

PVA/메틸셀룰로스 블렌드의 상용성에 관한 연구

박준서, 박장우*
한경대학교 화학공학과, *식품공학과

Studies on the Compatability of the blend of PVA and Methyl cellulose

Jun-Seo Park, Jang-Woo Park*

Dept. of Chemical Engineering,

*Dept. of Food Science and Technology, Hankyong National University

Abstract

The state of compatability of poly(vinyl alcohol)(PVA) and methyl cellulose(MC), prepared by an aqueous solution casting, were investigated over the entire compositions by dynamical mechanical analyzer(DMA) and differential scanning calorimetry(DSC). The glass transition temperatures of the blends, estimated by DMA, indicate that the blends of PVA and MC showed a definite degree of partial miscibility by showing two glass transition temperatures below 80 wt % MC contents in the blends and one glass transition temperature above 80 wt % of MC contents. The DSC results show a depression of melting point and crystallization temperature of PVA in the blends containing more than 80 wt % MC. This indicates that a considerable compatability in the blend above 80 wt % MC contents may be attribute to the presence of interaction of hydroxyl groups of component polymers through hydrogen bonding. The DMA study of the effect of plasticizer on the polymers showed that water was a good plasticizer for PVA and PEG400 for MC. The addition of water and PEG400 in the blends showed a synergic plasticizing effect on these blends, which resulted in the large extent of the improvement of the compatability. The elongation of PVA, MC and blends was found to increase with addition of PEG400 in the blends, but the tensile strength to decrease with addition of plasticizer.

Key words : PVA, methyl cellulose, blend, compatability, plasticizer

서론

지난 수세기 동안 고분자블렌딩(polymer blending) 방법은 기존 고분자의 단점을 보완하여 새로운 특성을 갖는 고분자재료를 용이하게 제조할 수 있다는 점에서 학계와 산업계에서 많이 연구가 되어 왔다. 고분자블렌드(polymer blend) 중에서 친수성합성고분자와 천연

고분자와의 블렌드는 최근 응용분야의 다양성으로 인하여 함께 많이 연구되고 있다. 생체재료(biomaterial)로서 사용되는 친수성합성고분자는 기계적 특성이 우수하며, 생분해성(biodegradable)이 있고 식용이 가능한(edible) 특성이 있다. 천연고분자는 자연상태에 풍부하게 존재하여 가격이 저렴하고 친수성합성고분자와 일반적으로 좋은 상용성(compatibility)이 있다. 그러나, 천연고분자는 대체로 기계적 강도가 합성고분자보다 불량하고 천연고분자가 갖는 고유한 생체특성(biological properties)으로 인하여 가공성이 불량한 단

Corresponding author: Jun-Seo Park, Dept. of Chemical Engineering, Hankyong National University 67, Sukjung Dong, Ansung Si, Kyonggi Do, 456-749, Korea

점이 있다. 이러한 단점을 상호 보완하는 방향의 하나로 지난 10년 동안 친수성합성고분자와 천연고분자와의 블랜드에 관한 연구가 활발하게 진행이 되었으며 cellulose/polyacrylonitrile 블랜드, cellulose/PVA 블랜드, PVA/poly(vinylpyrrolidone) 블랜드, PVA/chitosan 블랜드 그리고 PVA/chitin 블랜드 등에 대하여 블랜드와 상용성에 대한 연구가 이루어져 왔다⁽¹⁻⁹⁾. 고분자 블랜드에서 상용성은 블랜드의 기계적 강도에 크게 영향을 미친다. 블랜드에서 구성되는 고분자들 사이에 작용하는 분자간의 상호작용은 고분자의 상용성에 크게 영향을 미친다. 분자간의 상호작용에 기여하는 것으로는 수소결합, 이온과 쌍극자, 그리고 π -전자와 전하 이동 착물(charge transfer complexes) 등이 있다^(1,2).

결정성고분자인 PVA는 제약, 화장품, 제지 그리고 식품산업에 다양하게 응용이 되고 있는데 PVA는 poly(vinyl acetate)(PVAc)를 가수화를 통하여 결사슬인 아세테이트기를 히드록시기로 치환함으로써 얻어진다. PVA는 PVAc에 비해서 주쇄(main chain)에 붙어 있는 작은 크기의 히드록시기에 의하여 주쇄가 평면 zig-zag 형태(conformation)를 갖게 되어 PVA는 높은 결정성을 갖게 된다⁽¹⁰⁾. 셀룰로스(cellulose)는 anhydroglucose에 있는 3 개의 히드록시기에 의해서 분자간 및 분자내의 강한 수소결합이 형성되는데 이것에 의하여 분자가 경직된 구조를 갖게 되고 용매 특히, 물에 대해서 쉽게 용해하지 않는다. 따라서 히드록시기를 다른 관능기로 치환함으로써 물에 대한 용해성을 개선할 수 있다. MC는 셀룰로스의 anhydroglucose에 있는 히드록시기가 메톡시기로 치환된 것으로 알칼리 셀룰로스를 염화메틸로 반응시켜서 얻는다. 셀룰로스의 히드록시기가 메톡시기로 치환됨으로 셀룰로스의 물에 대한 용해도를 증가시킬 수 있다. MC는 접착제에서 점성도 부여제(thickener), 유화중합이나 페인트에서 분산제, 바인더 그리고 제약, 화장품 식품등의 유향제, 안정제 등에 많은 이용이 된다⁽¹¹⁾.

