

Gelatin 存在下에서 Poly(vinyl alcohol) (PVA) / 硼砂 複合體의 動力學的 性質과 結晶構造

金 明 烈
順天大學 高分子工學科
(1987년 11월 28일 접수)

Dynamic Mechanical Properties and Crystal Structure of Poly(vinyl alcohol) (PVA) / Borax Complexes in the Presence of Gelatin.

Yung-Yul Kim

Dept. of Polymer Science and Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-070, Korea
(Received November 28, 1987)

요 약 : 젤라틴 존재 하에서 얻어진 PVA/붕사 복합체의 결정구조와 동력학적 성질에 관해서 연구하였다. 이들 복합체를 열처리와 연신된 필름으로 하여 IR, X-ray, DSC, SEM을 이용하여 측정한 결과 단독의 PVA에 비하여 PVA 결정이 파괴되어 구조변화를 나타냈으며 Rheovibron 측정결과 PVA 구조 변화에 기인하여 dynamic modulus 역시 급격한 감소를 보였다. 이들 복합체는 90°C에서 열처리 되었을 때 최대의 결정을 얻었으며 연신비가 증가함에 따라라도 결정의 증가를 보였다.

Abstract : Dynamic mechanical properties and crystal structure of PVA/Borax complexes in the presence of gelatin were investigated by using IR, X-ray, Rheovibron, DSC and SEM and also annealing temperature and draw ratios. Dynamic modulus of PVA/Borax complexes was decreased with decrease of PVA crystal. The crystallinity of PVA in the PVA/Borax complexes in the presence of gelatin was decreased with structure deformation. Maximum crystallinity by annealing at 90°C was obtained and crystallinity was increased with draw ratios.

序 論

Poly vinylalcohol (PVA)은 수용성의 특성에 의해纖維, 接着劑, 塗料, 필름등의 材料로 利用되고^{1~4} 이의 특성을 改善하기 위해서 複合體로 活用^{5,6}되기도 한다. 이러한 複合體로서 PVA와 硼酸이 반응하여 mono-diol (1:1)型的 構造로 沈澱이 일어나고 PVA와 硼砂가 반응하면 di-diol

(2:1)型的 構造로 結化가 일어난다고 發表^{7,8}되었는데 PVA와 硼砂가 젤라틴 존재하에서 반응하여 상기 결과와는 相異한 構造와 物性を 지니는 이미 보고한 바 있다.^{9~12}

따라서, 본 研究에서는 젤라틴 존재하에서 얻어지는 PVA/硼砂 複合體를 필름으로 하여 이들의 결정구조와 動力學的 性質을 糾明하고 또 이들의 熱處理와 延伸比에 따른 변화를 검토하였다.

實 驗

試 藥

젤라틴과 PVA는 시판특급품(日本和光純藥製品)을眞空乾燥하여 사용했으며 礬砂 및 기타 試藥은 시판특급품을 그대로 사용하였다.

方 法

複合體의 合成: 複合體의 合成은 30℃ 恒温槽에서 소정의 濃度에 따라서 PVA 젤라틴, 붕사順으로 滴加 攪拌하였고 생성된 複合體는 30℃ 蒸溜水로 濾過·洗滌하였으며 各 成分은 Table 1과 같다.

필름의 製造: 앞절에서 얻어진 複合體를 상온 공기 중에서 molding하여 두께 60~100 μm 의 필름을 製造했으며 이때 필름의 熱處理는 30, 90, 120, 150℃ 공기 중에서 30분간 하였고 延伸 또한 상온 공기 하에서 手動式-軸延伸裝置로 延伸比 $\times 1$, $\times 2$, $\times 3$ 으로 하였다. 延伸比는 시료의 늘어난 길이를 원 길이로 나눈 값으로 하였고 시료의 크기는 길이 80 mm, 폭 30 mm으로 하였으며 延伸速度는 약 50mm/min으로 행하였다.

적외선 흡수 스펙트럼의 測定: 複合體의 構造變化를 알아보기 위해서 Shimadzu 43型 적외 분광기를 사용하였다.

