

Polysiloxane Gel의 제조 및 용매 팽윤성

박 인 환

한국화학연구소 고분자제2연구실
(1989년 1월 4일 접수)

Preparation and Solvent Swelling Properties of Polysiloxane Gel

In Hwan Park

*Korea Research Institute of Chemical Technology
Changdong, Seo-ku, Daejeon, Chung Nam, 302-343, Korea*

(Received January 4, 1989)

요약 : 삼불화 초산을 촉매로 하여 환상 실록산 올리고머들을 개환 중합하여 Si-H 함유 폴리실록산을 얻었는데 분자량과 Si-H 함유량은 원료 중의 성분 비율로 조절이 되었다. 또 여기서 얻은 Si-H 함유 폴리실록산을 염화 백금산 촉매를 이용하여 헥사디엔(HD)을 부분 하이드로실화 하고 HD가 그래프트된 폴리 실록산을 얻었다. 그 다음에 HD가 그래프트된 폴리실록산과 Si-H 함유 폴리실록산을 다시 하이드로실화 함으로써 폴리실록산 겔을 제조하였는데 이들 겔은 헥산 및 톨루엔과 같은 친유성 용매에는 좋은 팽윤 특성을 보였으며 DMF와 같은 친수성 용매에는 나쁜 팽윤 특성을 보였다.

Abstract : Polysiloxanes with Si-H bonds were prepared by equilibrium ring opening polymerization of cyclic siloxane oligomers in the presence of trifluoroacetic acid. Molecular weight and Si-H group content were controlled by varying the feed ratio. 1,5-Hexadiene grafted polysiloxanes were prepared to high conversion by the partial hydrosilation of Si-H containing polysiloxane with 1,5-hexadiene in the presence of chloroplatinic acid. Then, polysiloxane gels were obtained from the hydrosilation of Si-H containing polysiloxanes with 1,5-hexadiene grafted polysiloxanes. The gels showed good swelling properties for hydrophobic solvents such as hexane and toluene, and bad swelling property for a hydrophilic solvent such as dimethylformamide.

서 론

고흡수성 및 drug release 등으로 실용화가 이루어진 친수성 gel에 관해서는 여러가지 보문이 있는 실정이지만^{1~6} 친유성 gel에 대해서는 그것의 용도가 패킹성분, 용매 선택 분리 및 석유 불

순물의 정제등에 제한되어 있기 때문에 연구 보문이 매우 적다.⁷ 친유성 gel 제조의 경우도 친수성 gel 제조의 경우와 마찬가지로 부가 및 축합의 가교에 의해 만들어 진다.

이 연구와 관련하여 친유성을 주는 gel의 주성분으로 polysiloxane이 검토되었는데 이제까지의

이 계통에 대한 연구결과로는 vinyl silane 등의 구조를 이용한 ethylene 가교^{8,9} 및 dimethylsilane oligomer에 multifunctional 가교제를 첨가한 형태의 것들이 보고되어 있다.¹⁰

여기서는 Si-H 함유 polysiloxane oligomer를 우선 기존의 방법대로 합성하고 hydrosilation과 같은 반응을 이용하여 1,5-hexadiene을 가교제로 사용함으로써 새로운 type의 가교도가 조절되고 일부 친유성 용매에 용매 팽윤 특성이 큰 polysiloxane gel을 제조하였다.

실 험

시 약

Octamethylcyclotetrasiloxane〔I〕, 1,3,5,7-tetramethyl cyclotetrasiloxane〔II〕, hexamethyldisiloxane〔III〕 및 1,5-hexadiene (HD)은 정제없이 사용했으며 chloroplatinic acid (CPA)는 건조만 하였고 trifluoroacetic acid (TFA)와 모든 용매는 건조하고 질소기류하에서 증류하였다.

기 기

구조확인에는 Hitachi사 250-60 IR spectrophotometer 와 Hitachi사 R-600 (60 MHz) H^1 -NMR spectrometer를 각각 사용했으며 수평균 분자량 (\bar{M}_n)을 측정하는데는 chloroform을 용매로 Hitachi사 117 Vapor Pressure Osmometer (VPO)를 이용하였다.

