

<연구논문(학술)>

### 폴리비닐알콜 부직포의 개질에 관한 연구 (I)

- 수용성 폴리비닐알콜 부직포와 POCl<sub>3</sub>의 반응 특성 -

이원철<sup>†</sup> · 김창섭<sup>1</sup> · 장상희<sup>2</sup> · 송두현<sup>3</sup> · 류원석<sup>3</sup> · 제갈영순<sup>4</sup>

경일대학교 섬유패션학과, <sup>1</sup>삼흥섬유 실험실, <sup>2</sup>구미1대학 식품영양과  
<sup>3</sup>영남대학교 섬유패션학부, <sup>4</sup>경일대학교 자율전공학과

### Modification of Nonwoven Poly(vinyl alcohol) Fabrics (I)

- Reaction of Water Soluble Poly(vinyl alcohol) Nonwoven Fabrics with Phosphoryl Chloride -

Won-Chul Lee<sup>†</sup>, Chang-Sup Kim<sup>1</sup>, Sang-Hee Jang<sup>2</sup>, Du Hyun Song<sup>3</sup>,  
Won Seok Lyoo<sup>3</sup>, and Yeong-Soon Gal<sup>4</sup>

Department of Textile and Fashion Technology, Kyungil University, Gyongsangbuk-Do, Gyungsan 712-701, Korea

<sup>1</sup>Sam-Heung Textile Co., Daegu 702-815, Korea

<sup>2</sup>Department of Food & Nutritional Science, Kumi College, Kumi 730-711, Korea

<sup>3</sup>School of Textiles, Yeungnam University, Gyongsangbuk-Do, Gyungsan 712-749, Korea

<sup>4</sup>Polymer Chemistry Laboratory, College of Engineering, Kyungil University, Gyongsangbuk-Do, Gyungsan 712-701, Korea

(Received: March 25, 2008/Revised: May 14, 2008/Accepted: September 2, 2008)

**Abstract**— This paper dealt with the synthesis and characterization of the polymeric product by the reaction of the water-soluble poly(vinyl alcohol)[PVA] nonwoven fabrics and the phosphoryl chloride (POCl<sub>3</sub>), which has been applied to prepare water-proofing materials or intermediates for increasing water-proofing or fire-proofing ability of commercially available water-soluble PVA support layer. POCl<sub>3</sub> was reacted with PVA nonwoven fabrics under non-aqueous condition, and their reactivity, and chemical structure were checked and discussed. PVA was reacted with POCl<sub>3</sub> under the reaction condition of 1:1, or 1:2 mole ratios at 70, 80 and 90°C, and the reaction products were further hydrolyzed. The structure of the resulting products from water soluble PVA nonwoven fabrics reacted with POCl<sub>3</sub> were identified by FT-IR or X-ray fluorescence spectrophotometer, and they indicated the PVA polymer chains to have phosphorous and chlorine moieties.

**Keywords:** fire-proofing, PVA, phosphoryl chloride, nonwoven fabrics, characterization

## 1. 서 론

PVA는 Poly(vinyl alcohol)의 약어로서 대표적인 수용성 고분자이다. PVA의 용도와 그 응용분야는 다양하며 그 대표적인 응용분야는 우선 생물학적 산소요구량(BOD)이 아주 작기 때문에 경사용 섬유호제로 널리 이용되거나<sup>1,2)</sup> 방사시 내수성을 부여하여 직물 혹은 부직포<sup>3)</sup>, urea-formaldehyde 혹은 N-methylol 화합물로 변형시켜 stiffness를 부여하기 위한 수지가공에도 이용되어 왔다<sup>4)</sup>.

또한 PVA는 수용성이면서 접착성이 양호할 뿐만 아니라 감광성(light-sensitivity)이 우수하여 rotary

screen printing 이나 photoresist에도 응용되고 있다<sup>5,6)</sup>.

제지 산업(paper industry)에서도 PVA는 안료의 바인더<sup>7)</sup> 뿐만 아니라 접착제로서의 응용이 다양한 것으로 알려져 있으며, 생명공학분야에서는 외과수술용 섬유(surgical fiber)나 약물전달(drug-delivery)매체로 응용되고 있다<sup>8,9)</sup>.

