〔報 文〕

Journal of the Korean Society
of Clothing and Textiles
Vol. 13, No. 4 (1989) p. 427~436

수중 일축신장 폴리비닐알콜 필름의 연신과 파단에 관한 연구

金 完 守

영남공업전문대학 섬유과

李 光 培*

*숭실대학교 공과대학 섬유공학과

松 本 喜 代 一**

**일본경도공예섬유대학 섬유학부

A Study on the Drawing and Rupture of Uniaxial Stretched Polyvinylalcohol Film in Water

Wan-Soo Kim

Dept. of Textile Eng., Yeungnam Junior College of Technology, Taegu, Korea

Kwang-Bae Lee*

*Dept. of Textile Eng., College of Eng., Soongsil University, Seoul, Korea

Kiyoichi Matsumoto**

**Faculty of Textile Science, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, Japan

(1989. 9.12 접수)

Abstract

Poly (vinyl alcohol) films, which were annealed at various different annealing conditions, were carried out by uniaxial stretching them with free width in water and were investigated drawing behaviours and rupture phenomena.

1) After dipping the specimen into the water, it took about 15 min. for the specimen's swelling to approach to equilibrium.

2) When the film annealed at 180℃ for 10 min. was drawn at 20℃, it was shown very toughness.

3) By means of birefringence measurements, the total molecular orientation of the annealed films increased until the draw ratio of 4, but drawing them above the draw ratio of 5, that of untreated films increased.

4) In the case of the mechanical properties of the drawn films, the annealed films tended to good trend for the draw ratios between 1 and 4, but drawing them above the draw ratio of 5, the untreated films tended to good trend for them.

I. 서 론

1960년대 이래 몇가지의 고분자 필름이 스릿트 필름사로 현재까지 직물에 이용되어오고 있는데[1,2,3] 근래에 와서 폴리비닐알콜(이하 PVA라 한다)필름을 이용, 염료를 쓰지 않고도 발색되어 玉蟲色효과를 나타내는 필름사로 이용하려고 하는 시도가 진행되어 오고 있다[4].

스릿트한 PVA필름에 발색성을 부여하기 위하여 연신을 행하여야 하는데 PVA 고분자는 유리전이점과 융점이 명확하지도 않고[5] 또 융점이 매우 높아 열연신의 방법은 열처리시 경제적으로나 작업 공정상 불리한 점이 있어 현재 습식 연신법이 개발되어 공업적으로 이용될 수 있게 되었다.

현재까지 PVA 필름의 연신에 관한 연구는 많이 발표되어 있으나[6~9] 습식 연신에 대한 연구는 매우 적다[10].

따라서 본 연구에서는 팽윤가소제로 물을 사용하여 팽윤습열상태하에서 연신할때 연신할 재료의 가공 조건과 연신 조건을 설정하여 행함으로 강인한 필름사제조가 가능하다는 관점에서 일차적으로 열처리 조건을 다르게 한 PVA 필름을 수중에서 일축신장시켰을때 일어나는 결정화도가 다른 PVA 필름의 연신 거동과 파단 현상에 대하여 연구 검토하였다.

II. 시료 및 실험방법

1. 시 료

두께 53 μm인 미연신 PVA 필름(일본국 동경셀로판 지회사제, 결정화도 20%, 중합도 2000)을 이용하여 100℃, 120℃, 140℃, 160℃, 180℃, 200℃에서 각 10분씩 定長 건열처리를 하여 각 실험에 사용하였다.

2. 실험방법

1) 결정화도 측정

밀도구배관(*n*-heptane-CCl_4계)을 사용하여 측정하였으며 다음 식(1)[11]을 이용하여 체적분율 결정화도를 구하였다.

$$d = Xcv \cdot dcr + (1 - Xcv)dam \quad \cdots\cdots\cdots\cdots$$

여기서, d : 측정시료의 밀도(25℃)

dcr: 결정영역의 밀도(1.345 cm^3)

dam : 비결정역의 밀도(1.269 cm^3)

2) 복굴절률 측정

Berek compensator를 사용한 편광현미경으 retardation을 구하여 복굴절률을 계산하였다[11].

3) X-선회절분석

X-선회절장치(일본 Shimadzu사제, VD-I형) Ni-filter로 단색화한 Cu-Kα선을 입사, X-선으로 하 Gonio counter를 사용하였다.

