

# 불균일계 비누화를 통한 폴리비닐알코올/셀룰로오스 필름 제조

## Fabrication of Poly(vinyl alcohol)/Cellulose Film by Heterogeneous Saponification

### \*Corresponding author

Jeong Hyun Yeum  
(jhyeum@knu.ac.kr)

김태영, 김미경<sup>1</sup>, 김진수<sup>2</sup>, 이정언, 정재훈, 김영권, 김태현, 염정현\*  
경북대학교 바이오섬유소재학과, <sup>1</sup>다이텍연구원, <sup>2</sup>㈜그린패키지솔루션

Tae Young Kim, Mi Kyung Kim<sup>1</sup>, Jinsoo Kim<sup>2</sup>, Jungeon Lee, Jae Hoon Jung,  
Youngkwon Kim, Tae Hyeon Kim, and Jeong Hyun Yeum\*

Department of Biofibers and Biomaterials Science, Kyungpook National University, Daegu, Korea

<sup>1</sup>DYETEC Institute, Daegu, Korea

<sup>2</sup>Green Package Solution Co., Ltd., Gumi, Korea

Received December 09, 2023  
Revised December 15, 2023  
Accepted December 22, 2023

**Abstract** Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a common hydrophilic polymer that is synthesized through the saponification reaction of poly(vinyl ester)-based polymers, mostly using poly(vinyl acetate) (PVAc) as a precursor. The heterogeneous saponification reaction of poly(vinyl ester)-based films leads to PVA films with new surface properties. Cellulose acetate (CA), in which the hydroxyl group of cellulose is replaced by an acetyl group, is a typical cellulose derivative capable of overcoming the low processability of cellulose due to strong hydrogen bonding. In this study, P(VAc/VPi)/CA blended films were prepared by the solvent casting, and then PVA/Cellulose blended films with improved surface properties were prepared by heterogeneous saponification. The structural changes caused by heterogeneous saponification were confirmed by FT-IR analysis, where both saponification and deacetylation reactions occurred in the saponification solution. In addition, the surface property changes were analyzed by FE-SEM and contact angle analyses, and the transmittance changes of the modified films were also assessed.

### Textile Coloration and Finishing

TCF 35-4/2023-12/214-220

© 2023 The Korean Society of  
Dyers and Finishers

**Keywords** poly(vinyl alcohol), cellulose acetate, heterogeneous saponification, deacetylation, surface treatment

## 1. 서 론

셀룰로오스는 자연상에서 쉽게 얻을 수 있는 소재로 생분해성과 재생가능성으로 인해 기존 플라스틱을 대체할 수 있는 바이오 소재로서 많은 관심을 받고 있다<sup>1)</sup>. 셀룰로오스의 수산기를 ester, ether 등으로 치환한 셀룰로오스 유도체는 셀룰로오스의 강한 수소결합에 따른 낮은 가공성을 개선하기 위하여 적용된다<sup>2)</sup>. 셀룰로오스의 개질을 통해 제조되는 셀룰로오스 유

도체는 가공성은 높아지지만, 수산기의 감소에 따른 수소결합에 의한 물성 강화 효과가 약화되며, 치환도에 따른 물성차이가 발생한다. 셀룰로오스 아세테이트(CA)는 대표적인 에스터계 셀룰로오스 유도체로 용도에 따른 요구 물성에 적합한 치환도 제어 연구가 폭넓게 진행되고 있다<sup>3)</sup>.

Poly(vinyl alcohol) (PVA)로 제조된 섬유와 필름은 인장 강도 및 압축 강도가 높고, 인장 계수가 높으며, 결정격자 계수가 크기 때문에 내마모성이 우수한 특성을 가진다<sup>4)</sup>. PVA는 poly(vinyl acetate) (PVAc) 또는 poly(vinyl pivalate) (PVPi)

**Table 1.** The conditions of the suspension polymerization

Initiator	Suspending agent	Initiator concentration	Suspending agent concentration	Monomer /water	Molar ratio of monomer	Temperature
ADMVN	PVA	0.0001 mol/mol of monomer	1.5 g/dL of water	0.5 L/L	VAc/VPi (9/1)	60 °C

와 같은 폴리비닐에스테르를 비누화하여 합성할 수 있다. PVA의 전구체 합성 단계에서 vinyl pivalate와 같이 측쇄의 부피가 큰 단량체를 사용하면 측쇄의 입체규칙성이 높은 교대배열 (syndiotactic) PVA 제조가 가능하다<sup>4)</sup>. 교대배열 PVA는 수산기가 교대로 배열되어 인접 분자와 잘 밀착되어 강력한 분자간 수소결합을 쉽게 형성할 수 있으며, 분자 구조가 촘촘하게 패킹되어 90 °C 이상의 물에도 용해되지 않는 등 우수한 특성을 가진다<sup>5)</sup>.