PVA의 섬유로서 개발된 것은 1924년 독일 과학자인 Herrmann, Baum, 및 Haehnel 박사에 의해 poly(vinyl acetate)를 검화하여 처음으로 섬유화가 시도되었으며<sup>10,11)</sup> Wacker-Chemie Co.(독일)에서 Synthofil이라는 상품명으로 외과 수술용 섬유로 이용되었다.

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-53-850-7201; Fax.: +82-53-850-7605; e-mail: wclee@kiu.ac.kr

PVA의 내수성 섬유로서의 개발은 1939년 京都大學의 Sakurada, Lee 및 Kawakami 공동연구에 의해 처음 시도되었고<sup>12)</sup>, 같은 시기의 Kanegafuchi Co. (Japan)의 Yazawa 및 Meguro의 공동 연구자가 PVA의 acetal화 반응에 의하여 내수성 섬유방사를 성취시켰다<sup>13)</sup>.

그 후 PVA의 섬유의 상품명으로 Vinylon(일본), Vinal(미국), Vinol(소련) 등으로 상업화 되었으며 한국에서는 아직 내수성 PVA 의류용 섬유는 개발되지 않았지만 수용성 부직포 및 직물은 제지공업의 binder나 고급 자수(lace)직물의 분리형 보조 섬유(auxiliary fiber) 또는 pile직물의 보강섬유로서의 수요가 많은 실정이다. 반면에 중국과 북한에서는 주로 의류용으로 이용되고 있으며, 일본에서는 대부분 산업용 소재로 이용되고 있다<sup>14,15)</sup>.

PVA 고분자 반복단위의 monomer인 vinyl alcohol은 자체가 불안정하여 자유상태에서는 뚜렷이 존재하지 않는 대신 그것의 tautomer인 acetaldehyde 형태로 주로 존재하기 때문에 그 분자구조의 확인이 매우 어려운 실정이며, J. M. Hay와 그 공동 연구자에 의해 간접적인 방법에 의해 확인된 적은 있었다.

그러므로 PVA의 상업적인 제조법은 우선 vinyl acetate로부터 poly(vinyl acetate)를 제조한 후 이를 직접 가수분해(엄밀한 의미로는 alcoholysis)하거나 에스테르 교환반응에 의해 제조되고 있으며 많은 제조공법이 소개되었다<sup>16,17)</sup>.

PVA는 고분자 알콜(polymeric alcohol)로서 다가 알콜이므로 보통 알콜과 유사한 화학적 반응을 일으킨다. 즉 에스테르화 반응, 에테르화 반응, 아세탈화 반응, 금속염과의 착물형성 등 반응성이 좋기 때문에 이에 대한 연구와 공업화가 많이 이루어져 왔다.

Tadatoka는 PVA의 내열성을 향상시키기 위하여 분말 PVA와 cyanamide(NH<sub>2</sub>CN)를 반응시킨 연구결과를 보고하였으며, W. Diepold는 PVA를 질산화하여 폭약 또는 로켓연료로 이용할 수 있다고 보고하였다. 그 밖에도 PVA와 오산화이인(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), (i-PrO)<sub>2</sub>POCl 등을 사용한 인산 에스테르화 반응이 시도되었다<sup>18)</sup>.

한편 PVA섬유는 대부분 습식 방사법에 의해 제조되며 물에 대한 저항성을 증대시키는 목적으로 반드시 acetal화 반응(intramolecular acetalation of 1,3-glycol group, intramolecular acetalation of 1,2-glycol group, intermolecular acetalation)을 이용하여 hydroxy기와 가교결합시키는 것으로 알려져 있다<sup>19)</sup>.