셀룰로스와 친수성 합성고분자, 특히 PVA와의 블랜드는 높은 분자량과 다른 화학구조에도 불구하고 상용성이 있는 것으로 알려져 있다. 이것은 두 고분자간의 상호작용 즉, 셀룰로스의 anhydroglucose에 있는 히드록시기와 합성고분자 결사슬에 있는 히드록시기 사이에서 형성되는 수소결합에 의하여 상용성이 증대되는 것

으로 알려져 있다⁽¹⁰⁻¹⁵⁾. T. Kondo 등은 메틸셀룰로스의 모델화합물로 2,3-dimethyl-O-methylcellulose(2,3MC)와 6-O-methylcellulose(6MC)을 만들어 PVA와 블랜드에서 수소결합의 형성을 FT-IR을 이용하여 확인하였다⁽¹²⁾. 그리고 DSC와 고체 NMR을 이용한 분석결과로부터 PVA의 히드록실기와 셀룰로스고리에 있는 산소원자와의 사슬사이의 수소결합이 각 고분자에 있는 히드록시기사이의 수소결합보다 우선한다고 보고하여 수소결합사이에도 위치선택성이 있음을 나타내었다⁽¹³⁻¹⁶⁾.

고분자의 상용성을 평가하는 간단한 방법으로는 블랜드에서 유리전이온도를 측정하는데 상용성이 있는 고분자 블랜드는 유리전이온도가 구성고분자의 조성에 따라서 단일 유리전이온도를 나타내는데 비하여 상용성이 없는 경우에는 구성고분자의 고유한 유리전이온도를 각각 나타낸다. 고분자 블랜드가 부분적인 상용성을 나타내는 경우에는 상용성의 정도에 따라서 유리전이온도의 위치와 유리전이온도곡선의 형상이 영향을 받는다. 이러한 유리전이온도곡선으로부터 정성적으로 상용성 정도를 평가할 수 있다⁽¹⁷⁾. 고분자와 고분자 블랜드의 전이거동을 결정하는 방법으로는 DMA 측정을 많이 한다. DMA 측정은 점탄성의 성질을 갖는 고분자재료에 주기적인, 대개의 경우 사인형태(sinusoidal)의 변형을 가하고 고분자재료가 나타내는 응력-변형 관계로부터 분자규모에서 일어나는 전이(transitions)에 관한 정보를 알게된다. 특히 DMA 측정은 DSC 등에 비하여 매우 민감한 기기이고 넓은 온도범위에서 얻어진 실험결과로부터 블랜드에서 한 고분자가 다른 고분자에 대한 분자규모의 반응(molecular response)을 식별할 수 있게 한다^(3,4,17).

본 연구에서는 친수성합성고분자로 PVA를 사용하였으며 천연고분자로는 물에 쉽게 용해되는 MC를 사용하여 캐스팅방법을 통한 블랜드 필름을 제조하였다. 제조된 고분자 블랜드에서 구성고분자사이의 상용성을 연구하기 위하여 동적분석(dynamic mechanical analysis)과 열분석(thermal analysis)을 이용하였다. 또 친수성인 두 고분자와 고분자 블랜드에 있어 히드록시기를 갖는 전형적인 저분자물질인 물과 PEG400이 블랜드의 상용성과 기계적 강도에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

필름제조

PVA(M_w 89,000 - 98,000, 수화도 99%)와 MC(M_n 17,000)는 Aldrich Chem.에서 구입하였다. PEG400(분자량 400)은 Yakuri Pure Chem.(Japan)에서 구입하였다. 물은 증류수를 사용하였다. 필름은 시료고분자를 에탄올에 분산한 후 증류수를 넣고 80 °C로 가열하면서 투명한 용액이 될 때까지 교반하면서 가열하면서 용해시켰다. 용액은 여과를 하여 고체불순물을 제거한 다음에 유리판에 캐스팅을 하였다. 필름캐스팅은 제조된 필름의 두께가 50 - 80 μm 가 되도록 조정하였고 상온에서 72시간동안 용매를 증발시켜서 제조하였다. 가소제는 고분자 수용액을 만들 때 투입하였다.