動的 粘彈性 測定: Rheovibron DDV-III E_A (日本 Toyo Baldwin社)를 利用하여 길이 20mm 폭 8mm의 필름을 승온속도 3℃/min 주파수 3.5 Hz에서 loss tangent (δ)를 測定하였다.

Table 1. Materials.

Sample code	PVA (wt%)	Borax (mol%)	Gelatin (wt%)	Appearance	Remark
PVA	15.0				DP:1,500 (99.9%)
PBG-05	0.5	0.25	4.0	P	
PBG-10	1.0	0.025	4.0	P-G	
PBG-20	2.0	0.025	4.0	G	

P: precipitate

G: gelatinous

熱分析: DSC VI IC Dupont 9900을 使用하여 질소 분위기 (120ml/min) 하에서 10℃/min의 加熱速度로 測定하였다.

X-Ray 回折分析: Rigaku社製 Geigerflex를 使用하여 複合體 필름의 結晶性을 보았으며 特性波長 $\lambda=1.5405\text{\AA}$ (Cu-K α), Ni-filter, 35 Kv-15 mA, scanning speed 4°/min, chart speed 40mm/min의 條件으로 測定 分析하였다.

SEM 觀察: 複合體의 表面構造를 알기 위해서 얻어진 시료를 100 mesh 이하로 粉碎하여 JSM-35 C (JEOL 社, 日本)型 走査電子顯微鏡을 利用하여 觀察하였으며 또 熱處理 온도에 따른 필름의 表面도 觀察하였다.

結果 및 考察

적외선 흡수 스펙트럼 測定

단독의 PVA와 젤라틴 존재 하에서 얻어진 PVA/붕사 복합체의 적외선 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었고, 복합체 PBG-05의 熱處理에 따른 적외선 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 PVA의 結晶性을 나타내는 1141 cm^{-1} (C-C) band¹¹에서 複合體의 경우 peak가 소멸되었으며 1700 cm^{-1} (C=O) band에서도 변화를 나타내어 PVA의 構造 변화를 알

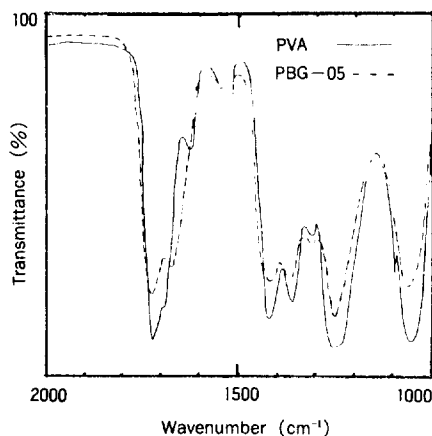


Fig. 1. IR spectra of PVA and PBG-05.

수 있었고, 또 Fig. 2의 熱處理 온도에 따른 경우 30, 90, 120, 150°C에서 1720 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} (C=O), 1250 cm^{-1} (C-H) 부근의 흡수 band가 서로 상반된 변화를 나타내어 複合體의 構造가 변화됨을 보여주었다. 이러한 결과는 복합체에서 PVA/붕사 간의 상호작용에 의하여 PVA의 結晶性이 파괴되어 일어난 結果^{9,10}로 생각되며 또한 熱處理 온도에 따라서 복합체의 구조가 변함을 알 수 있었다.

複合體 필름의 動力學的 性質

單獨의 PVA와 젤라틴 존재 하에서 얻어진 PVA/硼砂 複合體의 dynamic modulus(E')와 loss tangent(δ)를 溫度의 上昇에 따라 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서와 같이 dynamic modulus는 單獨의

PVA의 경우 온도가 상승함에 따라 완만한 감소를 나타내 큰 변화를 보이지 않았으나 복합체인 PBG-05의 경우 급격한 감소를 보였다. 또 loss tangent 역시 單獨의 PVA에 비하여 복합체 PBG-05의 경우 비결정영역에서 큰 운동의 차이는 없으나 주쇄의 운동 영역에서는 큰 차이를 나타내었다. 이러한 결과는 dynamic modulus에서와 같이 복합체 PBG-05의 경우 결정화도가 큰 PVA 單獨의 경우에 비하여 結晶構造가 크게 파괴되어 잔여 사슬이 Micro-Brown 운동을 나타내므로 급격한 하강곡선을 보인 것으로 추측되며 loss tangent에서도 비결정 영역에서의 운동과 주쇄의 운동 영역에서의 변화 또한 PVA 결정성의 파괴로 사료된다.