이 연구에서는 이러한 PVA의 우수한 반응성을 이

용하여 현재 시판되고 있는 수용성 PVA 부직포 및 직물의 내수성과 방염성을 향상시켜 새로운 산업자재 혹은 내장재를 개발하기 위하여 방염제 중간체 제조에 많이 응용되고 있는 phosphoryl chloride(POCl<sub>3</sub>)를 비수용매 중에서 반응시켜 PVA와의 반응 거동 및 생성된 개질 PVA 부직포의 구조분석 등에 관한 내용을 다루었다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

이 연구에 사용한 수용성 poly(vinyl alcohol, PVA) 부직포 및 직물은 국내 J社제품 및 수입품을 methanol에 30분간 침지시킨 후 40℃에서 감압건조하여 24시간 황산 desiccator에 보관한 후 사용하였다. Phosphoryl chloride(POCl<sub>3</sub>)는 Fluka사의 1급 시약을 그대로 사용하였고 dioxane과 methanol 및 acetone은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 3일간 건조한 후 감압증류하였으며, 그 외 시약은 구입한 그대로 사용하였다.

### 2.2 Graft 반응

100ml 용량의 목이 긴 시험관에 미리 전처리한 일정 중량의 PVA부직포를 넣은후 dioxane으로 조제한 일정 농도의 POCl<sub>3</sub>용액을 옥비 1:30으로 하여 항온조에서 반응온도 조건에 의해 흔들며 주면서 graft 중합반응을 시켰다.

중합이 끝나면 methanol에 침지시킨 후 acetone으로 3회 세척하고 40℃에서 50분간 감압건조, 24시간 desiccator에서 항습시킨 후 다음 식에 의해 graft율(%)을 계산하였다.

$$\text{Graft}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 (\%)$$

여기서, W<sub>1</sub> = 반응전 시료무게,

W<sub>2</sub> = graft 반응후 시료무게

### 2.3 가수분해

POCl<sub>3</sub>로 graft중합시킨 PVA부직포를 0.3% NaHCO<sub>3</sub> 수용액에서 60℃, 1시간동안 가수분해시킨 후 methanol로 3회, acetone으로 1회 세척한 후 감압 건조시켰다.

### 2.4 분석장비 및 방법

시료의 구조 분석은 FT-IR (Jasco, FT-IR 300E)를 사용하여 KBr 분말과 같이 갈아 압착하여 제조한

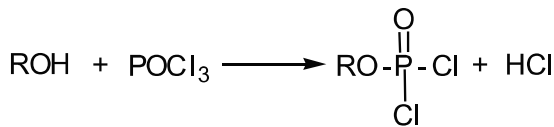
pellet을 사용하여 측정하였다. 인의 정량은 X-ray fluorescence spectrometer (Philips Co, PW2400)를 이용하였다. 시료의 표면관찰은 SEM을 사용하여 200배로 확대한 후 비교 검토하였다.

### 3. 결과 및 고찰

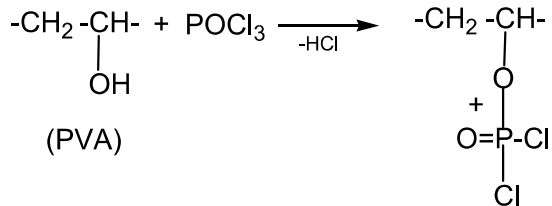
#### 3.1 PVA 부직포와 POCl<sub>3</sub>의 반응원리

인(P)을 함유한 화합물 및 고분자 재료는 방염성 뿐만 아니라 살균제 (fungicide, bactericide) 또는 살충제 (pesticide, insecticide)의 응용이 가능하고, 특히 고분자는 금속접착제, 이온교환수지, 치과 및 의료재료, 청관제, 가소성효과 증대 등 많은 응용성이 보고되고 있다.

이 연구에 주로 사용한 POCl<sub>3</sub>는 P 원자의 전자배치가 P<sup>15</sup>=1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>이므로 sp<sup>3</sup> 혼성오비탈 (tetrahedral) 구조를 가지고 있다. 따라서 알코올 화합물의 히드록시기의 H원자와 치환되는 아래와 같은 반응이 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있다<sup>20-22</sup>.



따라서 고분자 사슬의 폴리올인 PVA 부직포와의 반응도 이와 유사하게 아래와 같이 진행될 것이므로 친수성의 감소에 의해 물에 녹지 않는 고분자(water-insoluble polymer)로 변환될 것으로 예측된다.



