Polymer(Korea). Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 9, No. 1, 1985

Gelatin 存在下에서의 Poly(Vinyl Alcohol)과 硼砂와의 相互作用 (Ⅱ)
—Gelatin 存在下에서 얻어진 PVA/Borax 複合體의 構造와 物性—

金在汶 · 金明烈 · 金秀耕 · 曺鍾守

全南大學校 工科大學 高分子工學科

(1984년 10월 30일 접수, 1984년 12월 11일 심사완료)

Interaction between Poly(Vinyl Alcohol) and Borax in the Presence of Gelatin (Ⅱ)
—Structure and Properties of PVA/Borax Complex Formed in the Presence of Gelatin—

Jai-Moon Kim, Myung-Yul Kim, Su-Kyung Kim and Chong-Su Cho

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 505, Korea

(Received October 30, 1984 ; Accepted December 11, 1984)

Abstract: Structure and properties of poly(vinyl alcohol) (PVA)/borax complexes formed in the presence of gelatin at different pH, temperature and concentration of PVA and borax were investigated by measuring their crystallinity and solubilities. Infrared spectra indicated that the crystal region of PVA in the PVA/borax complexes changed into amorphous one. X-ray measurements of PVA/borax complexes formed in the presence of gelatin indicated that the crystallinity of PVA in those complexes decreased as the concentration of PVA and borax and pH value increased. Thermogravimetric analysis showed that thermal stability of PVA/borax was consistent with X-ray measurements. The solubilities of complexes were dependent on the temperature and pH value.

1. 序 論

Deuel등[1] 및 Beardwood등[2]은 水溶液의 PVA와 硼酸이 反應하면 monodiol(1 : 1)形의 複合體를 形成하여 沈澱이 일어나고, 硼砂와는 didiol (2 : 1)形의 複合體를 形成하여 gel化가 일어난다고 報告한 바 있다. 그러나, 著者 等[3]은 이미 이들의 硏究結果와는 相異하게 gelatin存在下에서는 묽은 濃度의 PVA와 硼砂가 反應하여 gel이 아닌 沈澱이 生成되는 새로운 事實을 發表한 바 있다. 따라서, 本 硏究에서는 gelatin存在下에서 形成된 PVA/borax複合體의 構造와 物性을 檢討하였다.

2. 實 驗

2-1. 試 藥

gelatin과 PVA는 市販特級品(日本和光純藥製品)을 眞空乾燥하여 使用하였으며, 硼砂 및 기

타의 試藥은 市販特級品을 그대로 使用하였다.

2-2. 實驗方法

2-2-1. 複合體의 合成

各 反應은 恒溫槽에서 所定의 濃度, 溫度 및 pH의 PVA水溶液에 所定의 濃度, 溫度 및 pH의 硼砂와 gelatin水溶液을 滴加·攪拌하여 複合體 沈澱物을 얻었다.

反應 終了後, 生成物 內에 存在하는 未反應物은 蒸溜水로 濾過·洗滌하여 除去하였다. 未反應物이 除去된 複合體는 常溫에서 48時間 以上 眞空乾燥한 後 100 mesh 以下로 粉碎, 또다시 常溫에서 24時間 以上 眞空乾燥하여 測定에 使用하였다.

2-2-2. 複合體의 赤外線分光分析

2-2-1에서 얻어진 複合體의 構造를 理解하기 위해서 Shimadzu 43型 赤外線分光光度計를 使用하여 KBr pellet法(1 : 100)으로 赤外線 吸收 spectrum을 測定, 分析하였다.

2-2-3. 複合體의 X線回折分析

2-2-1에서 合成한 複合體를 Rigaku社製 Geigerflex를 使用하여 特性波長 λ=1.5405Å (Cu-Kα), Ni-filter, 35Kv-15mA, scanning speed 4°θ/min. chart speed 40mm/min의 條件으로 測定, 分析하였다.

2-2-4. 複合體의 熱分析(熱安定性)

2-2-1에서 얻어진 複合體를 Perkin Elmer製 TGS-2型 熱分析器를 使用하여 窒素雰圍氣(120 ml/min)에서 加熱速度 10°C/min의 條件으로 溫度에 따른 重量減量分을 測定, 複合體의 熱安定性을 分析하였다.

