

Poly(vinyl alcohol)의 합성과 유변학적 성질

李貞京 · 李香愛* · 金敬伊[†]

성신여자대학교 화학과

[†]서일대 식품가공과

(2001. 8. 3 접수)

Synthesis and Rheological Properties of Poly(vinyl alcohol)

Jungkyung Lee, Hyangae Lee*, and Keyngyi Kim[†]

Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul 136-742, Korea

[†]Food processing, Seoil College, Seoul 131-702, Korea

(Received August 3, 2001)

요 약. 개시제로서 AIBN(2,2'-Azobisisobutyronitrile)을 이용하여 PVA 수지 제조에 있어 가장 일반적으로 사용되는 vinyl acetate를 벌크 중합하여 PVAc로 전환시킨 후 비누화를 위해 첨가되는 NaOH의 농도를 달리하여 PVA를 합성하였다. GPC를 사용하여 분자량을 조사한 결과 첨가된 NaOH의 농도가 2.5 N, 5.0 N, 7.5 N, 10 N로 증가할수록 분자량이 증가하였으며, 다분산도는 대체적으로 유사한 값을 가졌으나 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 NMR을 통한 입체규칙성 관찰에서도 10 N-NaOH로 처리한 PVA에서 교대 배열이 비교적 높게 나타났는데 이로부터 입체 규칙성 정도도 높은 것을 예측할 수 있으며 이는 GPC로 측정된 다분산도의 경향과도 일치하였다. FT-IR 측정 결과로부터 10 N-NaOH로 검화시킨 PVA의 경우가 다른 농도의 NaOH로 검화시킨 경우에 비해 가수분해가 더 많이 일어났다는 사실을 알 수 있었다. 이로부터 NaOH 농도를 달리하면서 합성시킨 각 PVA의 분자량과 다분산도 및 입체규칙성과 가수분해 현상을 관찰한 결과, 첨가된 NaOH 농도에 따라 PVAc의 검화 정도가 다른 PVA가 합성되었음을 확인하였다. PVA의 유변학적 특성을 알아보기 위하여 Ubbelohde 점도계를 사용하여 고유 점성도를 관찰하였는데 PVAc의 검화를 위해 첨가한 NaOH의 농도가 증가할수록 점성도가 증가하는 현상이 나타났고 Brookfield 점도계에 의한 전단속도 변화에 따른 전단응력의 변화를 알아본 결과 합성된 PVA의 점성도가 전단속도가 증가함에 따라 증가하였으며 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 또한 Casson plot을 통해 PVA 수용액이 전단박화(shear thinning) 거동을 나타냄을 확인하였고 10 N-NaOH로 검화시킨 PVA의 경우가 항복응력(yield value)이 크게 나타남을 관찰하였다. 그리고 PVA의 열적 특성을 알아보기 위해서 DSC로 측정하였는데 2.5 N-NaOH로 처리한 PVA의 경우를 제외하고는 T_p 가 214 °C로 거의 일정하였으며 ΔH 는 첨가한 NaOH의 농도 증가에 따라 증가하였다. 이 특성들로부터 진한 NaOH 농도로 처리하여 합성된 PVA가 높은 농도로 처리한 경우보다 분자간 수소결합이 많이 생겼으며 이러한 수소결합 및 소수성 상호작용 증가가 유변학적 및 열적 성질에 영향을 미친다는 것을 알았다.

ABSTRACT. Vinyl acetate usually used in PVA resin preparation was converted to PVAc by bulk polymerization using AIBN as a initiator and PVA was synthesized by changing the concentration of NaOH added for saponification subsequently. As a result of estimating molecular weight using GPC, molecular weight increased as the NaOH concentration increased to 2.5 N, 5.0 N, 7.5 N and 10.0 N and polydispersity had similar values of 2.1~2.3, however, showed slightly decreasing tendency. In addition, PVA saponificated by 10.0 N-NaOH showed high syndiotacticity in observation of tacticity using NMR spectroscopy. From this fact, the degree of tacticity was predicted to be high and it was in good agreement with the tendency of polydispersity