출력은 30 kv, 14 mA로 하였으며, scan speed

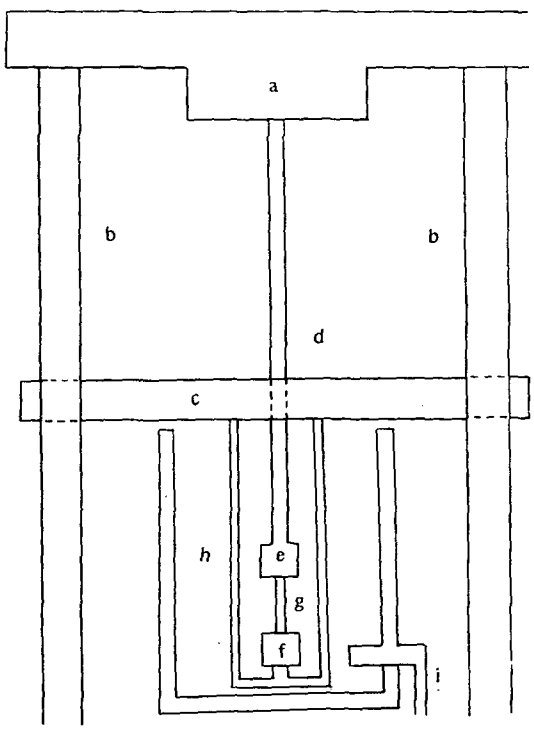


Fig. 1. The apparatus for uniaxial extension tester.
a: load-cell d: connecting rod g: specimen
b: screw e: upper jaw h: water bath
c: cross head f: lower jaw i: heater

deg./min, chart speed 10 mm/min., 송출 slit 1.5ϕ mm, 수광 slit 2.0 ϕmm로 하여 회절강도를 측정하였다.

4) 팽윤도 측정

다음의 식(2)을 이용하여 중량 팽윤도를 구하였다.

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{\text{팽윤된 시료무게} - \text{원시료무게}}{\text{원시료의 무게}} \times 100 \cdots (2)$$

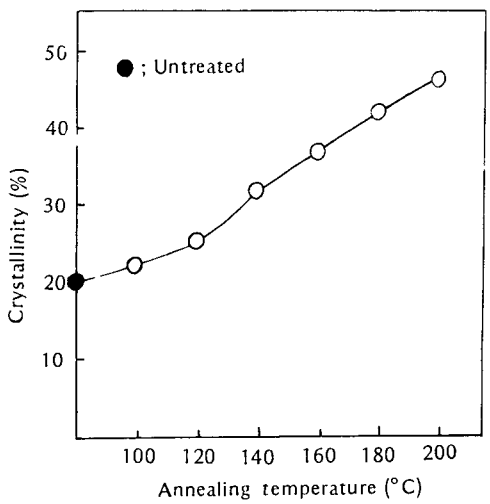


Fig. 2. Crystallinity of annealed PVA films.

5) 수중 신장시험

Fig. 1과 같은 장치를 사용하여 자유폭 일축신장을 하였다. 시료의 크기는 5×10 mm, 신장 속도는 125(%/min)이었으며 시험전 15분간 침지한후 신장시험을 하였다. 수중 신장시 얻은 강신도 곡선을 이용하여 절단 강

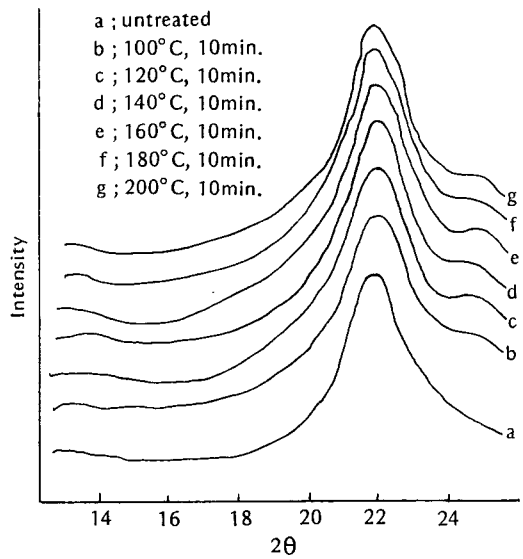


Fig. 3. Equatorial X-ray diffraction profiles of annealed PVA films.

