

붕산의 첨가가 폴리비닐알코올/DMSO 용액계의 유변학적 성질에 미치는 영향

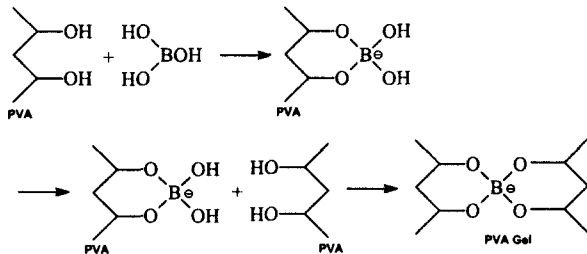
김학성, 채동욱, 임정율, 김병철
 한양대학교 응용화학부 섬유고분자공학과

The effect of introducing boric acid on the
 rheological properties of polyvinyl alcohol(PVA)/ dimethylsulphoxide(DMSO)
 solutions

Hak Sung Kim, Dong Wook Chae, Kyung Yul Lim, and Byoung Chul Kim
 Division of Chemical Engineering, Hanyang University
 #17 Haingdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

1. Introduction

폴리비닐 알코올(PVA)은 인공 관절 및 콘택트 렌즈 등과 같은 의료용 소재로서 폭 넓은 연구가 이루어지고 있으며 또한 이들의 선형성 및 zig-zag 입체 구조로 인해 고강도 및 고탄성율을 갖는 고성능 섬유 소재로도 이용이 가능하다[1]. 고성능 섬유를 제조하기 위한 대표적인 방법으로는 초고분자량을 이용한 겔 방사, 유기 용매를 이용한 겔상 방사, 가교 방사 및 zone 연신 등의 다양한 방법이 시도되고 있다. 상기의 제조 방법 중에서 가교 방사는 분자쇄의 영킹을 가교제를 통해 제어하는 가장 효과적인 방법으로 초고분자량을 이용하는 겔방사와는 달리 일반적인 범용 분자량의 PVA로도 섬유 제조가 가능한 장점이 있다. 최근 붕산을 함유한 무기물을 방사 용액에 가교제로 도입하여 겔을 형성(Scheme 1)한 후 이로부터 섬유를 제조하는 연구가 다수 보고된바 있다[2,3]. 그러나 붕산 가교제의 도입으로 형성된 겔의 유변학적 특성은 최종 섬유의 물성을 좌우하는 중요한 정보이나 이에 대한 연구는 미흡하다.



Scheme 1. Crosslinking mechanism of PVA and boric acid.

2. Experimentals

중합도 1700, 3300, 및 5000의 PVA(Hyosung Co.)와 붕산(H₃BO₃, Aldrich)을 가교제로서 사용하였다. PVA 방사용액들의 환원점도는 우베로드 점도계를 사용하여 0.1~0.9 g/dl 의 농도로 30 ℃에서 측정하였으며 이 때 붕산은 PVA 질량의 1 wt% 첨가하여 위와 같은 농도 범위에서 환원점도를 측정하였다. PVA 용액의 유변학적 특성은 PVA의 중합도 및 농도별로 ARES(Advanced Rheometric Expansion System, Rheometric scientific. Co.)을 사용하여 변형률 10%, 진동수 0.1~300 rad/sec에서 측정하였다. 실험온도는 30 ℃에서 질소분위기하에서 실시하였으며, plate 의 직경은 50 mm이고 plate 간 간격은 0.5 mm였다. 붕산의 첨가효과를 알아보기 위하여 중합도 1700의 PVA를 4 wt%로

그러므로 본 연구에서는 기초적으로 PVA/DMSO 방사 용액계의 유변학적 성질을 고찰하고 이 방사 용액에 가교제인 붕산의 첨가에 따른 유변학적 성질의 변화를 고찰하였다.

하여 용액을 제조한 뒤, 붕산을 PVA 질량의 1 wt% 첨가하여 위와 같은 방법으로 유변학적 특성을 측정하였다.

