

연신된 폴리비닐알코올-요드 복합체 필름의 요드제거에 관한 연구

손현식, 신은주, 이양현
동아대학교 의상섬유학부 섬유공학전공

Study on Deiodination of Drawn Polyvinyl Alcohol-Iodine Complex Films

Hyun Sik Son, Eun Joo Shin, Yang Hun Lee
Division of Fashion and Textiles, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

1. 서론

Polyvinyl Alcohol(PVA)와 같이 분자간 결합력이 큰 극성고분자에 극성의 가소제를 도입하여 가역적 가소화기법을 이용하여 비결정영역뿐만 아니라 결정영역까지도 가소화시켜 연신성을 개선시키고자 하는 연구가 일부 이루어져 왔다. 특히 요드는 극성고분자의 비결정 영역뿐만 아니라 결정영역까지 침투한다는 사실이 밝혀지면서 PVA의 요드 처리에 대한 연구가 많이 이루어져왔다[1-3].

그러나 지금까지의 연구에서는 대부분 필름이나 섬유와 같이 성형가공된 상태에서, 즉 결정화가 이루어진 후에 요드화를 시켰기 때문에 그 응용범위나 연구에 있어서 한계를 지니고 있다고 할 수 있다. 따라서 본 연구진에서는 요드화의 시점을 달리하여 성형 전 요드화 필름을 제조하여 구조 및 물성을 살펴본 바 있다[4-6]. 이렇게 성형된 필름들은 고체 상태로 I₂/KI 수용액에 침지시키는 이전의 방법과는 달리 요드 흡착량이 거의 한계를 갖지 않아 PVA의 결정화뿐만 아니라 분자간의 얽힘도 최소화시킬 수 있는 가능성이 매우 높는데, 실제로 I₂/KI 흡착량 125% 이상에서는 무정형 필름이 얻어졌다[5].

한편, 나일론 6의 연구에서, 요드화 상태의 구조뿐만 아니라 요드제거 후의 구조에 관한 연구가 일부 이루어져, α -결정상태이던 것이 요드화 및 요드 제거 후에는 γ -결정상태로 전이된다는 사실[7]과 요드 제거 조건에 따라 결정형태가 달라진다는 보고[8]가 나와있다. 그러나 PVA의 경우에는 요드 제거 후에는 요드화 이전과 같은 결정구조로 돌아온다는 사실을 X-선 회절 분석에 의하여 간단하게 확인한 Choi 등[3]의 연구를 제외하고는 요드 제거 후의 구조에 관한 연구 및 본 연구원의 복합체 필름의 결정유무에 관계없이 요드 제거 시 PVA 결정을 나타낸다는 보고[5-6] 정도가 있다.

요드화된 고분자에서 요드를 제거할 때는 일반적으로 sodium thiosulfate 수용액을 이용하는데, PVA의 경우는 친수성이 매우 크기 때문에 sodium thiosulfate 수용액은 요드 제거 과정에서 심한 팽윤이 발생하는 문제점이 있다. 특히 성형 전 요드화된 필름의 경우 분자간 얽힘이 적어 요드제거시 팽윤현상이 두드러져, 요드 흡착량이 많은 경우에는 요드제거 후 필름형성이 불가능한 경우도 발생하였다[6]. 그리고 요드화된 필름으로 연신한 후 요드를 제거시킬 때에도 팽윤으로 인하여 분자쇄가 일부 흐트러질 우려도 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 최소화시키기 위해 일반적으로 요드를 제거할 때 사용하는 sodium thiosulfate 수용액에서 용매를 100% 물대신 에틸렌글리콜을 일정량 혼합시켜가면서 요드를 제거하는 방법과 본 연구진에 의하여 새롭게 도입한 N-methylformamide 용액으로 요드를 제거하는 방법을 병행하면서 요드 제거 후의 결정성과 배향도 변화를 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

PVA(日本合成化學(株))는 중합도 1850인 분말을 사용하였으며, Ethylene glycol(EG), Sodium thiosulfate, N-Methylformamide, Iodine 그리고 Potassium iodide 등은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2. 필름 제조 및 연신

필름제조 : 10 wt% PVA수용액을 만들고, 여기에 PVA양에 대하여 100, 150 wt%가 되도록 I₂/KI 양을 조정하여 각각 첨가한 후, 60℃로 유지하면서 평면 유리판 위에 부어 24시간 동안 방치하는 방법으로 캐스팅을 실시하여 성형 전 요드화된 폴리비닐알코올 필름을 제조하였다.