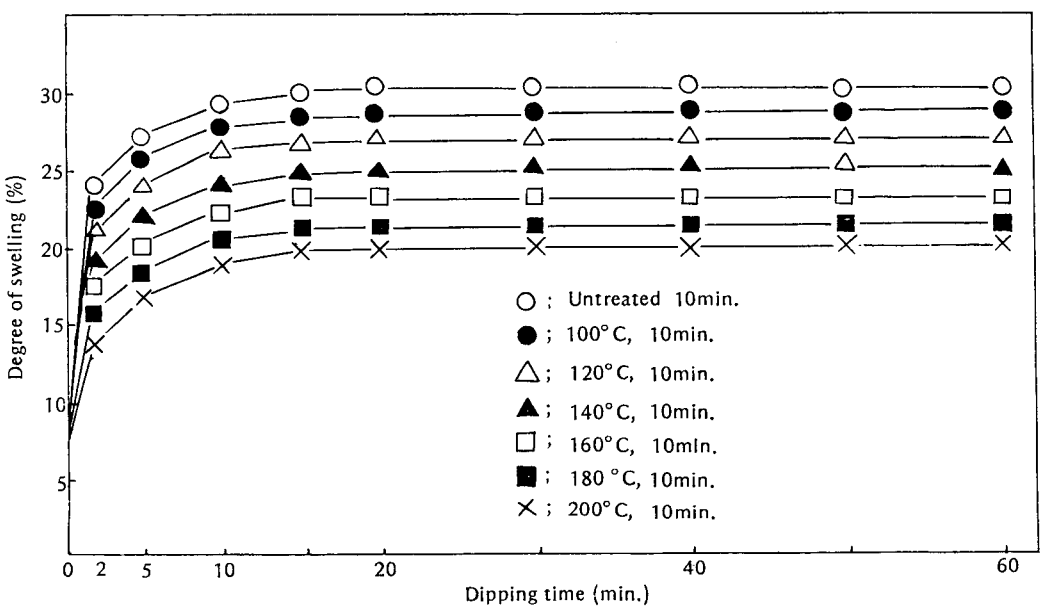


Fig. 4. Degree of swelling vs. dipping time for annealed PVA films in water at 30℃.

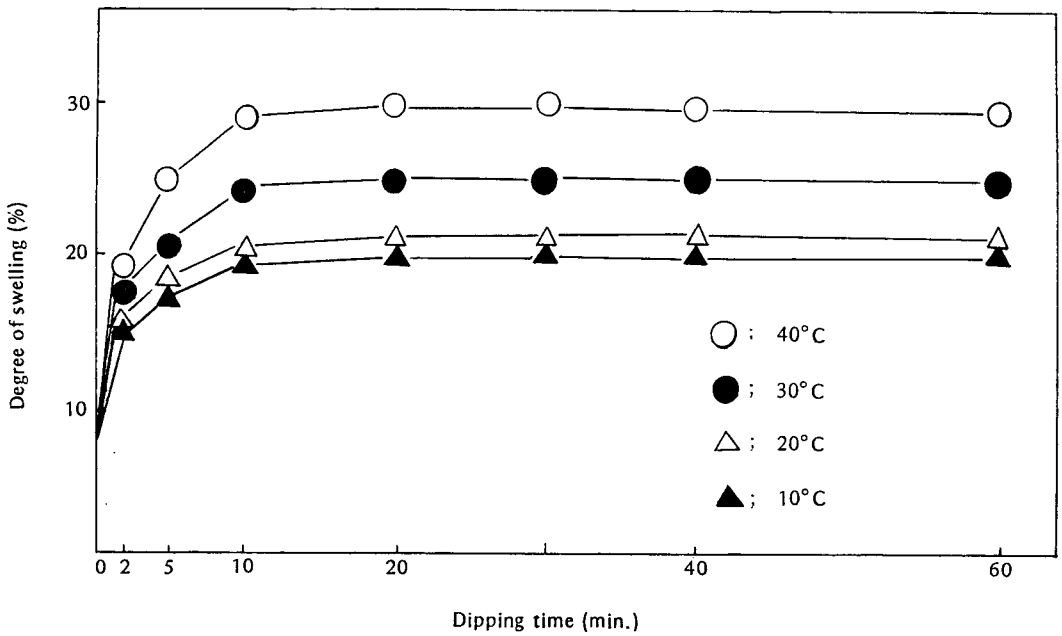


Fig. 5. Degree of swelling vs. dipping time for annealed (180℃, 10 min.) PVA films in water at four temperatures.

도와 절단 신도 그리고 초기탄성율 및 터프니스를 산출하였다.

6) 기계적 성질 측정

Autograph IM-100형(일본 Shimadzu사제)을 이용하여 연신 필름의 기계적 성질을 항온 항습실에서 표준상태하에서 측정하였다. 이때 시료의 크기는 5×10 mm이었다.

III. 결과 및 고찰

1. 열처리에 의한 구조변화

PVA는 결정화되기가 쉬운 고분자임으로[12] 여러 온도에서 정장 긴장상태로 열처리를 하였다. 일반적으로 이러한 열처리방법은 결정의 배향도는 거의 변하지 않고, 밀도 즉 결정화도가 상승되는데 Fig. 2에서도 같은 경향을 보였다. Fig. 3은 각 PVA 필름의 X-선 회절강도곡선인데 21.8°(2θ)에서 최대강도를 나타내고 있는데 이것은 (101)면과 ($10\bar{1}$)면의 강도가 혼합되어 나타나고 있는데 그 이유는 결정화도가 낮기 때문에 분리되지 않는 것이다. 그리고 14°(2θ)근방의 강도곡선은 비교적 평활한데 이는 다른 비간섭성 산란도 포함되어 있지만, 비결정상에 있는 PVA의 산란강도이다.