2-2-5. 複合體의 溶解度 測定

2-2-1에서 얻어진 複合體의 물에 對한 溶解度를 所定의 溫度(30, 60, 100°C)와 pH (2~13)에서 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 複合體의 IR spectrum

Fig.1에 生成된 複合體의 IR spectrum을 나타내었다. (a)는 單獨의 PVA, (b)는 PVA/borax, (c)는 gelatin 存在下에서의 PVA/borax 複合體의 경우이다. 다른 部分은 差異가 없기에 PVA의

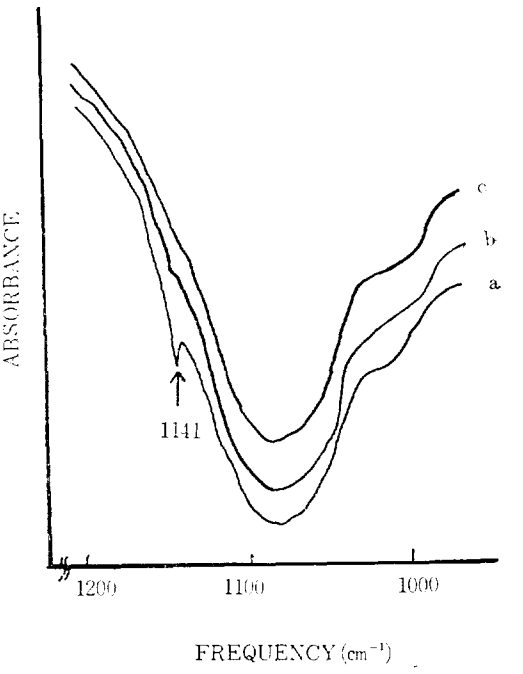

Fig. 1. Infrared spectra of PVA, PVA/borax and PVA/borax from gelatin, respectively.
a : PVA only
b : PVA/borax (1.5wt%/moll^{-1}, pH9.5, 30°C)
c : PVA/borax from gelatin (PVA : 0.25wt%, borax : 0.008moll^{-1}, gelatin : 4.0wt%, pH 9.8, 30°C)

結晶性을 나타내는 吸收帶인 1,141cm^{-1}의 附近만 나타내었다[4]. 그림에 나타낸 바와 같이 PVA 單獨의 境遇에는 PVA의 結晶性 吸收帶인 1,141cm^{-1}에서 吸收를 나타내고 있으나 PVA/borax와 gelatin 存在下에서의 PVA/borax複合體에서는 거의 나타나지 않았다.

이것은 PVA와 borax와의 사이에서 複合體를 形成할 때에 元來의 PVA가 갖는 結晶部分이 破壞되어 無晶形의 PVA로 變하기 때문이라고 생각된다. gelatin存在下의 PVA/borax 複合體에서는 PVA와 borax가 複合體를 만들때 gelatin이 濃縮效果를 나타내어[5], PVA의 結晶性 吸收帶가 더욱 減少하리라 豫想했는데 IR 分析 結果에서 나타낸 바와 같이 이와 잘 一致하였다.

3-2. 複合體의 X-ray 回折

Fig.2는 PVA와 borax가 複合體를 形成할 때 gelatin의 影響을 나타낸 X-ray回折分析 結果로서 PVA, gelatin, PVA/borax系도 함께 表示하였다. 그림에 나타낸 바와 같이 PVA單獨의 境遇에는 19.6°(2θ)附近에 結晶性 peak가 나타나고 있으나[4] PVA/borax 複合體에서는 PVA單獨에 比하여 intensity가 若干 減少하고, gelatin 存在下의 PVA/borax 複合體의 境遇는 intensity가 더욱 減少하였다. 이것은 PVA/borax系와 gelatin存在下의 PVA/borax系에 있어서 borax가 PVA와 相互作用 할 때에 서로 다른 機構로 作用하기 때문이라고 생각된다. 즉, 沈澱이 얻어지는 gelatin存在下의 PVA/borax系(monodiol 形複合體)가 gel化가 일어나는 PVA/borax系(didiol形 複合體)보다 PVA의 結晶部分이 더욱 破壞되는 것을 나타내고 있다. 反面에 gelatin單獨의 境遇에는 이 附近에서 아무런 peak도 나타나지 않음을 보였다. 아울러 複合體形成에 미치는 gelatin 및 borax의 濃度, 그리고 pH의 영향을 檢討하였다. Fig.3은 gelatin濃度가 複合體形成에 미치는 影響을 나타낸 X線回折分析 結果로서, 그림에 나타낸 바와 같이 gelatin의 濃度가 增加할 수록 PVA의 結晶性 peak인 19.2° (2θ)의 intensity가 減少하는 傾向을 보였다. 이는 gelatin이 濃縮效果를 더욱 促進하여 PVA의 結晶部分 破壞가 增加한 때문이라고 생각된다[5]. Fig.4는 borax濃度가 複合體 形成에 미치는 影響을 나타낸 X線回折分析 結果로서, 그림에 나타낸 바와 같이 borax濃度가 增加할 수록 PVA의 結晶構造는 더욱 破壞되는 傾向을 나타내었다.

