

## 요드 처리된 폴리비닐알코올 필름의 연신성

신은주 · 최석철 · 이양현\* · 박찬현\*

부산대학교 의류학과 · \* 동아대학교 의상섬유학부

### Drawability of Iodinated Poly(Vinyl Alcohol) Film

Eun Joo Shin · Suk Chul Choi · \*Yang Hun Lee · \*Chan Hun Park

*Department of Clothing and Textiles, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*

*\*Division of Fashion and Textiles, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea*

#### 1. 서론

PVA(Poly Vinyl Alcohol)는 폴리에틸렌과 함께 최고 수준의 결정 탄성율(250~300 GPa)을 보유하고 있고, 이론적으로 높은 기계적 특성을 지녔기 때문에 초연신에 의한 고강도 고탄성을 섬유를 얻을 가능성이 매우 크다<sup>1,2</sup>. 그러나 분자에 많이 존재하는 -OH기에 의한 강력한 분자내 및 분자간 수소결합 때문에 융점이 228~250°C 정도로 높은 편이라는 장점이 있는 반면, 연신이나 열처리동안 분자 사슬의 미끄러짐이나 재배열이 입체장애로 방해를 받아서 충분히 배향시키는데 상당한 어려움이 있다.

이를 극복하기 위한 연신 기법으로 Chuah<sup>3</sup>등에 의해서 nylon 6에 도입한 reversible plasticization기법을 시도하였고, 가소제로는 일반적인 가소제와는 달리 비결정영역뿐만 아니라 결정영역까지 가소화시키는 것으로 알려진 iodine을 사용하였다. Hess<sup>4,5</sup>은 PVA를 iodine에 침지시킬때 iodine 12wt%이상에서는 X-ray사진에서 새로운 회절점이 형성된다는 결과로부터 iodine이 비결정영역뿐만 아니라 결정영역에까지 침투한다고 보고한 바 있다.

따라서 본 연구는 PVA필름에 각 농도별(0.01~2N)로 요드처리를 실시하고, 연신 온도별(30~90°C)로 연신해 봄으로써 결정영역 가소화에 의한 보다 높은 연신비와 그에 따른 고탄성율화의 가능성을 검토해 보았다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시료

5wt% PVA(KURARE, Chem. Co., DP=1750)수용액을 유리판에 casting한 후 실온에서 필름을 제작하였다. 제작된 필름을 농도 0.01, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0N

I<sub>2</sub>/KI(1:2)수용액에 각각 24시간동안 실온에서 침지시켰다. 침지가 끝난 필름을 증류수에 수세한 후 실온에서 자연건조시켰다.

## 2.2 특성분석

무게증가율: 각시료의 처리전 무게와 I<sub>2</sub>/KI수용액에 의한 처리후 건조시킨 무게로 산출하였다.

시차주사열량(Differential Scanning Calorimetry: DSC)분석: TA제의 DSC 2910을 이용하여 N<sub>2</sub>기체 분위기하에서 승온속도 20°C/min로 실시하였으며, 요드의 증발을 감안하여 stainless steel open pan을 사용하였다.

열중량(Thermogravimetry: TG)분석: TA제의 TGA 2950을 이용하여, N<sub>2</sub>기체 분위기하에서 승온속도 20°C/min로 실시하였다.

X-선 회절분석: Rigaku제의 D/max-III-A X-선 회절장치를 이용하여 Cu-K $\alpha$ 선에 의한 회절곡선을 얻었다.

## 2.3 인장시험 및 연신실험

인장실험: 온도 조절이 가능한 챔버(chamber)를 부착한 Shimadzu제의 AGS-500D Autograph를 이용하여, 30~90°C의 범위에서 2mm/min의 속도로 인장시험을 각각 실시하여 연신성을 검토하였다.

연신 및 초기탄성을 측정: 인장시험에서와 같은 조건으로 연신을 실시하였으며, 연신이 끝난 시료는 충분히 응력을 완화시킨 다음 정상상태로 sodium thiosulphate 수용액으로 처리하여 요드를 제거한 후 수세 건조하였다. 연신시료의 초기탄성은 인장시험에서와 같은 기구를 이용하여 시료길이 10mm, 인장속도 10mm/min의 조건으로 하중-신장 곡선을 작성하여 초기탄성거동 영역의 기울기로부터 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1은 I<sub>2</sub>/KI의 농도증가에 따른 무게증가율의 변화를 나타낸 결과이다. I<sub>2</sub>/KI농도가 0.5N까지는 급격히 증가하다가 1N에 이르러서는 90%에 도달한 후 평형을 나타내었다.

Figure 1, 2는 미처리 필름과 요드처리한 필름의 DSC 와 TG곡선이다. DSC곡선에서, 미처리 필름은 235°C에서 결정용해피크가 나타났으나 I<sub>2</sub>/KI의 농도가 증가함에 따라 용융피크가 저온대로 이동하며, TG곡선에서도 마찬가지로 PVA 필름의 분해에 의한 증발이 235°C부근에서 시작된 반면 요드흡착한 필름의 분해에 의한 증발

이 시작되는 온도가 저온대로 낮아지고 있음을 알 수 있다.