3. Result and discussion

3.1 PVA/DMSO 용액계의 유변학적 성질

Fig. 1은 중합도에 따른 PVA 용액의 환원점도를 나타낸 것으로 중합도가 증가함에 따라 용액의 점도가 상승하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 PVA의 중합도가 증가함에 따라 DMSO 용액에서 hydrodynamic volume의 증가에 기인되는 결과로 추정된다. Fig. 2는 중합도 1700, 3300 및 5000의 PVA를 DMSO에 10 wt%의 농도로 용해한 용액들의 진동수(ω)에 따른 동적점도(η' : dynamic viscosity)를 나타낸 것이다. 중합도 1700의 PVA를 사용한 용액은 측정된 넓은 영역의 진동수에서 Newtonian 거동을 나타내며 PVA의 중합도가 증가함에 따라 PVA/DMSO 용액의 제로전단점도는 증가하고 특히 약 10 rad/sec 부근에서 shear thinning 거동을 나타낸다. 또한 PVA의 중합도가 증가할수록 낮은 전단영역에서 더욱 확실한 shear thinning 현상을 나타낸다. Fig.3은 다양한 PVA 농도에서 측정된 동적점도의 변화를 진동수에 따라 나타낸 것으로 PVA의 농도가 증가함에 따라 PVA/DMSO 용액의 제로전단점도는 증가하고 더욱 낮은 진동수에서 shear thinning 현상이 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 PVA의 중합도 및 농도가 증가함에 따라 분자엡밀도가 증가되어 분자내 및 분자간 상호작용 즉, 수소결합이 더욱 강하게 작용하는 것으로 사료된다.

3.2 붕산의 첨가가 PVA/DMSO 용액계의 유변학적 성질에 미치는 영향

Fig. 4에 PVA/DMSO 용액계에 붕산을 첨가한 희박용액의 환원점도를 나타낸 것으로 0.4 g/dl까지의 농도에서는 PVA 용액과 비슷한 점도를 나타내나 0.5 g/dl 이상의 농도에서는 환원점도가 급격히 상승하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 저농도에서는 붕산에 의해 많은 가교가 이루어지지 않으나 어느 일정 농도 이상에서 분자내 및 분자간 붕산에 의한 가교에 의해 점도의 급격한 상승이 일어나는 것으로 추정된다. Fig. 5는 4 wt%의 PVA 용액에 붕산을 1 wt% 첨가한 용액의 동적점도를 나타낸 것이다. 먼저 붕산이 첨가 안된 10 wt% PVA 용액(중합도 5000)의 경우 낮은 진동수에서 Newtonian 거동을 보이고 진동수가 증가함에 따라 shear thinning 현상을 나타내나 붕산이 첨가된 PVA 용액은 이와는 달리 액정과 유사한 거동을 나타낸다. 일반적으로 액정의 유변학적 거동은 3개의 영역으로 구분된다. 즉, 분산상의 응집으로 인해 항복거동을 나타내는 I 영역, 응집된 구조가 분산된 구조로 전환되면서 점도변화가 없는 II 영역 및 II 영역의 분산된 구조가 다시 연속상을 형성하면서 다시 점도가 감소하는 III영역으로 구분된다[4]. 따라서 Fig. 5를 액정의 3개의 영역으로 구분할 경우 II영역의 범위가 짧지만 액정과 유사한 유변학적 거동이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 붕산 첨가에 따른 저장탄성율(G')의 변화를 나타낸 것으로 붕산이 첨가되지 않은 PVA 용액은 진동수가 증가함에 따라 저장탄성율이 증가하는 것을 알 수 있다. 붕산으로 가교된 PVA 용액의 경우 초기 진동수는 붕산이 첨가되지 않은 PVA 용액보다 높은 탄성값을 나타내지만 진동수가 증가하여도 저장탄성율이 변하지 않는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 붕산의 첨가가 PVA/DMSO 용액계 내에서 분자구조 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 $\log G' - \log G''$ plot을 나타낸 것이다. 10 wt% PVA 용

액의 경우 낮은 G'' 영역에서는 기울기가 2를 나타내다가 진동수가 증가하면서 1.7 정도로 낮아지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 낮은 G'' 영역에서는 균일계를 이루다 점도가 상승하면서 불균일계로 변하는 것으로 추정할 수 있다. 봉산을 첨가한 PVA 용액의 경우에는 봉산이 첨가되지 않은 PVA 용액과 상이한 거동을 나타내는 것을 볼 수 있다. 일반적인 고분자들의 경우 균일계의 경우 2의 값을 가지며 불균일계의 경우 2 이하의 값을 가지는 것으로 알려져 있으나 본 연구에서 봉산에 가교된 PVA 용액은 음의 값을 갖는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 진동수에 따른 손실탄젠트($\tan \delta$)를 나타낸 것으로 봉산으로 가교된 PVA 용액은 강한 탄성체의 특성을 나타내고 또한 1 rad/sec 부근에서부터 plateau 현상을 나타냈다.