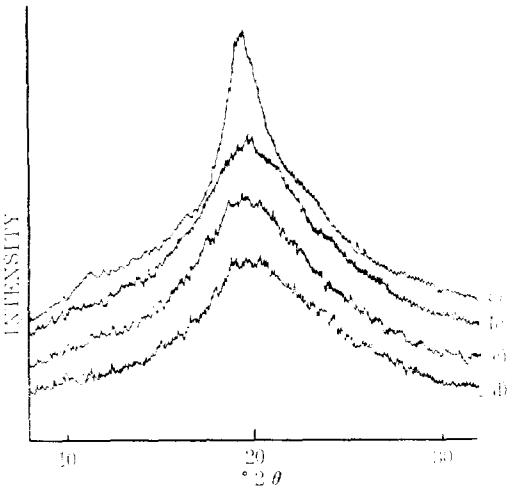

Fig. 3. X-ray diffractograms of PVA/borax complexes(0.25wt% PVA, 0.008moll^{-1} borax) obtained from 3.5(b), 4.0(c), and 6.0(d) wt% gelatin at pH 9.8, 30°C. (a) is pure PVA.

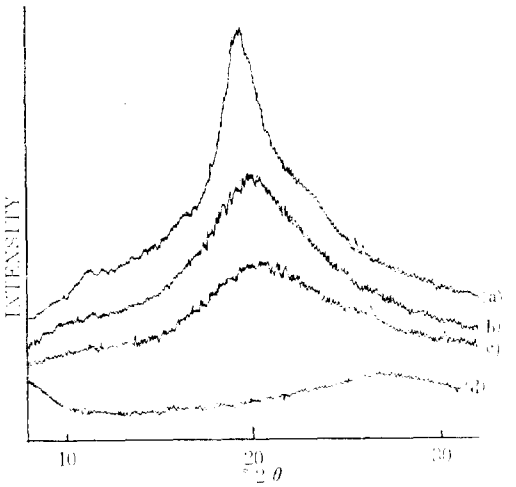

Fig. 2. X-ray diffractograms of PVA(a), PVA/borax(b), PVA/borax from gelatin(c) and gelatin only(d), respectively. (a), (b), (c) samples are as same as those in Fig.1.

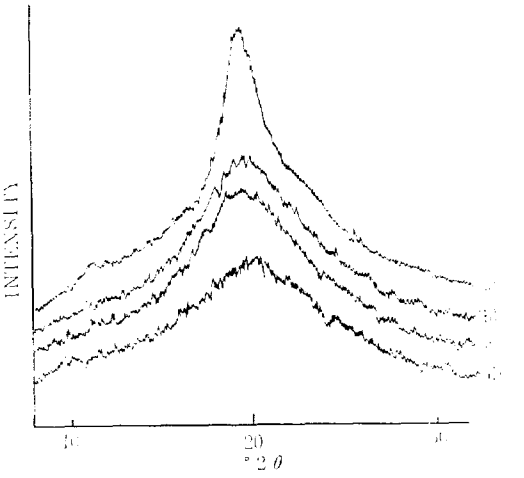

Fig. 4. X-ray diffractograms of PVA/borax complexes (0.25wt% PVA, 4.0wt% gelatin) obtained from 0.004(b), 0.008(c), and 0.0167(d) moll^{-1} borax at pH 9.8, 30°C. (a) is pure PVA.

