

에폭시 불소 실리콘 계면활성제의 합성

임재웅 · 윤상문 · 정노희[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2010년 3월 10일 접수 ; 2010년 3월 24일 채택)

Synthesis of Epoxy Functionalized Fluoro-silicone Surfactant

Jae-Woong Lim · Sang-Moon Yun · Noh-hee Jeong[†]

*Department of Industrial Engineering Chemistry, College of engineering,
Chungbuk National University Chemistry, College of Engineering,
(Received March 10, 2010 ; Accepted March 24, 2010)*

Abstract : Silicone surfactants are widely used in many industrial area because of its thermal stability and lower foaming property. But it has limitation to expand the application because of migration and bubble generation issues when it is mixed with organic surfactant. In this study, epoxy functionalized fluoro-silicone surfactant, perfluoro glycidoxypropyl polyether siloxane(PFGES), was synthesized using hydrosilylation reaction among perfluoro methyl hydrogen siloxane, allyl glycidyl ether, and allyl polyether in order to get lower surface tension, better thermal stability than conventional silicone surfactant, and reactivity with anhydride function.

Keywords : epoxy functionalized fluoro-silicone surfactant, hydrosilylation

1. 서 론

실리콘 화합물은 다른 유기고분자에 비하여 내열성, 내한성, 내후성, 및 전기 절연성 등이 우수하다. 이는 분자내의 무기 골격인 실록산 결합의 결합에너지가 유기고분자의 탄소-탄소 결합에너지 보다 높기 때문이다[1]. 특히 불소가 첨가된 불소계 실리콘의 경우 기존의 실리콘에 비하여 보다 낮은 표면장력, 높은 내열성 및 우수한 내약품성으로 인하여 고부가가치 산업에서의 공업적 응용이 광범위하게 증가되고 있다[2].

실리콘 계면활성제는 소수성 부분인 폴리실록산과 친수성 부분인 폴리에틸렌옥사이드의 물비에 따라 서로다른 특성을 갖는 비이온성 계면활성제이다[3]. 이것은 일반적인 계면활성제와는 달리 양 기능부의 구조변화에 따라 계면활성이 크게 달라지므로 그들의 특징을 논하기에는 어려운 점이 있으나 수용액에서 이온으로 해리되지 않고도 저 농도에서 계면활성을 나타내므로 일반적으로 많이 사용되고 있는 이온성 계면활성제와 병용하여 사용할 수도 있으며, 또한 수소이온농도나 첨가 전해질에 의해서도 계면활성의 변화가 미미한 계면적 특성을 가지고 있어 공업적 응용범위도 매우 클 것으로 예상된다. 하지만 기존의 실리콘 계면활성제의 경우 다른 유기물질과의 낮은 상용성 및 비 반응

[†]교신저자 (E-mail : nhjeong@cbnu.ac.kr)

성으로 인하여 이온성 계면활성제와 병용하여 사용할 경우 지속적인 상 분리 문제를 야기하여 제품의 안정성이 저하된다. 따라서 기존의 이온성 계면활성제와 화학적 결합이 가능한 새로운 실리콘 계면활성제에 대한 개발 요구가 증대되었다. 이와 더불어, 현재 공업적으로 많이 쓰이고 있는 우레탄 폼용 제조 시 사용되는 실리콘 정포제는 서로 용해되지 않는 폴리알코올과 이소시아네이트를 균일하게 분포시켜 주며 계의 표면장력을 낮추어 줌으로써 기포가 쉽게 형성되지 않게 하고 한편으로는 기포를 안정시켜 거품을 균일하게 해주는 역할을 한다. 이러한 목적으로 현재는 주로 친유기인 폴리실록산과 친수기인 폴리에틸렌옥사이드가 공중합되어있는 실리콘계 계면활성제가 주로 쓰이고 있다[4, 5]. 이러한 실리콘 정포제의 용도에서는 보다 낮은 표면장력을 가지는 계면활성제 일수록 기포를 낮추어 정포능력이 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서 불소 실리콘을 이용한 낮은 표면장력의 새로운 계면활성제가 개발된다면 그 활용가치가 높다고 할 것이다.

