

수용액 상태에서 요드화한 폴리비닐알코올 분말의 용융가공에 의한 필름성형

임현희, 신은주, 이양현
동아대학교 의상 섬유학부

Preparation of Poly(vinyl Alcohol) Film by Melt Process Using Powder Iodinated at Aqueous Solution

Hyun-Hee Lim, Eun-Joo Shin and Yang-Hun Lee
Department of Fashion and Textiles, Dong-A University, Pusan, Korea

1. 서론

폴리비닐알코올(PVA)은 -OH기에 의한 강력한 분자간 및 분자내 수소결합으로 인해 결정화가 잘되고 유리전이온도(T_g) 및 용점(T_m)이 높다는 장점을 가지지만, 같은 이유로 가공성이 좋지 못하다는 문제점을 지니고 있어, 선상 고분자임에도 불구하고 용융가공이 불가능하여 거의 대부분 용액가공을 이용하고 있어 가공성에 제한을 받는다[1]. 그러나 비결정영역 뿐 만 아니라 결정영역까지 침투할 수 있다고 알려진 요드를 가소제로 사용하면 고분자 분자들 사이의 간격을 넓히고 분자간 결합을 약화시킴으로써 T_g 뿐 아니라 T_m 도 저하시킬 가능성이 있다.

실제로 Lee등[2,3]은 분말상태의 나일론 6에 다량의 요드를 흡착시킨 복합체를 이용하여 나일론 6의 용융가공온도(250°C)보다 훨씬 낮은 온도(185°C)에서 용융프레스하여 필름을 성형하는 새로운 요드화 필름의 제조법을 제시하고, 이 성형전 요드화 필름은 거의 무정형 상태로서 매우 유연한 성질을 나타낸다고 보고한 바 있다. 이러한 연구 결과를 토대로 Shin등[4]은 PVA 수용액에 I_2/KI 를 PVA에 대하여 150wt%까지 첨가한 후 캐스팅하여 필름을 성형한 결과, I_2/KI 흡착량 125wt% 이상에서 거의 무정형 필름이 얻어졌다고 보고하였다. 이것은, 다량의 요드를 흡착한 성형전 요드화 PVA는 용융 온도가 최대한 낮아지게 되어서 용융가공의 가능성이 매우 높다는 것을 의미하는 것이다.

따라서 본 연구에서는 10wt% PVA수용액에 요드를 흡착시켜 제조한 PVA-요드 복합체 분말을 원료로 용융가공의 가능성을 확인해 보고자 하였다. 즉, 일정 농도의 PVA 수용액에 I_2/KI 를 첨가한 후 고화시키고 이를 분말화 한 후, 흡습량 및 온도를 달리해가면서 용융가공에 의한 필름을 제조였다. 그리고 요드제거 전·후의 구조를 열중량분석(TG), X-선 회절분석, 시차주사열량분석(DSC) 및 밀도측정 등을 통하여 살펴보았다

2. 실험

원료분말준비; 10wt% PVA(DP=1750, KURARE Chem. Co., Japan)와 소정량의 I_2/KI (1:2)를 함유한 60°C의 수용액을 제조한 후 실온에서 24시간 방치하여 완전히 고화시

켰다. 이를 P₂O₅가 든 데시게이터 안에서 충분히 건조시킨 후 분쇄하여 필름 제조를 위한 원료로 사용하였다.

원료분말의 흡습량 조절; 황산법으로 상대습도가 50, 65, 80%가 되도록 각각 조절된 밀폐 용기 내에서 원료분말을 일주일 이상 컨디셔닝한 후 필름제작에 이용하였다.

필름제조; 필름은 Carver계 Hydraulic-Press 4122 및 0.1mm 두께의 테프론 판으로 제작한 10×10cm 크기의 몰드를 이용하여 제조하였다. 이때 온도는 예비 실험을 통하여 필름 성형이 가능한 온도로 확인된 80~130°C 범위에서 5°C 간격으로 달리하였다. 이렇게 제조된 필름은 P₂O₅가 든 데시게이터 안에 보관하였다.

요드제거; 제조된 필름을 35°C의 7wt% sodium thiosulfate와 15wt% ethylene glycol 혼합수용액을 이용하여 요드가 완전히 제거될 때까지 침지시킨 다음, 자연건조시켜 P₂O₅가 든 데시게이터 안에 보관하였다.