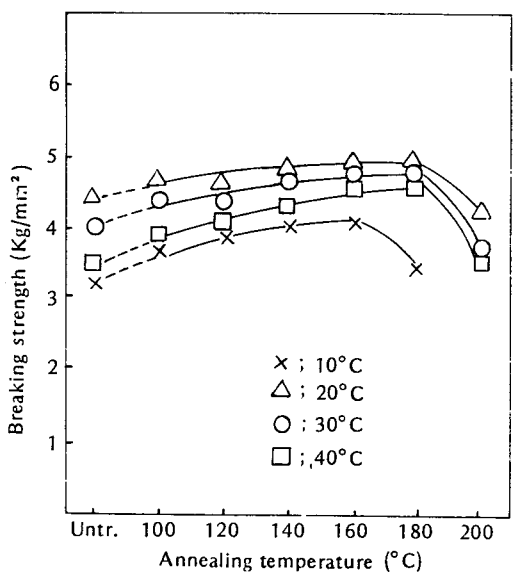


Fig. 6. Effects of annealing on the breaking strength of 10 min. annealed PVA films in water.

이와같은 (100), (101), (200)면의 강도를 측정하여 望月[13]은 PVA가 선택적 일면 배향을 취하고 있다고 보고하고 있으며 연신과 열처리의 두처리효과가 크게 관계된다고 보고하였다.

2. 물에 대한 팽윤 현상

고체고분자에 대한 용매의 작용성을 평가하는 수단으로 중량팽윤도를 사용 측정한 결과 Fig. 4 및 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. 대개 20~30%의 높은 팽윤도를 나타내고 있는데 이는 물분자가 PVA 고분자의 내부로 침투하여 비결정의 면간격을 변화시키지 않는 범위에서의 팽윤 현상을 나타내고 있다고 할 수 있다.

침지시간이 15분이 경과되면 일정한 팽윤도를 나타내고 있는데 이시간대가 평형팽윤시간임을 알 수 있었고, 결정화도가 증가함에 따라 즉 PVA 필름의 열처리 온도가 높을수록 팽윤도가 저하되었다.

열처리 온도가 다른 필름사이에서는 평형팽윤시간의 차는 보이지 않아 연신할 때 일정 온도의 물 속에서 15분이상 침지하면 충분히 가소화되어 분자의 변형이 최소화한 상태에서 최대의 연신효과를 기대할 수 있을 것이다.

물에 의해 팽윤된 PVA 필름을 관찰하면 면적보다는 두께방향의 팽윤성이커 팽윤이방성을 나타내고 있는데 이는 PVA 필름의 (101)면군이 친수성이므로 물분자가 미결정의 (101)표면간에 쉽게 위치하기 때문이다.

3. 수중 연신성

Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8은 열처리 PVA 필름을 수중에선 자유폭 일축 신장시켰을 때의 절단 강도, 절단 신도 및 초기탄성율을 나타낸 것이다. 연신열매체로 쓰인 물의 온도에 상관없이 180℃에서 10분간 열처리한 PVA 필름이 가장 큰 값을 나타내었으며 Fig. 9에서 알 수 있는바와 같이 20℃의 수중에서 신장시킨것이 절단 강도와 절단 신도에서 큰 상관관계를 나타나고 있다.

이상의 결과에서 180℃-10분간 열처리한 필름을 20℃의 수중에서 연신할 때 가장 우수한 기계적 성질을 발현시킬 수 있으므로 이온도가 연신 가공시 최적온도라도 할 수 있다.

일반적으로 연신온도는 연신성에 크게 영향을 주고 있는 것으로 고분자필름에 있어서는 여러 온도에서 연신되고 있으나 고분자의 종류에 따라 선택사용되고있고[14] 수중연신시는 함수량에 의거 유리전이점이 저하가 일어나므로[15] 위의 20℃는 PVA 고분자의 수중에서의 유리전이점에 가까운 온도로 추정된다.

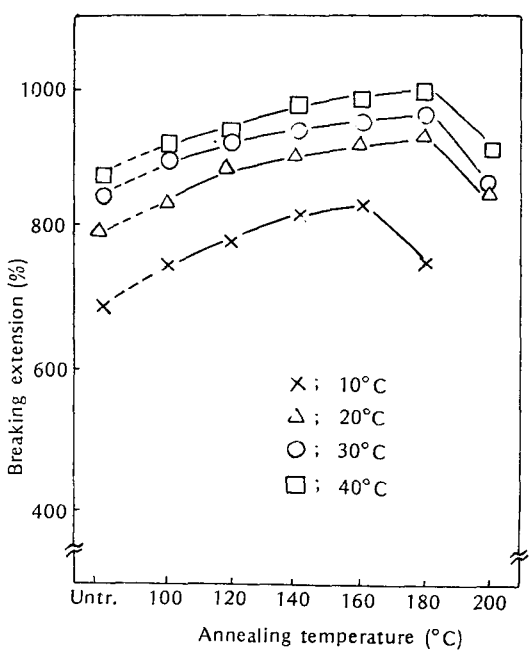


Fig. 7. Effects of annealing on the breaking extenstion of 10 min. annealed PVA films in water.

