

폴리비닐알콜과 젤라틴 복합체의 구조와 물성에 관한 연구

曹鍾守·金在汶

全南大學校 工科大学 高分子工學科

(1983년 2월 19일 접수, 1983년 4월 8일 심사완료)

要約: PVA/gelatin 복합체의 구조와 물성에 관한 연구가 복합체 형성시의 pH, 농도, 온도에 따라 결정화도, 열분석, 용해도를 측정함으로써檢討하였다. 열처리前後의 결정화도는 IR과 X-ray測定으로 산출하였다. 열처리 온도 120°C까지는 pH에 별로 영향없이 PVA의 결정화도는 gelatin과 복합체를 형성함으로 감소되었고 gelatin의 량이 많으면 많을수록 더욱 감소되었다. 복합체의 열분석의 결과, 복합체의 무게減少와 분해 온도는 빨랐다. 복합체의 용해도測定은 70°C에서 하였는데 PVA나 gelatin 단독의 경우에 비하여 감소하였다.

1. 序 論

물성이 뛰어난 새로운 단일-중합체의 합성은 어느 한계점에 도달되고 있는바, 보다 나은 물성의 고분자를 얻기 위하여 고분자 복합재료인 polymer blend¹, polymer composite², interpenetrating polymer network(IPN)³ 및 고분자間 복합체⁴⁻⁹를 만들어 각각의 고분자에서 갖고 있지 않는 새로운 물성을 나타내는 고분자의 합성에 연구를 집중하고 있는 現狀이다. 著者等¹⁰은 이미 고분자間 복합체 합성의 일환으로서 水溶液內에서 PVA와 gelatin이 서로 相互作用을 하고 있다는 것을 밝힌 바 있다. 금번 연구에서는 均一-溶液에서 PVA와 gelatin間의 相互作用에 의하여 形成된 固形狀의 PVA/gelatin 복합체의 構造變化와 이에 따른 結晶化度, 熱的性質, 溶解度 등의 물성을 檢討하였다.

2. 實 驗

2-1. 材料

gelatin과 PVA(DP 1,500, 겔화도 98.5~99%)는 市販特級品(日本和光純藥製品)을 眞空乾燥하여 使用하였다.

2-2. 實驗方法

2-2-1. 水溶液에서의 PVA/gelatin 복합체合成
항온조에서 소정의 온도, 농도 및 pH의 gelatin 水溶液에 소정의 온도와 농도 및 pH로 조절한 PVA 水溶液을 떨어뜨리면서 교반하여 복합체를 合成하였다.

2-2-2. 복합체의 IR스펙트럼測定

2-2-1에서 合成한 복합체 水溶液을 아크릴판에 Casting한 後, 同一한 두께(50~60 μ m)의 필름狀

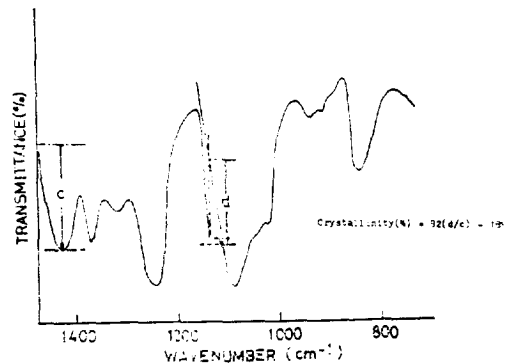


Fig. 1. Determination of percent crystallinity from the IR spectra of PVA.

Table 1. Effect of Heat Treatment on Crystallinity of PVA in the PVA/gelatin Complexes* (%)

pH Ratio	3.1				5.0				9.8				PVA	
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D		
Temp. (°C)	20	7	4	0	0	6	4	0	0	7	2	0	0	24
	60	7	0	0	0	7	3	0	0	9	6	0	0	20
	90	37	21	10	0	24	17	0	0	14	12	0	0	37
	120	39	47	25	41	39	44	33	74	42	48	27	51	52
	150	66	43	47	45	53	47	46	66	66	58	39	65	60
	180	58	55	—	—	66	53	—	—	66	57	—	—	50

A : gelatin/PVA = 1/2 (wt. % / wt. %), B : gelatin/PVA = 1, C : gelatin/PVA = 5, D : gelatin/PVA = 10

*All samples were annealed for 30 min.

으로 만들어 Shimadzu IR 43型 赤外分光度計를 사용하여測定하였다. IR스펙트럼을測定後 PVA의結晶化度の算出은 base line method로서 Fig.1에서 나타내는 바와같이 PVA의結晶性 band인 1, 141cm⁻¹의吸收帶와 -CH₂ group인 1, 425cm⁻¹의吸收帶의 optical density의比를 Sakurada式¹¹ (1) 式에

$$\text{結晶化度}(\%) = 92(d/c) - 18 \dots\dots\dots(1)$$

依하여 계산하였다. 이때의 gelatin의 -CH₂ group의吸收帶인 1, 425cm⁻¹의 peak는 PVA의 peak에 比하면 무시할 수 있는 정도로 약하였고 1, 141cm⁻¹의 흡수대는 없었으므로 보정을 생략하였다.

