

Poly (dimethylsiloxane-arylester) 블록 공중합체의 합성과 열분해

姜 斗 煥

檀國大學校 工科大學 化學工學科

(1985년 10월 22일 접수)

Synthesis and Thermal Degradation of Poly (dimethylsiloxane-arylester) Block Copolymer

Doo Hwan Kang

Dept. of Chemical Engineering Dan Kook University, Seoul, Korea

(Received October 22, 1985)

Abstract: Propylamine terminated polymethylsiloxanes were synthesized by the reaction of bis (p-aminopropyl) tetramethyldisiloxane with octamethylcyclotetrasiloxane at 80°C, and bis (p-chloroformyl phenylene) terephthalates were synthesized from bis (p-carboxy phenylene) terephthalate produced by the reaction of terephthaloylchloride with ethyl-p-hydroxybenzoate in the solution of tetrachloroethane. Poly(dimethylsiloxane-arylester) block copolymers were prepared through the copolymerization of propyl amine terminated polydimethylsiloxane with bis (p-chloroformyl phenylene) terephthalate in the solution of tetrachloroethane and tetraethylammoniumchloride. The identification of the products were made by IR and NMR spectra. The block copolymer was yellowish solid and depolymerization activation energies were calculated by dynamic and isothermal TGA data. The depolymerization activation energies for the copolymer containing 40 mole% siloxane unit were 48.35 Kcal from dynamic TGA and 61.65 Kcal from isothermal TGA measurement.

1. 서 론

engineering thermoplastics 이 중요한 고분자 재료로 등장하면서 polyarylester, polyarylates 및 이들과 polydimethylsiloxane의 공중합체들이 우수한 역학적 성질, 표면특성 및 내열 특성을 갖

는 새로운 engineering thermoplastics재료로 개발되고 있다^{1,2}. polydimethylsiloxane은 내열특성 및 낮은 표면에너지를 가지고 있기 때문에³ 이것을 polyarylester의 block unit로 도입하게 되면 내열성이나 표면특성이 우수하여 새로운 내열성 재료로서 이용될 뿐만 아니라 polyaryl-

* 本 論文을 沈貞燮 教授 華甲記念 論文으로 증명합니다.

ester의 bulk특성을 그대로 유지하면서 순환성이 나 생물학적 적응성도 좋아질 것으로 사료된다.

또한 열분해특성에 있어서 일반적으로 linear polydimethylsiloxane의 열분해에 관한 연구는 많이 이루어져 있으며^{4,5,6} 진공하에서 열분해 생성물은 주로 cyclic oligomer이며 촉매를 완전히 제거하고 trimethylsilyl end blocked polydimethylsiloxane을 제조한 다음 열분해시킨 결과 열분해 activation energy가 43kcal/mole (by isothermal TGA)로 보고되고 있는데 이것은 siloxane의 bond energy가 108Kcal/mole인데 비하여 월등히 낮은 값으로서 siloxane bond의 random scission에 의한 intiation에 기인된 것으로 보고 있다⁷. 또한 저자는 여기에 비하여 polydimethylsiloxane-polysilazane block copolymer를 합성하고 그 열분해 mechanism에 대한 연구 결과를 보고한 바 있다⁸. 따라서 본 연구에서는 polydimethylsiloxane과 polyarylester oligomer를 amide 결합으로 결합시켜 block copolymer를 합성하고 생성공중합체의 열분해특성을 dynamic TGA 및 isothermal TGA 분해에 의하여 얻어진 data를 Flynn 및 Wall⁹에 의하여 제안된 열분해 activation energy식에 대입하여 열분해 activation energy를 구하고 열분해 특성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시 약

octamethylcyclotetrasiloxane (D₄), (Dow Corning Co., b.p. 175-176°/17mmHg), thionyl chloride (Aldrich, b.p. 76°)는 증류하여 사용하였으며 bis(γ-aminopropyl) tetramethyldisiloxane (Petrarch System, Inc.), terephthalic acid (東京化成社製), ethyl-p-hydroxybenzoate (Aldrich)는 일급시약을 그대로 사용하였다. 또한 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE)을 비롯한 각 용매류는 일반법으로 탈수 및 증류하여 사용하였다.