분석

재료의 dynamic-mechanical analysis는 DMA 2980(TA Instruments)을 이용하여 필름형태의 시료로 하여 측정하였다. 측정은 인장형태(tensile mode)로 하여 특별한 언급이 없으면 1 Hz, 5 μm amplitude로 하여 -20 °C에서 260 °C 까지 2 °C/분 의 가열속도로 하여 측정하였다. 시료필름은 진공상태에서 3시간동안 100 °C에서 건조하였다. 사용된 시료의 두께는 50 - 100 μm 로 하였다.

시차열분석은 DSC 2010(TA Instruments)을 이용하였다. 재료의 용융거동은 두 차례의 scan하여 분석하였는데 1차 scan은 재료내에 있는 휘발성분을 제거하기 위하여 20 °C/min 으로 150 °C까지 가열하고, 질소분위기에서 150 °C에서 5분 동안 유지하였다. 2차 scan은 질소하에서 0 °C에서 260 °C 까지 20 °C/min 가열하여 용융거동을 조사하였다. 재료의 결정화거동은 재료를 가열하여 250 °C까지 가열한 후 250 °C에서 5분 동안 유지하여 재료가 갖고 있는 휘발성분과 열응력(thermal stress)을 제거한 후 상온까지 20 °C/min으로 냉각하여 결정화거동을 조사하였다. 사용된 시료의 무게는 5-10 mg이 었다.

재료의 열안정성은 TG/TDA-6200(Seiko Instruments Co.)을 사용하여 평가하였다. 측정은 질소분위기에서 약 10 mg의 시료를 상온에서 750 °C까지 20 °C/min로 가열하여 측정하였다.

필름의 기계적 강도로는 형성된 필름을 길이 7.0 cm, 너

비 2.54 cm로 처리구 1개당 10개 이상으로 절단한 다음 상대습도가 50%로 조절된 25 °C의 항온항습조에 48시간 방치하여 필름의 수분함량을 조절한 후 ASTM D882-90 표준 시험법⁽⁸⁾에 따라서 Texture Analyser(Stable Micro System, U.K.)를 이용하여 필름의 인장강도와 신장률을 측정하였다. 이때 Texture analyser 측정을 위하여 초기 grip간의 거리 차이는 50 mm로, crosshead속도는 500 mm/min으로 조절하였다.

결과 및 고찰

육안관찰에 따르면 PVA와 MC의 수용액은 투명하였으며 상온에서 캐스팅을 하여 필름을 만들었다. PVA와 MC가 용해된 혼합수용액은 투명하였으며 4 주일이 지나도록 상 분리는 관찰되지 않았다. 이 용액으로부터 만들어진 PVA/MC블렌드필름의 투명도와 표면상태는 블렌드필름에서 MC의 함량에 영향을 받았다. 블렌드에서 MC 함량이 80 wt%이상에서 투명하였고 깨끗한 표면상태를 보였다. 가소제인 PEG400을 블렌드필름 제조과정에 첨가한 경우 블렌드에서 MC함량이 60 wt% 이상에서부터 표면이 균일하고 투명한 필름이 제조되었다. 이것은 PEG400이 블렌드필름의 구성고분자인 PVA와 MC사이의 상용성을 증대시켰다.

Fig. 1은 PVA필름과 MC필름의 DMA 스펙트럼을 나타낸 것이다. PVA의 손실함수인 $\tan\delta$ 곡선에는 3개

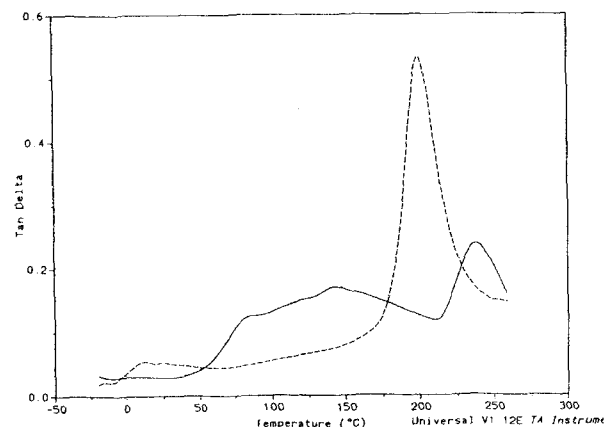


Fig. 1. DMA thermogram of PVA and MC. scanning rate 2 °C/min, frequency 1 Hz, 5 μm amplitude. PVA and MC were dried at 100 °C for 3 hrs under vacuum. — denotes PVA thermogram and ---- MC thermogram, respectively.