2-2-3. 複合體의 X-Ray Diffraction測定

2-2-2에서 만든 複合體를 Rigaku社製 Geiger-flex로 특성파장 λ=1.5405Å(Cu-Kα), Ni-filter, 35Kv-15mA, Scanning speed 2°θ/min, Chart speed 20mm/min의 條件으로測定하였다.

2-2-4. 複合體의 熱分析

複合體의 differential thermal analysis(DTA)와 thermogravimetric analysis(TGA)는 Al₂O₃를 參考로 하여 Rigaku社製 Thermoflex를 利用하여測定하였다. 이때의 heating rate는 10°C/min이었다.

2-2-5. 複合體의 溶解度測定

試料의 크기가 2cm×4cm인 필름을 진공건조기에서, 180°C에서 30分間 열처리 한 後 무게를 稱量하였다. 다음에 熱處理된 試料를 70°C에서 40分間 물에 침지시켰다. 침지후 물에 녹지않은

시료를 건조하여 稱量하였다. 溶解度는 다음 (2) 式에 依하여 算出하였다.

$$\text{溶解度}(\%) = \frac{\text{침지전 건조된 시료의 무게} - \text{침지전 건조된}}{\text{침지후 건조된 시료의 무게} - \text{시료의 무게}} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

3. 結果 및 考察

3-1. 複合體 필름의 結晶化度

複合體 필름에서 PVA의 結晶化度を pH, 濃度比(A, B, C, D는 gelatin/PVA(wt % / wt %) = 0.5, 1, 5, 10을 나타냄), 溫度에 따라서 IR스펙트럼을測定하여 算出하였는데 이것을 Table 1에 나타내었다. 未處理인 20°C에서 살펴보면 PVA 단독의 경우 結晶化도는 24%인데 比하여 gelatin과 複合體를 形成한 後의 PVA의 結晶化도는 pH 3.1 ratio A에서 7%, pH 5 ratio A에서 6%, pH 9.8 ratio A에서 7%로 減少되었고 gelatin量이 많으면 많을수록 더욱 감소되어 濃度比가 5以上에서는 PVA의 結晶化도는 零을 나타내어 完全非結晶質化됨을 나타내었다. 그러나 완전히 非結晶質化되었는지 아니면 IR方法으로 어느정도 실험 오차가 있는지는 확실치 않고 있어 檢討의 여지가 있다고 생각된다. pH의 變化에 따른 結晶化度の 차이는 찾아 볼 수 없었다. 熱處理에 對한 영향은 120°C까지는 역시 비슷한 傾向으로 gelatin의 영향을 많이 받고 있지만 120°C 以上에서는 溫度上昇에 依하여 PVA와 gelatin間的 水素結合

의 切斷으로 因하여 PVA單獨과 같은 結晶化度를 나타내고 있었다. 이때 PVA/gelatin複合體에 bound되었던 물이 溫度上昇에 依하여 이탈되어 PVA/gelatin複合體의 水素結合의 切斷에 상당한 영향을 주었다는 것을 다음에 나타내는 TGA 및 DTA結果로서 추측할 수 있었다.

다음 X-ray測定에 依하여 PVA/gelatin複合體 形成에 따른 結晶化 동향을 檢討하였다. Fig. 2는 PVA單獨열처리시의 X-ray測定結果를 보이는 것으로서 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 溫度가 上昇함에 따라 結晶化도가 증가하고 있었는데

Table 2. Endothermic Temperature of PVA/Gelatin Complex

Sample ^a	I	II	III	IV	V
PVA	100	190	340	378	418
Gelatin	90	224	270	334	478
PVA/gelatin(3.1B)	104	184	206	264	394

^aSamples were treated at room temperature.

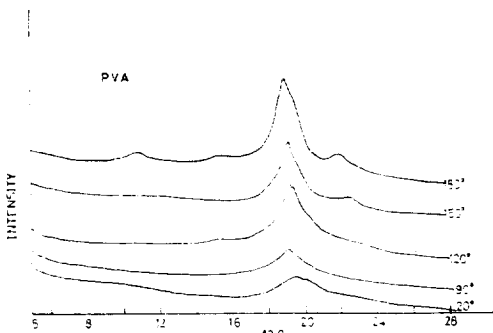


Fig. 2. Effect of heat treatment of PVA on the X-ray diffractograms.