2-2. Bis-aminopropylpolydimethylsiloxane oligomer의 합성

propylamine terminated polydimethylsiloxane

oligomer는 Riffle¹⁰의 방법을 참조하여 합성하였다. 이를테면, 교반기, 온도계, 환류냉각기, dropping funnel 및 질소가스도입관이 장치된 4구 플라스크에 octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) 0.15mole 및 bis(γ-aminopropyl) tetramethyldisiloxane 0.03mole을 가한 다음 온도를 80±1°C로 유지시키고 tetramethylammonium chloride를 D₄에 대하여 0.03%가하였다. 질소기류하에서 4시간 반응시킨 다음 생성물을 characterization하기전에 진공증류하여 평형상태로 존재하는 cyclic 화합물을 제거하였다 ($\bar{M}_n=3,800$).

2-3. Bis(p-chloroformylphenylene) terephthalate (CFT)의 합성

2-2의 장치에 terephthalic acid를 thionylchloride로 chlorination시켜 얻은 terephthaloylchloride 0.1mole을 1,1,2,2-tetrachloroethane 10ml에 용해시킨 용액을 가하고 ethyl-p-hydroxybenzoate 2mole을 TCE 50ml와 pyridine 10ml에 용해시킨 용액을 질소기류하에서 심하게 교반해 주면서 적가하였다. 반응온도는 20±2°C로 유지시키고 2시간 반응시킨다음 증류수, 아세톤으로 세척하여 bis(p-carboxy phenylene) terephthalate를 수득율 60%로 얻었다. CFT는 Griffin¹¹의 방법을 참조하여 합성하였다. 이를테면 반응생성물에 10% alcoholic KOH용액을 가하고 70-75°C에서 6시간 반응시킨다음 2N-HCl을 70°C에서 용액이 산성이 될 때까지 가해 주고 반응시켜 bis(p-carboxy phenylene) terephthalate를 얻었다. 이 생성물을 과량의 TCE에 용해시키고 thionylchloride로 chlorination시켜 CFT를 얻었다(수득율: 65%).

2-4. Poly(dimethylsiloxane-arylester) block copolymer의 제조

공중합체의 합성은 주로 Hart¹²의 방법을 참조하여 제조하였다. 이를테면 2-2의 반응장치에 CFT 0.02mole, tetraethylammonium chloride 5g 및 TCE 80ml을 가하고 심하게 교반해 주면서 bis-aminopropylpolydimethylsiloxane 20g을 methylene chloride 60ml에 용해시킨 용액을

적가하였다. 상온에서 1 시간 반응시켜 점조한 반응생성물을 얻었으며 이를 methanol에 침전시켜 정제하였다. 침전생성물을 24시간 진공하에서 건조시켜 고체생성물을 얻었다 ($\bar{M}_n=25,000$).

2-5. 기기분석

infrared spectra는 Perkin-Elmer 710 grating spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며 proton magnetic resonance spectra는 Varian EM 3930 (60MHz) spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 중합체의 분자량은 Waters R401 differential reflectometer 및 ASI 10^3\AA ultragel column을 2개 연결한 exclusion chromatography 측정하였고 thermogravimetric analysis는 Du Pont 1090 thermal analyzer를 사용하여 대기압하 공기기류중 또는 진공하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Polydimethylsiloxane-polyarylester copolymer의 합성.

polyarylester-polydimethylsiloxane copolymer를 합성하는데 있어서 Martzner¹³등은 polyarylate-polydimethylsiloxane의 alternating copolymer를 합성하고 그 특성을 보고 한 바 있으나 이

경우 silyl amine과 hydroxyl의 반응으로 $\equiv\text{Si-O-C}$ 결합으로된 공중합체로서 $\equiv\text{Si-C}$ 결합으로 생성된 공중합체보다 hydrolytically unstable하다. 따라서 본연구에서는 $\equiv\text{Si-C}$ 결합생성물이 amide 결합으로 연결된 polyarylester-polydimethylsiloxane block copolymer를 propylamine terminated polydimethylsiloxane과 CFT를 직접 반응시켜 합성할 수 있었다. block copolymer의 합성을 Scheme1에 나타낸다.

