DMSO 혼합용매와 NMMO monohydrate 용매가 폴리비닐알코올에 미치는 유변학적 성질

송송이, 김학성, 김병철
한양대학교 응용화학부 섬유고분자공학과

Rheological Characterization of PVA solutions in DMSO/water or NMMO monohydrate

Song Ie Song, Hak Sung Kim, and Byoung Chul Kim
Division of Chemical Engineering, Hanyang University
#17 Haingdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

1. Introduction

폴리비닐 알코올(PVA)은 현재 세계적으로 가장 많이 생산되는 수용성의 합성고분자이다. PVA는 반복단위가 비닐 알코올로 되어있는 합성고분자이지만, 비닐알코올은 아주 불안정하여 순수한 상태의 물질로 얻을 수가 없으므로 폴리비닐아세테이트를 알칼리 또는 산으로 가수분해하여 제조한다. 인공 관절 및 콘택트 렌즈 등과 같은 의료용 소재로서 폭넓은 연구가 이루어지고 있다. 뿐만 아니라 PVA의 선형성이나 zig-zag conformation으로 인해 내구성이 우수하며 고강도 및 고탄성율을 갖는 고성능 섬유 소재로도 이용이 가능하다[1].

고분자 용액에 큰 영향을 끼치는 것은 분자량과 고분자의 농도뿐만 아니라 용매의 종류에 따른 영향이 있다. DMSO와 물은 각각 PVA의 용매로서 서로 상호간의 강한 혼화성을 가지고 있어 범용적으로 이용된다. DMSO는 극성용매로 알려져 있고, 그리고 그것은 물과 강한 친화성을 가지고 있을 뿐 아니라 독성이 없다[2]. N-메틸몰포린-N-옥사이드(NMMO)는 흡습성이 크며, 수화도에 따라서 다양한 결정구조를 지녔으며, 가장 안정한 결정형태로는 NMMO와 물이 같은 몰비로 결합한 monohydrate가 있다. 현재까지 NMMO는 셀룰로오스와의 수소결합으로 우수한 용해성과 저독성 용매로서 널리 사용되었다[3]. 또한 s-PVA와도 양용매로 알려져있어 a-PVA와도 어느정도 상호작용이 있을 것으로 추정된다[4]

따라서 이번 연구를 통해 PVA가 DMSO/H2O 의 1:1몰비 (80/20 wt%)용매[5] 뿐만 아니라 NMMO monohydrate 용매를 사용했을 때, 각각의 유변학적 특성을 희박용액과 고농도의 용액 상태에서 고찰해보았다.

2. Experimentals

중합도가 각각 1700, 3300, 5000인 a-PVA(degree of saponification:99%, Alrich) 사용했다. PVA를 사용하기 전에 진공오븐 80 °C에서 건조를 시켰다. 용매로는 DMSO/물을 1:1 몰비 제조한 혼합용매와 NMMO monohydrate 용매를 사용했다. NMMO는 DMSO와 물의 혼합용매와 같은 조건의 용매를 만들기 위해 evaporator를 이용해 86.7wt%로 제조하였다.

희박용액 상태에서 환원점도와 고유점도는 우베로드 점도계를 사용하여 측정하였다. 고농도용액의 유변학적 성질은 실험온도는 90 °C에서 50mm parallel plate geometry로 1mm의 간격을 두고 액체질소 가스 분위기 하에서 측정하였다. Dynamic frequency sweep을 통해 Advenced Rheometric Expansion System (ARES, Rheometric Scientific. Co)을 사용하였다.

3. Result and discussion

DMSO/물 혼합용매와 NMMO monohydrate용매에 따른 분자량과 본성점도의 변화를 Fig. 1(a)와 Fig. 1(b)에 나타내었다. Mark-Houwink 식[6]에 의해 α 값을 구했다. 이 값은 고분자 사슬의 상태를 나타내며 이 값이 0에 근접할수록 고분자는 구형을 지니며, 1에 근접할수록 사슬이 펼쳐져 있다[7]. Fig. 1(a)와 Fig. 1(b)에서 볼 수 있듯이 혼합용액의 기울기(α)는 0.88이며, NMMO monohydrate 용액의 α 값은 0.69이다. 따라서 PVA의 hydrodynamic volume은 NMMO monohydrate 용액의 경우보다 혼합용매에서 크다는 것을 알 수 있다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)는 농도 12wt%의 DMSO/물 혼합용액과 NMMO monohydrate 용액의 진동수(ω)에 따른 동적점도(η': dynamic viscosity)를 나타냈다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)에서 분자량이 클수록 분자간의 엉킴이 크기 때문에 제로전단점도가 높게 나타나며, 전단박화 거동을 봤다. 혼합용액의 제로전단점도가 NMMO monohydrate 용액보다 높게 나타났다. 이는 PVA와 혼합용매간의 수소결합이 더욱 강하게 형성되는 것으로 사료된다. 한편 Fig. 2(b)의 경우 혼합용매에 비해 수소결합력이 약하여 초기에 Newronian 거동을 보이고 있다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 각각 다른 용매가 PVA 용액계 내에의 형태에 미치는 영향을 알아보기 위해 Cole-Cole plot을 나타냈다[8]. Fig. 3(a)의 모든 곡선은 기울기가 2로 근접해 가고 있다. 하지만, 중합도3300과 5000의 경우, 초기에는 높은 기울기를 가지지만, 진동수가 증가함에 따라 기울기가 감소한다. 따라서 혼합용액에서는 초기에 균일계를 나타내지만, 분자의 엉킴밀도의 증가로 인해 강한 히드록시기의 상호작용이 나타나 기울기가 감소하는 것으로 사료된다. Fig. 3(b)에서도 기울기가 2에 근접하고 있다. 하지만 중합도 1700의 경우, 초기에는 매우 낮은 기울기를 보이다 진동수가 증가함에 따라 기울기가 증가한다. 따라서 초기에는 불균일계를 나타나지만, 점차 균일계로 용액의 상태가 변하므로 DMSO/물 혼합용액보다 수소결합력이 약함을 알 수 있다. DMSO/물 혼합용액과 NMMO monohydrate 용액에서 분자량에 따른 손실탄성계수 변화는 Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)에 나타냈다. Fig. 4(a)은 전단력이 증가할수록, 손실 탄성계수는 일정하며, NMMO monohydrate보다 손실탄성계수가 낮다. 이는 전단력에 의해 PVA와 혼합용매간의 수소결합의 영향력이 크게 나타나므로 강한 고체특성을 나타낸다. 반면, Fig. 4(b)의 경우 전단력에 대해 감소하는 경향을 나타내며, Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)에서도 나타났듯이 약한 수소결합으로 인해 유체특성이 강하다.