by GPC. Also, from the result of FT-IR spectroscopy, it might be known that hydrolysis was more promoted in the PVA with 10.0 N-NaOH than other NaOH concentration. Intrinsic viscosity measured using Ubbelohde viscometer, which increased as the concentration of NaOH added for saponification increased. The change of shear strength with the change of shear rate was investigated using Brookfield viscometer, in consequence, viscosity of PVA synthesized decreased as shear rate increased. PVA solution confirmed to show the shear thinning behavior by Casson plot and PVA with 10.0 N-NaOH had the largest yield value. DSC measurement was performed to know the thermal properties of PVA. T_p had nearly constant value of 214 °C in all cases except for adding 2.5 N-NaOH and ΔH was increased as the concentration of NaOH increased. From this properties, it was concluded that the degree of hydrogen bonding was proportional to the added concentration of NaOH and the increase of the degree of hydrogen bonding and hydrophobic interaction could affect the rheological and thermal properties of title compound.

서 론

PVA는 우수한 선형성, 평평한 zig-zag conformation, 고결정성, pH 13.5 이상에서도 견디는 우수한 내알칼리성, 우수한 접착성 등의 특성을 가지고 있으며 이러한 특성으로 인해 고강도, 고탄성을 PVA 섬유 생산이 가능하여 시멘트, 콘크리트, 플라스틱 등의 보강재, 석면 대체재료, 타이어 등의 산업용 물질로 크게 각광을 받고 있다.¹ 산업용 PVA의 제조에 있어서 주된 물질은 단량체가 아닌 중합된 에스테르이며 이러한 에스테르의 중합 반응은 발열반응이라고 알려져 있는데 특히 과량의 단량체를 첨가할 경우 때때로 폭발을 일으키기도 하며 이러한 문제점은 1925년 Haehnel과 Hermann이 과량의 vinyl acetate(VAc)를 안전하게 중합시킬 수 있는 방법을 발견하면서 해결이 되었다. VAc를 단량체로 하여 자외선 개시를 이용한 벌크중합법으로 Wu와 West 등에 의하여 수평균중합도가 15000 이상의 PVA가 제조되었고, Lanthier²는 VAc를 -15 °C에서 γ 선을 조사시켜 에멀전 중합을 한 후 수평균중합도가 12000의 PVA를 제조하였다. Yamamoto 등³은 진공 하 -5 °C에서 자외선을 조사시켜 에멀전 중합을 시킨 후 비누화하여 수평균 중합도 12800 및 Syndiotacticity diad 함량이 53%인 혼성배열 초고분자량의 PVA를 합성하였다.

PVA의 분자량 및 비누화도가 물리적 성질에 미치는 영향은 분자량이 크고 비누화도가 높을수록 우수한 PVA의 물성이 나타난다는 것이 알려져왔다.⁶ 본 연구에서는 AIBN을 개시제로 VAc를 벌크 중합하여 PVAc로 전환시킨 후 첨가되는 NaOH의 농도를 달리하여 PVA를 합성하고, 합성된 PVA의 물리적, 유변학적, 그리고

열적 성질 측정을 통하여 PVA 합성 시 검화 반응에 첨가되는 NaOH 농도가 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

시약. PVA의 전구체인 PVAc를 제조하기 위해서 단량체로 사용되는 vinyl acetate(VAc, Junsei Chemical Co. Ltd., 99.5%)는 50 wt.%의 아황산 수소나트륨 수용액으로 세척한 후 감압 증류에 의해 정제하고, 남아 있는 수분을 제거하기 위하여 정제한 VAc에 molecular seive를 첨가하여 4 °C 이하에서 보관하여 사용하였다. 개시제로 사용된 AIBN(2,2'-Azobisisobutyronitrile, Junsei Chemical Co. Ltd., 98.0%)은 메탄올에 용해한 후 재결정하여 사용하였으며 그 외에 메탄올, 수산화나트륨(NaOH), 아세톤, 헥산 등은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

PVA의 합성. 250 ml의 3구 플라스크에 VAc를 넣고 교반하면서 실온에서 충분한 시간동안 질소를 주입시켜 반응 용기 안에 존재하는 산소를 완전히 제거한 후 온도를 60 °C의 중합 온도까지 올려 개시제인 AIBN을 넣고, 질소 기류 하에서 5시간동안 중합을 하였다. 이렇게 해서 얻어진 중합물을 헥산과 아세톤을 사용하여 침전과 용해 과정을 2회 반복하여 남아있는 단량체를 제거하고 진공 하 60 °C에서 24시간 동안 건조시켜 PVAc를 제조하였다.