Table 1. The Weight gain of I<sub>2</sub>/KI absorbed to the PVA film after air drying

Conc. of I <sub>2</sub> /KI(N)	0.01	0.1	0.3	0.5	1	2
Weight gain(%)	6.40	18.55	43.53	64.89	87.91	89.23

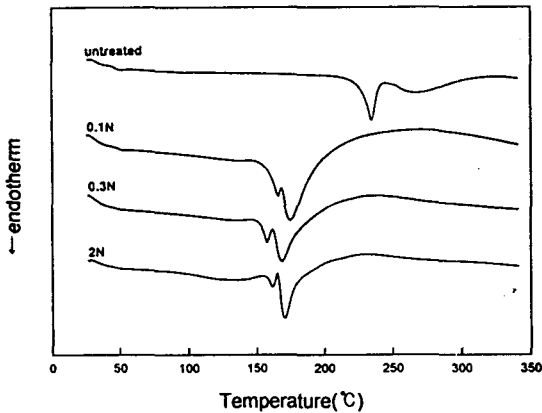


Fig.1. DSC thermograms of untreated and iodinated PVA films.

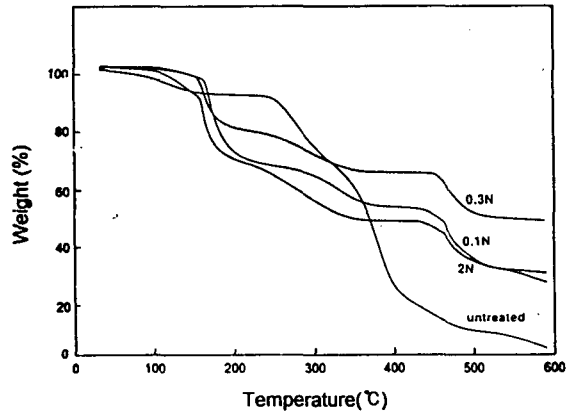


Fig.2. TG thermograms of untreated and iodinated PVA films.

Figure 3는 미처리필름과 I<sub>2</sub>/KI에 침지시킨 필름의 X-선 회절곡선을 나타낸 것이다. PVA필름의 Bragg각(2θ)19.4° 근처에서 PVA 결정을 나타내는 (101)면의 피크가 뚜렷한 반면 I<sub>2</sub>/KI의 농도가 증가함에 따라 전체적으로 피크의 강도가 미처리 시료에 비하여 훨씬 작게 나타났고 Bragg각도 더 높은 쪽으로 shift되었음을 알 수 있다. 이것으로부터 요드흡착에 의해서 PVA 필름의 결정구조가 상당히 완화되었다는 것을 짐작할 수 있다.

이와 같이 요드흡착된 PVA 필름의 특성분석 결과, 요드가 PVA 필름의 비결정 뿐만 아니라 결정부분에까지 들어가 결정구조를 상당히 완화시켜 PVA의 수소결합으로 인한 강한 인력을 효과적으로 감소시켰을 것이라는 판단하에 연신실험을 해 보았다. 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 30°C에서 90°C까지 연신시킨 결과 전체

적으로 70°C에서 연신효과가 가장 좋았으며, 요드처리한 필름이 미처리 필름에 비하여 항복점 및 파단점의 하중이 감소하고 신도는 크게 증가하였다. I<sub>2</sub>/KI농도별 신장거동을 보면 0.3N부터 2배 이상 증가하여 0.5N에서 신도가 가장 컸으며, 이 이후에는 오히려 감소하였다. 그리고 미처리 필름에서는 4배의 연신비와 2.85GPa의 탄성율을 나타내었으나, 신도가 가장 큰 0.5N에서는 연신비와 탄성율이 각각 6배, 5.03GPa을 나타내었다.

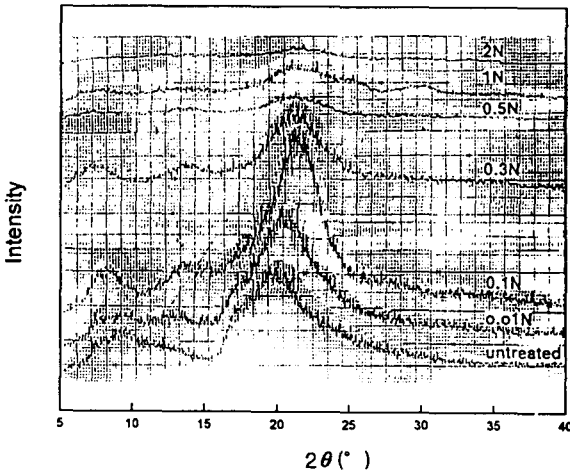


Fig.3. Wide angle X-ray diffraction scans of untreated and iodinated PVA films.

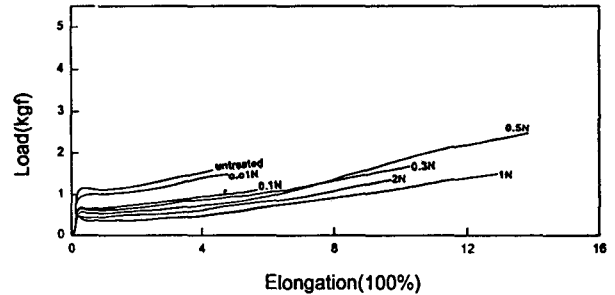


Fig.4. Load- elongation curves at 70°C for untreated and iodinated PVA films.

## References

1. K. Toyoshima in "Polyvinyl Alcohol" (C. A. Finch Ed), pp339~338, John Willey and Sons, N.Y., 1973
2. I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *J. Polym. Sci.*, C15, 75(1966)
3. H. H. Chuah, and R. S. Porter, *Polymer*, 27, 641(1986)
4. V. K. Hess, R. Steinmann, H. Kissig, and I. Avisiers, *Kolloid-Z-Z. Polym.*, 153, 128(1957)
5. H. Todokoro, S. Seki, and I. Nitta, *Nippon Kagaku Zasshi*, 78, 168(1957)