4. References

1. C. A. Finch, Polyvinyl alcohol, John wiley & Sons, Londen, 1972,Chap1.
2. A. Ohmory, H. Sano, H. Yoshimochi, and T. Sano, U. S. Pat. 5, 229, 067 (1993)
3. D. B. Kim, W. S. Lee and B. C. Kim, *Polym (korea)*, 22, 231 (1998)
4. N. Nagasima, S. Matsuzawa, and M. Okazaki, *J. Apple. Polym. Sci.*, 62, 1551 (1996)
5. W. I. Cha, S. H. Hyon and Y. Ikada, *J. Polym. Sci. Part B. Polymer Physics, 32, 297 (1994)*
6. J. E. Mark, Polymer Data Handbook, Mark,(1998)
7. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, New York: Wiley(2000)
8. C. D. Han and M. S. Jhon, *J. Apple. Polym. Sci.*,32, 3809 (1986)

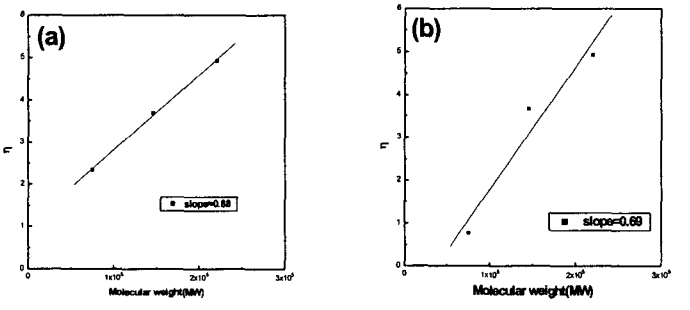

Figure 1. plot of intrinsic viscosity against molecular weight at 90° C (a) PVA/DMSO/water solution (b) PVA/NMMO monohydrate solution

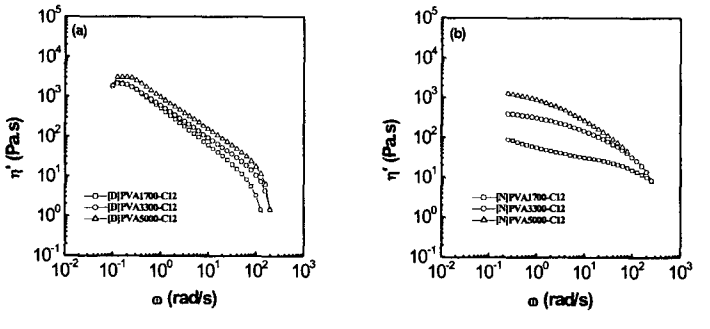

Figure 2. Dynamic viscosity(η') curve for various (a) DP of PVA/DMSO/water solution (b) DP of PVA/NMMO monohydrate solution with frequency at 90° C

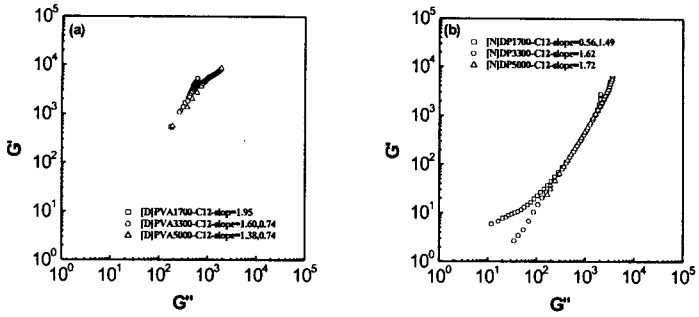

Figure 3. Plot of storage modulus (G′) against loss modulus (G″) for various (a) DP of PVA/DMSO/Water solution (b) DP of PVA.NMMO monohydrate solution at 90° C

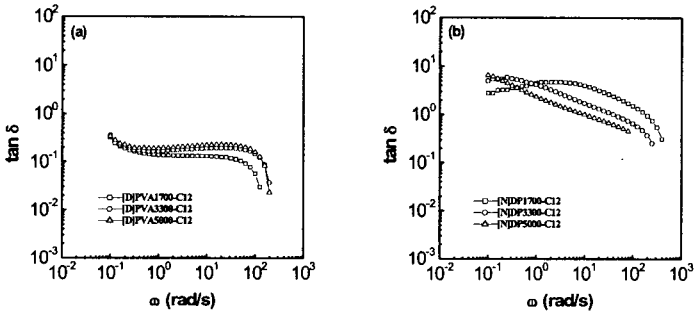

Figure 4. Plot of loss tangent ($\tan\delta$) vs frequency (ω) for various (a) DP of PVA/DMSO/water solution (b) DP of PVA/NMMO monohydrate solution at 90 °C