와 PVME 블렌드 경우에도 잘 적용된다. Fig. 2는 styrene과 1-vinyl-naphthalene 공중합체(P(S-co-1VN))와 PVME 블렌드에서 블렌드의 상용성에 미치는 블렌드의 조성의 영향을 FTIR로서 조사한 결과를 나타낸 것이다[21]. 그림에서 알 수 있듯이 Hsu 등의 연구 결과를 인용하여 해석한 결과 styrene과 1-VN의 조성이 80/20일 경우 blend내에서 공중합체의 조성이 50% 이하일 때 상용성이 있으나 그 이상에서는 상용성이 없음을 Tg behavior, optical clarity 등의 data와 함께 확인하였다.

이러한 FTIR 연구에 의한 상용성 분석은 poly-β-propiolactone과 poly-ε-caprolactone과 같은 polyester와 poly(vinylchloride), poly(vinylidene chloride) blend같은 polyester/chlorinated polymer군의 C=O group과 C-Cl group을 포함하는 고분자 블렌드계에 특히 잘 부합되고 있음이 여러 문헌에서 보고 되고 있다[21]. 최근에는 블렌드의 상용성에 미치는 수소 결합의 영향을 연구하기 위하여 FTIR이 응용되고 있다[22-26].

Fig. 3은 20 : 80조성의 amorphous polyurethane

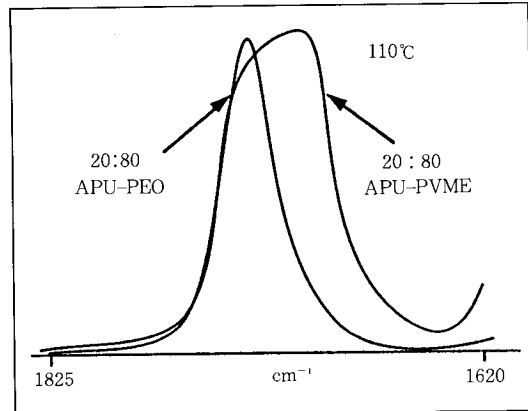


Fig. 3. Comparison of FTIR Spectra of APU Blends with PEO and PVME[27].

Table 1. Classification of Hydrogen Bonds[27]

Type	IR Frequency Shift $\Delta\nu$ cm <sup>-1</sup>	Enthalpy $\Delta H$ kcal. mol <sup>-1</sup>	Examples
Weak	10-50	≈ 1	PVC-polyesters
Medium	≈ 300	≈ 5	-OH; Amide, Urethane (Self-Association)
Intermediate	≈ 600	6-8	-COOH (Self-Association)
Strong	800-2000	> 8	Acid Salts (-COOH/NHP)

(APU)과 poly(ethylene oxide) (PEO) 및 같은 조성의 APU/PVME 블렌드의 110°C에서 측정된 FT-IR spectrum으로, 같은 polyether라도 전자는 상용성이 있고 후자는 상용성이 없는 계이다[27]. 순수 APU의 특성 peak는 자유 C=O group과 수소결합된 C=O 각각 1737cm<sup>-1</sup>와 1711cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 데 APU/PEO 블렌드 경우 urethane-ether 상호 작용으로 peak가 상당히 shift 되어 있음을 볼 수 있다. APU/PVME 블렌드의 경우는 특징적인 shift가 관찰되지 않고 있다. 이러한 수소결합에 의한 FTIR spectrum 상의 frequency shift의 관찰 예를 Table 1에 정리하였다. 여기서 수소결합의 세기가 강할수록 진동 shift가 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

### 3. Fluorescence spectroscopy

형광을 발하는 물질들은 보통 공액이중결합에 존재

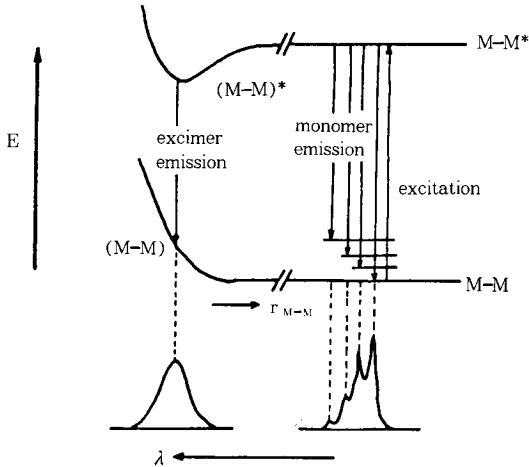


Fig. 4. Energy diagram of excimer and monomer emissions[31].

Table 2. Excimer Forming Polymers[30]

$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	CODE	NAME
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$	PS	Polystyrene
$\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_7$	PIVN	Poly-vinylnaphthalene
$\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_6$	P2VN	Poly-2-vinyl naphthalene
$\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_9$	PVBP	Poly-4-vinyl biphenyl
$\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}=\text{O}$	P2VF	Poly-2-vinyl fluorenone
$\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$	PVK	Poly-N-vinyl carbazole
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\   \quad   \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \right]_n$	PAN	Polyacenaphthalene

하는 비편재화된 전자를 갖고 있다[28, 29]. 일반적으로 말해서 주쇄나 측쇄에 aromatic ring을 갖는 고분자들만이 고유한 형광방출 특성을 나타낸다. 대표적인 형광 고분자들로는 polystyrene, poly(vinyl naphthalene) 및 polycarbazole 등을 들 수 있다(Table 2 참조) [30] 형광은 pyrene, anthracene, na-

phthalene 및 carbazole 같은 유기 발색단을 고분자 사슬에 붙여 유도할 수도 있다.

