

Gelatin 存在下에서의 Poly(Vinyl Alcohol) (PVA)과 硼砂와의 相互作用(I)

金在汶 · 曹鍾守 · 金秀耕 · 金明烈

全南大學校 工科學 高分子工學科

(1984년 5월 18일 접수, 1984년 6월 22일 심사완료)

要約 : Gelatin存在下에서의 PVA와 硼砂와의 相互作用에 관하여 反應時의 pH, 溫度 및 各成分의 濃度에 따라 檢討하였으며, 相互作用의 結果 形成된 複合體의 構造를 알기위하여 溶液의 粘度를 測定하였다. 또한 gelatin存在下에서의 PVA/硼砂의 相互作用에 미치는 PVA의 平均重合도와 鹼化度の 影響에 對해서도 檢討하였다. Gelatin存在時, PVA와 硼砂와는 鹽基性 領域에서 反應하여 複合體를 形成하였으며, 溫度條件(30~50°C)에서 溫도의 影響은 微細하였다. 粘度의 測定結果, gelatin存在時의 PVA와 硼砂와는 mono-diol(1:1)形의 複合體가 形成되는 것으로 推定되었다.

1. 序 論

PVA水溶液에 硼砂水溶液을 添加하면 粘度上昇 및 澱化가 일어난다는 것은 오래 전부터 알려져 왔다. 일찌기 Marvel등¹ 및 Okamura등²은 PVA水溶液에 硼酸水溶液을 添加하면 澱化가 일어나며, 이것은 PVA와 硼酸과의 사이에 架橋結合이 形成되었기 때문이라고 報告하였다. 또한 Deuel등³ 및 Beardwood등⁴은 PVA와 硼酸과는 mono-dial (1:1)形의 複合體를, 硼砂와는 di-diol(2:1)形의 複合體를 形成한다고 報告한 바 있다. Sakurada등^{5,6}은 PVA와 硼酸과의 사이에서 形成된 沈澱物은 원래의 PVA가 갖는 結晶性 部分이 破壞되어 無定形의 PVA로 바뀐다고, X-ray를 利用하여 檢討하고, 이러한 것은 PVA와 硼酸과의 사이에 di-diol形의 複合體를 形成하기 때문이라고 說明하였으며, Böeseken등⁷은 PVA와 硼砂와의 相互作用을 보다 明白히 하기 위해서 PVA의 모델化合物로서 cis-1,2-OH group 및 1,3-OH group을 갖는 polyol과 硼砂와의 作用을 檢討한 바 있다. Nickerson⁸은 粘度

測定으로 PVA와 硼砂 및 硼酸과의 相互作用을 檢討하여 硼砂와 硼酸이 서로 다른 機構로 作用하고 있다는 것을 밝혔다. 또한 Ochiai등⁹은 비 용적을 測定하여 PVA와 硼砂와의 相互作用은 PVA의 水和와 물의 構造가 크게 影響을 준다고 하였으며, 이러한 相互作用은 PVA와 硼砂 및 硼酸이 같은 濃度에서만 일어나고 있음을 보였다. 그런데 上記한 研究者들의 研究結果와는 달리 gelatin이 存在할때에는 묽은 水溶液인 경우에도 PVA와 硼砂가 서로 作用하여 沈澱 生成物이 얻어진다. 著者등^{10,11}은 PVA와 gelatin과의 相互作用을 檢討하여 같은 濃度에서는 液-液相分離(coacervation)가 일어나고, 묽은 濃度에서는 서로 水素結合을 하여 兩者의 構造變化를 가져와 物성이 變함에 對하여 報告한 바 있다. 따라서, 本 研究에서는 PVA와 硼砂의 相互作用에 미치는 gelatin의 影響을 糾明하기 위하여 우선 各各의 濃度, 合成時의 pH 및 溫度등의 條件에 따라 形成되는 複合體의 溶液相에서의 舉動을 比較·檢討하였다.

2. 實 驗

2-1. 試藥

Gelatin과 PVA는 市販特級品(日本和光純藥製品)을 眞空乾燥하여 使用하였으며, 硼砂와 硼酸은 市販特級品(日本純正化學製品)을 그대로 使用하였다.