PVAc의 검화. 제조된 PVAc 2 g을 메탄올 100 ml에 완전히 용해시킨 후 온도를 5~10 °C로 낮추어 서서히 교반하면서 2.5 N, 5.0 N, 7.5 N, 10.0 N-NaOH 수용액 2.5 ml를 서서히 떨어뜨려 검화 반응을 진행시켰다. PVAc의 완전한 검화를 위해서 온도를 다시 25 °C로 올

린 후 5시간 동안 교반을 하면서 반응을 시켰다. PVAc의 검화 반응으로 얻어진 PVA 생성물을 감압 여과한 후 메탄올로 3~4회에 걸쳐 철저히 세척하여 생성된 초산나트륨 등의 부산물을 완전히 제거하고 진공하 50 °C에서 24시간 동안 건조하여 PVA를 제조하였다.

PVA의 분자량 측정. 고분자 물질에서 분자량 분포는 고분자 불성에 영향을 미치는 중요한 변수이다. GPC (Gel Permeation Chromatography)는 분자량 분포를 결정하는데 있어서 가장 널리 사용되는 방법으로 작은 분자들은 컬럼 충전재의 동공에 더 효율적으로 확산하여 들어갈 수 있기 때문에 컬럼을 지나는데 보다 긴 시간이 소요되게 된다. 즉 분자량이 클수록 더 빨리 컬럼을 통과하는 원리를 이용하는 것이다. 본 실험에서 사용된 GPC(waters, U.S.A)의 측정 조건은 다음과 같다.

Mobile phase: HPLC용 water+0.1 M Na₂SO₄/Acetonitrile (80:20)

Flow rate: 0.8 ml/min, Column temperature: 35 °C

Column: Ultrahydrogel Linear, Ultrahydrogel 250

PVA의 입체 규칙성. PVA의 입체 규칙성을 알아보기 위하여 양성자 핵자기 공명분석기(NMR: Nuclear Magnetic Resonance, Gemini Varian-200 [200 MHz] spectrometer, U.S.A.)를 하였다. 용매로는 dimethyl-d₆ sulfoxide (DMSO-d₆)를 사용하였으며, 화학적 전이는 표준물질인 tetramethylsilane으로부터 ppm 단위로 기록하였다. 입체규칙성 분석에 있어 트리어드(triad) 함량은 4~5 ppm 사이에 나타난 OH proton spectrum에서 3개의 peak들의 상대적 면적비로부터 구하였다.⁵

PVA의 분자 구조의 관찰. 화학적으로 합성된 시료의 작용기에 대한 정보를 얻기 위하여 시료들을 얇은 KBr pelete으로 만든 후 FT-IR Spectrometer(Perkin-Elmer, U.S.A.)로 측정 하였다.

Ubbelohde viscometer에 의한 intrinsic viscosity. Ubbelohde 점도계(type: 52510/L, Schott Gerate, German)를 사용하여 30 °C에서 각 시료 수용액을 1.0 wt.%에서 0.1 wt.%까지 묽혀가며 각각의 환산점성도를 구한 후 이를 농도 0으로 외삽하여 고유점성도를 구하였다.

Brookfield viscometer에 의한 apparent viscosity 측정. 상대 점도가 2.5 이상인 농도의 용액에서는 전단 속도 효과가 크게 나타나 시료 전체에 동일한 전단 속도를 줄 수 있는 "Cone and plate type"인 Brookfield 점도계(Brookfield Engineering Lab. Inc., German)를 사용하여 각각의 PVA 시료에 대해 20.0 wt.%의 수용액을

Table 1. Molecular weight of PVA by GPC

첨가한 NaOH 농도 (N)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _z (g/mol)	Polydispersity
10.0	5456	11555	22810	2.1177
7.5	4922	10504	20594	2.1339
5.0	4606	10084	19386	2.1895
2.5	4362	10005	19071	2.2937

