

소수성기로 개질된 PVA의 제조와 용액의 성질

이광화, 조창기*

기능성고분자 신소재 연구센터, 한양대학교 섬유고분자공학과

Preparation and Solution Properties of Hydrophobically Modified PVA

Guang-Hua Li and Chang-Gi Cho*

Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Textile & Polymer Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

1. 서론

완전히 가수분해된 폴리비닐알콜(PVA)은 에멀전 안정화와 계면활성이 약하다.¹⁾ 하지만 hydrophobically modified PVA는 높은 계면활성을 가지고 있을뿐더러 수용액에서 micelle을 형성할 수 있고 게다가 그의 수용액은 높은 viscosity, shear thinning, thixotropic, less salt sensitive 성질을 가지고 있어 enhanced oil recovery operations, drag reduction, flocculation, super absorbency, latex paints, hydraulic fluids, surface coatings 등에 사용될 수 있다.^{2) 3)} 본 연구에서는 분자량이 조절된 PVA를 합성한 후 긴 알킬기를 가진 acyl chloride와 직접 반응하여 side group에 긴 알킬기를 가진 PVA를 제조하였고 그의 수용액의 surface tension과 CMC를 측정하였다.

2. 실험

2.1. 분자량이 조절된 Poly(vinyl alcohol)(PVA)의 합성

VPI, 메탄올, AIBN, CCl₄을 플라스크에 넣고 질소로 소정시간 degassing 한 후 50℃에서 중합하였다. 용매와 미반응 단량체를 evaporator로 날려보낸다. Product를 아세톤/CH₃OH-H₂O에 용해/침전, 필터, 세척, 진공 건조한다. 얻은 PVPi를 THF 용매 속에서 25% KOH-CH₃OH 용액으로 가수분해하고 생성된 PVA를 메탄올로 세척하고 50℃에서 진공 건조하였다.

2.2. Poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate)(poly(VA-co-VSt))의 합성

PVA 0.5g, DMAP, DMSO 20ml을 플라스크에 넣고 질소로 20min degassing 한 후 130℃까지 가열하여 용해하고 acid chloride을 1/6, 1/10, 1/15 (acyl group/OH mole비)비로 떨어뜨린 후 10min 반응시킨다. 얻은 용액을 냉각하고 메탄올에 침전, 필터, 세척하고 50℃에서 진공 건조하였다.

2.3. 측정 및 분석

Poly(VA-co-VSt)의 syndiotacticity는 ¹H-NMR로 측정하였고, 수용액의 표면성질은 농도에 따른 surface tension의 변화로 측정하였고 CMC는 pyrene을 fluorescence probe로 λ_{ex}=339nm, 25℃에서 spectrofluorophotometer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Poly(VA-co-VSt)의 합성

Figure 1에서 poly(VA-co-VSt)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. 4.7, 4.45, 그리고 4.2ppm에 나타난 triad peak로부터 계산한 s-diad 함량은 각각 60.7, 60.3, 61.3%이었다. Acyl group의 함량은 acid chloride을 1/15로 넣었을 때의 무게변화와 c peak (¹H-NMR)의 면적비로 계산하였고 그 값은 각각

5.6, 6.8, 9.0%이었다.

3.2. Poly(VA-co-VSt)의 surface tension과 CMC

Figure 2, 3에 poly(VA-co-VSt)의 농도에 따른 surface tension과 I_1/I_3 의 변화를 나타내었다. 농도에 따른 I_1/I_3 의 변화로부터 구한 CMC는 acyl group의 함량의 증가에 따라 0.92(acyl group/OH=0), 1.89, 2.17, 2.43mg/dL로 점차 증가하였다.

4. 참고문헌

1. T. Okaya, "End group modification in PVA", in *Polyvinyl Alcohol-developments* (C. A. Finch, Ed), pp105-156, Wiley & Sons Ltd, 1992.
2. G. O. Yahya, S. K. Asrof Ali and E. Z. Hamad, *Polymer*, **37** (7), 1183 (1996).
3. G. O. Yahya, S. K. Asrof Ali, M. A. Al-Naafa, and E. Z. Hamad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 343 (1995).

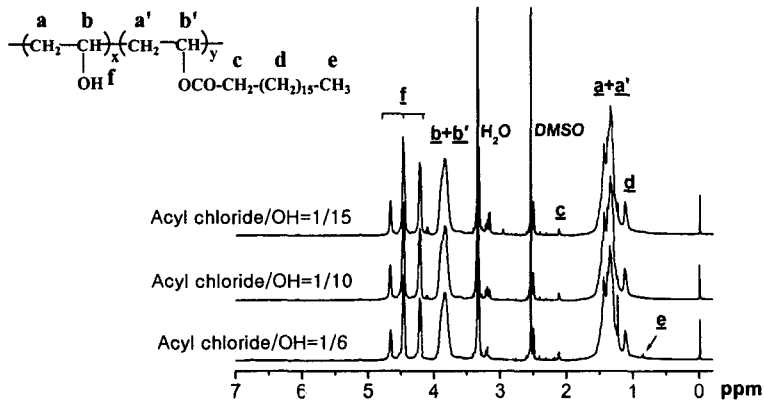


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectra of Poly(VA-co-VSt).

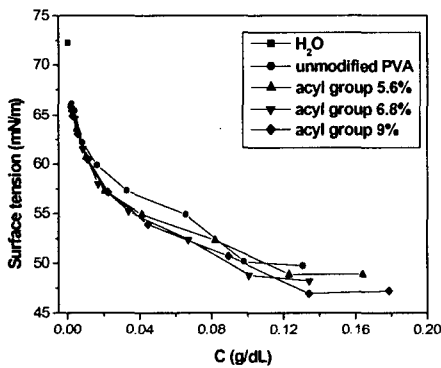


Figure 2. Surface tension vs polymer concentration for PVA and poly(VA-co-VSt) at 25°C .

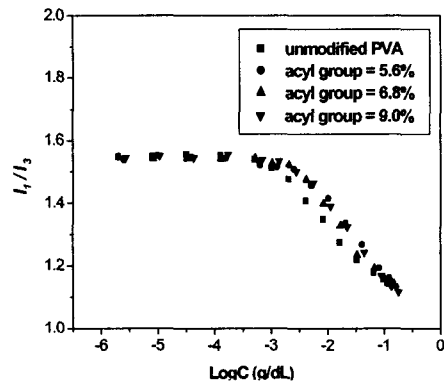


Figure 3. Plots of the intensity ratio from pyrene fluorescence spectra vs $\text{Log}C$ for PVA and poly(VA-co-VSt) ($[\text{Py}] = 6.0 \times 10^{-7}\text{M}$).