2-2. 實驗方法

各 反應은 恒溫槽에서 PVA水溶液에 gelatin水溶液을 滴加하며 攪拌한 後, 같은 方法으로 硼砂 또는 기타의 水溶液 順으로 添加하였다.

2-2-1 濃度變化에 따른 反應

Gelatin存在下에서 PVA와 硼砂와의 相互作用을 檢討하기 위하여 30°C, pH9.8에서 各 成分의 組成比를 變化시켜가며 反應시켰다.

2-2-2. 溫도의 變化에 따른 反應

溫도의 變化(30, 40, 50°C)에 따라 PVA와 硼砂의 沈澱에 要하는 gelatin濃도의 變化를 觀察하였다.

2-2-3. pH의 變化에 따른 反應

Gelatin存在下에서 pH의 變化에 따른 PVA와 硼砂와의 相互作用을 檢討하기 위하여 30°C, 一定한 濃도의 母液에 buffer solution을 使用하여 pH (5, 7, 7.5, 9, 11)를 變化시키면서 反應시켰다.

2-2-4. PVA의 平均重合度(\overline{DP})와 鹼化도에 따른 反應

Gelatin存在하에서 PVA의 平均重合度(\overline{DP} =500, 1500, 1700, 2000), 鹼化度(80, 88, 99.5%)에 따른 硼砂와의 相互作用을 檢討하기 위하여 pH9.8, 30°C에서 一定한 組成比로 하여 反應시켰다.

2-2-5 水溶性 高分子의 存在下에서 PVA와 硼砂와의 相互作用

Gelatin대신, 다른 水溶性 高分子인 poly(acrylamide) (PAAm)와 poly(acrylic acid) (PAA)의 存在下에서 PVA와 硼砂와의 相互作用을 檢討하였다.

2-2-6. Gelatin存在下에서 PVA와 硼酸과의 相互作用

Gelatin存在下에서 硼砂대신 硼酸을 使用해서 PVA와 硼酸과의 相互作用을 檢討하여 PVA/硼

砂系와 比較하였다.

2-2-7. 粘度測定

Gelatin存在下에서 PVA와 硼砂와의 構造를 考察하기 위하여 30±0.02°C로 調節된 恒溫槽內에서 Cannon-Fenske型 粘度計(size: 75)를 使用하여 各 成分의 沈澱이 일어나지 않는 濃度範圍에서 各各의 相對粘度를 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 濃도의 影響

硼砂의 濃도를 固定하고 gelatin의 濃度(rwt%)를 變化시키면서 沈澱이 일어나는 PVA의 濃度(Cwt%)와의 關係를 Fig.1에 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 沈澱에 要하는 gelatin濃도는 PVA濃度の 代數값에 反比例하여, Schulz¹²의 高分子溶液의 沈澱性에 관한 式인

$$\text{Log } C = a + b/r \dots\dots\dots(1)$$

에 一致함을 보였다. 또한 Fig.2에 나타내었듯이 一定한 濃度の gelatin에서 硼砂의 濃度(Bmol/l)를 變化시켰을 때 沈澱物의 形成에 必要한 PVA의 濃도와 關係 亦是,

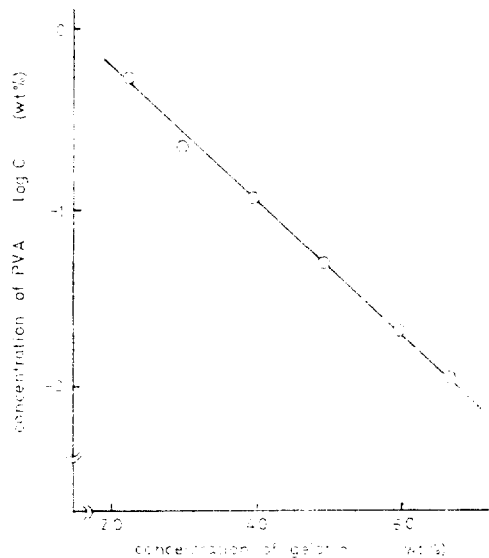


Fig. 1. Relations between the minimum concentration of PVA (\overline{DP} :2,000) and gelatin which makes precipitates in the PVA/borax system at 30°C, pH9.8. [borax]: 0,0064(mol/l)

Gelatin 存在下에서의 Poly(Vinyl Alcohol) (PVA)과 硼砂와의 相互作用(I)