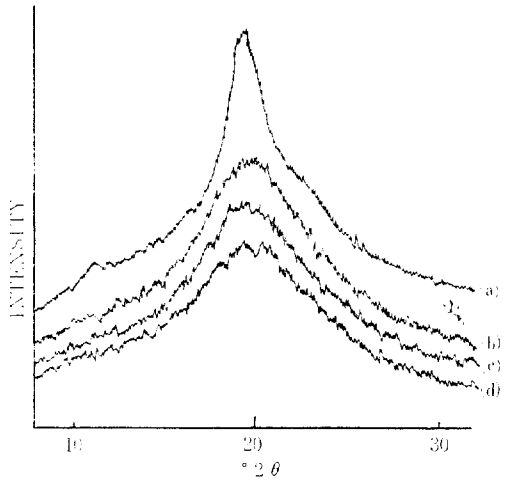

Fig. 5. X-ray diffractograms of PVA/borax complexes(0.25wt% PVA, 0.008moll^{-1} borax, 4.0wt% gelatin) obtained from pH 8.8(b), 9.8(c) and 10.8(d), at 30°C. (a) is pure PVA.

이것은 PVA와 borax가 複合體를 形成할 때 gel化가 일어나지 않는 borax濃度 範圍에서 borax 濃度의 增加로 PVA와의 反應性이 커지므로 PVA의 結晶部分의 破壞가 增加했으리라 생각된다. Fig.5는 複合體形成에 미치는 pH의 影響을 나타낸 X線回折分析 結果로서, 그림에 나타낸 바와 같이 gelatin 存在下에서 PVA와 borax가 沈澱이 形成되는 알카리 領域에서 pH가 上昇할수록 PVA의 結晶構造는 더욱 破壞됨을 나타내었다[3]. 이것은 borax와 borate ion이 pH의 上昇으로 水溶液에서

$$B_5O_6(OH)_4^- \xrightarrow{OH^-} B_3O_3(OH)_4^- \xrightarrow{OH^-}$$

$$B_4O_5(OH)_4^{-2} \xrightarrow{OH^-} B(OH)_4^-$$

와 같은 經路로 構造가 變化된다고 알려져 있는 바[6] pH가 높은 쪽의 borate ion構造가 gelatin 存在下에서 PVA와 複合體를 形成할 때에 monodiol形의 複合體形成이 容易하기 때문에 PVA의 結晶構造가 더욱 破壞되었으리라 생각된다.

3-3. 複合體의 熱分析

gelatin 存在下의 PVA/borax 複合體에 對한 熱重量分析 結果를 Fig.6에 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 PVA>PVA/borax複合體>gelatin存在下에서의 PVA/borax複合體의 順으로 熱的인 安定性을 나타내었다. 또한 gelatin과 borax의 濃度와 pH의 變化에 따른 重量減少에서 求한 各各의 溫度를 Table 1에 나타내었다. 表에서 알 수 있는 바와 같이 gelatin과 borax의 濃度가 짙어지고 pH가 높아질 수록 보다 낮은 溫度에서부터 減量되는 現象을 보이는 등 熱安定性이 떨어지는 傾向을 보였다.

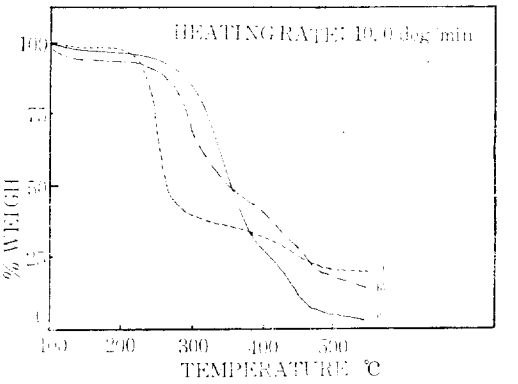

Fig. 6. Thermogravimetric Analysis Results of PVA/borax(b), PVA/borax from gelatin(c) and PVA only(a), respectively. (a), (b), (c) samples are as same as those in Fig. 1.

이러한 結果들은 X-ray回折分析 結果에서 說明한 바와 같이 gelatin의 濃度가 짙은 쪽이 濃縮效果를 더욱 增進하고, borax濃度가 짙을수록 더욱 큰 反應性을, pH가 높아질 수록 monodiol形의 PVA/borax 複合體를 形成하기가 쉬워 PVA가 갖는 結晶性이 많이 破壞되기 때문이라고 생각된다.

3-4. PVA/borax 複合體의 溶解度

gelatin存在下의 PVA/borax複合體에서 얻어진 沈澱物의 물에 對한 溶解性을 溫度와 pH의 變化에 따라 나타나는 結果를 Table 2에 나타내었다. 表에 나타낸 바와 같이 複合體의 溶解度는 溫度와 pH에 따라 달랐고, 30°C와 같은 低溫에서는 어느 pH에서나 녹지 않고 安定된 複合體가 形成됨을 알 수 있었다. 또한, 60°C에서는 pH 7以下에서, 100°C에서는 pH 10以下의 範圍에서 녹았고 그 以上의 pH에서는 녹지 않았다.

