

Tetramethyldisiloxane-1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene 공중합체의 합성 및 특성

김 선 일 · 윤 영 재 · 나 재 운*

조선대학교 공과대학 화학공학과, *순천대학교 공과대학 고분자공학과
(1996년 1월 30일 접수, 1996년 4월 27일 채택)

Syntheses and Properties of Copolymers of Tetramethyldisiloxane and 1,4-Bis(dimethylhydroxysilyl)benzene

Sun-Il Kim, Young-Jae Yun, and Jae-Woon Na*

Dept. of Chemical Engineering, Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

*Dept. of Polymer Science and Engineering, Suncheon Nat'l Univ., 540-742, Korea

(Received January 30, 1996, Accepted April 27, 1996)

요 약 : Organocyclosiloxane oligomer[(R₂SiO)_n, n=2, 3, 4, 5]와 dimethyldichlorosilane을 pyridine N-oxide 촉매 존재하에서 개환 반응시켜 linear chlorine terminated siloxane(yields;71.2~86.5%)를 얻었다. 0℃에서 linear chlorine terminated siloxane과 dimethylamine을 반응시켜 amine terminated siloxane oligomer(yields;76.2~85.3%)를 얻은 후 이 화합물들과 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene을 반응시켜 공중합체들(yields;58.0~71.0%)을 합성하였다. 이들 공중합체의 구조는 FT-IR 및 ¹H-NMR로 확인하였으며, DSC 및 TGA thermogram을 통하여 이들 중합체들의 열적특성을 조사하였다. TGA thermogram으로부터 polymer I (n=2)의 초기분해온도는 476℃로 가장 낮았고, polymer IV(n=5)가 485℃로 가장 높았다. n의 수가 증가할수록 열안정성은 다소 우수한 것으로 관찰되었고, DSC thermogram에서 중합체들의 유리전이온도는 polymr IV (n=5)가 -76℃로 가장 낮았으며, n의 수가 감소할수록 높게 나타났음을 알 수 있었다.

Abstract: Low molecular weight linear chlorine terminated siloxanes (yields;71.2~86.5%) were prepared by reactions of cyclotri-, cyclo tetra- and cyclopentasiloxane with dimethyldichlorosilane in the presence of pyridine N-oxide catalyst. The amine terminated siloxane oligomers were obtained in good yields(76.2~85.3%) by the reaction of linear chlorine terminated siloxanes with dimethylamine at 0℃. In this investigation, we have studied on the syntheses and properties of copolymers (yields;58.0~71.0%) obtained from the reaction of amine terminated siloxane oligomers with 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene. The structures and properties of the copolymers were examined by FT-IR, ¹H-NMR, TGA and DSC. Initial degradation temperatures(T_d) of the polymer I and IV were confirmed as 476 and 485℃, respectively. The thermal stabilities of the polymers were found to be increased with increasing n of (R₂SiO)_n. The glass transition temperatures(T_g) of the polymers were increased with decreasing n of (R₂SiO)_n, and the lowest T_g revealed -76℃ when n=5.

1. 서 론

1945년 Rochow[1-4]는 새로운 유기 규소 화합물

을 만들기 위하여 규소에 유기기를 도입하여 메틸실리콘을 합성하였다. 규소에 결합된 메틸기는 유기기 중에서 가장 간단하고 작은 기이며 가장 안정하다고

