

## Silicone 의 분자량조절과 Copolymer 의 합성

김남국, 구상만  
한양대학교 공과대학 공업화학과

### Molecular Weight Control of Silicone and Synthesis of Copolymer

N.K.Kim, S.M.Koo  
Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ.

#### 서론

Silicone 은 유기와 무기의 양쪽특성을 겸비한 합성수지로서 내열성, 내약품성, 전기적특성, 발수성, 소포성, 이형성, 운활성, 기체투과성, 생체적합성 등 우수한 성질을 가지고 있어서 이러한 여러가지 특성때문에 사용분야가 계속 넓혀지고 있다.<sup>(1)</sup>

Silicone 의 기본골격을 이루는 Si-O-Si 결합은 기존의 polymer 의 ether 결합이나 carbon 결합보다 결합길이가 길고 결합각이 커서 높은 분자량임에도 불구하고 액체상태를 가진다.

가장 널리 알려진 silicone 으로 PDMS ( polydimethylsiloxane ) 을 들수 있는데 이러한 polymer 는 크게 나누어 2 가지 방법으로 중합된다. 첫째로  $R_2SiX_2$  형태의 silane 을 hydrolysis 시켜 중합시키는 것이고 둘째로 ring opening 하는 것이다.

일반적으로 silicone polymer 는 polydisperse 하여 점도별로 시판되고 있는데 본 실험에서는 여러가지 조건을 변화시켜 기존의 중합방법으로 monodisperse 한 silicone 의 분자량 조절과 더 나아가 여러가지 Copolymer 의 합성을 연구하였다.

#### 이론

Silicone 의 합성 mechanism 을 Fig. 1-3 에 나타내었다.

Silane 의 hydrolysis<sup>(2)</sup> 의 경우 dichlorosilane 을 물로 가수분해하여 silanediol 을 만든후 propagation 을 진행한다. 보통 ring 형의 siloxane 이 만들어지지만 반응온도, 반응시간, 촉매의 첨가등으로 linear 한 siloxane 을 얻을 수 있다.

Anionic ring opening polymerization<sup>(3,4,5,6)</sup>의 경우 base 촉매가 silicone 의 D unit

를 깨고 silanolate 를 형성한 후 propagation 을 하여 반응을 진행한다.

Cationic ring opening polymerization<sup>(2,7,8,9)</sup>의 경우, acid 촉매를 이용해 D unit 를 절단하여 반응을 진행한다. 이 반응은 Si-H 기를 가진 ring siloxane 의 polymerization 에도 주로 이용되는데 base 촉매가 Si-H 기와 작용하여 가교형태의 siloxane 을 만들기 때문이다.

## 실험

본 실험에 사용된 모든 시약과 용매는 정제하여 사용하였다. 모든 실험은 질소분위기하에서 실행하였다.

Chlorosilane 의 hydrolysis 을 할 때는 Dialkyldichlorosilane 과 여러가지 용매의 혼합물에 증류수를 dropping 하여 반응하였다.

Ring opening polymerization 의 경우 D<sub>4</sub> ( Octamethylcyclotetrasiloxane ) 과 여러가지 용매의 혼합물에 acid, base 촉매를 넣어 반응하였다.

Copolymerization 의 경우 Dimethyldichlorosilane 과 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>SiCl<sub>2</sub> 형의 silane 을 hydrolysis 시키거나 D<sub>4</sub> 와 D'<sub>4</sub> 의 Ring opening 등의 다양한 방법으로 반응을 하였다.

각각의 반응물들은 GPC, Viscometer 등으로 분석을 하였으며 특히 Copolymer 의 경우는 IR, NMR 등을 이용하여 분석하였다.

## 결과 및 고찰

silane 의 hydrolysis 의 경우 용매를 사용시 ring 형태의 siloxane 이 대부분 생성되었는데 이는 siloxane phase 의 dilution 에 의해 분자간 축합보다 분자내 축합이 더 우세하기 때문이라고 본다.

ring opening polymerization 에서 cationic polymerization 의 경우 강산이 중합속도가 더 빠르며 basicity 가 큰 용매를 사용시 반응속도가 느리게 진행되었다. anionic polymerization 의 경우에는 개시제로 사용된 촉매의 counter ion 의 크기에 따라 반응속도가 증가했다. 즉 LiOH < NaOH < KOH 순으로 반응속도가 증가했다. 그리고 용매의 polarity 에 따라 반응속도가 증가했다.

copolymerization 의 경우 IR 과 NMR 을 통해 분자구조를 밝혔다. IR (Fig. 4) 에선 1260 cm<sup>-1</sup> 부근의 Si-CH<sub>3</sub> peak, 1130-1000 cm<sup>-1</sup>에서의 Si-O-Si peak, 2150-2000 cm<sup>-1</sup>에서의 Si-H peak 등을 확인할 수 있었으며 H<sup>1</sup> NMR (Fig. 5)에서 4-5 ppm 사이에 Si-H peak, 6 ppm 부근에서 Si-CH=CH<sub>2</sub> peak 등을 관찰했으며 Si<sup>29</sup> NMR 에서 -35 ppm 부근에서 D<sup>h</sup> peak, -20 ppm 부근에서 D peak, -38 ppm 부근에서 D<sup>v</sup> peak 등을 발견할 수 있었다.

이상의 실험에서 여러가지 반응조건을 바꿔줌으로써 monodisperse 한

silicone polymer 를 중합할 수 있었으며 다양한 copolymer 를 중합할 수 있었다.

