

## Poly (D-glutamic acid) 존재하에서 Poly (vinyl alcohol) - $I_2$ - $H_3BO_3$ 복합물의 형성과 그의 偏光性에 관하여

조 종 수 · 한 승 렬

전남대학교 공과대학 고분자공학과  
(1986년 3월 3일 접수)

## The Formation of Complex Consisting of Poly (vinyl alcohol), $I_2$ and $H_3BO_3$ in the Presence of Poly (D-glutamic acid) and Its Light Polarizing Properties

Chong-Su Cho and Seung-Yeol Han

*Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 505, Korea.*

(Received March 3, 1986)

**Abstract:** The formation of complex consisting of poly (vinyl alcohol) (PVA), iodine and boric acid in the presence of poly (D-glutamic acid) (PGA) and poly (acrylic acid) (PAA) and its light polarizing properties were investigated by the UV and polarizing microscope. The formation of complex was greatly accelerated by the PGA and PAA, respectively, due to the enhancement of the aggregation of PVA chains. The increase in absorbance of the complex formed 24 hrs after preparation of the PVA-PAA system is larger than that of complex formed by mixing simultaneously. The complex formed in the presence of PAA is not dependent on the degree of polymerization of but the saponification of PVA. When the analyzer and light polarizing film formed in the presence of PAA is turned against each other the alternate appearance of dark and lighter sides is observed through polarizing microscope.

### 序 論

Herrman등<sup>1</sup>에 의하여 처음으로 PVA와 iodine의 반응이 정색반응임이 밝혀졌고, Bockmühl등<sup>2</sup>은 이때에 PVA의 농도와 시간을 Galay등<sup>3</sup>은 iodine의 농도와 정색반응과의 관계를 검토하였다. West<sup>4</sup>는 봉산이 존재하면 보다 적은양의 PVA와 iodine에서도 정색반응이 일어남을 밝혔고, 그때의 최대 흡수파장은 670nm (starch-iodine : 590nm, amylose-iodine : 628 nm)이었다. Bovi등<sup>5</sup>은 West의 결과를 이용하여 iodometry의 지시약으로 사용하였다. Miller등<sup>6</sup>과 Yoda<sup>7</sup>는 PVA의 점화도를 검토하였고,

Schildknecht<sup>8</sup>는 PVA의 점화도 및 복합체 형성시의 염 및 온도, copolymer의 영향을 검토하였다. Ushakov등<sup>9</sup>에 의하여 PVA-iodine 복합체는 편광성을 나타내고 있고 이렇게 편광성을 나타내는 정색반응은 抗菌性과도 관계가 있다는 것을 밝혔다. Mokhnach등<sup>10</sup>은 KI를, Glikman등<sup>11</sup>은 PVA : iodine비의 영향을 Imai등<sup>12</sup>과 Zwick<sup>13</sup>는 PVA의 분자량과 입체규칙성의 효과를 검토하였는데 PVA의 입체규칙성이 크면 클 수록 정색반응의 강도가 증가함을 나타내었다. Yokoda등<sup>14</sup>은 복합체 형성에서의 온도 영향을 검토하여 15°C 이상에서는 hysteresis 효과가 있다는 것을 밝혔고, Yamamoto 등<sup>15</sup>은

amylose-iodine계에서의 계면활성제(SDS)의 첨가효과를 밝힌 바 있다. 또한 Zwick<sup>13</sup>는 PVA가 iodine과 복합물을 형성하여 정색반응을 일으키는 이유에 대하여 helical한 PVA의 안쪽에 polyiodide chain이 bound되면서 amylose-iodine 복합물처럼 나온다고 주장하였고, Tebelev 등<sup>16</sup>은 집합된 PVA의 보이드(void) 안에 polyiodide chain이 bound되면서 나온다고 주장하는 등 아직도 논란이 되고 있다.

본 연구의 목적은 PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물의 형성에서 PVA의 미세구조에 영향을 주는 고분자 물질인 poly(D-glutamic acid) (PGA)와 poly(acrylic acid) (PAA)가 존재할 때 PVA-I<sub>2</sub>-붕산 단독제에 비하여 정색반응과 편광성에서 어떤 차이를 가져오는가를 검토하려는 데에 있다. PVA와 PGA<sup>17</sup>, PVA와 PAA<sup>18</sup> 사이에는 水素結合型 高分子-高分子間 複合物이 形成되며 이때에는 高分子間의 相互作用으로 因하여 PVA의 미세구조가 변화되고, PVA의 분자쇄(chain)간은 더욱 집합을 이루므로 정색반응에서 새로운 결과가 나오리라 기대되고 아울러 정색반응의 기구를 밝히는 데에 좋은 자료가 되리라고 믿는다.