#### 3.2 PVA 부직포의 graft 반응

PVA 부직포 시료를 0.15~0.16g 범위로 하여 mole 농도를 계산한 후 POCl<sub>3</sub>농도비가 1:1 mole과 1:2 mole이 되도록 POCl<sub>3</sub>-dioxane용액을 제조하였다. 용비를 1:30으로 설정하여 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 반응시킨 후 그 결과를 관찰하였다.

POCl<sub>3</sub>가 H<sub>2</sub>O, R-OH와 반응시 격렬한 발열반응이 진행되는 것으로 보고되어 있다<sup>22</sup>). PVA 부직포와 POCl<sub>3</sub>의 반응에서도 발열반응이 예상되어 반응을 비교적 낮은 온도인 40℃에서부터 시작하였으나, 이 온도에서는 반응이 일어나지 않았으며 60℃에서는

반응이 아주 느렸지만 색 변화 등을 육안으로 관찰할 수 있을 정도였다. 물이나 저분자량 알코올이 POCl<sub>3</sub>와 반응할 경우는 두 반응물이 균일상으로 이상적인 화학반응이 진행되어 격렬한 발열현상이 관찰되는 것으로 보이나, 본 PVA 부직포의 경우는 반응용매에 거의 용해하지 않는 불균일상인 관계로 주로 섬유의 표면상에서부터 반응이 서서히 진행되기 때문에 분석되었다. 즉 PVA부직포인 경우는 반응이 진행되면서 부직포의 표면이 light pink색에서 점점 deep grey색으로 변하는 현상을 관찰할 수 있었다.

Fig. 1은 PVA 부직포의 반복단위와 POCl<sub>3</sub>의 물비를 1:2로 설정하여 70℃ 및 80℃에서 반응시켰을 경우 graft되는 비율을 반응시간의 변화에 따라 측정 한 것이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 반응시간의 경과에 따라 graft율이 점차 증가하는 것을 알 수 있으며, 70℃에서 보다는 80℃에서의 graft율이 다소 큼을 알 수 있다. 반응시간이 경과함에 따라 처음의 흰색에서 연한 갈색, 진한 갈색으로 점차 변해갔다. 70℃ 및 80℃에서 반응시킨 경우는 큰 발열 반응없이 대체로 반응이 완만하게 진행됨을 관찰할 수 있었다.

보다 높은 온도인 90℃에서도 동일한 반응조건으로 graft 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 90℃에서 반응시킨 경우는 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 반응이 초기부터 격렬하게 진행되며 graft율이 시간에 거의 선형적으로 증가하였으며 40분이 경과해서는 거의 반응이 완료됨을 알 수 있었다.

Fig. 3은 PVA 부직포의 graft 반응에 대한 POCl<sub>3</sub>의 농도영향을 조사한 결과를 나타낸 그림으로 반응성이 빠른 90℃의 반응조건에서 POCl<sub>3</sub>의 농도를 1 mole과 2 mole로 변화시켰을 때 graft율의 변화를

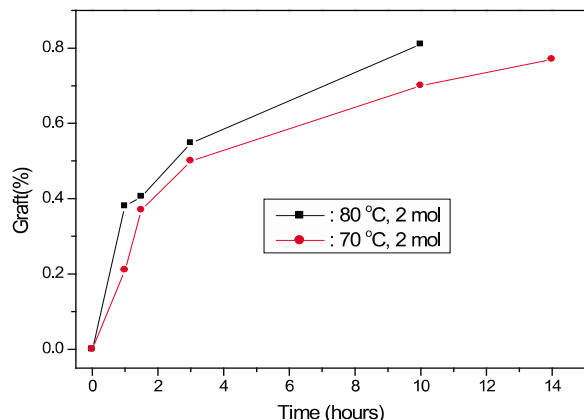


Fig. 1. Temperature and time dependence curves for the grafting of PVA nonwoven fabrics with POCl<sub>3</sub>.