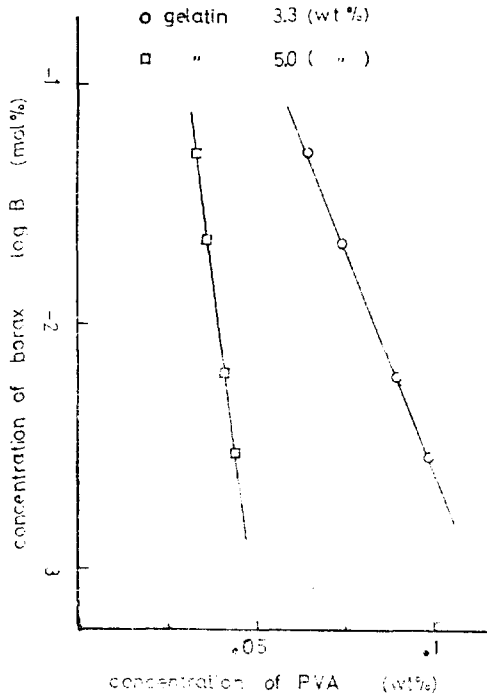


Fig. 2. Relations between the minimum concentration of PVA (\overline{DP} :2,000) and borax which makes precipitates in the PVA/borax system at 30°C, pH9.8.

$$\text{Log } B = a + bC \dots \dots \dots (2)$$

의 關係가 成立되어 Schulz의 理論과 一致함을 보였으며, 이들 結果로 부터 PVA/硼砂의 相互作用에 미치는 各各의 組成은 서로간에 密接한 關係가 있음을 알 수 있었으나, 定量化에는 보다 깊은 研究가 必要하다고 생각된다.

3-2. 溫度의 影響

Fig.3은 gelatin存在하에서 溫度의 變化에 따라 PVA/硼砂의 反應生成物 形成에 要하는 gelatin의 最少濃度와 變化를 나타낸 것으로서 그림에 나타낸 바와 같이 30°C 以上에서 溫度의 變化에 따라 沈澱에 要하는 gelatin의 濃度는 약간 減少하였으나, 큰 變化가 없음을 보였다. 따라서 本 實驗條件 內에서 相互作用에 미치는 溫度의 影響은 크지 않음을 알 수 있었다.

3-3. pH의 영향

Table 1은 gelatin存在下에서 pH의 變化에 따라 PVA와 硼砂와의 相互作用의 結果를 나타낸

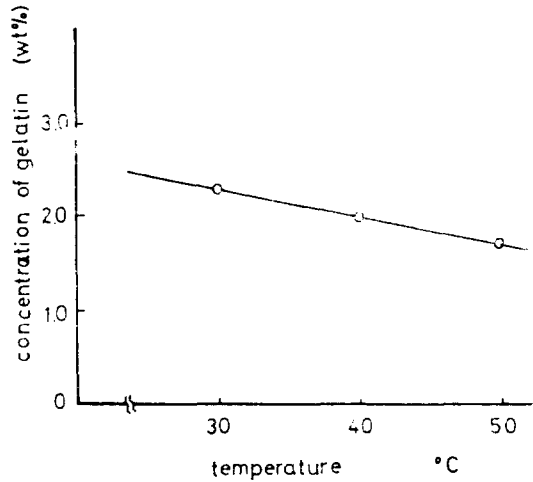


Fig. 3. Relations between the minimum concentration of gelatin and temperature which makes precipitates in the PVA/borax system. [PVA]:0.25(wt%) [borax]:0.0064(mol/l)

것으로서 pH7.5 以上에서만 沈澱이 일어남을 알 수 있었다. 이는 鹽基性 領域에서만 PVA의 OH group이 解離되어 PVA내에 形成된 酸點과 硼砂의 $B(OH)_4^-$ group과 反應하기 때문인 것으로 생각된다.