위와 같은 형광고분자들이 광자를 흡수하게 되면 들뜬 상태에 있는 분자들에 대해 여러 형태의 복사성 (형광 및 인광) 및 비복사성 활성화과정이 수반하게 된다. Fig. 4에 나타낸 바와 같은 에너지 도표에서, excimer란 들뜬 분자 M\*와 바닥 상태 M의 부분적인 전하 이동으로 인해 형성된 안정한 착체(complex) (M-M)\*를 의미한다. excimer 착체로부터의 형광방출은 바닥 상태(M-M)로 환원되면서 넓은 띠를 나타내게 되며 이는 단량체의 형광 방출에 비해 긴 파장에서 관찰된다. 고분자에서의 excimer 형성에 대해서는 많은 연구가 있어왔다. 주쇄나 측쇄에 chromophore에 해당하는 aromatic ring을 가진 고분자는 대부분 excimer를 형성할 수 있는데 전자 overlap이 일어날 수 있는 van der Waals 거리(0.3nm 정도)를 유지하는 기하학적인 조건을 갖추면서 두 개의 chromophore가 나란히 sandwich 배열을 하면 excimer가 형성된다[32].

Excimer fluorescence의 응용에는 또다른 중요 요인이 있는데 고체 aromatic 고분자에는 다른 단량체들간에 분자간이든 분자 내이든 energy 이동(migration)이 일어날 수 있다는 점이다. 이 energy의 이동은 excimer형성 위치에 들뜬 상태가 갇혀 excimer 상태가 소멸될 때까지 일어나게 된다. 이런 mechanism하에 energy 이동 효율은 모든 excimer 형성 위치가 blend 제조시나 측정시 항상 일정해서, excimer 형광세기가 고분자의 상용성에 민감한 excimer 형성 위치의 농도에만 의존하도록 충분히 높아야 한다. Excimer 형성위치의 농도가 높을수록 단량체의 방출을 증가하여 excimer 방출이 증가된다. 최대 방출 파장에서 측정된 excimer 대 monomer의 방출세기비,  $I_D/I_M$ 은 고분자 블렌드의 상용성 연구에 중요하게 응용된다.

고분자 블렌드의 상용성 연구엔 여러 가지 실험적인 방법들이 제안되어 왔지만 가장 중요한 문제는 블렌드 성분이 혼합될 때의 분산상의 크기임을 Fig. 1에서 이미 설명한 바가 있다. 특히 두 고분자의 유리전이온도 차이가 20°C 이하로서 DSC 측정으로는 상용성 판단이 힘들고 블렌드의 조성이 10% 이하 혹은 90% 이상으로 어느 한 성분이 극단적으로 지배하는 경우는 fluorescence spectroscopy가 아주 긴요하게 응용될 수 있다. 형광분석은 아주 작은 규모의

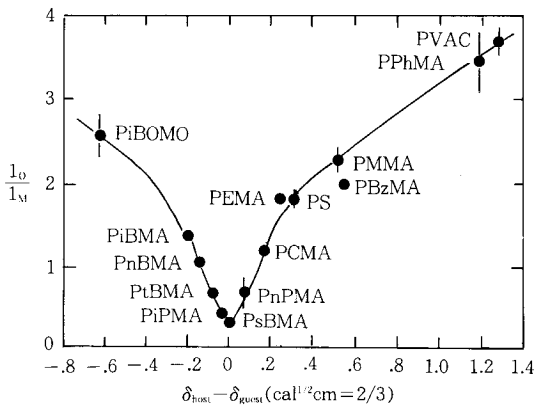


Fig. 5. Excimer to monomer intensity ratio  $I_D/I_M$  versus the difference in host and guest solubility parameters for poly (2-vinylnaphthalene dispersed in a series of poly(alkylmethacrylate) host matrices. The acronyms refer to the host polymers are as follows; PMMA(methyl), PEMA (ethyl), P<sub>n</sub>BMA(n-butyl), PiBMA(iso-butyl), PsBMA(sec-(ethyl), p<sub>n</sub>BMA(n-butyl) PtBMA(tert-butyl), PiBOMA(isobornyl), PCMA(cyclohexyl), PPhM:(phenyl), PBzMA(benzyl). [37].