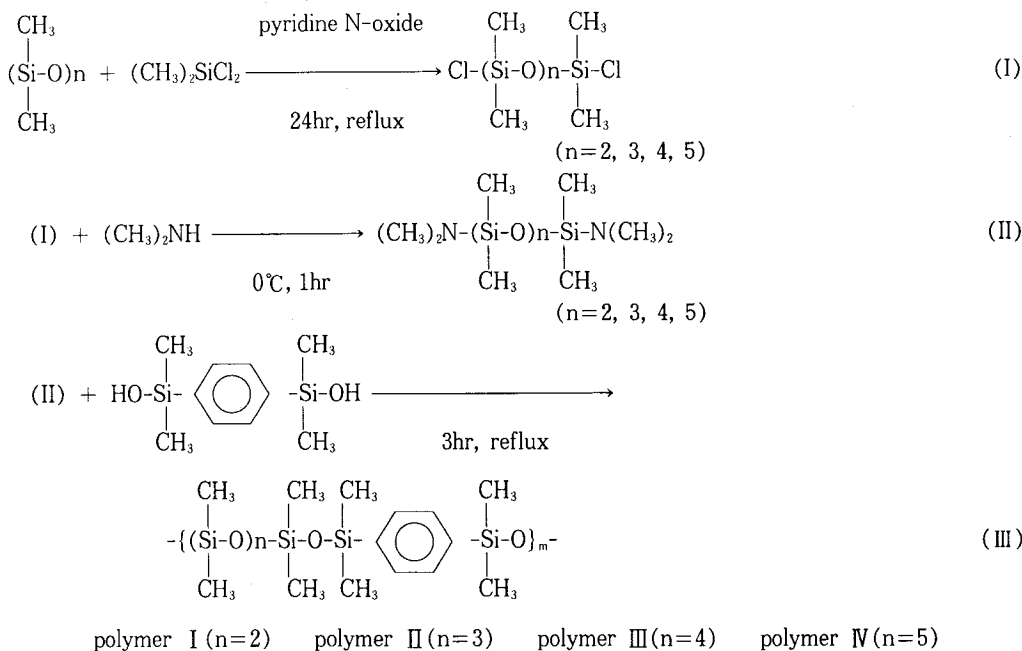
볼 수 있으며, 이 메틸기의 일부를 페닐기로 바꾸면 페닐기의 안정성 때문에 실리콘의 유연성이 좋아진다. 일반적으로 규소에 치환된 유기기의 성질에 따라서 전체 실리콘 제품의 성질이 달라진다. 따라서 유기규소화합물은 분자의 결합형태와 제품의 성상에 따라 크게 실리콘 고무, 실리콘 오일, 실리콘 수지로 구분할 수 있다. Organosiloxane 중합체가 내열성이 큰 것은 Si-O-Si의 결합이 고온에서도 안정하기 때문이며, Si-O의 결합에너지(451 KJ/mole)가 C-C 결합에너지(345 KJ/mole) 보다 훨씬 크기 때문이다. 또한 일반 유기중합체의 경우 분자량이 500,000 정도에 이르면 매우 단단하고 딱딱한 성질을 갖게 되지만, siloxane 중합체는 여전히 높은 점성을 지닌 액상 중합체로 흐름성을 갖는다. 그 이유는 Si-O-Si 사슬의 각도가 109° 이상으로 충분히 크고 Si에 붙어 있는 메틸기가 진동과 회전을 동시에 하기 때문이며, Rochow[5]는 -196°C에서도 진동과 회전운동을 계속하여 분자의외적 구조의 bulky한 성질을 갖는다고 보고한 바 있다. 그 밖에도 organosiloxane 중합체는 내약품성, 내코로나성, 내오존성, 내방사선성, 저온유연성, 영구압축복원성, 내수성, 내수증기성 등이 우수하다[6-9]. Organosiloxane 중합체는 사슬상 및 고리상 중합체로 분류할 수 있는데 사슬상의 중합체는 말