불균일계 비누화는 입자, 필름, 나노섬유 등 PVA 전구체로 구조체를 형성한 뒤, 비누화 용액에 침지시켜 표면에서부터 비누화가 가능한 방법이다. 불균일계 비누화로 제조된 PVA 구조체는 비누화도 제어가 용이하고, 표면특성 부여, 비표면적 향상 등의 특성부여가 가능하다<sup>6)</sup>. 불균일계 비누화를 위한 알칼리 용액에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 염을 사용하면 불균일계 비누화 중 PVA 표면 용해를 최소화하는데 도움이 되는 것으로 확인되었다<sup>7)</sup>. 또한 CA 등의 Cellulose 유도체는 알칼리 환경에서

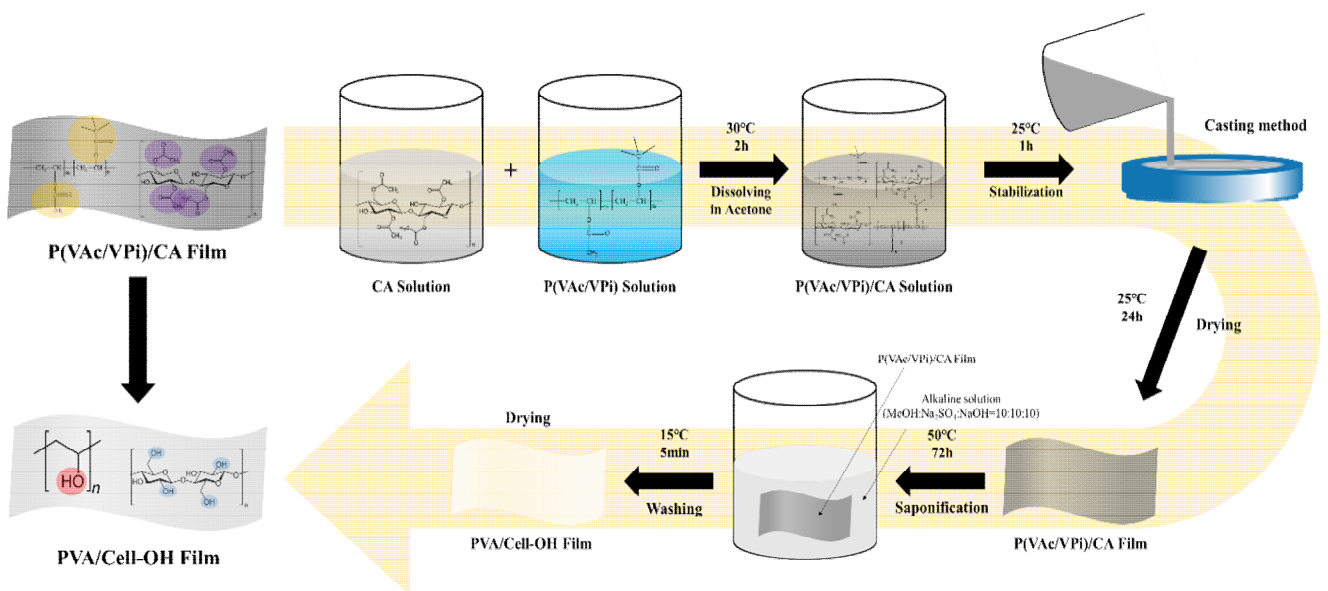
deacetylation이 일어나 셀룰로오스로의 전환이 보고된 바 있다<sup>8)</sup>.