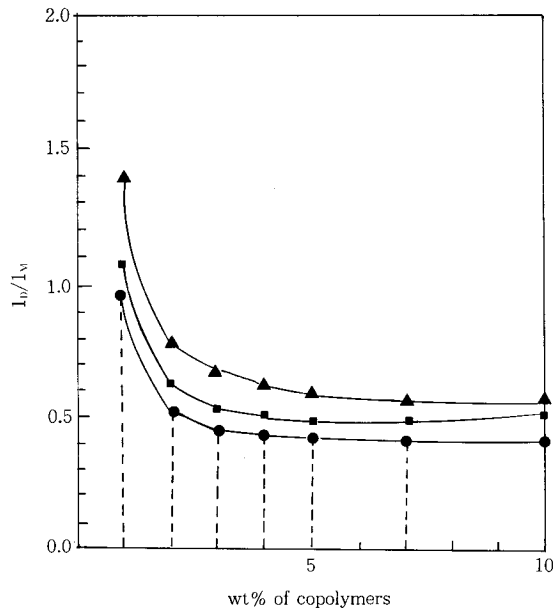


Fig. 6. Ratio of excimer to monomer fluorescence intensities of blends containing PVME and one of the PS(●), P(S8-co-pMes2) (■) and P(S-co-mMeS2) (▲) [44].

Polymer-1  
Polymer-2

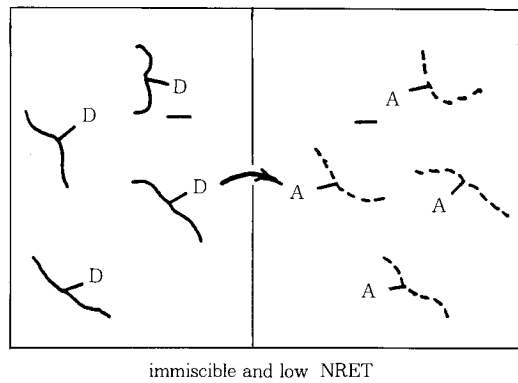
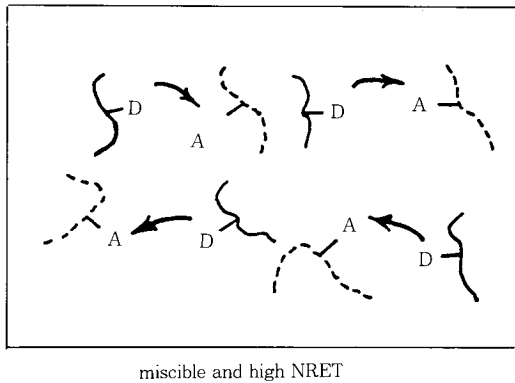


Fig. 7. Schematic representation of the use of NRET to study the miscibility of polymer blends. D and A stand for donor and acceptor, respectively[32].

불균일성도 감지할 수 있을 만큼 감도가 높기 때문이다[33-43]. Frank와 Gashgari[37]는 일련의 poly

(alkylmethacrylates)의 host polymer속에 fluorescence를 나타내는 guest poly(2-vinylnaphthalene)

(P2VN)을 저농도(0.2 wt.%)로 분산시켜 상용성을 관찰하였다. 이들은 두 성분 고분자의 solubility parameter 차이와  $I_D/I_M$ 값을 plot한 결과 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. 즉, 그들은 solubility parameter 차이가 zero일 때  $I_D/I_M$ 값이 최소임을 밝혔고 이 차이의 절대값이 커짐에 따라  $I_D/I_M$ 값은 증가함을 밝혔다. 즉,  $I_D/I_M$ 값이 최소인 블렌드가 가장 좋은 상용성을 보임을 실험적으로 입증한 것이다.

Fig. 6은 스티렌과 p- 및 m-methylstyrene이 20% 함유된 공중합체와 PVME 블렌드의 PVME 조성에 따른  $I_D/I_M$ 값을 plot한 것으로, 공중합체 조성의 증가에 따라  $I_D/I_M$ 값은 감소하고 따라서 상용성이 증가함을 알 수 있다. 또한 스티렌과 p-methylstyrene 공중합체의 PVME에 대한 상용성은 스티렌과 m-methylstyrene 공중합체와의 상용성보다 양호함을 알 수 있다[44]. 또한, styrene과 1-혹은 2-vinylnaphthalene 공중합체와 PVME 블렌드에 대해서도 이러한 fluorescence spectroscopy 연구 결과는 광산란 연구 및 FTIR 연구 결과와 일치한다는 것이 보고되어 있다[45]. Excimer 형성기가 없는 고분자 블렌드의 상용성 연구에도 성분고분자에 excimer 형성가능한 형광물질을 수 % 공중합시키면 응용될 수 있다. energy 공여성의 형광물질(donor) 단량체를 한쪽 고분자에 공중합시키고, 에너지 수용성 단량체(acceptor)를 다른쪽 고분자에 공중합시켜 이 두 공중합체를 블렌드하여 형광분석하면  $I_D/I_A$ 와 같은 최대방출 파장에서의 donor와 acceptor의 형광방출세기비  $I_D/I_A$ 를 얻을 수 있는데 이 값이 상용성의 척도가 된다. 즉, 두 고분자가 상용성이 좋다면, donor에서 acceptor로 비복사성 에너지 이동(nonradiative energy transfer : NRET)을 일으킬 것이고, acceptor에서의 형광강도  $I_A$ 쪽이 커질 것이다(Fig. 7). 한편 고분자와 segment order로 섞이지 않을 경우, 상호 내부침투가 없고 따라서 에너지이동은 일어나지 않으므로 donor의 형광강도  $I_D$ 쪽이 커지게 된다. 따라서,  $I_D/I_A$ 값이 작을수록 상용성이 양호한 것으로 되고 이것이 상용성연구에 응용이 된다[32].