## 實驗 方 法

**시 료** Poly(D-glutamic acid) (PGA) : PGA는  $\gamma$ -methyl-D-glutamate를 Kawai 등<sup>19</sup>의 방법에 의하여 NCA법으로  $\gamma$ -methyl-D-glutamate-N-carboxy anhydride로 만든 후, 이것을 dioxane중에서 triethyl amine을 개시제로 하여 중합하고 이것을 다시 염기로 탈 methyl화하여 만들었다. 합성된 PGA의 분자량은  $[\eta]_{\text{DCA}}^{25} = 2.24 \times 10^{-3} \text{ M}^{0.53}$  식을 이용하여 측정한 결과 약 100,000이었다.

Poly(acrylic acid) (PAA) : 日本和光純藥製品 25%수용액(CPS : 8,000~12,000 at 30°C)을 그대로 사용하였다.

Poly(vinyl alcohol) (PVA) : 市販特級品(日本和光純藥製品)을 진공건조하여 그대로 사용하

였다(중합도 : 500, 1700, 2000, 겹화도 : 80%, 88%, 100%).

**試 藥** I<sub>2</sub>, 붕산 및 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH은 市販特級品(日本純正化學製品)을 그대로 사용하였다.

**PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물의 합성** 소정 농도의 PGA-PVA 및 PAA-PVA 복합물을 24시간 정치시킨 후 여기에 요오드 알콜수용액(20vol.%)과 붕산수용액을 혼합하였다. 이렇게 만든 복합물을 5°C에 소정의 시간동안 방치한 후 본 실험에 사용하였다.

**UV 측정** 앞의절에서 만든 복합물을 10mm와 1mm의 석영 cell로 Varian Super Scan-3 분광광도계를 이용하여 UV를 측정하였다.

**CD 측정** 앞의절에서 PGA 존재하에서 만든 PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물을 JASCO J-500A 분광광도계를 이용하여 CD를 측정하였다.

**연 신** PVA수용액을 PMMA판에 casting하여 만든 film(두께 : 200 $\mu$ m)을 길이 3cm 나비 2cm로 잘라 이것을 90°C에서 한쪽방향으로 5배로 연신시켰다.

**편광 Film의 제조** 앞의절에서 만든 film을 요오드-붕산수용액과 요오드-붕산-PAA 수용액에 5°C에서 24시간 침지시킨 것을 건조하여 만들었다. 여기서 요오드수용액은 PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물의 합성에서 사용한 요오드알콜수용액(20vol.%)을 의미하고 이때의 요오드와 붕산의 최종농도는 각각  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , 0.1M 이었다.

**편광현미경의 관찰** 앞의절에서 만든 편광 film을 Nikon Microflex AF X-II 편광현미경을 이용하여 편광성을 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

**PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물 형성에서 PGA의 영향** Fig. 1은 여러가지 농도의 PGA(pH=4.05)하에서 형성된 PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물의 UV spectra를 나타낸 것으로 그림에 나타난 바와 같이 PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물 단독의 경우에는 A흡수대(226nm부근), B흡수대(290nm부근), C흡수

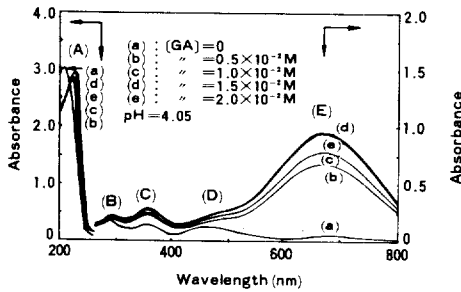


Fig. 1. UV spectra of the PVA- $I_2$ - $H_3BO_3$  complexes, 96 hrs. after preparation of complexes formed under the various concentrations of PGA at 5 °C and pH=4.05:  $[VA]=5 \times 10^{-2} M$ ,  $[I_2]=2.5 \times 10^{-4} M$ ,  $[H_3BO_3]=1 \times 10^{-1} M$ .