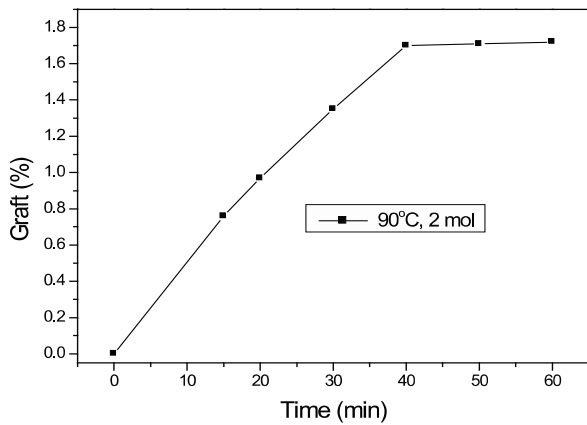


Fig. 2. Time dependence curves for the grafting of PVA nonwoven fabrics with  $\text{POCl}_3$ .

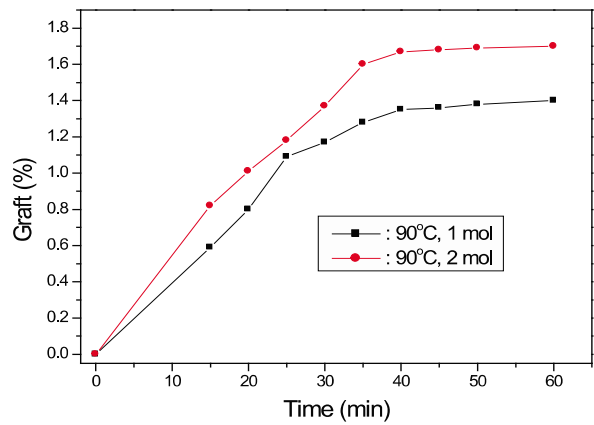


Fig. 3. Concentration effect of  $\text{POCl}_3$  for the grafting of PVA nonwoven fabrics with  $\text{POCl}_3$ .

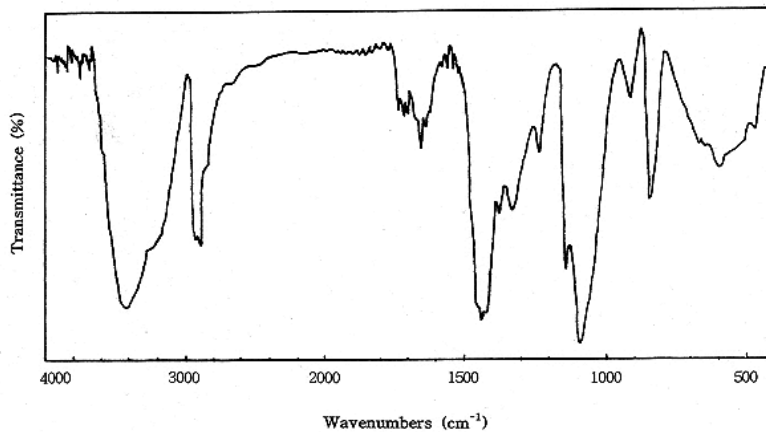


Fig. 4. FT-IR spectrum of original PVA nonwoven fabric.

나타낸 것이다. PVA 부직포의 반복단위와  $\text{POCl}_3$ 의 몰비가 1:2인 경우가 1:1인 경우보다 같은 시간대에서는 graft율이 보다 큼을 알 수 있다. 그 이유는 PVA의 고분자 반복단위 몰수와  $\text{POCl}_3$ 의 몰비가 1:1인 경우보다는  $\text{POCl}_3$ 를 보다 많이 사용한 경우의 반응이 더 잘 진행됨을 의미하는 것이다. PNC를 사용한 경우도 최종 graft율이  $\text{POCl}_3$ 를 사용한 경우보다 약간 감소하였을 뿐 거의 유사한 반응특성을 보여 주었다.

$\text{POCl}_3$ 로 graft 반응시킨 PVA부직포를 0.3%  $\text{NaHCO}_3$  수용액에서 60°C, 1시간동안 가수분해시킨 후 그 조성과 구조를 분석하였다.