이러한 NRET 방법에 의한 fluorescence 연구 방법은 고분자가 aromatic ring과 같은 형광분광 성분이 없더라도 응용이 가능하다는 점에서 최근 많은 관심을 끌고 있다. 실제로 이를 응용한 연구가 속속 보고되고 있는 실정이다. 이를테면 PMMA에 대해 아래 화합물 II를 1.4% 공중합 시키고 methyl meth-

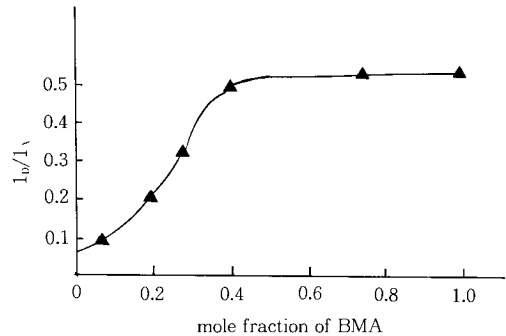
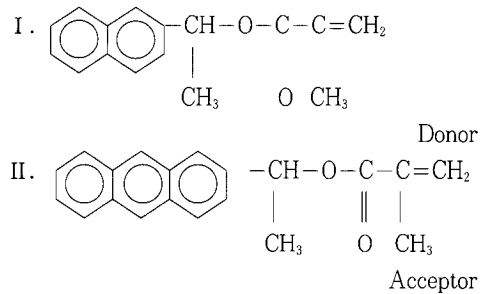


Fig. 8. Plot of fluorescence intensities( $I_D/I_A$ ) of acceptor label PMMA/donor label MMA-BMA copolymer blend(50/50) vs. mole fraction of BMA[46].

acrylate-butyl methacrylate 공중합체에 화합물 I을 1.2 wt% 공중합시킨 블렌드의 상용성연구를 예로 들 수 있다. 즉, donor는 336nm, acceptor는 408nm에서 형광강도비  $I_D/I_A$ 값을 구한 결과를 Fig. 8에 나타내었다[46].

이 그림으로부터 공중합체 중의 butyl methacrylate 조성이 증가할수록 동일중량비로 PMMA와 블렌드할 경우  $I_D/I_A$ 값이 커지고 그만큼 상용성이 나빠지고 에너지 이동이 생기지 않음을 잘 나타내고 있다.

최근에 PVC/PMMA blend에 대해서도 이와 같은 NRET방식을 이용하여 상용성을 연구한 예도 보고되고 있다[47, 48].

#### 4. NMR Spectroscopy

Table 3은 고분자의 분석에 응용될 수 있는 NMR(nuclear magnetic resonance) spectroscopy용 동위원소 핵의 목록을 열거한 것이다[49]. NMR spectroscopy상에서 chemical shift나 nuclear coupling,

Table 3. Nuclei of Interest for Polymer NMR Spectroscopy[50]

Isotope	Natural abundance, %	Resonant frequency in 1-T field <sup>a</sup>	Spin	Magneto-gyric ratio <sup>b</sup> , $\gamma$	Relative sensitivity <sup>c</sup>
<sup>1</sup> H	99.9844	42.577	1/2	267.43	1.000
<sup>2</sup> H (D)	0.0156	6.536	1	41.05	0.0096
<sup>13</sup> C	1.108	10.705	1/2	67.24	0.0159
<sup>14</sup> N	99.635	3.076	1	19.32	0.0010
<sup>15</sup> N	0.365	4.315	1/2	-27.102	0.0010
<sup>19</sup> F	100	40.055	1/2	251.59	0.834
<sup>29</sup> Si	4.7	8.460	1/2	-53.14	0.0785
<sup>31</sup> P	100	17.235	1/2	108.25	0.0664

<sup>a</sup> 1 tesla(T)=10,000 gauss(G).

<sup>b</sup> In units of s<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup> × 10<sup>-6</sup>

<sup>c</sup> For equal numbers of nuclei at constant B<sub>0</sub>.

nuclear relaxation 등은 NMR spectrum data 해석 상으로 대단히 중요한 개념들이지만 여기서는 고분자 블렌드의 상분리 연구에 응용되는 nuclear relaxation 에 대해서만 간략히 소개하고자 한다[50].

NMR 실험에서 복사선을 흡수하는 핵은 시료를 구성하는 원자들의 큰 집단의 일부분이다. 그 전체 집단을 시료의 상태(고체, 액체 및 기체)에 상관치 않고 격자(lattice)라고 부른다. 격자를 구성하는 핵이 심한 진동과 회전 운동에 의해 생긴 주위의 자기 성분과 상호 작용하여 높은 에너지 상태에서부터 낮은 에너지 상태로 바뀌게 되는데 이렇게 핵의 스핀(spin)이 비평형상태로부터 평형 상태를 얻게 되는 과정을 스핀-격자 이완(spin-lattice relaxation)이라고 부르고 시간 T<sub>1</sub>으로 나타낸다. 스핀과 격자의 결합은 사실상 약하고 불충분하기 때문에 스핀-격자 이완은 느리다. 실온에서 benzene proton과 <sup>13</sup>C핵의 경우 T<sub>1</sub>는 대략 20s이고 고분자 용액의 경우 더 짧으며, 고체의 경우는 더 길다. Rotating frame에서의 스핀-격자 이완은 특별히 T<sub>1ρ</sub>으로 나타내기도 한다.