Table 1. Thermogravimetric Analysis Results of PVA/Borax Complexes

Wt loss (%)	Temperature of various weight loss(°C)							
	pure PVA	PVA/Borax (1.5wt%/moll^{-1})	A	B	C	D	E	F
5	203	220	112	103	148	103	240	226
10	285.5	233.5	265	237	273	122	266	260
15	311.5	240	277	269	288	250	274	270
25	316	250	295	289	308	306	290	282
50	348	266.5	353	342	351	416.5	348	336
75	406	460	460	444	448	695	498	453.5

A : PVA/borax in gelatin(PVA : 0.25wt%, borax : 0.008moll^{-1}, gelatin : 4.0wt%, pH 9.8, 30°C)
B : PVA/borax in gelatin(PVA : 0.25wt%, borax : 0.008moll^{-1}, gelatin : 6.0wt%, pH 9.8, 30°C)
C : PVA/borax in gelatin(PVA : 0.25wt%, borax : 0.004moll^{-1}, gelatin : 4.0wt%, pH 9.8, 30°C)
D : PVA/borax in gelatin(PVA : 0.25wt%, borax : 0.0167moll^{-1}, gelatin : 4.0wt%, pH 9.8, 30°C)
E : PVA/borax in gelatin(PVA : 0.25wt%, borax : 0.008moll^{-1}, gelatin : 4.0wt%, pP 8.8, 30°C)
F : PVA/borax in gelatin(PVA : 0.25wt%, borax : 0.008moll^{-1}, gelatin : 4.0wt%, pH 11.8, 30°C)

Table 2. Solubility[a] of PVA/Borax Complexes at Various Temperature and pH Values

Sample	Temperature (°C)	pH					etc.
		2	4	7	10	13	
PVA/borax[b]	30	Ins[c]	Ins	Ins	Ins	Ins	
from	60	S[d]	S	S	Ins	Ins	
gelatin	100	S	S	S	S	Ins	

a : Solubility in water 30 min.
b : The concentration of PVA, borax and gelatin are 0.25wt%, 0.008moll^{-1} and 4.0wt% respectively.
c : Insoluble
d : Soluble

이러한 結果들은 gelatin存在下에서 PVA/borax 複合體가 形成될때 PVA의 結晶領域까지도 破壞될 程度로 강인한 結合을 하기 때문에 물에 잘 녹지 않으며 pH에 對한 依存性은 PVA와 borax가 複合體를 形成할 때에 前報[3]에 言及한 바와 같이 PVA의 解離度와 borax에서 borate ion으로의 構造變化가 있기 때문으로서, 溶解度도 이것과 關聯되어진다고 생각된다.

4. 結 論

gelatin存在下에서의 PVA와 borax와의 相互作用에 依해서 얻어진 PVA/borax 複合體의 構造와 物性에 關하여 檢討한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. PVA/borax 複合體에서 PVA의 結晶部分이 破壞되어 無晶形으로 變하여 monodiol形의 複合體가 形成됨을 알 수 있었다.

2. PVA/borax 複合體에서 PVA의 結晶部分은 gelatin과 borax의 濃度가 짙어지고, 또 pH가 높을수록 더욱 破壞됨을 나타내었다.

3. 複合體의 熱的 安定性은 PVA의 結晶部分의 破壞가 클수록 낮았다.

4. 複合體의 溶解度는 溫度가 낮고 pH가 높을수록 낮았다.

附記 : 本 硏究는 1983年度 韓國科學財團의 硏究費에 의하여 遂行된 것으로 深甚한 謝意를 表한다.

參 考 文 獻

1. H. Deuel and H. Neukom, *Makromol. Chem.* **3**, 13 (1949).
2. B.A. Beardwood and E. P. Czerwin, *Tappi*, **43**, 944 (1960).
3. J.M. Kim, C. S. Cho, S.K. Kim and M. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **8**, 243 (1984).
4. J. F. Kenney and G. W. Willcockson, *J. Polymer Sci.*, **A4**, 679 (1966).
5. A. Labudzinska and A. Ziabicki, *Kolloid-A.U.Z. Polymere*, **243**, 21 (1971).
6. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" John Wiley and Sons, 298 (1980).