단이 alkyl기로 block되어 있는 것으로 R(R₂SiO)_{n-1}SiR₃로 나타내고, 고리상 중합체의 일반식은 (R₂SiO)_n으로 나타내며 저분자량의 고리상 화합물[10]은 산 또는 염기촉매에 의해서 개환중합하여 더 큰 고리상 화합물 및 사슬상 화합물로 되며, 이러한 화합물은 고온에서 열안정성이 크고 저온에서도 유연성을 갖고 있어 미래산업의 중요한 부분으로 물성이 우수한 고분자 재료의 개발이라는 관점에서도 커다란 관심의 대상이 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 organocyclosiloxane과 dimethyldichlorosilane을 pyridine N-oxide 촉매 존재하에서 개환반응시켜 linear chlorine terminated siloxane를 얻고 위에서 얻은 화합물과 dimethylamine을 반응시켜 amine terminated siloxane oligomer를 합성한 후 이들과 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene을 반응시켜 공중합체들을 합성하기 위한 반응조건과 이들의 구조 확인 및 열안정성 등을 연구검토하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

FT-IR 및 ¹H-NMR spectrum은 Bruker Co.의 IFS-66과 FT-NMR 80Sy를 사용하여 얻었으며,



Scheme 1. Synthetic route of polymers I - IV.

DSC(Differential Scanning Calorimeter)는 Mettler Co. DSC 30을, TGA는 Mettler Co. TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석기를 사용하여 열안정성을 조사하였다. 1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane, hexamethylcyclotrisiloxane, octamethylcyclotrisiloxane, decamethylcyclotrisiloxane 및 dimethylamine은 Aldrich사의 순도 99%의 시약을 사용하였으며, dimethyldichlorosilane과 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene은 Petrach System Inc.의 것을 사용하였다.

2. 1. 1. Organocyclosiloxane의 개환반응

Organocyclosiloxane과 dimethyldichlorosilane을 pyridine N-oxide 촉매 존재하에서 개환반응시켜 linear chlorine terminated siloxane를 합성한 반응경로는 다음 Scheme 1의 (I)과 같다. n=2인 1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane은 Aldrich사의 것을 직접 구입하여 사용하였으며, n=3인 1,7-dichlorooctamethyltetrasiloxane의 합성은 hexamethylcyclotrisiloxane 2.23g(0.01mole), dimethyldichlorosilane 1.38g(0.0107mole), acetonitrile 0.59g (0.0146 mole)과 pyridine N-oxide 0.1g(0.0013mole)을 응축기가 부착된 삼구 플라스크에 넣고 80°C에서 24시간 동안 reflux 시켰다. 반응이 완료된 후 냉각시켜서 침전된 촉매를 여과하고 미반응물 dimethyldichlorosilane을 stripping하여 제거한 다음 2.5g(yield;71.2%)을 얻었다. n=4, 5인 화합물들도 동일한 방법으로 개환반응시켜 얻은 결과 각각 3.4g (yield;86.5%)의 1,9-dichlorodecamethylpentasiloxane과 3.76g (yield;80.5%)의 1,11-dichlorododecamethylhexasiloxane을 얻었다.

2. 1. 2. Amine terminated siloxane oligomer의 합성

Linear chlorine terminated siloxanes과 dimethylamine을 반응시켜 amine terminated siloxane oligomer를 합성한 경로는 Scheme 1의 (II)와 같다. n=2인 1,5-dimethylaminohexamethyltrisiloxane의 합성은 1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane 2.93g(0.01mole)과 petroleum ether 4ml를 삼구 플라스크에 넣고 0°C 이하로 냉각시킨 다음 dimethylamine gas를 주사기를 통하여 주입하였다. 1시간 동안 교반한 후 온도를 서서히 올려 1시간 동안 reflux 시켰다. 냉각시켜 침전된 dimethylamine hydrochloride 염은 여과하여 제거하고 2.60g(yield; 83.2%)을 얻었다. n=3~5인 amine terminated siloxane oligomer도 위

에서와 같은 방법으로 합성하였으며, 각각 2.81g (yield;76.2%)의 1,7-dimethylaminooctamethyltetrasiloxane, 3.65g(yield;85.3%)의 1,9-dimethylaminodecamethylpentasiloxane 및 3.85g(yield;79.3%)의 1,11-dimethylaminododecamethylhexasiloxane을 얻었다.