본 연구에서는 표면특성이 부여된 PVA/Cellulose 필름을 제조하기 위한 전구체 필름으로 블렌드 비를 조절한 P(VAc/VPi)/CA 필름을 제조하였다. 또한, 제조된 P(VAc/VPi)/CA 필름의 불균일계 비누화를 진행하였으며, PVA/Cellulose 전환 확인을 위한 구조 분석과 필름의 표면 및 투과 특성 변화를 확인하는 연구를 진행하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에서 P(VAc/VPi) (9/1) 공중합체 제조를 위한 단량



**Figure 1.** Schematic of the fabrication of PVA/Cellulose film in different ratios by heterogeneous saponification.

체로 vinyl acetate (VAc) (Duksan Co., Korea)와 vinyl pivalate (VPi) (Duksan Co., Korea)를 사용하였으며, 개시제로 2,2'-azobis (2,4-dimethyl-valeronitrile) (ADMVN) (Wako Co., Japan), 현탁안정제로 평균 분자량 205,000 g/mol, 비누화도 88%인 PVA (Mowiol 40-88, Sigma-Aldrich Inc., USA)를 사용하였다.

셀룰로오스 유도체는 아세틸기의 치환도가 2.4인 CA (07164-02, Kanto Chemical Co., Japan)를 사용하였고, P(VAc/VPi)/CA 블렌드 필름 제조를 위해 acetone (Duksan Co., Korea)을 용매로 사용하였다. 불균일계 비누화를 위한 용액 제조를 위해 MeOH (Duksan Co., Korea), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Duksan Co., Korea) 및 NaOH (Duksan Co., Korea)를 사용하였다.

### 2.2 P(VAc/VPi)/CA 블렌드 필름의 제조

P(VAc/VPi) (9/1) 공중합체 제조를 위해 VAc와 VPi를 단량체로 하여 현탁중합을 진행하였다. P(VAc/VPi)의 중합을 위한 세부조건은 Table 1에 표기 하였다.

제조된 P(VAc/VPi)는 50 °C 건조오븐에서 24시간 이상 건조 후 사용하였다. P(VAc/VPi)/CA 블렌드 필름을 제조하기 위하여 아세톤을 용매로 사용하였으며, 30 °C에서 2시간 동안 교반하여 용해시킨 뒤, 상온에서 1시간 동안 안정화 후, 안정화된 용액은 Teflon dish에 casting하여 25 °C 건조 오븐에서 24시간 동안 건조하여 P(VAc/VPi)/CA 블렌드 필름을 제조하였다. P(VAc/VPi)/CA의 블렌드 비는 8/2, 6/4로 제조하였으며, 각 필름은 P8C2, P6C4로 표기하였다.

### 2.3 Heterogeneous saponification에 의한 PVA/Cellulose 블렌드 필름의 제조

PVA/Cellulose 필름을 제조하기 위하여 P(VAc/VPi)/CA 블렌드 필름을 불균일계 반응으로 비누화 하였다. 불균일계 비누화를 위한 비누화 용액은 H<sub>2</sub>O:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:NaOH:MeOH=10:1:1:1로 제조하였으며, P(VAc/VPi)/CA 블렌드 필름을 50 °C에서 72시간 동안 침지하여 불균일계 비누화를 진행하였다. 제조된 필름은 50 °C 건조오븐에서 48시간 이상 건조한 뒤 분석을 진행하였으며, 블렌드 비에 따라 HS P8C2 및 HS P6C4로 표기 하였다.

### 2.4 특성 분석

합성된 P(VAc/VPi) 공중합체의 분자량 확인을 위하여 gel permeation chromatograph (GPC) (Alliance e2695, Waters Corporation, USA) 분석을 진행하였다. 적외선/근적외선 분광광도계 (FT-IR/NIR Spectrophotometer Frontier, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 불균일계 비누화 전/후 P(VAc/VPi)/CA 필름의 구조분석을 진행하였다.

블렌드 비와 불균일계 비누화 처리 유무에 따른 필름 표면 관찰을 위해, 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM, SU8230, Hitachi, Japan)을 이용하였으며, 조건에 따른 형태학적 특성을 비교하였다. 비누화에 따른 구조적 변화 및 표면 특성에 따른 표면 에너지 변화를 확인하기 위하여 접촉각 (AM7013MZT, Dino-lite Korea, Korea)을 확인하였으며, UV-vis (Optizen 2120UV, MECASYS Co. LTD., Korea) 분석으로 필름의 투과성을 비교하였다.