Si-H 함유 Polysiloxane〔IV〕¹¹

〔IV〕(Run 2)의 제조는 다음과 같이 하였다. 〔I〕(10g:33.7mmol), 〔II〕(0.26g:1.07mmol), 〔III〕(0.08g:0.5mmol) 및 TFA (0.11ml:Si-O bond의 10mol%)를 reflux condenser가 달린 30ml의 flask에 넣고 70℃에서 64시간 동안 교반 반응을 하고 난뒤 생성한 점조한 액체에 〔VI〕의 양용매인 dichloromethane 25cc를 넣고 남아 있는 산촉매를 제거하기 위해 물로 여러번 씻었다. 한편, 휘발성 cyclosiloxane oligomer는 methanol로 씻었고 감압증류한 뒤 무색의 점조한 액체 7.65g

(74.4wt%)을 얻었다.

〔VI〕중의 Si-H bond의 정량을 하기 위해 Smith¹²의 방법을 이용하였는데 약 200~500mg의 시료에 $CHCl_3$ 와 MeOH 1:1 (V/V) 혼합용액에서 mercuric acetate와 반응시켜 방출되는 acetic acid를 phenolphthalein 지시약을 써서 0.05N KOH의 MeOH 용액으로 적정하였고 다음식에 따라 Si-H bond의 함량을 계산하였다.

$$\text{Si-H 함량(wt\%)} = \frac{\text{ml} \times f \times 0.05}{\text{wt} \times 1000} \times 100$$

wt : 시료 채취량(g)

ml : 0.05N KOH 표준액의 소비량(ml)

f : 0.05N KOH 표준액의 factor

1,5-Hexadiene이 그래프트된 Polysiloxane〔V〕〔IV〕(Run 2) (0.91g), HD (0.07g:0.85mmol) 및 CPA (0.017g:0.043mmol)를 1.2ml의 toluene과 THF 3:1 (V/V) 혼합용액에서 실온으로 2시간 동안 교반하고 난뒤 질소 기류하에서 55℃로 55시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 이렇게 하여 형성된 생성물중 용액중에 남아 있는 CPA는 alumina로 추출하고 여과했으며 또 과잉의 HD와 기타 용매들을 제거하기 위하여 감압하에서 증발시킨 뒤 무색의 점조한 액체 0.978g (~100wt%)을 얻었다.

Polysiloxane Gel〔VI〕

〔IV〕(Run 2) (0.80g), 〔V〕(Run 2) (0.80g) 및 CPA (0.015g:0.037mmol)를 용매없이 실온으로 24시간 동안 질소 기류하에서 교반하면서 반응시켰다. 이렇게 하여 생성된 gel은 〔IV〕 및 〔V〕에 대한 양용매인 dichloromethane을 사용하여 soxhlet 장치로써 추출하였다. 생성된 gel중에 남아 있는 미반응 Si-H bond의 량은 상기의 적정 방법에 의하여 측정하였고 이것은 모든 시료에 유효하였으며 황색의 고체를 0.48g (30.3wt%) 얻었다.

각 polysiloxane gel 시료들의 용매 팽윤 특성은 약 10~50mg의 시료에 과량의 용매를 넣어

24시간 동안 침적시키고 난뒤 실온에서 glass filter (G-4) 및 Aspirator (200mmHg)를 사용하여 gel 표면의 용매가 제거될때 까지 여과하였다. 계산 방법은^{6,12} polysiloxane gel 시료가 넣어져 있는 glass filter의 무게를 측정한 뒤 용매가 흡착된 gel을 다른 곳으로 옮기고 시료없는 glass filter 무게만을 측정하여 팽윤된 gel의 무게를 구하고 원래 건조 gel 시료의 무게를 빼서 시료단위 g당 흡착된 용매 g로써 표시하였다.