본 연구에서는 이온성 계면활성제와 병용 시 야기되는 기존의 실리콘 계면활성제의 상 분리 현상을 개선하고, 우레탄 정포제로서의 사용 시 기포발생을 최소화함으로써 정포능력을 증대시킬 수 있으며 기존의 실리콘 계면활성제보다 내열안정성이 우수한 새로운 구조의 실리콘 계면활성제를 합성하고자 불소실리콘에 에폭시기와 폴리에틸렌옥사이드기를 부가하여 산무수물과 반응이 가능하며, 낮은 표면장력을 통한 역포력이 우수한 새로운 구조의 에폭시 불소 실리콘계면활성제를 합성하였다.

본 연구에서는 새로운 유기규소화합물을 합성하는데 유용한 반응중 하나인 수소 규소화

반응(hydrosilylation reaction)을 이용하였다. 수소 규소화 반응은 탄소-탄소, 탄소-산소, 탄소-질소의 이중결합 또는 탄소-탄소 삼중결합 등과 같은 화합물의 다중결합에 Si-H화합물을 부가시키는 방법을 말한다[6, 7]. 촉매로는 유기관능기를 갖는 규소 화합물의 단위체 합성, 실리콘고분자의 가교반응, 실리콘고분자와 유기고분자를 연결시켜 공중합체를 합성하는데 널리 사용되고 있는 염화백금산촉매(H_2PtCl_6)를 사용하였다[8]. 또한 상업적으로 대량 구매가 가능한 perfluoro methyl hydrogen siloxane(PFMHS)을 출발 물질로 하여 Si-H결합에 allyl polyether(APE)와 allyl glycidyl ether(AGE)를 부가 결합시켜 소수성인 폴리디메틸실록산에 불소기와 글리시독시기 및 친수성기인 폴리에틸렌옥사이드가 결합된 perfluoro glycidoxypropyl polyether siloxane(PFGES)을 합성하였다. 합성된 PFGES는 산무수물과의 반응성 검증을 통해 자체 경화 및 유기물과의 반응성을 검증하였으며 기존의 실리콘 계면활성제와의 내열성 비교 검증을 실시하였다. 또한 합성된 PFGES의 계면물성을 조사, 비교, 검토할 것을 목적으로 농도변화에 따른 표면장력을 측정함으로써 임계미셀농도를 추정하고 HLB(hydrophile lipophile balance)를 산정하였다.

2. 실험방법

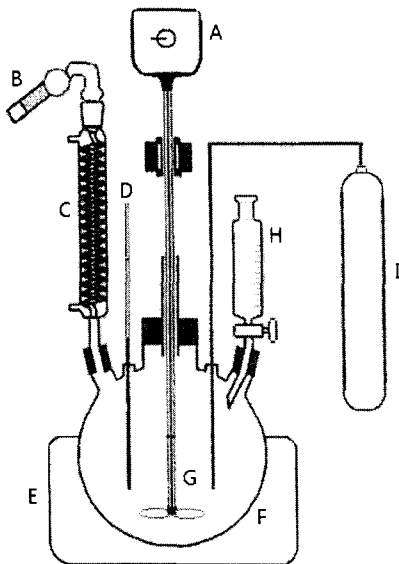
2.1. 실험재료 및 실험장치

본 연구에서 합성하고자 하는 에폭시 불소 실리콘 계면활성제인 perfluoro glycidoxypropyl polyether siloxane(PFGES)의 합성에 있어서

Table 1. Reagents for PFGES Synthesis

Materials	Grade	Molecular Weight (g/mol)	Makers
Perfluoro methyl hydrogen siloxane (Q2-7560 CROSSLINKER)	Industrial grade	5120	Dow Corning
Allyl polyether (MA-300) (MUS-4)	Industrial grade	340 400	NOF
Allyl glycidyl ether	99+%	114	Aldrich
Pt Catalyst(H_2PtCl_6)	First grade		Alpa Aesar

출발물질인 perfluoro methyl hydrogen siloxane(PFMHS)과 친수기를 부여하는 allyl polyether는 상업적 대량 공급이 원활할 수 있도록 공업용을 사용하였고, 반응성을 부여하는 allyl glycidyl ether 와 염화백금산촉매 (H_2PtCl_6)는 Sigma-Adrich 및 Alfa Aesar사의 특급 시약을 사용하였으며 Table 1에 제조사, 등급 및 평균 분자량을 표시하였다. 합성을 위한 장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 파이렉스 유리 재질의 용량이 500 ml인 반응기, 냉각기, 적하깔대기, 교반기, 온도계 등으로 구성되어 있다.