대 (355nm부근), D 흡수대 (460nm부근) 에 흡수를 나타냈고, PGA 존재하에서 형성된 복합물에서는 위에 열거한 흡수대 이외에 E 흡수대 (680nm부근) 에도 흡수를 나타냈다. 또한 PGA의 농도가 크면 클수록 A, B, C, D의 흡수대의 흡광도는 약간씩 증가를 보였으나 E 흡수대의 흡광도는 현저한 증가를 보여주었다. 여기에서 A 흡수대는  $I^-$ , B 및 C 흡수대는  $I_3^-$ , D 흡수대는  $I_2$ , E 흡수대는  $I_5^-$  이온으로 인하여 나오고 또한 A, B, C, D 흡수대는  $I_2$  가 PVA와 복합물을 형성하지 않더라도 나오는 peak라고 많은 연구자들<sup>20,21</sup>에 의하여 밝혀졌다. 본 논문에서는 주로 E 흡수대의 peak만을 가지고 고찰하고자 한다. Zwick<sup>13</sup>에 의하면 PVA와  $I_2$ 가 결합하여 정색반응이 일어나려면 어느 농도 이상의 PVA,  $I_2$  그리고 붕산이 존재하여야 복합물이 형성되어 정색반응이 일어난다고 보고되었는데 그림에서의 PGA가 존재하지 않은 복합물의 경우에도 이들의 농도가 복합물의 형성에 필요한 농도에 미치지 않았기 때문에 E 흡수대에 peak가 나타나지 않았다고 생각된다. 그러나 peak가 나타난 것은 PGA와 PVA간의 복합물 형성으로 PVA의 분자 chain들의 집합 (aggregation)이 촉진되어 여기에 정색반응을 일으키는  $I_5^-$  이온과 B 복합물 (blue complex)이 형성되고 보다 더 큰 농도하에서는 더욱 더 집합이 촉진되었기 때문이라고

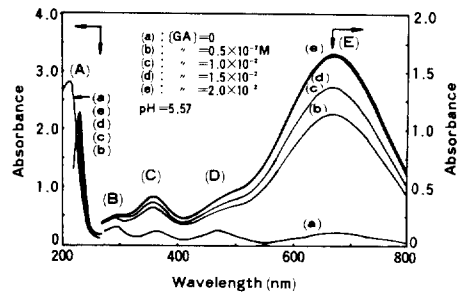


Fig. 2. UV spectra of the PVA- $I_2$ - $H_3BO_3$  complexes, 96 hrs. after preparation of complexes formed under the various concentrations of PGA at 5 °C and pH=5.57:  $[VA]=5 \times 10^{-2} M$ ,  $[I_2]=2.5 \times 10^{-4} M$ ,  $[H_3BO_3]=1 \times 10^{-1} M$ .

생각된다.

Fig. 2는 pH=5.57의 PGA 존재하에서 형성된 PVA- $I_2$ -붕산 복합물의 UV spectra를 나타낸 것으로 그림에서 나타내는 바와 같이 Fig. 1의 결과와 같은 경향의 결과를 나타냈고, 특히 E 흡수대의 강도가 pH=4.05의 경우보다 크게 나타났다. 이것은 pH=4.05에서의 PGA는 완전  $\alpha$ -helix를 5.57에서는 거의 random coil을 취하고 있어  $\alpha$ -helix의 rigid한 PGA 존재하에서 보다 random coil의 PGA 존재하에서의 PVA 분자쇄 (chain)의 집합이 용이하게 되기 때문이라고 생각된다. Fig. 1 및 2의 UV spectra에서 E 흡수대의 흡광도와 PGA의 농도와와의 관계를 나타낸 것이 Fig. 3이다. 그림에서 나타나는 바와 같이 PGA의 농도의 증가와 더불어 E 흡수대의 흡광도는 증가되었고, 특히 pH=5.57의 흡광도의 증가폭이 크게 나타났다.

Fig. 4는 PGA의 고차구조의 영향을 살피기 위하여 여러가지 pH의 PGA 존재하에서 형성된 PVA- $I_2$ -붕산 복합물의 UV spectra를 나타낸 것으로 그림에서 나타내는 바와 같이 pH가 증가할수록 모든 흡수대의 흡광도가 증가하였고, 특히 정색반응을 나타내는 E 흡수대에서 더욱 크게 증가하였다. PGA의 고차구조변화에 대한 정색반응의 영향을 더욱 구체적으로 밝히기 위하여 원 이색성 분광기 (circular dichroism)를

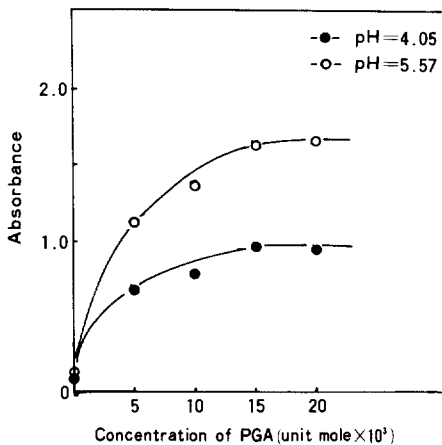


Fig. 3. The changes of absorbance at 680nm, 96 hrs. after preparation of the PVA-I<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> complexes formed at the increasing concentrations of PGA according to the various pH values at 5 °C : [VA] =  $5 \times 10^{-2}$  M, [I<sub>2</sub>] =  $2.5 \times 10^{-4}$  M, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>] =  $1 \times 10^{-1}$  M.