결과 및 고찰

친유성을 갖고 있다고 사료되는 [VI]은 Fig. 1에서 보는바와 같이 cyclic siloxane oligomer를 TFA 촉매 존재하에서 제조하였는데 [III]은 endblocker 로 사용되었으며 trimethyl group은 [IV]의 α 또는 ω-위치에 각각 나누어져 도입되었다. 이때 합성된 [IV]는 hexane 및 toluene에 모두 잘 녹았으며 Table 1과 같은 결과를 얻게 되었는데 [IV]의 분자량 및 Si-H bond의 함량조절은 cyclic siloxane oligomer [I] 및 [II]와 endblocker [III]의 feed ratio의 조절로 가능하였으며 높은 분자량을 갖는 [IV]의 제조는 [V] 및 [VI]의 반응 조건에서의 높은 점도로 교반이 어려워 고려되지 않았다. [IV]의 구조는 Fig. 2(B)에서 보는 바와 같이 IR spectra에 의해 정성이 되었는데 [IV]의 Si-H bond의 peak는 2,150cm⁻¹과 910cm⁻¹에서

각각 나타났다. Riffle등은^{13,14} [IV]의 구조는 중합반응시 [I]과 [II]가 -Si(Me)₂O- 또는 -SiH(Me)-O-의 unit들로 재배열되어 중합이 되기 때문에 또 각 unit의 구조가 유사하기 때문에 중합후 [IV]에서의 Si-H bond들의 재배치는 random일 가능성이 높다고 하였다. 따라서 어느정도 균일하게 Si-H bond가 안배된 silicone oligomer를 얻을 수 있을 것이라고 사료되었다.

예비 실험을 통하여 [VI]는 CPA 존재하에서

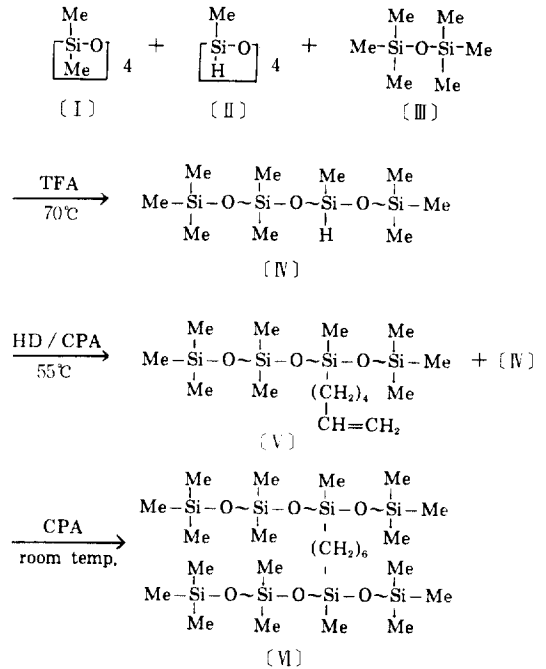


Fig. 1. Preparation of polysiloxane gel.

Table 1. Preparation of Si-H Containing Polysiloxane [IV]

Run	[I] ^a		Yield (%)	[IV]		wt%(Si-H) × 10 ²	
	[II]	[I]+[II] ^b [III]		Mn × 10 ⁻⁴ calc. ^c	VPO	calc. ^c	tit.
1	131.6	62.0	64.7	1.02	0.78	1.5	1.46
2	78.5	62.4	74.4	1.03	0.85	2.5	2.41
3	38.7	63.2	51.2	1.04	0.78	5.0	4.74
4	25.4	64.0	53.3	1.06	0.83	7.5	6.71
5	18.7	64.9	63.2	1.07	1.05	10.0	7.81
6	37.6	31.6	48.8	0.53	0.37	5.0	5.39
7	24.7	32.0	47.9	0.54	0.43	7.5	7.37

^{a,b} : Weight feed ratio

^c : Calculated values based on feed ratios of [I], [II] and [III].

Table 2. Graft Reaction of 1,5-Hexadiene to Si-H Containing Polysiloxane

Run	[IV]			[HD] ^a [IV]	[V]	
	wt%(Si-H) × 10 ²	M̄ _n × 10 ⁻⁴	M̄ _w between		Yield(%) ^b	M̄ _n × 10 ⁻⁴
	tit.	VPO	rex. pts(Mc)		tit.	VPO
1	1.46	0.78	6800	2.5	100	0.78
2	2.41	0.85	4100	2.0	100	0.85
3	4.74	0.78	2100	2.0	100	0.92
4	6.71	0.83	1400	2.1	100	1.10
5	7.81	1.05	1200	2.1	100	1.75
6	5.39	0.37	1800	2.0	100	0.43
7	7.37	0.43	1300	2.0	100	0.45