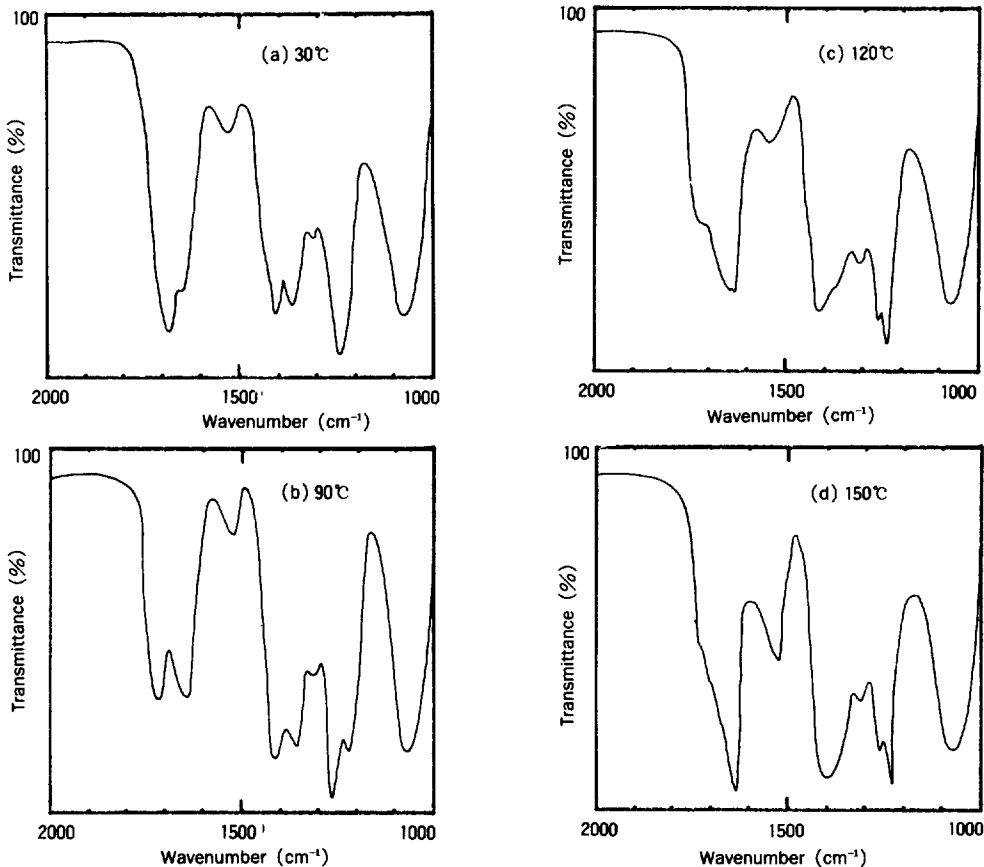


Fig. 2. IR spectra of PBG-05 with the annealing temperature. (A) 30°C (B) 90°C (C) 120°C (D) 150°C

複合體의 DSC 分析

Fig. 4는 각 성분의 DSC 測定 結果를 나타냈다. 그림에서와 같이 단독의 PVA, 複合體 PBG-20, PBG-10, PBG-05 순으로 溶融 溫度가 낮아지는 경향을 보였는데 이것은 PVA의 결정화도의 크기에 따라 溶融溫度가 낮아지는 것으로 생각된다. Fig. 5와 Fig. 6은 PBG-05의 熱處理 온도와 延伸比에 따른 DSC 結果인데 30, 90, 120, 150℃로 熱處理된 PBG-05의 DSC 分析에서 T_g

