

# 디메틸설폭사이드와 에탄올 혼합용매에 용해된 폴리비닐알코올 용액의 유변학적 성질에 대한 연구

김학성, 김병철

한양대학교 응용화학부 섬유고분자공학과

## The study on the rheological properties the solution of polyvinyl alcohol(PVA) in dimethylsulfoxide(DMSO) and Ethanol(EtOH) mixed solvents

H. S. Kim, and B. C. Kim

*Division of Chemical Engineering, Hanyang University  
#17 Haengdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea*

### 1. 서론

Poly(vinyl alcohol)(PVA)는 1924년 W. O. Herrmann과 W. Haehnel이 poly(vinyl esters)를 caustic soda 용액에서 비누화하여 합성한 뒤 많은 연구 및 사용되어지고 있는 고분자이다. 환경친화적이고, 인체에 무해하여 인공관절, 콘택트 렌즈 등에 이용이 되고 있다. 특히 구조가 선형적이고 zig-zag구조를 가지기 때문에 고강도, 고탄성을 갖는 섬유의 제조가 가능한 소재이다[1].

PVA섬유의 제조는 용매를 이용한 습식방사 및 겔방사로 섬유를 제조한다. PVA 방사에서 용매의 선택은 PVA섬유의 물리적 성질에 많은 영향을 미친다. 일반적으로 PVA의 용매로서는 물, diethylenetriamine, dimethyl sulfoxide(DMSO), formamide, dimethylformamide, 그리고 hexamethylphosphoric triamide등이 양용매로서 알려져 있으며 이에 대한 연구는 최근 많이 이루어지고 있다[2]. 최근 DMSO의 경우 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 DMSO 단독으로 사용하거나, 물 등의 다른 용매와 혼합하여 사용되어지고 있다. 혼합되어지는 용매로서는 대부분이 PVA에 대한 양용매를 사용하였다. 그러나 본 연구에서는 비용매로 알려진 Ethanol(EtOH)를 DMSO에 혼합하여 혼합용매를 제조한 뒤, PVA를 이 혼합용매에 용해하여 희박용액에서의 거동과 고농도 영역에서의 유변학적 특성을 고찰하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 PVA 용액의 제조

효성에서 제공받은 PVA(DP 5000, 검화도 : 99%)를 사용하였으며, 용매는 DMSO(Aldrich. Co.)와 EtOH(Aldrich Co.)를 사용하였다. PVA용액의 용해온도는 74 °C이며, 용융시간은 2시간으로 질소가스하에서 하였다. 용액제조 전 PVA는 진공오븐에서 24시

간 건조하였다.

### 2.2 유변학적 성질 분석

희박용액에서의 점도는 Ubbelohde viscometer(Schott Co.)를 사용하였다. 희박용액의 농도는 0.1~0.9 g/dL로 하였다. PVA 용액의 유변학적 성질은 ARES(Advanced Rheological Expansion System, Rheometric Scientific Co.)를 사용하여 변형률 10%, 진동수 0.05~500 rad/sec에서 측정하였다. 실험온도는 30 °C에서 질소분위기하에서 실시하였으며, plate의 직경은 50 mm이고 plate간 간격은 1.0 mm로 하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

고분자 용액은 낮은 농도에서 다음과 같이 세가지 영역을 보인다. 고분자 체인이 다른 분자의 영향을 받지 않는 영역, 분자간 hydrodynamic screening은 일어나지만 분자간 꼬임이 일어나지 않는 영역, 그리고 고분자 체인이 overlapping 되면서 꼬임이 생기는 영역의 세가지로 나눌 수 있다. 이러한 영역은  $[\eta]C$  값을 통해 구분될 수 있다. 첫 번째 영역은 희박용액으로  $[\eta]C$  값이 1보다 작으며, 두 번째 영역은  $[\eta]C$  값이 1과 4사이에 있으며, 마지막 영역은  $[\eta]C$  값이 4보다 크다[3]. 이러한 세가지 영역의 구분은 갑작스럽게 일어나지 않고 점진적으로 일어난다. 이러한 영역을 구분하는 임계농도에 대한 많은 연구가 이루어지고 이에 대한 여러 가지 식이 제시되었다[4].