스핀-격자 이완 이외의 여러 요인을 총괄적으로 다루어 스핀-스핀 이완(spin-spin relaxation)의 특징적 시간인 T<sub>2</sub>로 표시한다. T<sub>1</sub>은 같은 분자 내에서나 혹은 용매 분자들 내에서 이웃 원자로 라디오파로부터 흡수된 에너지가 이동하는 것이고 T<sub>2</sub>는 이웃하는 핵으로 이동하는 것을 말한다. 고체분자에서 T<sub>1</sub>과 T<sub>2</sub>가 작으면 들뜬 핵의 수명이 짧은 것(약 10<sup>-5</sup> sec)을 나타내고 이는 NMR Spectrum상에서 매우 퍼지는 흡

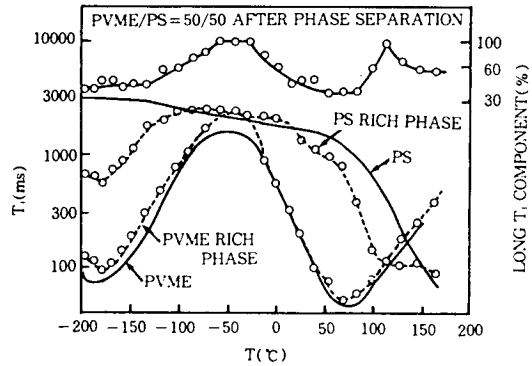


Fig. 9. Temperature dependence of T<sub>1</sub> and fraction of long T<sub>1</sub> component for phase separated PVME : PS=50:50. Full lines correspond to that of pure PVME and PS[51].

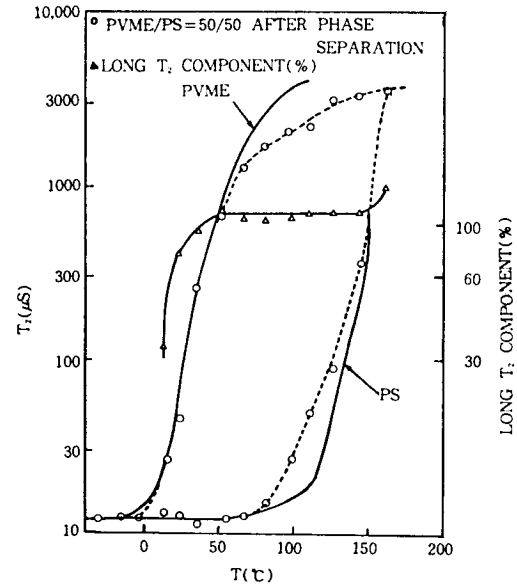


Fig. 10. Temperature dependence of T<sub>2</sub> (○) and fraction of long T<sub>2</sub> component (%) (△) for PVME : PS=50:50 after phase separation. Full lines correspond to that of pure PVME and PS[51].

수선을 나타내며 T<sub>1</sub>과 T<sub>2</sub>가 클 경우(분자 용액) 들뜬 핵의 수명이 길어 (약 1s) NMR Spectrum상에서 매우 날카로운 흡수선을 나타낸다. 이 스핀-격자이완 시간은 온도에 매우 민감하다. 왜냐하면 격자 진동주파수는 온도에 따라 증가하기 때문이다. 고분자에서

$T_1$ 과 온도를 plot하면 분자운동의 특징적인 mode가 시작(onset)되는 점에 해당하는 극소점을 나타내는 곡선을 얻을 수 있다.  $T_1$ 은 자기장에 시료를 넣은 직후 신호가 발생하는 것을 관찰할 수 있을 정도로 빠른 scan을 사용하여 얻을 수 있고,  $T_2$ 는 1 sec보다 짧은 한 선폭으로부터 구할 수 있다.

$T_1 = T_2$ 인 액체 경우 이 방법의 사용이 불가능하다.  $T_2 < 2-3$  sec 나  $T_2 > 1$  sec일 경우 pulsed NMR technique가 보통 사용된다. Pulsed NMR 혹은 Fourier Transform(FT) NMR Spectroscopy는 연속적인 신호 대신 일련의 짧은 라디오 파장( $=30\mu\text{s}$ )를 사용하는 것이다. FT NMR은 아주 약한 signal이나 아주 낮은 농도( $10-50\mu\text{g}$ )의 시료 및 자연계에 희박하게 존재하고 자기 모멘트가 작은 시료(예  $^{13}\text{C}$ )를 연구할 때 응용되고 특히  $T_2$ 를 측정할 때 사용된다[49].