에 가까운 90°, 120°, 150° 30℃ 順으로 溶融溫度가 낮아졌으며 이와같은 경향은 PBG-10에서도 같은 結果를 보였다. 또 延伸比 $\times 1$, $\times 2$, $\times 3$ 의 PBG-05의 DSC 測定 結果 역시 延伸比와 클수록 溶融溫度가 높아짐을 보였다. 이것은 PVA의 유리전이온도(T_g)인 90℃ 부근에서 熱處理될 때 結晶性이 증가되고 延伸比가 클수록 배향성이 향상되어 이들의 溶融溫度(T_m)가 증가한 것으로 생각된다.

X-Ray 回折分析

Fig. 7, Fig. 8은 각 성분의 X-ray 回折分析 結果인데 Fig. 7에 나타난 바와 같이 PVA 단독의 경우 $19.6^\circ(2\theta)$ 부근에서 結晶性 peak가 있음

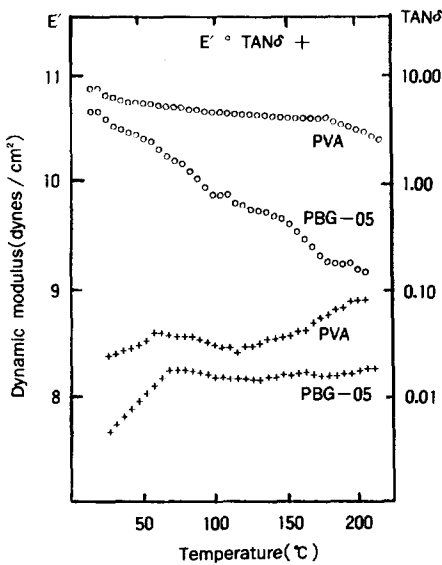


Fig. 3. Dynamic modulus and loss tangent of PVA and PBG-05 vs. temperature.

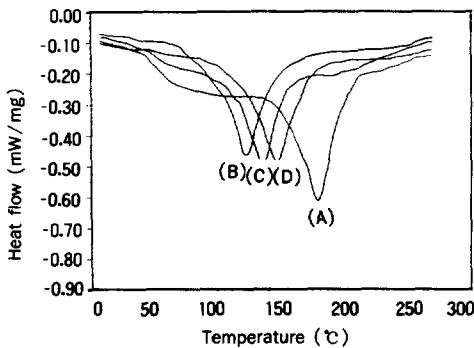


Fig. 4. DSC thermograms of each materials. (A) PVA (B) PBG-05 (C) PBG-10 (D) PBG-20.

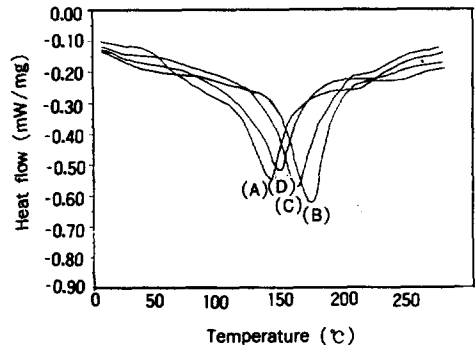


Fig. 5. DSC thermograms of PBG-05 at various annealing temperature. (A) 30°C (B) 90°C (C) 120°C (D) 150°C.

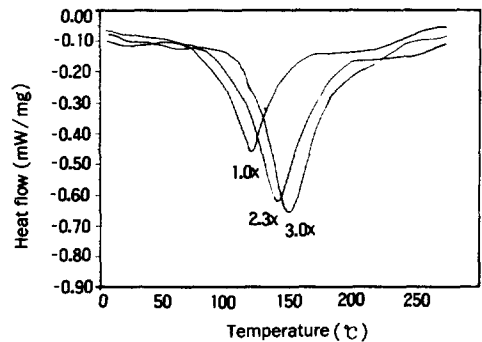


Fig. 6. DSC thermograms of PBG-05 with the draw ratios. (A) $\times 1.0$ (B) $\times 2.0$ (C) $\times 3.0$