^a : Mol feed ratio for hydrosilation

^b : Measured value based on back titration of Si-H bonds

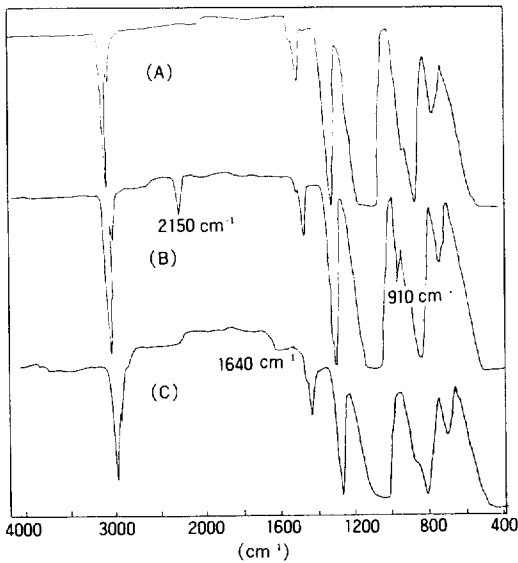


Fig. 2. IR spectra of (A) polydimethyldisiloxane, (B) [IV] (run 3) and (C) [V] (run 2).

용매 존재시나 용매 부재시 1단계의 동시 반응으로는 [IV] (1 mol) 및 HD(0.5mol)의 정량적인 가교 반응이 이루어지지 않았다. 또한 여기서 얻어진 소량의 생성물은 gel은 아니었고 단단한 고체로써 yield는 3~5wt% 정도 가량 되었다. [VI]의 반응이 안되는 원인으로서는 [IV]에 반응할 HD가 상대적으로 적은량이고 CPA의 용해도가 siloxane oligomer에는 좋지 않은 때문이라고 사료되었다. 따라서 [V]를 거치는 제조방법을 고려해야 했고 [VI]을 제조하기 위해서는 1단계 반

응을 2단계로 나누었다. 그래서 우선 HD가 그래프된 [V]가 Fig. 1에 따라 Table 2에서 보는 바와 같이 제조되었으며 CPA의 존재하에서 siloxane oligomer의 용매인 toluene과 CPA의 용매인 THF 등 혼합 용매중에서 과량의 HD를 이용하여 [IV]에 대한 hydrosilation을 수행하였다. 여기서 HD 성분들과 siloxane oligomer chain간의 그래프트 hydrosilation에서 바로 이웃하는 예상 반응점(Si-H 결합위치)들 간의 이론적인 평균분자량(Mc)은 H 함량(Si-H wt%)이 적정 방법에 의해 측정되기 때문에 -SiH(Me)-O- 성분에 해당하는 H함량(Si-H wt%)과 -Si(Me)₂-O- 성분에 해당하는 나머지 함량(wt%)을 각각의 분자량으로 나누어 이들의 mol비를 얻고 -Si(Me)₂-O-의 단위 분자량을 곱하여 계산하였다. Fig. 2(C)는 [V]의 IR spectra를 나타낸다. Fig. 2(C)에서 보는 바와 같이 Fig. 2(B)에서 Si-H bond로 확인되었던 2150cm⁻¹과 910cm⁻¹ peak가 사라졌으며 1640cm⁻¹ 부근에서 새로운 peak가 shoulder 모양으로 나타났는데 이는 생성물 [V]에서의 vinyl terminated branch들로 사료된다. 한편, 별도의 실험으로 [V]의 H¹-NMR spectra는 Fig. 3과 같이 얻었는데 여기서는 methylene (δ=1.27ppm), vinyl terminated branch (δ=4.8 또는 5.3ppm) 및 methyl (δ=0.09ppm)의 각 peak들이 확인되어 반응의 정도를 확인할 수가 있었다.