### 3.3 구조분석

수용성 PVA 부직포에  $\text{POCl}_3$ 를 graft시킨 poly(vinylphosphoryl dichloride, PVPD)와 PVPD를 가수분해시킨 poly(vinyl dihydroxy phosphate, PVDP)에 대한 분자 구조를 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였다. Fig. 4는 PVA 부직포의 원시료의 FT-IR spectrum을 나타낸 그림으로 3470 $\text{cm}^{-1}$ 에서 PVA의 O-H 신

축띠가 broad하게 관찰되고 있으며 PVA의 C-H 신축띠는 2950 $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 관찰되고 있다. 아울러 1440 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 강한 peak는  $-\text{CH}_2-$  scissor 진동에 기인한 것이며 1095 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 강한 peak는 C-O-H 결합의 특성 peak이다. Fig. 5는 PVA 부직포에  $\text{POCl}_3$ 를 graft시킨 PVPD의 FT-IR 스펙트럼이며  $\text{POCl}_3$ 가 graft됨으로써 PVA-OH band (3500 $\text{cm}^{-1}$ )가 작아짐과 동시에 PVA의 C-H의 신축진동 띠도 2930 $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 상대적으로 약하게 관찰되고 있다. 여기에 부가하여 P-Cl 및 P-O-C의 신축진동 띠가 495 $\text{cm}^{-1}$  및 1005 $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 새로이 나타나고 있는 것으로 보아 반응이 예상한 바와 같이 진행되었음을 알 수 있었다. PVPD를 가수분해시키면 -Cl이 -OH로 치환되어 다음과 같은 반응이 진행될 것으로 판단된다. 이의 구조를 확인하기 위하여 가수분해한 시료의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 PVPD가 가수분해됨으로써 3400 $\text{cm}^{-1}$  및 2950 $\text{cm}^{-1}$ 에 O-H 및 C-H 신축진동 띠가 원시료 PVA의 FT-IR 스펙트럼에서와

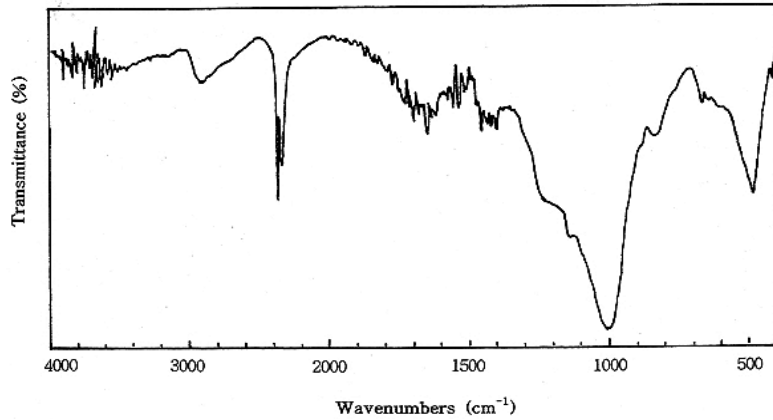


Fig. 5. FT-IR spectrum of grafted PVA nonwoven fabric with  $\text{POCl}_3$ .

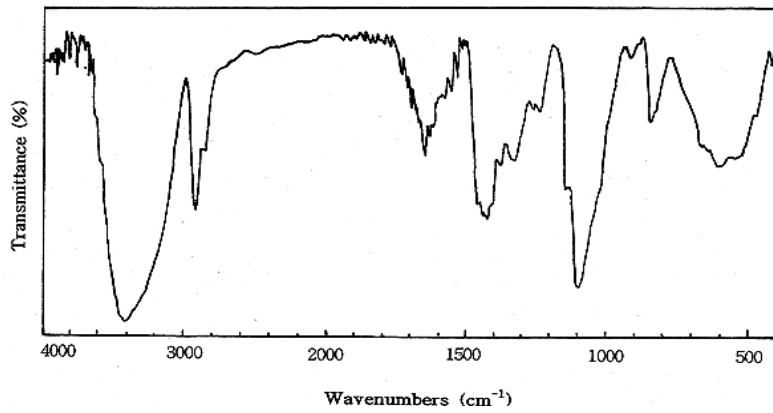


Fig. 6. FT-IR spectrum of hydrolyzed product of PVA nonwoven fabric treated with  $\text{POCl}_3$ .