을 알 수 있으나 PBG-10, PBG-05의 경우로 갈수록 peak의 intensity가 감소하고 있다. 이것은 PVA가 複合體를 형성하여 結晶 부분이 더욱

파괴된 것으로 서로 다른 構造를 갖는다는, 기 보고된 結果¹⁰와 같고 앞에서 설명한 바와 유사한 구조의 변화 결과로 생각된다. Fig. 8은 30,

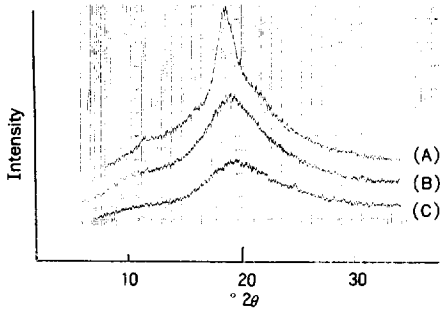


Fig. 7. X-ray diffractograms of (A) PVA, (B) PBG-10 and (C) PBG-05.

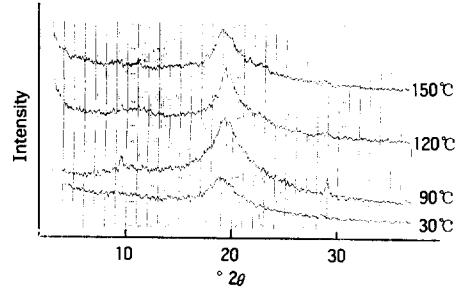


Fig. 8. X-ray diffractograms of PBG-05 at various annealing temperature. (A) 30°C (B) 90°C (C) 120°C (D) 150°C

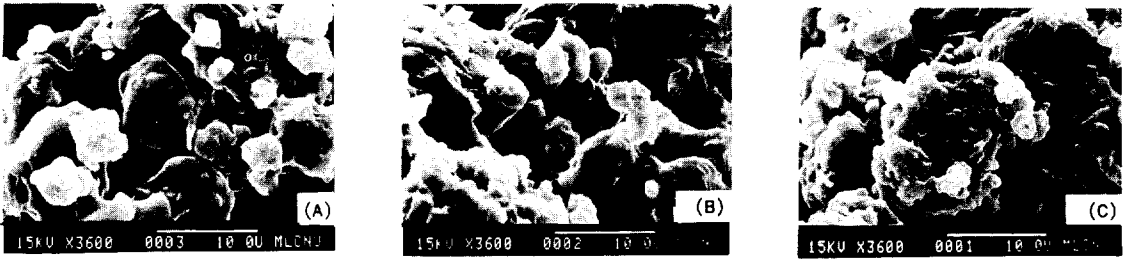


Fig. 9. SEM of (A) PBG-05, (B) PBG-10 and (C) PBG-20.

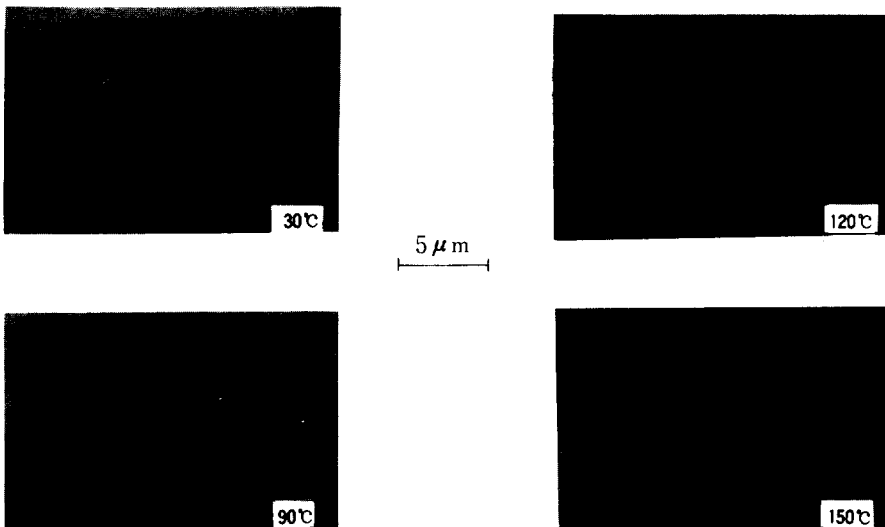


Fig. 10. SEM of PBG-05 at various annealing temperature. (A) 30°C (B) 90°C (C) 120°C (D) 150°C