2. 1. 3. 중합체의 합성

본 실험에서 행한 중합체 합성 경로는 다음 Scheme 1의 (III)과 같다. 중합체 I의 합성은 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene 2.26g(0.01mole)과 toluene 2ml를 응축기가 부착된 삼구 플라스크에 넣고 용해시킨 다음 100°C에서 1,5-dimethylaminohexamethyltrisiloxane 3.12g (0.01 mole)을 서서히 적가하였다. 반응이 점차 진행됨에 따라 반응물의 점성도가 현저히 증가함을 볼 수 있었으며, 1 시간 정도 더 반응시키자 점성도의 증가로 교반기의 회전이 멈추어 반응을 완료 하였다. 합성된 중합체를 회수하기 위해서 삼구 플라스크에 toluene 3ml를 넣어 용해시킨 후 methanol에 서서히 떨어뜨려 침전물을 얻고, 여과하여 감압하에서 건조시켜 중합체 2.8g(yield;65.2%)을 얻었다. Polymer II, polymer III 및 polymer IV도 같은 방법으로 행하여 각각 3.18g(yield; 63.2%), 4.10g (yield;71.0%) 및 3.78g(yield;58.0%)을 얻었다.

2. 2. 분석방법

2. 2. 1. 중합체의 유리전이온도

중합체의 유리전이온도를 알아보기 위하여 5mg 정도의 시료를 aluminium pan에 취하여 밀봉한 후 DSC의 sample cell compartment에 넣고 reference로는 빈 aluminium pan을 밀봉하여 사용하였다. 중합체의 냉각속도는 20°C/min으로 유지하였으며 액체 질소하에서 행하였다.

2. 2. 2. 중합체의 열적성질

합성된 중합체들의 열적특성을 조사하기 위하여 각각 7mg 정도의 시료를 aluminium pan에 취하여 밀봉한 후 cell compartment에 넣고 reference로는 빈 aluminium pan을 밀봉하여 사용하였다. 중합체의 가열속도는 10°C/min으로 50~600°C의 질소 기류중에서 측정하였다.

2. 2. 3. 중합체의 점성도

중합체의 용액 점성도(inherent viscosity)는 Ubbelohde

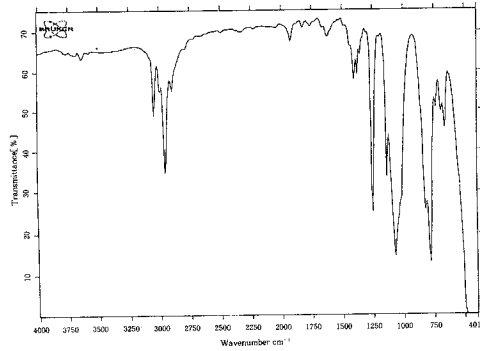


Fig. 1. FT-IR spectrum of the polymer I.

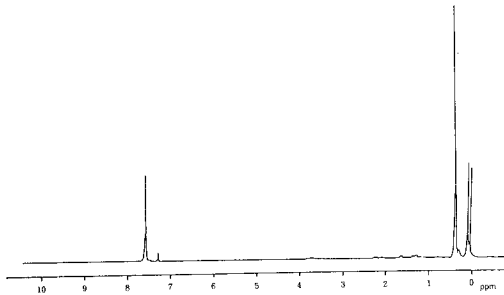


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of the polymer I.

점도계를 이용하여 30 ± 0.02°C에서 THF(tetrahydrofuran)를 용매로 하여 0.5g/100ml 농도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중합체의 구조확인