특성분석; 열중량분석(TGA 2950, TA, USA), X-선 회절분석(D/max-III-A, Rigaku, Japan), 시차주사열량분석(DSC 2910, TA, USA)을 이용하여 실시하였고, 요드제거 후 밀도구배관(DC-4, Techne, England)법으로 밀도측정 및 결정화도를 산출하여 결정성의 변화를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

필름성형 결과; Table 1에서보면, 전반적으로 80~130°C 범위에서 용융가공에 의한 성형이 가능하였으며, 성형 가능 최저온도는 I₂/KI흡착량 150wt%에서 가장 낮고 300wt%에서 가장 높게 나타났다. 이와 같이 용융성형이 가능하게 된 것은 수용액 상태에서 요드화 시킨 원료분말의 구조가 거의 무정형 상태일 뿐 아니라 요드가 PVA 분자간 결합력을 파괴하고 가소제 역할을 함으로써 용융온도가 최대한 낮아졌기 때문이라 생각되며, I₂/KI 흡착량이 많을수록 결정성이 약해지고 가소제적 역할이 증대됨에 따라 용융가능온도가 낮아진 반면, 300wt%의 경우 오히려 가공성이 저하되었다. 이것은 PVA 분자들간에 존재하는 필요 이상으로 많은 요드가 분자들 간의 접근을 방해하여 필름형성을 위한 분자들간의 얽힘(entanglement)을 어렵게 하였기 때문이라 추측된다. 그리고 동일한 I₂/KI 흡착량에서는 수분율이 높을수록 낮게 나타난 것은, 수분의 가소제적 역할이 첨가되었기 때문이라 생각된다. 특히, I₂/KI 흡착량 300wt%, 상

Table1. The moisture regain and the lowest temperature at which the preparation of film by melt-press is available.

Relative humidity (%)	Weight gain (%)	Moisture regain (%)	Lowest temperature (°C)
50	100	6.45	130
	150	4.40	130
	300	0	*
65	100	16.3	95
	150	14.5	90
	300	7.10	110
80	100	19.2	85
	150	17.5	80
	300	13.6	100

* film formation was not available

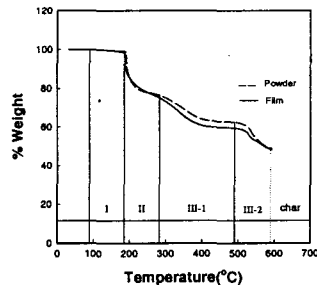


Figure 1. A zone classification of TG curves for the powder and film with 100% weight gain by I₂/KI.

대습도 50%인 경우는 수분율은 0이고, 용융성형이 불가능한 것으로 나타났다.

요드제거 전 필름의 구조; Figure 1은 성형 전·후의 요드흡착상태 변화 여부를 살펴 보기 위한 것으로 TG결과는 큰 차이를 나타내지 않았다. 이 결과로 용융 성형 과정을 통하여 요드흡착상태의 큰 변화는 없음을 알 수 있다. Figure 2는 I₂/KI 흡착량별 필름의 TG 결과를 나타낸 것으로, I₂/KI 흡착량이 많을수록 최종잔류량이 증가하였는데 이것은 상대습도(수분율)가 낮아서 가공온도가 높을수록 -OH기 분해를 나타내는 II단계 감량이 감소하는 것으로 생각된다. Figure 3은 미처리 PVA 필름과 원료분말의 X-선 회절결과를 나타낸 것으로, 미처리 PVA 필름에 비해 원료분말은 전반적으로 회절 피크가 훨씬 약하게 나타나서 결정성이 감소함을 알 수 있으며, 그 경향은 I₂/KI 흡착량이 많을수록 더욱 심하게 나타났고, 300wt%에서는 완전히 무정형 상태를 나타내었다. Figure 4는 상대습도별 I₂/KI 흡착량별 필름의 X-선 회절결과를 나타낸 것으로 원료분말에서는 I₂/KI 흡착량이 상대적으로 적을 때 약하기는 하지만 결정성을 나타내었음에도 불구하고 용융 성형된 필름에서는 무정형 상태를 나타낸 것은, 용융상태에서 필름이 성형되는 과정은 수용액으로부터 원료분말이 형성되는 과정보다 고화 속도가 빠르고 분자간 얽힘이 많아서 결정화가 더욱 어렵기 때문이라 생각된다.

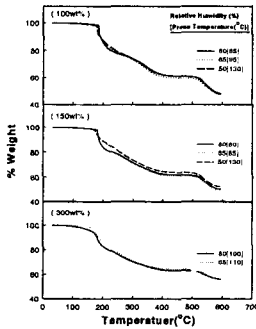


Figure 2. The TG curves of the films prepared from the powders with weight gains of 100, 150, and 300% conditioned at various RHs.

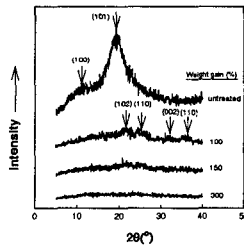


Figure 3. The X-ray diffraction scans of the untreated film and the powders with various weight gains by I₂/KI.

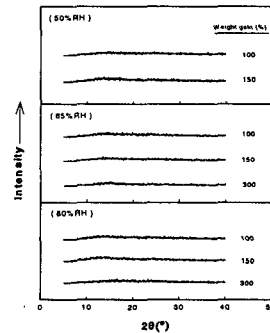


Figure 4. The X-ray diffraction scans of the films prepared from the powders with various weight gains conditioned at 50, 65, and 80% RH.