제조하여 측정하였다. 시료 용액의 흐름 특성을 결정 짓기 위해서 각 시료용액의 전단 응력을 구하고 전단속도와 전단응력을 Casson식에 대입하여 항복응력(τ_0)과 점도지수(K_c)를 얻었으며 0~50 °C의 온도(T) 범위에서 각 시료용액의 길보기 점도(η)를 측정하여 Arrhenius 식을 이용해서 활성화 에너지(E_a)를 구하였다.

$$\eta = Ae^{E_a/RT} \quad (1)$$

PVA의 열적 성질 측정. NaOH의 농도를 다르게 하여 합성된 PVA 각 시료의 열적 성질을 알아보기 위하여 시차주사 열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter, Perkin-Elmer Co., DSC 7-1022 series)를 사용하였다. Indium과 Zinc(순도 99.999%, Perkin Elmer Co.)로 온도(In의 녹는점: 156.60 °C, Zn의 녹는점: 419.47 °C)와 에너지(In: 28.45 J/g, Zn: 108.37 J/g)를 보정하였다. 일정량의 시료를 휘발성 알루미늄 용기에 직접 넣고, 고체시료 압축기를 이용하여 공기가 들어가지 않도록 밀봉하였다. 기준 cell은 공기 주입 후 밀봉하여 사용하였다. 측정 온도 범위는 30~250 °C, 가열 속도는 25 °C/min이었으며 냉각 매체로는 질소(99.99%)가스를 사용하였다.

결과 및 고찰

GPC에 의한 PVA의 분자량 측정. NaOH의 농도를 달리하여 합성한 PVA의 수평균 분자량(M_n), 중량평균 분자량(M_w), Z 평균 분자량(M_z), 그리고 다분산도(polydispersity)는 Table 1에 나타내었는데 M_w 은 물질의 전단성과 흐름 성질에, M_n 은 인장강도와 경도에, M_z 는 뻣뻣함(stiffness)에 영향을 미치며 다분산도는 그 값이 클수록 불균일체가 가치가 많거나 분자량이 넓게 분포되어 있음을 의미한다. NaOH 농도를 달리하여 합성된 PVA의 다분산도는 2.1에서 2.3 정도의 비교적 유사한 값을 가졌으나 NaOH의 농도가 증가할수록 약간씩 감

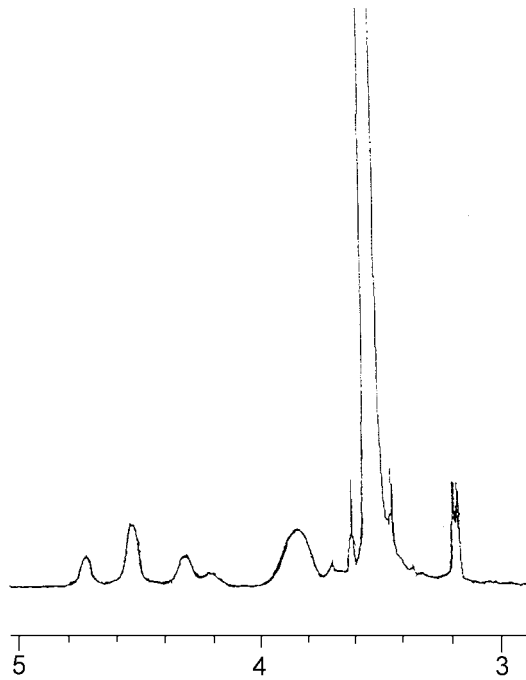


Fig. 1. NMR spectrum of PVA.

소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 2.5 N-NaOH를 첨가하였을 때보다 10 N-NaOH를 첨가하였을 때 균일계 형성이 촉진되어 가지가 적은 선형 분자가 형성된다고 볼 수 있으며 M_n 값으로부터 10 N-NaOH로 처리한 PVA가 보다 낮은 농도의 NaOH로 처리한 PVA보다 더욱 뻗뻗한 분자 형성이 촉진된다는 것을 알 수 있었다.