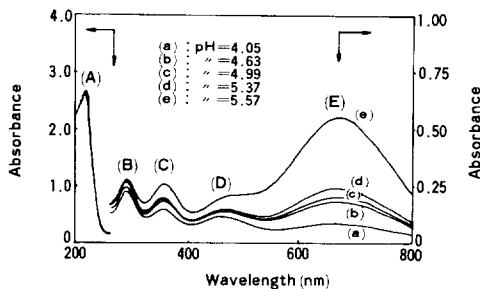


Fig. 4. UV spectra of the PVA-I<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> complexes, 50 hrs. after preparation of the complexes formed under PGA as a function of the pH at 5 °C : [VA] =  $5 \times 10^{-2}$  M, [GA] =  $1.5 \times 10^{-3}$  M, [I<sub>2</sub>] =  $2.5 \times 10^{-4}$  M, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>] =  $1 \times 10^{-1}$  M.

이용하여 PGA의 helix 함량과 E 흡수대의 흡광도와와의 관계를 나타낸 것이 Fig. 5 이다. 그림에서 나타내는 바와 같이  $\alpha$ -helix의 양이 감소할수록 흡광도가 증가함을 나타내었다. 특히 helix 양이 40% 이하에서 급격히 흡광도가 증가함을 보였다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 random coil의 구조를 취하는 PGA의 경우가 rigid한  $\alpha$ -helix의 경우보다 flexible하기 때

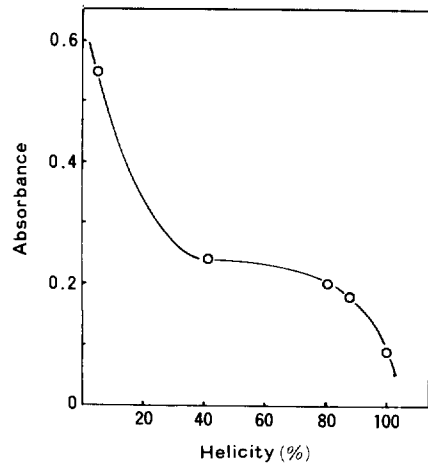


Fig. 5. The changes of absorbance at 680nm, 50 hrs. after preparation of the PVA-I<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> complexes formed under the various helicity of PGA at 5 °C : [VA] =  $5 \times 10^{-2}$  M, [GA] =  $1.5 \times 10^{-3}$  M, [I<sub>2</sub>] =  $2.5 \times 10^{-4}$  M, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>] =  $1 \times 10^{-1}$  M.

문에 PGA와 PVA사이에 복합물형성으로 인하여 PVA의 분자쇄의 집합이 일어나기가 쉽고, 이러한 PVA분자 집합체의 void안에 polyiodide 이온이 결합하여 B-복합체를 형성하기 때문이라고 생각된다.

PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물 형성에서 PAA의 영향 앞의절에서 고찰한 바와 같이 random coil상태의 PGA가 PVA와 복합물을 형성하여 PVA 분자쇄의 집합을 촉진하는 결과로 정색반응의 증가를 가져왔기 때문에 PGA대신 측쇄에 카르복실기를 가지면서 고차구조를 갖지 않는 flexible하고 random상태인 PAA도 PVA와 복합물형성으로 PVA의 분자쇄의 집합을 촉진시킬 수 있다고 생각되기에, 그 영향을 살핀 것이 Fig. 6 이다. 그림에서 나타내는 바와 같이 PAA가 존재하지 않을 때는 A, B, C, D 흡수대에만 흡수가 있었지만 PAA가 존재할 때에는 이상의 4 가지 흡수대 이외에도 E 흡수대에 흡수가 있었고, PAA의 농도가 증가할수록 흡광도가 커졌는데 특히 B 복합체를 나타내는 E 흡수대에서 그 영향이 크게 나타나고 있었다(A 흡수대는

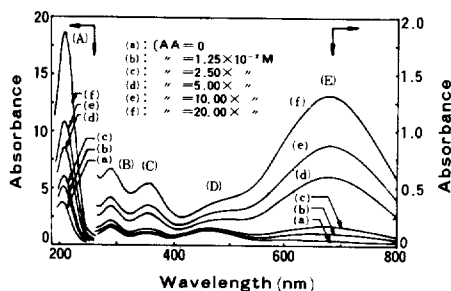


Fig. 6. UV spectra of the PVA- $I_2$ - $H_3BO_3$  complexes, 24 hrs. after preparation of the complexes formed under the various concentrations of PAA at 5°C :  $[VA]=5 \times 10^{-2} M$ ,  $[I_2]=2.5 \times 10^{-4} M$ ,  $[H_3BO_3]=1 \times 10^{-1} M$ .