의 전이곡선이 나타났다. 85°C에서 나타나는 $\tan\delta$ 는 α_a 이완(relaxation)으로 PVA의 유리전이를 나타내고 143°C에서 나타나는 $\tan\delta$ 곡선은 β_c 이완이다. 210°C 이상에서 나타나는 $\tan\delta$ 곡선은 PVA내 결정부분의 용융에 의한다. 반면에 MC의 $\tan\delta$ 곡선은 두 개의 전이곡선을 나타내고 있다. 9°C에서 $\tan\delta$ 곡선은 β 이완을 나타내고 199°C에서 커다란 $\tan\delta$ 곡선은 α 이완을 나타내는데 이것은 MC의 유리전이를 가리킨다. 비개질 셀룰로즈(unmodified cellulose)의 유리전이온도는 유전손실방법이나 n. m. r. 방법으로 측정하면 200°C 이상에서 나타나는데 이 온도범위에서는 셀룰로즈는 열분해가 일어나서 열 분석기기로는 직접측정하기가 어려운 것으로 알려져 있다⁽¹⁾. 그러나 MC는 Fig. 2의 TGA의 열분석

도가 보여주는 것처럼 MC는 332°C에서 열분해가 시작되고 있음을 보여주고 있어 MC의 유리전이온도에서 열분해가 일어나지 않으므로 DMA를 이용하여 MC의 유리전이온도의 측정이 가능하였다. 또 PVA는 288°C에서 열분해가 시작되어서 PVA보다 MC가 열안정성이 우수함을 나타내고 있다.

PVA와 MC는 물에 용해되는 대표적인 친수성고분자로 이 고분자에 히드록시기를 갖는 저분자물질인 물과 PEG400을 첨가시켰을 때 친수성고분자에 미치는 영향을 DMA를 이용하여 조사하였다. Fig. 3은 PVA와 MC 필름이 수분과 PEG400이 포함된 시료의 DMA 스펙트럼이다. Fig. 3(a)는 5 wt%의 수분을 함유한 PVA 필름의 DMA 스펙트럼으로 $\tan\delta$ 곡선은 세 개의 전이곡선을 나타내는데 그 중 38°C와 118°C는 α_a 이완과 β_c 이완을 각기 나타낸다. 200°C 이상에서 $\tan\delta$ 곡선은 PVA 결정부분의 용융에 기인한다. PVA의 유리전이온도를 가리키는 α_a 이완은 건조된 PVA 필름의 85°C와 비교하면 50°C 정도의 차이를 나타내는데 이것은 물이 PVA에서 유리전이온도를 크게 떨어뜨리는 효과적인 가소제임을 가리킨다. 반면에 PVA에 PEG400이 첨가된 시료의 DMA 스펙트럼에서 $\tan\delta$ 곡선의 α 이완은 각각 85°C와 81°C를 나타낸다. 이것으로 보아서 PVA에서는 PEG400이 효과적인 가소제가 아님을 가리킨다. Fig. 3(b)에서 나타난 것처럼 MC에서 유리전이온도를 가리키는 α 이완은 건조된 MC 필름의 결과와 비교하면 수분에 의해서 1°C 저하를 나타내어 가소제로서 효과가 그다지 크지 않음을 나타내고 있다. PEG400을 첨가하여

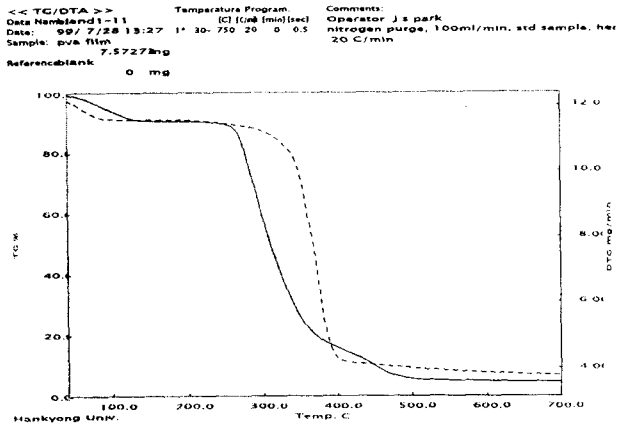


Fig. 2. TGA thermograms of PVA and MC. scanning rate 20°C/min. — denotes PVA thermogram and --- MC thermogram, respectively.