A: Motor (220V, 3000rpm) B: Drying tube
C: Graham condenser D: Thermometer
E: Heating mantle F: Reactor (500ml)
G: Stirrer H: Dropping funnel (250ml)
I: N_2 gas

Fig. 1. Apparatus for PFGES synthesis.

2.2. 에폭시 불소 실리콘 계면활성제의 합성

본 연구에서는 각기 다른 분자량의 allyl polyether와의 합성 가능성 여부를 확인하기 위하여 친수성기인 폴리에틸렌옥사이드기의 분자량이 각기 다른 두 종류의 allyl polyether를 사용하여 두 종류의 에폭시 불소 실리콘 계면

활성제 즉, PFGES-1 및 PFGES-2를 합성하였다. 이를 위하여 PFGES-1의 합성에서는 앞선 Table 1에 명시된 분자량이 340 g/mol인 MA-300을 사용하였으며, PFGES-2의 합성에서는 분자량이 400 g/mol인 MUS-4를 사용하였다. 합성 반응은 Scheme 1에 나타낸 바와 같이, 수소 규소화 반응을 이용하여 allyl polyether 및 allyl glycidyl ether의 allyl기에 Si-H결합을 가지고 있는 PFMHS가 부가되도록 하였으며, 잔류 SiH의 양을 최소화하기 위하여 SiH/Vi 값을 0.93이 되도록 하여 반응시켰다.

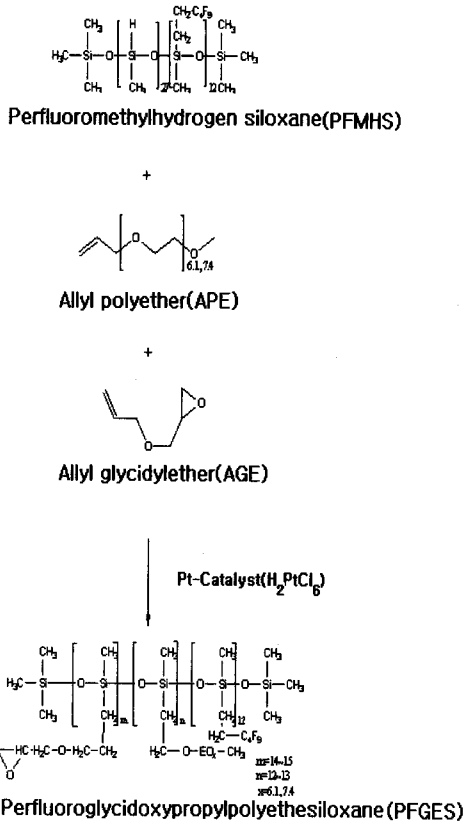
PFGES-1의 합성은 PFMHS 47.9 g (0.0094 mol), allyl polyether 36.9 g (0.1085 mol), 그리고 allyl glycidyl ether 15.2 g (0.1333 mol)을 반응기에 넣고 교반을 시작한다. 적하깔대기를 이용하여 염화백금산촉매 (H_2PtCl_6) 0.2 g을 서서히 투입을 한 후 약 10분간 더 교반을 실시한 후 80°C에서 3시간동안 반응을 시킨다. 그 후 상온으로 냉각하여 반응을 종결하였으며 PFGES-2의 합성은 PFMHS의 투입량이 45.7 g (0.0089 mol)이며 allyl polyether로 MUS-4를 사용 39.1 g (0.0978 mol)을 사용한 것만이 다른 모든 조건은 PFGES-1의 합성과 동일하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 검증

3.1.1. FT-IR

2.2의 방법으로 합성한 에폭시 불소 실리콘 계면활성제 (PFGES)의 구조를 확인하기 위하여 반응 전 물질인 perfluoro methyl hydrogen siloxane(PFMHS)와 반응 후의 화합물인 PFGES-1의 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 합성 반응 전 물질인 PFMHS의 FT-IR결과에서는 2166 cm^{-1} 에서 나타나는 강한 Si-H 피크 [16, 17]를 나타내었으나 합성 반응 후 화합물인 PFGES-1는 Si-H 피크가 현격히 줄어들음을 통하여 목적하는 화합물이 합성되었음을 알 수 있었다.



Scheme 1. Synthesis of epoxy functionalized fluoro-silicone surfactant.