NMR 스펙트럼의 해석. 합성된 PVA 시료의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 1.3 ppm과 3.8 ppm은 각각 CH_2 와 CH 의 피크이고 4-5 ppm 사이에 3개의 히드록시기 피크들이 뚜렷하게 분리되어 나타나는데 이로부터 PVA의 입체 규칙성(tacticity)을 논할 수 있다.⁵ NaOH의 농도를 달리하여 합성된 PVA 시료들의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 거의 유사한 형태를 가지는데 4.3 ppm은 교대배열(Syndiotactic: r), 4.5 ppm은 혼성배열(Heterotactic: m), 그리고 4.7 ppm은 동일배열(Isotactic: mm) 트리아드를 나타낸다. NaOH의 농도를 달리하여 합성된 PVA의 입체 규칙성을 알아보기 위하여 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 히드록시기 피크를 Fig. 2에 나타내었으며 측정된 트리아드 피크의 상대적 피크면적으로부터 계산된 동일배열, 혼성배열,

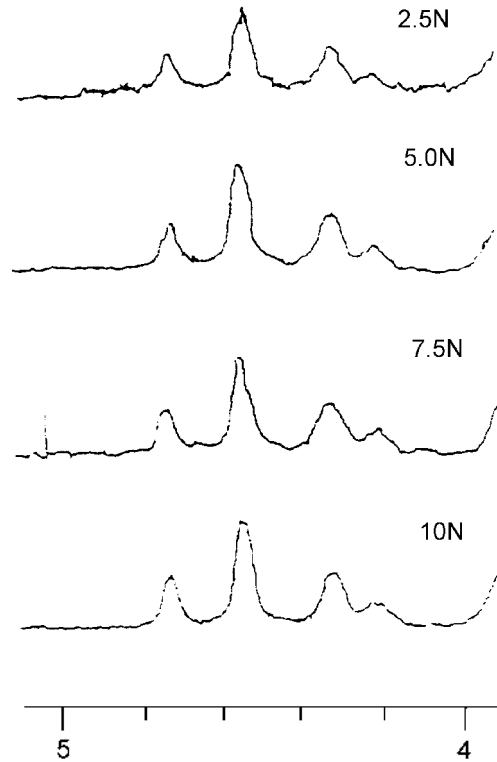


Fig. 2. Effect of NaOH concentration on the tacticity of PVA by $^1\text{H-NMR}$ spectrum.

Table 2. Effect of NaOH concentration on the tacticity of PVA

NaOH의 농도 (N)	Tacticity (%)				
	Triads			Diads	
	I (mm)	H (mr)	S (rr)	I (m)	S (r)
10.0	17.6	51.6	30.8	43.4	56.6
7.5	18.2	51.4	30.4	43.9	56.1
5.0	20.1	51.2	28.7	45.7	54.3
2.5	24.8	51.0	24.2	50.3	49.7

그리고 교대배열의 함량과 트리아드로부터 계산된 다이어드 함량을 Table 2에 나타내었다. 제조된 PVA는 혼성배열 트리아드 함유량이 약 50%인 전형적인 혼성배열 구조를 가짐을 알 수 있었으며 다이어드, 즉 동일배열(m)과 교대배열(r)을 계산한 결과 교대배열은 약 49.7~56.6%를 함유하였다.

Vinyl ester의 중합에서 벌키한 알킬 치환체가 교대배열 증식(syndiotactic propagation)을 선호한다는 것은 이미 알려져 있다.^{5,8} 이로부터 벌키한 알킬 치환체의 단

량체가 PVA의 구조적인 규칙성의 정도를 증가시키려는 경향이 있다고 예상할 수 있는데 VAc의 경우 비교적 높은 교대배열 함량을 갖는 PVA를 제조할 수 있다.⁹

10 N-NaOH로 처리한 PVA에서 교대배열이 가장 높게 나타났으며 이로부터 입체 규칙성의 정도가 다른 시료에 비해 높은 것을 예상할 수 있었다. 이는 앞서 GPC 측정 시 나타난 다분산도의 결과와도 일치하는 것으로 NaOH의 농도가 10N일 때가 입체 규칙성이 가장 높으며 선형에 가까운 분자를 형성함을 알 수 있었다.