고분자 블렌드의 상용성 연구에 NMR이 응용된 것은 Kwei 등의 연구가 대표적인 것이다. PS/PVME 블렌드에 대해 연구한 것인데 상용성이 있는 PS/PVME 블렌드가 열처리에 의해 상분리되는 것을 NMR로 연구한 것을 예로 들어 보겠다. 그들은 pulsed NMR기기를 사용하여  $-200^\circ\text{C}$ 에서  $170^\circ\text{C}$ 까지 온도 범위에서  $T_1$ ,  $T_2$ 를 얻고 이때 PS/PVME 블렌드의 온도에 따른 상분리 거동을 연구하였다[51]. 그들은 PS/PVME 50/50 blend의 상분리 전후의 NMR 결과를 얻고 상분리된 시료 경우 두 개의  $T_1$ 을 얻었다. 상용성 있는 계에 대해  $T_1$ 이 긴 쪽은 전체신호의 45%에 해당된다고 보고하였다.  $T_2$  경우도 역시 상분리 후는 상용성이 있는 블렌드의  $T_2$ 에 대해 30-50% 증가된 것을 관찰하였다.

Fig. 9와 10은  $T_1$  및  $T_2$ 의 온도의존성을 나타낸 것으로 상분리 후 blend가 PVME-rich phase와 PS-rich phase로 상분리됨을 알 수 있다. 다만, 두 개의  $T_1$  또는  $T_2$ 가 순수 PVME 및 PS의  $T_1$ ,  $T_2$ 와 다르기 때문에 상분리가 완전하지는 않다. 그들은 이 NMR 결과를 역으로 추산하여 PS-PVME 블렌드는 상용성이 있지만 segmental scale로 완전히 섞이지는 않고 microheterogeneous 하다는 것을 밝혔다.

최근에 Lee 등은 pulsed NMR기기를 이용하여 고압에서 합성된 polyurethane/polystyrene 상호 침투 망상고분자(interpenetrating polymer network(IPN's)의 합성 압력에 따른 계면의 불균일성(heterogeneity)을 연구하였다. 합성 압력이 증가할수록  $T_1$ ,  $T_2$  신호의 개수, 특히  $T_2$  신호의 경우가 세계에서 두

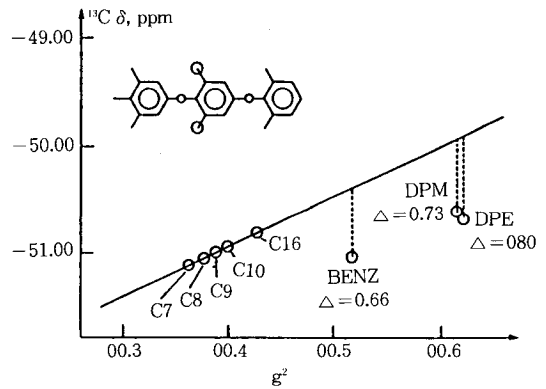


Fig. 11. Rummen's plot of  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts for methyl carbon on the middle segment of 2,6DMP trimer in n-alkanes and aromatic solvents[54].

개로 줄어든 것으로 보아 IPN 내 혼합도(degree of mixing)가 증가하고, 그만큼 상용성이 향상됨을 관찰하였고 이 결과는 투과전자현미경(TEM) 결과와 저각 X선 산란(SAXS) 실험결과와 잘 일치한다는 것을 보고한 바 있다[52].

$^1\text{H}$ -NMR 이외에 solid state  $^{13}\text{C}$ -NMR에 대해 여러 온도에서의 교차 편광광각스핀법(cross-polarized magic angle spinning method)를 사용하면 상용성에 대한 더욱 정밀한 분석을 행할 수 있다[53].

Fig. 11은  $^{13}\text{C}$ -NMR을 이용하여 화학 이동(chemical shift)의 변화를 가지고 용매와 고분자간의 상호작용을 연구한 결과이다. Djordjevic과 Porter는 2,6-dimethylphenol(2,6 DMP)의 trimer인 polyphenyleneether(PPE)에 대해  $C_7$ 에서  $C_{16}$ 까지의 n-alkane들과 benzene, diphenylmethane(DPM) 및 diphenyl ether(DPE) 등의 용매에서의 화학 이동( $\delta$ )과  $g^2$ 을 plot한 결과 benzene, diphenylmethane (PPM) 및 diphenyl ether(DPE)같은 특정 인력이 있는 용매에 대해서는 직선에서 벗어나는 것을 발견하였다[54]. 이때

$$g = (n_1^2 - 1) / (n_1^2 + 1)$$

로 주어지며  $n_1$ 은 용매의 굴절률이다. 그들은 이 data를 이용하여 PPE와 polystyrene(PS)의 상용성의 원인을 PPE 내의 전자결함성(electrodeficient) 메틸기들과 PS내  $\pi$ -궤도간의  $\pi$ -수소결합에 있다고 설명하였다.



