

다양한 분자변수를 갖는 교대배열 폴리비닐알코올의 표면특성

권창환, 김준호, 류원석
영남대학교 섬유패션학부

Surface Properties of Syndiotactic Poly(vinyl alcohol) with Different Molecular Parameters

Chang Hwan Kwon, Joon Ho Kim and Won Seok Lyoo
School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

1. 서 론

폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol) : PVA)은 우수한 기계적 성능과 계면특성 및 내약품성 등을 가진 고분자로서 호제, 의류나 산업용 섬유, 편광 및 포장용 필름, 분리용 필터 및 의학용 고분자에 이르기까지 광범위한 활용 범위를 갖는다. 비닐알코올(vinyl alcohol)의 호변이성질화[1] 때문에 단량체의 직접중합에 의해서는 얻을 수 없는 PVA는 분자량, 비누화도 및 입체규칙성 정도에 따라 물성이 크게 변화하므로, 이에 따른 표면특성의 변화 정도를 종합적으로 검토할 필요성이 제기되고 있다.

고체의 표면에너지를 실험적으로 측정하는 방법은 Zisman[2]등이 제안한 임계표면장력의 개념, Fowkes[3,4]의 식 그리고, Kaelble[5]의 산정법 등이 있으며, 접촉각 측정에 두가지 액체를 사용하는 Tamai[6]등의 2액법은 1액법에서 포화증기의 표면압력에 의한 고체 표면에너지 감소로 인해 비롯되는 실험오차를 줄일 수 있을 뿐 아니라, 한가지 액체만을 사용할 경우 완전히 젖게되는 고체표면의 접촉각도 측정할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 본 연구에 사용된 친수성 고분자인 PVA의 표면에너지 측정 [7-9]에 많은 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 중합도, 비누화도 및 입체규칙성 등의 다양한 분자변수에 따른 PVA 필름의 표면 자유에너지 특성이 어떻게 달라지는지 그 상관관계를 밝혀 보고자 한다.

2. 실험

실험에 사용한 PVA 필름들은 중합도 약 2,000, 비누화도 99%로 조정하고, syndiotacticity를 각각 51, 57, 62%로 달리 제조한 것을 사용하였다. PVA 필름에 대한 접촉각 측정은 Tamai등이 제안한 2액법을 사용하였으며, 제조된 PVA 필름 표면을 측

분히 세척한 다음 물과 섞이지 않는 비극성 액체인 cyclohexane(Kanto Chem. Co., Japan : 99%)과 iso-octane(Yakuri Pure Chem. Co., 99%)을 미리 증류수로 충분히 포화시켜 접촉각 측정용 유리 cell(5.5×2.8×2.4cm³)에 넣었다. 필름 시료를 1.5×0.5cm²의 크기로 잘라서 이 액에 침지시키고, micro-syringe를 이용하여 물방울을 필름 위에 2~2.5μl의 부피로 떨어뜨린 후, 접촉각 측정기(Erma Contact Anglemeter, Model G-I, Japan)로 접촉각을 측정하였다.

측정한 접촉각을 통해 분산력 성분(γ_s^d)과 고체 표면과 물간의 비분산성 인력에너지(I_{sw}^n)는 식(1)을 이용하여 구하였다.

$$I_{sw}^n = \gamma_w - \gamma_{Hw} \cos \theta + \frac{1}{2}(\gamma_s^d) \times [(\gamma_H)^{1/2} - (\gamma_w^d)^{1/2}] \quad (1)$$

한편, Kaelble은 2액법의 결과에 대해서도 기하평균 규칙이 적용될 수 있음을 보이고, 식 (1)을 다음과 같이 변형시켜 고체표면 에너지의 극성력 성분(γ_s^p)을 구하는 식(2)를 제시하였다.

$$\frac{\omega_{sw} + \gamma_w - \gamma_H - \gamma_{Hw}}{2(\sqrt{\gamma_w^p} - \sqrt{\gamma_H^p})} = \sqrt{\gamma_s^p} \times \left(\frac{\sqrt{\gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_H^d}}{\sqrt{\gamma_w^p} - \sqrt{\gamma_H^p}} \right) \quad (2)$$

단, ω_{sw} : 고체-물의 계면에서 하는 일

2액법의 결과에 대해 기하평균 규칙이 적용되므로 γ_s^p 는 I_{sw}^n 값으로부터 식 (3)에 의해 간단히 구할 수 있다.