그동안 연구에 따르면 고분자 체인이 어떤 모습을 가지더라도  $C^*$ 는 분자의 디멘전이 커지면 작아지는 것을 알 수 있으며, 또한  $[\eta]$ 값을 통해 체인 디멘전에 대한 정보를 구할 수 있다. 허긴스 상수( $K_H$ )를 통하여 고분자 용매의 세기에 대한 정보를 알 수 있다. 이 값이 0.52보다 작으면 고분자 체인을 팽창시키는 양용매이고, 0.52를 가지면 고분자 체인이 unperturbed 상태를 가지는 theta 용매이며, 0.8과 1.3 사이의 값을 가지면 고분자 체인을 응집시키거나 수축시키는 음용매이다.  $[\eta]$ 과  $K_H$ 는 허긴스식(1)으로 구하였다. 체인 overlapping 농도( $C^*$ )은 Hong등의 식(2)을 사용하여 구하였다[5].

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \text{ -----(1)}$$

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

DMSO와 EtOH의 혼합용매를 용매로 하여 중합도 5000의 PVA를 용해하여 만든 용액의 성질을 표 1에 나타내었다. 용해온도는 74 °C에서 1시간 용해하여 용액을 제조하였다. DMSO와 물의 혼합용매에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으나[6], DMSO와 EtOH의 혼합용매에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 물은 PVA를 용해시킬 수 있으나, EtOH의 경우 PVA에 대하여 비용매이다[7]. DMSO와 EtOH의 혼합용매는 EtOH를 상대적으로 소량의 무게를 사용하였다.

DMSO와 EtOH를 95/5의 무게비로 사용한 용매에 용해된 PVA의 경우 가장 큰  $[\eta]$ 과 낮은  $C^*$  및  $K_H$ 를 갖는다. 이 조성에서 가장 큰 hydrodynamic volume을 가지며, 가장 잘 용해될 것으로 추정된다.

그림 1은 상대점도를  $[\eta]C$  값에 대한 log그래프이다. 95/5의 경우 가장 낮은 농도에서 변곡점이 생기는 것을 관찰 할 수 있다. EtOH의 작용이 PVA/DMSO 계에 많은

영향을 미치는 것으로 사료된다.

그림 2는 중합도 5000의 PVA를 DMSO/EtOH의 혼합용매에 8wt%로 녹인 용액의 동적점도를 나타낸 그래프이다. EtOH를 소량첨가(EtOH<10)한 경우 대부분 비슷한 거동을 나타내는 것을 볼 수 있다. 그러나 EtOH의 첨가량이 증가함에 따라 lower Newtonian 거동은 보이지 않고 낮은 영역부터 전단박화현상을 보인다.

그림 3은 8 wt% PVA 용액의 저장탄성율( $G'$ )을 나타낸 그래프이다. 위의 동적점도와 비슷한 경향을 보인다. EtOH의 첨가량이 증가함에 따라 균일계를 이루지 못하는 것을 볼 수 있다. 이것에 영향을 보기 위하여 그림 4에 Cole-cole plot을 나타내었다. EtOH의 첨가량이 증가함에 따라 기울기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 EtOH가 많아지면서 용액계가 불균일계로 변하고 있는 것으로 추정할 수 있다. 특히 80/20의 경우 그 거동이 매우 특이한 것을 관찰할 수 있다. EtOH가 PVA에 대해서 비용매이기 때문에 EtOH의 첨가량이 증가함에 따라 DMSO가 용해된 PVA에 대해 작용하는 것이 많아지기 때문이라고 사료된다.

그림 5는 PVA/DMSO/EtOH 용액의 손실탄젠트( $\tan\delta$ ) 값을 나타낸 그래프이다. 손실탄젠트 값은 EtOH의 양이 증가함에 따라 고체의 특성을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 EtOH의 양이 많아지면서 PVA 용액의 겔화에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

낮은 농도에서 적당한 양(5 wt%)의 EtOH의 첨가는 PVA 체인 디멘전의 증가에 많은 영향을 미친다. 그러나 농도가 증가함에 따라 EtOH이 증가함에 따라 PVA 용액의 겔화에 많은 영향을 미치는 것으로 추정된다.

#### 4. 참고문헌

- 1) I.Sakurada, *Polyvinyl alcohol Fibers*, Marcel Dekker Inc, (1985).
- 2) E.S.Wilks, *Industrial Polymers Handbook*, Wiley-VCH, (2001).
- 3) P.D.Hong, C.M.Chou, and C.H.He, *Polymer*, **42**, 6105(2001).
- 4) H.Fujuta, *Polymer Solutions*, Elsevier, (1990).
- 5) L.H.Sperling, *Introduction to Physical polymer science*, New York:Wiley, (2000).
- 6) W.I.Cha, S.H.Hyon, and Y.Ikada, *J.Polym.Sci.Polym.Phys.Ed.*, **32**, 297(1994).
- 7) J.E.Mark, *Polymer Data HAndbook*, Mark, (1998).

Table. 1 The value of  $[\eta]$ ,  $C^*$ , and  $K_H$  of various PVA solutions in DMSO and EtOH mixed solvents.