Table 3. Preparation of Polysiloxane Gel [V]

Run	[IV]			[V]		[V] ^a	[VI]			
	wt%(Si-H) × 10 ² tit.	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$ VPO	\bar{M}_w between rex. pts(Mc)	wt%(C=C-C ₄ -) theor.	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$ VPO	[IV]	Yield(%) examd.	Solvent Hexane	Swelling Toluene	(g/g) DMF
1	1.46	0.78	6800	1.23	0.78	1.0	none	none	none	none
2	2.41	0.85	4100	2.04	0.85	1.0	30.3	9.9	8.8	0.4
3	4.74	0.78	2100	4.10	0.92	1.0	40.2	5.7	5.3	none
4	6.71	0.83	1400	5.90	1.10	1.0	69.2	3.4	3.2	none
5	7.81	1.05	1200	6.93	1.75	1.0	81.3	2.4	2.1	none
6	5.39	0.37	1800	4.68	0.43	1.0	45.0	6.8	5.7	0.8
7	7.37	0.43	1300	6.52	0.45	1.0	57.9	3.1	2.6	none
8	7.81	1.05	1200	2.04	0.85	1.8	70.1	9.5	8.4	1.4
9	4.74	0.78	2100	2.04	0.85	1.4	62.3	7.6	7.1	0.8

^a : Weight feed ratio

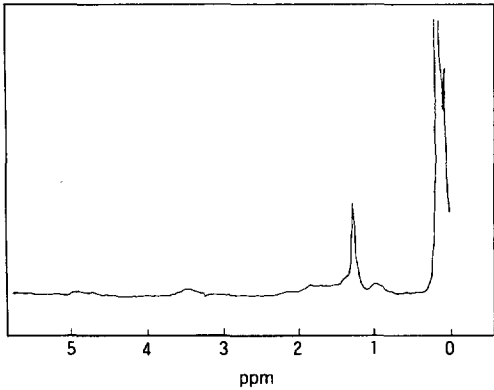


Fig. 3. H¹-NMR spectra of 1,5-hexadiene grafted polysiloxane [V]:wt% (Si-H) × 10² tit.:81.7, $\bar{M}_n \times 10^{-4}$:2.62.

[V]에 있어 hydrosilation 후 [V]중에 남아있는 Si-H bond의 적정 실험에서는 Si-H bond가 모두 check되지 않아서 Si-H bond는 모두 소진된 것으로 보였다. 한편, hydrosilation 후 VPO에 의해서 측정된 분자량은 [IV]에 있어 Si-H bond 함량의 증가에 따라 증가했었기 때문에 서로 다른 siloxane oligomer chain간의 부반응이 뒤따름이 일부 엿보였으나 Table 2의 Run 1 및 2와 같이 Si-H 함량이 적은 원료를 이용했을때는 이러한 부반응의 가능성은 관찰되지 않았다. 그러나 또하나의 부반응으로서 동일한 siloxane oligomer

chain들에 있어서 HD에 의한 intramolecular hydrosilation 반응이 일어날 수 있는데 이것은 hydrosilation 반응후 생성된 물질 [V]가 원료 [IV]와의 탄소, 수소 및 산소등의 원소성분 변화의 차이가 적어 조사될 수 없었다.

[VI]는 1단계로 CPA 촉매 존재하에서 [IV]와 HD가 그래프트된 [V]를 다시 hydrosilation 함으로써 얻게 되었는데 그 결과는 Table 3에 요약하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 여기서 제조된 [VI]들의 경우 siloxane oligomer chain의 바로 이웃하는 hydrosilation 반응점간의 이론적인 분자량(Mc)이 이들의 수평균 분자량과 관련하여 한개의 siloxane oligomer chain에 hydrosilation 반응점이 2개 이상이 되면서 3개 보다 적을때 좋은 용매 팽윤 특성을 보였으며 원료의 hydrosilation 반응점들이 증가될 수록 gel의 팽윤 특성은 가교도가 커져 나빠졌다. 또 siloxane oligomer 1개 chain당 1개만의 hydrosilation 반응점을 가질 경우에는 [IV]와 [V]사이의 gelation은 gel 형성을 위한 hydrosilation 반응점의 부족 때문에 일어나지 않았다. 여기서 HD가 그래프트되어 있는 [V]중의 hexenyl기 (C=C-C₄)의 함량(wt%)들은 [IV]에 대한 HD의 그래프트 반응시 HD에 의한 intramolecular hydrosilation과 siloxane oligomer chain간의 hydrosilation등의 부반응이 없다고 가

