

폴리비닐알코올 수용액의 유변학적 성질에 대한 연구

김학성, 김병철

한양대학교 응용화학부 섬유고분자공학과

Dynamic rheological characterization of the aqueous polyvinyl alcohol solution in low and high concentration regimes

Hak Sung Kim, and Byoung Chul Kim

Division of Chemical Engineering, Hanyang University

#17 Haingdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

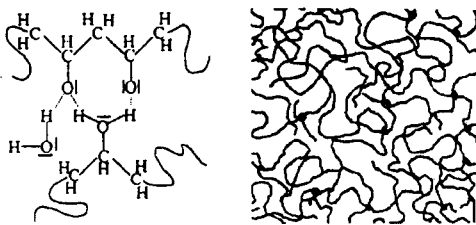
1. Introduction

폴리비닐 알코올(PVA)은 1924년 H. Haehnel 과 W. O. Herrmann이 폴리초산 비닐을 검화하여 제조되었다. PVA는 반복단위에 수용성기를 가지고 있기 때문에 다른 고분자들과는 다른 특성 및 용도에 사용되어 왔다. 이러한 특성 때문에 종이의 코팅제, 경사 가호제, 접착제, 풀, 유화제, 현탁안정제 그리고 보호 콜로이드 등으로 사용되고 있다[1].

PVA는 선형 zig-zag구조를 가지며 주쇄에 히드록시기로 인하여 강한 수소결합을 형성할 수 있다. 이런 PVA는 이러한 특성으로 인하여 고강도 고분자로의 가능성이 제기되어왔으나, 분자간 및 분자내 수소결합으로 인하여 용액을 제어하는 것이 어렵기 때문에 고강도 재료로 제조하는데 많은 어려움을 겪고 있다. 용매의 선정, 가교제의 도입 및 방사법의 변화 등을 통하여 이러한 어려움을 극복하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다[2-4].

물은 PVA에 용매로 사용하였을 경우 Scheme 1에서 볼 수 있듯이 PVA 분자쇄 간의 수소결합 형성이 촉진되어 강한 3차원적 망상구조를 형성한다. 물을 용매로 사용하였을 경우 수소결합이 촉진되어 상분리 이전에 겔화를 유도하기 때문에 투명하고 강도가 큰 겔을 형성하게 된다[5].

그동안 PVA에 대한 많은 연구가 이루어져 왔으나, 이에 대한 유변학적 특성에 대한 연구는 아직 미비하다. 본 연구에서는 PVA 수용액의 유변학적 특성에 대하여 연구하였다.



Scheme 1. 3-Dimensional network tied stable in presence of water

2. Experimentals

중합도 1700, 3300, 및 5000의 PVA를 사용하였다. 용매로는 증류수를 사용하였다. PVA 용액들의 환원점도는 우베로드 점도계를 사용하여 0.1~0.9 g/dl의 농도로 30 °C에서 측정하였다. PVA 용액의 유변학적 특성은 PVA의 중합도 및 농도별로 ARES(Advanced Rheometric Expansion System, Rheometric scientific. Co.)을 사용하여 변형률 10%, 진동수 0.1~300 rad/sec에서 측정하였다. 실험온도는 30 °C에서 질소분위기하에서 실시하였으며, plate의 직경은 50 mm이고 plate 간 간격은 0.5 mm였다.

3. Result and discussion

Fig. 1은 분자량에 따른 $[\eta]$ 를 나타낸 그래프이다. 이 값을 Mark-Houwink식 (1)을 이용하여 α 값을 구하였다.

$$[\eta] = KM^\alpha \dots\dots\dots (1)$$

이 식에서 K 는 상수, M 은 분자량이다. α 값은 체인의 상태를 알 수 있는 상수로서 그 값이 1이면 체인이 완전히 펼쳐진 상태를 갖게되며 0이면 체인이 구형을 가지게 된다. 여기서 구해진 α 값은 0.57이다. 용매를 DMSO를 사용하였을 경우 α 값은 0.73[6]인데 반하여 작은 값을 가지는 것을 볼 수 있는데 용매가 DMSO일 경우 PVA 체인은 펼쳐진 상태를 가지나 물을 용매로 사용하였을 경우 체인이 펼쳐진 conformation 보다는 구형에 가까운 상태를 가지기 때문으로 사료된다. 또한 희박용액계에서의 용액의 성질은 $[\eta]$, C^* , K_H 등의 상수를 이용하여 간접적으로 알아낼 수 있다. 이 값들은 Table. 1에 나타내었다. $[\eta]$ 값은 체인의 크기를 알 수 있는 상수이다. 중합도가 증가함에 따라 값이 커지는 것으로 보아 중합도가 증가하면서 체인의 hydrodynamic volume이 증가하는 것을 알 수 있다. C^* 은 체인이 겹쳐지거나 엉킴이 일어나기 시작하는 농도로서 식 (2)에 의해 구해진다[7].