Table 4. Solid State NMR Studies of Polymer Blends[53]

No.	Polymer 1	Polymer 2	Method	Observations	Ref.	
1	Polystyrene, PS; $M_w = 200\text{kg/mol}$	Polyvinylmethyl ether, PVME; $M_w = 51.5$	$T_1$ and $T_2$	miscible but	51	
			vs. temperature	microheterogeneous	on	55
			-200 to +170°C pulsed <sup>1</sup> H NMR	segmental scale. LCST $\approx 84^\circ\text{C}$	56	
2	Polyvinylchloride, PVC; $M_w = 83$	Poly(ethylene-co- vinyl acetate), EVA; 95wt% VA,	wide line	semi compatible;	57	
			pulsed line <sup>1</sup> H NMR; $T_1$ and line width, at -53 and 177°C	coprecipitated blends phase separate at 120°C		
3	Polyvinylidene fluoride, PVF <sub>2</sub> ; $M_w = 400$	Polymethylme- thacrylate PMMA; $M_w = 92$	$T_1$ , $T_2$ and $T_2$ at -200 to 160°C pulsed	miscible in amorphous	58	
			<sup>1</sup> H NMR and <sup>19</sup> F NMR, cross-relaxation, line intensity	phase PVF <sub>2</sub> crystals premelting	59	
	Same	Polyethylme- thacrylate (PEMA); $M_w = 400$	same	similar to PVF <sub>2</sub> /PMMA	58	
4	PMMA;	Poly(styrene-co- acrylonitrile) (SAN)	pulsed <sup>1</sup> H NMR at -150 to 160°C, $T_1$ , $T_2$ and $T_2$	inhomogenities on 2 to 15 nm scale	60	
5	High density polyethylene (HDPE); $M_w = 1000$	Polypropylene (PP) $M_w = 4,000$	pulsed <sup>1</sup> H NMR at 200 to 130°C, $T_1$ , $T_2$ and $T_2$	mixed crystalline regions in "surface grown" fibers	61	
6	Poly(styrene - b - ethylene oxide) (PS-PEO) di-block 39.3 wt% PS; $M_n = 20$ and 13 for PEO and PS resp.	---	pulsed <sup>1</sup> H NMR at -133 to 227°C, $T_1$ and $T_2$	in melt 23% PS is plasticized by PEO, PEO crystallinity lowered by PS	56	
7	PS-perdeuterated-d <sub>8</sub>	Poly(styrene-b- butadiene), (SB) di- block polymer, or PS	magic angle <sup>13</sup> C NMR $T_1$ , line intensity	unstructured interfacial region around rubber domains	62	
8	Poly(2, 6 dimethyl-1, 4- phenylene ether) (PPE); $M_w = 37.5$	PS; $M_w = 246$ , or $M_w = 35$ , or isotactic polystyrene(i-PS); $M_w = 335$	same line shape	miscible, but small regions of undispersed atactic PS	63	
9	Low density polyethylene (LDPE)	Polyamide-6, PA-6	pulsed <sup>1</sup> H NMR at 20 to 100°C, $T_2$ by free induction decay(FID)	"distinctly incompatible"	64	

Table 4에 고분자 블렌드의 상용성 연구에 응용된 대표적인 solid-state NMR 연구를 정리하였다[53].

## 5. 결 론

이상에서 고분자 블렌드의 상용성 연구에 응용되는 spectroscopy 기법에 대한 원리 소개와 대표적인 연구

예 몇 가지를 소개하였다. 이 방법들은 모두 고분자 블렌드의 상용성 연구에 있어 나름대로 독특한 특징을 가지고 있기 때문에 그 활용이 더욱 커지리라고 생각한다. Brillouin scattering[65], photoacoustic[66] 및 Raman spectroscopy[16, 67] 같은 다른 분광기들은 고분자 블렌드에서의 불균일성(heterogeneities) 즉, 결정화나 상분리 등을 연구하는데 사용

되고 있으나, 아직 FTIR, fluorescence 및 NMR spectroscopies들에 비해서는 덜 응용되고 있다.

여하튼, 고분자 블렌드의 상용성은 측정방법과 블렌드의 제조 방법에 따라 달라질 수가 있으므로 여러 가지 실험 방법들이 상호 보완적으로 수행될 때에만 상용성에 대한 정확한 정보가 얻어진다는 것을 잊어서는 안될 것으로 생각된다. 본 총설이 고분자 블렌드의 상용성 연구에 사용되는 여러 기법들 중의 spectroscopy에 한한 것이지만 이들 방법이 기존의 열 분석법, 산란법 등에 비해 비교적 용이하게 취급할 수 있는 장치로 많은 정보를 얻을 수 있다는 점에서 조금이라도 도움이 되기를 바라면서 이 글을 끝맺고자 한다.