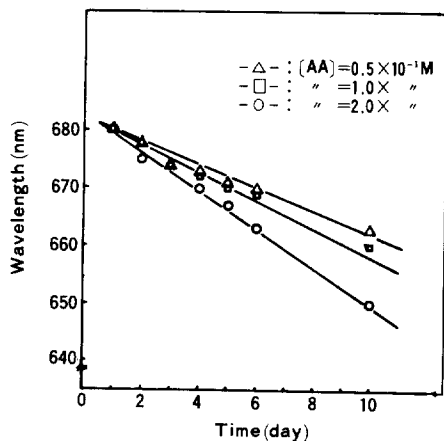


Fig. 7. The changes of  $\lambda_{max}$  of E band as a function of time after preparation of the PVA- $I_2$ - $H_3BO_3$  complexes formed under the various concentrations of PAA at 5°C :  $[VA]=5 \times 10^{-2} M$ ,  $[I_2]=2.5 \times 10^{-4} M$ ,  $[H_3BO_3]=1 \times 10^{-1} M$ .

PAA의 흡수 peak와의 중복으로 그림상에는 크게 나타났음). 이러한 결과는 PGA의 영향에서 고찰한 바와 같은 경향으로 PVA가 PAA와의 상호작용으로 인하여 PVA의 분자쇄의 집합이 촉진되었기 때문이라고 생각된다.

Fig. 7은 여러가지 농도의 PAA 존재하에서 형성된 PVA- $I_2$ -붕산 복합물의 E흡수대의 최대흡수파장과 시간과의 관계를 나타낸 것으로 그림에서 나타난 바와 같이 시간이 경과함에 따

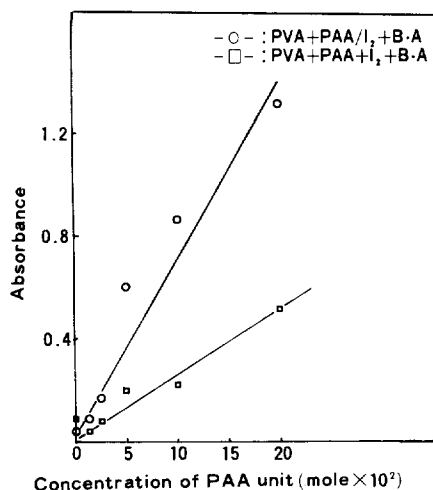


Fig. 8. The changes of absorbance at 680nm, 24 hrs. after preparation of the PVA- $I_2$ - $H_3BO_3$  complexes formed under the various concentrations of PAA according to the mixing order at 5°C.

라 최대흡수파장은 단파장쪽으로 shift되었고 PAA의 농도가 클수록 더욱 더 많이 shift되었다. Zwicke에 의하면 PVA와  $I_2$ 가 복합물을 형성하여 정색반응을 나타낼 때의 설명으로서 helix 형성→helix 집합→helix 재결정의 과정을 거치기 때문에 E흡수대의 최대흡수 파장이 변화된다고 하였는데 본 실험의 결과에서도 시간에 따라 최대흡수파장의 변화가 있었던 것은 일단 형성된 복합체의 재배치(rearrangement)가 일어나기 때문이며 단파장으로 이동된 것은 형성된 PVA- $I_2$ -붕산 복합체의 쇄의 길이가 짧아졌기 때문이라고 생각되며 이것은 Joshi등<sup>22</sup>의 결과와 같은 경향을 나타냈다.

Fig. 8은 PVA- $I_2$ -붕산 복합물 형성에서 PAA를 혼합하는 방법(첫번째는 PVA와 PAA 사이에 복합물을 형성한 후 24시간 후에  $I_2$ 와 붕산을 혼합하는 방법, 두번째는 PVA- $I_2$ -붕산 복합물 형성시에 동시에 PAA를 혼합하는 방법)에 따라서 E흡수대의 흡광도를 PAA의 농도에 대하여 plot한 것이다. 그림에서 나타내는 바와 같이 첫번째 방법이 두번째 방법보다 어느 PAA 농도에서나 흡광도가 크게 나타났다. 첫번째는

PVA가 PAA와 복합물의 형성으로 PVA의 분자쇄의 집합이 일어나며 여기에 iodine이 결합하기 때문이나 두번째의 경우는 PVA와 PAA, PVA와 iodine의 반응이 경쟁적으로 일어나기 때문에 이러한 차이가 생겼다고 생각된다.