$$I_{sw}^n = 2\sqrt{\gamma_w^p} \times \sqrt{\gamma_s^p} \quad \text{또는, } \gamma_s^p = \frac{(I_{sw}^n)^2}{4\gamma_w^p} \quad (3)$$

식 (1)과 (3)을 이용하여 다양한 분자번호를 갖는 PVA의 표면에너지의 분산력, 극성력 성분 및 고체표면과 물간의 비분산성 인력에너지를 각각 산출하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

PVA의 입체규칙성(syndiotactic dyad content)은 **Figure 1**에 나타난 바와 같이 극성기(-OH)의 공간 배열 상태에 따라 isotactic(동일배열), syndiotactic(교대배열) configuration으로 나눌 수 있고, 그 규칙성의 정도가 약 47~53%범위에 있으면 보통 atactic PVA로 간주한다. 입체규칙성 정도를 달리한 PVA필름에 대한 접촉각 측정 및 표면 에너지 측정 결과는 **Table 1**에 표시한 바와 같고, 교대배열 함량이 커짐에 따라 접촉각이 크게 증가함을 보이고 있는데(**Figure 2**), 이는 분자간 수소결합이 보다 용이해짐에 따라 분자들의 밀착성이 향상되어 물분자의 PVA분자 내로의 확산이 상대적으로 어려울 뿐만 아니라 물분자와의 수소결합 형성 가능성이 감소하는데에 기인하는 것으로 해석된다. 이것은 PVA가 atactic에서 syndiotactic configuration으로 바뀌어감에 따라 급격하게 소수화가 진행됨을 의미하는 것으로서, **Figure 3**에서 보이는 바와 같이 PVA필름의 표면과 물간의 비분산성 인력에너지(I_{sw}^n)가 교대배열 함량이 증가함에 따라 크게 감소하는 경향에서 이를 확인할 수 있다.

Figure 4는 PVA필름 표면에너지의 분산력 성분(γ_s^d), 극성력 성분(γ_s^p) 및 전체

표면에너지(γ_s)의 변화를 교대배열 함량에 대하여 플롯한 것으로 분산력 성분은 syndiotactic dyad함량의 변화에 상관없이 거의 일정하나, 극성력 성분은 syndiotactic dyad함량이 증가함에 따라 매우 큰 감소경향을 나타내는 것이다. 따라서, PVA필름의 전체 표면 자유에너지는 극성력 성분의 큰 감소에 기인하여 입체규칙성의 증가에 따라 뚜렷이 감소하는 결과를 보여주고 있다.

이러한 결과는 PVA필름을 생체재료나 다른 필름재료와 접착해서 사용하는 용도에 있어서 적정한 계면자유에너지를 조절하는 데에 매우 유용할 것으로 생각된다.

4. 결론

분자변수 중 입체규칙성을 달리하여 제조한 PVA필름의 표면자유에너지를 측정된 결과는 PVA분자의 또다른 분자변수들과의 상관성분석을 통하여 완성될 것이며, 먼저 교대배열 함량의 영향만을 요약한다.

교대배열의 함량이 높아짐에 따라 PVA필름 표면의 자유에너지가 작아지는 경향을 확인하였으며, 이러한 현상은 분자간 수소결합의 형성으로 더욱 안정된 분자배치를 가짐과 동시에 표면에 도출된 극성기의 함량이 상대적으로 감소하여 유발되는 것으로 추정되며, 또다른 표면분석법을 이용하여 직접 확인할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 분자의 입체규칙성, 즉 교대배열의 함량 및 다른 분자변수를 조절함으로써 PVA필름의 표면자유에너지를 인위적으로 조절하는 것이 가능하여 용도에 맞는 적절한 표면자유에너지를 갖는 PVA필름의 제조가 가능할 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

- 1) W. S. Lyoo *et. al*, Polymer(Korea), **24**, 713(2000).
- 2) W. A. Zisman, in "Contact Angle, Wettability and Adhesion", Advances in Chemistry Series, No.43 pp.1-51, R .F. Gould(Ed.), American Chemical Society, Washington, D.C., (1964)
- 3) F. M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., **56**, 40(1964)
- 4) F. M. Fowkes, in "Contact Angle, Wettability and Adhesion", Advances in Chemistry Series, No.43 pp.1-51, R .F. Gould(Ed.), American Chemical Society, Washington, D.C., (1964)
- 5) D. H. Kaelble, 23rd Int. Congress Pure Appl. Chem., **8**, 265(1971)
- 6) Y. Tamai, K. Makuuchi and M. Suzuki, J. Phys. Chem., **71**, 4176(1969)
- 7) D. K. Owens *et. al*, J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1741(1969)
- 8) J. H. Kim *et. al*, Polymer(Korea), **5**, 450(1981).
- 9) Joseph D. Andrade, "Surface and interfacial Aspects of Biomedical Polymers" pp.249-273, Plenum Press, New York, USA., (1985).

