

# Poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate)의 합성 및 분석

이광화, 조창기

기능성 고분자 신소재 연구센터, 한양대학교 섬유고분자공학과

## Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate)

Guang-Hua Li, Chang-Gi Cho

Centers for Advanced Functional Polymers, Department of Textile & Polymer Engineering,  
Hanyang University, Seoul, Korea

### 1. 서론

완전히 가수분해된 폴리비닐알콜(PVA)은 쉽게 결정화되기 때문에 일부 가수분해된 PVA보다 예멜전 안정화와 계면활성이 약하다<sup>1)</sup>. 이러한 성질을 개선하려면 폴리비닐알콜분자에 hydrophobic한 알킬기를 도입하는 것이 주요한 방법이다. 폴리비닐알콜분자에 긴 알킬기를 도입하는 방법에는 chain transfer 반응을 통하여 폴리비닐아세테이트(PVAc)분자의 말단에 긴 알킬기를 도입한 후 가수분해하는 방법<sup>1)</sup>; 비닐아세테이트(VAc)가 긴 알킬기를 가진 비닐 단량체와 copolymerization 한 후 가수분해하는 방법<sup>2, 3)</sup>; 합성된 PVA가 긴 알킬기를 가진 acyl chloride와 직접 반응하여 얻는 방법<sup>4)</sup> 등이 있다. 위의 첫 번째 방법에 대해서는 많은 연구가 진행되었고 두 번째 방법은 가수분해하는 과정에서 긴 알킬기가 떨어질 수 있어 이상적인 방법은 아니다. 따라서 본 연구에서는 세 번째 방법을 사용하여 side group에 긴 알킬기를 가진 저 분자량 폴리비닐알콜을 합성하였고 PVA의 syndiotacticity을 높여 micelle의 안정성을 향상시키고자 하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시약

VPi, VAc 는 25% 아황산나트륨 수용액과 물로 세척한 뒤 무수 염화칼슘으로 처리하고 감압증류에 의하여 정제하였고 DMSO, pyridine, toluene는 CaH<sub>2</sub>으로 처리한 후 감압 혹은 상압 증류에 의하여 물을 제거한 후 사용하였다.

#### 2.2. Poly(vinyl pivalate) 의 합성

VPi, 메탄올, AIBN, CCl<sub>4</sub>을 둥근 바닥 플라스크에 넣고 실온에서 질소를 소정시간 통과시켜 산소를 제거한 후 50℃에서 교반 하면서 중합하였다. 소정시간 반응한 후

용매와 미반응 단량체를 evaporator로 날라 보낸다. 남은 polymer를 아세톤에 용해한 후 메탄올-물(4:1, v/v)에 침전, 필터, 메탄올-물로 세척하고 진공 하에서 1일간 건조하였다.

Table 1 Results of polymerization of VPi

VPi /ml	CH <sub>3</sub> OH /ml	AIBN/VPi mol/mol	CCl <sub>4</sub> /VPi mol/mol	time /h	Yield /%	M <sub>n,GPC</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
50	80	2×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-2</sup>	12	72.4	12270	1.74

### 2.3. PVA 의 합성

PVPi 6g 과 THF 300ml을 500ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고 실온에서 질소를 소정시간 통과 시켜 산소를 제거한 후 교반하면서 60ml 25% KOH-CH<sub>3</sub>OH 용액을 서서히 떨어뜨린다. 다 떨어뜨린 후 60℃에서 15분 교반하고 생성물을 필터하고 메탄올과 메탄올-물(4:1, v/v)로 세척한 후 진공 하에서 1일간 건조하였다(obtained 2.10g yellow powder).

### 2.4. Stearoyl chloride의 합성

20g stearic acid와 80ml thionyl chloride을 둥근 바닥 플라스크에 넣고 liquid seal 하에서 12시간 reflux 한 후 상압, 감압 증류로 과량의 thionyl chloride을 제거하여 21.54g stearoyl chloride을 얻는다. Stearoyl chloride 사용의 편리를 위하여 21g을 취하여 정제된 toluene 85.7g과 혼합하여 용액을 만들었다.

### 2.5. Poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate)의 합성<sup>5)</sup>

PVA 0.5g과 DMSO 30ml을 둥근 바닥 플라스크에 넣고 60-80℃에서 PVA을 용해한 후 30℃까지 냉각시킨다. 30℃에서 pyridine 0.28ml, DMAP 42mg을 넣고 교반하면서 stearoyl chloride/toluene 5ml을 떨어뜨리면 즉시 백색 pyridinium salt 침전이 생기는 것을 볼 수 있다. 이 반응물을 30℃에서 24시간 반응한다. 반응이 끝난 후 과량의 DMSO을 진공으로 제거하고 에탄올에 침전, 필터, 에탄올로 세척한 후 진공 하에서 1일간 건조하였다.