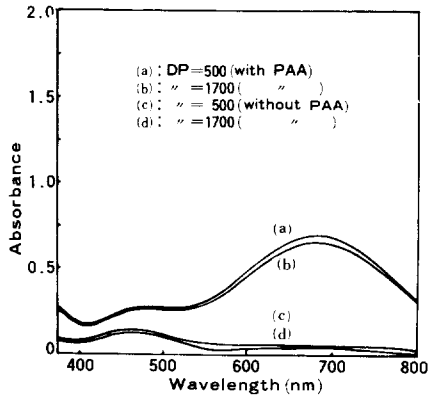


Fig. 9. UV spectra of the PVA-I<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> complexes, 24 hrs. after preparation of the complexes formed under the PAA as a function of the degree of polymerization of PVA at 5 °C : [VA] =  $5 \times 10^{-2}$  M, [I<sub>2</sub>] =  $2.5 \times 10^{-4}$  M, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>] =  $1 \times 10^{-1}$  M, [AA] =  $1 \times 10^{-1}$  M.

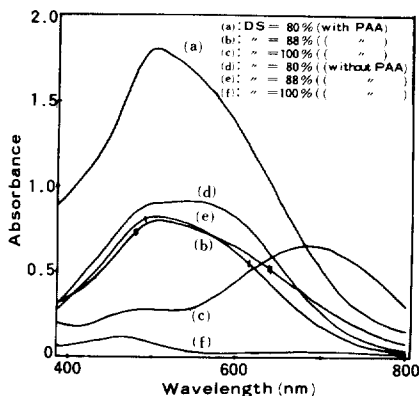


Fig. 10. UV spectra of the PVA-I<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> complexes, 24 hrs. after preparation of the complexes formed under the PAA as a function of the saponification of PVA at 5 °C : [VA] =  $5 \times 10^{-2}$  M, [I<sub>2</sub>] =  $2.5 \times 10^{-4}$  M, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>] =  $1 \times 10^{-1}$  M, [AA] =  $1 \times 10^{-1}$  M.

PAA 존재하에서 형성된 PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물에서 PVA의 중합도의 영향 Fig. 9는 PVA의 검화도가 일정(약 100%)할 때 PVA의 중합도의 영향을 PAA 존재하에서 나타난 UV spectra로서 그림에서 나타내는 바와 같이 중합도가 500과 1700사이에는 별로 큰 차이가 없음을 나타내고 있다. 이러한 결과는 PAA가 존재하여도 PVA의 중합도에는 영향을 받지 않는다는 것을 나타내고 있다.

PAA 존재하에서 형성된 PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물에서 PVA의 검화도의 영향 Fig. 10은 PVA의 중합도가 일정(1700~2000)하고 PVA의 검화도의 차이에 따라서 PAA 존재하에 형성된 PVA-I<sub>2</sub>-붕산 복합물의 UV spectra를 나타낸 것으로 그림에서 나타내는 바와 같이 PAA가 존재하지 않을 때는 검화도가 100%일 때는 B (blue complex)나 R복합물 (red-violet complex)을 형성하지 않으나 88%와 80%에서는 B와 R복합물이 형성되었다. PAA 존재하에서는 100%에서는 B복합물만을, 88%에서는 B복합물이, 80%에서는 R복합물이 우세하게 형성되고 있었다. 이것으로부터 PVA의 검화도에 따라서 PAA의 영향이 다르게 나타나고 있음을 알았는데 여기에 대한 이유는 PVA의 검화도에 따라서 복합물의 반응성이 달라져 PVA의 미세 구조에 차이가 생겼다고 생각되나 더욱 구체적인 것은 현재 검토중에 있다.

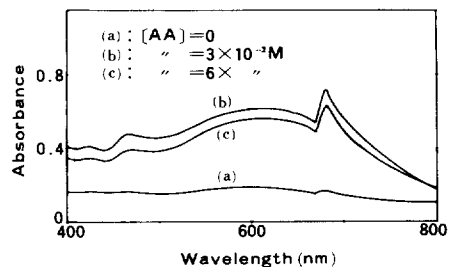


Fig. 11. UV spectra of the iodine-sorbed PVA membranes together with that of I<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (a) and I<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-PAA solution (b,c), respectively. [I<sub>2</sub>] =  $2.5 \times 10^{-4}$  M, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>] =  $1 \times 10^{-1}$  M.