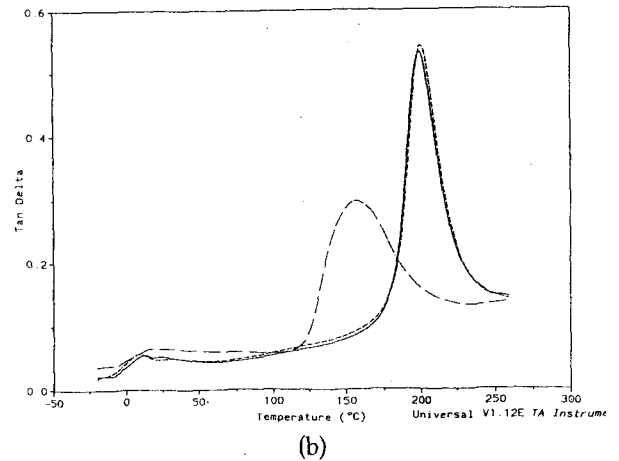
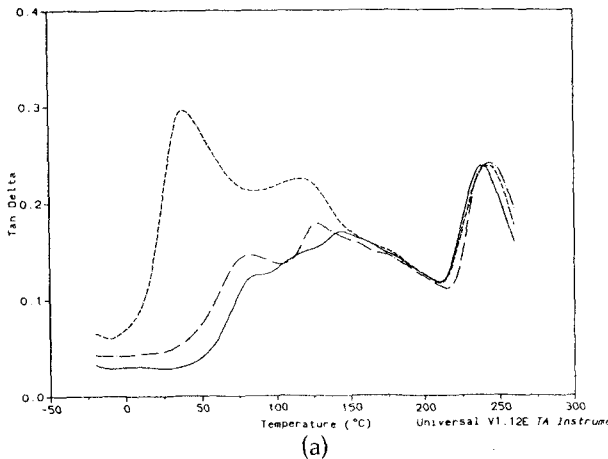


Fig. 3. DMA thermogram of (a) PVA and (b) MC. scanning rate 2°C/min, frequency 1 Hz, 5 μ m amplitude. —, --- and —·— denote moisture(5 wt%) containing film, dried film and PEG400(10 wt%) containing film, respectively. PVA and MC were dried at 100°C for 3 hrs under vacuum.

만든 MC필름의 유리전이를 나타내는 $\tan\delta$ 곡선의 α 이완은 155°C 를 나타내고 있어서 MC필름에 PEG400을 첨가하는 경우가 효과적임을 보이고 있다.

Fig. 4는 PVA/MC 블렌드필름의 DMA스펙트럼을 MC조성에 따라 나타낸 것이다. 블렌드필름에 있어서 MC의 함량이 증대함에 따라서 PVA와 MC의 유리전이 온도를 나타내는 α 이완은 변화함을 나타내고 있다. 블렌드에서 MC의 조성이 20 wt%에서부터 60 wt%인 경우 $\tan\delta$ 곡선의 PVA의 α_a 이완과 β_c 이완이 블렌드에서 MC의 존재에 의하여 크기가 감소하고 있음을 나타내고 있

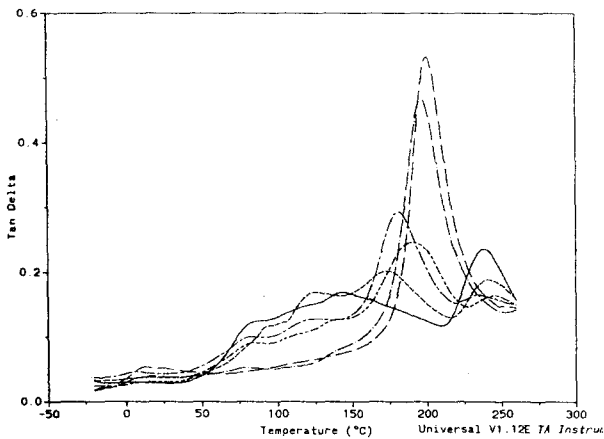


Fig. 4. DMA thermograms of dried blends of PVA/MC. scanning rate $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, frequency 1 Hz, $5\ \mu\text{m}$ amplitude. Blend samples were dried at 100°C for 3 hrs under vacuum. Notations of blends of PVA/MC are followings. — (100/0), ---- (80/20), -- (60/40), - - - (40/60), - · (20/80), —— (0/100).

다. 반면에 MC의 α 이완은 PVA의 무정형부분과의 MC와의 혼합으로 MC의 함량이 증가함에 따라서 블렌드에서 MC의 α 이완은 크게 증가하고 있음을 나타낸다. 블렌드에서 MC함량이 80 wt%이상의 경우에는 블렌드필름에서 PVA의 α_a 이완과 β_c 이완이 사라지고 MC의 β 이완만이 나타난다. 이것은 블렌드에서 MC에 의하여 PVA의 결정부분이 파괴되고 생성된 PVA의 무정형부분이 MC와 혼합에 의하여 하나의 상으로 나타남을 의미한다. 따라서 PVA/MC 블렌드에서 MC의 함량이 80 wt%이상인 경우에는 육안에서 관찰된 것처럼 상용성이 우수하게 나타나게 된다. PVA와 MC의 블렌드에서 MC함량이 80 wt%이하에서 나타내는 부분적인 상용성 그리고 80 wt% 이상에서 우수한 상용성은 PVA와 MC가 갖는 히드록시기 사이에서 형성된 수소결합이 원동력이 되었다⁽¹¹⁻¹⁶⁾.