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \dots\dots\dots(2)$$

중합도가 증가하면서 C^* 이 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 체인의 크기가 커지게 되면 좀 더 낮은 농도에서 체인이 겹쳐지거나 엉킴이 생길 수 있기 때문이다. Huggins 상수(K_H)는 식 (3)에 의해 구해진다[8].

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \dots\dots\dots(3)$$

이 값은 용매의 성질을 결정지어 주는 상수이다. 이 값이 0.52보다 작은 값을 가지면 용매는 고분자 체인을 크게 하는 양용매이며, 0.52를 가지게 되면 체인을 unperturbed 상태를 갖게 하는 θ -용매이며, 0.8과 1.3 사이의 값을 가지게 되면 체인을 contaction 시키는 음용매이다[7]. 세가지 중합도 모두 0.52이하의 값을 가지는 것으로 보아 물은 PVA에 대하여 양용매인 것을 알 수 있다.

PVA 수용액의 농도가 증가할수록 PVA분자간 엉킴은 일어나게 된다. 그러므로 고농도영역에서는 희박용액과는 다른 유변학적 특성을 나타낸다. Fig. 2(a)는 중합도 1700, 3300 및 5000의 PVA를 물에 10 wt%의 농도로 용해한 용액들의 진동수(ω)에 따른 동적점도(η' : dynamic viscosity)를 나타낸 그래프이다. 중합도 1700의 PVA를 사용한 용액은 측정된 넓은 영역의 진동수에서 Newtonian 거동을 나타내며 PVA의 중합도가 증가함에 따라 PVA 수용액의 체로전단점도는 증가하고 특히 약 10 rad/sec 부근에서 전단박화거동을 나타낸다. 또한 PVA의 중합도가 증가할수록 낮은 전단영역에서 더욱 확실한 전단박화현상을 나타낸다. Fig. 2(b)은 다양한 PVA 농도에서 측정된 동적점도의 변화를 진동수에 따라 나타낸 것으로 PVA의 농도가 증가함에 따라 PVA 수용액의 체로전단점도는 증가하고 더욱 낮은 진동수에서 전단박화현상이 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 PVA의 중합도 및 농도가 증가함에 따라 분자엉킴밀도가 증가되어 분자내 및 분자간 상호작용 즉, 수소결합이 더욱 강하게 작용하는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 PVA 수용액계의 특성을 알아보기 위하여 Cole-Cole plot을 나타내었다. 모든 조건에서 초기에는 아주 낮은 기울기를 보이다 진동수가 증가함에 따라 기울기가 2에 가까워지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 초기에 불균일계를 이루다가 진동수가 증가함에 따라 점차 균일계로 가고 있는 것으로 볼 수 있다. 특히

낮은 분자량 및 낮은 농도에서 초기의 불균일 효과는 더욱 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이런 현상은 초기에 물과 PVA분자가 쉽게 가구조를 형성하고 있다 전단을 받으면서 이 가구조가 붕괴되면서 균일한 용액계로 되면서 생기는 현상으로 추정된다.

Fig. 4는 진동수에 따른 손실탄젠트($\tan \delta$)를 나타낸 것이다. 모든 값이 초기에는 값이 증가하다가 어느 일정 진동수부터는 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히 분자량과 농도가 증가하면 낮은 진동수에서 감소하는 점이 나타나는 것을 볼 수 있다. 낮은 분자량과 농도에서 분자간 수소결합으로 더 강한 가구조를 형성한다고 추정할 수 있다. Winter[9]에 의하면 $\tan \delta$ 가 1이 되는 점($G' = G''$)은 겔화가 되는 점으로 정의하였다. 이것으로 보아 겔화는 보다 높은 농도 및 분자량에서 쉽게 되는 것으로 볼 수 있다.

5. References

- 1) I. Sakurada, *Polyvinyl alcohol Fibers*, Marcel Dekker Inc, (1985).
- 2) D. T. Grubb and F. R. Kearney, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 695 (1990).
- 3) R. Schellekens and C. Bastiaansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 2311 (1991).
- 4) K. S. Hwang, C. A. Lin, and C. H. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1181 (1994).
- 5) 玄丞然, *高分子加工*, 39, 304, (1990).
- 6) H. S. Kim, D. W. Chae, K. Y.Lim, and B. C. Kim, *Proceeding of 2001 KSR Spring Annual Meeting*, 7 (2001).
- 7) P. D. Hong, C. M. Chou, and C. H. He, *Polymer*, 42, 6105 (2001).
- 8) L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, New York, 2000, Chap. 3.
- 9) H. H. Winter and F. Chambon, *J. Rheol.*, 30, 367 (1986).