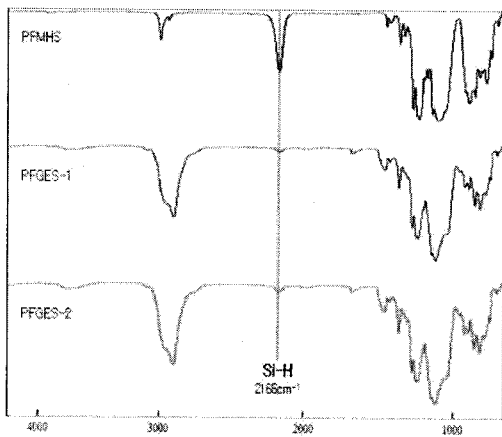


Fig. 2. FT-IR spectra of PFMHS and PFGES-1, PFGES-2

3.1.2 겔-크로마토그래피

2.2의 방법으로 합성한 에폭시 불소 실리콘 계면활성제(PFGES)의 합성 유무를 확인하기 위하여 합성 반응전의 perfluoro methyl hydrogen siloxane(PFMHS)과 반응 후 화합물인 PFGES-1 및 PFGES-1의 평균 분자량을 GPC를 이용하여 측정하였다. 합성 반응 전 물질인 PFMHS와 합성 후 물질인 PFGES-1 및 PFGES-2의 GPC 비교결과는 Fig. 3에 각각 나타내었으며 각각의 평균분자량은 Table 2에 나타내었다. 두 가지 GPC 분석결과에서 고찰할 수 있듯이 반응 전 물질인 PFMHS의 분자량이 합성 후 증가됨을 통하여 목적하는 화합물이 합성되었음을 알 수 있었으며 합성 후 미 반응 물질의 면적 비를 계산하여 PFGES-1과 PFGES-2의 합성 수율이 각각 79.19%와 80.72%가 됨을 확인하였다.

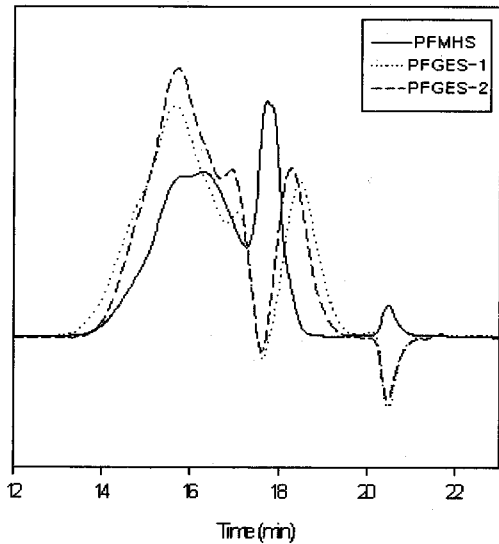


Fig. 3. GPC results of PFMHS and PFGES-1, PFGES-2.

Table 2. Molecular Weight by Gell Permeation Chromatography

	Mn	Mw	Mp
PFMHS	2,959	8,003	1,206
PFGES-1	7,269	15,808	11,228
PFGES-2	6,596	12,567	10,657

3.2. 내열 안정성 평가

2.2의 방법으로 합성한 에폭시 불소 실리콘 계면활성제(PFGES)의 내열 안정성 개선을 확인하기 위하여 TG/DTA 분석기기를 이용하여 300°C에서의 잔류 무게를 측정하였다. 이때 기존의 실리콘계 계면활성제 대비 내열 우수성을 비교 검증하기 위하여 Dow Corning사의 5211 Silicone 계면활성제로 비교 분석을 실시하였으며 그 결과는 Fig. 4 및 Table 3에 나타내었다. Dow Corning사의 5211은 친유기인 폴리실록산의 측쇄 일부에 친수기인 폴리에틸렌옥사이드가 공중합 되어있는 polydimethylmethylether siloxane(PMES)로서 대표적 실리콘계 계면활성제이다. Fig. 5 및 Table 3의 결과에서 볼 수 있듯이, 기존 실리콘계 계면활성제가 300°C에서의 잔류 무게가 27.6% 인데 반하여, 불소기를 함유한 합성된 PFGES-1 및 PFGES-2의 잔류 무게는 각각 76.3% 및 74.6%로 내열 안정성이 기존의 실리콘계 계면활성제 보다 월등히 우수함을 확인할 수 있었다. 이는 합성된 PFGES의 경우, 내열성이 우수한 불소기를 함유하고 있기 때문에 나타나는 특성이라 할 수 있다.