중합체의 구조는 FT-IR 및 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 대표적인 예로서 중합체 I에 대한 FT-IR 및 ¹H-NMR spectrum을 Fig. 1, 2에 나타내었다. 중합체 I의 FT-IR spectrum(Fig. 1)에서 3500~3200cm⁻¹의 OH 흡수띠가 사라졌음을 확인할 수 있었고, aromatic CH 신축진동흡수띠가 3050cm⁻¹에서, aliphatic CH 신축진동흡수띠는 2950cm⁻¹에서 각각 나타남을 볼 수 있었으며, Si-O-Si의 신축진동흡수띠는 1050cm⁻¹에서 나타난 것으로 보아 이 중합체의 특징관능기를 확인할 수 있었다. Fig. 2의 ¹H-NMR spectrum에서는 0.1~0.2ppm에서 Si-CH₃의 12H proton peak가 나타났고, Si-O-Si에 붙어 있는 methyl group의 18H proton peak는 0.3~0.4ppm에

Table 1. Thermogravimetric Analyses of the Polymers in Nitrogen(heating rate; 10°C/min)

Polymers	T _D ⁱ , °C	T _D ^{max} , °C	T _D ³⁰ , °C	WtR, %
I	476	541	584	55
II	478	548	591	57
III	480	552	596	59
IV	485	555	601	60

T_Dⁱ, T_D³⁰ are the temperature at which initial and 30% weight loss, respectively, were observed.

T_D^{max} is the temperature at which the maximum rate of weight loss was observed. WtR^R stand for weight percent of residue remaining after sample was heated to 600°C.

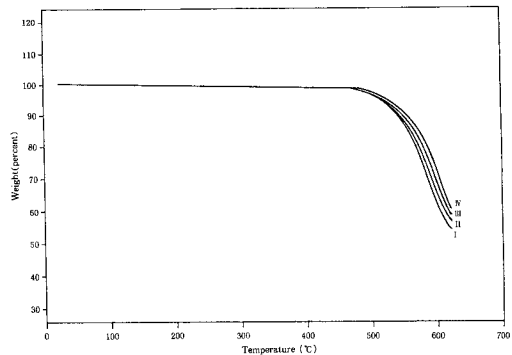


Fig. 3. TGA thermograms of polymers in nitrogen (heating rate: 10°C/min).

서 나타났으며, C₆H₄의 4H proton peak가 7.72ppm에서 나타난 것으로 보아 이 중합체의 합성을 확인할 수 있었다.

3.2. 중합체의 열적 성질

합성한 중합체들의 설정온도와 잔류량은 Table 1에 수록하였으며, TGA thermogram은 Fig. 3에 나타내었다. 질소기류하에서 측정된 중합체들의 열적특성을 살펴보면 주사슬에 있는 (SiO)_n에서 중합체 I (n=2)은 초기분해온도가 476°C였으며, 600°C에서의 잔류량은 55%로 나타났고, 중합체 IV (n=5)는 485°C로 가장 높은 값을 보여 n의 수가 증가할수록 열안정성이 다소 우수한 것으로 나타났다. 중합체 II, III의 초기분해온도는 각각 478°C, 480°C였고 600°C에서의 잔류량은 각각 57%, 59%였으며 이들 중합체의 열안정성을 비교해보면 IV>III>II>I 순으로 중합체 IV가 가장 높고 중합체 I이 가장 낮음을

Table 2. Properties of Polymers

Polymers	η_{inh}^a	T _g , °C	T _m , °C
I	0.52	-44	227
II	0.57	-58	238
III	0.61	-63	240
IV	0.69	-76	245

^aInherent viscosities of the polymers were measured at 30°C at a concentration of 0.5g/100ml in THF (tetrahydrofuran).

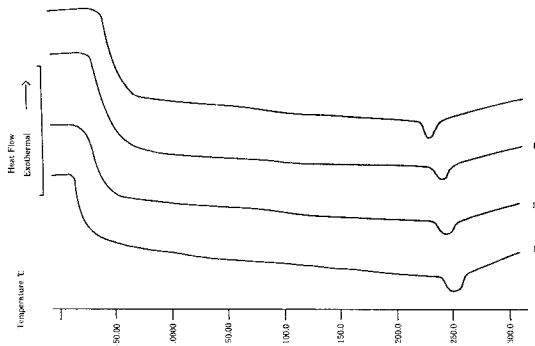


Fig. 4. DSC thermograms of polymer I-IV (heating rate: 20°C/min).