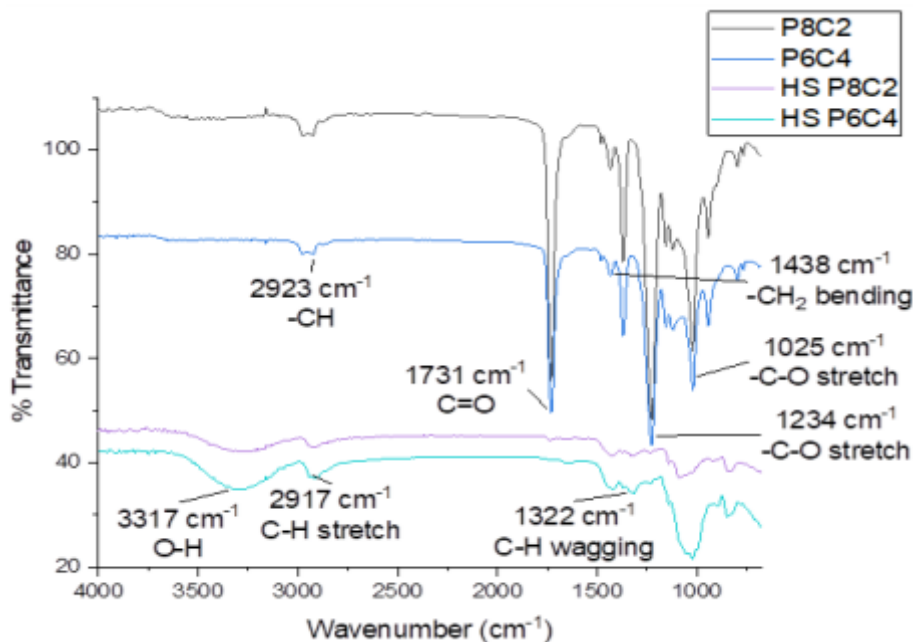
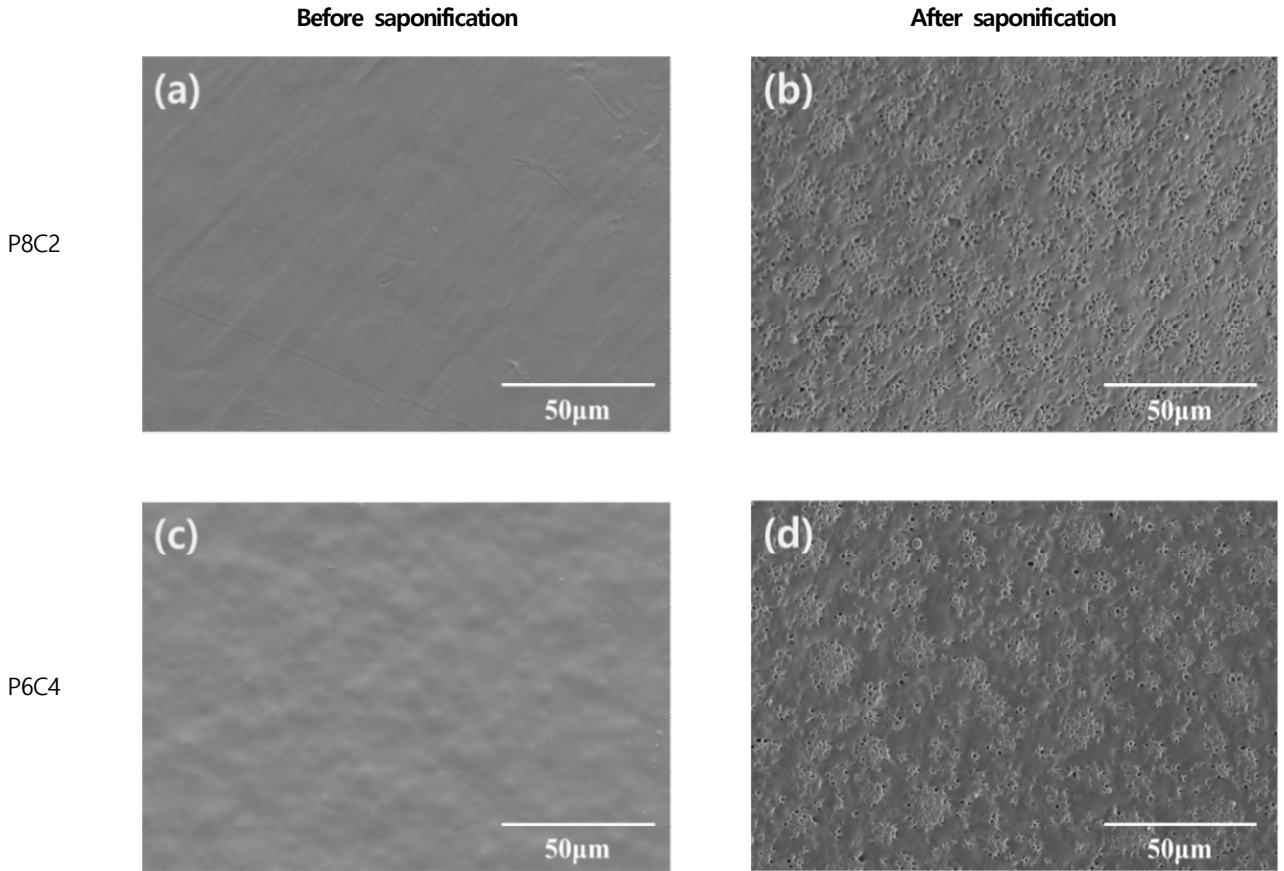