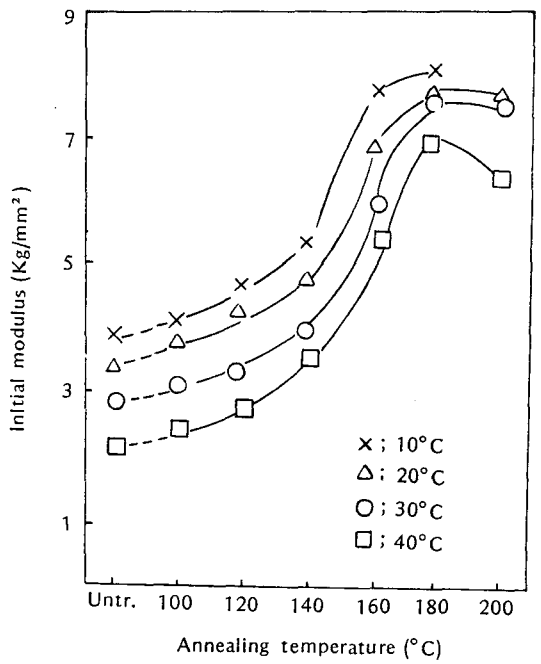


Fig. 8. Effects of annealing on the initial modulus of 10 min. annealed PVA films in water.

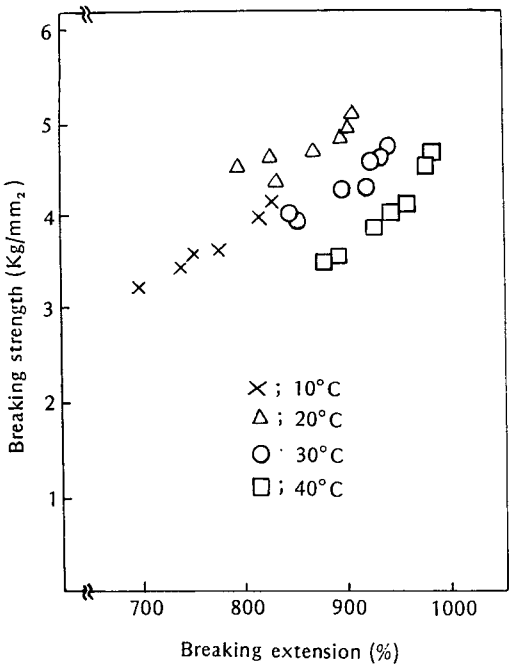


Fig. 9. The relation between the breaking strength and the breaking extension.

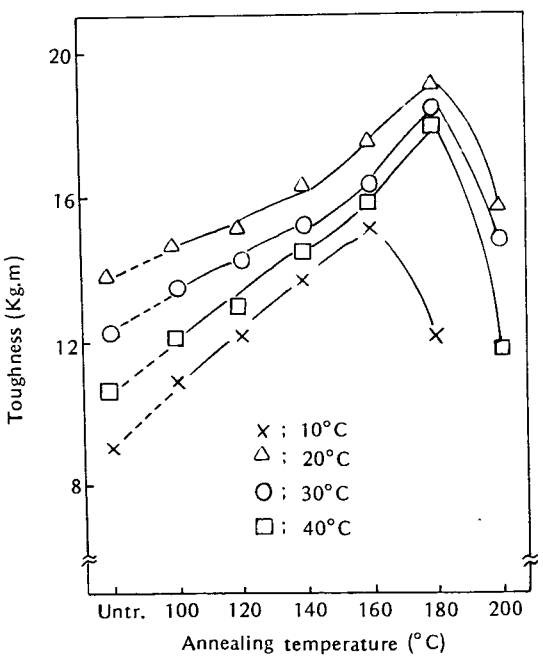
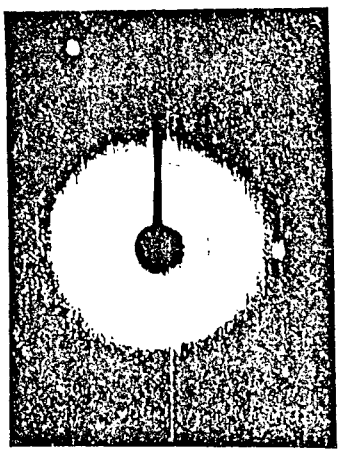
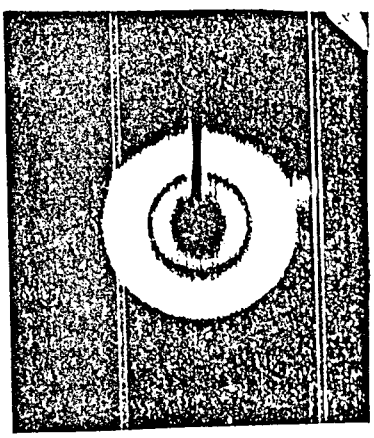


Fig. 10. Effects of annealing on the toughness of 10 min. annealed PVA films in water.