연신 : 온도조절이 가능한 챔버(chamber)를 부착한 Shimadzu제의 AGS-500D Autograph를 이용하여 20℃ 하에서 10mm/min의 속도로 인장실험을 실시하여 필름의 연신성을 검토하였다. 이 때 연신온도는 T_g가 20℃ 부근에서 나타난 동적점탄성 결과를 토대로 20℃로 채택하였다.

2.3 요드제거

시료를 EG/Water(50/50)의 혼합 용액과 100% N-methylformamide용액에 대하여 sodium thiosulfate의 농도를 10%로 유지한 상태에서, 20℃에서 연신된 필름(λ=5)을 정상상태로 침지시켜 요드를 제거하였다.

2.4 특성분석

DSC: TA제의 DSC 2910을 이용하여 질소 분위기 하에서 각 시료에 대한 DSC분석을 승온온도 20℃/min로 실시하였다.

복굴절을 측정: Leica제의 MPS 30 편광현미경으로 Tilting Compensator K를 이용하여 시료의 광로차 γ (nm)를 구하여 다음 식에 의하여 복굴절을 Δn을 산출하였다.

$$\Delta n = \frac{\gamma}{d} \quad d: \text{필름의 두께}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 복합체 필름의 연신성

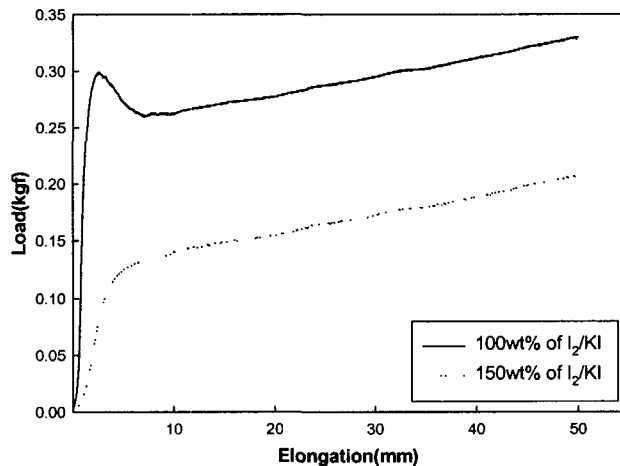


Figure 1. The load-elongation curves of PVA-iodine complex films at 20℃

Figure 1은 미연신 PVA-요드 복합체 필름에 대한 하중-신장 곡선을 나타낸 것이다. I₂/KI 함유량 150wt% 경우가 100wt%보다 응력값이 작은 것으로 나타났는데, 이것은 요드를 상대적으로 많이 함유한 150wt%의 경우가 유연성이 증가되었기 때문이라 생각된다. 그리고 앞선 연구에서 살

펴본 미연신 PVA 필름의 경우 20°C에서 신도가 150wt%미만으로 측정되었는데 비해, 신도가 600% 정도 나타나 요드첨가로 인해 분자간의 수소결합이 파괴되면서 분자들의 유연성이 증대되어서 연신성이 증가되었다고 볼 수 있다.