Figure 2. FT-IR spectra of the P(VAc/VPi)/CA blend films before and after heterogeneous saponification.



**Figure 3.** FE-SEM image of the P(VAc/VPi)/CA blend film before saponification in different blend ratios (a) 8/2 and (c) 6/4 and after saponification (b) 8/2 and (d) 6/4.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 구조 분석

본 연구에서 현탁 중합으로 합성된 P(VAc/VPi) 공중합체의 GPC 분석 결과, 평균 분자량은 245,000 g/mol으로 확인되었다. 불균일계 비누화에 따른 블렌드 필름의 구조적 변화를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 진행하였으며, Figure 2에 나타내었다.

불균일계 비누화 이전의 필름 (P8C2, P6C4)에서는 -CH stretch (2923  $\text{cm}^{-1}$ ), -C=O stretch (1725  $\text{cm}^{-1}$ ), -CH<sub>2</sub> bending (1438  $\text{cm}^{-1}$ ) 및 -C-O stretch (1234, 1025  $\text{cm}^{-1}$ )에서 피크가 확인되며 이는 각각 P(VAc/VPi)와 CA의 특징적인 피크를 나타낸다<sup>9,10</sup>. 불균일계 비누화 이후의 필름 (HS P8C2, HS P6C4)은 비누화 이전 필름과의 확연한 피크 변화를 확인할 수 있다. 비누화 및 deacetylation에 의해 -OH 그룹에 기인하는 3317  $\text{cm}^{-1}$  부근의 새로운 넓은 흡수 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 1000~1200  $\text{cm}^{-1}$ 의 셀룰로오스 구조의 흡수 피크 및 C-H의 stretch (2917  $\text{cm}^{-1}$ )와 wagging (1322  $\text{cm}^{-1}$ ) 피크를 확인할 수 있다<sup>11,12</sup>. 이를 통해 불균일계 비누화

용액 내에서 P(VAc/VPi)와 CA가 비누화 및 deacetylation 됨을 알 수 있다.

#### 3.2 표면 특성 분석

Figure 3에서 불균일계 비누화 전과 후의 P(VAc/VPi)/CA 블렌드 필름 표면의 FE-SEM 측정결과를 나타내었다. Figure 3 (a)와 (c)를 통해 P(VAc/VPi)와 CA의 낮은 혼화성에 의한 domain이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 불균일계 비누화 처리에 따라 8/2, 6/4 필름 모두 다공질의 표면특성이 형성이 확인되며, 이는 CA의 알칼리 용액 내 탈아세틸화 반응에 의한 결과이다. CA 필름은 알칼리 처리 및 수세과정에서 팽창되며, 건조 과정에서 내부 물분자가 빠져나감에 따라 다공질 및 거친 표면이 형성된다<sup>13</sup>. 불균일계 비누화 전 필름에서 CA에 해당하는 원형의 domain에서 다공성이 형성되며, 국소적으로 형성된 다공질 형태가 결과적으로 필름의 표면 전체에 형성됨을 확인할 수 있다. CA 함량이 높은 HS P6C4 필름에서 뚜렷한 domain이 형성되며, HS P8C2 필름 표면에서는 상대적으로 균일한 다공질의 표면을 확인할 수 있다.