Fig. 5(a)는 PVA/MC 블렌드에서 MC함량의 변화에 따라 나타나는 DSC의 용융거동을 나타낸 것이다. 표 1은 블렌드에서 MC의 함량에 따라 PVA의 용융열 (heat of fusion)을 나타낸 것이다. 블렌드에서 MC의 함량이 60 wt%까지는 용융점의 변화는 크게 나타나고 있지는 않지만 80 wt%에서는 상당한 감소가 관측되었다. 또 MC의 함량이 증가함에 따라서 블렌드에서 용융열이 크게 감소함을 보이고 있어 블렌드에서 MC의 존재는 PVA의 결정형성을 크게 방해하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 5(b)는 PVA/MC블렌드의 저온결정화 열 분석도를 나타내는 것으로 블렌드에서 MC의 함량이 증가함에 따라서 PVA의 결정화온도가 크게 감소하고 있

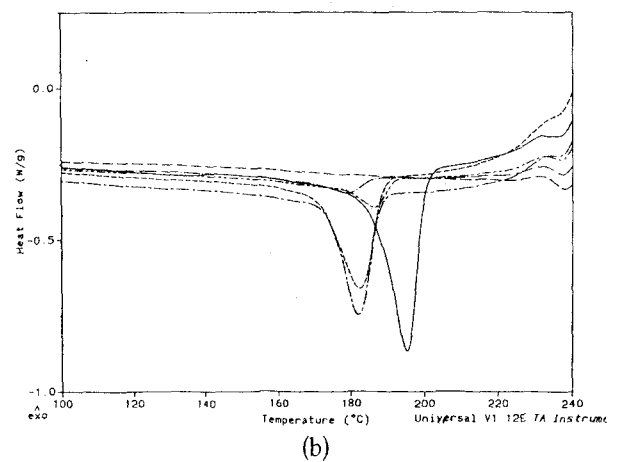
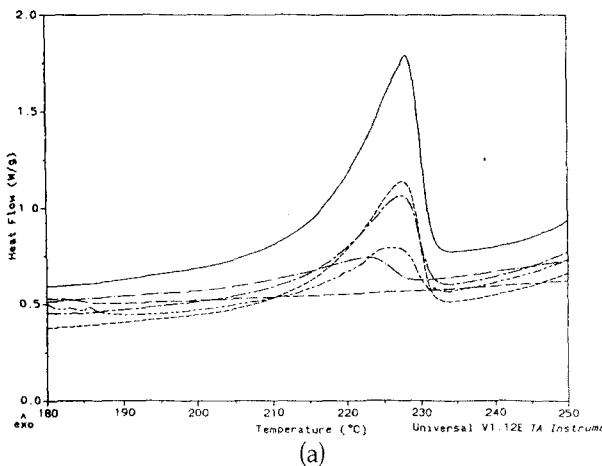


Fig. 5. DSC thermograms of blends of PVA/MC. (a) Thermograms of the second scan of blends were obtained from scanning rate $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (b) Thermograms of blends were obtained from scanning rate $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Notations of blends of PVA/MC are followings. — (100/0), ---- (80/20), -- (60/40), - - - (40/60), - · (20/80), —— (0/100).

음을 나타낸다. 표 2는 블랜드에서 MC의 함량이 증가함에 따라서 결정화열(heat of crystallization)이 크게 감소함을 나타내고 있어서 PVA에서 MC에 의하여 결정생성이 크게 영향을 받고 있음을 나타낸다. 블랜드에서 용융점과 결정화온도의 저하는 블랜드에서 MC의 함량이 80 wt%이상에서는 PVA가 상용성이 있음을 나타낸다^(1,17).