3-4. PVA의 平均重合度(\overline{DP})와 鹼化度의 影響

Gelatin存在下에서 PVA의 平均重合度(\overline{DP})에 따라 硼砂와의 相互作用에 依한 沈澱現象을 Fig.4에 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 平均重合도가 클수록 沈澱이 잘 일어났으며, PVA의 濃度가 짙을 수록 gelatin存在下에서 PVA와 硼砂와의 沈澱物 形成이 쉬운것은 앞서의 結果(Fig.1)와도 잘 一致함을 보였다. Fig.5는 PVA에 남아있는 酢酸基의 影響을 보인것으로 그림에

Table 1. Appearance of PVA/Borax Complexes with in the Presence of Gelatin.

PVA*(1wt%)+gelatin(3.3wt%)+borax(0.025mol/l)						
pH	5	7	7.5	8	9	11
appearance	C	C	G+P	G+P	G+P	G+P

* \overline{DP} of PVA=2,000

C: clear solution G: gel P: precipitate

나타낸 바와 같이 PVA에 남아있는 酢酸基가 많을수록 PVA와 硼砂의 相互作用에서 沈澱이 일어나기 쉬움을 보였는데 이는 酢酸基가 -OH基보다 쉽게 解離되어 反應이 보다 容易한 때문이라고 생각된다. 또한 PVA의 平均重合도가 클수록

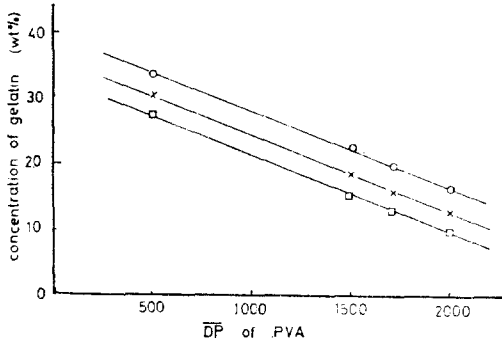


Fig. 4. Relations between the minimum concentration of PVA (\overline{DP} :2,000) for degree of polymerization and gelatin which makes precipitates in the PVA/borax system at 30°C, pH9.8. [borax]: 0.0064 (mol/l) [PVA]: ○—○ 0.33(wt%) ×—× 0.67(wt%) □—□ 1.0(wt%)

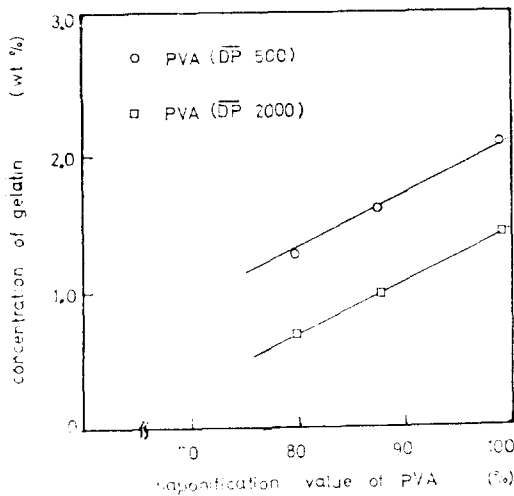


Fig. 5. Relations between the minimum concentration for saponification of PVA and gelatin which makes precipitates in the PVA/borax system at 30°C, pH9.8. [PVA]: 1.0(wt%) [borax]: 0.0064 (mol/l)

록 沈到이 일어날때의 gelatin의 濃도가 낮아짐을 보여주는 것은, Fig.4에서의 結果와도 一致함을 알수 있다.

3-5. 水溶性 高分子의 存在下에서 PVA와 硼砂와의 相互作用

Gelatin대신에 다른 水溶性 高分子인 PAAm과 PAA의 存在下에서의 PVA와 硼砂와의 關係를 Table 2에 나타내었다. 表에서와 같이 PAAm나 PAA의 存在下에서도 PVA와 硼砂와는 沈澱現象을 보였는데, 水溶性 高分子인 PAAm과 PAA와 硼砂사이에는 아무런 反應도 觀察되지 않았으며, gelatin存在時와 거의 유사한 反應生成물을 얻을 수 있는 것으로 미루어 gelatin과 같이 濃縮效果¹³를 유발하기때문인 것으로 推定되나, 더 깊은 研究가 必要할 것으로 생각된다.