### 2.6. 측정 및 분석

PVPi의 분자량은 GPC로 측정하였고 PVPi, PVA, poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate)의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 시행하였다. 그리고 PVA의 비누화도와 입체규칙성을 확인하기 위하여 소량의 PVA을 DMSO에 완전히 녹인 후 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 시행하였다. 1.1ppm의 peak로부터 잔존하는 피발로일기의 함량을 조사하여 비누화도를 계산하였고 입체규칙성은 4.7, 4.5, 그리고 4.3ppm에 나타나는 triad peak로부터 s-diad 함량(%)을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 $^1\text{H-NMR}$ 분석

Fig. 1에서 PVA의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 나타내었다. 4.7, 4.5, 그리고 4.3ppm에 나타나는 triad peak로부터 계산한 s-diad 함량은 61.6%이다. 이로부터 syndiotacticity-rich 한 PVA가 합성된 것을 확인하였다. 그리고 1.1ppm와 1.2-1.7ppm  $\text{CH}_2$ 의 peak로부터 계산한 비누화도는 99.4%(무게변화로 계산: 99.3%)이었다.

#### 3.2 IR 분석

Fig. 2에 합성된 PVPi, PVA, poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate)의 FT-IR 흡수스펙트럼들을 나타내었다. PVPi 스펙트럼에서는  $1732\text{cm}^{-1}$ 에서 carbonyl기,  $1157\text{cm}^{-1}$ 과  $1280\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 에스테르기의  $-\text{C}-\text{O}-$ 과  $-\text{O}-\text{CH}-$ , ,  $1370\text{cm}^{-1}$ ,  $1395\text{cm}^{-1}$ 에서 tert-butyl기의  $-\text{CH}_3$  등 peak을 볼 수 있다. PVA 스펙트럼에서는  $3050-3700\text{cm}^{-1}$ 에서 OH peak,  $1091\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{HC}-\text{OH}$  peak,  $917\text{cm}^{-1}$ 에서 syndiotactic의 특정 peak을 볼 수 있지만 carbonyl기, 에스테르기의  $-\text{C}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}-$ 과 tert-butyl기의 peak는 볼 수 없다. 이로부터 가수분해가 완전히 진행 되었음을 알 수 있다. poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate) 스펙트럼에서는 OH peak,  $1045\text{cm}^{-1}$ 과  $1255\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 에스테르기의  $-\text{C}-\text{O}-$ 과  $-\text{O}-\text{CH}-$  peak,  $1736\text{cm}^{-1}$ 에서 carbonyl기 peak 등을 볼 수 있다. 이로부터 목표 화합물 poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate)가 합성 되었음을 확인 할 수 있다.

### 4. 결론

1. vinyl pivalate와 chain transfer agent  $\text{CCl}_4$ 을 사용하여 저 분자량 syndiotacticity-rich 한 PVA을 합성하였다.
2. 합성된 PVA와 stearoyl chloride의 화학반응을 통하여 에멀전 안정화와 계면활성이 우수한 저 분자량 poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate)을 합성하였다.
3. 합성된 PVPi, PVA, poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate)의 구조을 FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 확인하였다.

### 참고문헌

1. T. Okaya, "End group modification in polyvinyl alcohol", in *Polyvinyl Alcohol-developments* (C. A. Finch, Ed), Chapter 5, p105-156, Wiley & Sons Ltd, 1992.
2. T. Akazawa, K. Kajitani, and M. Shiraishi, *Report of POVAL Committee*, **78**, 82 (1981).
3. M. Shiraishi, T. Akazawa, and K. Kajitani, *J. Chem. Soc., Japan*, **1984**, 616

(1984).

4. N. Sakata and T. Hasegawa, Jap. Pat. Appl. 68/16,293 (1968).

5. V. Giménez, J. A. Reina, A. Mantecón, V. Cádiz, *Polymer*, **40**, 2759-2767 (1999).

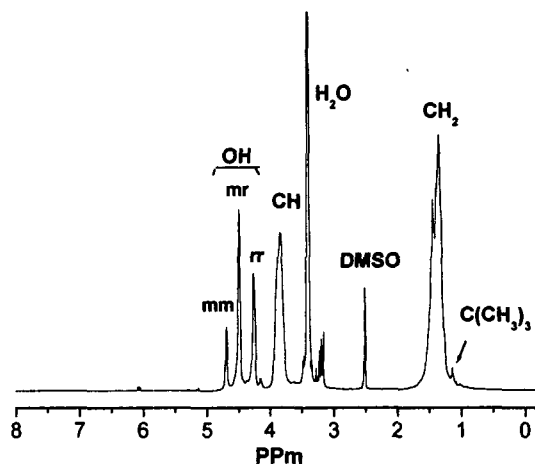


Figure 1.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PVA obtained from PVPI by saponification.

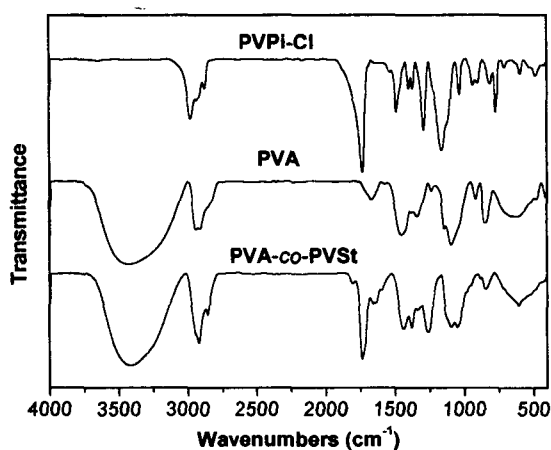


Figure 2. FT-IR spectra of PVPI, PVA, poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate).