

# 성형 전 용액상태에서 요드화된 폴리비닐알코올 섬유의 연신 및 요드제거

신은주, 이양현, 박찬현, 최석철\*

동아대학교 의상섬유학부 섬유공학전공, \*부산대학교 의류학과

## The Drawability of Iodinated at Solution Before Casting Polyvinyl Alcohol Films and Structure and Properties of Maximum-Drawn Films After Deiodination

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

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

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

### 1. 서론

PVA는 열가소성 고분자임에도 불구하고 용점(230~250 °C)에 이어 바로 측쇄의 분해(270 °C)가 시작되므로 공정상 많은 어려움을 가지고 있다. 그러나 요드와 같은 극성의 가소제를 사용하면 결정영역 까지도 가소화 시킬 수 있는 이점이 있어 PVA 유연성, 가공성 등의 성질을 개선시킬 수 있다.[1-3]

특히 본 연구에서 성형 전 요드화된 폴리비닐알코올 필름을 제작하여 구조를 살펴본 결과, 결정성이 많이 감소하다가 요드흡착량이 150%의 경우에는 무정형상태까지 나타났다. 이것은 분자간 결합력을 낮추어 나타난 결과라 볼 수 있다. 즉, 요드가 기존의 결정영역까지 가소화 시킬 수 있는 능력과 더구나 성형 전 요드화된 폴리비닐알코올 필름의 제조특성상 요드를 함유한 용액상태에서 결정화가 더욱 어려워 무정형 필름까지도 가능하였다. 이러한 필름의 구조적 특이성은 연신과 같은 후가공에도 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서 본 장에서는 성형 전 요드화된 폴리비닐알코올 필름을 제조하여 연신성을 검토해 본 후, 각각의 최대연신비를 나타낸 필름에 대하여 요드를 제거한 후의 미세구조 및 물성을 X-선 회절, 인장실험 등을 통하여 살펴보았다.

### 2. 실험

#### 2.1. 필름제조, 연신 및 요드제거

10 wt% PVA(DP=1750, KURARAY, Chem. Co., Japan)수용액을 만들고, 여기에 PVA양에 대하여 18.6, 43.5, 87.9, 125, 150 wt%가 되도록 I<sub>2</sub>/KI양을 조정하여 각각 첨가한 후, 60°C로 유지하면서 평면 유리판 위에 부어 12시간 동안 방치하는 방법으로 캐스팅을 실시하여 성형 전 요드화된 폴리비닐알코올 필름을 제조하였다.

온도조절이 가능한 챔버(chamber)를 부착한 Shimadzu제의 AGS-500D Autograph를 이용하여 20~60 °C의 범위에서 20 °C의 간격으로 변화시켜가면서 60 % RH 하에서 2 mm/min의 속도로 인장실험을 실시하여 필름의 연신성을 검토하였다. 이 때 연신온도는 동적점탄성 결과 T<sub>g</sub>가 20 °C 부근에서 나타났다기 때문에 실온에 가까운 20 °C부터 요드분자의 승화온도(70 °C)보다 낮은 60 °C의 범위를 채택하였다.

연신이 끝난 후 충분히 용력을 완화시킨 시료를 7 % sodium thiosulfate 와 5 % ethylene glycol 혼합수용액에 정상상태로 실온에서 3시간 동안 침지시켜 요드를 제거하였다.

#### 2.2. 특성분석 및 초기탄성을 측정

특성분석은 X-선 회절(D/max-III-A, Rigaku, Japan)등을 실시하였고, 초기탄성은 Autograph (AGS-500D, Shimadzu, Japan)를 사용하여 시료 길이 10 mm, 인장속도 10 mm/min의 조건으로 하중-신장 곡선을 작성하여 초기탄성거동 영역의 기울기로부터 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 필름의 연신성과 최대연신성을 나타낸 필름의 결정구조