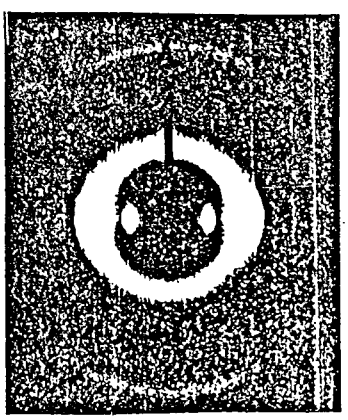
Untreated PVA films



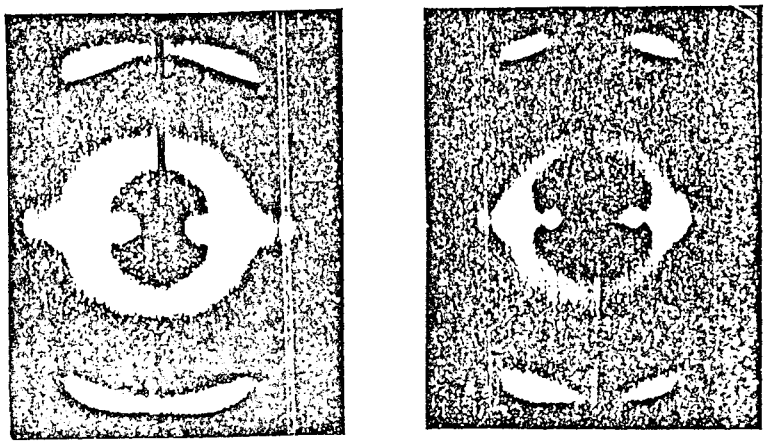
Unstr. (×1)



(×2)

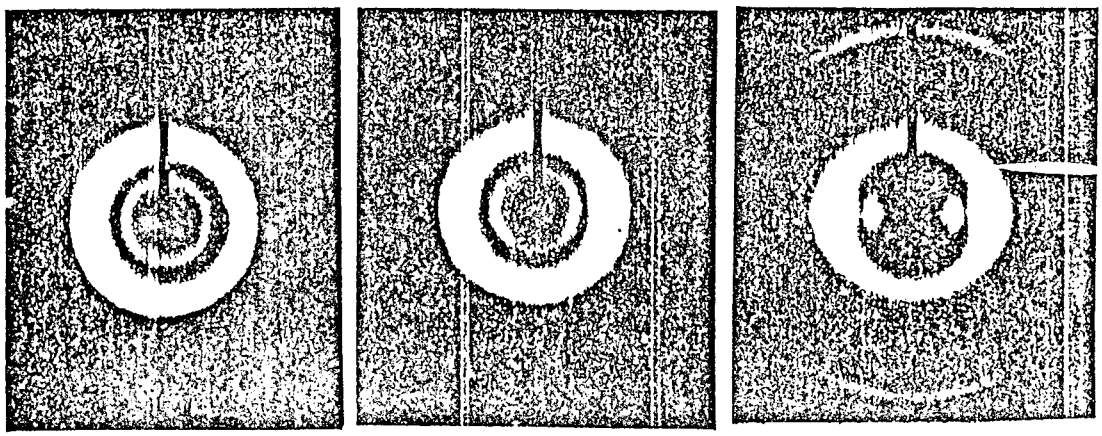


(×4)

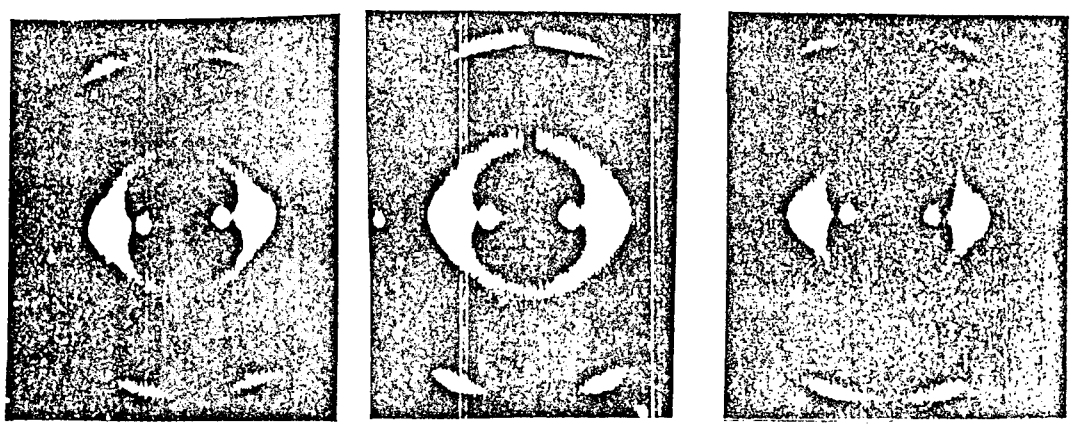


(×6) (×8)

Annealed (180°C, 10min.) PVA films



unstr. (×1) (×2) (×4)



(×6) (×8) (×10)

Fig. 11. Wide angle X-ray diffraction patterns from through view of uniaxially with free width stretched PVA films.

4. 파단현상

Fig. 10은 열처리온도(결정화도)가 다른 필름들의강인한 정도를 터프니스로 나타낸 것이다.