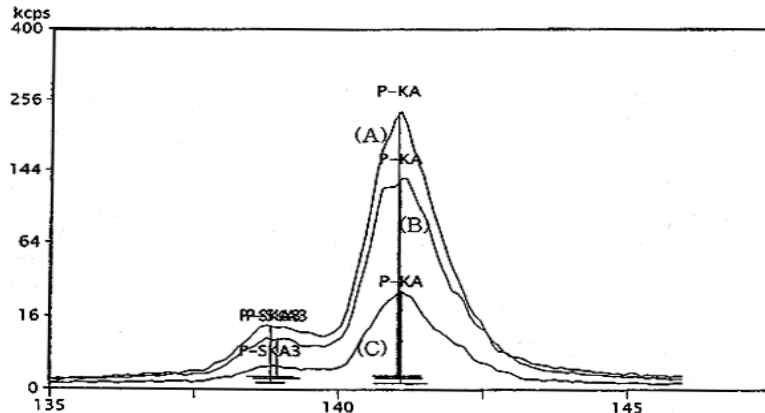
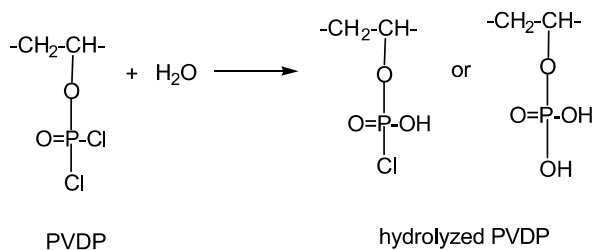


Fig. 7. Phosphorous distribution graph for the grafting of PVA fabrics with  $\text{POCl}_3$  by X-ray fluorescence spectrophotometer; A: 1.8%, B: 1.2%, C: 1.2% hydrolysis.



같이 유사하게 나타난 대신  $1260\text{ cm}^{-1}$  부근에서 P-OH의 특성 peak가 나타나고 있으며 완전한 가수분해가 일어났는지 여부는 본 고분자의 용해성 등의 특성으로 확인하는데 어려움이 있다. PVA 부직포에  $\text{POCl}_3$ 를 1.2% 및 1.8% graft시킨 시료와 이를 가수분해시킨 시료를 X-선 형광분석기를 사용하여

Table 1. Phosphorous content for grafting of PVA fabrics with  $\text{POCl}_3$  by XR spectrophotometer

Sample	Grafted(%)	Phosphorous(%)	Remarks
A	1.6	4.742	-
B	1.2	2.442	-
C	1.2	0.692	hydrolysis



(A)



(B)



(C)

Fig. 8. SEM photograph of original PVA (A), 1.2% grafted PVA (B), and hydrolyzed PVA nonwoven fabrics (C).

측정한 XRF 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. 이 실험결과로부터 얻은 인(phosphorous)의 함량을 정량한 결과를 Table 1에 나타내었다.

이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 PVA 부직포에의 graft율이 증가할수록 인의 함량도 점차 증가하였다. 그리고 graft율이 1.2%인 시료를 가수분해하여 제조한 시료의 XRF 분석결과 인의 함량이 급격히 감소된 것으로 분석되었는데 이는 가수분해 중에 PVA 부직포의 일부 접착용 oligomer 혹은 인 화합물의 용출에 의한 것으로 판단된다.

$\text{POCl}_3$ 에 의해 graft율을 변화시킨 PVA부직포의 표면변화를 조사하기 위하여 주사전자현미경으로 200배 확대한 부직포의 표면 SEM 사진을 PVA 부직포 원시료, graft 시료 및 가수분해 시료와 비교하기 위하여 Fig. 8에 같이 나타내었다. 미처리 시료(A)보다 graft시킨 시료(B)의 경우, 섬유표면에 graft된 부분으로 생각되는 많은 알갱이 들이 포함된 보다 복잡한 형상을 보이고 있다. 아울러 가수분해한 시료(C)의 표면에서는 이 부분의 비율이 다소 감소한 형상을 보였다.

#### 4. 결 론

수용성 PVA 부직포의 방염성과 내수성 및 발염성을 발현시켜 새로운 직물내장재 혹은 산업자재를 개발할 목적으로  $\text{POCl}_3$ 와의 graft 반응을 시도하였다.