4. Summary

PVA/DMSO 용액계에 임계 농도이상의 봉산이 첨가될 경우 용액내 PVA 분자와 가교 구조가 형성되며 이러한 결과는 용액의 점도를 증가시켰다. 또한 PVA/DMSO/봉산 용액계는 액정과 유사한 유변학적 거동이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

5. References

- 1) I. Sakurada, *Polyvinyl alcohol Fibers*, Marcel Dekker Inc, (1985).
- 2) A. T. Y. Cheng and F. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3895(1981).
- 3) B. C. Kim, S. K. Kim, B. G. Min, C. J. Lee, and T. W. Son, *J. Korean Fiber Society*, **31**, 531(1994).
- 4) B. C. Kim, *J. Korean Fiber Society*, **28**, 1(1991).

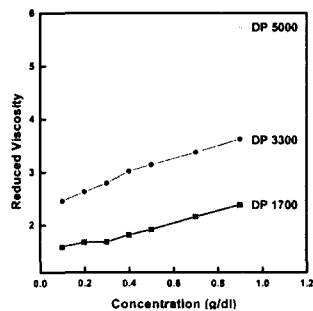


Fig. 1 Variation of viscosity(η_{sp}/c) of PVA (DP of 1700, 3300, and 5000) solutions in DMSO with the concentration of PVA at 30 °C.

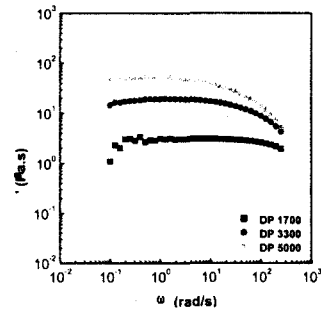


Fig. 2 Dynamic viscosity(η') curve for 10 wt% PVA solutions in DMSO with frequency at 30 °C.

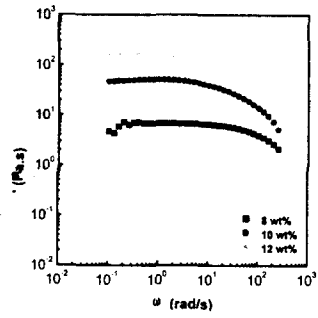


Fig. 3 Dynamic viscosity(η') curve for PVA(DP of 5000) solutions in DMSO with frequency at 30 °C.

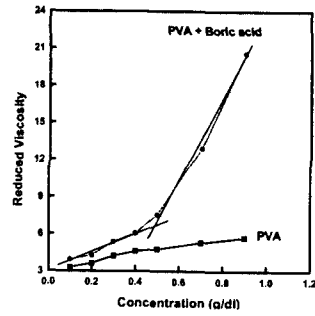


Fig. 4 Reduced viscosity(η_{sp}/c) of PVA (DP of 5000) solution containing boric acid (1 wt% based on PVA) and PVA(DP of 5000) solution with DMSO at 30 °C

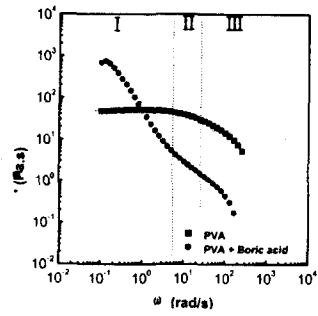


Fig. 5 Dynamic viscosity(η') curve for PVA(DP of 1700) solutions in DMSO showing the effect of boric acid at 30 °C.

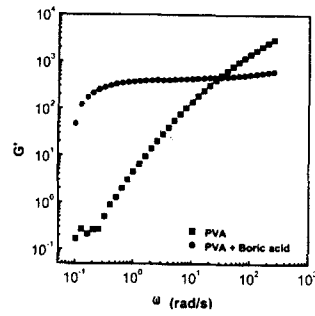


Fig. 6 Storage modulus(G') curve for PVA(DP of 1700) solutions in DMSO showing the effect of boric acid at 30 °C.

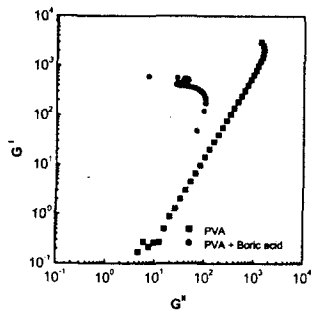


Fig. 7 Plot of storage modulus(G') vs. loss modulus(G'') of PVA solutions in DMSO showing the effect of boric acid at 30 °C.

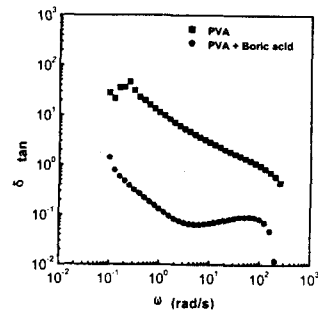


Fig. 8 Variation of loss tangent($\tan \delta$) with frequency(ω) for PVA(DP of 1700) solutions with DMSO at 30 °C.