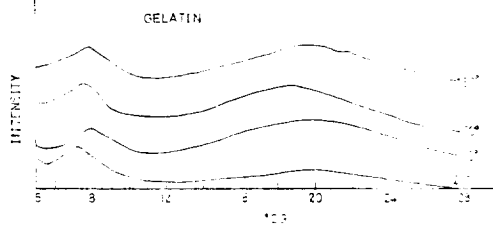


Fig. 3. Effect of heat treatment of gelatin on the X-ray diffractograms.

Fujii¹²의 研究結果와 같은 경향을 보였다. gelatin의 溫度에 따른 X-ray測定결과도 Fig. 3에 나타냈는데 온도의 영향은 별로 찾아볼 수 없었다.

다음은 PVA/gelatin複合體 pH 3.1, ratio B의 X-ray측정결과를 Fig. 4에 나타냈는데 Fig. 4에서 나타내는 바와 같이 어느 온도에서나 PVA의 結晶性을 나타내는 2θ가 20°부근에서 PVA單獨의 경우보다 強度가 저하된 것을 알 수 있었다. 이러한 結果는 gelatin과 複合體를 形成함으로 因하여 PVA의 結晶化도가 감소되었기 때문에 생각된다. 또한 PVA/gelatin複合體 pH 9.8, ratio B의 X-ray測定結果를 Fig. 5에 나타냈는데 이것도 pH 3.1, ratio B와 같은 경향을 나타냈다. 그러나, 흥미있는 것은 gelatin單獨의 경우 2θ가 8°부근에서 나타나던 것이 20°C와 60°C에서 12°부근에서 나타난 것은 複合體形成으로 因하여 gelatin의 構造도 變化된 것으로 생각되며 여기에 對한 구체적인 것은 現在 檢討中에 있다.

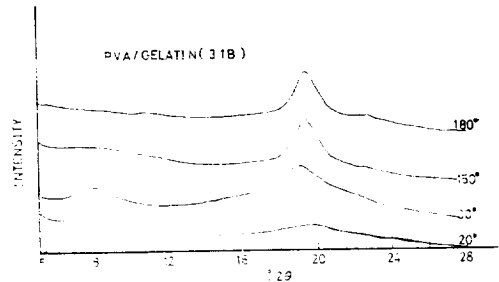


Fig. 4. Effect of heat treatment of PVA/gelatin complex(pH ; 3.1, gelatin/PVA=1(wt. % /wt. %)) on the X-ray diffractograms.

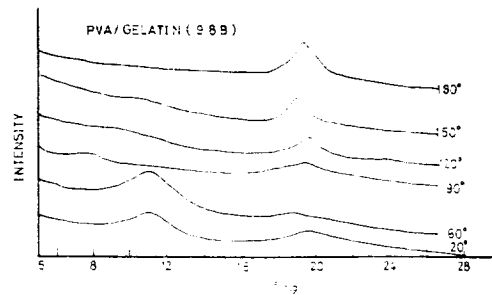


Fig. 5. Effect of heat treatment of PVA/gelatin complex(pH ; 9.8, gelatin/PVA=1(wt. % /wt. %)) on the X-ray diffractograms.

3-2. 複合體 필름의 熱分析

複合體 필름 pH 3.1, ratio B의 TGA의 結果를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 나타내는 바와 같이 複合體는 PVA單獨의 경우에 比하여 重量減少가 빨랐는데 이것은 gelatin과 複合體를 形成함으로 因하여 PVA의 結晶化도가 감소되어 熱的으로 不安定해진 것으로 생각된다. Fig. 7은 同 複合體의 DTA 結果를 보이는 것으로서 앞서의 TGA의 結果와 같은 傾向으로 複合體의 分解溫度가 PVA나 gelatin보다도 빨랐는데 이에 對한 吸熱 peak의 溫度를 Table 2에 나타냈다.

3-3. 複合體 필름의 溶解度

熱處理하지 않은 試料의 溶解度는 完全히 녹으므로 構造變化에 따른 溶解度의 差異를 比較하기가 어려웠으며, 따라서 熱處理한 複合體의 溶解度의 結果를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 나타낸 바와 같이 pH 3.1, ratio A.B.C와 pH 9.8, ratio A.B.C의 경우 gelatin과 PVA單獨의 경우에 比하여 溶解度가 감소되었다. PVA가

gelatin과 複合體를 形成함으로써 PVA가 非結晶質化되어 PVA單獨의 경우보다 溶解度가 증가되리라 기대하였으나, 이러한 溶解度의 감소현상을 보인것은 複合體를 熱處理함으로 因하여 gelatin의 사슬과 PVA의 사슬의 상호영집이 더욱 촉진되어 高分子의 mobility가 감소된 때문이라고 생각된다.

附記; 이 研究는 1982年度 峨山社會禮社事業財團의 후원에 의하여 수행된 것으로 심심한 謝의를 表한다.

