

고흡수성 HSPAN/PVA blend film의 제조에 관한 연구

김대현, 나성기, 박종신, 윤기종*

서울대학교 생물자원공학부, *단국대학교 섬유공학과

Study on the preparation of HSPAN/PVA blend Film

DAE HYUN KIM, SEONG KI NA, JONG SHIN PARK and KEE JONG YOON*

Division of Biological Resources and Materials Engineering, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea

**Division of Textile and Polymer Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea*

1. 서론

AN 단량체를 그래프트 공중합시킨후 -CN 기의 알칼리 가수분해에 의해 제조되는 전분계 고흡수제는 powder, pellet, film등 다양한 형태로 제조될 수 있다[1]. 특히 film으로 제조할 경우, 건조상태에서 brittle한 성질 등으로 인한 물성의 한계를 나타낸다. 반면, PVA는 생분해성과 수용성을 갖는 결정성 고분자로, 우수한 필름형성능력을 가지고 있으며, 유연성과 toughness등이 우수하여 물성이 좋지 않은 다른 소재와 혼합하여 물성강화에 주로 이용되는 대표적인 합성고분자이다[2, 3, 4]. 그러나 PVA를 이용한 blend film의 제조시 상분리의 문제가 여전히 제기되고 있다.

한편, epichlorohydrin은 전분의 가교반응에 널리 이용되는 물질로, 알칼리 조건하에서 polysaccharide의 hydroxyl group과 반응하여 글리시딜 에테르를 형성할 수 있다[5]. PVA 또한 자체의 분자쇄에 hydroxyl group을 풍부하게 함유하고 있어, epichlorohydrin과 반응을 일으킬 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 HSPAN/PVA blend film 제조시, 상분리에 의한 물성약화를 epichlorohydrin과의 반응을 통해 극복할 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 고흡수성 HSPAN/PVA blend film을 제조하였으며, blend film의 흡수도, 용해도, 기계적 성질 및 열적거동에 대한 epichlorohydrin의 효과를 살펴보고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 재료 및 필름 제조

60°C 진공오븐에서 충분히 건조된 옥수수 전분((주) 삼양제넥스) 20g을 95°C에서 1시간 호화시킨후 25°C까지 냉각하고, Acrylonitrile(DUKSAN PURE CHEMICALS CO., LTD) 단량체 9g과 CAN 개시제(100AGU/Ce⁺⁴, Aldrich Chemical Company

Inc.)를 첨가하여 2시간 중합시킨 후, NaOH/nitrile 몰비가 1.4가 되도록 NaOH 수용액을 첨가하여 100℃에서 3시간동안 가수분해하여 흡수도 320배의 HSPAN을 얻었다.

HSPAN과 PVA(DUKSAN PURE CHEMICALS CO., LTD)를 10:0~5:5의 비율(weight to weight)로 증류수에 녹인후, epichlorohydrin을 0~20%까지 첨가하여 pH 10, 40℃에서 2시간동안 반응시킨 후, casting에 의해 film을 제조하였다.

2.2 필름의 분석

적정 무게의 blend film을 증류수에 침지하여 충분히 팽윤시킨 후 과량의 수분을 제거하고 무게를 측정하여 흡수도를 측정하였으며, 팽윤된 겔 필름을 오븐에서 건조한후 무게를 측정하여 용해도를 구하였다.

건조된 film(30mm×8m)의 기계적 성질은 Minimat(Rheometric Scientific INC.)을 이용하여 측정하였으며, 인장속도는 10mm/min로 하였다.

film의 열분해 거동은 TGA 1000(Rheometric Scientific INC.)을 이용하여 heating rate 20℃/min에서 측정하였다. 열적거동은 DSC(TA 2910, TA Instruments, USA)을 이용하여하였으며, Hermetic aluminium pan을 이용하여 heating rate 10℃/min에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡수도 및 용해도

제조된 HSPAN/PVA blend film의 흡수도는 Fig. 1에 나타내었으며, epichlorohydrin에 의해 가교된 film의 흡수도는 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 blend film의 흡수도는 PVA 함량이 증가함에 따라 감소하고 있었으며, 가교제 함량이 증가함에 따라 크게 감소하고 있는 경향을 볼 수 있다. 또한 film의 용해도는 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었는데, 용해도 역시 용해성 성분인 PVA 함량이 증가함에 따라 크게 증가하는 경향을 보이지만, 가교제 함량이 증가함에 따라 용해도는 감소하는 경향을 보여주고 있다.

3.2 기계적 성질 분석

제조된 blend film의 tensile test 결과는 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 보이는 바와 같이, PVA와의 blend film이 HSPAN만으로 만들어진 film에 비해 breaking에서의 strength와 strain이 모두 우수한 것으로 나타났다. 반면, blend film은 PVA film에 비해 strength와 strain이 현저하게 낮았다. 또한 PVA 함량이 증가함에 따라 strain은 소량 증가하였으며, 그에 따라 tensile modulus는 감소하는 경향을 나타내었다. 반면, Fig. 6에서 보이는 바와 같이 epichlorohydrin의 양이 증가함에 따라 blend film의 strength와 strain이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 epichlorohydrin과의 가교반응에 의해 brittle한 HSPAN과 PVA 간의 상분리가 어느 정도 극복되었음을 의미한다.