PVA와 MC에 각각 효과적인 가소제의 역할을 하고 있는 물과 PEG400이 PVA/MC블랜드의 상용성에 미치는 효과를 분석하였다. Fig. 6(a)는 상용성이 불량한 PVA/MC블랜드인 60/40의 조성에서 PEG400이 상용성에 미치는 효과를 DMA스펙트럼으로 표시한 것이다. PVA/MC의 $\tan\delta$ 곡선에서는 PVA의 α_a 이완과 β_c 이완과 MC의 α 이완과 β 이완등 4개의 곡선이 나타나 있어 상용성이 높지 않음을 보여 주고 있다. PEG400이 10 wt% 첨가된 경우에는 PVA의 β_c 이완이 가소제에 의하여 사라지거나 가소제에 의하여 저하된 MC의 α 이완, PVA의 α_a 이완 그리고 MC의 α 이완등 세 개의 $\tan\delta$ 곡선이 나타났다. PEG400의 함량이 증가함에 따라서 MC의 β 이완은 감소하고 PVA의 α_a 이완과 MC의 α 이완은 한 개의 곡선으로 나타나고 있어 PVA/MC의 블랜드의 상용성이 다소 증가하고 있음을 보이고 있다. Fig. 6(b)는 PEG400과 수분이 함께 PVA/MC블랜드에 첨가된

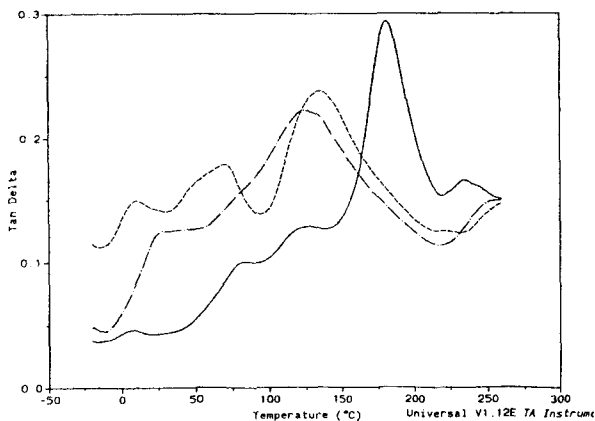


Fig. 6. DMA thermograms of blend of PVA/MC(60/40) plasticized with PEG400(10 wt%) and plasticized with PEG400(10 wt%) and moisture(5 wt%), respectively. scanning rate 2° C/min, frequency 1 Hz, 5 μ m amplitude. Blend samples were dried at 100° C for 3 hrs under vacuum. —, --- and — · — denote blend film, blend film plasticized with PEG400 and blend film plasticized with PEG400 and moisture, respectively.

경우 MC의 α 이완, PVA의 β_c 이완 그리고 PVA의 α_a 이완에 의한 하나의 새로운 $\tan\delta$ 곡선이 만들어졌다. 이러한 결과는 상용성이 불량한 PVA/MC블랜드가 PEG400과 물이 포함되면 크게 상용성이 증대됨을 나타내는 상승효과(synergic effect)가 있음을 나타낸다.

표 3과 4는 PVA, MC, PVA/MC블랜드 그리고 PEG400이 첨가된 블랜드가 MC함량에 따른 기계적 특성을 요약한 것이다. 기계적 특성은 전처리된 후 측정하였으며 각 시료는 5 wt%내외의 수분을 포함하고 있다. PVA의 인장강도(tensile strength)와 신장률(elongation)은 각각 38 N과 28 %로 나타났으며, MC의 경우는 55 N과 5 %로 나타났다. PVA/MC블랜드에 있어서 인장강도와 신장률은 MC의 함량이 80 wt%까지는 대체로 각각의 PVA와 MC보다 기계적 물성이 낮았다. PEG400이 첨가되는 경우 블랜드의 인장강도는 PEG400의 함량이 증대될수록 약간 감소하는 반면에

Table 1. Heat of fusion of blends of PVA/MC against MC content in blend.

Blend of PVA/MC, PVA (wt%)	Heat of fusion, ΔH_c (J/g)
100	59.5
80	36.2
60	26.3
40	12.7
20	7.1
0	0

The first scans were run at a heating rate of 20° C/min from room temperature to 150° C and stayed for 5 min at 150° C in an atmosphere of nitrogen. And then after rapid cooling to 0° C, the second scans were run at a heating rate of 20° C up to 260° C in nitrogen flow.

Table 2. Heat of crystallization of blends of PVA/MC against MC content in blend.

Blend of PVA/MC, PVA (wt%)	Heat of fusion, ΔH_c (J/g)
100	33.9
80	23.7
60	21.9
40	4.1
20	2.4
0	0

The samples were heated to 250° C and stayed for 5 min to eliminate residue and thermal stress. And then cooled at the rate of -20° C/min to room temperature.

신장률은 증대되는 것으로 나타났다.