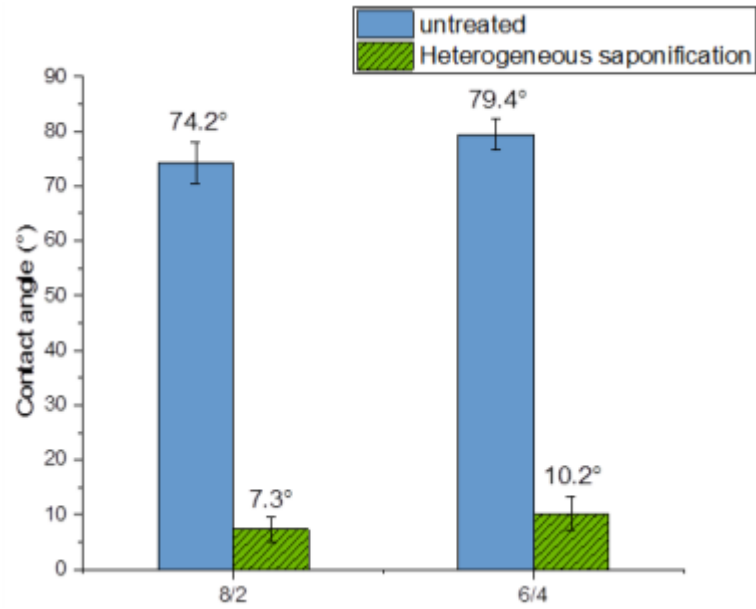


Figure 4. Contact angle results of P(VAc/VPi)/CA blend films before and after heterogeneous saponification.

Figure 4에서는 표면에너지 확인을 위한 접촉각 측정결과를 나타내었으며, 불균일계 비누화 처리에 따라 접촉각의 큰 감소를 확인 할 수 있었다. 비누화 전 P(VAc/VPi)/CA 필름은 pivalate 및 acetyl기에 기인한 소수성 표면을 가지게 되어 상대적으로 높은 접촉각 (74.2°, 79.4°)을 확인할 수 있다.

반면 불균일계 비누화 이후, 기존 P(VAc/VPi)와 CA에 존재

하는 acetyl기가 수산기로 전환됨에 따라 친수성 특성을 가져 접촉각이 크게 감소 (7.3°, 10.2°)한다. 또한 불균일계 비누화 처리 유무와 관계없이 CA 함량이 증가함에 따라 접촉각이 소폭 증가하는 결과를 확인할 수 있다. 이는 CA 함량이 증가함에 따라 형성된 domain에 의해 표면 거칠기가 증가한 결과로 생각된다<sup>14,15</sup>.