알 수 있었다(설정온도기준).

3.3. 중합체의 유리전이온도

중합체들의 유리전이온도를 Table 2에 수록하였으며, DSC thermogram은 Fig. 4에 나타내었다. 이들 중합체의 유리전이온도는 중합체 IV, 즉 n=5일때 -76°C로 가장 낮았으며, n=2(중합체 I)일때는 -44°C로 가장 높은 값을 보였다. n의 수가 증가할수록 유리전이온도(T_g)가 더 낮게 관찰되었으며, 중합체 II, III의 유리전이온도는 각각 -58°C, -63°C였다.

3.4. 중합체의 점성도

중합체들의 용액 점성도[η]는 0.52~0.69로 나타났다. 이들 중합체들의 점성도 및 녹는점을 Table 2에 수록하였다.

4. 결 론

새로운 siloxane 중합체를 개발하기 위한 연구의 일환으로 organocyclosiloxane oligomer[(R₂SiO)_n,

n=2, 3, 4, 5]와 dimethyldichlorosilane을 pyridine N-oxide 촉매 존재하에서 개환반응시켜 linear chlorine terminated siloxane를 합성하고 이것을 dimethylamine과 반응시켜 amine terminated siloxane oligomer를 합성한 후 이들과 1,4-bis(dimethylhydroxysilyl)benzene을 반응시켜 중합체들을 합성하기 위한 반응조건과 열적특성은 다음과 같다.

1. 중합체합성의 최적반응조건은 toluene 2ml와 단위체의 양을 0.01mole 비로 유지하면서 110°C에서 1시간 동안 격렬하게 교반하면서 반응시켜 58.0%~71.0%의 수율로 중합체들을 얻었다.

2. Main chain에 있는 (R₂SiO)_n에서 n=2인 중합체 I은 초기분해온도가 476°C로 가장 낮았고, n=5인 중합체 IV는 485°C로 가장 높은 값을 보여 그 순서가 IV>III>II>I로 나타나 n의 수가 증가할수록 열안정성이 다소 우수한 것으로 나타났다. 중합체 II, III의 초기분해온도는 각각 478°C, 480°C였다. 또한 600°C에서의 잔류량은 중합체 I, II, III 및 IV에 대해 각각 55%, 57%, 59% 및 60%로 관찰되었다.

3. DSC thermogram으로부터 중합체들의 유리전이온도를 관찰한 결과 n=5일때(중합체 IV) -76°C로 가장 낮았으며, 중합체 I, II 및 III의 유리전이온도는 각각 -44°C, -58°C 및 -63°C로 나타나 그 순서는 IV>III>II>I로서 n의 수가 증가할수록 유리전이온도(T_g)가 낮게 관찰되었다.

감 사

이 논문은 1994년도 조선대학교 학술 연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. G. Rochow, U. S. Patent 2,380,057(1945).
2. E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 963(1945).
3. E. G. Rochow, U. S. Patent 2,380,995(1945).
4. E. G. Rochow and D. T. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1057(1945)
5. E. G. Rochow and H. G. Leclair, *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, **1**, 92(1955).
6. F. M. Lewid, "The Science and Technology of Silicone Rubber", *Rubber Chem. Tech.*, **35**, 1220 (1962).

7. W. J. Bobear, "Silicone Rubber", Rubber Tech. 2nd edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York(1973).
8. K. E. Polmanteer, "Current Prospectives on Silicone Rubber Technology", *Rubber Chem. Tech.*, **54**, 1051(1981).
9. R. P. Dvornic, "Preparation and Evaluation of Exactly Alternating Silarylene-Siloxane-Polymers", Ph. D. Thesis, U. of Mass.(1979).
10. S. Honglae, P. T. Robin, R. P. Douglas, and W. Robert, *Organometallics*, **13**, 1390(1994).