Table 1. Values of $[\eta]$, C^* , and K_H of aqueous PVA solutions

| DP | 1700 | 3300 | 5000 |
|----------|------|------|------|
| $[\eta]$ | 0.77 | 1.24 | 1.41 |
| C^* | 1.64 | 0.8 | 0.7 |
| K_H | 0.44 | 0.46 | 0.59 |

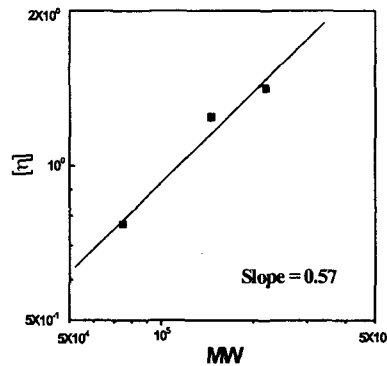


Figure 1. Plot of intrinsic viscosity against molecular weight at 30 °C.

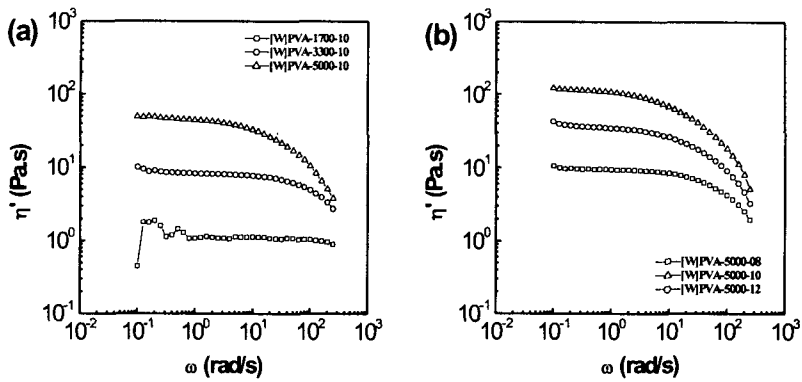


Figure 2. Dynamic viscosity (η') curve for various (a) DP of PVA (b) concentration of aqueous PVA solutions with frequency (ω) at 30 °C.

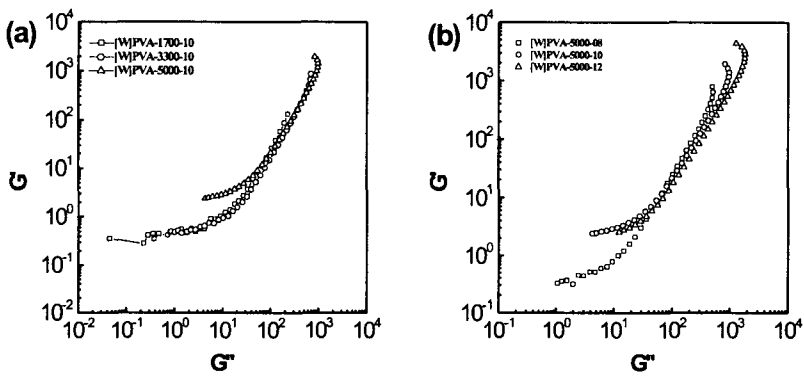


Figure 3. Plot of storage modulus (G') against loss modulus (G'') for various (a) DP of PVA (b) concentration of PVA at 30 °C.

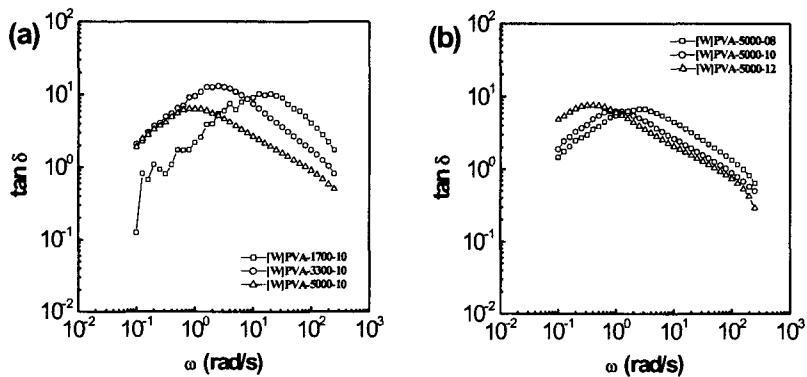


Figure 4. Plot of loss tangent ($\tan \delta$) vs frequency (ω) for various (a) DP of PVA (b) concentration at 30 °C.