90, 120, 150℃로 熱處理된 PBG-05의 X-Ray 回折分析으로 熱處理됨에 따라 peak가 shift됨을 보였고, 熱處理 온도 90℃에서 9.5° , $29^\circ(2\theta)$ 의 새로운 peak가 나타났으며, 이 peak는 120℃, 150℃로 熱處理溫度가 上昇함에 따라 intensity가 점차 소멸되었다. 이것은 熱處理됨에 따라 PVA의 T_g 인 90℃에서 結晶性이 증가됨을 알 수 있고, 또한 熱分析과 마찬가지로 $19.2^\circ(2\theta)$ 부근에서 90, 120, 150, 30℃ 順으로 PVA의 결정 peak의 크기를 보인 것 역시 熱處理 됨에 따라 PVA의 結晶性이 증가된 것으로 생각되며 이들의 결과는 DSC 測定 結果와 잘 一致함을 보여주었다.

複合體의 SEM 測定

複合體의 表面構造를 알아보기 위해서 전자현미경 사진($\times 3600$) 測定 結果를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 PBG-05의 경우 침전으로 보이는 덩어리 형태의 입자를 보였으나 PBG-20의 경우 입자와 입자 사이에 작은 구멍의 격자로 보이는 網狀構造가 있음을 알 수 있는데 이것은 分子間력의 차이로 얻어지는 결과로 사료된다. Fig. 10은 30℃에서 熱處理된 複合體 필름의 표면($\times 6000$)으로 針狀 구조의 分子鎖가 펼쳐진 상태 (a)로 존재하고 있고 90℃에서는 針狀 구조의 主鎖가 배향(b)됨을 보였으나, 열처리 온도가 T_m 에 가까울수록 結晶이 파괴된 것 (c, d)으로 생각되어 앞에서의 결과와 유사함을 보였다.

結 論

젤라틴 存在下에서 얻어진 PVA/硼砂 複合體는 단독의 PVA에 비하여 複合체를 형성하므로 PVA의 결정구조가 파괴되어 무정형의 유리상태

를 나타내고 dynamic modulus의 감소를 보였으며 또 複合體에서 PVA의 濃度가 증가함에 따라 결정구조의 변화를 보여 PVA의 결정 파괴가 감소됨을 나타냈다. 이들 複合體는 90℃에서 熱處理하였을 때 최대의 결정을 얻었으며 연신비의 증가에 따라서도 결정의 증가를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. W. O. Herrmann, E. Baum, and W. Haehnel, *U. S. Pat.*, 2,072(1937).
2. R. T. Hawkins, *U. S. Pat.*, 3,135,638(1964).
3. G. P. Colgan and J. J. Latimer, *Tappi*, **47**, 46A(1964).
4. F. Kainer, in Ref. 3, pp. 94-102.
5. S. Saito and H. Okuyama, *Kolloid Z*, **139**, 150(1954).
6. M. M. Zwick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2393 (1965).
7. H. Deuel and H. Neukom, *Macromol. Chem.*, **3**, 13(1949).
8. B. A. Beardwood and E. P. Czerwin, *Tappi*, **43**, 944(1960).
9. 김재문, 조종수, 김수경, 김명렬, *폴리머*, **8**, 243 (1984).
10. 김재문, 김명렬, 김수경, 조종수, *폴리머*, **9**, 30 (1985).
11. A. T. Y. Cheng and F. Rodrigues, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3895(1981).
12. H. Ochiai, Y. Fugino, Y. Tadokoro, and I. Murakami, *Polym. J.*, **14**, 523(1982).
13. S. Krimm, *Fortshr. Hochpolymer. Forsch*, **2**, 51(1960).