정하고 원료인 [IV]의 Si-H 함량과 관련시켜 이론적으로 계산된 값들이다. [VI]의 반응은 post-curing을 포함한 반응시간이 24시간 이더라도 대부분 3시간 이내에 이루어졌으며 [VI]의 yield는 일반적으로 hydrosilation 반응점의 증가에 따라 증가하였다. 한편 친유성이 있다고 사료되는 [VI]은 친유성 용매들로써 hexane 및 toluene에는 비교적 좋은 용매 팽윤 특성을 보였으며 DMF와 같은 친수성 용매에는 나쁜 용매 팽윤 특성을 보였다. 그러나 이상하게도 상기에서 설명한 바 있는 siloxane oligomer chain의 바로 이웃하는 hydrosilation 반응점간의 이론적인 분자량인 Mc가 서로 다른 [IV]와 [V]로 써서 제조된 [VI] (Run 8)은 동일 크기의 Mc들을 지닌 [IV]와 [V]에 의해 제조된 [VI] (Run 2) 보다 hydrosilation 반응점들이 다소 많더라도 hexane 및 toluene에 대한 좋은 용매 팽윤 특성을 보였으며 아울러 적지마는 DMF와 같은 친수성 용매에서도 용매 팽윤 특성을 보였다. 따라서 [VI]의 용매 팽윤 특성은 원료의 hydrosilation 반응점 농도는 물론 이들의 분포와도 관련이 있다고 사료되었다.

결 론

Trifluoroacetic acid를 촉매로 cyclic siloxane oligomer들을 개환 중합하여 분자량과 Si-H 함유량이 조절된 polysiloxane을 얻었다. 또 Si-H 함유 polysiloxane에 1,5-hexadiene을 그래프트 반응후 이들과 Si-H 함유 polysiloxane들을 다시 hydrosilation 반응을 함으로써 polysiloxane gel들을 얻었는데 이 gel들은 hexane 및 toluene과 같은 친유성 용매들에 좋은 용매 팽윤 특성을 보였다.

참 고 문 헌

1. P. H. Corkhill, A. M. Jolly, Chiong O. Ng, and B. J. Tighe, *Polymer*, **28**, 1758(1987).

2. D. A. Baker, P. H. Corkhill, Chiong O. Ng, P. J. Skelly, and B. J. Tighe, *Polymer*, **29**, 691(1988).

3. M. B. Huglin and M. B. Zakaria, *Polymer*, **25**, 797(1984).

4. M. B. Huglin, M. B. Zakaria, and M. M. A. M. Rehav, *Macromolecules*, **19**, 1986(1986).

5. T. P. Davis, M. B. Huglin, and Daniel C. F. Yip, *Polymer*, **29**, 701(1988).

6. K. Sada and Y. Yoshifuji, The 51st Meeting of "Silver" Polymer Research Group in Japan (1987).

7. W. A. Mumallah, *J. Pet. Technol.*, **39**, 195 (1987).

8. A. A. Zhdamov, K. A. Andrianor, and A. A. Malykhin, *Vysokomol. Soedin., Ser. A.*, **16**, 2345(1974).

9. I. B. Slinyakova and L. I. Kurennaya, *Vysokomol. Soedin, Ser. B*, **14**, 889(1972).

10. M. Naoki and S. Kondo, *Polymer*, **24**, 1139 (1983).

11. Yoshiki Chujo, Kazuko Murai, and Yuya Yamashita, *Macromol. Chem.*, **186**, 1203(1985).

12. A. L. Smith, "Chemical Analysis of Silicones, John Wiley and Sons, N. Y., 1974.

13. J. S. Riffle, I. Yilgor, A. K. Banthin, C. Tran, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, "Epoxy Resins II", ed. by R. S. Bauer, ACS Symp. Ser., 1983; J. E. McGrath, J. S. Riffle, I. Yilgor, A. K. Banthia, "Initiation of Polymerization", ed. by F. E. Bailey, ACS Symp. Ser., No. 212, 1983; I. Yilgor, J. S. Riffle, G. L. Wilkes, J. E. McGrath, *Polym. Bull.*, **8**, 535(1982); D. Tyagi, G. L. Wilkes, I. Yilgor, J. E. McGrath, *Polym. Bull.*, **8**, 543(1982).

14. T. Graczyk and Z. Lasocki, *Bull. Aca. Pol. Sci, Ser. Sci. Chim.*, **27**, 185(1979).