

## Poly(vinyl alcohol) block의 신디오택틱이 Poly(vinyl alcohol-*b*-styrene)의 micelle형성에 미치는 영향

이광화, 조창기\*

기능성 고분자 신소재연구센터, 한양대학교 섬유고분자공학과

## Influence of the Syndiotacticity of Poly(vinyl alcohol) block on the formation of micelles for Poly(vinyl alcohol-*b*-styrene)

Guang-Hua Li and Chang-Gi Cho\*

Center for Advanced Functional polymers,

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

### 1. 서론

Amphiphilic block copolymer는 self-assembly특성을 가지고 있기 때문에 선택된 용매 속에서 nanoscale-domain 즉 micelle을 형성할 수 있다. 이러한 특성은 기타 불용성 물질을 가용화하고 colloidal particle을 안정화시키거나 micro-emulsion을 형성할 수 있어 pharmaceuticals, drug delivery system등 영역, 그리고 emulsion stabilizer, thickener, dispersion agent등으로 사용될 수 있다.<sup>1, 2</sup> 특히 drug delivery system에 사용되는 block copolymer에 대하여 drug의 release 속도를 늦추기 위하여 kinetic stability를 향상시키는 연구도 많은 관심을 모으고 있다.<sup>1</sup> 하여 본 연구에서는 hydrophilic인 블록의 상호작용을 증가시켜 micelle의 kinetic stability를 향상하기 위하여 다양한 syndiotacticity PVA블록을 가진 poly(VA-*b*-St) copolymer를 합성하였고, 이어서 수용액에서 그의 micelle형성과 PVA블록의 syndiotacticity가 micelle 성질에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. PVAc, Poly(VPi/VAc), PVPi의 합성

VAc (or VPi/VAc or VPi), 에틸아세테트, AIBN, CCL<sub>4</sub>을 등근 바닥 플라스크에 넣고 산소를 제거한 후 60°C에서 중합한다. 소정시간 반응한 후 용매와 미반응 단량체를 evaporator로 날려보낸다. 남은 product를 아세톤에 용해한 후 헥산 혹은 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O에 침전, 필터하고 진공 속에서 건조하여 수율을 측정한다.

#### 2.2. Poly(VAc-*b*-St), Poly(VPi/VAc-*b*-St), Poly(VPi-*b*-St)의 합성

위에서 합성한 PVAc (or Poly(VPi/VAc) or PVPi), CuCl, 2,2'-bipyridyl, styrene을 일정한 비례로 플라스크에 넣고 질소로 degas한 후 130°C에서 중합한다. 소정시간 반응 후 THF를 넣고 헥산 혹은 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O에 침전, 필터하고 진공 속에서 건조하여 수율을 측정한다.

#### 2.3. Poly(VA-*b*-St)의 합성

위에서 합성한 block copolymer의 THF용액에 25% KOH-CH<sub>3</sub>OH용액을 천천히 떨어뜨린 후 60°C에서 15min 반응시킨다. 이어서 용매를 evaporator로 날려보내고 CH<sub>3</sub>OH에 침전, 필터하고 건조한다.

#### 2.4. 측정 및 분석

Polymer의 분자량과 구조는 GPC와 <sup>1</sup>H-NMR로 측정하고 입체규칙성은 4.7, 4.5, 그리고 4.3ppm에 나타나는 triad peak로부터 s-diad 함량(%)을 계산하였다. Polymer의 수용액은 dialysis 방법으로 제조하였고 micelle의 hydrodynamic diameter는 Argon ion laser의 514.5nm, 20°C에서 dynamic light scattering (DLS)방법으로 측정하였고, CMC는 pyrene을 fluorescence probe으로 λ<sub>ex</sub>= 339nm, 25°C에서 spectrofluorophotometer로 측정하였다.<sup>3</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Poly(VA-*b*-St)의 합성

Figure 1에서 Poly(VA-*b*-St)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 나타내었다. 4.7, 4.5, 그리고 4.3ppm에 나타나는 triad peak로부터 계산한 s-diad 함량은 각각 53%, 56.1%, 59.1%이다. 7.5 - 6.3ppm에 나타난 peak은 benzene ring peak이고 1.1ppm에 나타나는 peak는 미가수분해된  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 의 peak이고 이로부터 계산한 비누화도는 97.8%이었다.

#### 3.2. Poly(VA-*b*-St)의 CMC

Figure 2에서 plot의 접선의 교차점으로부터 구한 CMC는 각각  $5.41 \times 10^{-4}(\text{g/L})$ ,  $1.07 \times 10^{-3}(\text{g/L})$ ,  $4.47 \times 10^{-3}(\text{g/L})$ 이고 syndiotacticity가 증가함에 따라 CMC가 증가한다.

### 4. 참고문헌

1. P. Alexandridis, B. Lindman, "Amphiphilic Block Copolymers", Elsevier Science B.V., 2000.
2. K. Yasugi, Y. Nagasaki, M. Kato, and K. Kataoka, *J. Control. Release*, 56, 197-208, 1998.
3. M. Wilhelm, C.-L. Zhao, Y.-C. Wang, R.-L. Xu, and M. A. Winnik, *Macromolecules*, 24, 1033, 1991.

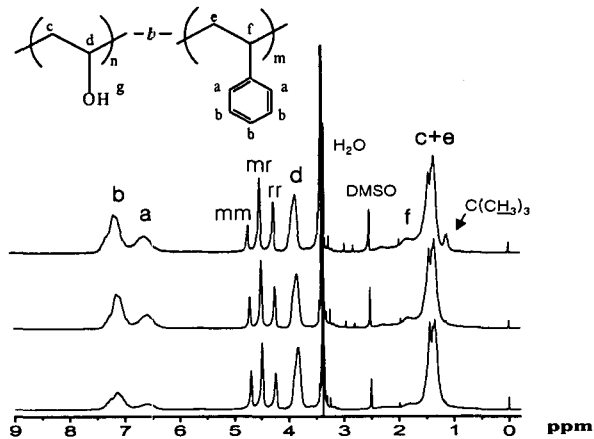


Figure 1.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of the poly(VA-*b*-St) with different syndiotacticity.

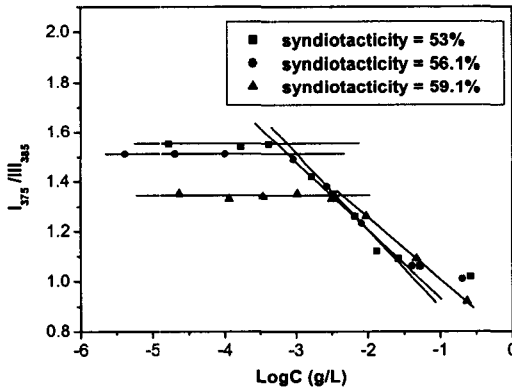


Figure 2. Plots of the intensity ratio from pyrene fluorescence spectra vs LogC for the poly(VA-*b*-St) with different syndiotacticity ( $[\text{Py}] = 6.0 \times 10^{-7}\text{M}$ ).