3.2 결정성

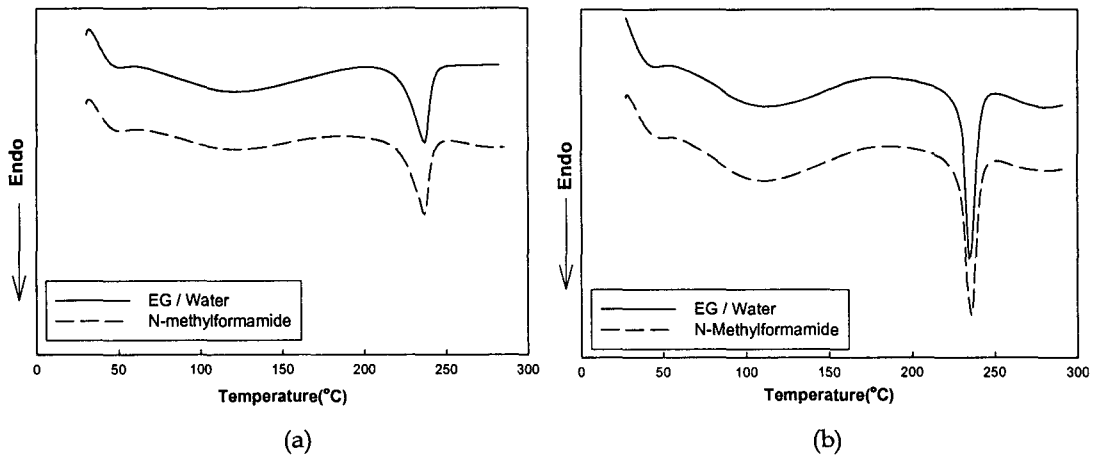


Figure 2. The DSC thermograms of PVA films obtained by deiodination of the PVA-iodine complex films (weightgain : 100wt% of I₂/KI) with sodium thiosulfate solutions. (a) undrawn, (b) drawn

Figure 2는 미연신 및 연신된 PVA-요드 필름으로부터 요드를 제거한 후의 DSC 곡선을 나타낸 것이다. 미연신 필름에서는 거의 동일하게 PVA의 고유결정의 특성피크가 나타나 PVA 고유의 결정구조로 회복됨을 알 수 있었고, 연신된 필름의 경우 배향결정화에 의해 결정용융을 나타내는 230°C 피크의 미연신 필름에 비해 피크 크기가 증가한 것으로 나타났다.

Table 1. The crystallinity of PVA films deiodinated with sodium thiosulfate solutions.

Solvent	Weight gain of I ₂ /KI(wt%)	Undrawn	Drawn
EG/Water	100	43.04	47.03
	150	41.56	47.61
N-Methylformamide	100	44.90	46.18
	150	43.46	48.74

Table 1은 미연신 및 연신된 PVA-요드 필름으로부터 요드를 제거한 후의 DSC곡선으로부터 구한 결정화도를 나타낸 것이다. N-methylformamide의 경우가 EG/Water 보다 조금 큰 것을 볼 수 있는데 이것은 요드제거시 물을 사용하지 않으므로 팽윤의 효과를 극대화시켜 나온 결과로 보여진다.

3.3 배향성

Table 2는 연신된 PVA-요드 필름으로부터 요드를 제거한 후의 복굴절률을 나타낸 것으로, EG/Water의 경우가 N-methylformamide의 경우 보다 복굴절률이 저하되었는데 이것은 EG/Water의

혼합용액의 경우 물에 의한 팽윤이 연신된 필름의 배향을 저하시키기 때문이라고 생각된다. 그리고 요드 함유량별로 살펴보면, 150%의 필름이 100%의 필름보다 복굴절률이 낮게 나타났는데, 이것은 많은 요드 함유로 인해 필름내의 분자간 얽힘이 적은 상태에서 연신에 의한 분자들의 펼쳐짐 대신 분자들 간의 흐름이 상대적으로 많이 발생하기 때문이라 생각된다.

Table 2. The Δn of PVA films obtained by deiodination of drawn PVA-iodine complex films with sodium thiosulfate solutions.

Solvent	Weight gain of I ₂ /KI(wt%)	Δn
EG/Water	100	0.0255
	150	0.0207
N-Methylformamide	100	0.0296
	150	0.0210

4. 참고문헌

- [1] H. Staudinger, K. Frey, and W. Strarck, *Berichete der Deutschen Chemischen Gesllechaft*, **60**, 1782 (1972)
- [2] V. K. Hess, R. Steinmann, H. Kissig, and Avisiers, *Kollid-Z-Z. Polym*, **153**, 128 (1957)
- [3] Y. S. Choi., Y. Oishi, and K. Miyasaka, *Polym. J.*, **22**, 601 (1990)
- [4] 신은주, 최석철, 이양현, *한국섬유공학회지*, **37**, 6 (2000)
- [5] 이양현, 신은주, 최석철, *한국섬유공학회지*, **39**, 2 (2002)
- [6] 임현희, "수용액 상태에서 요드화한 폴리비닐 알코올 분말의 용융가공에 의한 필름 성형" 동아대학교, 이학석사 학위논문 (2002)
- [7] S. Ueda and T. Kimura, *Kobunshi Kagaku*, **15**, 234(1958)
- [8] I. Abu-Isa, $\alpha - \gamma$ Transition in Nylon 6, *J. Polym. sci. Part A-1*, **9**, 199 (1971)