Table 3. Residual Weight % at 300 °C

Residual weight at 300°C(%)	
PMES	27.6
PFGES-1	76.3
PFGES-2	74.6

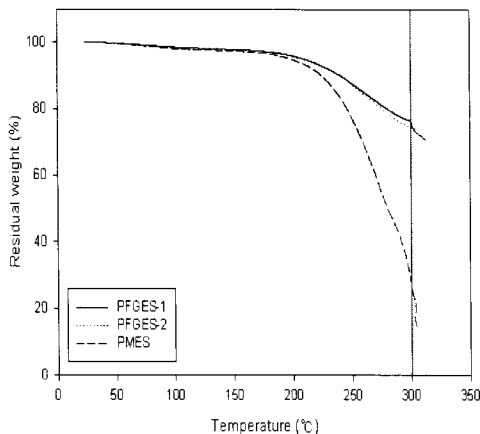


Fig. 4. TG/DTA results of PFGES-1, PFGES-2 and PMES.

4. 결론

본 연구에서는 perfluoro methyl hydrogen siloxane을 출발물질로 하여 염화백금산을 촉매로 사용한 수소 규소화 반응으로 allyl polyether와 allyl glycidyl ether를 부가하여 반응성 불소계 실리콘 계면활성제(PFGES)를 합성하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FT-IR 분석을 통해 Si-H 피크 위치인 2166 cm⁻¹에서의 반응 전후 높이차를 분석하여 최종 반응 생성물인 PFGES의 합성을 확인하였고, GPC 분석을 통하여 평균 분자량 증가를 확인하였다.
2. 기존의 실리콘 계면활성제(PMES)와의 TG/DTA기기를 이용한 내열 안정성 비교 분석을 통하여 합성된 PFGES의 내열 안정성이 기존의 실리콘 계면활성제보다 우수함을 확인하였다.
3. 합성된 PFGES-1과 PFGES-2를 anhydride 반응을 시키고 이를 Dynamic Rheometer를 통해 경화 거동을 확인함으로써, 자체 경화 및 코팅제로서의 사용가능성이 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. W. Noll, Chemistry and Technology of Silicone, Academic Press, New York (1960).
2. S. J. Clarkson and J. A. Semlyen, Siloxane Polymers, PTR Prentice Hall, New Jersey (1993).
3. J. H. Frey, Design of a New Silicone Surfactant for Flexible Slab Stock Polyurethane Foam, *J. Cellular Plastics*,

- 33, 56 (1997).
- X. D. Zhang and C. W. Macosko, Roll of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Foam, *J. Colloid and Interface Science*, 215, 270-279 (1999).
 - W. U. Lee, J. H. Lee, G. H. Lee, and B. R. Yoo, A Study on the Synthesis of Silicone Surfactants by Hydrosilylation, *J. Applied Chemistry*, 5, 183 (2001).
 - B. Marcinied, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford (1982).
 - F. Gordon and A. Stone, Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Oxford (1982).
 - G. H. Kwak, S. J. Park, J. H. Park, and K. S. Kim, Effect of Siloxane Oligomer on Thermal Stability and Internal Stress of Epoxy Resins, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 10, 703~704, (1999).
 - Dow Corning Catalog 5211 Super wetting agent.
 - H. S. Park, S. Y. Hong, S. H. Kim, G. Y. Yoo, S. H. Ahn, and H. S. Hahm, Synthesis of Modified Silane Acrylic Resins and Their Physical Properties at Weather Resistant Coatings, *J. Korean Oil Chemists Society*, 24, 10 (2007).
 - H. G. Son, Synthesis and Properties of PEO-grafted Polydimethylsiloxane Derivatives, *J. Korean Oil Chemists Society*, 9, 145 (2007).
 - KS 규격서 KS M 2709 (2001).
 - J. Sjoblom, Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Technology and Engineering, NowYork (2001).
 - D. W. Chung, M. H. Kang, Study on the Synthesis of Tetramethyldisiloxane Derivatives Containing Silicone Hydride and Epoxy Funtionalities at Each End, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 18, 116-120 (2007).
 - Y. Morikawa, K. Kubota, T. Ichiki, Reaction of the Fluorine Atom and Moleculae with the Hydrogen Terminated Si Surface, *J. Vacum Science & Technology*, 16, 345~355 (1998).
 - D. W. Chung, Study on the Synthesis of Low Molecular Weight Silicones Modified with Polyethers, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 19, 332-337 (2008).