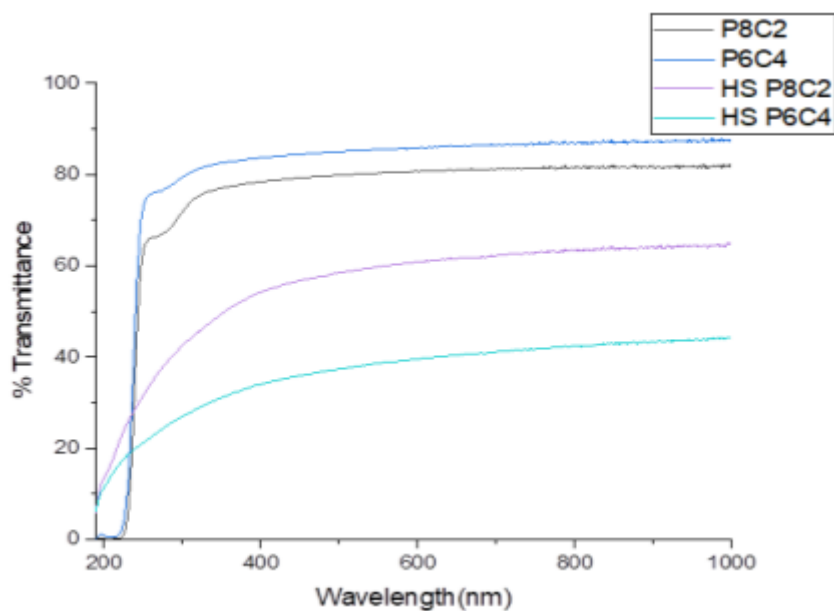


Figure 5. UV-vis transmittance results of the P(VAc/VPi)/CA blend films before and after heterogeneous saponification.

### 3.3 투과 특성

불균일계 비누화 및 블렌드 비율에 따른 필름의 투과성 확인을 위해 UV-vis 분석을 진행하였으며, Figure 5에 그 결과를 나타내었다. 불균일계 비누화 전 UV-vis 결과는 일반적인 투명 고분자 필름과 유사한 결과를 나타내었다<sup>16)</sup>. 블렌드 비에 따라 P8C2와 P6C4는 81% 및 87% 수준의 투과성을 보이며, 불균일계 비누화 처리에 따라 투과성이 각각 64% 및 43%로 투과성능이 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

이는 비누화 처리에 따라 생성된 -OH가 수소결합을 형성된 결과로, 계면에서 형성하는 강한 수소결합이 더 큰 계면을 형성하여 산란이 일어나 투과성이 감소한다. 또한 높은 비표면적의 다공성 구조는 반사 및 흡수에 유리하며<sup>17)</sup>, 다공성 및 거친 표면을 가지는 HS P6C4에서 투과성이 더 크게 감소한 이유를 FE-SEM 결과와 연관 지어 생각할 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 P(VAc/VPi)/CA 블렌드 필름을 제조하고, 불균일계 비누화에 따른 분석을 진행하였다. 불균일계 비누화 처리에 따른 구조 분석과 필름 표면 특성분석을 진행했으며 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 불균일계 비누화 조건에서 P(VAc/VPi)의 비누화를 통한 PVA 전환과 Cellulose acetate의 deacetylation이 정상적으로 일어나는 것을 FT-IR 구조분석을 통해 확인하였다.
2. P(VAc/VPi)/CA 블렌드 필름의 표면 분석을 통해 상용성이 없는 것을 확인하였고, 불균일계 비누화 처리 과정에서 CA 영역에서 발생하는 다공성 구조를 확인하였다.
3. 불균일계 비누화 이후 필름의 투과성이 감소되었으며, 이는 비누화 및 탈아세틸화 반응을 통해 생성된 수산기가 수소결합을 형성하여 더 큰 계면을 형성함과 동시에 다공성 구조 형성을 통해 빛의 반사 및 흡수가 많아진 결과로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부가 지원한 소재부품기술개발사업(이종기술융합형-20020236)의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다.

## References

1. T. Heinze, M. Pohl, J. Schaller, and F. Meister, Novel Bulky Esters of Cellulose, *Macromolecular Bioscience*, **7**(11),