FT-IR에 의한 분자 구조 관찰. NaOH의 농도를 달리 하여 합성한 PVA의 FT-IR 스펙트럼은 거의 유사한 모양을 나타내는데 비교물질로 Aldrich에서 시판 중인 PVA 시료를 측정하여 이 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 3401 cm⁻¹에서 히드록시기에 의한 피크가 나타나며 2943 cm⁻¹에서 CH 스트레칭, 1443 cm⁻¹에서 CH 굽힘

진동에 의한 피크가 나타났다. 1745 cm⁻¹의 에스테르 피크로부터 합성된 PVA에 약간의 PVAc가 포함되어 있다는 것을 알 수 있었는데 이것은 본 실험에서 합성한 PVA와 시판 중인 시약 모두에서 동일하게 관찰되었다. 시판 중인 시약은 가수분해 정도에 있어 차이가 있는데 하나는 가수분해 정도가 98~99%였고 다른 하나는 87~89%였다. Fig. 3에서 보여진 것 처럼 FT-IR에서 관찰되는 에스테르기의 피크는 약간씩 차이가 있는데 가수분해가 많이 될수록 에스테르기의 피크가 작아졌으며 NaOH의 농도를 다르게 하여 합성한 PVA의 경우 첨가된 NaOH의 농도가 적을수록 피크가 커져 이로부터 10 N-NaOH로 처리한 PVA 경우 가수분해가 촉진되었다는 사실을 알 수 있었다. 또한 가수분해가 98~99%인 시료와 10 N-NaOH로 처리하여 합성된 PVA 시료의 히드록시기 피크 면적이 가수분해 정도가 87~89%인 시료의 히드록시기 피크 면적보다 더 넓게 나타났는데 이것으로부터 10 N-NaOH로 처리한 시료에 히드록시기가 더 많이 포함되었으며 히드록시기에 의한 분자간 수소 결합이 더 많이 형성되었다는 사실을 알 수 있었다.

고유점성도 고분자의 분자량이나 유연학적 특성을 연구하기 위해 점도계를 사용하는 방법이 널리 쓰이는데 모세관 점도계를 이용하여 흐름시간을 측정함으로써 농도에 따른 점성도를 측정할 수 있다. 고유점성도는 상대점성도(η_{rel}), 비점성도(η_{sp}), 환산점성도(η_{red})로부터 구할 수 있으며 본 실험에서는 동일한 모세관 반경과 길이를 갖는 Ubbelohde점도계를 이용하여 흐름시간과 밀도의 비로부터 상대점성도를 측정한 후 다음 계산에 의하여 고유점성도를 구하였다. Fig. 4에 NaOH의 농도를

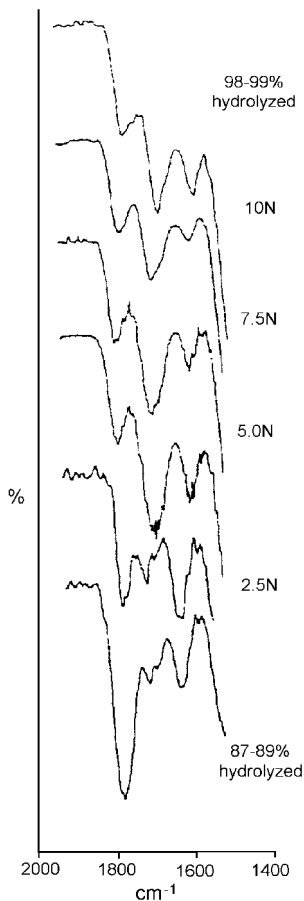


Fig. 3. FT-IR spectra of PVA with different concentration of NaOH.

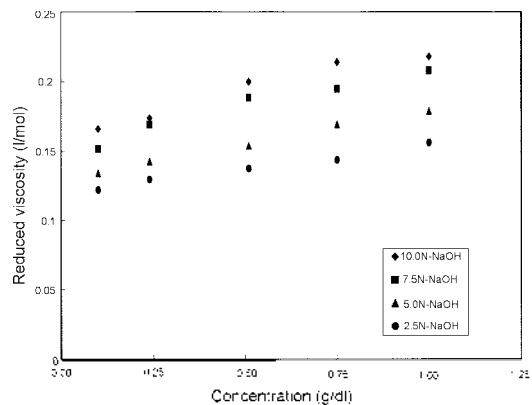


Fig. 4. Plot of reduced viscosity versus concentration for PVA-water solution with different concentration of NaOH.