생성공중합를 확인하기 위하여 IR 및 NMR spectra 측정결과를 Fig. 1 및 2에 나타낸다.

Fig. 1에서 보면 $1030\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 에서 ν_{SiOSi} , $1,650\text{cm}^{-1}$ 에서 $\nu_{\text{C=O}}$, $3,300\text{cm}^{-1}$ 에서 ν_{NH} , 그리고 $1,600\text{cm}^{-1}$ 에서 benzene ring의 $\nu_{\text{C=C}}$ 가 나타났고

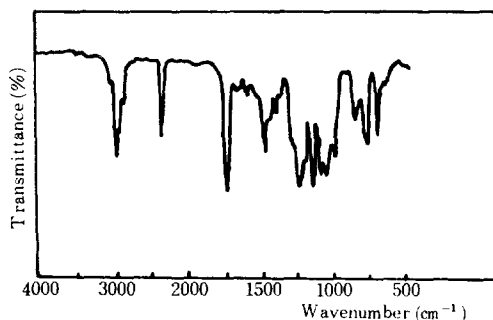
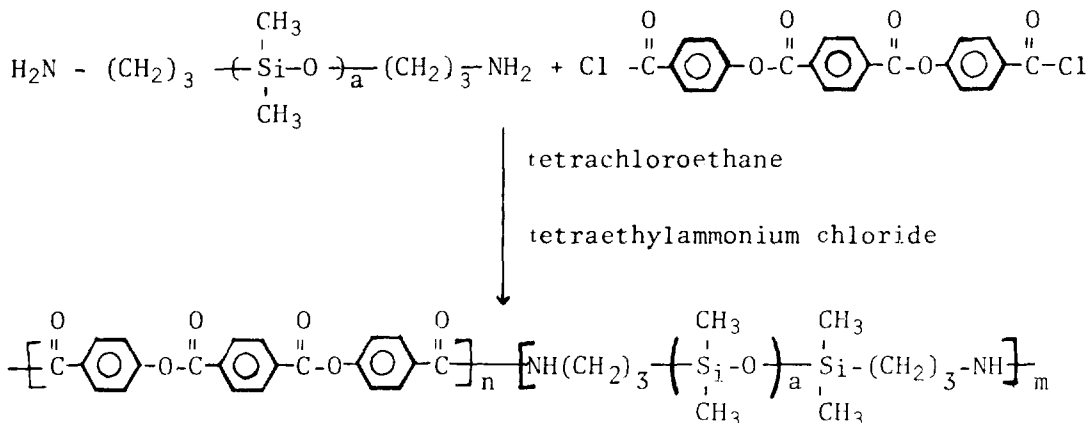


Fig. 1. IR spectrum of polydimethylsiloxane-polyarylester block copolymer.



Scheme 1. Preparation route of polydimethylsiloxane-polyarylester block copolymer.

800cm⁻¹에서 ν_{si-c}의 흡수대를 확인할 수 있었으며 또한 Fig.2에서 보면 δ 0.16ppm에서 siloxane의 methyl기에 기인된 peak, δ 6.9-7.3ppm에서 phenylene기에 기인된 multiple peak, 및 δ 1.8ppm에서 methylene기에 기인된 흡수 peak가 나타나 있는 것으로 보아 공중합체를 확인할 수 있었다.

공중합반응은 TCE 및 methylene chloride 용매하에서 상온에서 반응시켜 분자량 25,000정도의 공중합체를 얻었으며 공중합체내의 siloxane 함량은 NMR측정에서 siloxane unit의 methyl양성자의 면적과 polyarylester의 phenylene양성자의 면적비로 측정하였다.