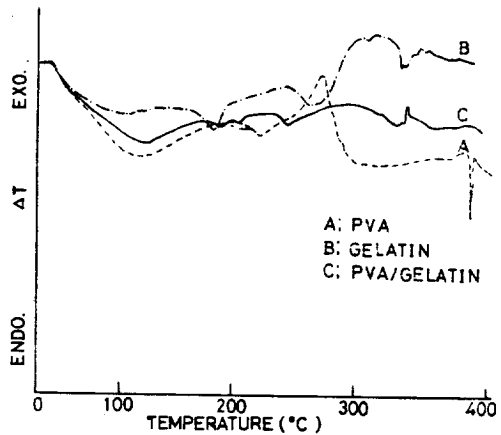


Fig. 7. Differential thermal analyses of PVA, gelatin and PVA/gelatin complex (pH; 3.1, gelatin/PVA=1(wt.%/wt.%) (sample; treated at 20°C., heating rate; 10°C./min.)

Table 3. Effect of Heat Treatment* on Solubility on PVA/Gelatin Complexes

Sample	Solubility ^b (%)
PVA	68
Gelatin	97
PVA/Gelatin(3.1A)	16
(" B)	38
(" C)	40
(" D)	91
PVA/Gelatin(9.8A)	50
(" B)	49
(" C)	26
(" D)	89

*Annealed at 180°C in vacuum for 30 min.

^bSolubility in water at 70°C after 40 min.

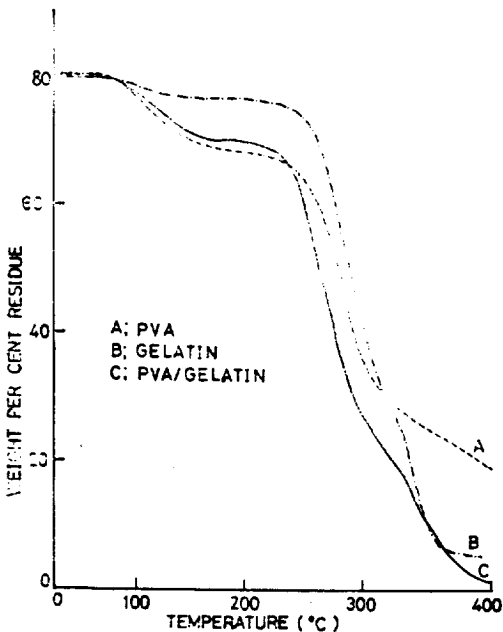


Fig. 6. Thermogravimetric analyses of PVA, gelatin and PVA/gelatin complex(pH; 3.1, gelatin/PVA=1(wt.%/wt.%) (sample; treated at 20°C., heating rate; 10°C./min.)

4. 參考文獻

1. 小林俊昭, *Plastics Age*, **23**, 94 (1977).
2. P.E. Chen, *Polymer Eng. Sci.*, **11**, 51 (1971)
3. R.M. Fuoss, et al, *Science*, **110**, 553 (1949).
4. L.A. Luzzi, *J. Pharm. Sci.*, **53**, 429 (1964).
5. T.M.S. Chang, *Nature*, **218**, 243 (1968).
6. A.S. Michaels and R.G. Mickka, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1765 (1961).
7. A.S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 32 (1965).
8. M.K. Vogel, R.A. Cross, H.J. Bixler and R.J. Guzman, *J. Macromol Sci. Chem.*, **A4**, 675 (1970).
9. A. Nakajima and K. Shinoda, *J. Appl. Polymer Sci.*, **21**, 1249 (1977).
10. C.S. Cho, C.M. Lee, K.H. Chae and J.M. Kim, *Polymer (Korea)* **6**, 54 (1982).
11. J.F. Kenney and G.W. Willcockson, *J. Polymer Sci.*, **A**, 4, 679 (1966).
12. K. Fujii, T. Mochizuki, S. Imoto, J. Ukid and M. Matsumoto, *J. Polymer Sci.*, **A**, 2, 2327 (1964).

Structure and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Gelatin Complexes

Chong-Su Cho and Jai-Moon Kim

College of Engineering, Chonam National University, Kwang-ju 500, Korea

(Received February 19, 1983 ; Accepted April 8, 1983)

Abstract : Structures and properties of poly(vinyl alcohol) (PVA)/gelatin complexes were investigated by determining their crystallinity and solubilities as they are formed at different pH, concentration and temperatures. Infrared spectra and X-ray measurements of annealed and unannealed samples indicated that the crystallinity of PVA in the PVA/gelatin complexes decreased as the annealing temperature increased up to 120°C, being independent of pH. Thermogravimetric and differential thermal analyses showed that thermal stability of PVA in complex form was lower than PVA alone. The complexes were found to be more soluble in water than either PVA or gelatin alone.