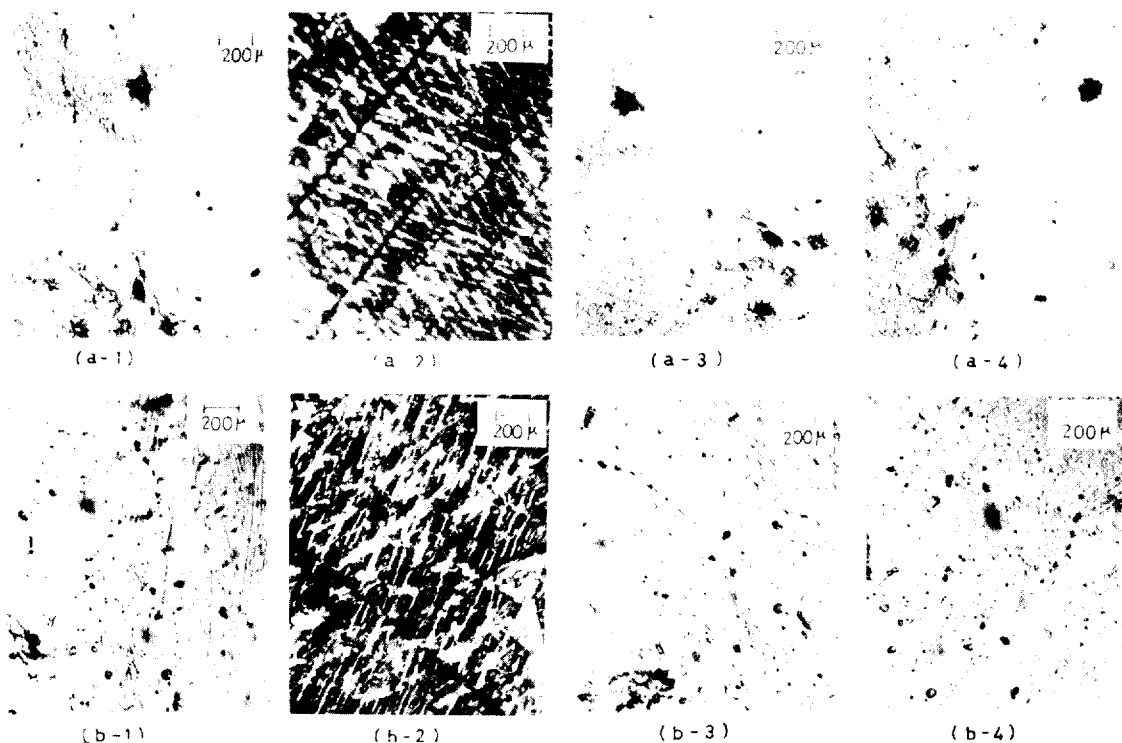


Fig. 12. Polarized micrographs of the iodine-sorbed PVA membranes together with that of  $I_2$ - $H_3BO_3$ (a) and  $I_2$ - $H_3BO_3$ -PAA solution(b), respectively.  $[I_2]=2.5 \times 10^{-4} M$ ,  $[H_3BO_3]=1 \times 10^{-1} M$ .

(a-1) : observed with analyser

(a-2) : observed with analyser after being turned through  $45^\circ$

(a-3) : observed without analyser

(a-4) : observed without analyser after being turned through  $90^\circ$

(b-1) : observed with analyser

(b-2) : observed with analyser after being turned through  $45^\circ$

(b-3) : observed without analyser

(b-4) : observed without analyser after being turned through  $90^\circ$

**편광필름의 UV 측정**  $90^\circ C$ 에서 5 배로 연신시킨 PVA 필름을  $I_2$ -붕산수용액과  $I_2$ -붕산-PAA 수용액에 침지하여 건조시킨 것을 UV 로 측정 한 것이 Fig. 11이다 (PVA+PAA 필름을  $90^\circ C$ 에서 5 배로 연신시켜  $I_2$ -붕산수용액에 침지시키면 PAA의 성분이 녹기 때문에 이런 방법을 택하였다). 그림에서 나타난 바와 같이  $I_2$ -붕산수용액에 처리한 경우보다 PAA가 존재한  $I_2$ -붕산수용액에 처리한 경우가 정색 반응으로 인한 E 흡수대의 흡광도가 크게 나타나고 있음은 앞의 용액상태에서 고찰한 바와 같은 이유로 폴리머 제10권 제3호 1986년 6월

고 생각된다. 단 용액상에서는 PAA가 존재하지 않으면 E 흡수대에서는 흡수가 거의 없었으나 필름상에서 흡수가 약간 나타난 것은 Yoda<sup>7</sup>가 지적한 바와 같이 고체상태에서는 낮은 농도의  $I_2$ 와 붕산에서도 복합물이 형성되기 쉽기 때문에 정색이 나타나고 이것이 편광성이 된다는 것과 같은 경향이었다.