3-2. Thermogravimetric analysis

생성 공중합체의 열분해특성을 측정하기 위하여 Flynn과 Wall⁹에 의하여 제안된 dynamic TGA 측정결과로부터 열분해 activation energy를 구하는 식에 따라 열분해 activation energy를 구하였다.

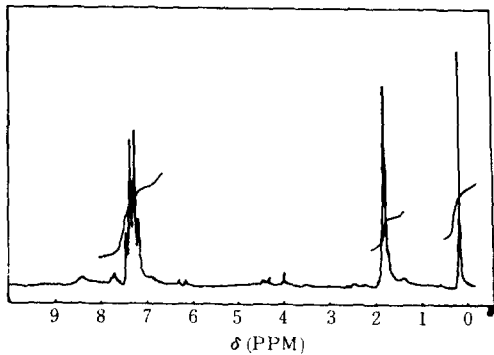


Fig. 2. NMR spectrum of polydimethylsiloxane-polyarylester block copolymer.

$$E_a = -4.35 \frac{d \log \beta}{d(1/T)}$$

여기서 β = constant heating rate로서 dT/dt (°C/min)

T = temperature

공중합체에서 siloxane unit가 40mole% 함유하는 시료를 heating rate를 0.0833, 0.167, 0.333 및 0.833°C/sec로 하여 800°C 까지 열분해시킨 dynamic TGA thermodyagram을 Fig.3에 나타나고 Fig.3의 곡선으로부터 80%, 70%, 60%, 50% 및 40% weight residues에서 thermodyagram곡선과의 만난 점에서 온도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. Table 1의 값으로부터 -logβ와 1/T에 대한 graph를 Fig.4에 나타내며 이 직선에서의 기울기로부터 계산한 열분해 activation energy는 평균 48.35Kcal/mol이었다.

isothermal TGA의 측정에서는 dynamic TGA

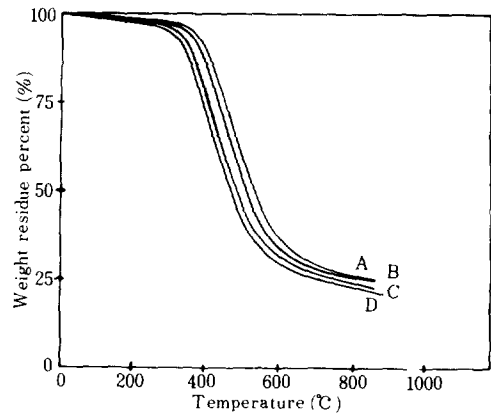


Fig. 3. Dynamic TGA thermograms of poly(dimethylsiloxane-arylester) copolymer. (A) 0.083, (B) 0.167, (C) 0.333, (D) 0.833°C/sec

Table 1. Temperature(1/T) at Weight Residues to Different Heating Rates

Wt. Residue / Heating Rate	80%		70%		60%		50%		40%	
	°C	K ⁻¹ × 10 ³	°C	K ⁻¹ × 10 ³	°C	K ⁻¹ × 10 ³	°C	K ⁻¹ × 10 ³	°C	K ⁻¹ × 10 ³
0.833°C / sec	430	1.42	460	1.36	500	1.29	525	1.25	555	1.21
0.333°C / sec	415	1.45	440	1.40	485	1.32	510	1.28	545	1.22
0.167°C / sec	395	1.50	425	1.43	475	1.34	500	1.29	525	1.25
0.083°C / sec	385	1.52	400	1.49	450	1.38	480	1.33	505	1.29

에서 분해 시작하는 온도를 측정한 후 그 전후의 온도를 일정하게 유지하면서 시간에 대한 weight loss를 측정한다(Fig.5). 각 conversion%