그 결과 PVA 부직포와  $\text{POCl}_3$ 와의 반응은 저분자 알코올류와의 반응에서와는 달리 완만하게 진행되었으며 시간과 농도에 따라 다양한 조성과 색을 갖는 개질 PVA 부직포를 제조할 수 있었다.

제조한 PVA 부직포의 구조와 조성을 FT-IR, XRF 등의 분석장비를 통하여 분석한 결과 처음 계획한대로 graft 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 graft시킨 시료를 가수분해하였을 때 인의 함량이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. M. K. Lindemann, U. S. Pat. 3,441,547(1969).
2. Warp-Sizing with Du Pont Elvanol, Product Bulletin, E. I. de Pont de Nemours & Co. Wilmington, Del., 1967.
3. W. S. Lyoo, J. Blackwell, and H. D. Ghim, Structure of Poly(vinyl alcohol) Microfibrils Produced by Saponification of Copoly(vinyl pivalate/vinyl acetate), *Macromolecules*, **31**, 4253-4259(1998).
4. P. Blanchet, R. Beauregard, A. Erb, and M. Lefebvre, Comparative Study for Four Adhesives Used as Binder un Engineered Wood Parquet Flooring, *Forest Products J.*, **53**(1), 89-93(2003).
5. H. Grajek, The Effect of Temperature on FMN Absorption Spectra in Rigid Poly(vinyl alcohol) Matrices, *Biochimica Et Biophysica Acta*, **1620**, 133-138(2003).
6. R. Murugesan and E. Subramanian, The Effect of Cu(II) Coordination on the Structure and Electrical Properties of Polyaniline-Poly(vinyl alcohol) Blend, *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 860-867(2003).
7. K. Rasmussen and K. Ostgaard, Adhesion of the Marine Bacterium *Pseudomonas* sp. NCIMB 2021 to Different Hydrogel Surfaces, *Water Research*, **37**, 519-524(2003).
8. C. C. DeMerlis and D. R. Schoneker, Review of the Oral Toxicity of Poly(vinyl alcohol), *Food and Chemical Toxicology*, **41**, 319-326(2003).
9. E. E. Shafee and H. F. Naguib, Water Sorption in Cross-linked Poly(vinyl alcohol) Networks, *Polymer*, **44**, 1647-1653(2003).
10. W. O. Herrmann, E. Baum, and W. Haehnel, U. S. Pat. 2,072,302(1937), Can. Pat. 326,531(1932), Brit. Pat., 386,161(1933).
11. W. O. Herrmann and W. Haehnel, Ger. Pat., 685,038(1939).
12. I. Sakurada, S. K. Lee, and H. Kawakami, Japan Pat., 147,958(1942).
13. M. Yazawa, S. Megro, and T. Ozawa, Japan Pat., 153,812(1942).
14. N. Xu, D. Zhou, L. Li, J. He, W. Chen, F. Wan, and G. Xue, Physical Properties of PVA/PSSNa Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 79-87(2003).
15. S. G. Lee, S. J. Lee, H. Kim, and W. S. Lyoo, Preparation and Properties of Functional Hydrogel Particle, *Polymer Science and Technology(Korea)*, **17**, 303-311(2006).
16. H. Berg, U. S. Pat., 2,227,997(1941).
17. W. B. Tanner (E.I. du Pont Co.) U. S. Pat., 3,296,236(1967).
18. Y. L. Liu and Y. C. Chiu, Novel Approach to the Chemical Modification of Poly(vinyl alcohol): Phosphorylation, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1107-1113(2003).
19. M. K. Lindenmann, *Encyclopdia of Polymer Science and Technology*, 14, pp.149-207, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.
20. C. A. Gleason and G. H. Slack, U. S. Pat., 3,328,492(1967).
21. H. R. Guest and B. W. Kiff, U. S. Pat., 2,957,856(1960).
22. S. R. Sandler and W. Karo, *Polymer Synthesis*, Vol. 1, Chapter 13, Organophosphorus Polymers, Academic Press, New York, 1974.