3-6. Gelatin存在下에서 PVA와 硼酸과의 相互作用

Gelatin存在下에서 PVA와 硼酸과의 相互作用을 Table.3에 나타내었다. 表에 나타낸바와 같이 PVA水溶液에 少量의 硼酸水溶液을 添加하면 우선 沈澱이 생기고, 多量의 硼酸水溶液을 添加하면 凝胶化가 일어났다. 그러나 gelatin存在下에서 PVA와 硼酸과는 沈澱단이 形成됨을 알 수 있었다. 이는 짙은 濃도의 gelatin이 濃縮效果를 나타내어 PVA와 硼砂의 結合에 影響을 미치는 것으로 推測되나, 자세한 結果는 더 깊은 研究가 必要하다고 생각된다.

Table 2. Appearance of PVA/Borax Complexes in the Presence of Hydrophilic Polymers

No	borax (mol %)	PVA* (wt %)	gelatin (wt %)	PAA (wt %)	PAA (wt %)	H ₂ O	appearance
1	0.008	1	—	—	—	1	C
2	0.008	1	1	—	—	—	P
3	0.008	—	1	—	—	1	C
4	0.008	1	—	1	—	—	P
5	0.008	—	—	1	—	1	C
6	0.008	1	—	—	1	—	T
7	—	1	—	—	1	1	T
8	—	1	1	—	—	1	C

* \overline{DP} of PVA=2,000

C: clear solution P: precipitate T: turbid solution

3-7. 粘度測定

Gelatin存在下에서 沈澱으로서 生成되는 PVA/ 硼砂 複合體의 構造를 알기 위하여 各 成分이 沈澱物을 形成하지 않는 範圍의 濃度에서 粘度의 測定結果를 Fig.6에 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 PVA單獨의 경우에 比하여 PVA/ 硼砂의 경우는 還元粘度(η_r)가 增加하였으며, 硼砂의 濃도가 짙어질수록 η_r 는 더욱 增加함을 보였다. 한편, PVA/ 硼酸은 單獨의 PVA에 比하여 η_r 가 減少하였으며 硼酸의 濃도가 짙어질수록 η_r 는 더욱 減少하는 傾向을 나타내었다. 이러한 結果들은 PVA와 硼砂가 di-diol(2:1)形의 複合體를 形成하여 粘度가 增加하고, PVA와 硼酸은

Table 3. Appearance of PVA/H₃BO₃ Complexes in the Presence of Gelatin

No	H ₃ BO ₃ (wt%)	gelatin (wt%)	PVA* (wt%)	appearance
1	0.5	—	0.25	C
2	1.0	—	1.0	P
3	1.5	—	3.0	G+P
4	1.5	2.0	3.0	P

*DP of PVA=2,000

C: clear solution G: gel P: precipitate

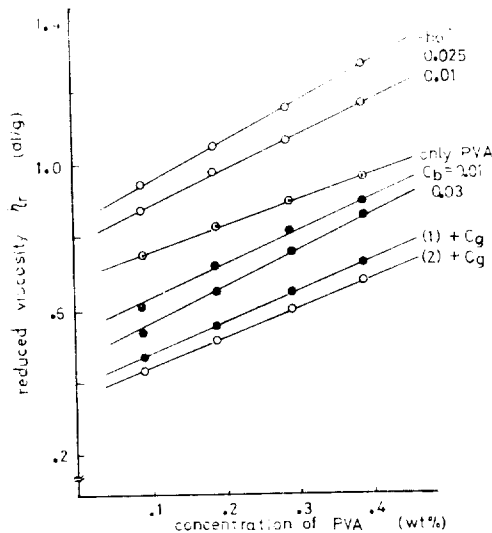


Fig. 6. Reduced viscosity plots. (PVA:DP:2,000) C_{b0}:concentration of borax(mol%) C_b:concentration of boric acid (wt%) C_g:concentration of gelatin (1.0wt%) (1):C_{b0}, 0.025mol% (2):C_b, 0.025wt%

mono-diol(1:1)形의 複合體로 轉換되기 때문에 粘度가 減少한다고 알려져 있다.^{8,9,14} Gelatin存在下에서의 PVA/ 硼砂 및 PVA와 硼酸의 η_r 는 單獨의 PVA, PVA/ 硼砂 그리고 PVA/ 硼酸에 比하여 減少하는 傾向을 나타내었다. 따라서, 이는 gelatin이 PVA/ 硼砂의 di-diol形 複合體를 mono-diol形 複合體로 轉換시키기 때문인 것으로 생각되며 더욱이 PVA/ 硼酸에서는 PVA/ 硼砂의 경우 보다도 mono-diol形의 複合體 形成이 더욱 促進되기 때문이라고 생각된다.