달리하여 합성된 각 PVA의 농도 변화에 따른 η_{red} 의 변화를 도시하였다. 첨가한 NaOH의 농도가 증가할수록 고유점성도가 증가하였는데 이는 분자량의 증가와 FT-IR로부터 확인된 분자간 수소 결합의 증가에 기인한 것으로 생각된다.

전단속도에 따른 전단응력 변화. NaOH 농도를 다르게 하여 합성한 PVA 수용액의 유변학적 특성을 알아보기 위해 전단속도(shear rate)를 1, 2, 5, 10, 20, 40, 100, 200으로 변화시키면서 측정된 전단응력(shear stress)의 변화를 관찰하였다. 합성된 PVA의 점성도는 전단속도가 증가함에 따라 감소하였다. 전단속도에 대한 전단응력의 변화를 나타낸 Casson plot으로부터 PVA 수용액은 전단박화(shear thinning) 기동을 나타내었으며 이를 Fig. 5에 도시하였다. Casson plot의 기울기와 절편으로부터 점도지수(K_c)와 항복응력(τ_y)을 구하여 이를 Fig. 6에 도시하였다. 항복응력은 결합세기를 의미하며 항복응력이 클수록 결합세기가 강하므로 10 N-NaOH로 처리한 PVA의 경우가 비교적 강한 수소결합으로 이루어졌다는 것을 알 수 있었다. 또한 온도 변화에 따른 점성도 변화를 관찰하기 위하여 온도를 0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C로 변화 시키면서 겔 보기 점성도를 측정된 결과 온도가 증가 할수록 점성도는 감소하는 경향을 나타내었다. 액체의 점도는 온도가 상승하면 감소하는데 이는 분자 상호의 운동량의 전달을 분자의 접촉에 의한 일시적 결합에 의한 것이라 볼 때 온도가 높아지면 열 운동에 의한 교란으로 결합하는데 방해가 받게 되기 때문이다. 따라서 충돌은 하지만

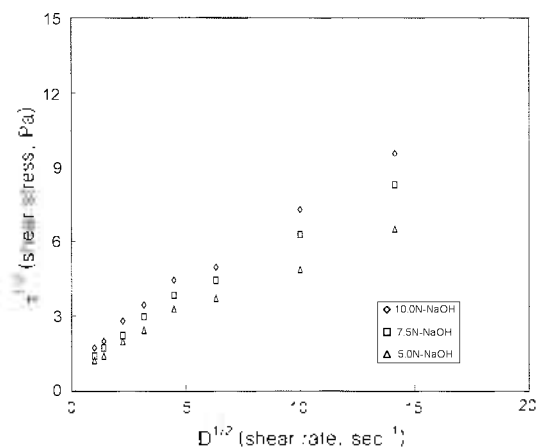


Fig. 5. Casson plot of 20% PVA-water solution with different concentration of NaOH at 20 °C.

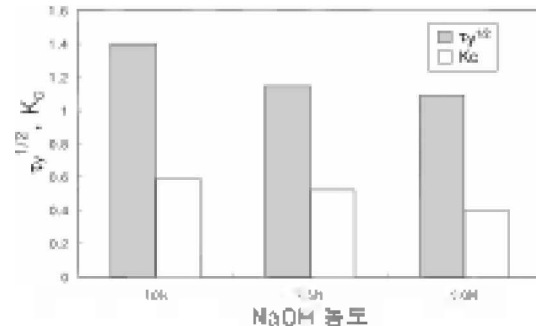


Fig. 6. Effect of NaOH concentration on yield value (τ_y) and viscosity index (K_c) of 20% PVA-water solution.