3.3 열분해 및 열적거동 분석

Blend film의 DSC에 의한 열적거동은 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이, HSPAN은 32℃와 128℃, PVA는 49℃와 190℃에서 각각 두 개의 주요 endothermic peak이 나타나고 있다. epichlorohydrin 함량이 0%인 blend film(HSPAN:PVA=7:3)의 경우, HSPAN에 의한 128℃ 부근에서의 broad한 endothermic peak과 PVA에 의한 49℃와 190℃에서의 endothermic peak이 나타나고 있다. 반면, epichlorohydrin의 양이 증가함에 따라 각각의 128℃의 peak이 높은 온도 쪽으로 이동하고 있는 것을 확인할 수 있으며, 190℃에서의 peak이 사라지고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 HSPAN과 PVA간에 epichlorohydrin에 의한 가교반응의 결과로 compatibility가 증가한 결과로 여겨진다. 또한 TGA에 의한 열분해 분석 결과, blend film에서 PVA 함량이 적을수록, epichlorohydrin의 함량이 많을수록 열분해는 천천히 일어났으며, 이는 Fig. 8에서 확인할 수 있다.

4. 결론

고흡수성 HSPAN/PVA blend film을 제조하고, epichlorohydrin으로 가교반응을 시킨 결과, PVA 함량과 epichlorohydrin의 양이 증가함에 따라 흡수도는 감소하였으며, 용해도 또한 가교반응에 의해 감소하였다. 반면, breaking에서의 strength와 strain은 PVA 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, epichlorohydrin의 양이 증가할수록 기계적 성질은 더욱 향상되었다. 이는 곧 HSPAN과 PVA간의 가교반응을 통해 상분리를 어느정도 극복하였다는 것을 의미하며, compatibility의 향상은 DSC에 의한 열적 거동에서도 확인할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, J. Appl. Polym. Sci., 21, 425 (1979)
2. T. Chandy, C. P. Sharma, J. Appl. Polym. Sci., 44, 2145 (1992)
3. Y. Azuma, N. Yoshie, M. Sakurai, Y. Inoue, Chujo, Polymer, 3, 4763 (1992)
4. I. C. Um, Y. H. Park, Korean J. Seric. Sci., 40, 169 (1998)
5. L. Holmberg, B. Lindberg, B. Lindqvist, Carbohydrate Research, 262, 213 (1994)

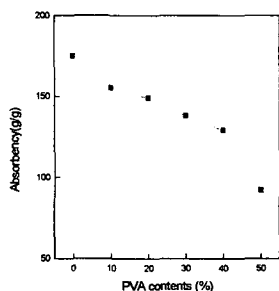


Fig. 1. Absorbency of HSPAN/PVA blend films as a function of PVA content

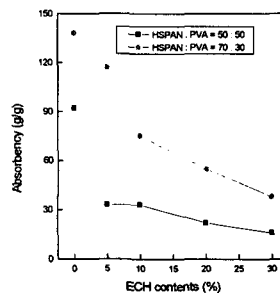


Fig. 2. Absorbency of HSPAN /PVA blend films as a function of ECH content

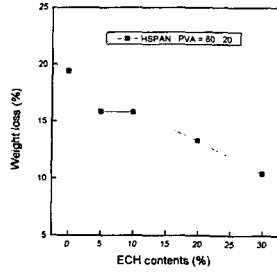


Fig. 4. Solubility of HSPAN/PVA blend films as a function of ECH content

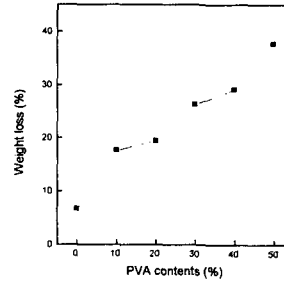


Fig. 3. Solubility of HSPAN/PVA blend films as a function of PVA content

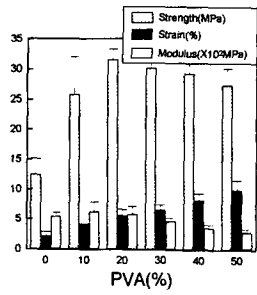


Fig. 5. Results of tensile test of HSPAN/PVA blend films as a function of PVA content

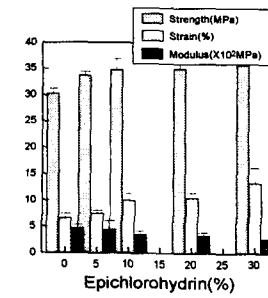


Fig. 6. Results of tensile test of HSPAN/PVA blend films as a function of ECH content

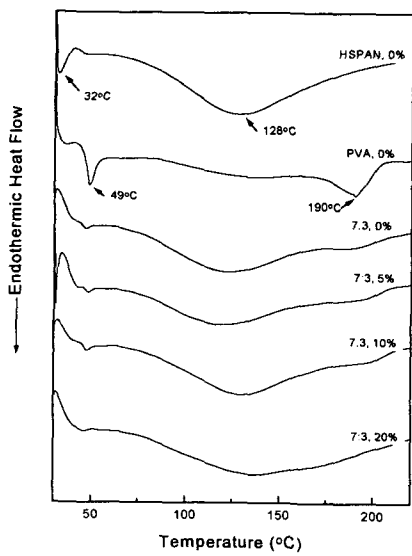


Fig. 7. DSC thermograms of HSPAN/PVA blend films

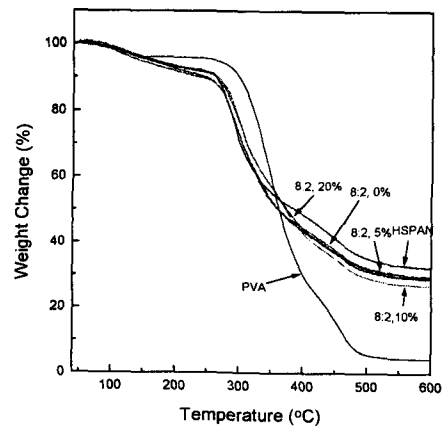


Fig. 8. TGA thermograms of HSPAN/PVA blend films