결론

PVA/MC 블렌드는 수용액 캐스팅방법을 이용하여 제조하였다. DMA측정결과 MC의 함량이 80 wt%이하에서는 $\tan\delta$ 곡선으로부터 전이곡선의 결과 DSC 그리고 TGA를 이용하여 상용성을 평가하였다. PVA/MC 블렌드의 상용성은 블렌드에서 MC의 함량이 80 wt% 이상에서는 상용성이 있으며 이것은 두 구성고분자의 히드록시기의 상호작용인 수소결합에 기인한다. DMA분석결과 물과 PEG400은 PVA와 MC에 각각 효율적인 가소제로 밝혀졌으며 특히 이 물과 PEG400이 동시에 블렌드에 첨가된 경우에 상용성을 크게 증대시키는 상승작용을 하였다. 블렌드에 PEG400을 첨가한 결과 블렌드의 인장강도는 감소하였고 신장률은 증가하였다.

Table 3. Effect of methyl cellulose contents in blend of PVA/methyl cellulose and Blend of PVA/MC plasticized with PEG400 on the tensile strength(N).

tensile strength(N)

weight % of MC	PVA/MC	PVA/MC plasticized with PEG400(10%)
0	38.1	37.6
20	30.2	25.5
40	36.0	21.0
60	36.5	26.3
80	44.7	40.7
100	55.5	48.6

Table 4. Effect of methyl cellulose contents in blend of PVA/MC and blend of PVA/MC plasticized with PEG400 on the elongation(%).

tensile elongation(%)

weight % of MC	PVA/MC	PVA/MC plasticized with PEG400(10%)
0	16.3	23.7
20	5.9	9.0
40	3.6	1.6
60	1.2	1.7
80	2.7	4.1
100	2.5	4.6

문헌

1. Nishio, Y., Roy, S. K. and Manley, R. St. J.: Blends of cellulose with polyacrylonitrile prepared from N, N-dimethyl acetamide-lithium chloride solutions. *Polymer*, **28**, 1385(1987)
2. Nishio, Y., and Manley, R. St. J.: Cellulose/poly(vinyl alcohol) blends prepared from N, N-dimethyl acetamidelithium chloride solutions. *Macromolecules*, **21**, 1270(1988)
3. Cascone, M.G.: Dynamic-mechanical properties of bioartificial polymeric materials *Polym.-Int'l*, **43**, 55(1997)
4. Casso, S. N. and Felisbarti, M. I.: Poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) blends; miscibility, microheterogeneity and free volume change. *Polymer*, **38**, 3907(1997)
5. Jolan, A. H. and Prudhomme, R. E.: Studies of polymer-cellulose blends prepared from solution. *J. of Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2533(1978)
6. Casso, S. N. and Felisbarti, M. I.: Poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) blends: 2 Study of relaxations by dynamic mechanical analysis, *Polymer*, **40**, 4845(1999)
7. Arvanitoyannis, I., Kolokuris, I., Nakayama, A., Yamamoto, N. and Aiba, S-I: Physico-chemical studies of chitosan-PVA blends plasticized with sorbitol and sucrose. *Carbohydrate Polym.*, **34**, 9(1997)
8. Lee, Y. M., Kim, S. H. and Kim, S. J.: Preparation and characterization of β -chitin and PVA blend. *Polymer*, **37**, 5897(1996)
9. Aoi, K., Takasu, Tsuchiya, A.M. and Okada, M.: Miscibility of chitin-graft-poly(2-ethyl-2-oxazoline) with PVA. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2805 (1998)
10. Hodge, R. M., Edward, G. H and Simon, G. P.: Water absorption and states of water in semicrystalline PVA films. *Polymer*, **37**, 1371(1996)
11. BeMiller, J. N.: Methyl cellulose and hydroxyalkyl methyl cellulose, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, Vol. 7, p601(1986)
12. Itagaki, H., Tokai, M. and Kondo, T: Physical gelation process for cellulose whose hydroxyl groups are regioselectively substituted by fluorescent groups. *Polymer*, **38**, 4201(1997)
13. Kondo, T. and Sawatari, C.: A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose. *Polymer*, **37**, 393(1996)

14. Shin, J. H. and Kondo, T.: Cellulosic blends with poly(acrylonitrile). *Polymer*, **26**, 6899(1998)
15. Kondo, T. and Sawatari, C.: Interchain hydrogen bonds in cellulose-PVA characterization by DSC and solid state NMR analyses using cellulose model compounds. *ACS Symp. Ser.*, **688**, 296(1998)
16. Sawatari, C. and Kondo, T.: Interchain hydrogen bonds in blend films of PVA and its derivatives with PEO. *Macromolecules*, **32**, 1949(1999)
17. O. Olabisi, L. M. Robinson, and M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, (1979)
18. ASTM: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting (D 882-90). In *Selected ASTM Standard on packaging*, 3rd(ed.), American Society for Testing and Materials, PA, p. 31 (1991)