결합은 일어나지 않으며 온도가 높을수록 이동하는 확률은 크나 결합하기 위해 머물러야 하는 시간은 짧아진다. 어떤 분자가 다른 상태로 이동할 때 이동할 확률은 Boltzmann 인자로 나타내며 이때 넘어야할 에너지 장벽을 활성화 에너지라고 한다. 분자가 일시적 결합 상태에 머무르는 시간이 길다면 내부 마찰은 커지게 되며 따라서 점성은 증가한다. 이와 반대 현상으로 온도가 올라감에 따라서는 결합 상태에 머무르는 시간이 짧아지므로 내부 마찰은 작아지게 되어 점성이 감소한다. 각 시료의 활성화 에너지 값을 알아보기 위하여 온도 역수에 대해 점성도의 자연대수 변화를 구하였는데 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 10 N-NaOH로 처리한 PVA의 경우가 가장 활성화 에너지 값이 컸는데(Table 3) 이것 역시 10 N-NaOH로 처리한 경우가 강한 수소결합을 가진다는 사실을 입증해준다.

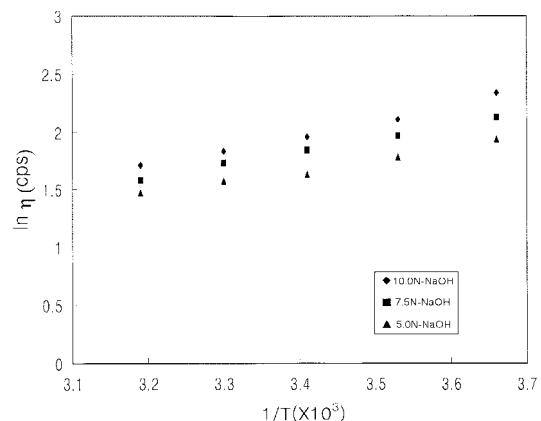


Fig. 7. Temperature dependence of apparent viscosity of 20% PVA-water solution with different concentration of NaOH at 200 sec^{-1} .

Table 3. Effect of NaOH concentration on the activation energy of PVA

NaOH의 농도 (N)	Ea (J/K.mol)
10.0	10.98
7.5	9.52
5.0	8.21

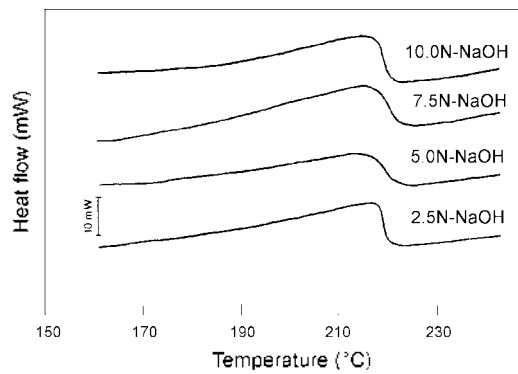


Fig. 8. DSC thermogram of PVA with different concentration of NaOH.

PVA의 열적 성질. NaOH의 농도를 달리하여 합성한 PVA의 DSC 흡열곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 2.5 N-NaOH로 처리한 PVA의 경우를 제외하고는 T_g 가 214 °C

로 거의 일정하였으며 엔탈피 변화량은 NaOH의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 수소결합과 소수성 상호작용에 기인한 것으로 유연학적 특성에서 고찰한 항복치의 결과와 더불어 10 N-NaOH로 처리한 PVA의 경우가 2.5 N-NaOH로 처리한 PVA의 경우보다 수소결합이 더 많이 형성되었다는 사실을 다시 한번 확인할 수 있었다.

인용문헌

1. Staudinger, H.; Frey, K.; Stark, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 1782.
2. Wu, T. C.; West, J. C. *U. S. Pat. 4.* **1984**, *463*, 138.
3. Lathier, R. *U. S. Pat. 3.* **1967**, *303*, 174.
4. Yamamoto, T.; Seki, S.; Fukae, R.; Sengen, O.; Kamachi, M. *Polym. J.* **1990**, *22*, 567.
5. Yamamoto, T.; Seki, S.; Hirota, M.; Kamachi, M. *Polym. J.* **1987**, *22*, 1417.
6. Watase, M.; Nishinari, K. *Polym. J.* **1989**, *21*, 567.
7. 김승규. *단국대학교 박사학위 논문*, 1997.
8. Nozakura, S.; Sumi, M.; Murahashi, J. *Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.* **1973**, *11*, 279.
9. Imai, K.; Shiomi, T.; Jin, T. *J. Polym. Sci., Part A: Poly. Chem.* **1988**, *26*, 1961.