Figure 1은 필름의 온도별 응력-신장율 곡선이다. PVA의 경우와 비교해보면 전반적으로 응력이 많이 낮아졌음을 알 수 있다. 우선 20 °C의 경우를 살펴보면, 요드흡착량이 증가함에 따라 신장율이 증가하여 요드흡착량 18.6 %에서 신장율이 750 % (연신율 8.5)로서 최대값을 나타낸 후 그 이상에서는 다시 감소하였다. 그리고 더 높은 온도인 40, 60 °C에서는 신장율의 증가는 나타나지 않았는데, 이것은  $T_g$ 가 20 °C 근처이기 때문에, 그 이상의 온도가 연신성 증가에 크게 기여하지 못하고 오히려 분자간 흐름현상만 증가시키기 때문이라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 필름들을 20 °C에서 연신한 경우에 대해서만 그 특성을 검토해 보았다. 연신된 필름의 X-선 회절 곡선을 Figure 2에 나타내었다. 전반적으로 미연신 필름의 경우와 거의 동일한 브래그각에서 특성피크를 나타내는 대신 각 피크강도가 크게 나타나서, 연신에 의하여 결정성이 증가하였음을 알 수 있다.

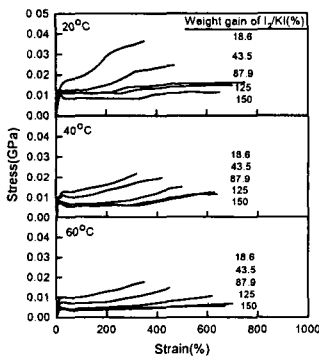


Figure 1 The stress strain curves of iodinated at solution before casting PVA films at 20, 40, and 60 °C

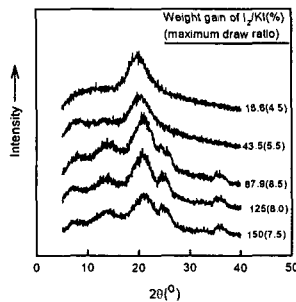


Figure 2 The X-ray diffraction scans of drawn films

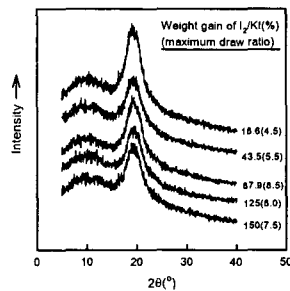


Figure 3 The X-ray diffraction scans of PVA films obtained by deiodination of drawn films

### 3.2 최대연신비를 나타낸 필름의 요드제거후 특성

**결정성:** Figure 3은 연신한 필름으로부터 요드를 제거한 필름의 X-선 회절곡선을 나타낸 것이다. X-선 회절곡선에서  $\theta=19.5^\circ$ 에서 특성피크가 나타난 점으로 모든 시료가 요드제거 후에 PVA 고유결정으로 되돌아옴을 알 수 있다. 최대연신비를 나타낸 요드흡착량 87.9 % 시료에서 가장 뚜렷하게 나타난 것으로부터 연신에 의한 배향성 증가가 요드제거과정에서 PVA 고유결정구조로 회복되는데 도움이 되는 것을 알 수 있다.

**초기탄성률:** 연신한 필름으로부터 요드제거한 필름의 초기탄성률을 Table 1에 나타내었다. 초기탄성률은 연신비와 비슷하게 요드흡착량이 87.9 % 까지는 증가하다가 특히 125 % 이상에서는 연신비가 کم에도 불구하고 탄성률은 낮게 나타났다. 이것은 많은 요드함유로 인하여 분자간 얽힘도 적고, 결정성까지 부족한 상태에서 연신이 이루어짐에 따라 분자들의 흐름이 발생했기 때문이라 생각된다.

Table 1 The Initial modulus and draw ratio of PVA films obtained by deionization films

Weight gain(%)	Draw ratio	Initial modulus(GPa)
18.6	4.5	6.0
43.5	5.5	6.5
87.9	8.5	7.1
125	8.0	5.6
150	7.5	5.0

## 4. 참고문헌

- [1] R. D. Deanine, "Polymer structure, Properties and applications", p.21, Cahners Books, 1972.
- [2] Jr. F. W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", p.225, Interscience, 1964.
- [3] Nielson L. E., "Mechanical Properties of Polymers", Reinhold, p.168, 1962.