Figure 5는 미처리 PVA 필름과 원료분말의 DSC 결과를 나타낸 것이다. PVA 필름의 DSC 곡선은 결정용융 및 -OH 분해를 나타내는 흡열피크들을 230, 270°C에서 각각 나타내었으며, 원료분말은 170°C에서 결정화 피크로 판단되는 sharp한 발열피크와 뒤이어 결정용융피크와 -OH 분해피크로 보이는 이중의 흡열피크를 broad하게 나타내었다. 이와 같이 승온과정에서 결정화 피크를 나타내는 것은 원료분말이 거의 무정형 상태로서 분자 운동성이 매우 좋기 때문이라 생각된다. 그리고 I₂/KI 흡착량이 증가할수록 결정화온도와 용융온도가 낮아지고 각 피크의 강도는 약해지는 경향을 나타냈는데, 이것은 분말 내의 요드량이 증가할수록 분자의 운동성이 더욱 좋아져서 더 낮은 온도에서 결정화가 가능하지만 형성된 결정은 더욱 이완된 상태이기 때문이라 여겨진다. Figure 6은 상대습도 50, 65, 80%에서의 I₂/KI 흡착량별 필름의 DSC 결과를 나타낸 것이다. 전반적으로 원료분말의 DSC 결과와 마찬가지로 I₂/KI 흡착량이 증가할수록 결정화온도와 용융온도가 낮아지고, 각 피크의 강도도 낮아지는 것으로 나타났다. 한편, 상대습도에 따른 차이는 뚜렷한 경향을 보이지는 않았으나 50% RH 경우에 각 피크의 강도가 유난히 약한 것을 알 수 있는데, 이는

상대습도 자체의 영향으로 보기보다는 상대적으로 높은 성형온도(130°C)때문이라 보아야 할 것 같다.

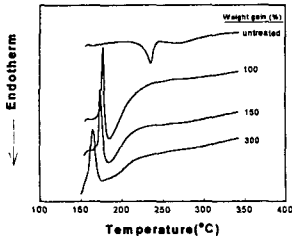


Figure 5. The DSC thermograms of the untreated film and the powders with various weight gains by I₂/KI.

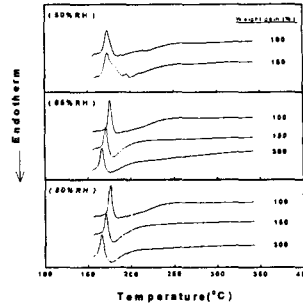


Figure 6. The DSC thermograms of the films prepared from the powders with various weight gains conditioned at 50, 65, and 80% RH.

요드제거 후 필름의 구조; Figure 7은 분말 및 필름의 요드제거 후 X-선 회절 결과를 나타낸 것인데 분말과 필름 모두 PVA 고유결정의 특성피크를 나타내어 요드제거 전의 상태와 관계없이 PVA 고유 구조로 돌아옴을 알 수 있었다. Table 2에는 요드제거 후의 분말 및 필름들의 밀도와 결정화도를 나타내었다. 분말보다 필름의 결정화도가 낮았고, 필름 중에서도 50% RH에서 컨디셔닝 되었던 원료로 고온에서 가공된 필름들은 상대적으로 더 낮은 결정화도를 나타내었다.

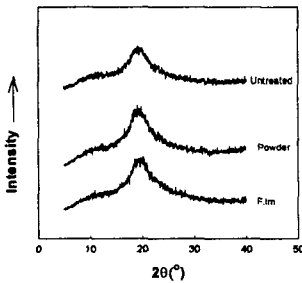


Figure 7. The X-ray diffraction scans of the untreated film, the powder and film obtained by deiodination of powder and film with 100% weight gain by I₂/KI.

Table 2. The density and the degree of crystallinity of PVA powders and films obtained by deiodination of the powders with various weight gains by I₂/KI and the films prepared from the powders conditioned at 50, 65, 80%RH.

Sample	Relative humidity (%)	Weight gain (%)	Density (g/cm ³)	Degree of crystallinity (%)
Powder		100	1.2979	36.4
		150	1.2967	38.0
		300	*	*
Film	50	100	1.2852	21.3
		150	1.2858	22.1
		300	**	**
	65	100	1.2899	27.5
		150	1.2916	29.7
		300	1.2905	28.3
80	100	1.2863	22.8	
	150	1.2905	28.3	
	300	1.2879	24.9	

* film was dissolved in water during deiodination

** film formation was not available

참고문헌

[1] Ichiro Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", pp147-208, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1985.
 [2] 강영아 · 이양현 · 최석철, 요드처리된 나일론 6필름의 구조 및 연신성(I)-성형 전·후에 요드처리된 필름의 요드흡착상태-, 한국섬유공학회지, 34, 2, 90-96(1997).
 [3] 강영아 · 이양현, 35, 52 (1998). 요드처리된 나일론 6필름의 구조 및 연신성(II)-성형 전·후에 요드처리된 필름의 결정구조 및 연신성-, 한국섬유공학회지, 35, 1, 52-60(1998)
 [4] 신은주 · 최석철 · 이양현, 요드화된 폴리비닐알코올 필름의 열분석, 한국섬유공학회지, 37, 6, 316-323(2000)