PVA와 같은 연성파괴인 경우는 파괴인성과 같은 비파단일인 터프니스가 파단의 척도로써 사용될 수 있는 것이다.

Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 180℃에서 10분간 열처리한 필름이 20℃의 수중에서 신장될 때 가장 강인한 것으로 평가되었다.

이와 같이 PVA 고분자와 파괴거동을 논할 때 파단의 척도가 되는 shear band개시 응력은 매우 큰 연신온도 의존성을 가지고 있는 것으로 잘 설명될 수 있는 것이다[16].

5. 결정배향거동

연신성 실험의 결과, 가장 강인한 열처리 조건을 나타낸 180℃에서 10분간 열처리한 필름과 미처리 필름의 20℃ 수중에서 연신한 미결정의 배향변화를 각 연신 배율마다 필름면에 수직으로 조사하여 촬영한 X-선회절사진을 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보면 미연신 시료인 경우 각회절면에서 Debye scherrer원이 나타나 있으나 연신배율이 증가함에 따라(101/$\overline{101}$)면과 (100)면은 적도 방향에 강한 회절현상을, (200)면은 연신에 의해 자오선상면에 회절현상을 나타내고 있는 것으로 미루어 보아 연신에 의해 결정 b축이 연신방향으로 잘 배 감을 알 수 있다. 또한 열처리 시료와 미처리시 비교해 보면 Fig. 12에서도 나타나있는 것처럼 열

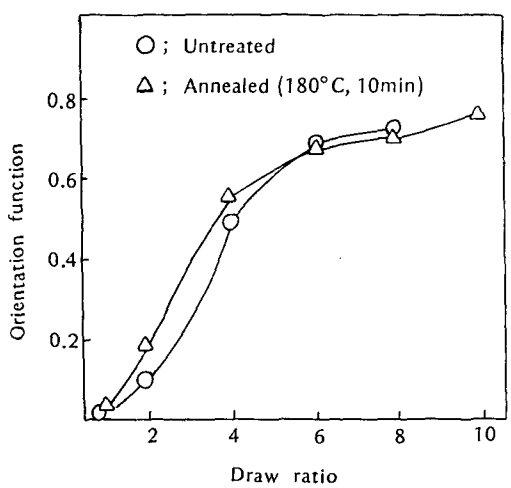


Fig. 12. Changes of the orientation function during uniaxial stretching of PVA films.

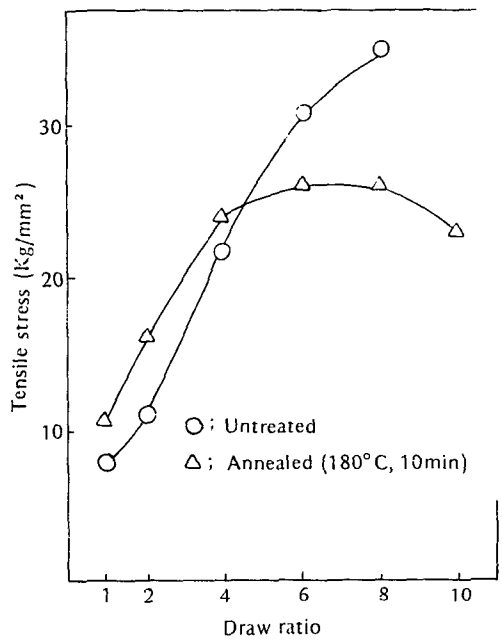


Fig. 13. Tensile stress vs. draw ratio for PVA films.

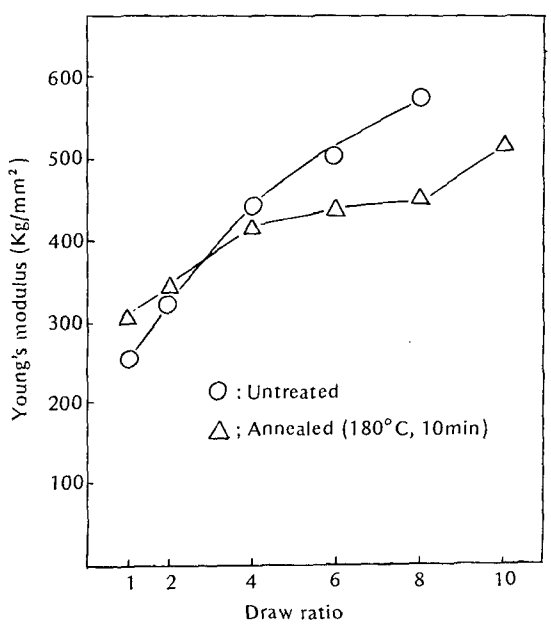
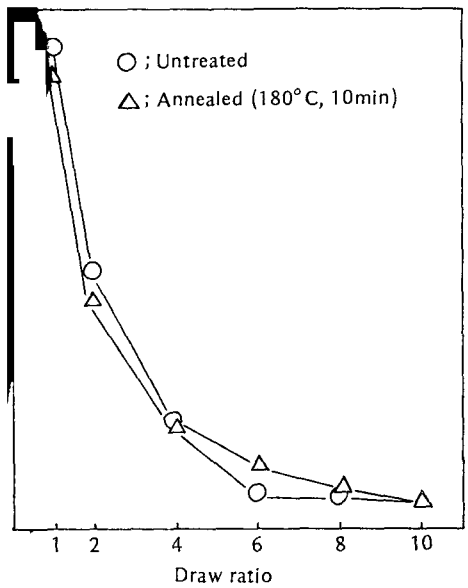


Fig. 14. Young's modulus vs. draw ratio for PVA films.