Table 1. The surface free energies of PVA with different tacticity (20°C)

Syndiotacticity	Contact Angle (°)		I_{sw}^n	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
	c-Hex.	i-Oct.				
51%	71.7	72.9	64.93	15.01	21.21	36.22
57%	87.1	88.5	51.75	14.90	13.47	28.37
62%	111.9	113.1	30.75	16.57	4.75	21.32

($\gamma_{c-Hex.}=25.0$, $\gamma_{i-Oct.}=18.9$, $\gamma_{c-Hex./w}=50.0$, $\gamma_{i-Oct./w}=49.3$, $\gamma_w=72.7$, $\gamma_w^d=23.0$, $\gamma_w^p=49.7$ dynes/cm)

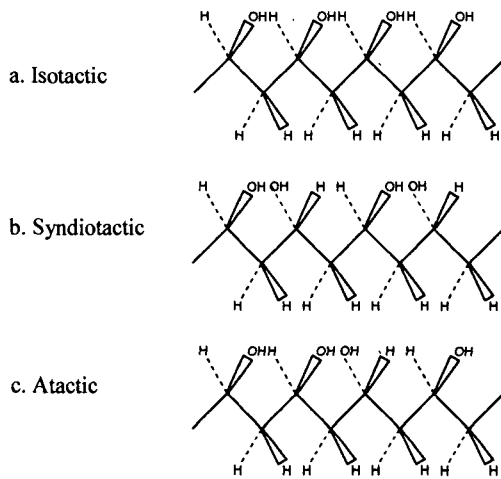


Figure. 1 Diagram of isotactic, syndiotactic and atactic configurations of PVA.

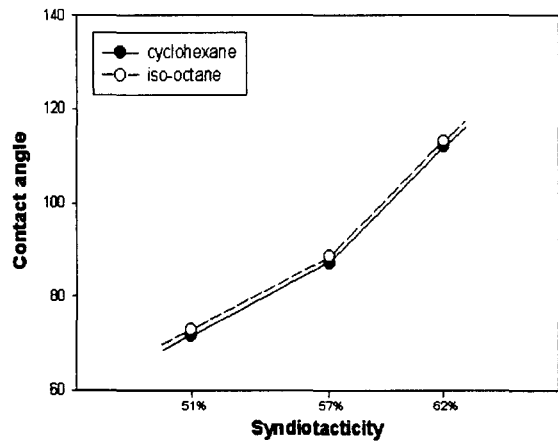


Figure 2. Contact angles of PVA film with different syndiotacticity.

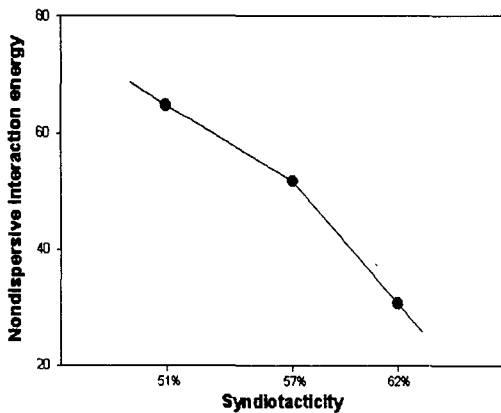


Figure 3. Nondispersive interaction energies(I_{sw}^n) of PVA film with different syndiotacticity.

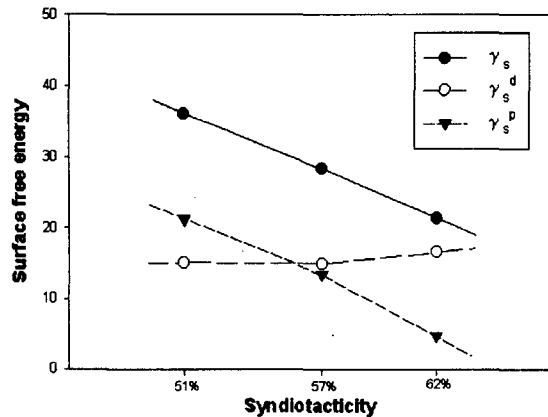


Figure 4. Surface free energies($\gamma_s, \gamma_s^d, \gamma_s^p$) of PVA film with different syndiotacticity.