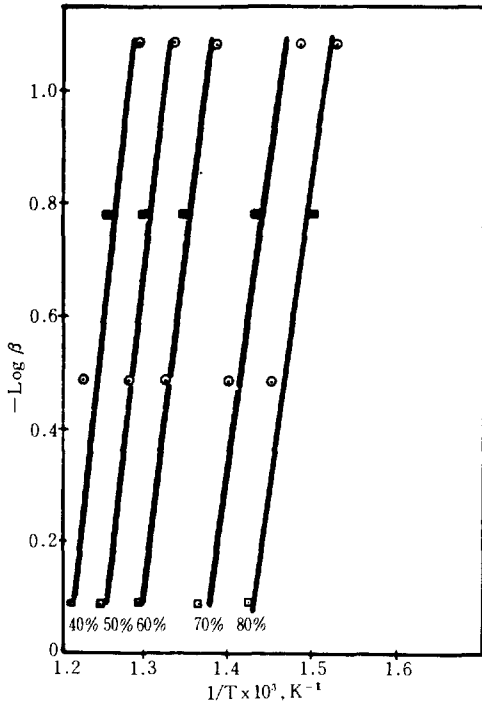


Fig. 4. $-\log \beta$ vs $1/T$ at 40, 50, 60, 70 and 80% weight loss for the thermal degradation of poly (dimethylsiloxane-arylester) copolymer.

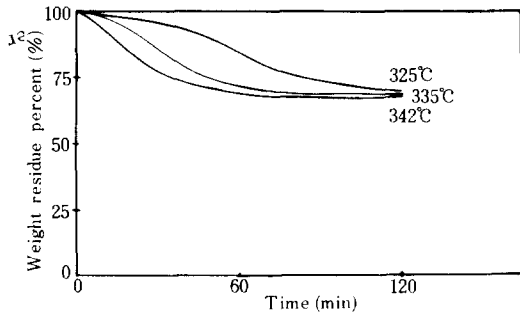


Fig. 5. Isothermal TGA thermograms for the degradation of poly(dimethylsiloxane-arylester) copolymer as a function of time at 325, 335, and 342°C.

로 분해할 때 각 시간에 대한 시료의 감량분율(K)을 측정하고(Table 2), Simha and Wall¹⁴에 의하여 주어진 식에 따라 log K와 1/T에 대한 graph(Fig.6)의 기울기로부터 열분해 activation energy를 구하였다.

$$E_a \approx -4.57 \frac{d \log K}{d(1/T)}$$

Fig. 6의 기울기로부터 구한 공중합체의 열분해 activation energy는 5% conversion에서

Table 2. K values at Different Conversions from 325, 335 and 342°C

Temperature	Percent Conversion						
	5%	10%	15%	20%	25%	30%	32.5%
325°C	0.17	0.21	0.27	0.38	0.29	0.16	
335°C	0.33	0.38	0.55	0.55	0.42	0.23	0.12
342°C	0.80	0.90	1.00	1.00	0.67	0.36	0.12

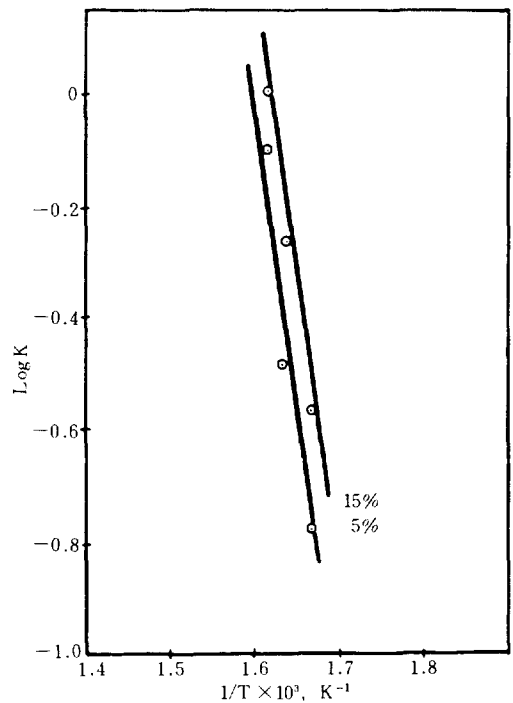


Fig. 6. Activation energy plot for thermal degradation of poly (dimethylsiloxane-arylester) copolymer based on rates 5 and 15% conversion.