**편광현미경의 관찰** Fig. 12는 앞의절에서 제조된 편광필름을 편광현미경으로 관찰한 것으로 편광현미경에서 두개의 편광판(analyzer와 polarizer)을 사용한 것은 PAA의 유무에 관계

없이 纖維軸을 중심으로  $45^\circ$  간격(주기  $90^\circ$ ) 으로 明暗이 교차되고 있었다. 이것은 PAA에 관계 없이 만들어진 편광필름이 복굴절성을 띠기 때문이라고 생각된다. 그러나 편광판중 polarizer만 사용하였을 때에는 PAA가 없이 만든 PVA- $I_2$ -붕산系の 필름은  $90^\circ$  회전시킴에 따라서 明暗이 교대로 나오지 않았으나 PAA의 존재하에서 만든 필름은  $90^\circ$  회전(주기  $180^\circ$ )에 따라 명암이 교차되었다(실제로는 정색반응시 나타나는 파란색이 교대로 나오고 있었다). 이것은 PAA 존재하에서 만든 PVA- $I_2$ -붕산복합물이 제1편광판(analyzer)으로서의 역할을 하기 때문에 제2편광판(polarizer)의 위치와 평행일 때는 편광은 그대로 통과되지만 양 편광판의 축이 서로 직각의 위치에 있게 되면 제2의 편광판을 통과할 수 없기 때문이라고 생각된다.

附 記: 본 연구는 1985년도 산학협동재단의 연구비의 지원에 의하여 수행된 것으로 산학협동재단에 심심한 사의를 표하는 바이다.

## 참 고 문 헌

1. W. O. Herrmann and W. Haehnel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1658 (1927).
2. M. Bockmühl and L. Middendorf, German Pat., 731091 (1942).
3. W. Gallay, *Can. J. Res.*, **148**, 105 (1936).
4. C. D. West, *J. Chem. Phys.*, **17**, 219 (1949).
5. A. J. Monte-Bovi, J. J. Sciarra, and V. D. Lynch, *J. Pharm. Sci.*, **53**, 1278 (1964).
6. S. A. Miller and A. Brakken, *J. Chem. Soc.*, 1933 (1951).
7. T. Yoda, *Nippon Shashin Gakkai Kaishi*, **23**, 179 (1960).
8. C. E. Schildknecht, Paper presented at 138th Meeting, American Chemical Society, New York, 1960; Abstracts of Paper, 12T-26.
9. S. M. Ushakov and V. O. Mokhnach, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **128**, 1317 (1959).
10. V. O. Mokhnach and I. P. Zueva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **155**, 846 (1964).
11. S. A. Glikman, S. M. Ushakov, E. P. Korchagina, and E. Lavrentieva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **154**, 372 (1964).
12. K. Imai and M. Matsumoto, *J. Polymer Sci.*, **55**, 335 (1961).
13. M. M. Zwick, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 2393 (1965).
14. T. Yokota and Y. Kimura, *Macromol. Chem.*, **185**, 749 (1984).
15. M. Yamamoto, S. Harada, T. Sano, and J. Yasunaga, *Biopolymers*, **23**, 2083 (1984).
16. L. G. Tebelev, G. F. Mikulskii, E. P. Korchagina, and S. A. Glikman, *Vysokomol. Soedin*, **7**, 132 (1965).
17. C. S. Cho, T. Kmoto, A. Nakagami, and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **180**, 1951 (1979).
18. K. Toyoshima, Compatibility of poly (vinyl alcohol) with other water-soluble high polymers, in poly (vinyl alcohol): Properties and Applications, Finch, C. A., Ed., John Wiley & Sons, London, 1973, appenl.
19. T. Komoto, Y. Kojima, and J. Kawai, *Makromol. Chem.*, **179**, 1981 (1978).
20. T. Yokota and Y. Kimura, *Makromol. Chem.*, **186**, 549 (1985).
21. S. Hayashi, Y. Tanabe, and N. Hojo, *Makromol. Chem.*, **178**, 1679 (1977).
22. D. P. Joshi, Y. L. Lan-Chun-Fung, and J. G. Pritchard, *Analytica Chimica Acta*, **104**, 153 (1979).