### 참고문헌

- O. Olabishi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press New York, (1979).
- 秋山三郎, 井上隆, 西敏夫, "ポリマー-フ렌ト-相溶性と界面", ツ-エムツ-, 東京, (1984).
- D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, New York, (1978).
- M. M. Coleman, J. F. Graf, and P. C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends-Practical Guides for Predicting & Designing Miscible Polymer Mixtures", Technomic, Lancaster, Pennsylvania, (1991).
- I. C. Sanchez, "Polymer Compatibility and Incompatibility", MMI Press Symposium, New York, Vol. 3, (1982).
- L. Zeman and D. Patterson, *Macromolecules*, **5**, 4, 513(1972).
- J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1459 (1989).
- D. E. Bhagwager, C. J. Serman, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **22**, 4654 (1989).
- M. Bank, J. Leffingwell, and C. Thies, *Macromolecules*, **4**, 43(1971).
- T. Inoue, T. Qugizawa, O. Yasuda, and K. Migasaka, *Macromolecules*, **18**, 57(1985).
- M. Shibayama, H. Yang, and R. S. Stein, *Macromolecules*, **18**, 2179(1985).
- L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology", Oxford Univ. Press, New York, p. 64(1991).
- P. R. Griffiths and J. A. Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York(1986).
- M. M. Coleman and J. Zarian, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 837(1979).
- M. M. Coleman and D. F. Varnell, *Macromolecules*, **13**, 1403(1980).
- F. J. Lu, B. Benetti, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **16**, 1525(1983).
- D. Garcia, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 107(1984).
- D. F. Varness, J. P. Runt, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **14**, 1350(1981).
- D. F. Varnell and M. M. Coleman, *Polymer*, **22**, 1324(1981).
- G. Guerra, S. J. Choe, P. J. William, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **21**, 231(1981).
- D. P. Kang, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem.*, **27**, 1901(1989).
- L. A. Utracki, *ibid*, p. 112.
- S. P. Ting, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 201(1980).
- E. J. Moskala, D. F. Varnell, and M. M. Coleman, *Polymer*, **26**, 228(1985).
- P. C. Painter, Y. Park, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **21**, 66(1988).
- M. M. Coleman, J. F. Graf, and P. C. Painter, *ibid*, pp. 165-167.
- ibid*, pp. 252-257.
- J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", John Wiley & Sons, New York (1970).
- J. R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Plenum Press, New York(1983).
- D. P. Kang and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **10**, 191(1986).
- J. H. Ryou, M. S. Thesis, Pusan National

- University, Pusan(1992), p. 20.
32. Y. Zhao and R. E. Prud'homme, *Chemtracts-Macromol Chem.*, **12**, 1(1991).
  33. C. W. Frank and L. A. Harrah, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1526(1974).
  34. C. W. Frank, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2105(1974).
  35. F. Amrani, J. M. Hung, and H. Morawetz, *Macromolecules*, **13**, 649(1980).
  36. S. Semerak and C. W. Frank, *Macromolecules*, **13**, 443(1981).
  37. M. A. Gashgari and C. W. Frank, *Macromolecules*, **14**, 1558(1981).
  38. R. Gelles and C. W. Frank, *Macromolecules*, **15**, 747(1982).
  39. F. Bai, C. H. Chang, and S. E. Webber, *Macromolecules*, **19**, 588(1986).
  40. F. Bai, C. H. Chang, and S. E. Webber, *Macromolecules*, **21**, 2782(1988).
  41. M. A. Gashgari and C. W. Frank, *Macromolecules*, **21**, 2782(1988).
  42. W. Zeng and Y. Shirota, *Macromolecules*, **22**, 4204(1989).
  43. Y. Zhao and R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, **23**, 713(1990).
  44. C. S. Ha, J. H. Ryou, and W. J. Cho, *Polymer (Korea)*, **16**, 553(1992).
  45. J. H. Ryou, H. D. Kim, D. S. Lim, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Polymer (Korea)*, **16**, 2, 225(1992).
  46. H. Morawetz and F. Amrani, *Macromolecules*, **11**(1), 281(1978).
  47. Y. Zhao and R. E. Prud'homme, *Polymer Bulletin*, **26**, 101(1991).
  48. Y. Zhao and R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, **23**, 713(1990).
  49. J. F. Rabek, "Experimental Method in Polymer Chemistry", Wiley-Interscience, New York, (1980), p. 300.
  50. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Wiley-Interscience, New York, Vol. 10, pp. 253-327(1989).
  51. T. K. Kwei, T. Nishi, and R. F. Roberts, *Macromolecules*, **7**, 5, 667(1974).
  52. D. S. Lee, T. P. Russel, T. Nishi, and S. C. Kim, Proc. Fall Annual Meeting, Polym. Soc. Kor. Oct. 9-10, Chun Puk Nat'l Univ., Korea, pp. 377 (1992).
  53. L. A. Utracki, *ibid*, pp. 105-112.
  54. M. B. Djordjevic and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 650(1983).
  55. T. Nishi, T. T. Wang, and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **8**, 227(1975).
  56. S. Kaplan and J. J. O'Malley, *Polymer*, **22**, 221 (1981).
  57. C. Elmquist, *Eur. Polym. J.*, **13**, 95(1977).
  58. D. C. Douglass and V. J. McBrierty, *Macromolecules*, **11**, 766(1978).
  59. D. C. Douglass, *A. C. S. Polym. Prepr.*, **20**(2), 251(1979).
  60. V. J. McBrierty, D. C. Douglass, and P. J. Barham, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1561(1980).
  61. V. J. McBrierty, D. C. Douglass, and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **11**, 1265(1978).
  62. J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. D. Stejskal, and R. A. McKay, *Macromolecules*, **14**, 188(1981).
  63. E. D. Stejskal, J. Schaefer, M. D. Sefcik, and R. A. McKay, *Macromolecules*, **14**, 275 (1981).
  64. R. Kosfeld and L. Zumkley, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 198(1992).
  65. G. D. Patterson, *A. C. S. Adv. Chem. Ser.*, **176**, 529(1979).
  66. E. Balizer and H. Talaat, *J. Physique*, **C6**, 131 (1983).
  67. M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, and P. C. Painter, *Appl. Spectrosc.* **38**, 448(1984).