66.8Kcal/mol, 15% conversion에서 56.5Kcal/mol로 평균 61.65Kcal/mol이었다. 이값은 polydimethylsiloxane의 siloxane결합이 chain end random scissioninitiation에 의해 열분해되는 activation energy 43Kcal⁷와 비슷한 값으로서 공중합체에서 siloxane unit의 Si-O결합이 먼저 분해되는 것으로 사료된다. 또한 Flynn과 Wall에 의하여 제안된 dynamic TGA data로부터 측정된 결과에서 계산된 열분해 activation energy는 48.35Kcal로 isothermal TGA 측정결과로부터 얻은 값과는 약간의 차이가 나고 있으나 이것은 dynamic TGA의 측정에서 공중합체내에 저분자 물질이 약간 함유되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 공중합체의 열분해 mechanism을 설명하기 위해서는 열분해 시간에 따른 중합도의 변화율 및 분해 생성물의 확인등에 대한 연구 검토가 있어야 하겠다.

4. 결 론

propylamine terminated polydimethylsiloxane과 bis(p-chloroformyl phenylene) terephthalate를 공중합시켜 block copolymer를 합성하고 생성공중합체의 열분해특성을 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. D₄에 bis(γ-aminopropyl) tetramethyldisiloxane을 가지고 80°C에서 반응시켜 분자량을 반응시간에 따라 조정할 수 있는 propylamine terminated polydimethylsiloxane을 합성할 수 있었다.
2. terephthaloyl chloride를 tetrachloroethane용매하에서 ethyl-p-hydroxybenzoate와 반응시켜 bis(p-carboxy phenylene) terephthalate를 합성하고 alkali 및 산분해 시킨다음 chlorination시켜 bis(p-chloroformyl phenylene) terephthalate를 합성할 수 있었다.
3. bis-aminopropyl polydimethylsiloxane과 bis(p-chloroformylphenylene) terephthalate를 TC

E 및 methylene chloride용매와 tetraethylammonium chloride용매하에서 반응시켜 siloxane의 block unit를 control할 수 있는 공중합체를 합성할 수 있었다.

4. siloxane unit가 40mole% 함유된 공중합체의 열분해activation energy는 isothermal TGA data로부터 계산한 경우 61.65Kcal, dynamic TGA data로부터 48.35Kcal로 polydimethylsiloxane의 열분해 activation energy보다 높은 값에서 분해 됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C.P. Bosnyak, I.W. Parsons, J.N. Hay, and R.N. Haward, *Polymer*, **21**(2), 1448 (1980).
2. H.C. Weyl, C.A.M. Hoefs, and W.J. Mijs, *Eur. Polym. J.*, **6**, 1339 (1970).
3. G.L. Gains, *Macromolecules*, **14**(6), 208 (1981).
4. T.H. Thomas and T.C. Kendrick, *J. Polym. Sci.*, Part A-2 **7**, 537 (1969).
5. *ibid.*, **8**, 1823 (1970).
6. N. Grassie and I.G. MacFarlane, *Eur. Polym. J.*, **14**, 875 (1978).
7. M. Kucera and J. LaniKova, *J. Polym. Sci.*, **59**, 79 (1962).
8. D.W. Kang and M. Zeldin, *J. Polymer Sci.*, Accepted. (1985).
9. J.H. Flynn and L.A. Wall, *J. Polym. Sci., Polymer letters*, **4**, 323 (1966).
10. S.W. Kantor and W.J. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5190 (1954).
11. A.C. Griffin and S.J. Havenes, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **19**(6), 951 (1981).
12. T.W. Hart, D.A. Metcalfe, and F. Scheinmann, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 156 (1979).
13. M. Matzner and J.E. Mcgrath, *J. Appl. Polym. Symps. No. 22*, 143 (1973).
14. R. Simha and L.A. Wall, *J. Phys. Chem.*, **56**, 707 (1952).