15. Tensile strain vs. draw ratio for PVA films.

의 결정배향성이 미처리 시료보다 약간 증가해 있음을 수 있다.

6. 연신필름의 기계적 성질

일반적으로 미연신필름의 기계적성질은 등방성이나 중에서 일축연신을 행하면 연신방향으로 분자쇄가 배으로 기계적성질에 이방성을 나타내는데 Fig. 13, 14, Fig. 15에서도 인장강도와 영율은 연신비의 증 증가하나 절단신도는 저하하고 있다. 4배 이하의 율에서는 인장강도와 영율이 열처리 필름쪽이 큰것 열처리에 의한 *tie chain*의 생성에 기인한 것이며 4 상에서는 미처리 부분이 커지는 경향은 變位硬化 ain hardening)現象때문이라고 생각된다. 절단신 있어서는 연신율이 커질수록 급격히 감소되고 있는 이는 미결정간에 신장에 기여하는 비결정영역의 분자 의 굴곡성이 감소하기 때문이다.

IV. 결 론

열처리 조건을 달리한 폴리비닐알콜필름을 수중에서 나유폭 일축연신하여 연신거동과 파단현상을 검토한 결 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 물에 침지한 후 팽윤이 평형에 도달한 시간은 약 15분이었다.

2) 180℃에서 10분간 열처리한 PVA 필름을 20℃의 수중에서 연신할 때 가장 강인한 성질을 나타내었다.

3) 복굴절측정에 의한 전분자배향도는 연신비 4까지는 열처리한 필름쪽이, 5배이상의 연신일 때는 미처리 필름이 향상되었다.

4) 연신필름의 기계적 성질에 있어서 연신비가 4이하일 때는 열처리한 필름이, 그이상일 때는 미처리 필름이 우수한 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

1) H.A. Krässig, Jürgen Lenz and H.F. Mark, Fibre Technology, Marcel Dekker Inc., *New York*, 287, 1984.
2) Nutter, Textile Progress, The Textile Institute, *Manchester*, **3**, 71, 1971.
3) B.C. Goswami, J.G. Martindale and F.L. Scardino, Textile Yarns, *John Wiley & Sons Inc.*, *New York*, 376, 1977.
4) 松本喜代一, 清造 剛, Macro 88 Expo Guide Book, 京都, 1988.
5) 長野浩一, 山根三郎, 豊島賢太郎, ポバール, 日本 高分子刊行會, 275, 1987.
6) 日比貞雄, 前田松夫, 竹內雅則, 野村春治, 柴田祐三, 河合弘迪, 一軸延伸 PVA Filmsの結晶相, 非結晶相の配向擧動におよぼす結晶化度の影響について, 纖維學會誌(日本), **27**, 20 (1971).
7) 日比貞雄, 前田松夫, 渡邊脩一, 牧野昭二, 野村春治, 河合弘迪, 一軸延伸 PVA Filmsの熱處理による配向變化, 纖維學會誌(日本), **28**, 4 (1972).
8) 日比貞雄, 前田松夫, 水野正春, 野村春治, 河合弘迪, 一軸延伸 PVA Filmsの配向評價と力學的異方性評價, 纖維學會誌(日本), **29**, 31 (1973).
9) U.D. Deshpande, G. Thyagarajan, Polarized Infrared Transmission Stydy of Oriented PVA Films, *Indian J. of Pure & Applied Physics*, **22**, 615 (1984).
10) 中前勝彦, 井上祐一, 藤村保夫, 酒井五十治, 松本恒隆, 濕式延伸における PVA Filmsの配向擧動, 高分子學會誌(日本), **40**, 57 (1983).
11) 金甲振, 光學顯微鏡에 의한 纖維 및 필름의 屈折率 및 複屈折率 測定, 韓國纖維工學會誌, **21**, 337 (1984).
12) 長野浩一, 山根三郎, 豊島賢太郎, ポバール, 日本高分子刊行會, 213, 1987.
13) 望月隆仁, PVA 纖維の熱處理に關するX線的研究(第1報)選擇的傾斜配向, 化學會誌(日本), **81**, 10

(1960).
14) 金東哲, Nylon 6 필름의 水中一軸延伸에 관한 硏究, 韓國纖維工學會誌, **22**, 44 (1985).
15) 高分子學會編, 高分子と水分, 幸書房, 東京, 37, 1972.
16) 이상순, 정규상, 여종기, 플라스틱의 강인리머, **9**, 330 (1985).