4. 結 論

Gelatin存在下에서 PVA와 硼砂와의 相互作用에 關하여 研究한 結果, gelatin의 濃도와 沈澱이 일어나는 PVA와 硼砂의 濃도는 相關關係가 있음을 알 수 있었으며 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 30°C 以上에서 PVA와 硼砂와의 相互作用에서 溫度의 影響은 微細함을 알 수 있었다.
2. 이러한 相互作用은 鹽基性 領域(pH 7.5以上)에서만 일어남을 알 수 있었다.
3. PVA의 分子量이 크고 酢酸基(-OCOCH₃)가 많을수록 反應이 容易함을 알 수 있었다.
4. Gelatin은 濃縮效果를 나타내어 PVA와 硼砂와의 相互作用을 容易하게 하였고, 結化가 아닌 沈澱을 形成하여 다음의 Fig.7과 같은 mono-diol(1:1)形의 複合體가 形成된다고 推測된다.

附記:本 研究은 1982年度 韓國科學財團의 研究費에 依하여 수행된 것으로 심심한 謝意를 표한다.

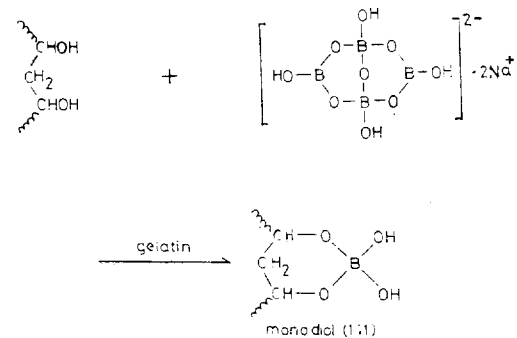


Fig. 7. Reaction scheme.

References

1. C. S. Marvel and C. E. Denoon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1045 (1938).
2. 本山卓彦, 岡村誠三, 高分子化學, **11**, 23 (1954).
3. H. Deuel and H. Neukom, *Makromol. Chem.*, **3**, 13 (1949).
4. B. A. Beardwood and E. P. Czerwin, *Tappi*, **43**, 944 (1960).
5. 櫻田, 岡田, 化研講, **28**, 78(1952).
6. 岡田, 櫻田, 高分子化學, **15**, 491(1958).
7. J. Böeseken, *Advan. Carbohydr. Chem.*, **4**, 189 (1949).
8. R. F. Nickerson, *J. Applied Polymer Sci.*, **15**, 111 (1981).
9. H. Ochiai, Y. Fujino, Y. Tadokoro and I. Murakami, *Polymer J.*, **13**, 351 (1981).
10. C. S. Cho, C. M. Lee, K. H. Chae and J. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **6**(1), 54 (1982).
11. C. S. Cho and J. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **7**(3), 163 (1983).
12. Schulz Jirgenson, *Z. Phics. Chem.*, **B46**, 105 (1946).
13. A. Labudzinska and A. Ziabicki, *Kolloid-Z.U.Z. Polymere*, **243**, 21 (1971).
14. C. A. Find, "Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications", Wiley, London, 1973.

Interaction between Poly (Vinyl Alcohol) (PVA) and Borax in the Presence of Gelatin (I)

Jai-Moon Kim, Chong-Su Cho, Su-Kyung Kim and Myung-Yul Kim

Dept. of Polymer Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Kwang Ju, 505, Korea

(Received May 18, 1984 ; Accepted June 22, 1984).

Abstract: Interactions between the PVA and borax were investigated in the presence of gelatin with pH, temperature and concentration of each component as reaction parameters, and the viscosities of the solution were measured to find out the structure of the complex formed as a result of the interaction. And also, the effects of degree of polymerization and saponification of PVA which affect on the interaction of PVA and borax were investigated. In the presence of gelatin, PVA and borax react to form complex only at the presence of base and the effect of temperature is very small within the temperature range investigated(30—50°C). From these results, it may be regarded that PVA interact with borate ion ($B(OH)_4^-$) to form a kind of complexes mono-diol(1 : 1).