참고문헌

1. John M. Zeigler and F. W. Gordon Fearon, : "Silicon-Based Polymer Science", p125, p705, American Chemical Society, Washington. DC, (1990).
2. Winton Patnode and Donald F. Wilcock, : *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 358(1946)
3. Dallas T. Hurd, Robert C. Osthoff and Myron L. Corrin, : *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 249(1954)
4. Simon W. Kantor, Willard T. Grubb and Robert C. Osthoff, : *J. Am Chem. Soc.*, **76**, 5190(1954)
5. W. T. Grubb and Robert C. Ostthoff, : *J. Am Chem. Soc.*, **77**, 1405(1955)
6. Maurice Morton and E. E. Bostick, : *J. Polym. Sic., part A*, **2**, 523(1964)
7. Dallas T. Hurd, : *J. Am Chem. Soc.*, **77**, 2998(1955)
8. Lech Wilczek and Julian Chojnowski, : *Marcromolecules*, **14**, 9(1981)
9. Seyferth D. and Christian C. Prud'homme, : *Inorg. Chem.* **23**, 4412(1984)

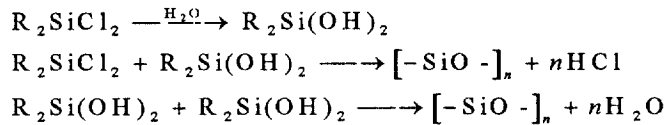


Fig.1 R<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> 형태의 silane 의 Hydrolysis

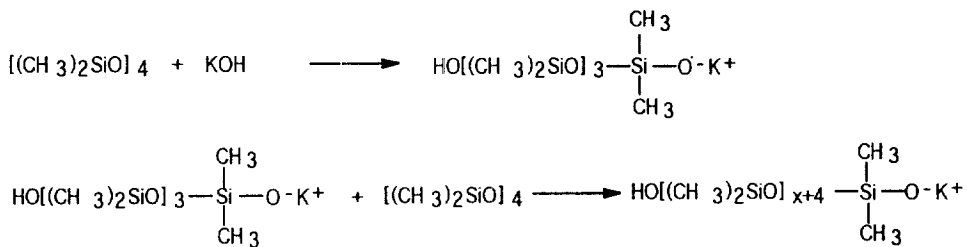


Fig.2 Anionic polymerization

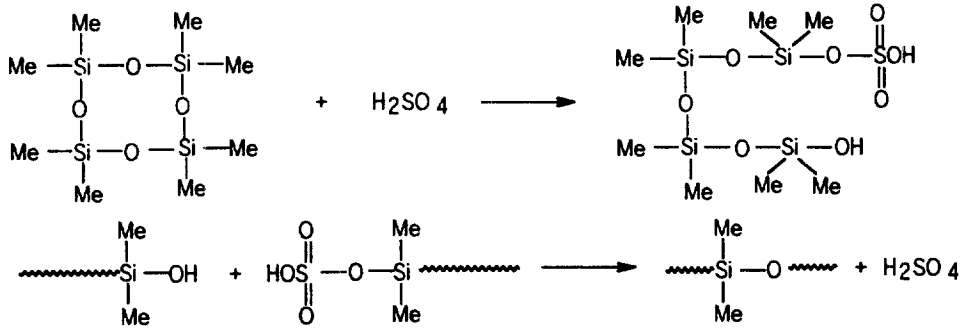


Fig.3 Cationic polymerization

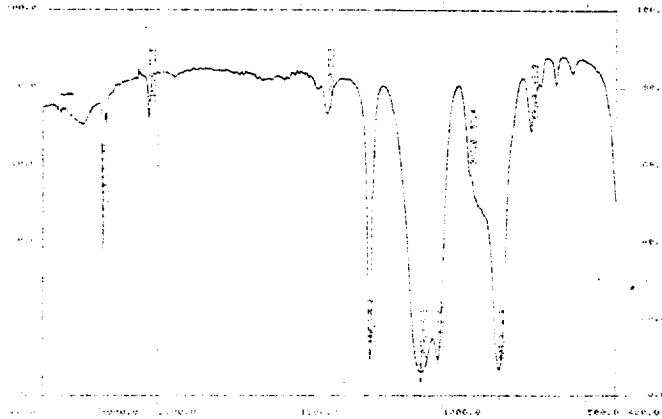


Fig. 4 Poly(dimethyl-co-methylhydrogen)siloxane 의 IR

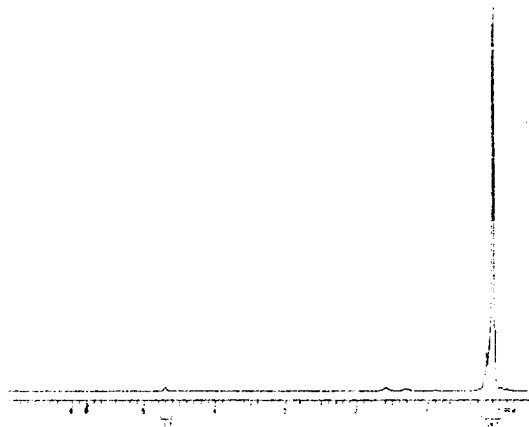


Fig. 5 Poly(dimethyl-co-methylhydrogen)siloxane 의 H<sup>1</sup> NMR