DMSO/Ethanol	100/0	99/1	97/3	95/5	90/10	80/20
$[\eta]$	2.93	3.3	3.32	3.62	3.18	2.8
$C^*$	0.34	0.3	0.3	0.27	0.31	0.35
$K_H$	0.45	0.46	0.41	0.3	0.42	0.47

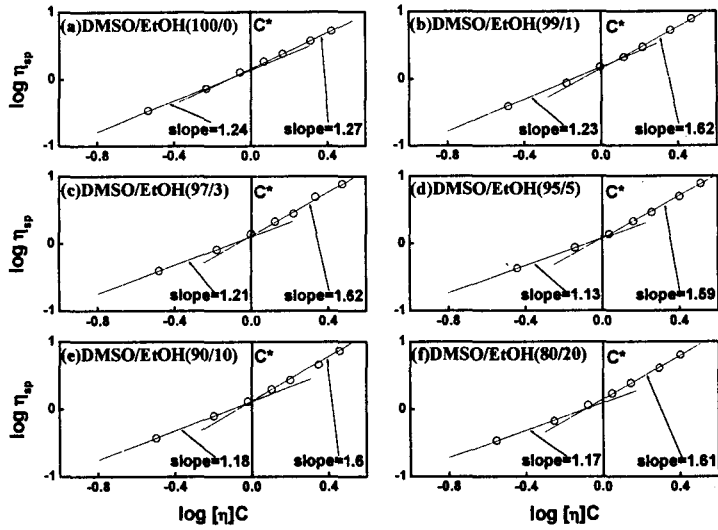


Figure 1. log-log plot of  $\eta_{sp}$  and  $[\eta]C$

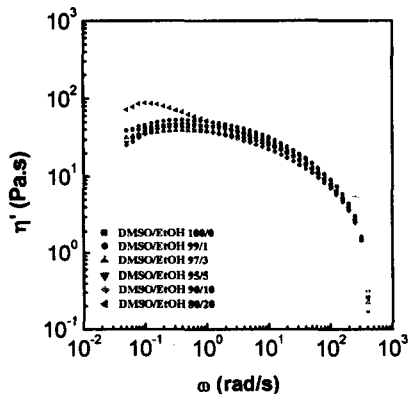


Figure 2. Dynamic viscosity( $\eta'$ ) curve for PVA solutions in DMSO and EtOH with frequency( $\omega$ ) at 30 °C.

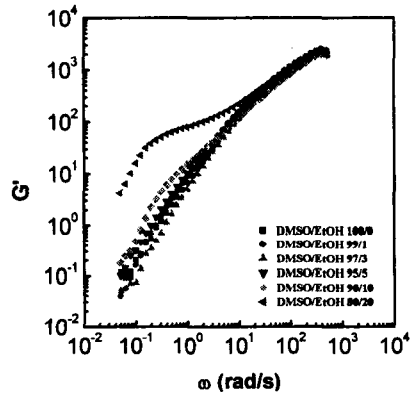


Figure 3. Storage modulus( $G'$ ) curve for PVA solutions in DMSO and EtOH with frequency( $\omega$ ) at 30 °C.

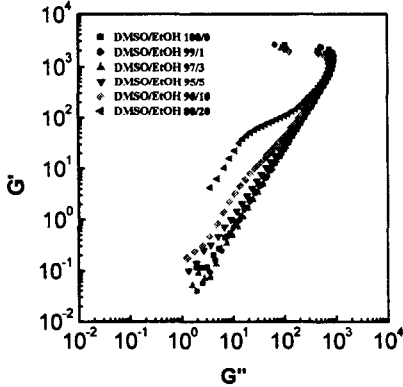


Figure 4. Storage modulus( $G'$ ) and loss modulus( $G''$ ) for PVA solutions in DMSO and EtOH with frequency( $\omega$ ) at 30 °C.

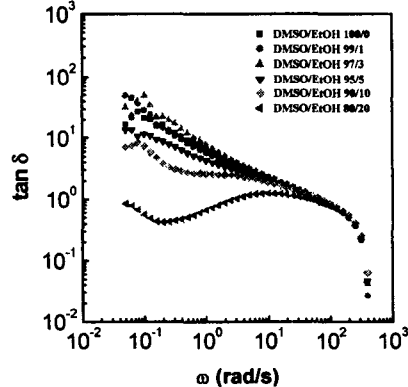


Figure 5. Plot of loss tangent( $\tan \delta$ ) vs frequency( $\omega$ ) for PVA solutions in DMSO and EtOH with frequency( $\omega$ ) at 30 °C.