- 1225(2007).
2. R. Zhou, A. Hierlemann, K. D. Schierbaum, K. E. Geckeler, and W. Go, Detection of Organic Solvents with Reliable Chemical Sensors based on Cellulose Derivatives, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **25**(1-3), 443(1995).
3. P. Fei, L. Liao, B. Cheng, and S. J. Song, Quantitative Analysis of Cellulose Acetate with a High Degree of Substitution by FTIR and its Application, *Analytical Methods*, **9**(43), 6194(2017).
4. W. S. Lyoo and W. S. Ha, Structure and Properties of Microfibrillar Poly (vinyl alcohol) Fibres Prepared by Saponification under Shearing Force of Poly (vinyl pivalate), *Polymer*, **37**(14), 3121(1996).
5. W. S. Lyoo, J. Blackwell, and H. D. Ghim, Structure of Poly (vinyl alcohol) Microfibrils Produced by Saponification of Copoly (vinyl pivalate/vinyl acetate), *Macromolecules*, **31**(13), 4253(1998).
6. S. B. Yang, H. J. Lee, Y. Sabina, J. W. Kim, and J. H. Yeum, Novel Poly (vinyl alcohol) Nanofibers Prepared by Heterogeneous Saponification of Electrospun Poly (vinyl acetate), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **497**, 265(2016).
7. S. B. Yang, S. H. Yoo, J. S. Lee, J. W. Kim, and J. H. Yeum, Surface Properties of a Novel Poly (vinyl alcohol) Film Prepared by Heterogeneous Saponification of Poly (vinyl acetate) Film, *Polymers*, **9**(10), 493(2017).
8. S. G. Lee, J. P. Kim, I. C. Kwon, K. H. Park, S. K. Noh, S. S. Han, and W. S. Lyoo, Heterogeneous Surface Saponification of Suspension-polymerized Monodisperse Poly (vinyl acetate) Microspheres using Various Ions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44**(11), 3567(2006).
9. Y. Li, Y. Zhang, D. Yang, C. Feng, S. Zhai, J. Hu, G. Lu, and X. Huang, Well-defined Amphiphilic Graft Copolymer Consisting of Hydrophilic Poly (acrylic acid) Backbone and Hydrophobic Poly (vinyl acetate) Side Chains, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **47**(22), 6032(2009).
10. H. M. Shaikh, A. Anis, A. M. Poulouse, S. M. Al-Zahrani, N. A. Madhar, A. Alhamidi, S. H. Aldeligan, and F. S. Alsubaie, Synthesis and Characterization of Cellulose Triacetate Obtained from Date Palm (*Phoenix dactylifera L.*) Trunk Mesh-derived Cellulose, *Molecules*, **27**(4), 1434(2022).
11. F. Ahmed, A. A. Arbab, A. W. Jatoti, M. Khatri, N. Memon, Z. Khatri, and I. S. Kim, Ultrasonic-assisted Deacetylation of Cellulose Acetate Nanofibers: A Rapid Method to Produce Cellulose Nanofibers, *Ultrasonics Sonochemistry*, **36**, 319 (2017).
12. Z. Khatri, F. Ahmed, A. K. Jhatial, M. I. Abro, G. Mayakrishnan, and I. S. Kim, Cold Pad-batch Dyeing of

- Cellulose Nanofibers with Reactive Dyes, *Cellulose*, **21**, 3089 (2014).
13. J. Wang and X. Fan, The Degradation Behaviors of Optical Cellulose Triacetate Films in Alkali/acid Solutions, *Journal of Polymer Engineering*, **43**(7), 567(2023).
  14. X. Hou, P. T. Deem, and K. L. Choy, Hydrophobicity Study of Polytetrafluoroethylene Nanocomposite Films, *Thin Solid Films*, **520**(15), 4916(2012).
  15. J. Wang, Y. Wu, Y. Cao, G. Li, and Y. Liao, Influence of Surface Roughness on Contact Angle Hysteresis and Spreading Work, *Colloid and Polymer Science*, **298**, 1107(2020).
  16. S. K. Sethi, L. Soni, U. Shankar, R. P. Chauhan, and G. Manik, A Molecular Dynamics Simulation Study to Investigate Poly (vinyl acetate)-poly (dimethyl siloxane) based Easy-clean Coating: An Insight into the Surface Behavior and Substrate Interaction, *Journal of Molecular Structure*, **1202**, 127342(2020).
  17. Y. Dai, Q. Tang, Z. Zhang, C. Yu, H. Li, L. Xu, S. Zhang, and Z. Zou, Enhanced Mechanical, Thermal, and UV-shielding Properties of Poly (vinyl alcohol)/metal-organic Framework Nanocomposites, *RSC Advances*, **8**(67), 38681 (2018).

### Authors

- 김태영** 경북대학교 바이오섬유소재학과 석사과정 학생  
**김미경** 다이텍연구원 책임연구원  
**김진수** ㈜그린패키지솔루션 부장  
**이정언** 경북대학교 바이오섬유소재학과 박사과정 학생  
**정재훈** 경북대학교 바이오섬유소재학과 박사과정 학생  
**김영권** 경북대학교 바이오섬유소재학과 석사과정 학생  
**김태현** 경북대학교 바이오섬유소재학과 학부과정 학생  
**염정현** 경북대학교 바이오섬유소재학과 교수